

冷冻固定化优势菌群处理含甲醛苯酚废水*

卞华松 张仲燕

(上海大学环境科学与工程系, 上海 200072)

摘要 以甲醛苯酚废水为对象, 采用 PV A1799冷冻改良法固定化优势菌群, 对最佳包埋条件、固化菌体活性恢复特性、甲醛和苯酚的降解特性和 pH 波动的抵抗特性等进行了研究. 结果表明: 以10% - 17% PVA1799、25% 菌泥混合, - 4~- 10℃冷冻解融4次为最佳包埋工况; 固定化菌群最佳的活性恢复时间为3- 5d, 对浓度为475mg/L 的甲醛有95% 的去除率, 对浓度为565mg/L 的苯酚有94% 以上的去除率, 平均污染物去除率均比游离优势菌群高10% - 50%, 固定化菌体具有优良的 pH 环境适应性.

关键词 固定化, 废水处理, 甲醛, 苯酚.

Studies on Treatment of Phenol Wastewater with Formaldehyde by Using Frozen Entrapped Superior Strains

Bian Huasong Zhang Zhongyan

(Dept. of Environ. Science & Engineering, Shanghai Univ., Shanghai 200072)

Abstract In this paper, formaldehyde & phenol wastewater treatment was investigated by using improved frozen PV A1799 immobilization of good strains. The optimal entrapped condition and the characteristics such as activity of immobilized gel, resistibility of high formaldehyde & phenol, flexibility of pH variation were studied. The feasible immobilized process is mixed 10% - 17% PVA with 25% strains and - 4℃~- 10℃freezing and room temperature thawing for four times. 3- 5 days is required for the PVA gel to recover activity, and 95% eliminate efficiency for 475mg/L formaldehyde and 94% eliminate efficiency for 565mg/L phenol is obtained, and the average removal of the pollutants is higher 10%- 50% than that of ordinary activated sludge.

Keywords immobilization, wastewater treatment, formaldehyde, phenol.

对聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)为载体的固定化方法, 目前研究工作开发了PVA硼酸小球法、PVA 硼酸无纺布法^[1-3]等, 这些方法具有一定的优点. 为探讨环境适应性强、寿命高、抗曝气性好、溶出特性差的更适应于废水处理工艺条件的固定化方法, 并研究该法对高浓度有害有毒废水的降解特性, 本研究选取了合适的PVA材料, 对传统的冷冻法进行了改良, 研究有关固定化参数, 以增进该法的应用前景. 采用PVA冷冻改良法固定化优势菌群处理含甲醛苯酚类高浓度废水, 取得满意的效果.

1 材料和方法

1.1 材料

(1)载体 PVA1750(CP, 上海石普化学试剂分装站)、PVA1799(工业级, 金山石化维纶厂)、PVA224(CP, 可乐丽牌, 进口分装). 海藻酸钠(AR, 上海试剂四厂).

(2) 试验水样 甲醛、苯酚、水混合配置, 按废水的 $\text{COD}_{\text{Cr}} \cdot \text{N} \cdot \text{P} = 200 \cdot 5 \cdot 1$ 的比例, 投加一

* 上海市自然科学基金资助项目
卞华松: 男, 30岁, 硕士, 讲师
收稿日期: 1997-06-14

定的氮磷元素,并投入一定量的活性激活剂,水样的pH为6.5–7.5.

1.2 试验方法

(1) 固定化方法试验 通过载体空白试验测试固化体的溶出特性.制备好的固定化小球,在蒸馏水中层析柱内进行连续曝气,定性观察小球的抗曝气特性.

(2) 优势菌泥的制备 将接种污泥置于动态驯化容器中,梯度增加甲醛、苯酚浓度,待系统污染物去除率为75%以上时,得优势菌群.取一定数量的驯化优势菌群,在高速离心机2000–4000r/min的条件下处理10–15min后,取沉淀污泥,再用组织破碎机处理2–5min,即得固定化用优势菌泥.

(3) 污染物降解试验 取固定化体20g和试验废水100ml放置于200ml的烧杯中,在生物摇床为55–95r/min的条件下,生化处理15h,后沉淀放置30min,测定处理前、后废水中的甲醛浓度、苯酚浓度、COD_{Cr}数值.

(4) 测试方法 COD_{Cr}的测定采用标准方法,甲醛的测定采用乙酰丙酮分光光度法,苯酚的测定采用四氨基安替比林分光光度法.

2 实验结果及讨论

2.1 固定化方法试验

试验选取PVA冷冻成型法进行研究.所谓冷冻成型法是指利用物理冷冻的方法,使高分子的载体在低温条件下发生不可逆的凝胶化反应,再解融而实现固定化的方法,该法适用于PVA固定化.国外科研人员提出的PVA冷冻条件为–20~–80℃冷冻处理1d以上^[4–6],温度条件较苛刻.本研究工作以适当提高冷冻温度并采用重复试验生成PVA凝胶的目的,对冷冻法进行改良,见图1.

实验以PVA1750、PVA1799、PVA224进行了初步试验研究.空白试验表明,选取冷冻温度为–4~–10℃,得固定化体的各项指标均较理想.PVA1799凝胶,基本上不溶出.具有极强的抗曝气冲击性,电镜分析显示凝胶的多孔特性较好.

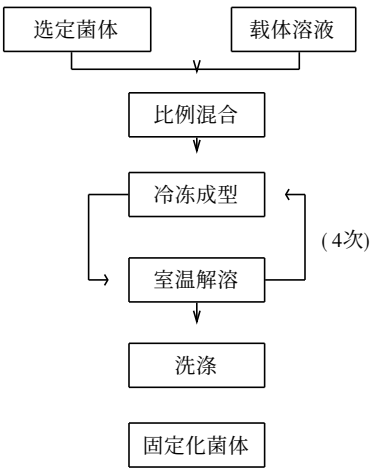


图1 冷冻成型固定化工艺流程

实验还进行了凝胶球法和凝胶块法的固定化研究.凝胶球法为使含菌体的PVA凝胶经药剂处理成球后再冷冻处理.凝胶块法为适量的PVA溶液中加入一定量菌体后,冷冻固化处理后,再切成3×3×3mm³的凝胶块.试验采用的PVA浓度含PVA179910%、12%、17%,固定化菌泥的量为25%.

2.2 活性恢复试验

以新制备的P12q-n25、P12k-n25、P10k-n25、P17k-n25(P: PVA, k: 小块, q: 小球, n: 菌泥,第一数值为PVA含量,第二数值为菌泥含量),以COD_{Cr}为1559.0mg/L、苯酚为565.0mg/L、甲醛为136.2mg/L的废水进行降解试验.结果见图2–图4.

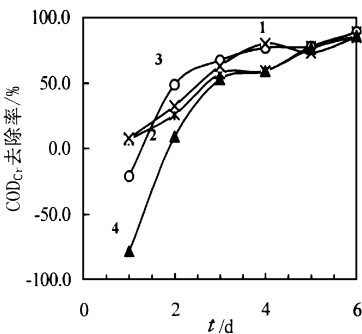


图2 COD_{Cr}净化与时间的关系

1. P10k-n25 2. P12q-n25 3. P12k-n25 4. P17k-n25

由图2可知,试验初期因固定化菌体种类的不同,均有不同程度的载体溶出现象,使系统

COD_{Cr}去除出现不同程度的负值, 随时间的延长, 载体的溶出基本停止. 从 COD_{Cr}的角度讲, 活性恢复试验所需的时间为5d 左右, 可见 PVA 凝胶的溶出现象是有限的.

由图3可知, 试验初期因固定化菌体种类的不同, 生物活性的强度有所不同, 但连续进行试验5- 6d 后, 去除效果基本上相同, 均有明显的提高.

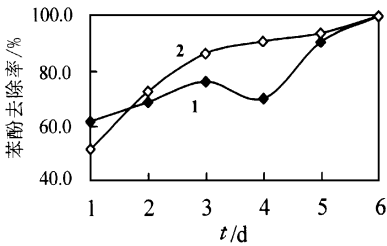


图3 苯酚净化与时间的关系(1. P12q-n25 2. P12k-n25)

由图4可知, 试验初期因固定化菌体种类的不同, 生物活性的强度有所不同, 但总体维持在去除率95%以上. 这一功能基本不受冷冻固定化工艺过程的影响, 初期实验的甲醛处理效率已较高. 活性恢复试验所需的时间很短, 几乎可以直接使用, 最佳的恢复时间为3d 左右.

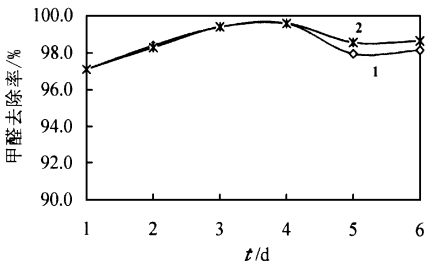


图4 甲醛净化与时间的关系

1. P12q-n25 2. P12k-n25

综上所述, 优势菌体在制备成固定化菌体后, 生物活性有一定程度的下降, 需要一定的时间恢复活性, 一般为3- 5d, 对甲醛类小分子的去除能力没有明显的下降, 这和 PVA 载体的溶出过程几乎一致.

2.3 甲醛抗性试验

取活性恢复好的 P12q-n25、P12k-n25、P10k-n25、P17k-n25和驯化成熟的与固定化菌体

所含等量的优势菌泥, 以含苯酚625mg/L、甲醛260- 750mg/L 的废水进行试验, 结果见图5.

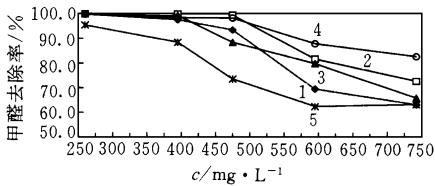


图5 菌体对甲醛净化与甲醛浓度的关系

1. P10k-n25 2. P12k-n25 3. P12q-n25 4. P17k-n25 5. 游离泥

由图5可知, 固定化菌体对甲醛去除率随甲醛浓度的增加而减低, 但降低的程度有所不同. 游离菌泥去除率降低最快, 主要由于游离菌泥缺少高分子载体的屏障作用, 由实验数据可知, 甲醛浓度超过250mg/L 的废水, 对游离细菌有明显的毒害作用. 固定化菌体对抗甲醛的毒害作用具明显的优越性, 从整体上讲, 固定化菌体对400mg/L 的甲醛浓度仍具有极高的去除率. 随着固定化菌体中 PVA 载体浓度的增加, 固定化菌体的抗毒性也有一定程度的增加, 但当甲醛浓度超过600mg/L 时, 对污水系统均有一定的毒害作用, 当浓度大于700mg/L 后, 固定化菌体的抗毒性均大大下降.

2.4 苯酚抗性试验

以含苯酚195- 950mg/L、甲醛301. 1mg/L 的废水进行试验, 不断调整实验废水中的苯酚浓度, 固定废水中的甲醛浓度. 结果见图6.

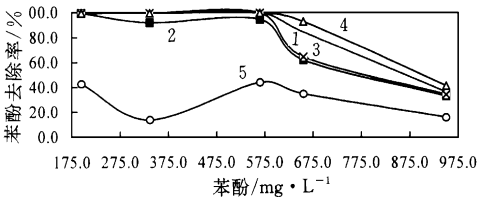


图6 菌体对苯酚净化与苯酚浓度的关系

1. P10k-n25 2. P12k-n25 3. P12q-n25 4. P17k-n25 5. 游离泥

由图6可知, 游离菌泥对苯酚的去除率降低最快, 浓度超过200mg/L 的废水对游离细菌有明显的毒害作用. 固定化菌体对苯酚降解具有明显的优势, 对600mg/L 左右的苯酚浓度均具有极高的去除率, 当苯酚浓度超过600mg/L

后,高浓度的苯酚溶液对固定化细菌有不同程度的伤害作用,随着固定化菌体中PVA载体浓度的增加,固定化菌体的抗毒性也有一定程度的增加,但苯酚浓度超过700mg/L时,P17k-n25的苯酚去除率下降到80%以下.当苯酚浓度高达950mg/L时,对各种固定化菌体和游离细菌均有显著的毒害作用.

2.5 pH 特性试验

以COD_{Cr}1738.4mg/L、苯酚610mg/L、甲醛350.7mg/L的废水进行试验,结果如图7-图9.

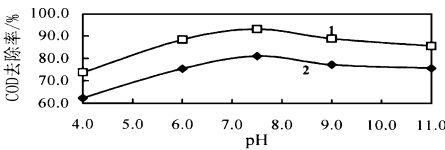


图7 菌体对COD_{Cr}净化与pH的关系
1. P12k-n25 2. 游离泥

由图7可知,固定化菌体、游离细菌对COD_{Cr}去除均与pH值有一定的关系.固定化菌体的COD_{Cr}去除效果随pH波动小,同期水平平均比游离细菌高12%—15%,较佳的pH值为7.5.

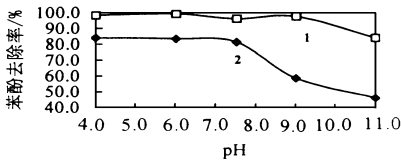


图8 菌体对苯酚净化与pH的关系
1. P12k-n25 2. 游离泥

由图8可知,固定化菌体对苯酚去除效果随pH波动小,同期的水平平均比游离细菌高约15%—20%,总体效果酸性阶段比碱性阶段好.

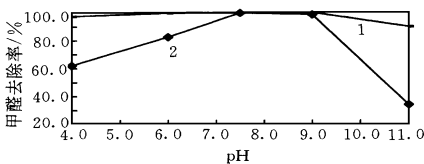


图9 菌体对甲醛净化与pH的关系
1. P12k-n25 2. 游离泥

由图9可知,固定化菌体对甲醛去除效果随

pH波动较游离细菌小.

综上所述,固定化菌体处理苯酚甲醛废水的最佳pH为中性水平,固定化细菌的pH适应性较游离细菌好,显示其环境适应性较大.

2.6 电镜观察结果

利用电镜扫描法对运行3个月后的固定化细菌的表面及断面进行了扫描分析.结果表明,在培养3个月后,固定化菌体的表面长了一层丝状生物膜,而菌体内部则有许多大的空隙,可见在固定化菌体培养一段时间后,固定化体内部高浓度菌体的生物氧化与固定化菌体表面的生物膜的生化作用对污染物质具有协同作用.

3 结论

(1)PVA1799冷冻改良法条件为PVA1799含量10%—17%,菌泥含量为25%,—4~—10℃冷冻解融4次,制作PVA颗粒小块为最佳制作工艺.

(2)固定化菌体最佳的活性恢复时间为3—5d.固定化菌体对环境的适应性较强,对甲醛、苯酚、pH波动具有明显的抵抗特性和降解优势,对浓度为475mg/L的甲醛有95%的去除,对浓度为565mg/L的苯酚有94%以上的去除,固定化菌群的平均污染物去除率均比游离优势菌群高10%—50%.

参 考 文 献

- 1 周定等.固定化微生物法处理含酚废水的研究.环境科学,1990,11(1):2—5
- 2 黄霞等.固定化优势菌种处理焦化废水中几种难降解有机物的试验研究.中国环境科学,1995,15(1):1—4
- 3 宋雪等.微生物固定化技术及其对土霉素生产废水处理的研究.重庆环境科学,1993,15(2):10—12
- 4 本奖等.活性污泥的固定化とその净化机能に关す研究.下水道会,1986,23(261):16—22
- 5 Masaki Okazaki. Development of Polyvinyl alcohol Hydrogel for Waste Water Cleaning I. Study of Polyvinyl alcohol Gel as a Carrier for Immobilizing Microorganisms. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 58: 2235—2241
- 6 Masaki Okazaki. Development of Polyvinyl alcohol Hydrogel for Waste Water Cleaning II. Treatment of N, N-Dimethylformamide in Waste Water with Polyvinyl alcohol Gel with immobilized Microorganisms. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 58: 2243—2249