

聚乙烯醇包埋活性炭与微生物的固定化技术 及其对水胺硫磷降解的研究*

陈 敏 罗启芳

(同济医科大学环境医学研究所, 武汉 430030)

摘要 提出聚乙烯醇包埋活性炭与微生物的固定化技术, 给出较好的制备工艺, 并对有机磷农药水胺硫磷的降解进行了试验研究。结果表明, 经固定的微生物对温度、pH 值和水样水胺硫磷浓度的适应范围扩大。在 3 个月连续试验中, 若水样初始 COD_{Cr} 浓度为 1300—2500mg/L, 停留时间 24h, 在恒温摇床(30℃, 150r/min)内降解, 其去除率为 55%—72%。

关键词 固定化微生物, 聚乙烯醇, 活性炭, 水胺硫磷, 有机磷农药。

固定化微生物技术在废水处理中的应用具有生物量高, 优势菌种明显, 处理效率高, 处理装置占地少, 产泥量低等优点^[1]。为探讨有机磷农药水胺硫磷的生物降解规律和生产废水的处理方法, 本文选用廉价工业品聚乙烯醇作为固定化微生物的包埋剂, 并在其中添加粉末活性炭, 以加速反应体系的传质过程^[2], 兼具有吸附法和包埋法的优点。采用 PVA-活性炭包埋吸附法处理难降解的水胺硫磷农药, 取得了比较满意的结果, 文中给出了有关试验结果。

1 材料和方法

1.1 材料

(1)包埋剂 PVA(工业用, 1799 型, 云南维尼纶厂)。

(2)交联剂 硼酸(分析纯, 北京红星化工厂)。

(3)吸附剂 粉末状活性炭(国营上海活性炭厂)。

(4)试验水样 由湖北省仙桃农药厂与沙市农药厂市售水胺硫磷与自来水按比例配制。

1.2 试验方法

(1)固定化微生物小球的制备 固定化微生物小球制备流程见图 1。其中与活性炭混合的活

性污泥按 1.2(2)方法驯化并经 300r/min 离心 10min 浓缩而得。

(2)活性污泥驯化 将取自本实验室的接种污泥置于敞开的容器中曝气, 逐步增加水胺硫磷溶液的浓度, 经过一段培养期, 待污泥活性稳定后即可使用。

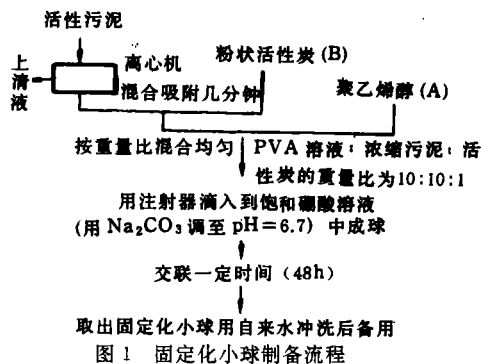


图 1 固定化小球制备流程

(3)水胺硫磷降解试验 将固定化小球与水胺硫磷溶液按体积比 1:3 放入 250ml 锥形瓶中, 置于恒温摇床上, 在一定转速及不同温度、pH 值和初始浓度下进行降解。 COD_{Cr} 的测定按标准方法^[3]进行。

(4)正交试验 试验条件 :PVA 浓度 A,每 100g 混合液中加入的粉状活性炭量 B 及浓缩污泥与 PVA 溶液的重量比(简称包泥量)C。各因素的取值范围及其水平设计见表 1。

2 实验结果及讨论

2.1 固定化小球的适宜包埋条件

表 1 各因素的取值范围及其水平

水平	PVA(A) %(W/W)	粉状活性炭(B) (g)	包泥量(C)
1	5	0	1 : 4
2	10	6	1 : 2
3	15	8	3 : 4
4	20	10	1 : 1

表 2 正交试验设计方案及结果

试验号	因 素					24hCOD _{Cr} 去除率(%)	PVA 小球的强度
	A	B	D ₁	C	D ₂		
1	1	1	1	1	1	23.96	+
2	1	2	2	2	2	32.41	+
3	1	3	3	3	3	33.28	+
4	1	4	4	4	4	43.49	+
5	2	1	2	3	4	33.00	+
6	2	2	1	4	3	39.25	+
7	2	3	4	1	2	43.85	++
8	2	4	3	2	1	50.97	++
9	3	1	3	4	2	40.62	+++
10	3	2	4	3	1	45.27	+++
11	3	3	1	2	4	51.25	+++
12	3	4	2	1	3	54.73	+++
13	4	1	4	2	3	42.34	++++
14	4	2	3	1	4	43.33	++++
15	4	3	2	4	1	54.51	++++
16	4	4	1	3	2	56.07	++++
I _j	133.1	139.9	170.5	165.9	174.7	G=688.33	
II _j	167.1	160.3	174.7	177.0	173.0		
III _j	191.9	182.9	168.2	167.6	169.6		
IV _j	196.2	205.3	175.0	177.9	171.1		
R _j	15.8	16.4		3.0			

+弱 ++较强 ++++很强

采用正交表 L₁₆(4⁵)并按表 1 确定的因素及其水平安排实验,水力停留时间为 24h 的 COD_{Cr}去除率和 PVA 小球强度为考核指标,试验结果如表 2 所示。表 2 还给出了各因素不同水平下的试验结果之和,并分别用 I_j、II_j、III_j、IV_j表示,如 I_j表示各因素水平 1 试验结果之和,根据其取值的大小,可以判断各因素均以水平 4 为最佳;又根据极差 R_j,可知各因素的主次顺序为 B>A>C,即最佳条件为 B₄A₄C₄。表 3 为表 2 结果的方差分析,它说明因素 A、B 对试验结果有显著性影响^[4]。

固定化小球强度试验结果表明:在给定的浓度范围内,PVA 浓度越大,机械强度越高。

综合以上情况分析,最终确定固定化小球的适宜条件见表 4。

表 3 方差分析

方差来源	离差平方和	自由度	均方	F 比	显著性
A	630	3	210	95.45	显著
B	596	3	198.7	90.32	显著
C	29	3	9.7	4.41	
D ₁ +D ₂	9+4=13	6	2.2		
Σ	1268	15			

$F_{1-0.01}(3,6)=9.78, F_{1-0.05}(3,6)=4.76, F_{1-0.1}(3,6)=3.29$

2.2 有机磷农药水胺硫磷的降解

2.2.1 水样初始浓度的影响

将游离态污泥和固定化小球分别置于 荡 24h,测 COD_{Cr} 去除率。结果见图 2。

表 4 固定化小球的适宜包埋条件

项 目	据 COD_{Cr} 去除率	据强度	综合换算结果(W/W)
PVA 浓度(A)	15%—20%(W/W)	A、B、C 越大越	PVA 为 7.5%—10%
粉状活性炭(B)	8—10(g)	有利	活性炭为 4.8%
包泥量(C)	1:1		浓缩污泥为 48%

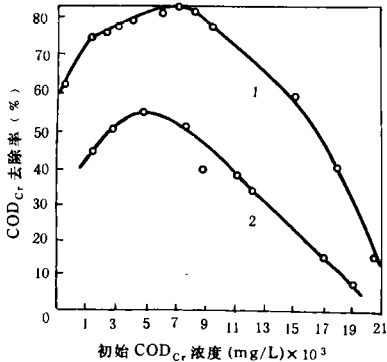


图 2 水样初始浓度对 COD_{Cr} 去除率的影响
1. 固定化微生物 2. 未固定化微生物

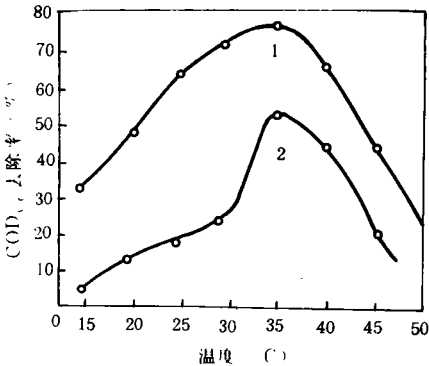


图 3 温度对 COD_{Cr} 去除率的影响
1. 固定化微生物 2. 未固定化微生物

结果表明,当水样 COD_{Cr} 在 300—22000mg/L 范围内,固定化微生物对农药的降解能力均优于未固定化微生物。进水 COD_{Cr} 在 5000—6000mg/L 范围内 COD_{Cr} 去除率均最高。但固定化微生物曲线的高峰范围较宽,说明它对水样初始浓度的适应范围扩大。当进水 COD_{Cr} 超过某一数值,其 COD_{Cr} 去除率随浓度增加反而减少,这是因为高浓度农药对微生物生存发育的毒性作用已超出其耐受能力,故降解速度逐步减慢。

2.2.2 温度影响

当水样初始 COD_{Cr} 为 2000mg/L,其它试验条件与 2.2.1 相同时,改变恒温摇床温度,测定 COD_{Cr} 去除率,结果见图 3。

图 3 曲线表明,在实验温度范围内,固定化微生物的 COD_{Cr} 去除率均高于未固定化微生物,且对温度变化的适应性较好,从 20℃—45℃,其 COD_{Cr} 去除率均在 45%以上。固定化微生物和未固定化微生物的最适温度均约 35℃。

2.2.3 pH 值的影响

COD_{Cr} 为 300—22000mg/L 的等量废水中,溶液的 pH 值为 7,在恒温摇床上(30℃,150r/min)振

用硫酸和氢氧化钠调节 pH 值,在恒温 30℃ 且其它条件与 2.2.2 相同的情况下进行试验,所得结果如图 4 曲线 1、2 所示。

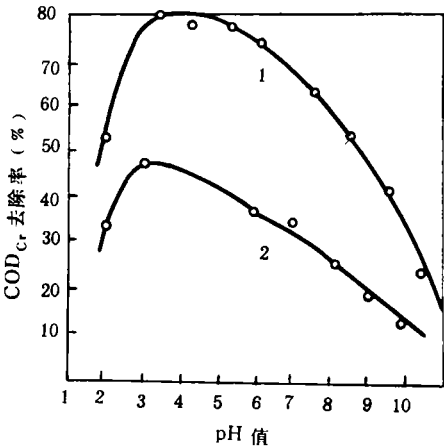


图 4 pH 值对 COD_{Cr} 去除率的影响
1. 固定化微生物 2. 未固定化微生物

显然,在试验的 pH 值范围内,固定化微生物对水胺硫磷的降解能力均比未固定化微生物高。与未固定化微生物相比固定化微生物的适宜

pH 值范围扩大,即 pH 值在 2—8 的范围内,COD_{Cr}去除率均保持较高水平。固定化微生物对水胺硫磷水样的降解主要是微生物和化学作用,这两者的作用是很难区分的^[8],因而曲线 1,2 不仅有微生物作用,也有水解与氧化作用。但试验给出 COD_{Cr}去除率处于最高峰时的 pH 值约为 3。这说明在水胺硫磷的降解过程中,酸性水解的作用也是不可忽视的。

2.2.4 停留时间(HRT)的影响

图 5 是在恒温摇床(30℃,150r/min)、水样初始浓度 COD_{Cr}为 3200mg/L、水样 pH 值为 7 的条件下测得的 COD_{Cr}去除率随停留时间的变化曲线。当 HRT 小于 18h 时,COD_{Cr}去除率与 HRT 近似为直线关系。若 HRT 大于 18h,曲线上升缓慢,即 HRT 继续增加、COD_{Cr}去除率提高不大。HRT 过长,实际应用时需增大反应器的容积而不经济,故 HRT 以 18h 为宜。

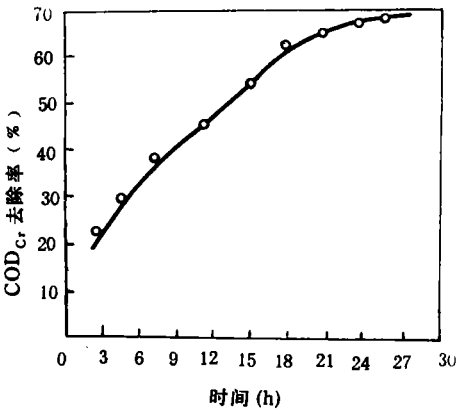


图 5 水胺硫磷降解的活性历时曲线

2.2.5 连续试验结果

在恒温摇床(30℃,150r/min)、水样初始浓度 COD_{Cr}为 1300—2500mg/L、水样 pH 为 7 的条件下,用固定化小球对水胺硫磷水样进行连续降解试验,每 24h 换水 1 次,所得结果如表 5 所示。试验共进行 3 个月,COD_{Cr}去除率一直保持 55%—72%,且在试验结束时,固定化小球仍有较好的强度,未出现破碎现象。

3 结论

(1)本文提出 PVA 包埋活性炭和微生物的

固定化技术,较好的工艺条件是:PVA 浓度 7.5%—10%(W/W),活性炭含量为 4.8%(W/W),菌泥浓度 48%(W/W),固定化时的 pH 值取 6.7。

表 5 固定化微生物连续处理水胺硫磷水样的试验结果

日期 (月-日)	进水 COD _{Cr} (mg/L)	出水 COD _{Cr} (mg/L)	24hCOD _{Cr} 去除率 (%)
01-07	1367.46	600.78	56.07
01-14	1354.20	510.60	62.30
01-21	2542.20	729.60	71.30
01-28	2223.00	706.80	68.21
02-04	2063.88	700.60	66.05
02-11	2427.30	869.44	64.18
02-18	2542.30	729.60	71.30
02-25	2163.08	800.50	62.99
03-04	1858.20	781.60	57.94
03-11	2011.80	644.10	67.98
03-18	1425.00	608.60	57.29
03-25	1936.40	869.50	55.10
04-01	2303.50	860.80	62.63
04-08	2011.60	891.40	55.69

(2)混合菌固定化小球对水胺硫磷水样的降解规律与未固定化微生物相似。但对温度、pH 值及水样初始浓度的适应范围变宽,即在温度 20—45℃,pH 值 2—8、水胺硫磷水样初始 COD_{Cr}浓度 1000—10000mg/L 范围内,COD_{Cr}去除率仍保持较高的水平。

(3)在连续降解试验中,当 PVA 小球与废水的体积之比为 1 : 3,水样 COD_{Cr}为 1300—2500mg/L、HRT 为 24h 时,COD_{Cr}去除率为 55%—72%。

(4)PVA 是一种成本低,强度高和稳定性好的载体材料,且对水胺硫磷水样的处理效果较好,故有较高的实用价值。

参考文献

1 橋本 獎 ラ. 下水道協会誌,1986,23(262):41
2 宋雪等. 重庆环境科学. 1993,15(2):10
3 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法. 北京:中国环境科学出版社,1989:354—366
4 黄志宏等. 数理统计方法. 北京:人民卫生出版社. 1988:203
5 [美]A. P 狄龙编,张铸译. 农药的三废处理和去毒. 北京:化学工业出版社,1987:201

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Characteristics in Mutagenicity of the Drinking Water from Representative Areas in China. Xu Fengdan et al. (Institute of Environmental Health Monitoring, CAPM, Beijing 100021); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 1—6

The tap waters, raw waters and chlorinated raw waters from the waterworks in Shanghai, Kunming, Harbin, Shengyang, Guangzhou, Wuhan and Shenzhen cities were studied for their characteristics in mutagenicity by using an Ames Test. All the tap waters were found to contain direct mutagens of frameshift, with strain TA98 to be the most sensitive strain for such a monitoring. The chlorinated raw waters from all the cities except for Shenzhen were found to have significantly a stronger mutagenic activity than their raw waters in both strain TA98 and TA100, with and without S9, as evaluated in terms of relative activity by water volume (rev./L) or by weight of water concentrate (rev./mg), particularly in the case of Shanghai. The results provide a scientific basis for selecting representative cities to study the mechanism on the formation of toxic chlorinated organics during chlorination of drinking water.

Key words: drinking water, chlorination, mutagenicity Ames Test.

QSAR Model Parameters Research on Substituted Aromatic Compounds. Wang Lianshen, Liu Zhengtao et al. (Department of Environmental Science, Nanjing University, Nanjing 210008); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 7—10

The quantitative structure activity relationships (QSAR) between acute toxicities of 47 substituted aromatic compounds to *Daphnia magna* (48h, EC₅₀/LC₅₀) and seven classical parameters of molecules had been investigated. The biological effects were found to be mainly related to K_{ow} (octanol/water partition coefficient), π_x (hydrophobic bonding effects), $^1X^v$ (substituent molecular connectivity index). The contribution rank of the aromatics in quantitative relationships was: hydrophobicity/hydrophilicity > electronic effects > steric effects.

Key words: aromatic derivative, toxicity effects, parameters analysis, QSAR.

Development of the Technology for Immobilizing Microorganism on a PVA Entrapped Activated Carbon and Its Application to Degradation of Isocarbophos. Chen Ming, Luo Qifang (Institute of Environmental Medicine, Tongji Medical University, Wuhan 430030); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 11—14

A technology has been developed for immobilizing microorganism on an activated carbon which has

been entrapped by using polyvinyl alcohol (PVA) as an entrapping agent. The preferable preparation processes were given for such an immobilization. The trial study on application of this technology to degradation of isocarbophos, an organophosphorus pesticide, was conducted. The results show that the immobilized microorganism can be effective in a wider range of temperatures, pH values, and concentrations of isocarbophos in water. During a 3 month period of continuous operation, 55%—72% of the pesticide were removed from water if it had an initial concentration of 1300—2500mg/L by COD_{Cr} in water and was degraded in a thermostatic vibratile table (30°C, 150rpm) for 24 hours (HRT).

Key words: isocarbophos, immobilized microorganism, PVA, activated carbon, organophosphorus pesticides.

Characterization of the Ca-Fe-S-Si-O System as a Final Product of High Temperature Coal Briquet Sulfur Capture. Lin Guozhen, Xiao Peilin et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 15—17

The ash from burning a coal briquet with an additive (Si, Fe) for sulfur capture was characterized by using a X-ray powder diffraction method and a X-ray fluorescent spectrometry, giving the same chemical composition as that derived from the elemental analysis data. The results also indicated that CaSO₄ was the major constituent of the ash; the content of sulfur in the ash was found to be 7.33% by weight; and the ash had a composition of Ca-Fe-S-Si-O showing a higher rate of sulfur capture.

Key words: coal briquet, sulfur capture, XRPD, XRFA.

Simulating Study on an Artificial Clay Layer Suppressed Movement of Waterborne Salt through the Sediments of Oxidative Ponds in Salinized Areas During Dry Seasons. Wang Hong, Ye Changming, Yin Chengqing (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **15**(3), 1994, pp. 18—21

The modelling studies have been qualitatively carried out on the movement of waterborne salt through different stratified structures of the sediment of oxidative ponds in a salinized Xiaqinghe area during dry seasons by using simulated soil columns in laboratory. The results show that the homogenous earth of original sediment has a high ability to transport water and is prone to allow water to be evaporated, making the waterborne salt to be carried up and largely accumulated on the surface of pond bottom. The maximum suction head to maintain such