

发泡多孔性藻朊酸钙胶体在 UASB 反应器 生物造粒中的应用研究

许丹东 肖 红

(兰州铁道学院环境工程系, 兰州 730070)

摘要 在 UASB 反应器启动初期, 以发泡性藻朊酸钙胶体为形成生物粒子的核和促进造粒的辅助剂, 进行加速 UASB 反应器启动试验的研究, 并论述了藻朊酸钙胶体的制作过程。在 UASB 反应器中, 接种污泥后立即培养, 然后投入已制成的该胶体与菌种混合。经过 20d 的连续运转, 甲烷含量达 70%、TOC 去除率为 70%。颗粒内部作为核的藻朊酸钙胶体已被微生物所取代, 生物粒子的沉速为 300mm/min, 粒子数为 7000 个/ml 左右。试验表明, 在较短的时间内形成了高活性和良好沉降性能的颗粒污泥, 取得较为满意的结果。

关键词 颗粒污泥, UASB 反应器, 藻朊酸钙, 厌氧。

厌氧微生物与好氧微生物处理相比节省能源, 对高、低浓度有机废水都有良好的处理效果。UASB 反应器以其容积负荷大、处理效果好、构造简单、运转费用低廉等特点, 优于其它类型的厌氧反应器。但厌氧微生物生长缓慢, 造成反应器启动阶段生物造粒过程所需时间长, 影响装置实用化进程。本研究以发泡性藻朊酸钙胶体作为生物粒子的中心核及造粒的促进剂, 在实验室条件下进行中温连续培养。较好地完成了 UASB 反应器的快速启动, 并在较短时间内培养出高活性及良好沉降性能的颗粒状污泥。本文着重总结了发泡多孔性藻朊酸钙胶体的特性、制造过程及颗粒污泥培养结果。

1 试验方法和结果

1.1 藻朊酸钙胶体的结构和性质

藻朊是在褐藻类中包含的物质, 主要作为细胞膜或细胞间隔物质而存在。是经褐藻类如海带、海藻等提出精制的亲水性高分子电解质物质。在结构上是以 β -1,4 结合的甘露糖醛酸 D-Mannuronic acid [M] 和 α -1,4 结合的古洛糖醛酸 L-Guluronic acid [G] 的聚合体, 分子结构见图 1。M, G 的排列以及 M/G 的比, 由原料的种类或所处部位的不同而异, 并且对所制成的胶体强度有一定的影响。经试验表明: M/G 比越小, 即 G 的含量高则可制成硬度较高的胶体。

藻朊属于碳水化合物, 但与淀粉和纤维素不同, 因有较高活性的 $-COOH$ 基, 所以具有多种反应特性。与碱性金属盐、镁盐、铵盐或某些种类的有机盐等有水溶性, 而与其它金属盐多无水溶性。

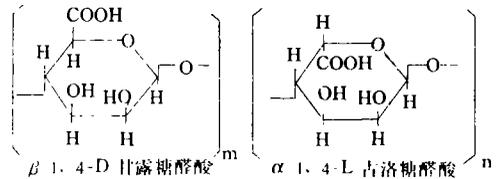


图 1 藻朊酸分子式(分子量 176)

1.2 发泡多孔性藻朊酸钙胶体的制作

多孔性藻朊酸钙胶体, 主要以藻朊酸钠、牛血清白蛋白(BSA)、碳酸氢钠以及氯化钙制成。可以由投加各物质浓度, 控制胶体的硬度及内部细孔径。经对比试验所选择的各物质的比例如表 1 所示。在使用时可根据需要调整各组分的比例, 达到实际要求。

首先将藻朊酸钠粉制品溶于水, 待完全溶解后依次加入牛血清白蛋白(BSA)和 $NaHCO_3$, 高速搅拌。搅拌时, 使空气溶于混合溶液中, 经数 h 的溶解搅拌过程, 形成含有大量气泡的乳白色

粘稠液体。随后选用所需载体直径相应的针管及注射器,在搅拌的同时,滴入 CaCl_2 盐溶液中,在藻朊酸钠溶液与 CaCl_2 接触的过程中,发生离子交换反应。钠离子被钙离子所交换,形成有一定硬度的藻朊酸钙胶体颗粒。

表 1 藻朊酸钙胶体组分

组分	浓度(%)	组分	浓度(mol/L)
藻朊酸钠	1.5	NaHCO_3	0.5
牛血清白蛋白	0.03	CaCl_2	0.1

将制成的含有大量气泡的胶体颗粒进行真空减压操作,在负压的条件下,操作约 1h 左右,迅速恢复至常压。这样所包含在胶体内部的大量气泡会释放出来,形成多孔性胶体颗粒。用内径 0.4mm 的针管可制成直径约 2mm 左右的多孔性载体颗粒,经试验发现,载体内部孔径与所加碳酸氢钠浓度、牛血清白蛋白(BSA)的量有关。随碳酸氢钠浓度的增加载体内部孔径加大(见图 2)。在操作过程中 NaHCO_3 增加的同时,藻朊酸钠和牛血清白蛋白(BSA)浓度降低,孔径也会增大。综合分析其原因是: NaHCO_3 增加会增大制作过程二氧化碳气体发生量。而藻朊酸钠浓度的降低,使溶液浓度降低,空气易溶于混合液,载体内部易形成大气泡。BSA 浓度降低则会因气泡不稳定,而发泡使气泡联通。这些均可根据对载体的要求,适当改变各物质组分的浓度。

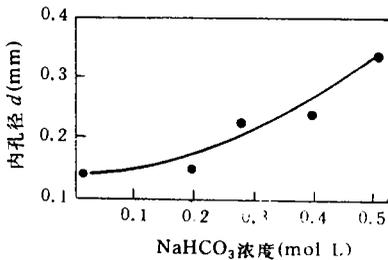


图 2 藻朊酸钙胶体内孔径与 NaHCO_3 浓度的关系

2 藻朊酸钙胶体在微生物培养中的应用

2.1 藻朊酸钙胶体的特性

为了考察藻朊酸钙胶体的特性,在 15ml 玻璃试管中接种厌氧菌种 5ml,同时加入直径 2mm 左右的多孔胶体 10 颗,然后加入基质(TOC),见

表 2。浓度分别为 2200mg/L,4300mg/L,6500mg/L,12000mg/L。此外,为了对比多孔载体被水中离子溶解的程度,其中一个试管只加入基质而不接种菌种,结果如图 3 所示。多孔载体依 $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ 的顺序,随时间的变化而被厌氧微生物分解。未接种菌种的试管内,载体未发现被溶解现象。此外多孔性载体在被软化降解的同时,污泥逐渐呈絮凝状。

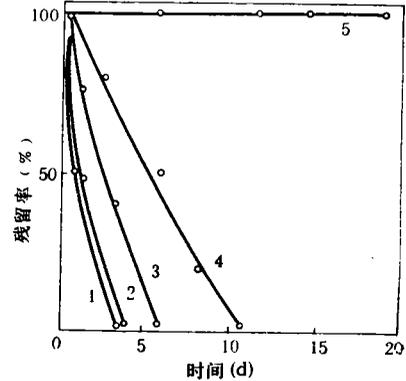


图 3 藻朊酸钙胶体随基质浓度残留率曲线

1. $c_1=2200\text{mg/L}$
2. $c_2=4300\text{mg/L}$
3. $c_3=6500\text{mg/L}$
4. $c_4=12000\text{mg/L}$
5. $c_5=4400\text{mg/L}$ (未接种污泥)

2.2 在 UASB 反应器造粒中的作用

UASB 反应器装置如图 4 所示。反应器选用高=500mm,内径=50mm 的玻璃柱反应器。进水 $\text{pH}=7.4$, $\text{TOC}=650\text{mg/L}$,控制反应温度 $35 \pm 1^\circ\text{C}$,有机负荷 (TOC/MLVSS) $4.0\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,水力停留时间(HRT)为 4h。

所用醋酸钠人工合成污水,组分同表 2。

表 2 人工合成污水组分表

组分	浓度(mg/L)	组分	浓度(mg/L)
$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$	2210	HN_4Cl	730
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	110	KH_2PO_4	160
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14	Na_2SO_3	2
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	TOC	650

UASB 反应器内的接种污泥,采用某市厌氧废水处理厂的厌氧污泥为菌种。在接种后,立即进入连续培养。投入制成的多孔藻朊酸钙胶体,

约占接种污泥体积的 10%，与菌种混合。伴随培养时间，测定甲烷生成量、TOC 去除率及 pH 值。经 20d 的连续运转，甲烷含量达 70% 左右，气体发生量约 0.45L/gTOC，pH 为 8.0，TOC 去除率约为 70%。结果见图 5。

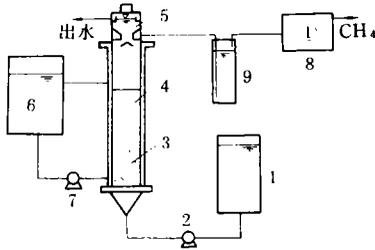


图 4 厌氧污泥床(UASB)工艺流程

1. 基质水箱 2. 进水泵 3. 污泥层 4. 反应器 5. 上清层
6. 温水箱 7. 温水泵 8. 气量表 9. 饱和 NaCl 气体吸收瓶

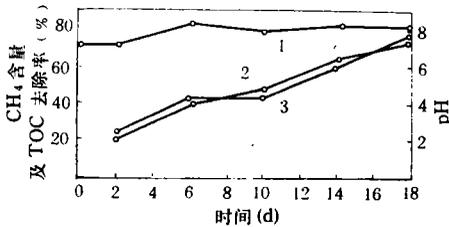


图 5 UASB 反应器工艺参数变化曲线

1. pH 值变化曲线 2. CH₄ 含量 (%) 3. TOC 去除率 (%)

在投入多孔载体的初期，一部分载体会因附着于反应器所产生的气体而上浮。但经 1d 左右便会吸附悬浮性污泥，逐渐下沉。在污泥上层形成絮状污泥，载体表面附着高浓度微生物，半透明载体被厌氧微生物包裹而呈褐色。经 1 周左右，部分载体逐渐软化变形。取而代之的是微小生物颗粒的形成。经观察颗粒表面主要以丝状菌为主，经 20d 运转后，开始形成直径为 0.5—1.0mm 的生物颗粒，与试验开始时底部 MLVSS 浓度稍高，而其它部分 MLVSS 浓度均一，上部多为絮状污泥进行比较，由于非活性的污泥上浮流失，减少了反应器内的总污泥量。而底部逐渐形成细小的生物粒子层，上部、中部 MLVSS 浓度降低，在生物粒子层的 MLVSS 稳定在 20—30g/L。随反应器的运行，生物颗粒的比例在逐渐增加。

经镜检，形成的生物粒子表面被非生物物质覆盖，其内部主要以丝状或短杆状的杆菌和小包状球菌不规则包裹而成。推测认为是以 *Methanothermobacter* sp. 和 *Methanosarcina* sp. 菌为主。生物粒子的沉降速度为 300mm/min，粒子数为 7000 个/ml 左右。颗粒内部作为核的藻朊酸钙胶体已被微生物所取代，形成了活性高、沉降性能好的生物颗粒。由于藻朊酸的絮凝作用，促进了污泥结成较大絮体的机率。与同样运转条件未加多孔胶体的平行试验相对比，形成生物颗粒的时间由 3 个月缩短为 20d。

藻朊酸钙胶体的制作原料主要以藻朊酸钠为主，本品价格较低廉(市场售价约为 40 元/kg)，由于制成的胶体有极大的孔隙率，每 kg 藻朊酸钠原料可制成药 700L 多孔藻朊酸钙胶体球。按占接种污泥体积 10% 投加，对于辅助启动 UASB 反应器，在经济上是可以承受的。

3 小结

(1) 多孔载体在反应器内吸附高浓度的微生物，形成生物粒子的核，载体自身的可降解性使附着的微生物有良好的滋生环境。随着生物粒子的逐渐形成，中心核被逐渐分解，而由菌体自身增殖成为完整的生物颗粒。

(2) 由于藻朊酸的絮凝作用，可以促进悬浮性污泥形成絮状体，并增加污泥之间的接触造粒机率，有效地形成生物颗粒，加快了 UASB 反应器启动。

(3) 通过改变构成载体各物质组分的浓度，改变载体的内部孔径、孔构造以及载体的强度。

(4) 藻朊酸钙属于碳水化合物，可被微生物降解，所以如何调整与生物粒子形成时间的节奏以及阐明生物粒子的生成机理，还需要进一步探讨。

致谢 本研究得到日本国东京工业大学生命理工学部生物工学科海野肇教授、后藤健彦博士的指导和帮助，在此表示谢意。

参考文献

- 1 田谷正仁. 发酵工学. 1987, 65(4): 249

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Immobilized-Microbial-Cell A/O Process. Wang Lei . (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085), Yu Yuxin (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16** (1), 1995, pp. 29—31

Immobilized-microbial-cell (IMC) technology, a new technique for biological wastewater treatment, was used to treat a spent tetracycline liquor. The experimental results showed that the removals of both COD and tetracycline were 96% at a COD loading of 2.07 kg/(m³ · d). As compared with a conventional A/O process, there was an increase of COD loading by 16.3% and of gas production by 4.57 times. The IMC technology was found to have some further advantages, including a more stable operation and allowing a higher pollutant loading and less sludge generation.

Key words: anaerobic-aerobic process, tetracycline, immobilized microbial cell.

Flux of N₂O Emission from the Fields in a Wheat and Maize Rotation System. Zeng Jianghai et al. (Institute of Agricultural Modernization, Chinese Academy of Sciences, Shijiazhuang 050021), Song Wenzhi et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 32—35

Nitrous oxide fluxes from the fields in a wheat and maize rotation system were studied in the North China Plain from September 25, 1992 to September 21, 1993. The total emission of N₂O was also estimated according to the fluxes of nitrous oxide measured in a year period. The fluxes of N₂O are 10.6—24.2 μg N/(m² · h) with the correspondingly annual emission of 0.93—2.11 kg N/(hm² · a). The N₂O emissions from urea-fertilized and organic-fertilized plots account for about 0.54% and 0.70% of the amount of applied fertilizers, respectively.

Key words: N₂O, flux, emission, environmental factor.

Study on the Removal of Odor Gas H₂S by a Coaxial Streamer Corona. Liu Linmao et al. (Dept. of Environ. Sci., Northeast Normal Univ., Changchun 130024); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 36—38

The pulsed streamer corona have been used to remove odor (H₂S). The H₂S removal efficiency and power utilization efficiency were compared in the cases of negatively pulsed voltage, positively pulsed voltage and DC voltage. The results show that the

pulsed streamer corona is effective to remove H₂S. The negatively pulsed streamer corona was found to have a H₂S removal efficiency of 88% and a power utilization efficiency of 6.74g/(kw · h). In the same operating condition with negatively pulsed streamer corona, the positively streamer corona was found to have a H₂S removal efficiency of 45% and a power utilization efficiency of 2.27g/(kw · h).

Key words: coaxial streamer corona, H₂S, removal efficiency, power utilization efficiency.

Study on the Cultivation of Granular Sludge in a UASB reactor with a Foaming Porous Calcium Alginate Colloid. Xu Dandong and Xiao Hong (Dept. of Environ. Eng., Lanzhou Railway Institute, Lanzhou 730070); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 39—41

Based on the experiment, this paper describes the effects of foaming porous calcium alginate colloids, as the nucleus of biological granula and the promoter of granular sludge, on the acceleration of operation at the beginning of upflow in an anaerobic sludge bed reactor. It also indicates the process of producing calcium alginate colloids. In the reactor, sludge was cultivated immediately after the microorganisms were introduced, then the produced colloids were taken to mix with the microorganisms. After a continuous 20 day operation, the measurements showed that the content of CH₄ decreased to 70% and the removal rate of TOC reached 70% when calcium alginate colloids, as the nucleus of granula, were replaced by microorganisms with the sedimentation of biological granula at a rate of 300mm/min and a number of about 700 particles/ml. A satisfactory result was obtained by giving a granular sludge of high activities and better sedimentation performance.

Key words: granular sludge, UASB reactor, alginic acid, anaerobic treatment.

Hydrogen production from soybean wastewater by Immobilized Photosynthetic Bacteria. Liu Shuangjiang et al. (Institute of Microbiology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080); *Chin. J. Environ. Sci.*, **16**(1), 1995, pp. 42—44

This paper presents the results of hydrogen production from soybean wastewater by immobilized photosynthetic bacteria (IPSB). The results showed that the IPSB in sodium alginate could produce hydrogen from a wide range of the concentrations of soybean wastewater. When the concentrations of wastewater ranged from 7560 to 12600 mgCOD/L, the IPSB could maintain stable hydrogen production for 260 hours, with an average gas production rate