

固定化活性污泥处理海水冲厕污水研究

陆金仁, 崔正国, 单宝田, 王修林

(中国海洋大学 海洋生态污染化学重点实验室, 山东 青岛 266003)

摘要: 确定了固定化污泥最佳的包埋剂配比, 研究了不同温度、作用时间、pH 值、微生物浓度和氯离子浓度条件下固定化污泥对人工海水冲厕污水的处理效果。结果表明, 包埋剂最佳配比为聚乙烯醇 (PVA) 80 g/L、海藻酸钠 4 g/L、活性炭 10 g/L、SiO₂ 10 g/L、CaCO₃ 1.25 g/L。在 30 ℃ 下固定化污泥对 NH₃-N 和 COD_{Cr} 的去除效果最好, 12 h 时其去除率分别为 83.9% 和 84.2%。固定化污泥在 pH 4 ~ 10 之间均有很好的去除效果, 其适宜用量为 75 g/L, 氯离子浓度的增大对 NH₃-N 的去除几乎没有影响, 但对 COD_{Cr} 的去除效果降低。曝气试验表明, 固定化颗粒运行 2 个月情况良好, 出水 NH₃-N 和 COD_{Cr} 符合二级污水综合排放标准。

关键词: 固定化; 活性污泥; 海水冲厕; 污水处理

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2006)02-0010-06

水资源严重短缺已成为制约我国沿海地区经济和社会发展的的重要因素。为了缓解用水危机, 以海水替代部分淡水来直接利用, 已得到越来越多人的认可。青岛是淡水资源非常贫乏的城市, 为了利用丰富的海水资源, 拟在崂山区沙子口建设全国首个海水冲厕示范小区, 进行海水进家入户冲厕试点。利用海水冲厕, 除了要考虑海水对管道的腐蚀和生物附着对管道的堵塞外, 海水冲厕污水的处理技术也是亟待解决的问题。由于盐度的显著增大, 采用普通生物处理会遇到诸多问题, 目前针对这一污水的处理技术尚处于研究阶段。固定化细胞技术是 20 世纪 70 年代发展起来的一项新技术, 它具有细胞密度高、作用时间长、微生物流失少、固液易分离等优点, 因而在环保领域显示出良好的应用前景^[1-4]。作者采用不同包埋材料及对比用 PVA-H₃BO₃ 法包埋活性污泥处理海水冲厕污水进行了探讨, 以期海水冲厕污水的后处理技术提供新的思路。

1 材料与方 法

1.1 材料

1.1.1 污泥

取青岛团岛污水处理厂好氧段回流污泥进行驯化, 在此过程中不断提高污水中海水的比例, 直至海水和人工污水的体积比为 1 : 1。驯化过程中 pH 不断下降, 需碱液调节。驯化半月后, 在 1 500 r/min 转速下将絮状活性污泥离心分离, 弃去上清液, 浓缩污

泥冷藏保存, 备用。

1.1.2 实验水样

人工污水配方为: 葡萄糖 1.0 g/L, NH₄Cl 0.4 g/L, K₂HPO₄ 0.75 g/L, NaH₂PO₄ 0.25 g/L, NaHCO₃ 1 g/L, MgSO₄ 0.02 g/L。海水取自青岛近海水域; 海水冲厕污水是把人工污水和海水按不同比例配制而成, 其水质指标如表 1。

表 1 海水冲厕污水水质指标

水质项目	指标 (mg/L)
COD _{Cr}	970 ~ 1 050
NH ₃ -N	102 ~ 108
BOD ₅	250 ~ 320
Cl ⁻	2 200 ~ 8 800
pH	7.2 ~ 7.8

1.2 实验方法

1.2.1 活性污泥固定方法

本试验采用液滴挤压法来制备微生物固定化颗粒, 其制备工艺见图 1^[5]。

收稿日期: 2005-06-13; 修回日期: 2005-08-30

基金项目: 国家科技攻关计划“奥运科技专项”课题

(2002BA904B06); 青岛市科委项目 (04-3-HH-43)

作者简介: 陆金仁 (1973-), 男, 甘肃金昌人, 讲师, 博士, 研究方向为水污染控制技术, E-mail: lujr@mail.ouc.edu.cn

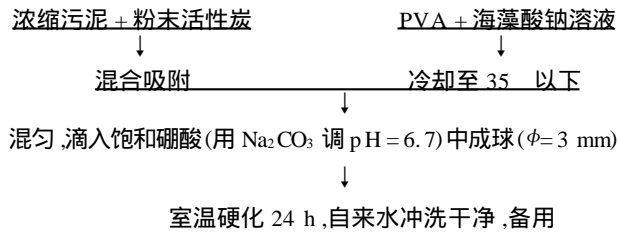


图 1 PVA-H₃BO₃ 法固定活性污泥操作工艺

Fig. 1 Operation process of immobilization of activated sludge by PVA boric acid method

1.2.2 固定化颗粒的效果实验及结构分析

(1) 强度试验:在一定压力下,观察颗粒的破损情况,以此确定固定化小球的机械强度。(2) 摇床试验:将固定化颗粒与污水按比例置于 500 mL 锥形瓶中并放于恒温摇床上,在 150 r/min 转速下,测试在不同温度、作用时间、pH、污泥浓度及氯离子浓度下污水中污染物的去除情况。(3) 曝气试验:将固定化颗粒放入流化床反应器,在一定曝气强度和作用时间下,观察固定化颗粒稳定运行情况。(4) 电镜观察:固定化颗粒先经去离子水清洗,然后进行戊二醛-锇酸双固定,磷酸缓冲溶液清洗,乙醇梯度溶液脱水,临界点干燥和喷金等处理。最后用 Cambridge S250MK3 型扫描电镜观察颗粒的内部结构。

1.2.3 水质分析方法

pH 和 DO 使用美国 HACH 公司的便携式多功能参数仪测定;COD_{Cr} 使用 HACH 公司的 COD 测定仪测定。氨氮的测定采用纳氏试剂光度法,氯度的测定采用硝酸银滴定法。

2 结果与讨论

2.1 包埋剂最佳配比的确定

在制备固定化污泥颗粒时,既要保证颗粒有一定的机械强度,又要考虑其细菌活性。一般来说,包埋剂浓度越高,其机械强度越大,但如果 PVA 浓度太高,会使基质与产物的传质阻力增大,尤其是限制氧的传递,且难以成球。少量的海藻酸钠不仅有助于改善成球性能,而且使活性提高,还可以防止出现粘连现象。为了确定包埋时 PVA、海藻酸钠和活性炭的最佳配比,进行三因素三水平正交试验(表 2),以 12 h COD_{Cr} 和 NH₃-N 的去除率、成球性及机械强度为考核指标,结果见表 3。

表 2 包埋各因素取值范围及其水平

水平	PVA(g/L), A	海藻酸钠(g/L), B	活性炭(g/L), C
1	60	2	2
2	80	4	6
3	100	6	10

表 3 中 K₁, K₂, K₃ 反映了对应因素在其他因素基本相同的条件下分别与 NH₃-N、COD_{Cr} 及综合去除率的关系。在单独考虑 NH₃-N 去除率的情况下, PVA、海藻酸钠、活性炭浓度的主次关系为 A > B > C, 最佳包埋条件为 A₁B₁C₂; 而如果单独考虑 COD_{Cr} 的去除率, 则各因素的主次关系为 C > A > B, 最佳包埋条件为 A₂B₂C₃。以加和的方式综合考虑对 NH₃-N 和 COD_{Cr} 的去除率, 各因素的主次关系则为 C > A > B, 最佳包埋条件为 A₂B₂C₃, 即 PVA 浓度为 80 g/L、海藻酸钠 4 g/L、活性炭 10 g/L。需要说明的是, 1# 颗粒的 COD_{Cr} 去除率为负值, 这是由于少量 PVA 溶出的缘故, 但在摇床试验中, 未观察到固定化颗粒破损现象。试验选定 A₂B₂C₃ 固定化颗粒进行细菌活性试验。

另外, 为了增大包埋体比重以减少上浮现象, 同时为了增加包埋体的通透性, 在正交试验的基础上, 在包埋时添加 SiO₂ 和 CaCO₃, 实验表明 SiO₂ 的加入量以 10 g/L 为宜, CaCO₃ 的加入量以 1.25 g/L 为宜。两者加入后形成的硅酸钙也进一步增加了颗粒的稳定性。实验最终确定的浓缩污泥(含活性炭)与包埋剂的溶液的适宜重量比(简称包泥量)为 1:4, 交联时间不应少于 24 h。

2.2 固定化污泥对海水冲厕污水的处理效果

2.2.1 温度和作用时间对污染物去除效果的影响

固定化污泥在不同温度、作用时间条件下对 NH₃-N 和 COD_{Cr} 的去除效果见图 2。由图 2 可以看出, 温度对于 NH₃-N、COD_{Cr} 的去除率有较大影响。随着温度升高, 固定化污泥对 NH₃-N 和 COD_{Cr} 的去

表 3 固定化活性污泥正交试验结果

Tab. 3 Results of orthogonal experiment in sludge immobilization process

试验号	因素			12 h 去除率 (%)			成球性	机械强度
	A	B	C	NH ₃ -N	COD _{Cr}	综合		
1	1	1	1	73.5	- 5.6	67.9	+	+
2	1	2	2	68.8	46.5	115.3	++	+
3	1	3	3	63.3	72.4	135.7	+++	++
4	2	1	2	75.3	60.1	135.4	++++	+++
5	2	2	3	66.7	78.8	145.5	++++	+++
6	2	3	1	63.5	54.2	117.7	++++	+++
7	3	1	3	54.7	70.0	124.7	+++	++++
8	3	2	1	61.4	59.9	121.3	+++	++++
9	3	3	2	54.9	56.2	111.1	++	++++
K ₁	205.6	203.5	198.4	K _i = 582.1				
K ₂	205.5	196.9	199.0					
K ₃	171.0	181.7	184.7					
R	34.6	21.8	14.3					
K ₁	113.3	124.5	108.5	K _i = 492.5				
K ₂	193.1	185.2	162.8					
K ₃	186.1	182.8	221.2					
R	79.8	60.7	112.7					
K ₁	318.9	328.0	306.9	K _i = 1 074.6				
K ₂	398.6	382.1	361.8					
K ₃	357.1	364.5	405.9					
R	79.7	54.1	99.0					

注: K—NH₃-N; K—COD_{Cr}; K—综合

除率迅速提高,在 30 时达到最大;而当温度继续升高时,NH₃-N 和 COD_{Cr} 的去除率大幅降低,可见温度过高时固定化污泥中微生物的活性受到抑制。同时也可以看出,COD_{Cr} 去除率受温度的影响较 NH₃-N 更为明显,在 40 条件下,初始阶段 COD_{Cr} 去除率为负值,这是少量 PVA 溶出的缘故,可见温度过高时

固定化颗粒的稳定性同样受到影响。从实际应用的角度考虑,30 时作用时间超过 12 h 后,随着时间的延续,NH₃-N 和 COD_{Cr} 去除率提高幅度不大,因此,本文选择固定化污泥适宜的作用时间为 12 h,此时 NH₃-N,COD_{Cr} 的去除率分别为 83.9%和 84.2%。

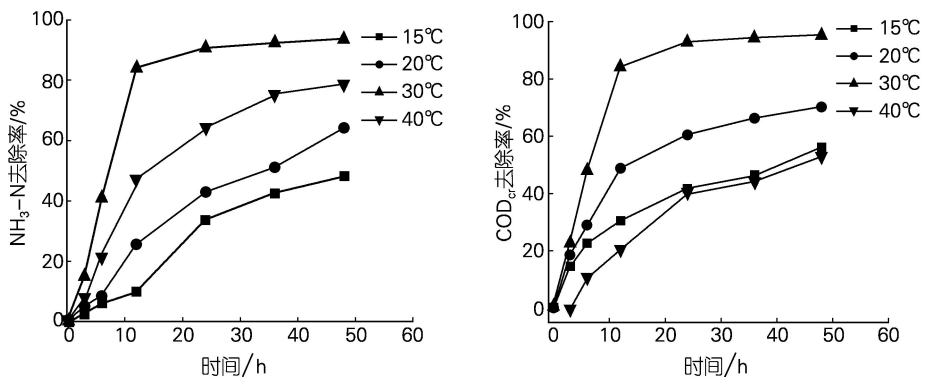


图 2 温度和作用时间对固定化污泥处理效果的影响

Fig. 2 Effects of temperature and retention time on treatment efficiency of immobilized activated sludge

2.2.2 pH 对污染物去除效果的影响

实验测定了不同 pH 下固定化污泥对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 的去除效果,并与活性污泥进行了比较,结果见图 3。可以看出,活性污泥去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 效果受 pH 影响较大。在 $\text{pH} = 2$ 时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率仅有 9.6%;在 $\text{pH} = 8$ 时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果最佳,但

仍不及固定化污泥。而固定化污泥在较广的 pH 范围内对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 的去除率均保持在 70% 以上, COD_{Cr} 去除率较活性污泥提高 10.5% ~ 26.3%。可见污泥固定化以后细菌耐酸碱冲击的能力明显增强,对污染物有很好的去除效果。

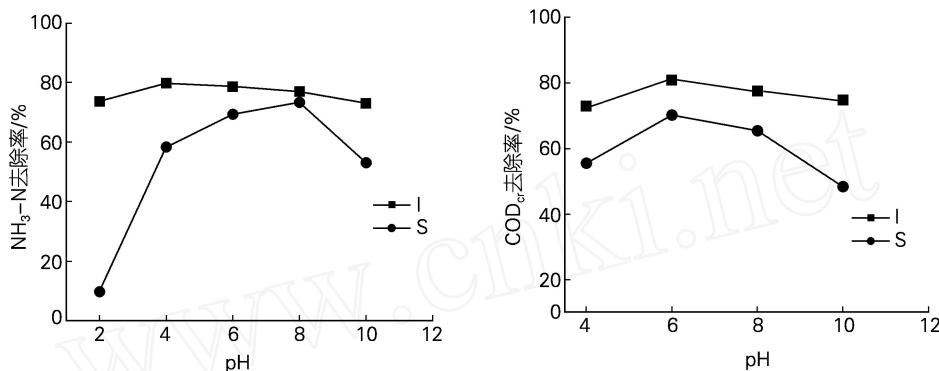


图 3 不同 pH 下活性污泥与固定化污泥处理效果对比

Fig.3 Treatment efficiency comparison of conventional activated sludge and immobilized activated sludge at different pH values

S 为活性污泥;I 为固定化污泥

S:conventional activated sludge; I:immobilized activated sludge

2.2.3 污泥浓度对污染物去除效果的影响

不同固定化污泥与活性污泥浓度对污染物的去除效果见图 4。由图中可见,200 mL 污水中加入 5 g 浓缩污泥已基本达到活性污泥法处理海水冲厕污水的最大污泥浓度,继续增大污水中活性污泥的浓度, $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除率几乎不受影响,而 COD_{Cr} 的去除率的增加亦很有限。活性污泥固定化以后,增加污水中污泥浓度, $\text{NH}_3\text{-N}$, COD_{Cr} 的去除率不断增大;当固定

化污泥用量为 12 g 时,其对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 的去除率已高于对应浓度的活性污泥;用量为 25 g 时 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 去除率分别比活性污泥高出 13.9% 和 17.5%。由于固定化污泥用量超过 15 g 以后 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 COD_{Cr} 去除率的增加已较缓慢,因此认为 200 mL 污水加入 15 g 固定化污泥(即 75 g/L)为其适宜用量。

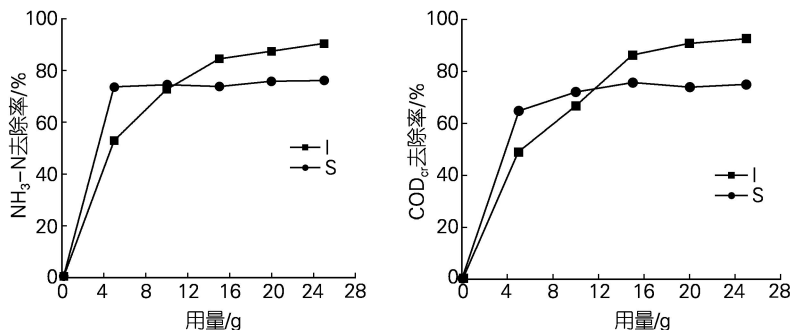


图 4 不同污泥浓度下活性污泥与固定化污泥处理效果对比

Fig.4 Treatment efficiency comparison of conventional activated sludge and immobilized activated sludge at different concentrations

S 为活性污泥;I 为固定化污泥

S:conventional activated sludge; I:immobilized activated sludge

2.2.4 氯离子质量浓度对污染物去除效果的影响

为研究氯离子浓度对固定化微生物的影响,分别考察海水与人工污水体积比为 1:4, 1:2, 1:1 (对应 Cl⁻ 质量浓度分别为 2.2, 4.4 和 8.8 g/L) 条件

下 NH₃-N 和 COD_{Cr} 的去除情况, 结果见图 5。由图中可以看出, 氯离子质量浓度的增加对固定化污泥去除 NH₃-N 几乎没有影响, 但 COD_{Cr} 的去除明显受到影响, 高氯环境下去除率有所降低。

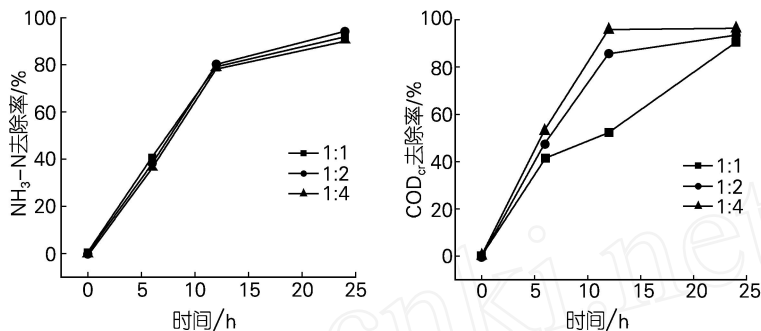


图 5 氯离子质量浓度对固定化微生物处理效果的影响

Fig. 5 Effects of chloride ion concentrations on treatment efficiency of immobilized activated sludge

2.3 固定化颗粒稳定运行情况及结构分析

在室温条件下, 设定停留时间为 12 h, 对固定化微生物进行连续曝气试验, 曝气量为 4~6 L/min, DO 在 3.7~6.2 mg/L 之间。2 个月运行结果表明, 固定化包埋过程中会对细菌造成一定损伤, 但运行一定时间后其活性即可恢复; 总体上固定化颗粒运行良好, 出水 NH₃-N 的去除率保持在 72.1%~85.6%, COD_{Cr} 的去除率为 82.7%~93.5%, 出水 NH₃-N 和 COD_{Cr} 的最大质量浓度分别为 16.4 mg/L 和 105 mg/L, 符合污水综合排放二级标准。取稳定运行过程中的固定化颗粒进行观察, 可看到其表面形成一层水膜, 体积稍微变大; 扫描电镜观察结果表明 (图 6), 小球内部具有多孔的网状结构, 这种结构可以防止包埋细菌的流失, 增强基质及代谢产物的传递, 有利于微生物细菌在里面附着生长。

3 结论

(1) 实验表明, 包埋剂适宜配比 PVA 80 g/L、海藻酸钠 4 g/L、活性炭 10 g/L、SiO₂ 10 g/L、CaCO₃ 1.25 g/L; 包泥量为 1:4, 交联时间为 24 h 以上。

(2) 不同条件下的污染物去除效果表明, 在 30 下 NH₃-N 和 COD_{Cr} 的去除率最好, 12 h 时其去除率分别为 83.9% 和 84.2%。活性污泥固定化以后, 耐酸碱冲击的能力增强, 对 NH₃-N 和 COD_{Cr} 的去除率增大, 在 pH 4~10 之间均有很好的去除效果; 固定化污泥的适宜用量为 75 g/L。氯离子在 2.2~8.8 g/L 范围内对 NH₃-N 的去除几乎没有影响, 对 COD_{Cr} 的去除效果随着氯离子质量浓度的增加而有所降低。

(3) 曝气试验表明, 固定化颗粒稳定运行 2 个月情况良好, 出水 NH₃-N 和 COD_{Cr} 符合污水综合排放二级标准。

参考文献:

[1] Hashimoto S, Furukawa K. Immobilization of Activated Sludge by PVA Boric Acid Method [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1987, 30: 52-59.

[2] Chen K C, Lee S C, Chin S C *et al.* Simultaneous carbon-nitrogen removal in wastewater using phosphorylated PVA-immobilized microorganisms [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 1998, 23(5): 311-320.

[3] 程树培. 环境生物技术[M]. 南京: 南京大学出版社, 1994. 111-135.

[4] 王建龙, 施汉昌. 聚乙烯醇包埋固定化微生物的研究及进展[J]. *工业微生物*, 1998, 28(2): 35-39.

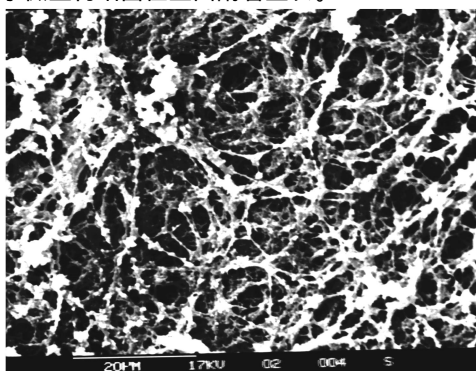


图 6 固定化颗粒剖面扫描电镜图

Fig. 6 Cross-section view of immobilized particle (scanned by scanning electron microscope)

- [5] 黄正,范玮,李谷,等.固定化硝化菌去除养殖废水中氨氮的研究[J].华中科技大学学报(医学版),2002,31(1):18-20.

Study on sea water toilet-flushing sewage treatment by immobilized activated sludge

LU Jin-ren , CUI Zheng-guo , SHAN Bao-tian , WANG Xiu-lin
(Marine Eco-system Polluted Chemistry Lab ,Ocean University of China , Qingdao 266003 , China)

Received Jun. , 13 , 2005

Key words immobilization ; activated sludge ; seawater toilet-flushing ; sewage treatment

Abstract : In this paper , the treatment effect on seawater toilet-flushing sewage was studied by using immobilized activated sludge under a variety of conditions including temperature , retention time , pH , sludge concentration and chloride ion concentration. And the optimal composition of entrapping agents associated with immobilized activated sludge was discussed in terms of mechanical stability and removal percentages of $\text{NH}_3\text{-N}$ and COD_{Cr} . The results showed that the optimal composition of entrapping agents was polyvinyl alcohol (PVA) 80 g/L , sodium alginate 4 g/L , activated carbon 10 g/L , SiO_2 10 g/L and CaCO_3 1.25 g/L. Removal percentages of 83.9 % and 84.2 % corresponding to $\text{NH}_3\text{-N}$ and COD_{Cr} were achieved at 30 and a retention time of 12 h. The favorable pH and immobilized activated sludge concentration were 4 ~ 10 and 75 g/L , respectively. Generally , the removal percentage of $\text{NH}_3\text{-N}$ was not obviously influenced by chloride ion concentration , however , the removal percentage of COD_{Cr} increased with increasing chloride ion concentration. Continuous aeration experiment showed that the immobilized beads were really effective during an operated time of 60 days , and the water qualities of effluents met the limit of integrated wastewater discharge standard.

(本文编辑:张培新)