

内聚营养源 SRB 固定化交联剂的选择及对含锌废水的处理

王 娜, 闵小波, 王云燕, 周 敏, 柴立元

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘 要: 以聚乙烯醇为包埋介质, 对硫酸盐还原菌(SRB)进行固定化处理; 以含锌废水为处理对象, 考察不同交联剂对成球性能影响、营养源内聚效果、硫酸盐还原效果、锌离子去除率和出水 COD(化学需氧量)等因素。研究表明: 最佳交联剂为 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 2% CaCl_2 ; 采用该交联体系制得固定化小球, 每克小球内聚 33.11 mg 乳酸钠, 硫酸根还原率为 53.5%, 锌离子去除率可达到 98%, 出水 COD 低于 100 mg/L; 固定化小球经过 4 次循环试验, 出水锌离子浓度仍达到污水综合排放二级标准。

关键词: 硫酸盐还原菌(SRB); 交联剂; 含锌废水

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2008)02-0273-06

Determination of crosslinking agent in immobilized beads of SRB sludge with inner cohesive carbon source and treatment of wastewater containing zinc

WANG Na, MIN Xiao-bo, WANG Yun-yan, ZHOU Min, CHAI Li-yuan

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The sulfate-reducing-bacteria (SRB) were immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) to treat wastewater containing zinc. The effects of different crosslinking reagents on the conglomeration, cohered efficiency of the carbon source, reduction ratio of sulfate, removal ratio of Zn(II), and COD(chemical oxygen demand) of drainage were considered. The results show that the optimum crosslinking agents is 40% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and 2% CaCl_2 , the content of cohered lactate with immobilized beads cross linked by this agent is 33.11 mg, the reductive ratio of sulfate is 53.5%, removal ratio of Zn(II) reaches 98% and COD of drainage is less than 100 mg/L. After several cycles, Zn(II) concentration of treated water is still lower than that of the second discharge standard of waste water.

Key words: sulfate-reducing bacteria (SRB); crosslinking agent; wastewater containing zinc

采用重金属废水治理新技术——内聚营养源 SRB 污泥固定化技术, 将 SRB 生长所需的有机营养源经固定化后, 与 SRB 污泥共同包埋于同一颗粒小球内部, 在厌氧条件下的 SRB 还原硫酸盐, 将硫酸盐转化为硫离子, 使重金属生成不溶的金属硫化物沉淀而去除, 既可以避免金属离子对 SRB 污泥的毒害, 又可解决有机物污染的问题。

固定化生物技术是从 20 世纪 60 年代开始迅速发

展起来的一项新技术, 它是通过化学或物理的手段将游离细胞或酶定位于限定的空间区域内, 使其保持活性并可反复利用^[1-3]。

聚乙烯醇(PVA)是一种微生物包埋固定化载体^[4-6], 它具有强度高, 不易生物降解, 对生物无毒等优点^[7]。PVA 的固定化方法主要有硼酸法、冷冻法等^[8]。其中硼酸法存在如下不足:

a. 硼酸对微生物有毒害作用, 导致细胞活性低^[9];

收稿日期: 2007-07-09; 修回日期: 2007-10-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50508044); 湖南省科技计划攻关重大专项项目(05SK1003-1)

通信作者: 闵小波(1973-), 男, 湖南澧县人, 副教授, 从事重金属废水生物治理研究; 电话: 0731-8830875; E-mail: mxh@mail.csu.edu.cn

b. PVA 是一种高黏性物质, 并且 PVA 与 H_3BO_3 反应较慢, 滴下时间相差不大的两液滴相碰时会粘在一起, 并逐步溶合成一团, 即 PVA 颗粒有非常强的附聚倾向, 使 PVA 凝胶成球困难^[10];

c. 固定反应后形成的高聚物凝胶小球上残留有亲水性—OH, 使得固定化颗粒在应用中存在很大的水溶胀性^[10], 随着使用时间的增长, 强度大大减弱, 出现了颗粒膨胀、粘连、破损等情况。而冷冻法操作过程需冷冻、解冻多次, 最后再切块成形^[8]。

为了有效地克服上述问题, 本文作者拟选用其他交联剂替代硼酸, 通过对几种用不同交联剂制成的固定化小球进行含硫酸盐的重金属废水处理试验, 以期对交联剂的使用实现优化选择。

1 实验

1.1 实验方法

1.1.1 污泥驯化

取自长沙市金霞污水厂剩余污泥, 去除悬浮杂质及固体颗粒杂质, 装入污泥瓶中培养, 每 3 d 补充 1 次 SRB 专属一体培养基(Postgate's C 型培养基), 每天通氮气 15 min, 35 °C 生化培养箱恒温培养 15 d。

1.1.2 Postgate's C 型培养基的组成

培养基组成为^[11]: KH_2PO_4 , 0.5 g/L; NH_4Cl , 1.0 g/L; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.06 g/L; $CaSO_4$, 1.0 g/L; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.01 g/L; Na_2SO_4 , 4.5 g/L; $CaCl_2 \cdot H_2O$, 0.06 g/L; 柠檬酸钠, 0.3 g/L; 乳酸钠, 3.5 g/L; 酵母浸膏, 1.0 g/L; pH=7。

1.1.3 模拟废水的组成

模拟废水组成为: KH_2PO_4 , 0.5 g/L; NH_4Cl , 1.0 g/L; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.06 g/L; $CaSO_4$, 1.0 g/L; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.01 g/L; Na_2SO_4 , 4.5 g/L; $CaCl_2 \cdot H_2O$, 0.06 g/L; $Zn(II)$, 200 mg/L。

1.2 实验过程

称取 50 g PVA, 20 g 活性炭, 0.5 g CA, 6.67 g SiO_2 , 1.67 g $CaCO_3$ 和 3.33 g Fe, 于 90 °C 恒温水浴溶解, 作为包埋材料; 称取 83.3 g SRB 离心污泥(转速为 3 000 r/min, 时间为 8 min)与冷却后的包埋材料均匀混合。将混合物用蠕动泵压入交联剂中, 于室温条件下搅拌凝固 24 h。

A 组: 交联剂为饱和硼酸与 2% 的 $CaCl_2$ 混合溶液^[12]。

B 组: 交联剂为 5% $Ca(NO_3)_2$ 溶液^[13]。

C 组: 交联剂为饱和 NH_4Cl 与 2% $CaCl_2$ 混合溶液。

D 组: 交联剂分别为 10%、20% 和 30% 的 $(NH_4)_2SO_4$ 与 2% 的 $CaCl_2$ 混合溶液。

E 组: 交联剂分别为 40%、60% 和 80% 的 $(NH_4)_2SO_4$ 与 2% 的 $CaCl_2$ 混合溶液。

F 组: 交联剂为 5% $CaCl_2$ 溶液^[14]。

G 组: 交联剂为 70% $(NH_4)_2SO_4$ 与 10% 硼酸混合溶液^[15]。

将固定化小球置于 30 g/L 乳酸钠溶液^[16]中, 球液配比为 1:10(g:mL), 在 35 °C 恒温培养箱中内聚营养源(启动过程)。7.5 h 后取出洗净置于模拟废水中, 球液配比为 1:10(g:mL)^[17], 在 35 °C 恒温振荡水浴摇床(50 r/min)中进行试验。1 次试验结束后取出小球洗净, 重复上述步骤 3 次。

1.3 分析方法

水溶液中锌离子浓度采用 WFX120 型原子吸收分光光度计火焰原子化法测定; 硫酸根离子采用铬酸钡分光光度法测定; COD 采用重铬酸钾回流法测定^[18]。

2 结果与分析

2.1 交联剂对成球性能影响

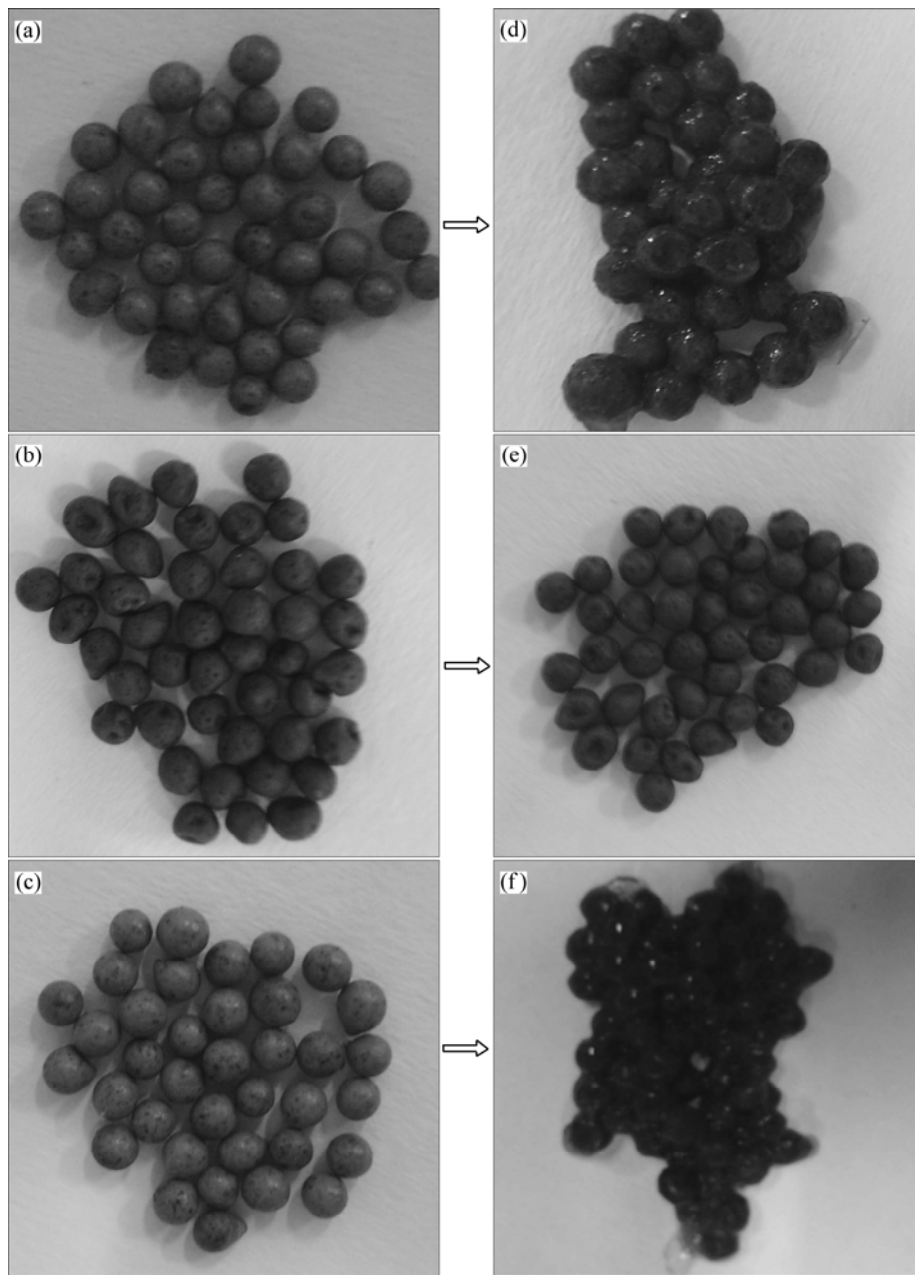
包埋材料和污泥混合体压入到 7 组交联剂中, 其成球效果与处理模拟废水效果见表 1。

表 1 不同交联剂对成球性能影响

Table 1 Effects of different reagents on capability of conglomeration

交联剂	成球效果	处理废水效果
A 组	成球	粘连、破损
B 组	不成球	—
C 组	不成球	—
D 组	不成球	—
E 组	成球	未破损
F 组	不成球	—
G 组	成球	粘连、破损

由表 1 可知, 将包埋材料和污泥混合体压入到 B, C, D 和 F 组交联剂中, 混合体部分或全部溶解; 压入到 A, E 和 G 组交联剂中, 可以成球(见图 1(a)~(c))。将 A, E 和 G 组交联剂制备的固定化小球用于处理模拟废水, 结果 A 和 G 组小球出现粘连、破损等情况(见图 1(d)和 1(f)); 而 E 组小球未出现上述情况(见图 1(e))。因此需确定 E 组中 $(NH_4)_2SO_4$ 的最佳浓度(滴入 40%、60% 和 80% $(NH_4)_2SO_4$ 溶液制成的固定化小球分别称为 a, b 和 c 小球)。



(a) A 组交联剂制备固定化小球; (b) E 组交联剂制备固定化小球; (c) G 组交联剂制备固定化小球;
 (d) 处理重金属废水后图 1(a)小球; (e) 处理重金属废水后图 1(b)小球; (f) 处理重金属废水后图 1(c)小球

图 1 A、E、G 组交联剂制备的固定化小球及其处理废水后照片

Fig.1 Photos of immobilized beads by A, E, G crosslinking agent and after wastewater treatment

2.2 一次循环试验

2.2.1 交联剂对内聚营养源的影响

在初始乳酸钠浓度为 30 g/L(相当于 $\rho(\text{COD}_{\text{Cr}})=15.529\ 5\ \text{g/L}$)条件下进行 3 种固定化小球对营养源内聚试验, 结果如图 2 所示。由图 2 可知, 小球对乳酸钠的吸附是一个动态过程, 开始 1.5 h, a, b 和 c 小球对乳酸钠没有吸附, 从 1.5 h 到 7.5 h, 内聚乳酸钠量随时间延长而增加, 7.5 h 后吸附稳定, 确定吸附平衡

时间为 7.5 h, 此时每克 a, b 和 c 小球内聚乳酸钠含量分别为 33.11, 34.88 和 34.34 mg。这是由于 PVA 凝胶传质阻力较大, 有机物质的传输过程受到一定程度的阻碍, 开始时较难扩散到小球内部, 时间延长, 小球 PVA 膜通透性增强, 乳酸钠逐渐扩散到小球内部, 占据吸附位点, 最终达到吸附平衡。

2.2.2 交联剂对硫酸盐还原的影响

实验在初始硫酸盐浓度为 5.875 4 g/L, 锌离子浓

度为 200 mg/L 条件下进行, 硫酸盐浓度对时间的关系曲线如图 3 所示。可见, 由于 SRB 固定化小球经内聚营养源启动 7.5 h, 0~4 h 固定化小球还原硫酸盐的速率比较快, 处于对数生长期; 之后 SRB 在营养源硫酸盐体系中 4~20 h 处于生长适应期, 还原硫酸盐的速率明显低于前 4 h, 在 20 h 时, a, b 和 c 小球溶液硫酸根残量分别为 2.730 5, 2.787 1 和 2.760 3 g/L。

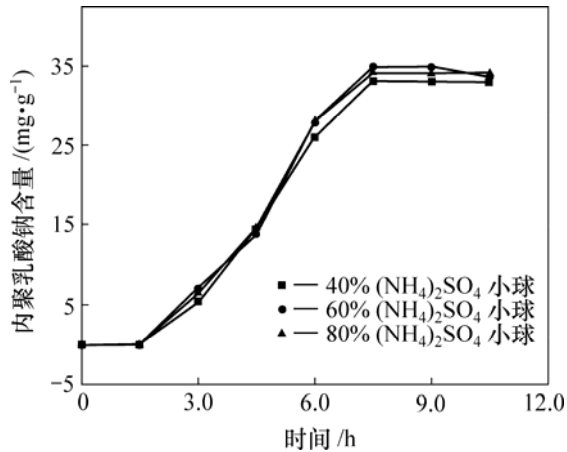


图 2 吸附时间对内聚乳酸钠含量的影响

Fig.2 Effect of absorbed time on cohered lactate amount

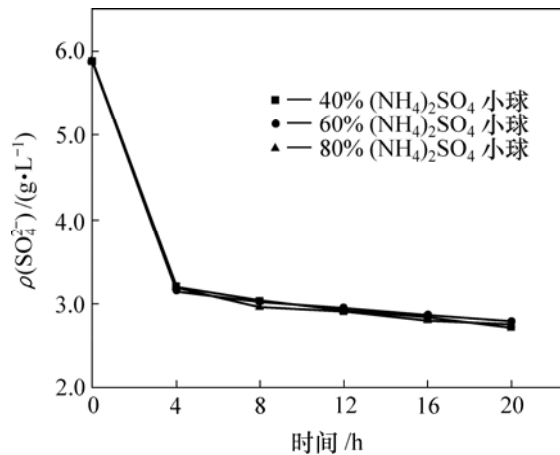


图 3 反应时间对硫酸根质量浓度的影响

Fig.3 Effect of reaction time on sulfate mass concentration

2.2.3 交联剂对锌离子去除的影响

图 4 所示为锌离子去除与时间的关系。实验在初始锌离子浓度为 200 mg/L, 硫酸盐浓度为 5.875 4 g/L 条件下进行。结果表明, 3 种固定化小球除锌率随时间延长而增加, 在处理时间为 4 h 时, 去除率达到 60% 以上, 这与前 4 h 还原硫酸盐速率快吻合, 继续延长处理时间到 20 h, 去除率达到 98% 左右, a, b 和 c 小球溶液锌离子残留量分别为 3.8, 4.3 和 4.0 mg/L, 达到了二级污水综合排放标准(GB 8978—1996)。

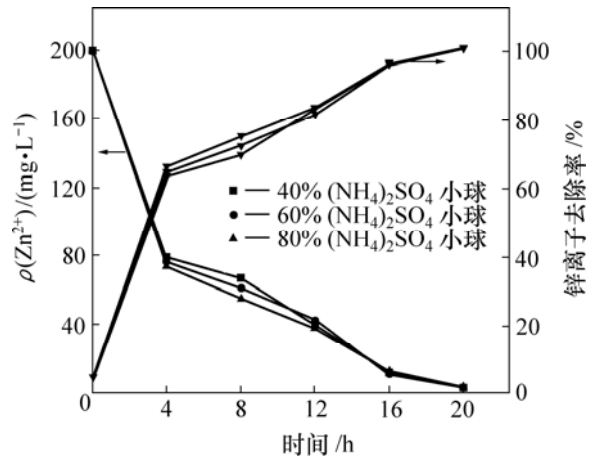


图 4 反应时间对锌离子去除率的影响

Fig.4 Effect of reaction time on Zn(II) removal rate

2.2.4 交联剂对出水 COD 效果的影响

固定化小球处理模拟废水过程中, 由于球表面存在通道, 就会引起内聚于小球内部的营养源进出于溶液与小球之间, 从而引起溶液中 COD 的变化, 如图 5 所示。可见, 3 种固定化小球在反应过程中引起的出水 COD 没有明显的规律, 但都低于 100 mg/L, 达到了一级污水综合排放标准(GB 8978—1996)。

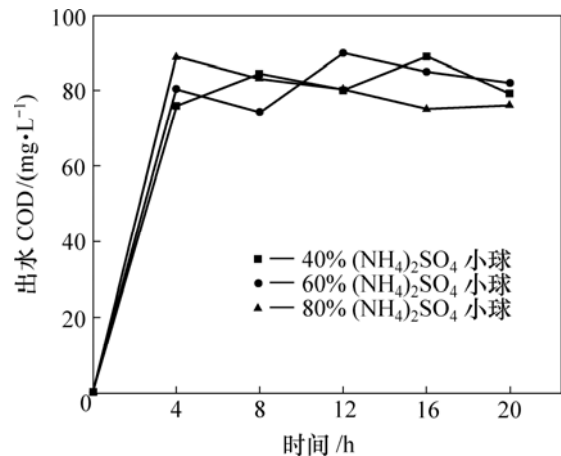


图 5 反应时间对出水 COD 的影响

Fig.5 Effect of reaction time on COD of drainage

2.3 多次循环试验

1 次循环试验结果说明, 3 种固定化小球在硫酸盐还原、锌离子去除和出水 COD 效果上没有明显区别, 因此, 进行多次循环试验, 进一步确定交联剂硫酸铵的最佳浓度。

将处理 1 次模拟废水的 3 种固定化小球进行多次循环试验, 去除锌离子效果随循环次数的变化见表 2。可见, 在 4 次循环使用的试验中, 3 种固定化小球没

表2 3种固定化小球循环4次锌离子去除效果实验结果

Table 2 Experimental results of Zn²⁺ removal effect on three beads by four recycle times

循环次数	处理时间/h	$\rho(\text{Zn}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$			锌去除率/%		
		a 小球	b 小球	c 小球	a 小球	b 小球	c 小球
2	4	111.5	119.4	101.6	44.3	40.3	49.2
	8	78.9	70.2	68.3	60.6	64.9	65.9
	12	45.3	39.1	40.1	77.4	80.5	79.9
	16	14.2	12.9	13.4	92.9	93.6	93.3
	20	4.7	4.8	4.4	97.7	97.6	97.8
3	4	88.7	90.1	87.0	55.7	55.0	56.5
	8	32.7	30.2	38.0	83.7	84.9	81.0
	12	13.4	15.0	14.3	93.3	92.5	92.9
	16	4.2	4.8	3.1	97.9	97.6	98.5
	20	—	—	—	—	—	—
4	4	73.2	85.2	80.3	63.4	57.4	59.9
	8	50.1	53.6	46.3	75.0	73.2	76.9
	12	30.2	32.1	28.6	84.9	84.0	85.7
	16	8.7	13.9	12.7	95.7	93.1	93.7
	20	4.7	4.2	4.0	97.7	97.9	98.0

有明显差别, 锌离子去除率基本保持不变, 在 98% 左右, 锌离子可达标排放。

3 结论

a. PVA-硫酸铵固定化方法制备的固定化小球在废水处理过程中, 没有出现颗粒膨胀、粘连、破损等情况。

b. 3种固定化小球一次处理模拟废水, 当反应时间为 20 h 时, 锌离子去除率为 98%, 达到污水综合排放二级标准, 出水 COD 在 100 mg/L 以下, 达到污水综合排放一级标准。

c. 3种固定化小球循环 4 次处理模拟废水, 锌离子去除率都在 98% 左右, 均达到污水综合排放二级标准。

d. 3种固定化小球在处理含硫酸盐的重金属废水过程中, 没有明显的区别, 考虑经济成本因素, 内聚营养源 SRB 污泥固定化小球最佳交联剂为 40% (NH₄)₂SO₄ 和 2% CaCl₂。

参考文献:

- [1] 孙少晨, 林永波, 寇广孝. 包埋法固定化细胞技术及其在废水处理中的应用研究[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(4): 95-97.
- [2] SUN Shao-chen, LIN Yong-bo, KOU Guang-xiao. Study on entrapping method and its application in water treatment[J]. Environmental Science and Management, 2006, 31(4): 95-97.
- [3] 宋应民, 欧富初. 包埋法固定化微生物处理化工废水[J]. 广东化工, 2006, 33(8): 68-70.
- [4] SONG Ying-min, OU Fu-chu. Chemical sewage treatment by entrapped micro-bio of embed method[J]. Guangdong Chemical Industry, 2006, 33(8): 68-70.
- [5] 王里奥, 崔志强, 钱宗琴, 等. 微生物固定化的发展及在废水处理中的应用[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2004, 27(3): 125-129.
- [6] WANG Li-ao, CUI Zhi-qiang, QIAN Zong-qin, et al. Advances in immobilized microorganism and its applications of wastewater treatment[J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2004, 27(3): 125-129.
- [7] 张红兵. 固定化微生物处理有机污染物[J]. 山西化工, 2007, 27(1): 30-35.
- [8] ZHANG Hong-bing. Treatment of organic pollutants by immobilized microbial cells[J]. Shanxi Chemical Industry, 2007, 27(1): 30-35.
- [9] 李颖, 李婧, 温雪松, 等. 聚乙烯醇固定化的微球菌 AD3 对除草剂阿特拉津的生物降解[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(5): 416-422.
- [10] LI Ying, LI Jing, WEN Xue-song, et al. Biodegradation of herbicide atrazine by PVA-immobilized micrococcus luteus AD3[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2006, 22(5): 416-422.
- [11] 陈元彩, 陈竹, 蓝惠霞, 等. 微氧条件下固定化颗粒污泥的氯酚降解及菌群结构[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版,

- 2006, 34(9): 128–131.
- CHEN Yuan-cai, CHEN Zhu, LAN Hui-xia, et al. Chlorophenol degradation and microorganism community structure of immobilized granular sludge under micro-aeration condition[J]. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2006, 34(9): 128–131.
- [7] Leenen E, Santos V, Grolle K, et al. Characteristics of and selection criteria for support material for cell immobilization in wastewater treatment[J]. *Water Research*, 1996, 30(12): 2985–2996.
- [8] 薛 嵘, 黄国兰, 郭 艳. 改进的硫酸盐-聚乙烯醇法包埋藻菌脱氮除磷研究[J]. *环境污染与防治*, 2005, 27(7): 556–558.
- XUE Rong, HUANG Guo-lan, GUO Yan. Nitrogen and phosphorus removals by algae and bacterium immobilized using modified PVA-sulfate method[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2005, 27(7): 556–558.
- [9] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- WANG Jian-long. Immobilization of biological technology and water pollution control[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [10] 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.
- WANG Jian-long, SHI Han-chang. PVA immobilization of microbial research and progress[J]. *Industrial Microbiology*, 1998, 28(2): 35–39.
- [11] Postgate J R. Cultivation and growth in the sulphate-reducing bacteria[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
- [12] 李 峰, 吕锡武, 严 伟. 聚乙烯醇作为固定化细胞包埋剂的研究[J]. *中国给水排水*, 2000, 16(12): 14–17.
- LI Feng, LU Xi-wu, YAN Wei. Study on polyvinyl alcohol (PVA) as entrapping agents for immobilizing microbial cell[J]. *China Water & Wastewater*, 2000, 16(12): 14–17.
- [13] WANG Yu-jian, YANG Xiao-juan. Immobilization of acidithiobacillus ferrooxidans with complex of PVA and sodium alginate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(10): 2408–2414.
- [14] 李师翁, 王玉建, 涂 玮, 等. PVA-Ca(NO₃)₂法固定化氧化亚铁硫杆菌对 Fe²⁺的氧化及动力学研究[J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(1): 16–17.
- LI Shi-weng, WANG Yu-jian, TU Wei, et al. Oxidation of ferrous iron by acidithiobacillus ferrooxidans in PVA-Ca(NO₃)₂ beads[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2007, 29(1): 16–17.
- [15] 郑耀通, 闵 航, 陈美慈. 聚乙烯醇包埋微生物技术及其在废水处理中的应用[J]. *中国沼气*, 1993, 11(2): 3–7.
- ZHENG Yao-tong, MIN Hang, CHEN Mei-ci. PVA-embedded technology and its microorganisms in wastewater treatment applications[J]. *China Biogas*, 1993, 11(2): 3–7.
- [16] 王 璞. 基于内聚营养源 SRB 污泥固定化技术的碳源内聚及处理含镉废水[D]. 长沙: 中南大学冶金科学与工程学院, 2007.
- WANG Pu. Based on poly nutrition source within SRB sludge immobilization technology carbon cohesion and handling wastewater containing cadmium[D]. Changsha: School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, 2007.
- [17] 方 艳. 内聚营养源 SRB 污泥固定化技术处理重金属废水的研究[D]. 长沙: 中南大学冶金科学与工程学院, 2007.
- FANG Yan. Poly nutrition source within SRB sludge immobilization technology heavy metal wastewater treatment research[D]. Changsha: School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, 2007.
- [18] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境学出版社, 2002.
- WEI Fu-sheng. Water and wastewater monitoring and analysis methods[M]. Beijing: China Environmental Press, 2002.