

藻酸盐固定化颗粒耐久性研究

聂 荣^{1,2}, 翟建平²

(1. 江苏省交通科学研究所环境工程研究所, 南京 210017; 2. 南京大学环境学院环境工程系, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要:针对藻酸盐载体耐久性差的缺点, 选用了3种不同的方法(补充Ca、添加Ba和减少包埋量)来提高藻酸盐固定化颗粒的耐久性。结果表明, Ca²⁺的流失是引起藻酸盐凝胶强度下降的主要因素。减少包埋生物量仅能短期提高藻酸盐载体的耐久性, 而补充Ca²⁺、添加Ba²⁺不但能使固定化颗粒长时间保持稳定, 且加固后的固定化颗粒具有良好的生化性能。固定化污泥能快速稳定地去除富营养化湖水中的磷, 并能实现磷的回收, 这有利于推进磷资源的可持续利用。

关键词: 海藻酸钙; 海藻酸钡; 耐久性; 磷回收; 污水处理

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2008)01-0338-04

Investigation on Stability of Alginate-immobilized Beads

NIE Rong^{1,2}, ZHAI Jian-ping²

(1. Environmental Engineering Institute, Jiangsu Transportation Research Institute, Nanjing 210017, China; 2. The State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Research, Department of Environmental Engineering, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: The study was to improve the rheological stability of immobilized activated sludge beads for wastewater treatment. Three methods (calcium recruitment, barium accession and cell reduction) were applied to improve the mechanical stability of alginate immobilized beads. It was shown that the replacement of calcium from alginate gel was the main factor causing alginate gel dissolving in media. Calcium alginate immobilized sludge beads without any amendment were disintegrated in 10 days wastewater treatment. Cell reduction immobilized sludge beads showed more stable mechanical stability in 15 days and 19 days (50% and 75% cell reduction respectively), but performed less biological activity. Either calcium recruitment or barium accession immobilized activated sludge beads demonstrated a high biological and rheological stability, the reinforced beads were not out of shape, and had good bioactivity during the 20 days wastewater treatment. Phosphorus could be removed and recovered effectively rapidly from eutrophicated water using alginate-immobilized sludge. The investigation offered a new opportunity for phosphorus recovery and phosphorus sustainability.

Keywords: calcium alginate; alginate barium; stability; phosphorus recycled; wastewater treatment

藻酸盐作为一种性能优异的固定化材料, 具有无毒、凝胶成形简单、固定化条件温和、固定化微生物量大与活性高等优点, 被广泛应用^[1-3]。但海藻酸钙固定化颗粒耐久性较差, 因为随着运行时间的延长, 海藻酸钙凝胶的机械强度会逐渐降低, 从而导致固定化颗

粒破裂或解体。其强度降低的主要原因有两点: 包埋微生物增殖产生的内压超过包埋载体的弹性伸展, 从而使包埋载体发生剧烈形变直至破裂; 凝胶网络中的Ca²⁺被水中的Na⁺、Mg²⁺置换^[4]或是与水中的磷酸盐、柠檬酸盐结合^[5]而逐渐流失, 从而促进了海藻酸钙凝胶的溶解、破裂。

本文采用减少包埋生物量、补充Ca²⁺和添加Ba²⁺等3种不同的方法来提高藻酸盐固定化载体的耐久性, 并对处理后的固定化污泥颗粒的理化性能进行了分析和讨论。

收稿日期: 2007-03-06

基金项目: 国家“863”计划课题(2002AA601012-4)

作者简介: 聂 荣(1975—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污水处理及资源化研究。

通讯联系人: 翟建平 E-mail: nierong@gmail.com

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 包埋活性污泥

取稳定运行的 SBR 脱氮除磷反应器中的活性污泥,用无菌水洗涤并在 $4\ 000\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下重复离心 2 次,将离心污泥再悬浮制成浓缩污泥。

1.1.2 试验用水

模拟废水:主要成分是乙酸钠、硫酸铵和磷酸二氢钾,同时含有 Na、Mg、Ca、Fe、Cl 等微量元素,主要水质指标如表 1 所示。

富营养化湖水:为经过滤去除悬浮颗粒及微藻的某内陆湖水,主要水质指标如表 1 所示。

表 1 试验用水水质

Table 1 Composition of synthetic wastewater in the experiment

水质指标	COD _{Cr} /mg·L ⁻¹	PO ₄ ³⁻ -P /mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N /mg·L ⁻¹	pH
模拟废水	150	10	20	7.0
富营养化湖水	20.4	0.32	5.46	7.67

1.2 固定化污泥颗粒的制备

普通海藻酸钙固定化污泥颗粒的制备^[6,7]:将浓缩污泥与 4%海藻酸钠溶液等体积混合,通过蠕动泵将混合液均匀滴入 5%CaCl₂ 溶液中,4℃下钙化 12 h,得到直径约 3 mm 的海藻酸钙固定化污泥(普通 CA 球)。

补充 Ca²⁺ 的加固:在普通海藻酸钙固定化颗粒运行 24 h 后,将海藻酸钙固定化颗粒重新浸泡于 5% CaCl₂ 护理溶液中处理 2 h,取出清洗,得到加固海藻酸钙固定化污泥(Ca 加固球)。

添加 Ba²⁺ 的加固^[8,9]:采用普通海藻酸钙固定化颗粒同样工艺,只是将混合液滴入 4%CaCl₂+1%BaCl₂ 混合交联剂中硬化,形成 Ba-Ca- 藻酸盐固定化污泥小球(Ba-Ca- 球)。

减少包埋污泥量:将浓缩污泥稀释 2 倍或 4 倍后,按制备普通海藻酸钙固定化颗粒同样工艺操作,得到包埋污泥量为 1/2 或 1/4 的固定化颗粒。

1.3 加固作用对固定化污泥颗粒性能的影响

固定化污泥颗粒处理模拟废水:将固定化污泥颗粒按厌氧/好氧(2 h/4 h)交替运行($V_{\text{固}}:V_{\text{液}}=1:4$, 20℃),连续处理模拟废水,监测污染物去除性能及颗粒尺寸变化。在重复试验时,每次厌氧/好氧循环结束时,均排出所有残留液后重新加入新鲜废水进行

试验。

固定化污泥处理富营养化湖水:首先将固定化颗粒在不含 N、P 污染物的模拟废水中厌氧处理 2 h,然后将固定化颗粒取出擦拭后置于富营养化湖水中好氧处理 8 h,连续运行 10 个循环($V_{\text{固}}:V_{\text{液}}=1:4$, 20℃)。监测试验过程中污染物浓度变化。

2 结果与讨论

2.1 加固作用对固定化颗粒耐久性的影响

图 1 为不同加固方法处理后的固定化颗粒尺寸的变化。由图 1 可知,普通海藻酸钙固定化小球在运行到第 10 d 时凝胶解体,包埋污泥量为普通小球的 1/2 和 1/4 的固定化颗粒分别可稳定运行 15 d 和 19 d,而补充 Ca²⁺ 和添加 Ba²⁺ 的固定化颗粒在运行 20 d 后仍能保持良好的强度。这表明 Ca²⁺ 不断流失造成的海藻酸钙凝胶网络逐渐松散,是引起海藻酸钙固定化颗粒解体的主要原因^[9],减少包埋微生物量虽能降低包埋微生物增殖产生的内压,一定程度增强固定化颗粒的耐久性,但不能防止海藻酸钙凝胶结构的解体。补充 Ca²⁺ 能及时加固海藻酸钙凝胶,保持凝胶结构的稳定;添加 Ba²⁺ 形成的海藻酸钡凝胶的强度大^[8,9]且难于被其他阳离子置换,经此两种方法加固的海藻酸钙固定化凝胶颗粒能保持长时间稳定。

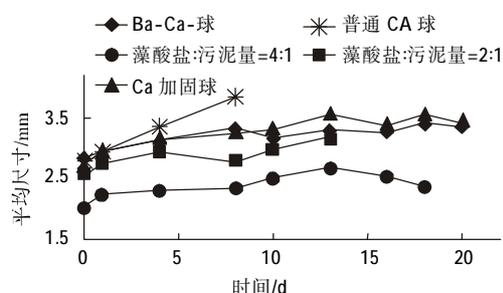


图 1 固定化颗粒尺寸变化

Figure 1 Dimension variation of immobilized activated sludge beads vs. time

2.2 加固作用对固定化污泥的污染物去除性能的影响

图 2 为几种固定化污泥在单一循环中去除有机物和磷酸盐的规律。由图 2 可知,Ca 加固球和 Ba-Ca- 球具有良好的生化性能^[8,10],能有效去除水中的有机物和磷酸盐,包埋生物量越多,有机物吸收速率越快,厌氧释磷量越大,有机物和磷酸盐的去除率越高。加固处理后的固定化污泥的厌氧释磷量及有机物吸收速率低于普通 CA 球,这是由于加固作用使得

固定化颗粒致密性加强,物质扩散阻力增大^[1,8]所致,但污染物最终去除效率相当。研究发现,Ca 加固球的厌氧释磷量少于 Ba-Ca-球,这可能是 Ca 加固球系统中易产生磷酸钙沉淀^[2,3]所致。

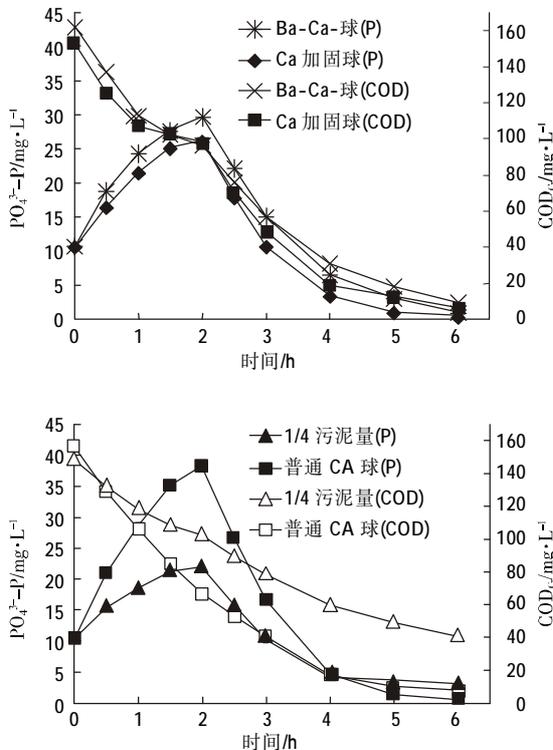
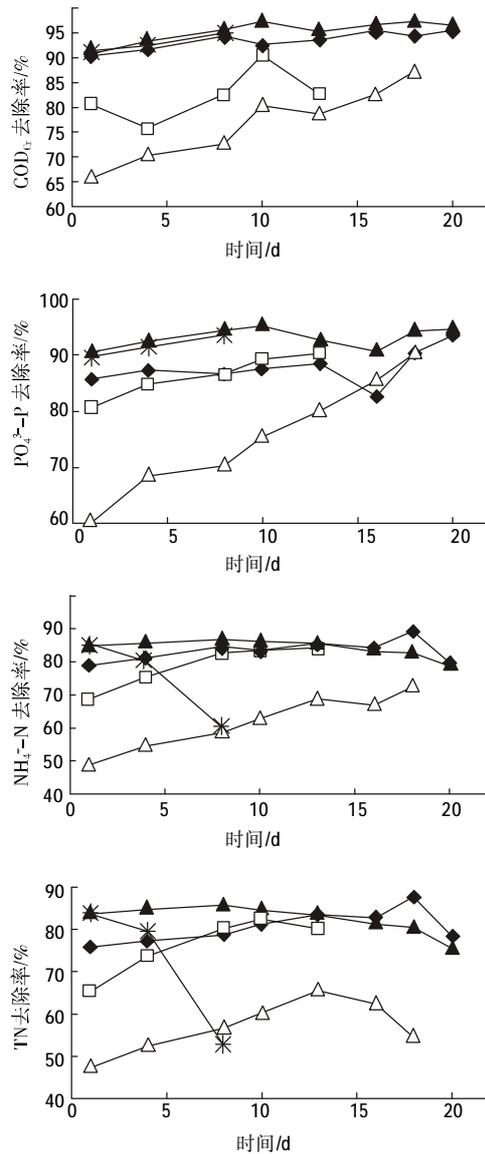


图 2 固定化污泥的污染物去除规律

Figure 2 COD_{cr}, PO₄³⁻-P profiles of immobilized activated sludge beads in a representative cycle

2.3 加固作用对固定化污泥长期性能的影响

图 3 为几种固定化污泥颗粒长期运行时理化性能的变化。由图 3 可知,固定化颗粒具有良好的生化性能,能有效去除水中的 C、N、P 等污染物^[10],且由于颗粒内部缺氧微环境的存在,固定化颗粒能利用厌氧阶段吸附的有机物实现同步硝化、反硝化^[4,11],从而降低水中 TN 的浓度。包埋污泥量越多,污染物去除效率越高。在非加固固定化污泥系统中,随着微生物在固定化颗粒内部的生长,固定化颗粒的污染物去除效率逐步增加。但随着凝胶结构的逐步疏松,氧气在载体内部扩散阻力下降,扩散距离增加,好氧阶段形成的缺氧区域减少,反硝化性能下降,TN 去除率降低。Ba-Ca-球和 Ca 加固球在固定化颗粒强度增加、耐久性提高的同时,污染物去除速率及去除效率无明显变化,有机物去除率逐步增加,固定化污泥小球具有良好的污染物去除性能,这说明补充 Ca²⁺ 及添加 Ba²⁺ 的加固处理对包埋微生物的生物活性影响较小,加固



◆ Ba-Ca-球 △ 藻酸盐:污泥量=4:1 ▲ Ca 加固球
 □ 藻酸盐:污泥量=2:1 * 普通 CA 球

图 3 加固作用对固定化颗粒生化性能的影响

Figure 3 Effect of reinforcement on bioactivity of immobilized activated sludge beads

处理在改善固定化凝胶的机械性能的同时,可有效防止包埋微生物的泄漏,可增强固定化污泥小球的理化性能^[12]。Ca 加固球的除磷性能略强于 Ba-Ca-球,这可能是 Ca 加固球系统中的磷酸钙沉淀反应^[2-3]更为剧烈所致。

2.4 固定化颗粒处理富营养化湖水研究

图 4 为固定化颗粒处理富营养化湖水性能的变化。由图 4 可知,加固处理后的固定化污泥不但能长期有效去除富营养化湖水中污染物,而且能通过厌氧

释磷,回收部分好氧吸收的磷,这有利于磷资源的可持续利用。比较两种固定化颗粒的厌氧释磷量,可以看出Ca加固球的厌氧释磷量小于Ba-Ca-球释磷量,推测是由于在好氧去除水中磷及厌氧释磷时,Ca加固球凝胶中的 Ca^{2+} 与水中的磷反应,产生磷酸钙沉淀,从而使水溶液中磷浓度较低。而Ba-Ca-球凝胶中 Ca^{2+} 相对较少,磷酸钙沉淀反应不明显,因而表现出更高的厌氧释磷量。

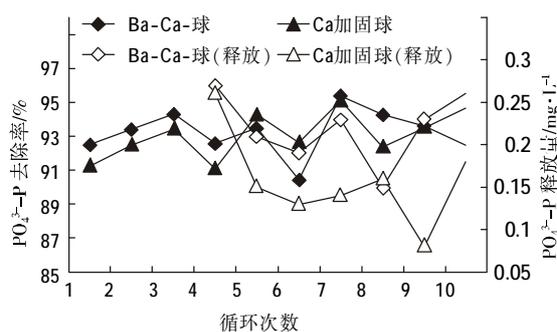


图4 固定化颗粒处理富营养化湖水研究

Figure 4 Bioactivity of immobilized beads vs. time

3 结语

(1) 补充 Ca^{2+} 、添加 Ba^{2+} 均能提高海藻酸钙固定化颗粒的耐久性,且能使固定化颗粒保持良好的理化性能,海藻酸钙凝胶网络中 Ca^{2+} 的流失是造成海藻酸钙凝胶强度下降的主要原因。

(2) 减少包埋生物量也可以增加固定化颗粒的使用寿命,但固定化颗粒的理化性能会随着包埋生物量的减少而降低。

(3) Ba-Ca-球与Ca加固球均能快速有效地去除富营养化湖水中的污染物,且能回收部分吸收的磷。

参考文献:

- [1] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京:科学出版社, 2001.
- [2] Lau P S, Tam N F Y, Wong Y S. Wastewater nutrients (N and P) removal by carrageenan and alginate immobilized *Chlorella vulgaris*[J]. *Environ Tech*, 1997, 18(9): 945-951.
- [3] Mallick N. Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P and metal removal: A review[J]. *Bio Metals*, 2002, 15(4): 377-390.
- [4] Vuilchez C, Garbayo I, Markvicheva E, et al. Studies on the suitability of alginate-entrapped *Chlamydomonas reinhardtii* cells for sustaining nitrate consumption processes[J]. *Bioresour Technol*, 2001, 78(1): 55-61.
- [5] Leenen E J T M, Dos Santos V A P, Katja C F Grolle, et al. Characteristics of and selection criteria for support materials for cell immobilization in wastewater treatment[J]. *Wat Res*, 1996, 30(12): 2985-2996.
- [6] Takeno K, Yamaoka Y, Sasaki K. Treatment of oil-containing sewage wastewater using immobilized photosynthetic bacteria[J]. *World J Microbiol Biotechnol*, 2005, 21(8-9): 1385-1391.
- [7] Patnaik S, Sarkar R, Mitra A. Alginate immobilization of *Spirulina platensis* for wastewater treatment[J]. *Indian J Exp Biol*, 2001, 39(8): 824-826.
- [8] Shukla V B, Kulkarni P R. Calcium and barium-alginate immobilized cells for L-phenylacetylcarbinol production[J]. *J Chem Technol Biotechnol*, 2003, 78(9): 945-951.
- [9] Yoo S I, Choung Y K, Lee B C. Effective bead preparation of coimmobilized methanogenic and methanotrophic bacteria for tetrachloroethene degradation[J]. *Biodegradation*, 2003, 14(5): 347-355.
- [10] An M, Lo K V. Domestic wastewater treatment using immobilized sludge fluidized-bed reactors[J]. *J Environ Sci Health, Part A*, 2001, 36(5): 819-831.
- [11] Chen K C, S C Lee S C, S C Chin S C, et al. Simultaneous carbon-nitrogen removal in wastewater using phosphorylated PVA-immobilized microorganisms[J]. *Enzyme Microb Technol*, 1998, 23(5): 311-320.
- [12] Li H B, Jiang H, Wang C Y, et al. Comparison of two types of alginate microcapsules on stability and biocompatibility in vitro and in vivo [J]. *Biomed Mater*, 2006, 1(1): 42-47.