

文章编号:1674-2869(2008)03-0051-06

固定化生物累托石处理分散生活污水的研究(I)

——固定化生物累托石制备与表征

孙家寿,张 蕾,陈伟亚,王 进,陈茂荣

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:以累托石为载体,根据黏土矿物的特性,制备了 chitosan 改性累托石。将驯化后的活性污泥以包埋的方式,由单因素试验和正交试验得到制备固定化生物累托石最优条件,制成的生物累托石为有一定弹性和韧性的小球,且与累托石粉末的颜色基本一致。通过对固定化生物累托石进行傅立叶变换红外光谱分析表明:固定化后醇羟基已进入累托石层间;X射线粉晶衍射分析表明醇羟基进入累托石层间后将其层间距撑开;扫描电镜结果表明:固定化生物累托石颗粒具有多孔结构,而且内部孔洞比表面孔洞大,这种外密内疏的结构可以有效防止包埋累托石与活性污泥的流失,而且为微生物的生长和物质交换提供了空间和条件。

关键词:固定化;活性污泥;生物累托石;表征

中图分类号:X 703

文献标识码:A

累托石^[1]是一种罕见的规则粘土矿物,其晶体结构是由二八面体云母层与二八面体蒙脱石层规则相间叠置而成,其结构层间孔径在使用不同离子进行离子交换后,可形成 1.5~4 nm 之间的大孔径柱状二维结构,在大范围的酸碱、水热、温度条件下保持稳定性。

陈济美^[2~8]用二甲基十八烷基羧乙基季铵盐,三甲基十八烷基氯化铵制备有机累托石,并对其性质进行了研究;孙冬兰^[4]在常温下合成钛层柱累托石 TiO₂ CLR;黄焱球等人^[5]对累托石制备滑脂进行了初步研究;孙家寿等^[6~9]对累托石进行改性,制备出一系列污水处理产品;陆琦^[10]等用 TiCl₄ 制备钛基柱层累托石;陈漾^[11]采用有机磷化合物对层柱层柱累托石进行了改性研究;宋明全^[12]介绍了累托石在造浆中的应用;陈济美^[13]研究了累托石在特种涂料中的应用。由于累托石的特殊结构和特性,它已成为人们开发和研究的热点。固定化生物技术通过采用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以提高微生物细胞的浓度,使其保持活性并可反复利用^[14]。固定化的方法可分为吸附法和包埋法^[15~16]。化学固定法两大类。固定化生物累托石则是将有机物引入到累托石的层间,并和活性污泥一起经固定化处理后形成比较稳定的多孔凝胶状材料。本课题利用这种多孔凝胶状材料处理生活废水,可以为分散的生活废水处理提供一种新方法。

1 试验材料、试剂、仪器及分析方法

1.1 试验用累托石

试验用累托石由湖北名流累托石科技股份有限公司提供,其化学组成见参考文献^[17]。

1.2 试验用废水和活性污泥

试验用自配红色水溶液;试验所用模拟生活废水的配方见参考文献^[18],使用前实测其 COD 值;生活废水取自武汉工程大学学生食堂旁下水道废水(COD 为 500~1 000 mg/L,氨氮 200 mg/L 左右,pH 约 6.3);9 号宿舍楼下水道废水(COD 为 200~400 mg/L,氨氮 20~40 mg/L 左右,pH 约 6.7)。活性污泥取自武汉沙湖污水处理厂二沉池前。驯化 7 天。最终污泥液的 MLSS 为 2.0 g/L 左右。

1.3 试验用仪器和试剂

试验用仪器有:60-SXB 傅立叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司),ASAP2010M 型比表面积测定仪(美国 Micromeritics 公司),XD 5A 型 X 射线粉末衍射仪(日本公司),JSM 5510LV 型电子扫描显微镜(日本电子)等及实验室常用离心机、循环水式真空泵、分光光度计、六联电动搅拌机、电子天平、直流稳压电源、玻璃仪器和市售常用试剂。

1.4 分析测试方法

色度去除率的测定在特征波长(490~500 nm)处测量吸光度值;化学需氧量的测定采用标准重

收稿日期:2007-11-13

基金项目:湖北省科技厅国际重点合作项目(2005CA008)

作者简介:孙家寿(1946-),男,侗族,湖南通道人,教授,研究方向:环境材料的研制与应用。

铬酸钾法;氮氮的测定方法见文献^[19]。

2 固定化生物累托石的制备

2.1 固定化试剂的选择和固定化生物累托石的制备流程

本试验拟用包埋法制备生物累托石,并选择了3种包埋剂进行了初步的试验,分别为:琼脂、海藻酸钠和聚乙烯醇;污泥取自沙湖污水处理厂,以模拟生活废水驯化15 d;累托石为原土,未经改性,由聚乙烯醇(PVA)制成的凝胶小球通常表面有一层较薄的均匀球壳,结构为外密内疏,内部呈蜂窝状,有大量孔洞,可以包埋许多微生物。

由海藻酸钠(CA)凝胶成型可形成交联的网状结构,但当存在高浓度的 K^+ 、 Mg^{2+} 、磷酸盐以及其他单价金属离子时,海藻酸钠凝胶的结构会受到破坏^[20]。研究发现^[21],将PVA和海藻酸钠混合作为包埋材料,即保留原PVA的优点,又克服其不足。根据对包埋剂进行选择的研究,试验拟结合聚乙烯醇和海藻酸钠的优点联合固定生物累托石,使之成为一种既具有大比表面积和孔径,又有利于微生物附着生长的黏土矿物环境材料。固定化生物累托石的制备流程如图1所示。

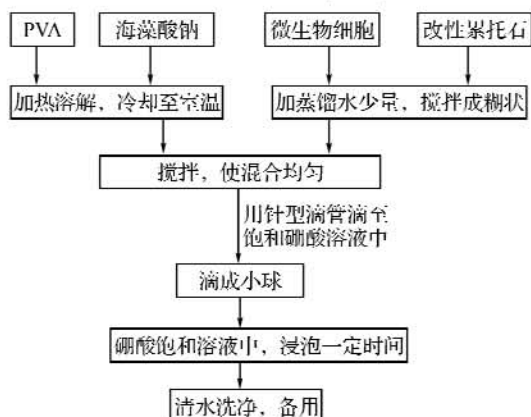


图1 固定化生物累托石制备方法

Fig. 1 The process of preparing the immobilized biological rectorite

2.2 聚乙烯醇(PVA)用量对吸附性能的影响

为了考察包埋固定化载体PVA用量对于固定化累托石吸附效果的影响,改变PVA的用量(8.0 g、9 g、10.0 g、11 g)制备一系列的固定化累托石,取2 g固定化累托石与20 mL红色水溶液置于锥形瓶中,进行振荡吸附试验,分别经过20 min、40 min、60 min、80 min振荡后取样,测定红色水溶液的吸光度,并计算色度去除率。根据固定化小球的成型效果及其吸附效果选择最佳条件。试验结果如图2所示。由图2可见,固定化累托石的吸附时间在80 min时,吸附已基本趋于平

衡。综合考虑固定化累托石的成型效果、吸附效果、经济因素,故选取PVA的用量为9%。

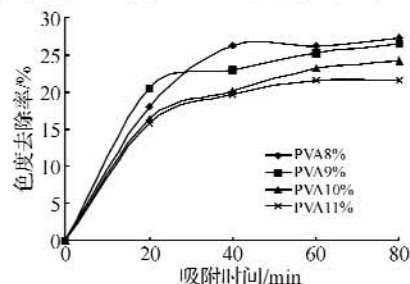


图2 PVA用量对成型累托石吸附性能的影响

Fig. 2 The influence of the optimal amount of PVA

2.3 海藻酸钠用量对吸附性能的影响

以质量分数9%PVA制备的固定化小球有较好的强度和硬度,但因酯化反应进行缓慢仍有拖尾现象,故在PVA溶液中添加适量海藻酸钠(质量分数依次为0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、1.0%);同时在饱和硼酸中加入适量 $CaCl_2$,使之成为饱和 H_3BO_3 5% $CaCl_2$ 溶液。

通过改变海藻酸钠的量制备一系列的固定化累托石,按2.2进行振荡吸附试验,并计算色度去除率。试验结果如图3所示。

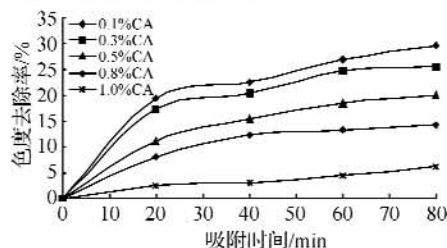


图3 CA用量对成型累托石吸附性能的影响

Fig. 3 Effect of CA gels dosage on the rectorite

由图3得,当海藻酸钠质量分数取0.1%时,有最佳的处理效果;而当海藻酸钠质量分数大于0.3%时,固定化颗粒才有较好的成型效果,且不连结,不拖尾。经综合考虑,海藻酸钠用量取0.3%为最佳用量。

2.4 改性累托石吸附性能的影响

2.4.1 改性剂对改性累托石吸附性能的影响

参照马勇等^[22]试验,本试验拟采用一种具有良好吸附效果和生物适应性的吸附材料,以四因素三水平的正交试验制备壳聚糖改性累托石,确定最佳条件,以色度去除率为指标衡量其性能。各因素对色度去除率的影响大小顺序为:壳聚糖与累托石的比例>壳聚糖的浓度>干燥时间>微波炉功率。CTMAB改性累托石的制备:各因素对色度去除率的影响大小顺序为:交联反应时间>CTMAB的用量>累托石悬浮液浓度>pH值。

比较累托石、壳聚糖改性累托石、CTMAB 改性累托石、活性炭 4 种吸附材料的区别,同时做空白试验,以证明改性累托石吸附效果的显著性。试验结果图 4 所示,按吸附效果依次为:CTMAB 改性累托石>活性炭>壳聚糖改性累托石>原土>空白。CTMAB 改性累托石吸附效率可达 87.32%,活性炭的吸附效率 78.23%,次之的壳聚糖改性累托石为 62.01%。试验可见,CTMAB 改性累托石吸附性能最好,但改性成本较高,相比较而言壳聚糖改性累托石的价格较低,综合考虑吸附性能和经济性,我们选择壳聚糖改性累托石为包埋生物载体。

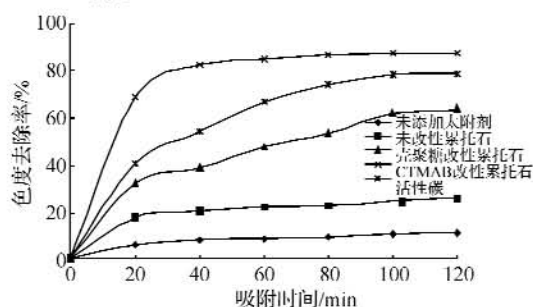


图 4 包埋物质种类对于吸附效果的影响图

Fig. 4 the influence of the kind of becnl cmbded material

2.4.2 改性累托石用量对吸附性能的影响

取壳聚糖改性累托石与 PVA 的比例为 0.8:1, 1:1, 1.2:1, 1.5:1, 通过测定红色水溶液经固定化小球吸附后的吸光度并计算色度去除率选择最佳条件。试验结果图 5 所示。

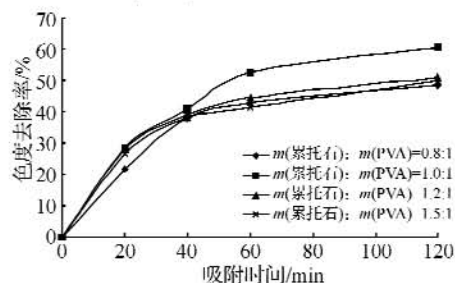


图 5 累托石用量对成型累托石吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of rectorite dosage on the rectorite adsorption performance

试验发现当累托石比 PVA 达到 1.5:1 时,有较明显的粉末状累托石析出,而当累托石:PVA 小于 1.5:1 时,则没有出现细小颗粒,由此可见累托石的量与成型剂之间应有一个合适的比例,超出该比例时累托石不能被完全固定化。因此选定累托石与 PVA 的比为 1:1 为最佳的累托石用量。

2.4.3 硼酸中浸泡时间对吸附性能的影响

在硼酸中浸泡试验时间分别取时间为 8, 16, 24, 32 h, 试验结果图 6 所示。由图 6 可知,经 24 h 的硼酸浸泡效果最好,小球由软逐渐变硬,有较好

的成型效果和硬度。

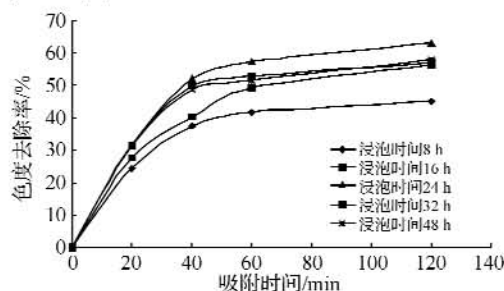


图 6 硼酸中浸泡时间对吸附性能的影响

Fig. 6 Effect of adsorption performance by different soak time

2.4.4 活性污泥用量对吸附性能的影响

改变经培养和驯化后的活性污泥与 PVA 的质量比(0.5:1, 0.8:1, 1.0:1, 1.2:1, 1.5:1,)制备固定化生物累托石,试验结果如图 7 所示。

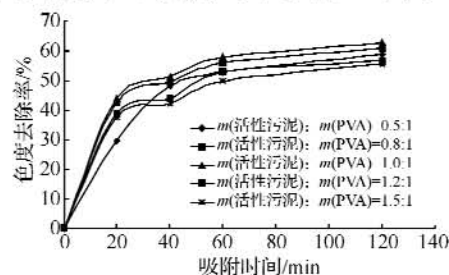


图 7 活性污泥用量对吸附性能的影响

Fig. 7 Effect of adsorption performance by properties of activated sludge

由图 7 可知,当活性污泥比 PVA=1.0:1 时,色度的去除率最高,随着污泥浓度的增加,去除率却下降。这与其他学者的研究结论一致^[23]。因此,该因素的最佳水平为活性污泥比 PVA=1.0:1。

3 固定化累托石的表征

3.1 傅立叶变换红外光谱分析(FTIR)

为研究壳聚糖改性前后累托石的结构变化,我们对壳聚糖改性累托石、固定化生物累托石进行了红外光谱分析。采用美国尼高力公司 60-SXB 傅立叶变换红外光谱仪测定,样品用 KBr 压片法制备,样品/KBr 的质量比为 1:10。所得谱图如图 8(a)所示。与累托石原土的红外光谱数据比较,壳聚糖改性累托石的红外吸收谱特征与原土相似,这表明反应只在层间域内进行,而累托石的硅酸盐骨架基本未变。固定化生物累托石在测试前经过脱水,研磨等预处理,红外谱图图 8(b)显示,表明壳聚糖改性累托石经固定化后未引起累托石结构的改变。固定化生物累托石的红外谱图显示 Al—OH 对称伸缩振动的吸收谱峰位置有微移且进一步增强,层间吸附水的伸缩振动与弯曲振动峰的位置亦有微移,表明壳聚糖改性累托石经固

定化后累托石的结构羟基有较强改变. 固定化生物累托石的红外谱图还多出了 $2\,918\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,848\text{ cm}^{-1}$ 两个峰, 表明壳聚糖改性累托石经固定化后聚乙烯醇中 CH_2 进入累托石的层间.

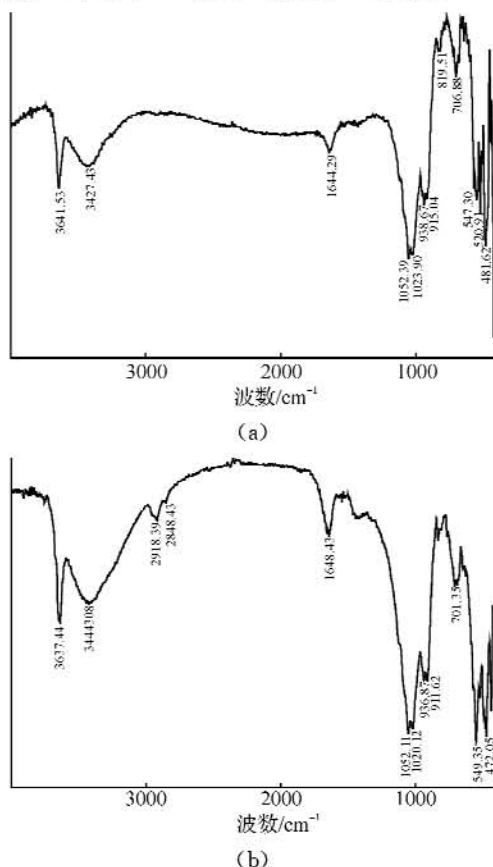


图 8 固定化累托石红外光谱图

Fig. 8 IR of immobilized rectorite

3.2 比表面积的测定

本试验中累托石的比表面积用美国 Micromeritics 公司 ASAP2010M 型比表面积测定仪, 以 He 气为载体, 低温 (77 K) 氮气吸附法测定. 根据 BET 方程式计算累托石的比表面积. 结果为累托石原土: $8.492\,0\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; 壳聚糖改性累托石为: $9.472\,0\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 固定化生物累托石 $12.594\,5\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

3.3 X 射线粉晶衍射(XRD)分析

试样制成可用于 X 射线分析的定向片. 对累托石材料定向片采用 XD-5A 型 X 射线粉末衍射仪(日本 公司)进行 X 射线分析, 得到定向 X 射线衍射图谱(图 9), 衍射图谱的横坐标为 2θ 的范围, 纵坐标对应的是结晶度 Intensity, 由布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可以根据 θ 值获得该层柱粘土材料的层间距值 d . 由累托石原土的 X 衍射花样可看出 $\theta=17.61$ 时, 壳聚糖改性累托石的峰高降低, 而固定化累托石则此峰消失, 说明经固定化后此层间结构受到破坏, 可能被堵塞, 在其他峰时, 固定化

累托石 θ 角均比累托石的略小, 由 $2d\sin\theta=n\lambda$, $\lambda=1.540\,6\text{ nm}$, θ 越小说明层间距值 d 越大, 可见固定化后累托石的层间距增大, 但有极少数层间孔道可能堵塞.

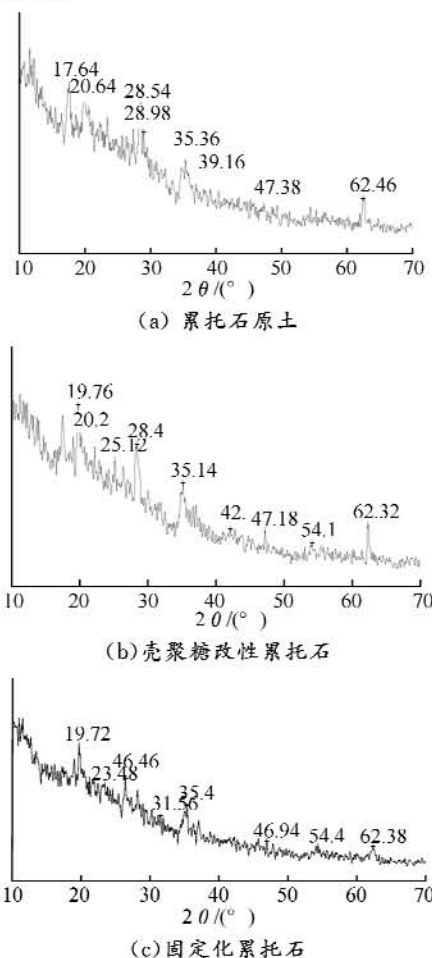


图 9 累托石 X 衍射图谱

Fig. 9 XRD patterns of rectorite

3.4 固定化生物累托石颗粒的结构

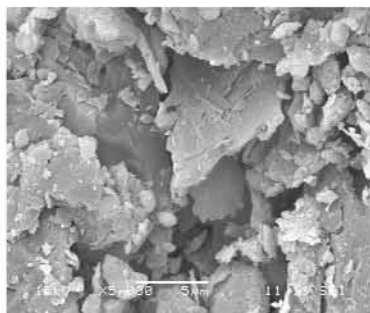
本试验采用日本电子 JSM-5510LV 型电子扫描显微镜对曝气 3 个月后的颗粒进行观察, 固定化累托石在测试前经过脱水, 研磨等预处理. 其表面和剖面结构分别见图 10. 由图 10 可以看出: 固定化生物累托石颗粒具有多孔结构, 而且内部孔隙比表面孔隙大. 这种外密内疏的结构可以有效防止包埋累托石和活性污泥的流失, 还可为微生物的生长和物质交换提供了空间和条件, 电镜结果可以进一步说明, 以 PVA 为骨架的混合载体是较为理想的包埋材料. 经复苏后的固定化生物累托石含水约 75%, 活性污泥 7% 左右, PVA 为 9%, 累托石为 9%, 呈和累托石原土一致的灰白色, 粒径在 3~4 mm 之间, 表面光滑, 柔软有弹性, 密度大于水, 如图 11 所示.

综上所述, 以 PVA 为骨架, 以壳聚糖改性累托石为吸附剂, 添加少量海藻酸钠(CA)的制备的

固定化生物累托石具备了废水处理中理想包埋载体的条件,如制备容易、强度高、价格低廉等。



(a)表面



(b)剖面

图10 固定化累托石扫描电镜图

Fig. 10 Scanning electron microscope photograph of immobilized rectorite

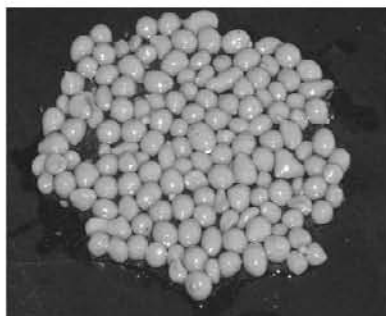


图11 固定化生物累托石制成品

Fig. 11 Immobilized biological rectorite manufacture

4 结 语

a. 通过对性能和成本的比较选择用壳聚糖改性累托石为吸附剂,制备方法和条件为:用5%的醋酸溶液缓慢溶解脱乙酰度为85%的壳聚糖,配制成1%的壳聚糖溶液,用50~60 mL此溶液将50 g累托石调成糊状,使之充分浸润,将此糊状物置于微波炉中,以中高火(功率480 W)加热干燥,研细,过100目筛,即得壳聚糖改性累托石。

b. 由正交试验和单因素试验得到制备固定化生物累托石最优条件为:PVA质量分数为9%时,海藻酸钠质量分数为0.4%,壳聚糖改性累托石用量与PVA之比为1:1,固定化小球在饱和硼酸中的浸泡时间为24 h,包埋的活性污泥与PVA之比

为0.8:1,该固定化生物累托石对色度的去除率在60%以上。制成的小球为灰白色,与累托石粉末的颜色一致,有一定弹性和韧性的小球,在硼酸中,浸泡时间越长越硬,浸泡在蒸馏水中会回软,直径与所用滴管口径的大小有一定关系,大约为2~3 mm。

c. 制备的固定化生物累托石含水约75%,活性污泥占7%,PVA为9%,累托石为9%。此时固定化小球制备容易,无拖尾,形状好,弹性好,色度去除率达到63.72%。

d. 通过对壳聚糖改性累托石和固定化累托石进行傅立叶变换红外光谱分析,表明固定化后聚乙烯醇已进入累托石层间,X射线粉晶衍射分析表明聚乙烯醇进入累托石层间后将其层间距撑开,扫描电镜结果表明固定化生物累托石颗粒具有多孔结构,而且内部孔洞比表面孔洞大,这种外密内疏的结构可以有效防止包埋累托石和活性污泥的流失,还可为微生物的生长和物质交换提供了空间和条件,扫描电镜结果还进一步说明,以PVA为骨架的混合载体是较为理想的包埋材料。

参考文献:

- [1] 江涛,刘源骏.累托石[M].湖北科学技术出版社,1989:40-49.
- [2] 陈济美.有机累托石的合成与特性研究[J].矿物学报,1991,(3):86-91.
- [3] 陈济美.有机累托石的制备及其应用研究[J].化学世界,1999,(6):291-293.
- [4] 孙冬兰.累托石的钛层柱合成[J].离子交换与吸附,1996,12(6):542-550.
- [5] 黄焱球,高广立,邢作云.累托石制备润滑脂的初步研究[J].矿物岩石,1993,(3):88-91.
- [6] 孙家寿,张泽强,刘羽,等.累托石层孔材料处理含铬废水的研究[J].岩石矿物学杂志,2001,(4):555-558.
- [7] 孙家寿,石晓霞,张立娟.累托石层孔材料处理制药废水研究[J].非金属矿,2004,27(3):40-42.
- [8] 孙家寿,张泽强,沈静,等.累托石层孔材料在废水处理中的应用研究(Ⅲ) 含硝基苯废水处理[J].武汉化工学院学报,2004,25(1):43-45.
- [9] 孙家寿,鲍世聪,李春领,等.层柱累托石处理含氟废水研究[J].非金属矿,2001,(1):34-37.
- [10] 陆琦,汤中道,雷新荣,等.钛基柱撑累托石矿物材料的研究[J].矿物学报,2001,(3):27-33.
- [11] 陈漾.磷改性层柱层柱累托石催化剂的积碳性能[J].华东理工大学学报,1994,(4):123-125.
- [12] 宋明全.一种新型造浆材料——累托石粘土[J].西部探矿工程,1995,(7):22-23.

- [13] 陈济美. 有机累托石在特种涂料中的应用[J]. 材料保护, 1998, (9): 27.
- [14] 王洪作, 刘世勇. 酶和细胞的固定化[J]. 化学通报, 1997, (2): 22-27.
- [15] 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: 60-64.
- [16] 刘 钧, 周 力. 固定化微生物技术在废水处理中的应用分析[J]. 净水技术, 1998, (1): 35-39.
- [17] 孙家寿, 张泽强, 刘 羽, 等. CTMAB 交联累托石吸附苯胺废水的研究[J]. 离子交换吸附, 2002, 18(3): 229-232.
- [18] 程树培. 环境生物技术试验指南[M]. 南京: 南京大学出版社, 1995: 18.
- [19] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测(第三版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 383-384.
- [20] 吴 定, 温吉华, 程绪铎, 等. 固定化酵母菌和醋酸杆菌发酵食醋工艺研究[J]. 中国酿造, 2005, (1): 20-22.
- [21] 黄 霞, 俞毓馨, 王 蕾. 固定化细胞技术在废水处理中的应用[J]. 环境科学, 1993, 14(1): 41-48.
- [22] 马 勇, 王思德, 邵 红. 膨润土负载壳聚糖的脱色作用[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(1): 13-14.
- [23] 吴晓磊, 俞毓馨. 好氧及厌氧固定化微生物处理能力的比较研究[J]. 环境科学, 1994, 15(4): 50-52.

Study on treating dispersing estate sewage by immobilized pillared clay mineral materials:

The method and preparating of embedding by PVA used for immobilized rectorite and microbiologe, prepared the immobilized biological rectorite material

SUN Jia-shou, ZHANG Lei, CHEN Wei-ya, WANG Jin, CHEN Mu-rong

(School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: According to the characteristics of clay minerals, based on the performance and the cost, the chitosan-pillared rectorite environment material was prepared on the basis of summing up the research results. Based on single factor experiment and orthogonal experiment, the optimal conditions on preparation immobilized biological rectorites could be sure. The results of FT-IR spectrum(FTIR), X-ray diffraction(XRD) showed: the interlayer high of immobilized rectorite has increased, and had higher thermal stability and more hydroxyl than before. The results of scanning electron microscopy showed: the immobilized biological rectorites particles have porous structure, and the surface area of internal is bigger than that of pore. This structure can be effective in preventing the loss of rectorite and activated sludge, and provide the space and condition for the growth of microorganisms and material exchange.

Key words: immobilized; activated sludge; biological rectorite; preparation

本文编辑: 萧 宁