

PVF 悬浮填料的制备及其污水处理效果的研究

刘宇航¹ 陆晓中^{2*} 赵明² 胡翔³ 孙晓民²

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 北京石油化工学院材料与化工学院, 北京 102617;

3. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 制备了一种新型的高分子多孔载体——活性泡沫填料,它是聚乙烯醇和甲醛的缩聚物(PVF)。其比表面积大、密度接近于水,具有良好的亲生物特性,可作为悬浮填料在移动床工艺中为微生物提供附着生长的载体。研究表明,在复合式生物反应器中加入不同活性炭质量分数的两种活性 PVF 泡沫填料处理模拟生活污水,其 COD 的去除率在 95% 以上,氨氮的去除率为 80% 左右。在相同的工艺条件下活性炭质量分数为 8% 的 PVF 填料 COD 的去除效果和反硝化效果更为理想。当两填料体系中 COD 与 NH_4^+-N 的质量浓度比为 20 时,两系统的同时硝化反硝化(SND)效果均为最理想。

关键词: 悬浮填料移动床工艺;多孔载体;PVF 泡沫填料;同时硝化反硝化反应

中图分类号: TQ328.9

引 言

悬浮填料移动床工艺(MBBR)的核心部分是在曝气池中投加密度接近水的悬浮填料作为微生物附着生长的载体^[1-2],因此,研制开发作为微生物赖以栖息的新型填料成为微生物法处理废水的关键技术之一。目前,国内常用的填料有蜂窝填料、软性填料、半软性填料及复合填料等固定型填料。但这些填料在使用中常会遇到堵塞、结团、布气布水不均匀等问题,影响了生物处理效果^[3-5];且上述填料均需安装在辅助支架上,造成填料安装、更换等诸多不便,使工程投资和运行管理费用相对提高。

针对上述填料的不足,本文研制开发了一种新型悬浮泡沫填料。它是聚乙烯醇(PVA)和甲醛的缩聚物(PVF)。由于添加有适量的活性炭,使其具有更好的亲生物性和化学稳定性,且载体表面粗糙、比表面积大、孔径分布合理、密度低,生产成本也比较低廉,具有较好的应用前景。

1 PVF 泡沫填料的制备

1.1 试验药品

聚乙烯醇,1788,杜邦化学;乙二醇,分析纯,天

津大港化工三厂;硫酸,95%,分析纯;活性炭,工业品;甲醛,37%,分析纯,山东海化集团。

1.2 制备技术

本实验采用机械搅拌发泡法制备 PVF 泡沫载体,其制备过程如下。

1.2.1 发泡组分的配制 在 100 mL 的聚乙烯醇水溶液(质量分数为 10%)中,混合加入乙二醇 10 mL,淀粉 1 g,硫酸 20 mL,以及质量分别为 0, 3.5, 10, 12 和 15 g 的活性炭。

1.2.2 发泡工艺 将配置好的聚乙烯醇发泡组分液在 60℃ 下搅拌均匀,缓慢加入 10 mL 的甲醛,同时迅速提高搅拌速度,控制发泡时间为 10 min。

1.2.3 浇注成型 将膨胀的泡沫液体浇注入模具型腔内,在 65℃ 烘箱中反应 10 h 左右,即生成一种不溶性的泡沫塑料。再经洗净处理并切割成适当尺寸的小块,即得成品。

1.3 载体的选择

作为生物流化床污水处理的填料,球形是最理想的形状,但为方便生产,一般将 PVF 制备成边长为 10 mm 的立方体形,使其接近于球形。此外,填料应具备较大空隙率和一定的强度,以满足附着生物量增大的要求,防止填料在水力冲刷下破碎,延长使用寿命,从而降低工程运行管理成本。

本实验制备了不同活性炭含量的五种填料。性能参数如表 1 所示(空隙率的测定参照 ASTM D792 测试标准)。

收稿日期: 2005-04-08

第一作者: 女, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: luxiaozhong@bjpt.edu.cn

表 1 结果显示,当添加适量活性炭时,填料的空隙率可以增大到 60%。这是活性炭在发泡组分液中起到成核剂作用的结果。由于发泡组分液不能完全浸润活性炭表面,使得小间隙形成泡孔核的位置,泡孔核位置不断接受从液体中扩散出来的气体,形成适宜的泡孔结构。但继续增加活性炭的含量时,发泡组分液的粘度增大,阻碍气泡的增长,降低了填料的空隙率和强度,当活性炭的质量分数为 3% 和 8% 时,制备的 PVF 填料最为理想。因此,选择 2[#] 和 3[#] 填料进行挂膜性能试验,从而确定更为适宜的活性炭含量。

表 1 PVF 泡沫填料的性能参数

Table 1 Performances of the PVF foam carriers

填料编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
活性炭质量分数/%	0	3	8	10	12
表观密度/(g/cm ³)	0.82	0.8	0.85	0.88	0.9
空隙率/%	50	60	60	50	30

2 填料挂膜性能试验

2.1 实验装置

试验反应器由有机玻璃筒制成,直径 10 cm,高度 50 cm,有效容积为 4.5 L,接种污泥取自活性污泥工艺城市污水处理厂二沉池回流污泥。试验装置如图 1 所示。本实验采用两个相同的试验装置,分别投放等量的 2[#] 填料和 3[#] 填料进行对比试验。

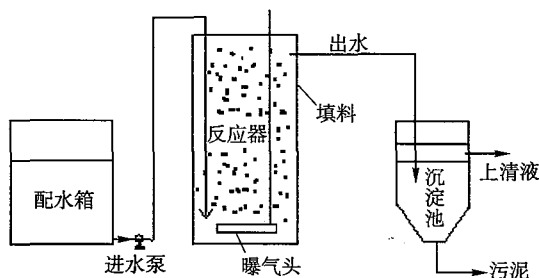


图 1 试验装置示意图

Fig.1 Schematic of experiment setup

2.2 模拟生活污水的配制

用自来水加葡萄糖、氯化铵、磷酸二氢钾、硫酸镁、碳酸氢钠、氯化钙、硫酸锰、氯化铁等来模拟生活污水水质。进水中 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的质量浓度分别在 400~900 mg/L 和 15~50 mg/L 之间。

2.3 分析方法^[6]

氨氮测定,水杨酸-次氯酸盐光度法;亚硝酸盐

测定,N-(1-萘基)-乙二胺光度法;硝酸盐测定,紫外分光光度法;COD 测定,快速 COD 仪法。

2.4 生物膜的培养

向反应器内投加占反应器有效容积 30% 的填料(即载体填充率为 30%),作为生物膜附着的载体。按 3.5 g/L 污泥浓度(MLSS)的量投加接种污泥,开始曝气,溶解氧(DO)的质量浓度为 2.0 mg/L,使反应器内的固相呈流化状态。试验采用连续进水的方式,控制温度在 20℃ 左右,停留时间为 5 h。最初两天用葡萄糖为碳源、氯化铵为氮源、 KH_2PO_4 为磷源,按照质量比 $m_{\text{COD}}:m_{\text{N}}:m_{\text{P}}=100:5:1$ 配制 COD 约为 1000 mg/L 的营养液,并加入一定量的 NaHCO_3 作为缓冲剂调节水中的 pH 值,对反应器内接种微生物进行培养,试验温度为室温。从第三天开始,按每三天增加 10% 的比例加入配置好的模拟废水,并相应减少葡萄糖的用量,控制 COD 在 450 mg/L 左右条件下运行。从试验开始,经过 1 个月的连续运行,反应器各项运行参数基本趋于稳定,至此认为填料挂膜成功。

3 结果与讨论

3.1 两种填料对 COD 的去除效果对比

系统进出水的 COD 浓度变化及去除效率见图 2。从图 2 可以看出,含有不同活性炭含量的两种填

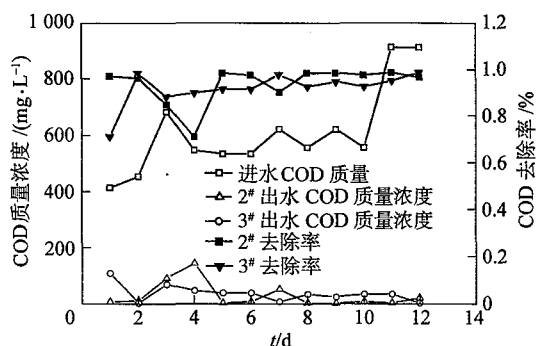


图 2 两种填料对 COD 的去除效果对比

Fig.2 COD changed with time treated by two kinds of mediums

料对 COD 均有较高的降解能力,去除率基本在 80% 以上,后期稳定阶段 COD 去除率均在 95% 以上。从两种填料的去除效果来看,活性炭含量高的 3[#] 填料其去除效率相对更稳定些。这可能是由于填料中活性炭含量较高时,载体更有利于微生物的吸附,生物膜的形成更为容易,系统中附着相生物量相对也就更稳定些,其 COD 的去除率也更为稳定。

3.2 两种填料硝化和反硝化作用的对比

图 3 为进、出水氨氮浓度(10~50 mg/L)的变化曲线。可以看出,当进水氨氮质量浓度在 10~30

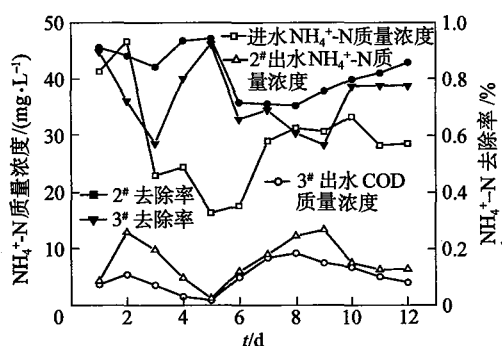


图 3 两种填料 NH_4^+-N 浓度变化曲线

Fig.3 NH_4^+-N concentration changed with time treated by two kinds of mediums

mg/L 时,两体系在相同的 DO 和 MLSS 下,2[#] 填料氨氮的去除率在 85% 左右,而 3[#] 填料相对低一些,为 78% 左右。其原因可能是由于填料活性炭含量的差异会使生物膜上硝酸菌、亚硝酸菌吸附的程度不同,因此对游离氨的适应性不同,受到的抑制程度也相应产生差异。虽然 3[#] 填料氨氮去除率比 2[#] 填料略低,但其反硝化的效果更为理想,硝化反应和反硝化反应在同一个反应器中发生的平衡速率,更加

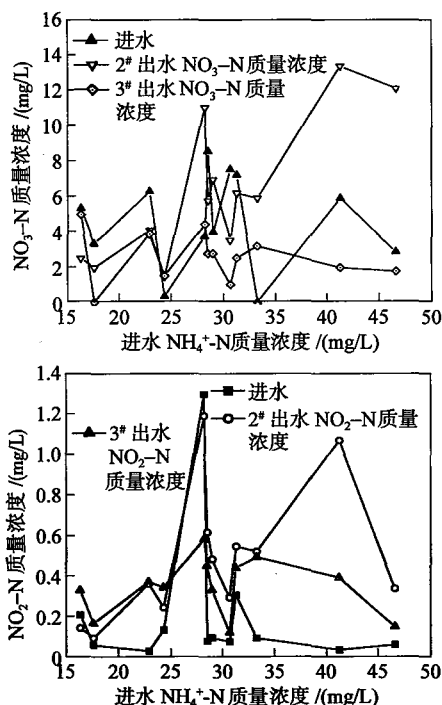


图 4 两种填料 NO_3-N 、 NO_2-N 浓度变化曲线

Fig.4 NO_3-N and NO_2-N concentration changed with NH_4^+-N treated by two kinds of mediums

适合同时硝化反硝化(SND)的发生,因此 3[#] 填料是一种更为理想的新型悬浮填料。

图 4 为进、出水硝态氮和亚硝氮浓度随进水氨氮浓度增加的变化曲线。当进水氨氮浓度超过 30 mg/L 后,硝酸氮和亚硝氮出水浓度呈上升趋势。

有资料表明^[7-9],游离氨对硝酸菌的抑制浓度为 0.1~1.0 mg/L,对亚硝酸菌的抑制浓度为 10~150 mg/L。当游离氨浓度超过两类菌群的抑制浓度时,则整个硝化过程都受到抑制,但硝酸菌受抑制的程度更大一些。因此,亚硝氮出水的浓度比硝氮明显偏高。3[#] 填料比 2[#] 填料的硝氮和亚硝氮的出水浓度均偏高,说明 3[#] 填料的反硝化效果更理想。

3.3 两种填料适宜 $\rho_{\text{C/N}}$ 的选择

COD 与 NH_4^+-N 的质量浓度比 $\rho_{\text{C/N}}$ 对微生物的生长及有机污染物的降解有着重要的影响^[10],表 3 为本实验中不同 $\rho_{\text{C/N}}$ 对复合式反应器的生物处理性能的影响。长期以来,人们一般认为生物体利用基质的最佳质量比为 ($m_{\text{COD}}:m_{\text{N}}:m_{\text{P}}=100:5:1$),但对同时硝化反硝化(SND)这类比较复杂的微生物体系却仍需进一步探讨。本实验中,两填料在三种 $\rho_{\text{C/N}}$ 下 COD 的去除效率均很好,但体系 $\rho_{\text{C/N}}$ 为 20 时,COD 的去除率最高,氨氮去除率比 $\rho_{\text{C/N}}$ 为 10 时有下降的趋势,因为增高的 COD 浓度会使得生物的同化作用在脱除氨氮过程中占主导作用,从而抑制硝化过程的进行,导致氨氮降解减缓,但此时体系的反硝化效果却较为理想。当体系的 $\rho_{\text{C/N}}$ 升高到 30 时,COD 和氨氮的去除效率没有显著的变化,但是反硝化效果大大降低,因此两填料适宜的 $\rho_{\text{C/N}}$ 均为 20。

3.4 PVF 填料应用性能比较

目前,对于新型悬浮填料开发已经引起众多学者的关注。表 3 为几种填料应用性能的比较。

表 3 中的聚氨酯填料为中国专利 CN1478891A 通过活性炭添加聚氨酯泡沫发泡成型制备而成^[11],无纺布填料是金东霞以非织造布为原材料制备而成^[5]。结果显示,在相同的实验条件下,几种填料的 COD 和氨氮的出水水质均低于《排入地表水体及其汇水范围的水污染物排放标准》中新建单位二级排放标准(COD、氨氮排放标准分别为 60 及 15 mg/L),但两种 PVF 填料的去除效果均有明显的提高,而且其制备工艺简单可行,载体表面粗糙,孔径分布合理,密度低,生产成本也比较低廉,为一种比较理想新型悬浮填料。

表 2 不同 $\rho_{C/N}$ 条件下的试验结果
Table 2 Test results under different C/N value conditions

载体类型	2 [#]			3 [#]		
	$\rho_{C/N}=10$	20	30	10	20	30
进水 COD 质量浓度/(mg/L)	433.29	569.43	687.91	433.29	569.43	687.91
出水 COD 质量浓度(mg/L)	9.40	2.78	21.91	55.76	32.21	35.89
COD 去除率/%	98	99	97	87	94	94
进水 NH_4^+-N 质量浓度/(mg/L)	43.95	26.12	24.51	43.95	26.12	24.51
出水 NH_4^+-N 质量浓度/(mg/L)	4.60	5.88	4.24	8.64	8.94	6.23
NH_4^+-N 去除率/%	90	80	83	80	70	75
进水 $NO_2^- -N$ 质量浓度/(mg/L)	0.05	0.19	0.29	0.05	0.19	0.29
出水 $NO_2^- -N$ 质量浓度/(mg/L)	0.70	0.33	0.49	0.27	0.30	0.40
进水 $NO_3^- -N$ 质量浓度/(mg/L)	4.35	6.65	4.52	4.35	6.65	4.52
出水 $NO_3^- -N$ 质量浓度/(mg/L)	15.72	4.04	5.18	1.84	2.80	3.18

表 3 填料去除效果的比较
Table 3 Comparison of removal effects for different kinds of carriers

载体类型	聚氨酯 填料	无纺布 填料	2 [#] PVF 填料	3 [#] PVF 填料
载体填充率/%	30	29	30	30
水力停留时间/h	4~6	6	5	5
进水 COD 质量浓度/(mg/L)	548	318	554	554
出水 COD 质量浓度(mg/L)	62	35	34	7
COD 去除率/%	88.7	88.9	93.9	98.7
进水 NH_4^+-N 质量浓度/(mg/L)	28	45	28	28
出水 NH_4^+-N 质量浓度/(mg/L)	8	15	4	6
NH_4^+-N 去除率/%	71.4	66.7	85.7	78.6

3.5 两种填料的性能对比

目前新型填料的一个研发方向就是在填料内部制造不同的功能区,适于不同要求的厌氧、好氧微生物生长,从而在同一个反应器中实现同时硝化反硝化(SND),达到节省缺氧池的建筑面积,降低工程投资成本的目的。从本文上述讨论的结果中可以看出,活性炭含量高的 3[#] 填料硝化能力比 2[#] 略有降低,但有机物去除率升高,反硝化效果也更理想,因此其同时硝化反硝化效果更好。所以,活性炭质量分数为 8% 的 PVF 泡沫填料是更为理想的新型悬浮填料。

在微生物固定化技术中,各种载体可再生、可回收能力的研究鲜见报道。悬浮填料在曝气池中受到气流、水流的冲刷,载体吸附老化的生物膜能自动脱

落,从而保证了膜的活性,因此填料的使用寿命主要由其材质所决定,杨金林所使用的 PE 生物接触材料的使用寿命在 20 年以上^[12],本文所制备的 PVF 填料的使用寿命还需进一步试验的验证。同时,也可考虑在污水处理后将 PVF 作为其他塑料橡胶制品的填料,既降低了其他制品的成本,又可对载体进行二次利用,从而更具用环保的意义。

4 结论

- 1) 2[#] 和 3[#] 填料对有机物具用良好的降解力,挂膜稳定后 COD 的去除率均在 95% 以上,3[#] 填料的 COD 去除率更高。
- 2) 2[#] 填料氨氮的去除率为 80%,3[#] 填料为 78%,硝化效果比 2[#] 填料略低,但其反硝化效果更为理想。
- 3) 两填料体系采用 $\rho_{C/N}$ 为 20 时,系统的同时硝化反硝化效果最为理想。
- 4) 新型 PVF 填料的污水处理效果比目前已研制开发的聚氨酯和无纺布填料的去除效果更好,3[#] 填料的同时硝化和反硝化效果最为理想,因此,PVF 适宜的活性炭质量分数为 8%。

参 考 文 献

[1] Wang Jianlong. Wastewater treatment by a hybrid biological reactor (HBR): effect of loading rates[J]. Process Biochemistry, 2000, 36: 297-303.
[2] 张景丽,幸福堂. 移动床生物膜工艺特点、研究现状及发展[J]. 工业安全与环保,2003,29(4):13-15.

- [3] 蒋战洪. 污水处理用填料的种类、性能和发展趋势[J]. 环境污染与防治, 1994, 16(4): 13-16.
- [4] 刘翔, 高廷耀. 生物接触氧化法处理污水的一种新型填料——悬浮填料[J]. 重庆环境科学, 1999, 21(2): 42-44.
- [5] 金冬霞, 田刚, 施汉昌. 悬浮填料的选取及其性能试验研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(3): 333-337.
- [6] 魏复盛. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002, 258-284.
- [7] 王志盈, 刘超翔, 彭党聪, 等. 高氨浓度下生物流化床内亚硝化过程的选择特性研究[J]. 西安建筑科技大学学报, 2000, 32(1): 1-4.
- [8] Mari Yanagida. Microbial population distribution in porous carrier in fluidized-bed bioreactor for simultaneous removal of carbonaceous and nitrogenous compounds: numerical simulation based on experimental distributions [C]. // Beijing: Asia-Pacific Biochemical Engineering Conference, 1997, 1085-1088.
- [9] Yi Fan. Simultaneous nitrification and denitrification in a bubble column with porous carrier particles [C]. // Beijing: Proceedings of CUCHE-3, 2000, 8-12.
- [10] Xing Xinhui. Effect of C/N values on microbial simultaneous removal of carbonaceous and nitrogenous substances in wastewater by single [J]. Biochemical Engineering Journal, 2000, 5(1): 29-37.
- [11] 李彦锋, 周林程, 马鹏程, 等. 活性炭复合亲水性聚氨酯泡沫微生物固定化载体[P]. 中国专利, 02141723. 7, 2002-08-30.
- [12] 杨金林, 曾光明, 杨宇红, 等. 一种新型移动床生物膜反应器应用研究[J]. 湖南有色金属, 2003, 19(5): 39-41.

Preparation of suspended carrier PVF(polyvinyl alcohol-formaldehyde) foams and its performances in waste water treatment

LIU Yu-hang¹ LU Xiao-zhong² ZHAO Ming² HU Xiang³ SUN Xiao-min²

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Faculty of Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617;

3. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new kind of porous polymer carriers, active PVF foam, was prepared in this paper. The PVF carriers have a large specific surface area and an excellent compatibility to the microbes. And their specific gravity is near to water, and they can provide habitat to accrete and grow for microorganism in the Moving Bed Biofilm Reactor Process (MBBR). It was shown that the removal rates of COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ were about 95% and 80%, respectively when two kinds of PVF carriers were used to treat the simulative sanitary sewage in the Hybrid Biological Reactor, with prominently application. Under the same process conditions, the PVF carriers whose content of active carbon is 8% had more preferable removal rate of COD, and the denitrification effect was more perfectly. When the concentration ratio $\rho_{\text{C/N}}$ of COD to $\text{NH}_4^+\text{-N}$ was 20 and the DO concentration was 2.0~2.2 mg/L, SND in MBBR was most amiable to occur.

Key words: moving bed biofilm reactor process; porous carrier; PVF foams; simultaneous nitrification and denitrification