



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101402485 B

(45) 授权公告日 2010.09.29

(21) 申请号 200810143549.0

(22) 申请日 2008.11.10

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市河西麓山南路 1 号

(72) 发明人 闵小波 柴立元 王云燕 彭兵  
唐宁 方艳 王娜 王璞 杨志辉  
王海鹰 黄燕

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所  
43114

代理人 颜勇

(51) Int. Cl.

C02F 3/12(2006.01)

审查员 张佳

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒及制备和其在处理重金属废水上的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒及其制备和用于重金属废水治理的方法。为避免高浓度金属离子对 SRB 的毒害和控制出水 COD 浓度,将 SRB 污泥与碳源固定材料共同包埋于同一颗粒小球中。包埋小球吸附内聚有机碳源后用于重金属废水的处理,金属离子的去除率高达 99%,出水 COD 低于 120mg/L。允许进水金属离子浓度达到 g/L 级水平,包埋小球可以再生使用。本发明可用于高、中、低浓度重金属废水的处理,也可用于水中重金属的沉淀回收。

1. 一种内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒在处理含锌废水上的应用,其特征在于,步骤一,将城市污水处理厂的剩余污泥洗净除杂后放入污泥瓶中,加入培养基,具体成分为:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.5g/L、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  1.0g/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.06g/L、 $\text{CaSO}_4$  1.0g/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.01g/L、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  4.5g/L、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.06g/L、乳酸钠 3.5g/L,密封后通氮气 30 分钟,将污泥瓶放入生化培养箱中  $30^\circ\text{C}$  下培养,每天替换部分培养基,通氮气,7-10 天培养完成,得到 SRB 污泥;

步骤二,取出 SRB 污泥,以 3000r/min 转速离心 10min,得到离心后的 SRB 污泥;称取一定量聚乙烯醇置于去离子水中加热溶解,待冷却至  $40^\circ\text{C}$  后,将 SRB 污泥、活性炭加入,搅拌均匀,其浓度按 wt% 计为 30% SRB 污泥、9% PVA、5% 活性炭,其余为水,再用蠕动泵将混合液滴入 200ml 含有 2%  $\text{CaCl}_2$  的饱和硼酸溶液中交联 30h,交联之后的 SRB 固定化小球重 400g,再将交联之后的 SRB 固定化小球在 0.5% 的戊二醛溶液中浸泡 2 ~ 3h;

步骤三,以乳酸钠作为内聚的碳源,配置 30g/L 的乳酸钠溶液,将 SRB 固定化小球放入其中,室温下吸附 8 小时,得到内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒;

将含锌 200、400、600、800、1000mg/L 的废水与 SRB 污泥固定化颗粒混合,控制厌氧条件、温度  $30^\circ\text{C}$ ,振荡速率 100rpm,时间 5 ~ 24 小时,24 小时后锌的去除率超过 95%,残留锌离子浓度低于 5mg/L。

## 一种内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒及制备和其在处理重金属废水上的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境工程领域,具体涉及一种内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒及制备和其在处理重金属废水上的应用。

### 背景技术

[0002] 重金属属于环境中持久性污染物,毒性大、污染严重。其中,铅、铜、镍、镉、铬、汞等 9 种被列入我国水中优先控制的 68 种污染物的“黑名单”。随着人类对重金属的开采、冶炼、加工等生产活动的日益增多,产生的重金属废水不论是从数量上还是从种类上都大大增加。造成了不少重金属进入生态系统,引起了严重的环境污染和资源浪费。生物沉淀法主要是利用微生物代谢活动将废水中的重金属转化为水不溶物而去除,所使用的微生物主要以硫酸盐还原菌 SRB(Sulfate Reducing Bacteria) 代表。厌氧条件下的 SRB 能还原硫酸盐,将硫酸根转化为硫氢根离子,使重金属生成不溶的金属硫化物沉淀而去除。由于大多重金属都以硫酸盐的形式存在,因此无需外加硫酸盐。同时,SRB 具有处理重金属种类多、处理彻底、处理潜力大等特点,在矿山酸性废水、电镀废水的治理方面得到了应用。一般来说,SRB 能将废水的 pH 值从 2.5 ~ 3.5 提高到 7.5 ~ 8.5, pH 指标达到《污水综合排放标准》(GB 8978-1996),处理后出水重金属离子浓度低至 0.1mg/L。

[0003] 从已有的研究和工程实践反馈来看,目前 SRB 法存在两大不足,一是现有的技术,无论是游离的 SRB,还是载体化的 SRB,由于 SRB 与废水中金属离子直接接触,难以避免客观存在的金属离子的毒害作用;二是由于加入的 SRB 生长必需的有机碳源很难被其全部利用,出水 COD 偏高,导致处理无机重金属废水过程出现有机物的二次污染问题。

[0004] 为此,我们提出了重金属废水治理的“内聚营养源 SRB 污泥固定化技术”。该技术是将有机碳源固定材料与 SRB 污泥共同包埋于同一颗粒小球内部,再吸附 SRB 生长所需的有机碳源,构造了 SRB 生长良好的内、外环境,既可以避免金属离子对 SRB 的毒害,又可解决有机物污染的问题,同时更有利于 SRB 对碳源的利用,提高重金属废水处理效率。

### 发明内容

[0005] 本发明的第一个目的是提供了一种内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒,用于重金属废水处理。

[0006] 本发明的第二个目的是提供了内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒的制备方法,

[0007] 本发明的第三个目的是提供了一种内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒在重金属废水处理上应用。

[0008] 本发明的目的是通过以下方式实现的:

[0009] 一种内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒是 SRB 固定化小球固定吸附有机碳源构成,所述的 SRB 固定化小球包埋了 SRB 污泥和有机碳源固定材料。

[0010] 所述的有机碳源是指碳原子长度为 1 ~ 4 的短链脂肪酸或其脂肪酸盐、碳原子长

度为 1 ~ 4 的挥发性脂肪酸或其脂肪酸盐、或者是碳原子长度为 1 ~ 3 的醇类。

[0011] 所述的碳原子长度为 1 ~ 4 的短链脂肪酸或其脂肪酸盐为乳酸或乳酸盐；所述的碳原子长度为 1 ~ 4 的挥发性脂肪酸为乙酸或丁酸；所述的碳原子长度为 1 ~ 4 的挥发性脂肪酸盐为乙酸盐或丁酸盐；所述的碳原子长度为 1 ~ 3 的醇类为乙醇或丙醇。

[0012] 所述 SRB 污泥是指用污水处理厂活性污泥、河塘污泥经过 SRB 培养基驯化培养 SRB 占优势的污泥。

[0013] 所述有机碳源固定材料是指对有机物具有吸附作用的材料。

[0014] 所述对有机物具有吸附作用的材料优选活性炭或沸石。

[0015] 一种内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒的制备,包括以下步骤:

[0016] 1) SRB 固定化小球的制备

[0017] 将包埋剂加热搅拌溶解,冷却;将 SRB 污泥、有机碳源固定材料加入到冷却后的包埋剂溶液中搅拌形成 SRB 污泥混合溶液,SRB 污泥混合溶液含有质量分数为 25 ~ 40% 的 SRB 污泥、8 ~ 12% 的包埋剂、4 ~ 6% 的有机碳源固定材料,其余为水;利用蠕动泵将混合溶液压入交联剂溶液中交联,形成 SRB 固定化小球。

[0018] 2) 有机碳源的内聚

[0019] 将步骤 1 中制备好的 SRB 固定化小球浸入有机碳源溶液中,固定吸附碳源,形成内聚营养源的 SRB 污泥固定化颗粒。

[0020] 所述的包埋剂为聚乙烯醇、海藻酸钠中的一种或两种。

[0021] 所述的交联剂为氯化钙和饱和硼酸溶液或氯化钙和硫酸铵溶液,氯化钙溶液浓度为 2 ~ 5%,硫酸铵溶液浓度为 20 ~ 45%。

[0022] 交联时间为 20 ~ 35h。

[0023] 所述的有机碳源溶液浓度为 30 ~ 50g/L

[0024] 将 SRB 小球放入有机碳源溶液中,室温下吸附 8 ~ 12 小时。

[0025] 应用内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒处理重金属废水的方法为:将内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒与重金属废水厌氧条件下进行混合振荡反应,去除水中重金属离子和硫酸根离子。

[0026] 所述的混合振荡反应温度为 20 ~ 40℃。

[0027] 所述的混合振荡反应振荡速率 80 ~ 120rpm。

[0028] 所述混合振荡反应时间为 5 ~ 24 小时。

[0029] 内聚营养源 SRB 污泥固定化颗粒处理重金属废水技术包括 SRB 固定化小球的制备、有机营养源的内聚、重金属废水的处理及固定化小球的再生三个过程。

[0030] 1、SRB 固定化小球的制备

[0031] 称取一定量的包埋剂在 70-90℃ 下搅拌溶解,室温条件下将 SRB 污泥、有机碳源固定材料加入到冷却后的包埋剂溶液中,搅拌形成混合液。利用蠕动泵将混合液压入交联剂溶液中,室温下凝固 20 ~ 35 小时,形成 SRB 固定化小球。

[0032] 所述有机碳源固定材料是指对有机物具有吸附作用的材料,如活性炭或沸石等。

[0033] 所述的包埋剂为聚乙烯醇 (PVA) 和海藻酸钠或其中之一。

[0034] 所述的交联剂为氯化钙、饱和硼酸溶液或氯化钙、硫酸铵溶液。

[0035] 所述 SRB 污泥是指用污水处理厂活性污泥、河塘污泥等经过 SRB 专用培养基驯化

培养 SRB 占优势的污泥。培养基成分： $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.5g/L、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  1.0g/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.06g/L、 $\text{CaSO}_4$  1.0g/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.01g/L、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  4.5g/L、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.06g/L、乳酸钠 3.5g/L；培养方法：密封后通氮气 30 分钟，将污泥瓶放入生化培养箱中 30℃ 下培养，每天替换部分培养基，通氮气，7-10 天培养完成，得到 SRB 污泥。以 3000r/min 转速离心 10min 再用于 SRB 固定化小球的制备为佳。

[0036] 交联之后的 SRB 固定化小球可在 0.5% 的戊二醛溶液中浸泡 2~3h 能优化颗粒小球表面性能。

[0037] 将步骤 1 中制备好的 SRB 固定化小球浸入高浓度的有机碳源溶液中，利用小球内包埋的有机碳源固定材料吸附碳源，使碳源充分进入 SRB 固定化小球内，从而形成内聚营养源的 SRB 固定化小球，如图 1 所示。

[0038] 所述的有机碳源是指碳原子长度为 1~4 的短链脂肪酸或其脂肪酸盐、碳原子长度为 1~4 的挥发性脂肪酸或其脂肪酸盐、或者是碳原子长度为 1~3 的醇类。

[0039] 所述的碳原子长度为 1~4 的短链脂肪酸或其脂肪酸盐为乳酸或乳酸盐；所述的碳原子长度为 1~4 的挥发性脂肪酸为乙酸或丁酸；所述的碳原子长度为 1~4 的挥发性脂肪酸盐为乙酸盐或丁酸盐；所述的碳原子长度为 1~3 的醇类为乙醇或丙醇。

[0040] 3、重金属废水的处理与小球再生

[0041] 将步骤 2 中制备好的内聚营养源小球与重金属废水混合，20~40℃、厌氧条件下反应，去除水中重金属离子和硫酸根离子。小球内的营养源耗尽后需再生，重复步骤 2 中有机营养源内聚的过程，获得再生的内聚营养源小球。

[0042] 所述的重金属废水是指含锌、铅、镉、汞、铜、镍等能形成金属硫化物的重金属废水，金属离子的浓度范围 100mg/L~4g/L。

[0043] 本发明引入有机碳源固定材料，将外加有机营养源的方式改为营养源内聚方式，将 SRB 所需的有机碳源固定在小球内部，构造 SRB 生长良好的内、外环境，一方面有利于 SRB 对碳源的充分利用，又可解决有机物污染的问题，避免碳源进入水中引起高的出水 COD；另一方面可以避免金属离子对 SRB 的直接毒害作用。采用本发明处理重金属废水，处理效率高，进水金属离子允许浓度可达到 g/L 级水平；出水 COD 低，控制在 120mg/L 以下，处理后出水 COD、pH 及重金属离子浓度符合国家《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)；废水处理过程简单，操作简便，小球可再生使用，处理后的水可进一步回用；处理后得到的渣中重金属含量高，易回收。

#### 附图说明

[0044] 图 1：内聚营养源 SRB 污泥固定化小球外观图；

[0045] 图 2：不同初始锌浓度的处理效果图；

[0046] 图 3：小球循环四次对含锌废水的处理效果图。

#### 具体实施方式

[0047] 以下实施例或实施方式旨在进一步说明本发明，而不是对本发明的限定。

[0048] 实施例 1

[0049] 步骤一，将城市污水处理厂的剩余污泥洗净除杂后放入污泥瓶中，加入培养基

(成分  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.5g/L、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  1.0g/L、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.06g/L、 $\text{CaSO}_4$  1.0g/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.01g/L、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  4.5g/L、 $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.06g/L、乳酸钠 3.5g/L), 密封后通氮气 30 分钟, 将污泥瓶放入生化培养箱中  $30^\circ\text{C}$  下培养, 每天替换部分培养基, 通氮气, 7-10 天培养完成, 得到 SRB 污泥。

[0050] 步骤二, 取出 SRB 污泥混合液, 以 3000r/min 转速离心 10min, 得到 SRB 污泥; 称取一定量聚乙烯醇 (PVA) 置于去离子水中加热溶解, 待冷却至  $40^\circ\text{C}$  后, 将 SRB 污泥、活性炭加入, 搅拌均匀, 其浓度 (wt%) 约为 30% SRB 污泥、9% PVA、5% 活性炭, 再用蠕动泵将混合液滴入 200ml 含有 2%  $\text{CaCl}_2$  的饱和硼酸溶液中交联 30h, 交联之后的 SRB 固定化小球重 400g。再将交联之后的 SRB 固定化小球在 0.5% 的戊二醛溶液中浸泡 2 ~ 3h。

[0051] 步骤三, 以乳酸钠作为内聚的碳源, 配置 30g/L 的乳酸钠溶液, 将 SRB 小球放入其中, 室温下吸附 8 小时, 得到内聚营养源 SRB 固定化小球。

[0052] 将含锌 200、400、600、800、1000mg/L 的废水与 SRB 固定化小球混合, 控制厌氧条件、温度  $30^\circ\text{C}$ , 振荡速率 100rpm, 时间 5 ~ 24 小时, 水中锌离子去除效果如图 2 所示。24 小时后锌的去除率超过 95%, 残留锌离子浓度低于 5mg/L。

[0053] 实施例 2

[0054] 不同 SRB 方法处理含锌废水效果对比见表 1。内聚营养源 SRB 小球制作方法同实施例 1; 游离 SRB 污泥由实施例 1 中步骤 1 获得; SRB 小球由实施例 1 中步骤 2 获得, 将该小球在灭菌锅中灭菌后即得到空白小球。表中的数据为多次实验后的统计结果。从表中的数据表明, 内聚营养源 SRB 小球对重金属离子的去除和硫酸根还原效果分别达到 99% 和 95%。出水 COD 值也控制在国家标准 120mg/L 以下 (GB8978-1996)。内聚营养源 SRB 小球内部吸附的乳酸钠的量为 62mg/g (乳酸钠 / 小球), 相当于 2907.8mg/L 的 COD, 如果采用外加的方式, 即将相同量的乳酸钠加入直接加入到废水中, 出水 COD 的值大于 1000mg/L。

[0055] 表 1 不同方法处理 600mg/L 含锌废水的效果对比

[0056]

No.	方法	条件	锌去除率 %	出水 COD $\text{mgL}^{-1}$	硫酸根还原率 %
1	内聚营养源 SRB 小球	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ PVA 包埋小球</li> <li>◆ SRB 污泥固定化</li> <li>◆ 活性炭内聚乳酸钠碳源</li> </ul>	>99%	<120	>95%
2	游离 SRB 污泥	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ 游离 SRB 污泥</li> <li>◆ 外加乳酸钠碳源</li> </ul>	<60%	>1000	<80%
3	SRB 小球	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ PVA 包埋小球</li> <li>◆ SRB 污泥固定化</li> <li>◆ 外加乳酸钠碳源</li> </ul>	<85%	>1000	<88%
4	空白小球	<ul style="list-style-type: none"> <li>◆ PVA 小球</li> <li>◆ 灭菌</li> <li>◆ 外加乳酸钠碳源</li> </ul>	<10%	2000	<20%

[0057] 实施例 3:

[0058] 按实施例 1 制备内聚营养源 SRB 固定化小球, 厌氧条件、 $30^\circ\text{C}$ , 振荡速率 100rpm, 处理 200mg/L 含锌废水, 待小球内乳酸钠碳源耗尽后, 洗净, 按实施例 1 中步骤 3 再生营养源, 四次处理含锌废水的效果如图 3 所示。再生四次, 每次锌的去除率均超过 99%。

[0059] 实施例 4:

[0060] 步骤一：同实施例 1

[0061] 步骤二：取出 SRB 污泥混合液，以 3000r/min 转速离心 10min，得到 SRB 污泥；称取一定量聚乙烯醇 (PVA) 置于去离子水中加热溶解，待冷却至 40℃ 后，将 SRB 污泥、活性炭加入，搅拌均匀，其浓度 (wt%) 约为 25% SRB 污泥、15% PVA、0.15% 海藻酸钠、3% 活性炭，再用蠕动泵将混合液滴入 200ml 含有 2%  $\text{CaCl}_2$  的 40% 硫酸铵溶液中交联 30h；得到固定化小球。

[0062] 步骤三，以乳酸钠作为内聚的碳源，配置 30g/L 的乳酸钠溶液，将 SRB 小球放入其中，室温下吸附 8 小时，得到内聚营养源 SRB 固定化小球。

[0063] 将含镉 200、300、400、500mg/L 的废水与 SRB 固定化小球混合，控制厌氧条件、温度 30℃，振荡速率 100rpm，时间 16 小时，镉的去除率超过 98%。

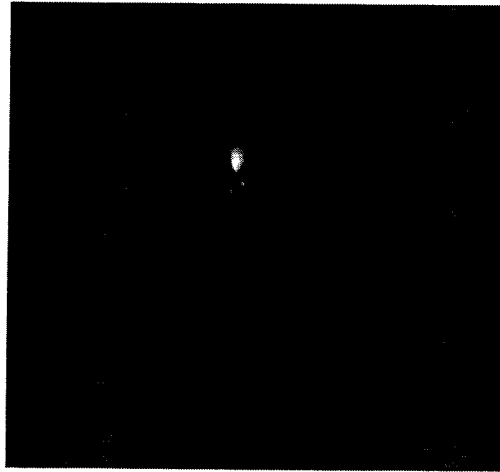


图 1

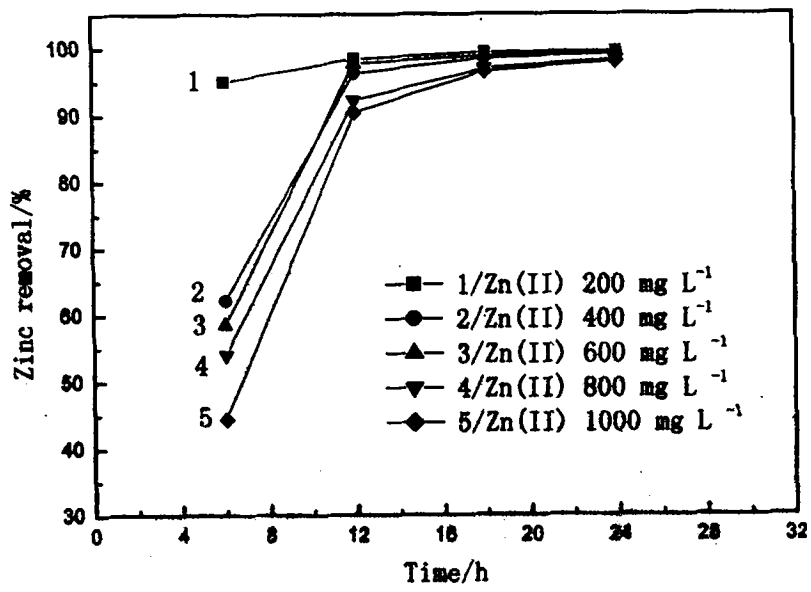


图 2



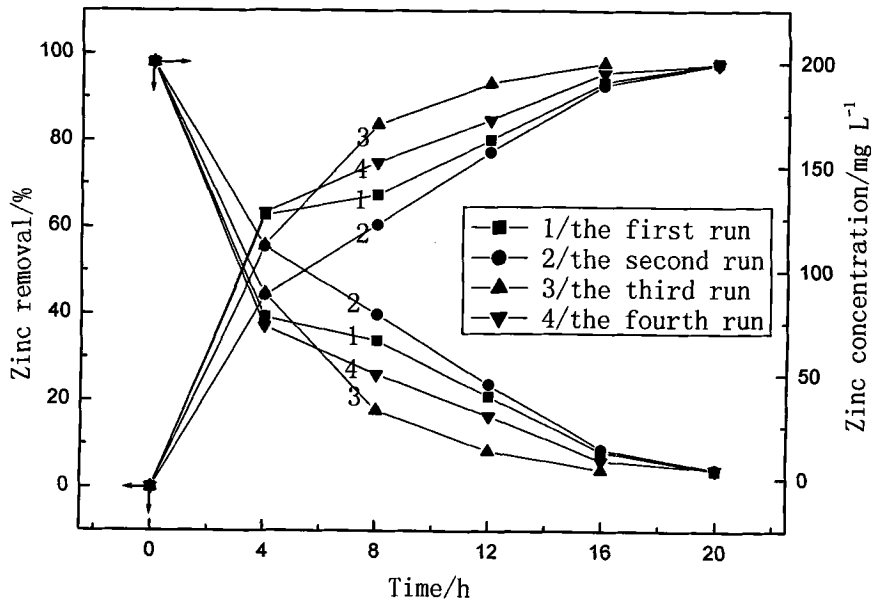


图 3