



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114015680 A

(43) 申请公布日 2022.02.08

(21) 申请号 202210007455.0

C12N 11/084 (2020.01)

(22) 申请日 2022.01.06

C12N 11/04 (2006.01)

(71) 申请人 浙江浙能技术研究院有限公司

C02F 3/34 (2006.01)

地址 311121 浙江省杭州市余杭区五常街
道余杭塘路2159-1号1幢5楼

C02F 101/16 (2006.01)

申请人 浙江天地环保科技股份有限公司

(72) 发明人 娄宝辉 张驰 赵国萍 王洁

冯向东 陈彪 张贺 黄建元

赖春芳 陈瑶姬 胡达清 童小忠

(74) 专利代理机构 杭州九洲专利事务所有限公
司 33101

代理人 张羽振

(51) Int. Cl.

C12N 11/14 (2006.01)

C12N 11/10 (2006.01)

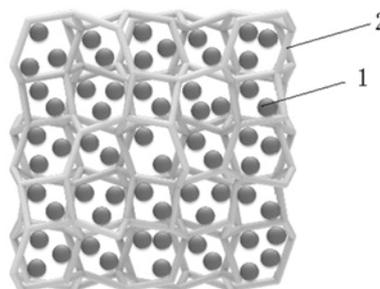
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法,包括步骤:在一定量水溶液中加入粘合剂,然后在一定温度条件下加热至形成均匀糊状物;将得到的均匀糊状物冷却至室温,之后加入当量的分子筛材料,再加入当量的菌种材料,搅拌均匀;将拌均匀后的混合物滴入饱和硼酸中硬化设定时长。本发明的有益效果是:采用的脱氮菌等世代周期较长的菌种得以保持较高的浓度,可以将吸附在分子筛上的氨氮降解转化,实现分子筛的再生;解决了之前包埋法中存在的微生物利用率低、小球易破裂等问题,本发明具有广泛的工业化应用前景。



1. 一种水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、在一定量水溶液中加入粘合剂,然后在一定温度条件下加热至形成均匀糊状物;

步骤2、将步骤1得到的均匀糊状物冷却至室温,之后加入当量的分子筛材料,再加入当量的菌种材料,搅拌均匀;

步骤3、将步骤2搅拌均匀后的混合物滴入饱和硼酸中硬化设定时长;

步骤4、将步骤3所得产物采用挤压成型的方式得到小球状固定化纳米材料,固定化纳米材料中菌种高度分散固定在分子筛孔道结构中。

2. 根据权利要求1所述水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法,其特征在于,步骤1中:粘合剂包括聚乙烯醇、琼脂、角叉莱胶、海藻酸钠、卡拉胶、海藻酸钙和 CaCl_2 中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法,其特征在于:步骤1水溶液中加入的粘合剂为聚乙烯醇、海藻酸钠和 CaCl_2 ,加入的聚乙烯醇、海藻酸钠和 CaCl_2 的质量比为4:1:1。

4. 根据权利要求3所述水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法,其特征在于:步骤1中加热的温度条件为 $80^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 。

5. 根据权利要求1所述水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法,其特征在于:步骤2中分子筛材料为硅铝酸盐分子筛、磷酸盐分子筛、硼酸盐分子筛和杂原子分子筛中的至少一种;其中硅铝酸盐分子筛为X型分子筛、Y型分子筛、A型分子筛、ZSM-5分子筛、菱分子筛、 β 型分子筛、丝光分子筛、L型分子筛、P型分子筛和麦钾分子筛中的至少一种;磷酸盐分子筛为 AlPO_4-5 型分子筛、 AlPO_4-11 型分子筛、SAPO-31型分子筛、SAPO-34型分子筛和SAPO-11型分子筛中的至少一种;硼酸盐分子筛为BAC-1分子筛、BAC-3分子筛和BAC-10分子筛中的至少一种;杂原子分子筛为杂原子元素置换分子筛骨架的部分硅、铝或磷而形成含杂原子元素的分子筛,杂原子元素选自第四周期、第五周期和第六周期的过渡金属元素中的至少一种。

6. 根据权利要求5所述水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法,其特征在于:硅铝酸盐分子筛为X型分子筛、Y型分子筛、A型分子筛或ZSM-5分子筛;磷酸盐分子筛为 AlPO_4-5 型分子筛、 AlPO_4-11 型分子筛、SAPO-31型分子筛或SAPO-34型分子筛;硼酸盐分子筛为BAC-1分子筛;杂原子分子筛为Ti-Si Pentasil型分子筛。

7. 根据权利要求1所述水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法,其特征在于:步骤2中加入的菌种材料为硝化菌类和反硝化菌类;硝化菌类为氨氧化细菌或亚硝酸盐氧化细菌;氨氧化细菌为亚硝化球菌属、亚硝化单胞菌属、亚硝化螺菌属、亚硝化叶菌属或亚硝化弧菌属;亚硝酸盐氧化细菌为硝化球菌属、硝化杆菌属、硝化刺菌属或硝化螺菌属。

8. 根据权利要求1所述水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法,其特征在于:步骤2中加入的菌种材料替换为经过驯化之后的生化污泥材料。

9. 根据权利要求1所述水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法,其特征在于:步骤3中将步骤2搅拌均匀后的混合物滴入饱和硼酸中硬化 $24\text{h}\sim 72\text{h}$ 。

水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于污染水处理领域,尤其涉及一种水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法。

背景技术

[0002] 我国水资源总量接近 $3 \times 10^8 \text{m}^3$,水量充沛,但由于人口众多、水资源时空分布不均等因素,我国水资源人均占有量不足世界人均水平的1/4,且供需极不平衡,因此我国属于资源型缺水国家。

[0003] 在自然生态循环中,氮素是维持生态系统运作的重要元素,大自然中的氮素以氮气有机氮、无机氮的形式存在,经微生物、植物、动物三者的协同作用,使氮气、有机氮和无机氮得以循环利用,大气中的氮气经固氮作用(包括生物固氮、工业固氮等)转化为有机氮进入生物体,待生物体死亡后,微生物分解其尸体将有机氮转化为无机氮(包括氨、硝态盐和亚硝态盐等),其中亚硝酸盐转化为氮气返回大气中,组成了大自然的氮循环。

[0004] 近些年来,我国的经济产业大踏步发展,工业和农业得以快速扩张推进,随之带来的是各种工业废水和生活污水排放总量逐年增加,同时各种化学合成品(包括化肥、农药和合成洗涤剂等)的大量使用,导致污水中含有的氮营养物质上升为主要污染物。在氮循环过程中,由于在工农业发展中产生的污废水里氮氧化物量不断提高,导致氮循环中固氮作用里的工业固氮大幅度增加,在工农业发展中污废水的排放量日渐增加,大大超出了自然条件下有机氮向无机氮转化的能力,氮循环被打破,从而造成了氮污染。

[0005] 氮在大自然的所有存在形式中,除了分子氮化学性质稳定、不易与外界物质反应外,其他存在形式的化学性质均很活泼,尤其是氨氮和硝态氮,易与外界物质反应,对生态环境和人体造成危害;氨氮和硝态氮的危害主要有以下几点:(1)对水体的影响;水体中氮素过多,使水体富营养化,水中植被营养过剩,生长不可控制,消耗水中溶解氧,致使水中鱼类缺氧窒息,破坏水体生态平衡。(2)对生产的影响;水库中氮素过量,会影响氯化消毒过程,致使水处理成本增加;(3)对人体的影响;游离氨进入人体后,会作为一种有毒物质影响血液对氧的结合作用;高浓度的硝酸盐、亚硝酸盐进入人体后,将使血液中的血红蛋白转化为高铁红蛋白,血液丧失输氧能力;亚硝酸盐在人体内长时间聚集会致癌,若亚硝酸盐与胺类作用生成亚硝胺,则对人体有强致癌作用,并且会导致畸胎;在水处理系统中,水体中氨氮含量的增加提高了水处理公司的运营成本。因此需要开发高效的水体氨氮污染物处理系统。

[0006] 脱氮法是指为了防止水体富营养化而从废水中去除氮的过程,一般来说,脱氮法分为两种:物理化学法和生物法;物理化学法包括气体脱氮法、离子交换法、氯处理法等,这些方法通常很少使用。在实际应用中,常用生物脱氮法处理废水,生物脱氮法是指污水中的有机氮和氨氮在微生物的共同作用下,通过氨化、硝化和反硝化转化为氮的过程;生物脱氮法具有经济、有效、操作方便、无二次污染等特点,被公认为是一种很有前途的方法,在这方面已经有许多新的技术研究成果被报道。

[0007] 传统的污水生物处理工艺主要采用活性污泥法处理微生物悬浮生长,该方法虽然具有许多优点,在污水处理领域长期发挥着重要作用,并多将微生物固定化应用于污水处理,但也存在许多难以克服的缺陷,如反应器中生物量浓度低、污泥与水分离困难、抗冲击负荷能力差、污泥漂浮膨胀和流失等。

[0008] 固定化微生物技术是一种新的处理技术,由于固定化微生物技术能固定所选择的可以降解特定污染物的特定菌种,特定的菌群可以提升污水处理系统的针对性,通过包埋也可以提高菌种对环境的耐受性。在目前的包埋技术方法中,利用载体成型技术制作的包埋生物活性填料成为生物填料产品和应用的标注性产品,具备一些先进性的技术(如:ZL201410137379.0)。利用载体成型技术制作的包埋生物活性填料,在实验和应用中表现出了优异的性能。但是,由于网状载体制作技术要求较高、单机产量很难实现高效率,致使生产制作成本较高,生产效率低下。专利CN 108034624B请求保护《一种用于处理高浓度氨氮废水的生物制剂的制备方法》,该方法采用聚乙烯醇和琼脂等作为包埋剂,对小球藻、DH2藻液和栖木槿假单胞菌(*Pseudomonas hibiscicola*)DT发酵菌以及光合细菌进行了包埋,得到了可以处理氨氮浓度为1200mg/L废水的生物制剂。专利CN 109956563B请求保护《一种高效好氧反硝化聚磷菌固定化小球的制备方法》,利用海藻酸钠作为包埋剂,得到固定化小球,用于处理生活污水中的脱氮脱磷处理。

[0009] 虽然生物包埋法取得了很多的研究进展,在水体氨氮污染物处理方面也取得了很好的效果,但仍然存在通透性差,传质性能较差,导致微生物与氨氮污染物的接触面积较少,从而一定程度上浪费了大部分微生物的降解性能。而且利用琼脂、角叉莱胶、海藻酸钠、卡拉胶和海藻酸钙等包埋微生物得到的小球存在强度低、易破裂、易被微生物分解等缺陷,存在应用上的局限性。

发明内容

[0010] 本发明的目的是克服现有技术中的不足,提供一种水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法。

[0011] 这种水体氨氮污染物处理的微生物固定化纳米材料制备方法,包括以下步骤:

步骤1、在一定量水溶液中加入粘合剂,然后在一定温度条件下加热至形成均匀糊状物;

步骤2、将步骤1得到的均匀糊状物冷却至室温,之后加入当量的分子筛材料,再加入当量的菌种材料,搅拌均匀;

步骤3、将步骤2搅拌均匀后的混合物滴入饱和硼酸中硬化设定时长,达到硬化的目的;

步骤4、将步骤3所得产物采用挤压成型的方式得到小球状固定化纳米材料;固定化纳米材料中菌种高度分散固定在分子筛孔道结构中。

[0012] 作为优选,步骤1中:粘合剂包括聚乙烯醇、琼脂、角叉莱胶、海藻酸钠、卡拉胶、海藻酸钙和CaCl₂等具有粘合效果的材料中的至少一种。

[0013] 作为优选,步骤1水溶液中加入的粘合剂为聚乙烯醇、海藻酸钠和CaCl₂,加入的聚乙烯醇、海藻酸钠和CaCl₂的质量比为4:1:1。

[0014] 作为优选,步骤1中加热的温度条件为80℃~150℃。

[0015] 作为优选,步骤2中分子筛材料为硅铝酸盐分子筛、磷酸盐分子筛、硼酸盐分子筛和杂原子分子筛中的至少一种;其中硅铝酸盐分子筛为X型分子筛、Y型分子筛、A型分子筛、ZSM-5分子筛、菱分子筛(菱沸石)、 β 型分子筛、丝光分子筛(丝光沸石)、L型分子筛、P型分子筛和麦钾分子筛(麦钾沸石)中的至少一种;磷酸盐分子筛为AlPO₄-5型分子筛、AlPO₄-11型分子筛、SAPO-31型分子筛、SAPO-34型分子筛和SAPO-11型分子筛中的至少一种;硼酸盐分子筛为BAC-1分子筛、BAC-3分子筛和BAC-10分子筛中的至少一种;杂原子分子筛为杂原子元素置换分子筛骨架的部分硅、铝或磷而形成含杂原子元素的分子筛,杂原子元素选自第四周期、第五周期和第六周期的过渡金属元素中的至少一种。

[0016] 作为优选,硅铝酸盐分子筛为X型分子筛、Y型分子筛、A型分子筛或ZSM-5分子筛;磷酸盐分子筛为AlPO₄-5型分子筛、AlPO₄-11型分子筛、SAPO-31型分子筛或SAPO-34型分子筛;硼酸盐分子筛为BAC-1分子筛;杂原子分子筛为Ti-Si Pentasil型分子筛。

[0017] 作为优选,步骤2中加入的菌种材料为硝化菌类和反硝化菌类;硝化菌类为氨氧化细菌或亚硝酸盐氧化细菌(同属于硝化杆菌科);氨氧化细菌为亚硝化球菌属(Nitrosococcus)、亚硝化单胞菌属(Nitrosomonas)、亚硝化螺菌属(Nitrospira)、亚硝化叶菌属(Nitrosolobus)或亚硝化弧菌属(Nitrosovibrio);亚硝酸盐氧化细菌为硝化球菌属(Nitrococcus)、硝化杆菌属(Nitrobacter)、硝化刺菌属(Nitrospina)或硝化螺菌属(Nitrospira)。

[0018] 作为优选,步骤2中加入的菌种材料替换为经过驯化之后的生化污泥材料。

[0019] 作为优选,步骤3中用10mL注射器将步骤2搅拌均匀后的混合物滴入饱和硼酸中硬化24h~72h。

[0020] 作为优选,通过静态脱氮实验来考察固定化纳米材料对不同浓度氨氮的去除效率:投加30%体积比的2g固定化纳米材料到100mL模拟废水中,模拟废水初始参数为:氨氮浓度为200mg/L,总磷浓度为10 mg/L,COD浓度为300 mg/L,盐度为0.3%;将模拟废水和固定化纳米材料的混合物在光照条件下放置于恒温振荡器内;恒温振荡器在35℃下以120r/min的转速工作,对模拟废水和固定化纳米材料的混合物进行培养,12h后采用指标化测试方法测定模拟废水的脱氮率。通过静态脱氮实验考察了不同种类分子筛以及不同粘合剂组分和不同微生物的固定方法对分子筛联合微生物固定化法去除水体中氨氮污染物的影响。

[0021] 作为优选,指标化测试方法测定模拟废水的脱氮率时,采用纳氏试剂分光光度法对模拟废水中的氨氮含量进行测试,采用酚二磺酸分光光度法对模拟废水中的硝态氮进行测量;采用重氮偶合分光光度法对模拟废水中的亚硝态氮进行测量;采用重铬酸钾法测定模拟废水中的COD量;采用pH计测定模拟废水的pH。

[0022] 本发明的有益效果是:

本发明借助分子筛的结构特点,利用分子筛作为包埋菌的分散性和固定化载体,将分子筛联合经过驯化的活性污泥微生物或一些硝化、反硝化菌固定化,通过粘合剂将活性污泥微生物、硝化菌或反硝化菌游离微生物以包埋的方式附着在分子筛表面,并将活性污泥微生物、硝化菌或反硝化菌游离微生物和分子筛限定于一定的空间区域,制备高度分散的、包埋性良好的固定化纳米材料,提高了微生物的利用率;

分子筛的多级孔道结构使得固定化纳米材料的传质性能大幅度提升,分子筛对水体中的氨氮污染物吸附能力很强,能在微生物周围形成很高的浓度场,因此固定化纳米材

料能将氨氮快速吸附,在静态实验下氨氮脱除效率达90%以上,提升微生物的工作效率,提高除氮效率,达到高效处理水体氨氮污染物的目的;本发明由于分子筛具有稳定的骨架结构,使得固定化纳米材料不易破碎,使用寿命更长(使用寿命超过30天);

本发明采用的脱氮菌等世代周期较长的菌种得以保持较高的浓度,可以将吸附在分子筛上的氨氮降解转化,实现分子筛的再生;解决了之前包埋法中存在的微生物利用率低、小球易破裂等问题,本发明具有广泛的工业化应用前景。

附图说明

[0023] 图1为本发明的高分散固定化微生物纳米材料示意图;

图2为本发明的动态实验装置示意图;

图3为本发明不同粒径分子筛对氨氮的吸附等温线图;

图4为本发明不同组分固定化小球对氨氮的吸附等温线示意图;

图5为本发明动态实验测试结果示意图。

[0024] 附图标记说明:微生物包埋菌1、分子筛骨架2、固定化纳米小球3、曝气泵4。

具体实施方式

[0025] 下面结合实施例对本发明做进一步描述。下述实施例的说明只是用于帮助理解本发明。应当指出,对于本技术领域的普通人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0026] 实施例1

不同种类的分子筛对氨氮的吸附能力是不同的,而氨氮的吸附能力一定程度上对微生物的降解效率产生影响,因此,本发明首先对不同粒径大小的分子筛进行了氨氮吸附能力测试。测试方法为:

废水的来源:采用优级纯氯化铵与蒸馏水配制模拟氨氮溶液。

[0027] 吸附材料:粒径范围分别为小于0.5nm、0.5nm~1.0nm、1.0nm~2.0nm。

[0028] 实验仪器与药剂:紫外可见分光光度计、磁力搅拌器、恒温摇床、扫描电子显微镜,酒石酸钾钠、纳氏试剂及一些相关玻璃仪器和试剂。

[0029] 测定方法:氨氮测定采用GB7479-87纳氏试剂分光光度法。

[0030] 吸附等温线实验方法:分别取5g吸附剂于6个锥形瓶中,依次加入氨氮浓度为1000、500、100、50、25、10 mg/L的氨溶液200ml,在25°C搅拌速度为200r·min⁻¹的恒温摇床振动24h后,检测溶液中氨氮浓度。

[0031] 测试结果如图3所示,从吸附等温线可得,粒径大小不同的分子筛吸附容量明显不同,分子筛粒径越小,其吸附容量越大。同样质量的分子筛,粒径越小,比表面积越大,吸附容量越大。但是,很显然这一假定不完全适合于分子筛对氨氮的吸附。由于沸石晶格间的阳离子流动性大。可以自由地与溶液中的氨氮进行交换。特别是在高浓度条件下,吸附过程不会是单层的,粒径越大,扩散阻力越大。吸附在短时间内越接近单层,越满足吸附等温式。

[0032] 实施例2

为了比较引入分子筛固定化后传质能力的变化,本实施例将X型分子筛与经过驯化的活性污泥微生物分别或联合固定化,通过静态实验考察固定化小球对低浓度氨氮的去

除效率。分析各组分对氨氮去除效率的影响,通过氨氮去除效率的不同进一步说明分子筛联合固定化的优势。测试方法如下:

废水的来源:采用优级纯氯化铵与蒸馏水配制模拟氨氮溶液。

[0033] 吸附材料:分子筛+粘合剂、微生物+粘合剂、分子筛+微生物+粘合剂;

实验仪器与药剂:紫外可见分光光度计、磁力搅拌器、恒温摇床、扫描电子显微镜,酒石酸钾钠、纳氏试剂及一些相关玻璃仪器和试剂。

[0034] 测定方法:氨氮测定采用GB7479-87纳氏试剂分光光度法。

[0035] 吸附等温线实验方法:分别取5g吸附剂于6个锥形瓶中,依次加入氨氮浓度为240、200、160、120、80、40、5 mg/L的氨溶液200ml,在25°C搅拌速度为 $200\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒温摇床振动24h后,检测溶液中氨氮浓度。

[0036] 测试结果如图4所示,从结果中可以看出,当将微生物与分子筛固定化材料结合之后所得到的本实施例制备的固定化纳米材料,其吸附容量更大,说明该材料的传质性能是比微生物固定化材料要好的,为氨氮去除效率的提升提供有利条件。

[0037] 实施例3

本实施例中分子筛材料选用天然分子筛中的一种,粘合剂选用聚乙烯醇、海藻酸钠和 CaCl_2 ,所选用的微生物为亚铁氧化酸硫杆菌,合成方法为在200mL水溶液中加入质量比为4:1:1的聚乙烯醇、海藻酸钠和 CaCl_2 ,在80°C条件下加热至形成均匀糊状物。冷却至室温。之后加入当量的分子筛材料和菌种材料或经过驯化之后的生化污泥材料,搅拌均匀。最后用10mL注射器滴入饱和硼酸中硬化24h。之后利用挤压成型的方式得到如图1所示小球状固定化纳米材料。

[0038] 网状结构为分子筛骨架2,球状结构为代表微生物包埋菌1,可以看出是高度分散固定在分子筛孔道结构中的。如此以来,由于分子筛对氨氮具有强烈的吸附作用使水体中的氨氮污染物集中在分子筛孔道之中,之后经过微生物的降解作用使分子筛再生。

[0039] 分子筛是自然界天然存在的多孔性含水硅铝酸盐晶体的总称,具有良好的吸附及离子交换性能,由硅氧四面体或铝氧四面体通过氧桥键相连而形成。天然分子筛价格低廉,而且对氨氮具有较高的选择性吸附性能。分子尺寸大小(通常为0.3~2.0 nm)的孔道和空腔体系,从而具有筛分分子的特性。具有以下结构特点:

比表面积大,通常都在 $600\text{ m}^2/\text{g}$,代表每克分子筛展开后的面积超过600平方米,如此大的比表面积使得能负载更多的微生物包埋菌。

[0040] 分子筛具有均匀的孔道结构,对微生物包埋菌的固定化起到关键作用。

[0041] 分子筛其晶体孔穴内部,有很强的极性和库仑场,对氨氮、硝态氮及亚硝态氮表现出强烈的吸附能力。

[0042] 为了测定本实施例所制备的固定化纳米材料的实际脱氮性能,设计了如下图所示的动态实验装置;动态实验装置如图2所示,装置体积2L,长宽高比例为1:1:2。内装一定量小球状固定化纳米材料,该小球状固定化纳米材料与水体积比约为20:1。运行方式为:每天曝气23个小时,以保持该固定化小球的搅动。0.5小时进出水,0.5小时闲置。动态实验进水为模拟电厂污水。也可通过静态实验来考察对不同浓度氨氮的去除效率。100mL模拟废水中,投加30%体积比的上述所制备出来的小球状固定化纳米材料,模拟废水初始参数为:氨氮浓度为200mg/L,总磷浓度为10mg/l, COD浓度为300mg/l,盐度为0.3%,将其放置于恒温振

荡器内,控制温度35℃,以120r/min的转速进行培养,12h后测定其除氨效率。

[0043] 在包埋型微生物降解废水的过程中,所形成小球状固定化纳米材料的耐碎程度也是重要的考量指标,直接决定了其使用寿命。因此需要对各种包埋型小球的耐碎度做一个测试。测试方法为:在1L水样中加入一定量固定化小球,同时进行搅拌,转速为2500r/min。持续半个小时后观察破碎程度,用1~10之间的整数代表其耐碎程度,越高代表越稳定。对固定化小球的评价分为几个指标:固定化时间、氨氮脱除效率、挤压成型所得小球的耐碎度(1~10,越高代表越稳定)。所测得的数据如下表1所示:

表1 实施例3制备得到的小球状固定化纳米材料的性能指标表

固定化分子筛材料	固定化时间/h	氨氮脱除效率/%	固定化小球耐碎度
3A 分子筛	24	92.36	9
5A 分子筛	24	93.56	9
X 型分子筛	24	94.36	9
Y 型分子筛	24	96.32	9
ZSM-5	24	97.36	8
SBA-15	24	95.36	9
SAPO-34	24	94.56	9
MCM-5 分子筛	24	93.21	9
HMS-5 分子筛	24	92.98	8
SSZ-42 分子筛	24	95.34	9

氨氮脱除效率越高、固定化小球耐碎度越高,表示分子筛的性能越好。不同的分子筛种类在经过微生物固定化之后,在设定的静态氨氮处理条件下,氨氮的处理效率都能达到90%以上,而且合成得到的包埋小球耐碎度都在8~9左右,说明在实际的反应条件下本发明所得到的分子筛固定化小球具有优异的稳定性和使用寿命。

[0044] 实施例4

本实施例中分子筛材料选用天然分子筛中的两种或三种的混合物,混合方法采用研磨的方式。粘合剂选用聚乙烯醇、海藻酸钠和CaCl₂,所选用的微生物为亚铁氧化酸硫杆菌,合成方法为在200mL水溶液中加入质量比为4:1:1的聚乙烯醇、海藻酸钠和CaCl₂,在80℃条件下加热至形成均匀糊状物。冷却至室温。之后加入当量的分子筛材料和菌种材料或经过驯化之后的生化污泥材料,搅拌均匀。最后用10mL注射器滴入饱和硼酸中硬化24h。之后利用挤压成型的方式得到固定化小球微生物包埋材料。

[0045] 通过静态实验来考察对不同浓度氨氮的去除效率。100mL模拟废水中,投加30%体积比的上述所制备出来的固定化颗粒,模拟废水初始参数为:氨氮浓度为200mg/L,总磷浓度为10mg/L,COD浓度为300mg/L,盐度为0.3%,将其放置于恒温振荡器内,控制温度35℃,以

120r/min的转速进行培养,12h后测定其除氨效率。

[0046] 对固定化小球的评价分为几个指标:固定化时间、氨氮脱除效率、挤压成型所得小球的耐碎度(1~10,越高代表越稳定)。所测得的数据如下表2所示:

表2 实施例4制备得到的小球状固定化纳米材料的性能指标表

固定化分子筛材料	固定化时间/h	氨氮脱除效率/%	固定化小球耐碎度
3A 分子筛/5A 分子筛	24	94.89	9
X 型分子筛/ Y 型分子筛	24	95.46	9
ZSM-5/ SBA-15/ SAPO-34	24	97.65	9
MCM-5 分子筛/ HMS-5 分子筛	24	94.99	9
SSZ-42 分子筛	24	97.65	9

如上表所示,采用一种或多种混合的分子筛作为载体来固定化微生物得到的固定化小球。静态实验的结果表明固定化小球的氨氮脱除效率均在90%以上,具有优异的性能,此外,破碎度实验表面固定化小球的使用寿命均很长,更适合应用于工业化场景。

[0047] 实施例5

本实施例中分子筛材料选用天然分子筛中的浙江省缙云县产的丝光沸石分子筛。粘合剂选用聚乙烯醇、海藻酸钠和 CaCl_2 ,所选用的微生物为亚硝化球菌属(Nitrosococcus)亚硝化单胞菌属(Nitrosomonas)、亚硝化螺菌属(Nitrosospira)、亚硝化叶菌属(Nitrosolobus)、亚硝化弧菌属(Nitrosovibrio)。亚硝酸盐氧化细菌包括:硝化球菌属(Nitrococcus)、硝化杆菌属(Nitrobacter)、硝化刺菌属(Nitrospina)、硝化螺菌属(Nitrosospira)中的一种,合成方法为在200mL水溶液中加入质量比为4:1:1的聚乙烯醇、海藻酸钠和 CaCl_2 ,在80℃条件下加热至形成均匀糊状物。冷却至室温。之后加入当量的分子筛材料和菌种材料或经过驯化之后的生化污泥材料,搅拌均匀。最后用10mL注射器滴入饱和硼酸中硬化24h。之后利用挤压成型的方式得到固定化小球微生物包埋材料。

[0048] 通过静态实验来考察对不同浓度氨氮的去除效率。100mL模拟废水中,投加30%体积比的上述所制备出来的固定化颗粒,模拟废水初始参数为:氨氮:200mg/L,总磷:10mg/L, COD:300mg/L,盐度:0.3%,将其放置于恒温振荡器内,控制温度35℃,以120r/min的转速进行培养,12h后测定其除氨效率。

[0049] 对固定化小球的评价分为几个指标:固定化时间、氨氮脱除效率、挤压成型所得小球的耐碎度(1~10,越高代表越稳定)。所测得的数据如下表3所示:

表3 实施例5制备得到的小球状固定化纳米材料的性能指标表

固定化微生物种类	固定化时间/h	氨氮脱除效率/%	固定化小球耐碎度
氨氧化古菌	24	96.23	9
亚硝化单胞菌属	24	95.32	9
亚硝化螺菌属	24	94.35	9
硝化球菌属	24	93.45	9
硝化杆菌属	24	95.23	8
硝化刺菌属	24	94.69	9

如上表所示,采用丝光沸石分子筛作为载体来固定化不同微生物得到的固定化小球。静态实验的结果表明固定化小球的氨氮脱除效率均在90%以上,具有优异的性能,此外,破碎度实验表面固定化小球的使用寿命均很长,更适合应用于工业化场景。

[0050] 实施例6

为了测试长时间条件下本发明所提出的分子筛联合微生物固定化材料的性能,设计了动态实验装置和实验方法。所选用的材料合成方法为:分子筛材料选用天然分子筛中的浙江省缙云县产的丝光沸石分子筛。粘合剂选用聚乙烯醇、海藻酸钠和 CaCl_2 ,固定化时间为24h。

[0051] 装置规格及动态实验测试方法:装置体积2L,长宽高比例为1:1:2。内装一定量分子筛联合微生物固定化小球,该固定化小球与水体积比约为20:1。运行方式为:每天曝气23个小时,以保持该固定化小球的搅动。0.5小时进出水,0.5小时闲置。动态实验进水为模拟电厂污水,每天取水样检测氨氮含量,测定其脱除效率;所测试的结果如图5所示:在连续进水的工况下,分子筛联合微生物固定化小球的氨氮脱除效率在一个月的时间内均保持在90%以上,一方面说明其结构和性能的稳定很好,此外也说明本发明所设计的高效水体氨氮污染物处理材料满足长期工艺的需求,具有广阔的工业应用前景。

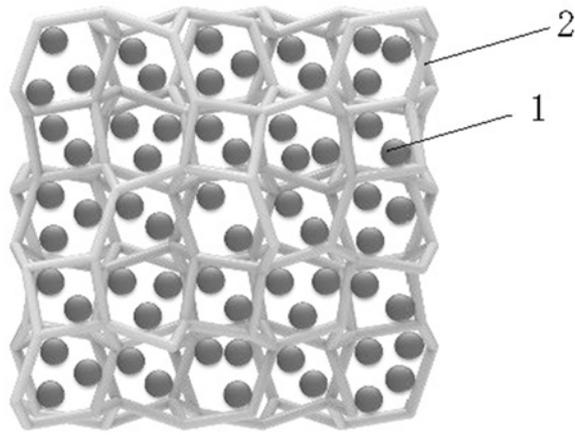


图1

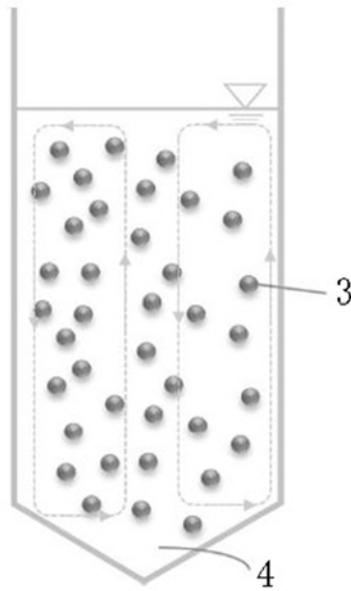


图2

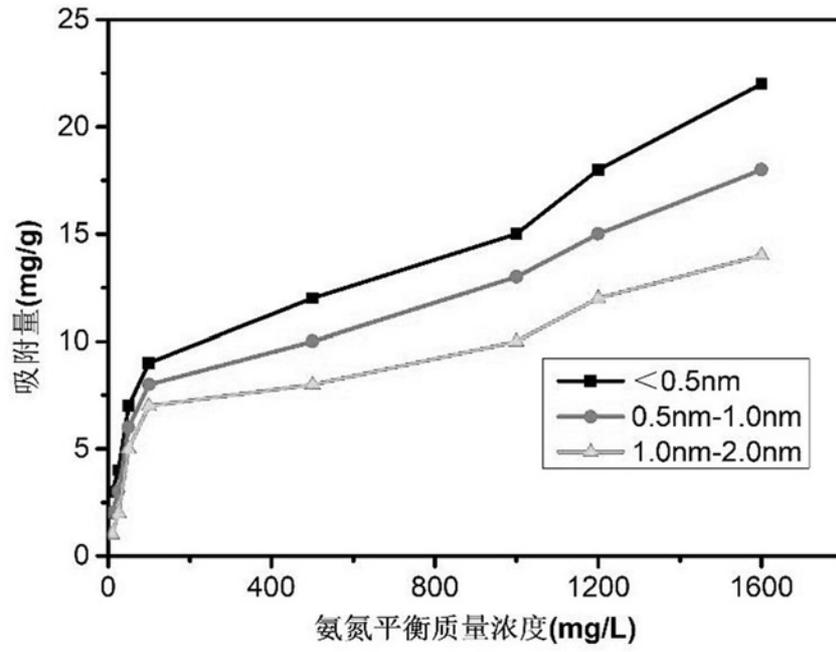


图3

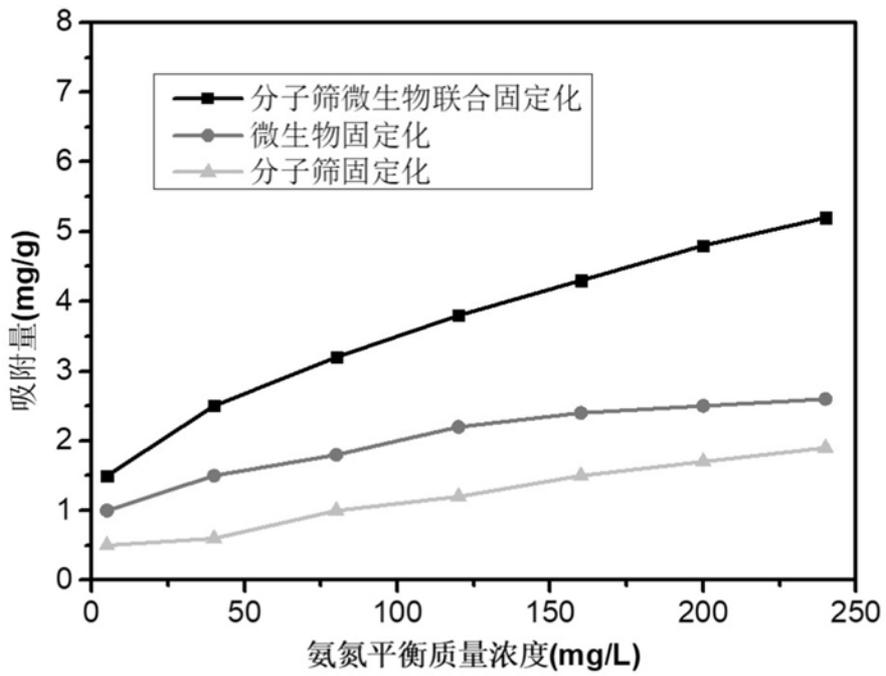


图4

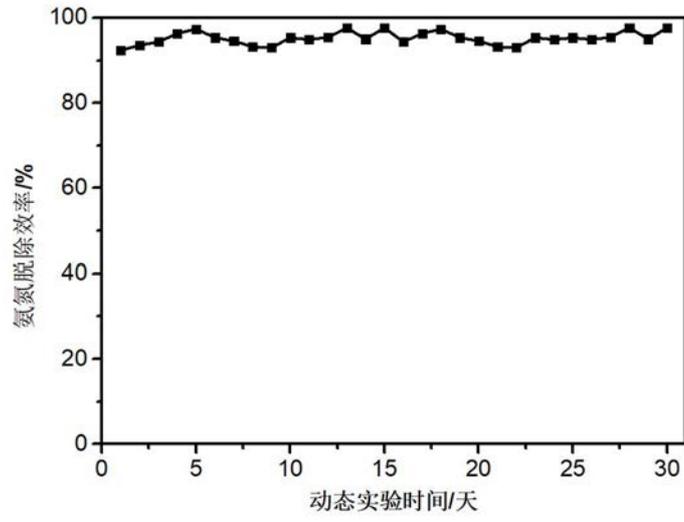


图5