

生物絮凝剂与改性沸石复配处理猪场废水厌氧消化液的响应面优化

郭俊元^{1,2}, 杨春平^{2,3*}, 邱国良^{1,2} (1.湖南大学环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 2.湖南大学环境生物与控制教育部重点实验室, 湖南 长沙 410082; 3.浙江工商大学环境科学与工程学院, 浙江省固体废物处理与资源化重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘要: 采用响应面分析法(RSM)对红平红球菌所产发酵液与聚合氯化铝(PAC)复配处理高岭土悬浊液及发酵液与改性沸石复配处理猪场废水厌氧消化液的过程进行了优化. 设定的响应值分别为絮凝率和絮体粒径, COD 和氨氮去除率. 实验分别拟合了关于絮凝率, 絮体粒径, COD 去除率和氨氮去除率的二次模型, 决定系数(R^2)分别为 0.8933, 0.8353, 0.7819 和 0.8343, 表明拟合情况良好. 根据响应值的分布情况, 确定高岭土悬浊液的最佳絮凝条件为发酵液 3.7mL/L, PAC 49mg/L, pH 值 8.7, CaCl_2 24mg/L, 反应时间 15min, 相应絮凝率和絮体粒径分别为 96.3% 和 0.67mm; 猪场废水厌氧消化液的最佳絮凝条件为发酵液 4.5mL/L, 改性沸石 12g/L, pH 值 8.3, CaCl_2 16mg/L, 反应时间 55min, 相应 COD, 氨氮去除率分别为 87.9% 和 86.9%.

关键词: 微生物絮凝剂; 聚合氯化铝; 改性沸石; 响应面分析

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2012)11-1999-07

Application of response surface methodology to composite of bioflocculant and modified zeolite in digested swine wastewater treatment. GUO Jun-yuan^{1,2}, YANG Chun-ping^{2,3*}, QIU Guo-liang^{1,2} (1.College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China; 2.Key Laboratory of Environmental Biology and Pollution Control, Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, China; 3.Zhejiang Provincial Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Recycling, College of Environmental Science and Engineering, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310018, China). *China Environmental Science*, 2012,32(11): 1999~2005

Abstract: Response surface methodology (RSM) was employed to optimize the treatment processes of kaolin suspension and digested swine wastewater by the complex of broth produced by *Rhodococcus erythropolis* and either PAC or modified zeolite. Flocculating rate, floc size, COD and ammonium removal rates were settled as the target responses. As the determination coefficients (R^2) of 0.8933, 0.8353, 0.7819 and 0.8343, the quadratic models could agree with experimental data well. Results showed that the optimal flocculating conditions for kaolin suspension were broth dosage of 3.7mL/L, PAC dosage of 49mg/L, CaCl_2 dosage of 24 mg/L, pH=8.7 and contact time of 15 min, and the corresponding flocculating rate and floc size were 96.3% and 0.67mm. The optimal conditions for digested swine wastewater treatment were broth dosage of 4.5mL/L, modified zeolite dosage of 12 g/L, CaCl_2 dosage of 16 mg/L, pH=8.3 and contact time of 55 min, and the corresponding removal rates of COD and ammonium were 87.9% and 86.9%.

Key words: bioflocculant; polyaluminium chloride; modified zeolite; response surface methodology

微生物絮凝剂具有高效、无毒、无二次污染、可生物降解、絮凝范围广等优点,在污水处理,食品加工和发酵工业等方面具有广阔的应用前景^[1],但生产成本低,絮凝剂产量低,絮凝效率低等缺点限制了其在实际工程中的广泛使用.微生物絮凝剂与无机、有机絮凝剂配合使用可以提高

絮凝效率,减少投加量,降低二次污染^[2].黄兢等^[3]研究了微生物絮凝剂 MBFGA1 与 PAC 复配技

收稿日期: 2011-12-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51278464);高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(20090161110010)

* 责任作者,教授, chunpingyang@gmail.com

术,响应面实验结果表明絮凝率和絮凝粒径的二次模型拟合较好,但没有针对具体废水进行研究.猪场废水厌氧消化液 C/N 比失调,可生化性差,缺乏反硝化电子供体,碱度失衡,国内外采取的措施主要是:加碱或加碳源(葡萄糖,甲醇,乙酸),加未经厌氧消化的猪粪或猪粪水.加碱或加碳源虽然取得了较好的处理效果,但是会增加装置投资和运行费用,而添加猪粪或猪粪水则不能获得良好的处理出水^[4].以天然沸石作为吸附材料的离子交换脱氨氮技术受到广泛关注^[5].因此,本研究提出了微生物絮凝剂与沸石复配处理猪场废水厌氧消化液的技术,不仅回避了上述猪场废水厌氧消化液处理方法的缺点,降低了生物法处理成本,通过絮凝改善了废水沉降状态,而且通过离子交换技术提高了废水处理效率^[6].本研究以红平红球菌生产的发酵液与 PAC 复配,运用 RSM 法设计实验并分析数据,优化发酵液对高岭土悬浊液的絮凝条件,通过对絮凝率和絮凝粒径的检测,考察红平红球菌所生产发酵液的絮凝性能;此外,运用 RSM 设计实验,优化发酵液与改性沸石复配处理猪场废水厌氧消化液的条件,最大限度地去除废水中的 COD 和氨氮.

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 菌种来源及发酵液制备 实验所用菌种为红平红球菌,保藏于中国典型微生物保藏中心,菌种保藏号为 ACCC.10543.

发酵液的制备包括种子培养和发酵培养.种子培养基(g/L):蛋白胨 10.0,酵母粉 5.0,牛肉膏 2.0, NaCl 10.0, pH=7.0.挑取少许菌落至装有 150mL 种子培养基的摇瓶内,于发酵温度 30℃,摇床速度 120 r/min 的条件下培养 48 h.发酵培养基(g/L):蔗糖 20.0,脲 4.0,酵母粉 1.0,NaCl 1.0, MgSO₄ 0.2,K₂HPO₄ 5.0,KH₂PO₄ 2.0,pH=8.0.将上述种子液以 2%(V/V)的接种量接种至发酵培养基,发酵 72h,得发酵液.絮凝剂的分子量是 3.99×10⁵Da.

1.1.2 改性沸石的制备 将来自浙江缙云矿业加工厂的天然沸石用蒸馏水洗涤,105℃烘干.之后,天然沸石与氧化镁按照质量比 4:1 混合,400℃

条件下焙烧 4h,制成改性沸石^[7],改性沸石主要化学成分(%):SiO₂ 65.90,CaO 2.88,Na₂O 0.13,MgO 2.66,Al₂O₃ 12.80,K₂O 2.21,Fe₂O₃ 6.38.

1.1.3 试验废水水质 试验废水为湖南海尚环境生物科技有限公司提供的猪场废水厌氧消化液,其中 COD 为 1000~2000mg/L,氨氮浓度为 1000~1200mg/L,pH 值为 7.5~8.5.

1.2 实验方法

1.2.1 絮凝率的测定 在装有 4.0g/L 的 100mL 高岭土悬浊液中,加入 5mL 1%(W/V)的 CaCl₂ 溶液和 2mL 离心去菌体后的发酵液(离心速率 5000 r/min),混合搅拌 5min,静置 10min,使用分光光度计(7230G,上海分析仪器厂)测定波长 550nm 处的吸光度 OD₅₅₀,同时以 2mL 未接种培养基代替去菌体发酵液作为对照.絮凝率(FR)按公式(1)计算^[8]:

$$FR = \frac{(b-a)}{b} \times 100\% \quad (1)$$

式中: a 为加入絮凝剂的高岭土悬浊液澄清后的 OD₅₅₀; b 为高岭土悬浊液澄清后的 OD₅₅₀.

1.2.2 絮体粒径的测量 将絮体转移至盛满蒸馏水的 20cm×10cm×100cm 的玻璃容器中,用数码相机对拍摄区域的絮体进行连续拍照^[9],运用图像软件 Image—pro Plus6.0 根据已制定的图像标尺测量絮体粒径.

1.2.3 生物絮凝剂和改性沸石最佳用量 通过检测不同用量条件下,改性沸石对氨氮的去除效率和平衡吸附量,考察改性沸石对养殖废水的处理效果.通过检测 COD 和氨氮去除率,考察生物絮凝剂对养殖废水的处理效果.

1.2.4 生物絮凝剂与 PAC 复配的响应面优化 采用中心复合设计(CCD)的二阶模型对变量的响应行为进行表征^[10],5 个变量为发酵液用量(X_1),PAC 用量(X_2),pH 值(X_3),CaCl₂ 用量(X_4)和反应时间(X_5),响应值(y)为絮凝率和絮体粒径.CCD 的二阶模型为:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^m \beta_{ii} x_i^2 \quad (2)$$

式中: X_i 与 X_j 为相互独立的影响因子; β_0 是偏移项; β_i 表示 X_i 的线性效应; β_{ii} 表示 X_i 的二次效应; β_{ij}

表示 X_i 与 X_j 之间的交互作用效应.应用 Design-expert7.1.3 软件设计实验,如表 1 所示.

1.2.5 改性沸石与生物絮凝剂复配的响应面优化 采用 CCD 二阶模型对变量的响应行为进行表征^[10],5 个变量为发酵液用量(X_1),改性沸石用量(X_2),pH 值(X_3),CaCl₂ 用量(X_4)和反应时间(X_5),响应值(y)为氨氮去除率和 COD 去除效率.应用 Design-expert7.1.3 软件设计实验,如表 2 所示.

表 1 生物絮凝剂与 PAC 复配中心复合设计				
Table 1 CCD of biofloculant and PAC				
因素实际值	编码	因素编码水平		
		-1	0	1
发酵液(mL/L)	X_1	1.0	3.5	6.0
PAC (mg/L)	X_2	10	30	50
pH 值	X_3	5.0	8.5	12.0
CaCl ₂ (mg/L)	X_4	10	30	50
反应时间 (min)	X_5	10	20	30

表 2 改性沸石与生物絮凝剂复配中心复合设计				
Table 2 CCD of modified zeolite and biofloculant				
因素实际值	编码	因素编码水平		
		-1	0	1
发酵液(mL/L)	X_1	1.0	3.5	6.0
改性沸石(mg/L)	X_2	5.0	12.5	20.0
pH 值	X_3	5.0	8.5	12.0
CaCl ₂ (mg/L)	X_4	10	30	50
反应时间 (min)	X_5	10	35	60

2 结果与讨论

2.1 响应值为絮凝率的实验结果

以絮凝率为响应值建立的二次回归模型如式(3)所示.方差分析结果显示: $P<0.0001<0.05$,决定系数 R^2 为 0.8933,表明模型显著,相关系数 R 为 0.9451 表明独立变量之间的相关性较好,响应值 Y_1 (絮凝率)的二次回归模型拟合较好.

$$Y_1 = 90.67 + 9.91X_1 + 2.30X_2 - 0.48X_3 + 1.25X_4 + 0.56X_5 - 0.26X_1X_2 - 3.25X_1X_3 + 1.87X_1X_4 - 0.62X_1X_5 + 0.68X_2X_3 - 0.25X_2X_4 + 0.36X_2X_5 + 1.58X_3X_4 + 0.10X_3X_5 + 0.67X_4X_5 - 6.28X_1^2 + 0.89X_2^2 - 10.59X_3^2 - 0.79X_4^2 - 1.06X_5^2 \tag{3}$$

将以编码值为变量的絮凝率二次模型系数进行显著性检验($P<0.05$ 为显著),结果表明,发酵液用量, PAC 用量, CaCl₂ 用量是一次项中的显著因素;发酵液与 pH 值是二次项中的显著因素,表明发酵液,CaCl₂ 与 pH 值对于絮凝作用的实现具有决定作用,这与黄兢等^[3]的研究相符.在交互项中发酵液用量与 pH 值具有显著性,如图 1.

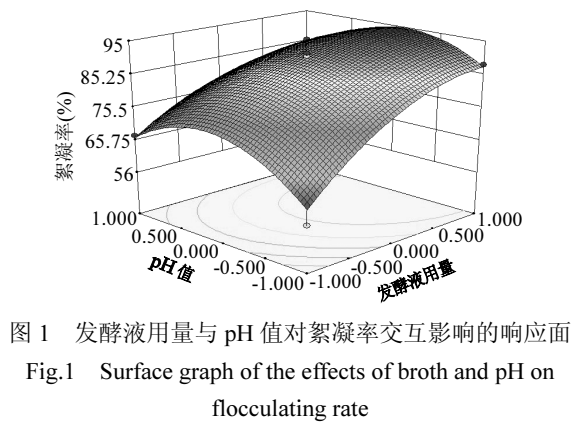


图 1 发酵液用量与 pH 值对絮凝率交互影响的响应面

Fig.1 Surface graph of the effects of broth and pH on flocculating rate

图 1 反映了 PAC 用量为 30mg/L,CaCl₂ 用量为 30mg/L,反应时间为 20min 的条件下,发酵液与 pH 值交互作用对絮凝率的影响.图像明显反应出絮凝作用的实现对于弱碱性环境的依赖,曲面预测当 pH 值在 8.0~9.0 范围时,可以取得最好的絮凝效果.同时,由于发酵液带负电(Zeta 电位为 -7.7mV),碱性环境有利于生物絮凝剂分子链的充分展开,进而为高岭土颗粒提供更多的吸附位点,有利于吸附架桥作用的发生.

2.2 响应值为絮体粒径的实验结果

以絮体粒径为响应值建立的二次回归模型如式(4)所示.方差分析结果显示: $P<0.0001<0.05$,决定系数 R^2 为 0.8353,表明模型显著,相关系数 R 为 0.9139 也证明了独立变量之间的相关性较好,响应值 Y_2 的二次回归模型拟合较好.

$$Y_2 = 0.53 + 0.12X_1 + 0.07X_2 - 0.02X_3 + 0.05X_4 + 0.02X_5 + 0.07X_1X_2 - 0.02X_1X_3 + 0.08X_1X_4 + 0.02X_1X_5 + 0.01X_2X_3 - 0.03X_2X_4 - 5.00 \times 10^{-3}X_2X_5 + 0.01X_3X_4 + 0.01X_3X_5 - 0.02X_4X_5 - 0.05X_1^2 - 0.01X_2^2 - 0.09X_3^2 - 7.92 \times 10^{-3}X_4^2 + 0.02X_5^2 \tag{4}$$

将以编码值为变量的絮凝率二次模型系数进行显著性检验($P < 0.05$ 为显著),结果表明,发酵液用量, PAC 用量, CaCl_2 用量, pH 值是一次项中的显著因素;发酵液用量与 pH 值是二次项中的显著因素.表明发酵液, CaCl_2 与 pH 值对于絮凝作用的实现具有决定作用,这与黄兢等^[3]的研究相符,同时表明 PAC 用量直接决定絮体粒径的大小.在交互项中发酵液与 PAC 用量,发酵液与 CaCl_2 用量具有显著性,结果见图 2 和图 3.

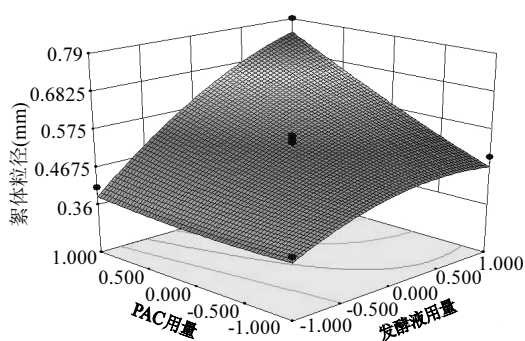


图2 发酵液与 PAC 用量对絮凝粒径交互影响的响应面

Fig.2 Surface graph of the effects of the dosage of broth and PAC on floc size

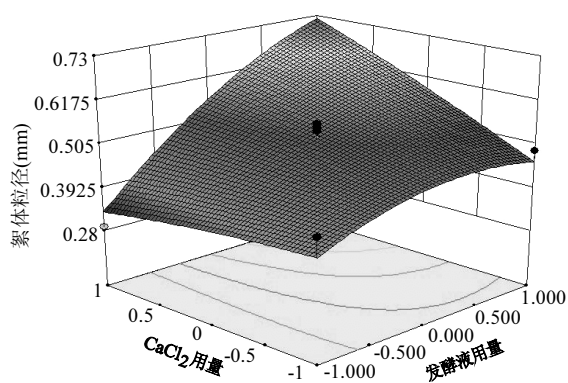


图3 发酵液与 CaCl_2 用量对絮凝粒径交互影响的响应面

Fig.3 Surface graph of the effects of the dosage of broth and CaCl_2 on floc size

图 2 曲面的变化趋势和底部等高线的密集程度可以看出,其他 3 个因素均处于中心水平时,随着发酵液和 PAC 用量的增加,絮体粒径不断增大,低 PAC 情况下絮体粒径的增长速率略比高 PAC 用量情况下的明显.一方面,发酵液使高岭土

颗粒絮凝,明显提高了絮体粒径;另一方面, PAC 用量的增加扩大了粒径相对较小的絮体在整个絮体粒径分布的宽度,从而导致平均粒径减小^[9].

图 3 中曲面可以看出,絮体粒径随发酵液和 CaCl_2 用量的增加呈整体上升趋势.低 CaCl_2 情况下絮体粒径的增长速率略比高 CaCl_2 用量情况下的明显.这是由于 Ca^{2+} 浓度偏高时,大量 Ca^{2+} 与带负电的生物絮凝剂分子链相结合,抑制了脱稳高岭土颗粒与生物絮凝剂分子链的结合,从而降低了吸附架桥作用,抑制了絮体颗粒粒径的增大^[9].

2.3 单独使用发酵液和改性沸石的絮凝条件

如图 4 所示,当发酵液用量在 1.0~4.0 mL/L 的范围内增加时, COD, 氨氮去除率随之快速增加,当发酵液用量为 4.0 mL/L 时, COD, 氨氮去除率分别达到 50.2%, 51.9%, 此时的发酵液用量低于许多文献中的用量^[11-12].当发酵液用量超过 4.0 mL/L 时, COD, 氨氮去除率增加趋势变得缓慢.与生物絮凝剂处理印染废水和低温饮用水的结论相近^[13-14].

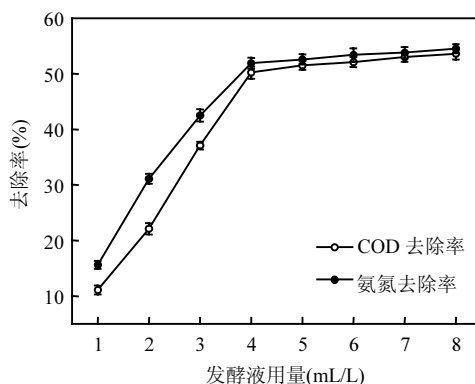


图4 发酵液用量对氨氮和 COD 去除率的影响

Fig.4 Effects of broth dosage on the removal efficiencies of ammonium and COD

如图 5 所示,随着沸石用量的增加,氨氮去除率先快速增加,进而增加趋势变得平缓.单位质量沸石对氨氮的吸附容量呈现先增加后下降的趋势,在沸石投加量为 15 g/L,氨氮吸附容量达到最高,为 24.7 mg/g.这是由于平衡浓度对吸附过程的影响造成的,沸石投加量较小时,平衡浓度较大,浓度压差增大使得沸石能够吸附更多的氨氮.此外,处理原水固液比较高,颗粒沉降也可能引起氨

氮吸附容量先增加后下降的变化^[15].

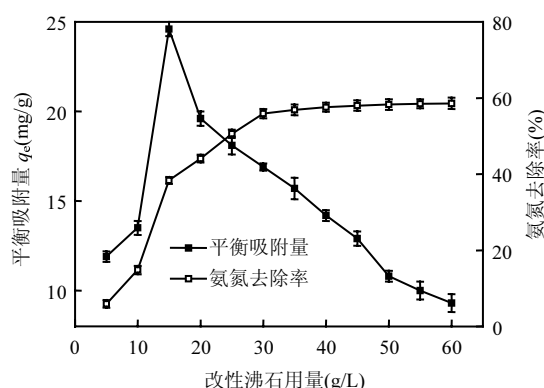


图 5 改性沸石用量对氨氮去除的影响

Fig.5 Effects of the dosage of modified zeolite on the removal of ammonium

(zeta 电位为 -7.7 mV),碱性环境有利于生物絮凝剂分子链的充分展开,进而提供更多的吸附位点,有利于吸附架桥作用的发生.

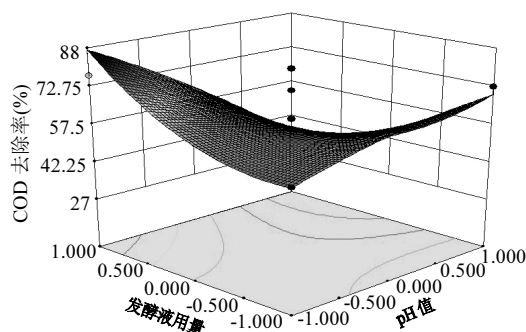


图 6 发酵液用量与 pH 值对 COD 去除率交互影响的影响面

Fig.6 Surface graph of the effects of broth dosage and pH on COD removal efficiency

2.4 响应值为 COD 去除率的实验结果

以 COD 去除率为响应值建立的二次回归模型如式(5)所示.方差分析结果显示: $P=0.0486 < 0.05$,决定系数 R^2 为 0.7819,表明模型显著,相关系数 R 为 0.8843 证明了独立变量之间的相关性较好,响应值 Y_3 的二次回归模型拟合较好.

$$Y_3 = 54.75 - 3.37X_1 - 1.96X_2 - 9.44X_3 - 0.64X_4 + 10.62X_5 + 6.75X_1X_2 + 0.37X_1X_3 + 0.25X_1X_4 + 0.05X_1X_5 - 12.75X_2X_3 + 4.57X_2X_4 + 3.40X_2X_5 - 16.92X_3X_4 + 1.05X_3X_5 + 0.35X_4X_5 + 2.96X_1^2 + 0.36X_2^2 - 2.62X_3^2 + 9.38X_4^2 + 5.68X_5^2 \quad (5)$$

将以编码值为变量的 COD 去除率二次模型系数进行显著性检验($P < 0.05$ 为显著),结果显示,pH 值与反应时间是一次项中的显著因素,发酵液用量是二次项中的显著因素,表明发酵液用量与 pH 值对于絮凝作用的实现具有决定作用.在交互项中发酵液用量与 pH 值,改性沸石用量与 pH 值具有显著性,结果见图 6 和图 7.

图 6 反映了 PAC 用量为 30mg/L, CaCl_2 用量为 30mg/L,反应时间为 20min 的条件下发酵液与 pH 值交互作用对 COD 去除率的影响.图像明显反应出发酵液絮凝作用的实现对于弱碱性环境的依赖,曲面预测当 pH 值在 8.0~9.0 范围时,可以取得最好的絮凝效果.同时,由于发酵液带负电

图 7 表示当其余 3 个因素均位于中心水平时,改性沸石与 pH 值的交互作用对于 COD 去除率的影响.在实验设计范围内可以明显看出适当提高 pH 值有利于改性沸石对大分子有机物的吸附.

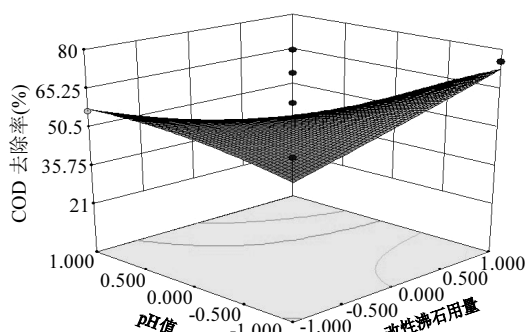


图 7 改沸石用量与 pH 值对 COD 去除率交互影响的影响面

Fig.7 Surface graph of the effects of modified zeolite dosage and pH on COD removal efficiency

2.5 响应值为氨氮去除率的实验结果

以氨氮去除率为响应值建立的二次回归模型如式(6)所示.方差分析结果显示: $P=0.0364 < 0.05$,决定系数 R^2 为 0.8343,表明模型显著,相关系数 R 为 0.9134 证明了独立变量之间的相关性较好,响应值 Y_4 的二次回归模型拟合较好.

$$Y_4 = 62.83 - 3.59X_1 + 1.26X_2 - 0.02X_3 + 0.37X_4 + 3.98X_5 + 0.70X_1X_2 + 11.57X_1X_3 + 2.50X_1X_4 - 12.63X_1X_5 - 2.40X_2X_3 + 6.25X_2X_4 + 4.02X_2X_5 - 3.95X_3X_4 - 7.15X_3X_5 + 1.77X_4X_5 - 8.88X_1^2 + 1.43X_2^2 - 0.76X_3^2 + 6.19X_4^2 - 4.11X_5^2$$

(6)

将以编码值为变量的氨氮去除率二次模型系数进行显著性检验($P < 0.05$ 为显著),结果显示,pH 值与反应时间是一次项中的显著因素,发酵液用量是二次项中的显著因素,表明发酵液用量与 pH 值对于絮凝作用的实现具有决定作用.在交互项中发酵液用量与 pH 值,发酵液与改性沸石用量具有显著性,结果见图 8 和图 9.

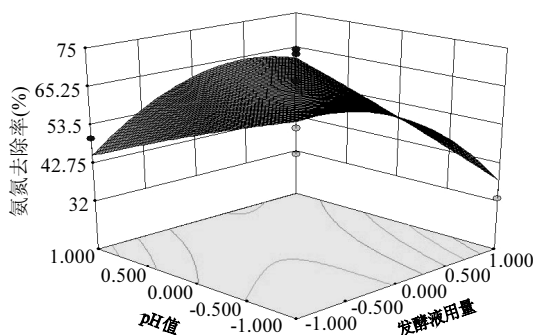


图 8 发酵液用量与 pH 对氨氮去除率交互影响的响应面

Fig.8 Surface graph of the effects of broth dosage and pH on ammonium removal efficiency

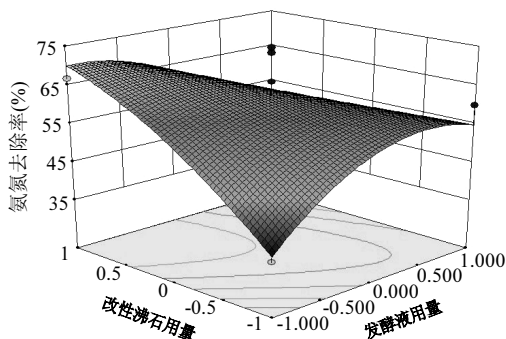


图 9 发酵液与沸石用量对氨氮去除率交互影响的响应面

Fig.9 Surface graph of the effects of broth dosage and modified zeolite dosage on ammonium removal efficiency

图 8 反映了 PAC 用量为 30mg/L, CaCl_2 用量

为 30mg/L,反应时间为 20min 的条件下发酵液用量与 pH 值交互作用对氨氮去除率的影响.图像明显反应出发酵液絮凝作用的实现对于弱碱性环境的依赖,曲面预测当 pH 值在 8.0~9.0 范围时,可以取得最好的絮凝效果.

图 9 曲面的变化趋势和底部等高线的密集程度可以看出,其他 3 个因素均处于中心水平时,随着发酵液和改性沸石用量的增加,氨氮去除率呈整体上升趋势.改性沸石用量的增加,一方面增加了对氨氮的吸附总量,另一方面增加了沸石中钠离子、钙离子等阳离子与氨氮的离子交换作用,从而提高了氨氮去除率.投加过量的沸石,氨氮去除逐渐平衡,甚至会有所下降.这是由于离子交换作用达到平衡及沸石孔隙结构被堵塞的原因.

2.6 最佳絮凝条件的确定

设定絮凝率目标值 100%,确定高岭土悬浊液的最佳絮凝条件为发酵液 3.7mL/L, PAC 49mg/L, pH 值 8.7, CaCl_2 24mg/L,反应时间 15min, 相应絮凝率和絮体粒径分别为 96.3%和 0.67mm. 设定 COD,氨氮去除率目标值 100%,确定猪场废水厌氧消化液的最佳絮凝条件为发酵液 4.5mL/L,改性沸石 12g/L, pH 值 8.3, CaCl_2 16 mg/L,反应时间 55min, 相应 COD,氨氮去除率分别为 87.9%和 86.9%.

2.7 絮凝作用机理

红平红球菌生产的絮凝剂主要成分为蛋白质(活性成分中蛋白质和总糖含量分别为 66.4%和 18.2%),表面带负电荷,有较好的水溶性和较多的活性吸附位点,因此具有良好的絮凝性能. Ca^{2+} 可以较大幅度提升絮凝效果,主要机理为电中和作用和吸附架桥作用^[12-14]. Ca^{2+} 存在的前提下,一方面,絮凝剂和高岭土颗粒表面的负电荷被中和,高岭土颗粒之间以及絮凝剂与高岭土颗粒之间的静电斥力作用减弱,从而促进絮凝剂对高岭土颗粒的絮凝.另一方面,微生物絮凝剂与 Ca^{2+} 形成离子键,借助离子键在絮凝剂分子链上吸附高岭土悬浮颗粒,形成“架桥”,进而生成三维网状结构的絮凝体,絮凝体在沉降的过程中快速网捕和卷扫水中的胶体颗粒,达到理想的絮凝效果.

此外,通过响应面实验建立的 COD,氨氮去

除率为响应值的二次模型,实现了发酵液与改性沸石去除猪场废水厌氧消化液中 COD 和氨氮的条件优化,有利于最大限度地去除猪场废水厌氧消化液中的 COD 和氨氮。

3 结论

3.1 对于絮凝率具有显著性影响的一次项为 pH 值,发酵液和 Ca^{2+} 用量;二次项为 pH 值;交互项为发酵液用量与 pH 值.说明发酵液用量, Ca^{2+} 用量与 pH 值对于絮凝现象的发生具有决定作用.对于絮凝粒径,PAC 与发酵液用量是具有显著性影响的交互项,说明除发酵液与 pH 值影响絮凝效果外,PAC 用量直接决定絮体粒径的大小。

3.2 发酵液作用于猪场废水厌氧消化液的最佳用量为 4.0mL/L,相应的 COD,氨氮去除率分别为 50.2%,51.9%;改性沸石单独处理猪场废水厌氧消化液时,单位质量沸石吸附氨氮的容量呈现线增加后下降的趋势,当沸石用量为 15g/L 时,氨氮吸附容量达到最大值,为 24.7mg/g。

3.3 对于 COD,氨氮去除率具有显著性影响的一次项均为 pH 值和反应时间;二次项均为发酵液用量;不同的是交互项,对于 COD 去除,最主要的影响因素是发酵液用量与 pH 值,而对于氨氮去除,最主要的影响是改性沸石用量。

3.4 确定高岭土悬浊液的最佳絮凝条件为发酵液 3.7mL/L,PAC 49mg/L,pH 值 8.7, CaCl_2 24mg/L,反应时间 15min,相应絮凝率和絮体粒径分别为 96.3%和 0.67mm;确定猪场废水厌氧消化液的最佳絮凝条件为发酵液 4.5mL/L,改性沸石 12g/L,pH 值 8.3, CaCl_2 16mg/L,反应时间 55min,相应 COD,氨氮去除率分别为 87.9%和 86.9%。

参考文献:

- [1] Salehizadeh H, Shojaosadati S A. Extracellular biopolymeric flocculants: recent trends and biotechnological importance [J]. *Biotechnology Advances*, 2001,19(5):371-385.
- [2] 靳慧霞, 马放, 孟路. 复合型微生物絮凝剂与化学絮凝剂的复配及其应用 [J]. *化工进展*, 2006,25(1):105-109.
- [3] 黄兢, 杨朝晖, 孙珮石, 等. 微生物絮凝剂与聚合氯化铝复配的响应面优化 [J]. *中国环境科学*, 2008,28(11):1014-1019.
- [4] Obaja D, Mace S, Mata-Alvarez J. Biological nutrient removal by

a sequencing batch reactor (SBR) using an internal organic carbon source in digested piggery wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2005,96(1):7-14.

- [5] Zheng Y A, Zhang J P, Wang A Q. Fast removal of ammonium nitrogen from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009,155(1/2):215-222.
- [6] Riahi K, Thayer B B, Mammou A B, et al. Biosorption characteristics of phosphates from aqueous solution onto *Phoenix dactylifera* L. date palm fibers [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,170(2-3):511-519.
- [7] 杨春平, 郭俊元, 邱国良, 等. 一种改性沸石及其制备方法和应用: 中国, CN102151546A[P]. 2011-01-13.
- [8] Shih I L, Van Y T, Yeh L C, et al. Production of a biopolymer flocculant from *Bacillus licheniformis* and its flocculation properties [J]. *Bioresource Technology*, 2001,78(3):267-272.
- [9] Nasser M S, James A E. Effect of polyacrylamide polymers on floc size and rheological behaviour of kaolinite suspensions [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2007,301(1-3):311-322.
- [10] Sarayu M, Shalini S, Jyoti D. Response surface methodology for optimization of medium for decolorization of textile dye direct black 22 by a novel bacterial consortium [J]. *Bioresource Technology*, 2007,99(3):562-569.
- [11] Lu W Y, Zhang T, Zhang D Y, et al. A bioflocculant produced by *Enterobacter aerogenes* and its use in defecating the trona suspension [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005,27(1):1-7.
- [12] Zheng Y, Ye Z L, Fang X L, et al. Production and characteristics of a bioflocculant produced by *Bacillus* sp. F19 [J]. *Bioresource Technology*, 2008,99(16):7686-7691.
- [13] Liu W J, Yuan H L, Yang J S, et al. Characterization of bioflocculant from biologically aerated filter backwashed sludge and its application in dyeing wastewater treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2009,100(9):2629-2632.
- [14] Li Z, Zhong S, Lei H Y, et al. Production of a novel bioflocculant by *Bacillus licheniformis* X14 and its application to low temperature drinking water treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2009,100(14):3650-3656.
- [15] Huang H, Xiao X, Yan B, et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010,175(1-3):247-252.

作者简介: 郭俊元(1985-),男,山西忻州人,湖南大学博士研究生,主要从事废水处理与资源化研究.发表论文章 1 篇。