维普资讯 http://www.cqvip.com

微生物固定化技术在污水生物脱氮中的应用*

王 磊 兰淑澄

（北京市环境保护科学研究院，北京 100037）

摘要 综述了微生物固定化技术在污水硝化、生物脱氮中的应用，包括固定化材料与固定化工艺；国内外研究与应用现状；以及在较大规模污水处理中的实际应用；对该项技术目前存在的问题及其解决途径、发展前景和趋势进行了评述。

关键词 微生物固定化，污水，生物脱氮。

1 污水硝化、脱氮概述

1.1 污水脱氮技术

常规活性污泥法对一般有机物的去除率可达90%以上，由于工艺过程中几乎不发生硝化作用，总凯氏氮（TKN）的去除率仅在10%—30%之间。对于城市污水、含氮工业废水以及畜牧业废水，若采用常规活性污泥法处理，出水中除含有少量含碳有机物外，还含有大量的氮（氨氮和有机氮）和磷（溶解性磷和有机磷），对受纳水体会造成富营养化。在将污水处理出水作为第二水源再利用时，还必须进行脱氮除磷的深度处理。

近年来国内外由于水环境标准的严格化，对受纳水体的氮、磷浓度有了新的要求，促使人们对传统活性污泥法进行工艺流程的改进，以提高氮、磷的去除效果，由此出现了A/O生物脱氮工艺、A^2/O生物脱氮除磷工艺等在传统活性污泥法基础上发展起来的污水处理新技术。

目前国内外普遍采用的活性污泥法生物脱氮工艺为A/O工艺，其典型工艺流程见图1。

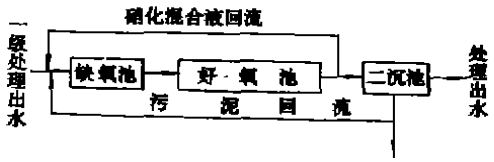

图1 A/O生物脱氮工艺流程示意

污水中的有机氮被异养菌转化为氨氮，在供氧充足的条件下，氨氮被硝化菌群（包括亚硝化细菌和硝化细菌）氧化成硝态氮（NO_2^--N和NO_3^--N），好氧池产生的大量NO_3^--N通过混合液回流到缺氧池。在缺氧条件下，反硝化细菌利用NO_3^-作为最终电子受体，将NO_3^--N还原成氮气从水中逸出，从而达到脱氮的目的[1]。

1.2 污水生物脱氮技术的特点及问题

（1）可同时去除污水中含碳有机物及氮、磷等污染物，处理效果优于常规活性污泥法。

（2）由于A/O工艺的污泥龄（SRT）较长，因此系统产生的剩余污泥量较常规活性污泥系统少，污泥沉降性好，易于脱水。

（3）易于将常规活性污泥系统改建成A/O系统；总水力停留时间与常规活性污泥法相近。

由于A/O工艺具有上述特点，近年来国内外的应用发展较快，被认为是解决城市污水及含氮工业废水氮污染的有效工艺，但该技术应用于污水处理时，仍存在以下不足：

（1）硝化菌群增殖速度慢且难以维持较高生物浓度，特别是在低温季节。因此造成系统总水力停留时间较长，有机负荷较低，增加了基建投资和运行费用。

（2）系统为维持较高生物浓度及获得良好脱氮效果，必须同时进行污泥回流和硝化液回流，回流比大，增加了动力消耗及运行费用；

（3）抗重金属及有机物冲击的能力不强；高浓度氨氮及亚硝酸盐进水会抑制硝化菌生长。

2 微生物固定化技术用于污水生物脱氮

2.1 微生物固定化技术

固定化细胞技术是本世纪70年代直接从固定化酶技术发展起来的。由于该技术既不需要把酶从细胞中提取出来，也不需要加以纯化，因而酶活力损失少，特别是反应需要辅因子或多种酶成分参与，需要吸能合成反应，以及需要使用完整的细胞代谢途径过程时，固定化细胞较固定化酶优越。固定化细胞技术处理污水时可使反应器内保持高浓度微生物数量，反应启动快，反应设备小型化。细胞经固定后既增大了机械强度，又提高了

* 国家自然科学基金资助课题

收稿日期：1995-03-01

维普资讯 http://www.cqvip.com

酶的重复使用率，从而降低了生产成本，因此固定化细胞技术已越来越受到人们的重视。

2.2 污水生物脱氮

2.2.1 固定化方法

污水处理中采用的固定化微生物的固定化方法，目前国内外仍未有统一的分类标准。一般将微生物固定化方法分为结合固定法(吸附法)，包埋固定法和自身固定法3类。应用于生物脱氮的微生物固定化方法主要是包埋固定法，即通过物理的方法，用高分子材料制成凝胶包埋微生物。

2.2.2 固定化材料及固定化工艺

固定化材料的选择是微生物固定化技术用于污水处理的重要条件，包埋固定化材料，通常采用化学性能稳定，适合细胞生活的高分子材料，如聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酰胺、丙烯酰胺(ACAM)、聚乙烯乙二醇(PEG)、海藻酸钠、卡拉胶、K-角叉莱胶及琼脂等。

采用PVA-硼酸法固定化细胞时，通常按下面的工艺进行：将溶解后的PVA与浓缩后的活性污泥相混合，PVA浓度为7.5%—10%，活性污泥浓度为80—90 g/L；滴入饱和硼酸中接触固定24 h，即可使用或保存。另有PVA-冷冻法，冷冻温度在−20℃时较合适，PVA浓度以15%为宜。

早在1925年，日本的板谷就采用卡拉胶、海藻酸钠光硬性树脂等不同载体包埋硝化细菌用于去除污水中的氮[2]。

1982年，Etsuo K.等人用聚电解质配合物TGCI和KPVS为载体，包埋固定欧洲亚硝化单胞菌，置于含氨氮的培养基中，发现有大量亚硝酸盐生成。在间歇反应器中经过长达2000 h的培养后，仍保持了相当高的氨氮氧化活性，载体也保持完好[3]。

聚乙烯醇(PVA)因具有费用低、颗粒强度高等优点，因而目前应用较为广泛。用PVA固定后的细胞活性受损小，存活时间比海藻酸钙、聚丙烯酰胺包埋法长。桥本奖以PVA-硼酸法固定活性污泥，获得了较好的处理效果。连续运行试验表明：在TOC负荷为0.50—2.35 kg/(m³·d)的范围内，TOC、TN的去除率分别达到93%和30%—40%以上；另外，岩堀惠祐和桥本奖将经PVA-硼酸法固定后的活性污泥用于低浓度有机废水，分解去除氨氮及腐殖物，TOC去除率能稳定在61%—75%，而NH_4-N去除率最高可达到85%以上，连续运行中NH_4-N容积负荷量达到0.13 g/(L·d)[4]。这说明PVA固定活性污泥处理废水是去除氨氮简单而有效的方法。

有人认为聚乙烯乙二醇(PEG)较适于包埋固定硝化细菌。采用该法固定化后的硝化细菌的活性比采用密胺和尿烷固定化的高5倍以上，驯养后的呼吸速度约为其它材料的2倍、氨氮的分配系数则是其它材料的2—5倍。角野立夫与森直道等将一定比例的PEG、聚合剂和海藻酸钠溶解混合，再与20%取自污水处理厂经浓缩后的硝化污泥混合，加入0.25%过硫酸钾，均匀混合后滴入1%$CaCl_2$溶液中成形，制成大小2 mm左右的柱型和球型颗粒，应用于较大规模生产实践中，取得了良好的处理效果。

2.2.3 固定化细胞的性能及活性

用何种方法评价固定化细胞的性能，是微生物固定化技术用于污水处理的重要内容。角野立夫等将前文所述的PEG固定化细胞颗粒先后在5 L曝气槽中和在200 L循环脱氮实验中测定其呼吸速度、负荷及处理效果，对固定化颗粒的活性、物性进行了多项测试，包括氨氮分配系数、呼吸速率、细胞活性收率、氧透过系数、压缩强度、变形率、膨胀率、含水率等。

2.2.4 固定化所用微生物的选择

用于固定化的微生物是否需要经过驯化培养，将影响微生物固定化技术用于污水处理的工业化进程。角野等在研究中发现：经过驯化培养的硝化污泥固定化后其呼吸速度上升快且能获得较高活性，但驯化培养在工业化大规模应用时会增加设备和投资；采用未经驯化培养的活性污泥直接固定，耗氧速度为600 mg/(L·h)，N处理负荷为0.6 kg/(m³·d)；但随着进水负荷逐渐上升，耗氧速度也可达到1100 mg/(L·h)。

2.2.5 固定化细胞的颗粒

固定化颗粒的呼吸速度与粒径之间有一定的关系，一般粒径越小，呼吸速度越快。电镜检测表明，自养菌(主要是硝化杆菌和短杆菌)集中分布在颗粒表层至50—60 μm以下的球层内，而异养菌(如BOD氧化菌)则主要分布在表层以下1500 μm的薄层内。这主要与氧和基质的透过及代谢过程有关。另外，NO_2^-和NO_3^-在颗粒内部的积累会引起内环境中pH下降，从而影响细菌的生长代谢。因此从传质和固液分离的角度来考虑，固定化颗粒粒径以不大于2.5 mm为宜[5]。

2.2.6 固定化细胞的寿命

角野等还对PEG颗粒的寿命进行了预测试验。预测表明，常温中性环境下，PEG寿命在10 a以上；在pH9，40℃的恶劣条件下也能维持5 a以上；在停留时间仅6 h的条件下，氨氮去除率高达98%以上；颗粒中细胞含量3.61×10^9个/ml，显著高于常规活性污泥法[6]。

维普资讯 http://www.cqvip.com

2.2.7 脱氮菌的固定化

文献[7]研究了固定化脱氮菌(*Alcalignes* sp.)的工艺和材料，经比较认为K-卡拉胶最适合脱氮菌的固定化。进而进行了固定化脱氮菌的活性比较、测定了硝酸还原活性和亚硝酸还原活性，考察了影响还原活性的环境因素；实验表明，对于pH的波动和温度的起伏(5—50℃)，硝酸还原活性和亚硝酸还原活性均能保持稳定[8]。

2.2.8 污水脱氮的应用规模

近年来，固定化硝化菌脱氮技术已从实验室和小规模试验阶段进入大规模的生产性试验阶段。日本的森直等报道将常规活性污泥法改造成促进型循环脱氮法，标准处理量为2250 m^3/d(最大3000 m^3/d)。固定化颗粒填充率为7.5%，总停留时间8 h，较常规活性污泥循环脱氮法(A/O)缩短了一半，平均进水BOD为200 mg/L，T-N为39 mg/L。连续运行结果表明：年平均出水NH_4-N小于1 mg/L，T-N小于10 mg/L，BOD小于5 mg/L，获得了良好的处理效果。值得注意的是：在温度14.1—16.2℃，停留时间6—8 h的条件下，T-N出水也不高于7 mg/L，T-N去除率达71.5%—74.3%，系统除氮效果稳定。这说明固定化硝化菌脱氮技术是一种高效、稳定、易于由现有设施改造，且较为经济的脱氮方法，特别适合于水温低、停留时间短、进水水质水量变化幅度大的处理条件[9]。

2.2.9 国内研究情况

周定等人将PVA-硼酸法用于包埋固定化脱氮微生物，同时研究了硼酸对脱氮微生物的毒性。实验表明，利用固定化微生物可以在较低pH值、较低温度和较高溶解氧的条件下获得较好的处理效果[9]。王蕾等用PVA作包埋剂，包埋固定用四环素废水驯化成熟的厌氧和好氧污泥，采用厌氧-好氧工艺处理四环素结晶母液，不仅COD去除率达到96%；NH_4-N去除率也高达86.9%，较普通A/O系统高出25.9%[10]，上海环科院在"焦化废水氨氮脱除技术"的基础上，以固定硝化菌为目标，确定了丙烯酰胺包埋法的最佳工艺条件，经实验室摇瓶试验和连续试验，取得了满意的结果。

3 发展预测

虽然固定化微生物脱氮技术具有诸多优点，但经过数十年的发展，至今仍基本停留在实验室或小规模试验阶段。若要实现大规模生产应用，还必须解决以下几个问题：

(1) 廉价及性能良好的固定化载体及适于工业化规模生产的固定化工艺和生产设备的开发。解决固定化微生物颗粒的工业规模生产问题，必须开发相应的工业生产装置。由于目前所使用的固定化载体多为有机高分子材料，价格较为昂贵，使废水处理成本提高。因此需要开发价廉而质优的载体并提高其使用寿命及重复使用能力。另可考虑将有机高分子材料与无机多孔材料结合，以提高颗粒性能和降低生产成本。

(2) 对于适用于固定化微生物脱氮的生物反应器、供氧方式及高效供氧设备、固液分离方法及设备结构、固定化微生物的寿命等进行深入研究。

(3) 细胞经固定化以后，载体对基质和产物的扩散阻力增大，如何减小扩散阻力，直接关系到合适载体的选择及高效生物反应器的设计。生物处理机理及相关动力学研究仍有待于进一步的探索，目的在于为工程设计提供相适应的参数。

参 考 文 献

1 兰淑澄等. 城市(镇)污水A^2/O生物处理新工艺. 国家"七五"科技攻关环境保护项目论文集——水污染防治及城市水资源化技术. 1993

2 郑阐通等. 重庆环境科学, 1993, **15**(3): 37

3 Kokufuta E et al.. Biotechnol. Bioeng., 1982, X X N: 1591

4 岩堀ラ. 环境技術. 1991, **20**(2): 27

5 角野立夫ラ. 下水道协会誌论文集, **28**(334): 44

6 角野立夫ラ. 水質污濁研究, 1991, **14**(10): 755

7 设楽ラ. 下水道协会誌, 1984, **21**(236): 35

8 森直道ラ. 公害と对策, 特集/排水の高度处理と動き出した窒素・リン对策(I), 1991, **27**(11): 1043

9 周 定等. 环境科学, 1993, **14**(5): 51

10 王 蕾等. 环境科学, 1995, **16**(1): 29

(上接第75页)

27 张福锁, 曹一平. 土壤学报. 1992, **29**(3): 240

28 Andrew E.. Journal of Plant Nutrition. 1991, **14**(12): 1307

29 Soon Y K and Bates T E. Chemical pools of cadmium, nickel and zinc in polluted soilsand some preliminary indications of their availability to of Soil Science. 1982, **33**: 477

30 Iyengar et al.. Soil Soc. Am. J., **45**: 735

31 Burridge J C and Berrow M L.. CEP Consultants Edinburgh. 1984: 215—224

32 Heckman J R et al.. J Environ. Qual.. 1987, **16**: 113

33 Bidwell and Dowdy. J. Environ. Qual.. 1987, **16**: 438

34 Jeng A S and Singh B R. Soil Sciences. 1993, **156**: 240

35 Zhu B and Alva A K. Soil. Soc. Am. J.. 1993. **57**: 350

36 Adamu C A et al.. Environ. Pollut.. 1989, **56**:113

37 Mukhi C L et al.. J. Plant Nutr.. 1987, **10**: 1149

38 Browne C L et al.. J. Environ. Qual.. 1984, **13**: 184

39 Adams J F et al.. Commun. Soil Sci. Plant Anal.. 1989, **20**: 139

40 Juwarkar A S et al.. J Indian Soc. Soil Sci.. 1986, **34**: 539

41 Salcedo I H et al.. Soil Sci. Soc. Am. J.. 1979, 185

42 Barbarick et al.. J. Environ. Qual.. 1987, **16**: 125