

固定化硝化菌去除氨氮的研究*

王磊 兰淑澄

(北京市环境保护科学研究院, 北京 100037)

摘要 选用聚乙烯醇(PVA)作为包埋载体, 添加适量粉末活性炭, 包埋固定硝化污泥, 处理以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和葡萄糖为主的合成废水, 考察了影响固定化工艺及硝化作用的各种因素; 对固定化硝化菌的呼吸活性、细胞活性回收率等生物特性进行了测定; 对固定化硝化菌颗粒进行电镜检测与分析。间歇实验结果表明: 在24—28℃, 颗粒填充率7.5%, HRT为8h的条件下, 进水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 负荷由 $0.6\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 提高至 $3.49\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$, $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除率可达95.5%, COD去除率保持在80%以上。

关键词 固定化硝化菌, 污水, 生物去除氨氮。

固定化微生物技术作为一种新的废水处理方法, 已成为生物工程的一个重要分支, 80年代初, 国内外开始应用这种具有独特优点的新技术处理工业废水及难生物降解的有机废水。本文对硝化菌的固定化工艺及去除废水中 $\text{NH}_4\text{-N}$ 的效果进行了探讨。

1 材料与方法

聚乙烯醇(PVA): 平均聚合度 1750 ± 50 ;

粉末活性炭: 筛余160目;

硝化细菌: 将取自某厂生活污水处理站 A^2/O 系统外回流槽的硝化污泥, 以无机培养基曝气培养, 富集硝化细菌。

固定化工艺如图1所示:

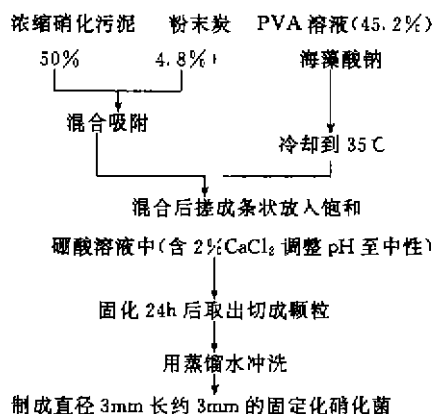


图1 固定化工艺及配比模式

采用上述固定化工艺制成的固定化微生物,

颗粒中硝化细菌数量为 2.1×10^{11} 个/g。

2 结果与结论

2.1 硝化菌固定化工艺影响因素

(1) PVA 凝胶浓度的选择 本实验分别选择7.5%、10%、12.5% 3种PVA浓度进行试验, 结果发现: 固定化细胞中PVA的浓度以7.5%—10%为宜。PVA浓度低于7.5%时, 硬化过程中成形困难, 小球硬度不够, 极易破碎, 无法在流化状态下长期运行; PVA浓度高于10%时, 小球中PVA凝胶过分致密, 加大了基质和产物的传质阻力, 处理效果很差; 小球密度增大, 在流化床反应器中运行, 所消耗的动力也大, 兼顾考虑传质和强度因素, PVA浓度以10%为最佳。

(2) 固化时间的选择 实验表明, 固定化细胞在饱和硼酸溶液中的硬化时间应不低于18h, 以24h为宜。硬化时间低于18h, 硼酸难以完全进入小球内部, 造成硬化不彻底, 运行时PVA凝胶泄漏严重; 硬化时间过长, 由于硼酸对细胞有毒害作用, 会降低细胞残余活性, 延长细胞驯养时间。

(3) 其它添加剂的选用 在PVA溶液中添加多糖类(海藻酸钠等)有助于改善成球性

* 国家自然科学基金资助项目
收稿日期: 1996-10-20

能,加入少量海藻酸钠,不仅可使成球容易,而且也使活性提高,还可以防止粘连现象。

研究表明,PVA-硼酸法如果不用硼酸和2%CaCl₂的混合液进行硬化处理,其强度很低,难以应用在流化床反应器中。

(4)温度和pH的影响 硬化过程中环境温度应保持不高于20℃,偏高的环境温度可能导致硬化不彻底而造成颗粒强度降低,包埋过程中,细胞活性及凝胶性能均受到pH值的影响,为减少细胞活性损失,应当在pH中性范围内完成固定化工艺,用Na₂CO₃将pH值调到6.7时,细胞残存活性及凝胶强度都比较高。

2.2 固定化硝化菌生物性能测定

(1) 呼吸活性 通常在活性污泥试验中用氧利用速度(K_1)表示微生物的生物活性,参考这一方法,计算出单位体积固定化颗粒的氧利用速度(R_{op}),作为固定化颗粒的微生物活性指标。

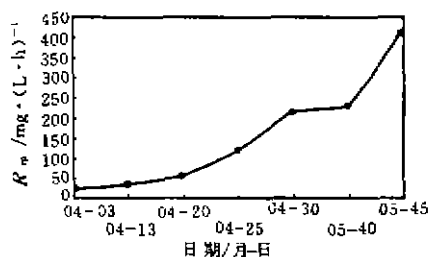


图2 呼吸活性随时间变化曲线

从图2可以看到,驯化初期, R_{op} 增长较慢;经过3周后, R_{op} 增长加速,因此,驯化期应不少于20d。在间歇实验期间,细胞活性仍会进一步提高。

(2) 活性回收率 微生物固定化及固定化时胶体反应使活性下降,因此,固定化颗粒的生物残余活性以活性回收率评价。本实验测得固定硝化菌活性回收率在3%左右。固定化工艺的各个步骤都可能影响活性回收率。

2.3 固定化颗粒电镜观察结果

(1)固定化硝化菌颗粒在整个驯化培养过程中,无论其表面还是内部结构都处于变化中,由致密到疏松,由于PVA凝胶部分流出,逐步形成多孔及网状构造,由此增强了颗粒的传质

扩散能力。

(2)颗粒中的微生物最初由于PVA凝胶的包裹而处于失活状态,甚至部分死亡,但随着驯化时间的延续,生物活性逐渐恢复,甚至超过固定前的水平。

(3)颗粒表面在驯化过程中形成一层生物膜,多呈单层分布,菌种以硝化杆菌为主。

(4)硝化杆菌多分布在颗粒表层及浅表层,因为这一层域扩散阻力小,溶解氧浓度比较高,有利于硝化;颗粒内部球菌及杆菌均有分布,但杆菌不占优势;这是因为溶解氧浓度不高,不利于硝化菌生长繁殖,在内部某些位置能发现少量丝状菌,说明这些地方处于缺氧状态。

(5)整个固定化微生物颗粒中分布有多种微生物,主要是细菌,除硝化杆菌、单球菌、毛发丝状菌以外,还有双球菌、枯草芽孢杆菌等。

(6)微生物多附着生长在表面及内部的孔隙表面,分布形成以单菌和小菌团为主,一般很少阻塞孔口。

2.4 固定化硝化菌污水处理实验

污水间歇试验采用容积1L,高60cm,内径4.8cm的有机玻璃反应性,固定化硝化菌与污水接触呈流态化。

(1)与悬浮活性污泥对比 悬浮活性污泥法采用上述相同的实验装置,图3、图4为固定化硝化菌及悬浮活性污泥去除NH₄-N和COD的历时对比曲线。

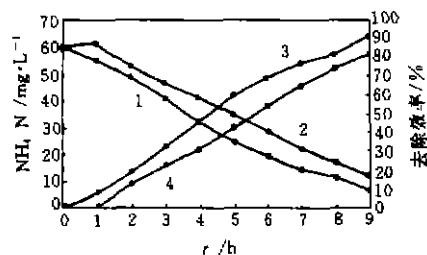


图3 NH₄-N去除历时曲线

1. 固NH₄-N浓度 2. 泥NH₄-N浓度
3. 固去除效率 4. 泥去除效率

对于用葡萄糖等配制的合成污水(COD为371.7mg/L,NH₄-N为60.7mg/L),固定化硝化菌可以在最初的3h内使COD去除率达到98.5%,而悬浮污泥在3h内COD去除率为

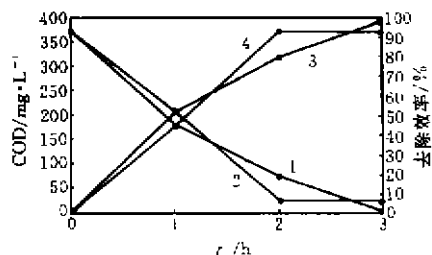


图4 COD去除历时曲线
1. 固COD浓度 2. 泥COD浓度
3. 固去除效率 4. 泥去除效率

93.1%，污水中的氨氮在历时9h的处理过程中，一直保持着稳定的去除率，平均高出悬浮活性污泥11.3个百分点；出水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 为5.6mg/L，去除率达到90.8%，悬浮活性污泥只有81.1%。

(2)进水COD和 $\text{NH}_4\text{-N}$ 负荷对硝化的影响 试验选用5种COD及 $\text{NH}_4\text{-N}$ 负荷，如图5所示。

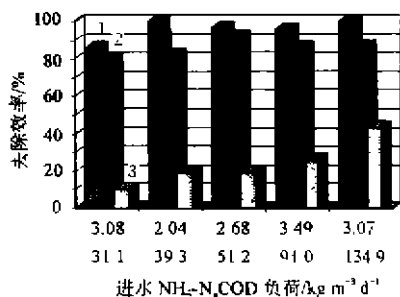


图5 5种不同负荷进水时的 $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除情况
1. $\text{NH}_4\text{-N}$ 2. COD 3. $\text{COD}/\text{NH}_4\text{-N}$

在常规活性污泥及生物膜法脱氮系统中，过高的COD会使生长速率较高的异养菌迅速繁殖，生长速率相对低得多的硝化菌则受到抑制，结果使硝化速率降低，增加了硝化时间。固定化硝化菌几乎不受进水COD浓度的影响，如图5所示，在固定化硝化菌内部尽管存在硝化细菌（自养菌）和碳化菌（异养菌），但前者在生物量上占有优势（硝化污泥经过纯培养），因此即便进水中COD较高，硝化作用仍会保持较高的速率；另外，固定化硝化菌颗粒由于具有多孔结构，其内部微观环境在较长时间内能够相对保持稳定，因此受外界环境变化影响也比较小，处理效果稳定。实验表明：当室温27℃，颗粒

填充率7.5%，HRT为8h，进水COD负荷高达134.9kg/(m³·d)，进水 $\text{NH}_4\text{-N}$ 负荷达3.07kg/(m³·d)时， $\text{NH}_4\text{-N}$ 去除率为100%，COD去除率86.7%。

(3)pH值和碱度的影响 实验中碱度变化如图6所示。

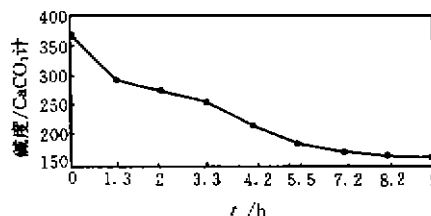


图6 碱度变化历时曲线

硝化反应需要耗碱，如果污水中没有足够的碱度，则随着硝化的进行，pH会很快下降，一旦pH超出其适应范围，硝化细菌活性便急剧下降。虽然固定化微生物pH适应范围较活性污泥宽，但在碱度不足的情况下，硝化速度会受到严重影响，硝化反应适宜的pH范围为7.0—8.5。

(4)温度对硝化的影响 温度是影响硝化反应的主要因素之一，硝化细菌的繁殖速率较碳化菌低几个数量级，而在低温条件下繁殖速率更低。适合硝化菌生长繁殖的温度在25—35℃之间。对固定化硝化菌而言，试验表明：当温度在15—20℃时，氨氮的去除效果比较好。如图7所示，在24—28℃范围内，固定化硝化菌硝化速率很高，除氮效果相当好。

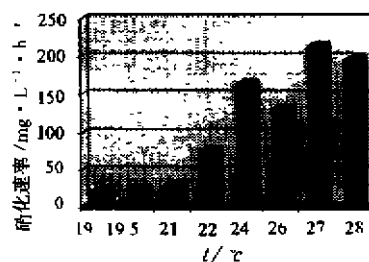


图7 温度对硝化速率的影响

3 结论

(下转第23页)

表,其典型的降解曲线如图3所示。

对这类物质的抑制机理可做如下推测:它们进入微生物体内后与细胞内酶的特异部位结合,引起酶构型的改变,从而使酶活性受到抑制。这种抑制的特点是对酶不发生持久性的化学损伤,有机物虽与酶分子相互作用使酶发生结构的变化,但有机物可以毫无变化地脱离酶分子,在酶分子上不遗留任何化学损伤,酶仍恢复原活性,因此这类物质的抑制属可逆抑制范畴。

研究表明^[2],多功能氧化酶的可逆抑制剂具有诱导作用,对酶先抑制,后诱导,诱导作用主要是增加酶的合成速度,或降低酶蛋白的分解,以此增加多功能氧化酶的总量。投加某一抑制剂后,由于抑制作用,酶活性迅速下降,接着出现一个诱导期,酶活性逐渐恢复,而且研究证明部分杂环化合物及多环芳烃就是具有诱导作用的可逆抑制剂。这类抑制剂常属于有机亲脂化合物,并且具有较长的生物降解半衰期,从上述物质的典型抑制曲线来看,可以认为上述物质正是由于具有诱导作用可逆性抑制机理,使得它们表现出了初期抑制,之后逐渐恢复,最后进入正常降解的生物降解特点。

3.3 竞争性抑制物质

萘表现了与以上物质不同的抑制特性。在单基质时没有对微生物产生抑制,而且具有较

高的降解程度。但与苯酚共基质时,萘与苯酚相互抑制对方的降解,而且随着萘浓度的增加,抑制作用减弱,这主要因为萘与苯酚的生物降解途径及化学结构类似,使得它们与酶活性结合部位相同,这样两者相互争夺与酶反应的机会,而使双方降解性能均有所下降。因此,萘的抑制属于竞争性抑制范畴^[3]。

4 结论

(1)呋唑、联苯等5种物质具有类似的抑制特性。在很低浓度时即对苯酚的降解产生持续的抑制作用,抑制特性表现在急性持久抑制以及抑制强度大2方面。它们的抑制机理为不可逆抑制。

(2)喹啉、吲哚等5种物质具有类似的抑制特性。在高浓度时对苯酚的降解产生明显的初期抑制,但随着时间的延长,抑制作用减弱,历经诱导期、恢复期,最后进入正常降解期。它们的抑制机理为可逆抑制。

(3)萘的抑制属于竞争性抑制范畴。

参 考 文 献

- 1 Pitte P et al., Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment, CRC Press, 1992
- 2 杜锦珠等译,酶的结构和作用机制,北京,北京大学出版社,1991
- 3 Satoshi Fukuzaki et al., Appl. Environ. Microbiol., 1990, 56(3), 719
- 4 郑耀通等,重庆环境科学,1993,15(3):37
- 5 桥本奖,下水道协会誌,1986,23(262):41
- 6 兰淑澄等,水污染防治及城市污水资源化技术论文集,北京:科学出版社,1993:637
- 7 Etsuo et al., Biotech. and Bioeng., 1982, XXIV, 1591
- 8 Tramper J et al., Eur. J. Appl. Microbial. Biotech., 1983, 18
- 9 角野等,下水道协会誌论文集,28(334):44
- 10 角野等,水质汚濁研究,1991,14(10,11),755,820
- 11 中野重和等,水处理技术,1990,31(3),139
- 12 邱文芳主编,环境微生物学技术手册,北京,学苑出版社,1989:131
- 1 周定等,环境科学,1993,14(5):51

(上接第20页)

(1)PVA 浓度、固定化时间、添加剂、温度、pH 值是影响固定化工艺的主要因素。

(2)硝化菌经 PVA-硼酸法包埋后,测得残余活性在3%左右,经过30d 左右的装柱驯养,细胞活性完全恢复,呼吸速率达408mg/(L·h)。

(3)污泥间歇实验表明,固定化硝化菌的氨氮去除能力明显高于悬浮活性污泥。进水 COD 负荷不影响固定化硝化菌对氨氮的去除;pH 值和碱度是影响硝化反应的主要因素;温度是影响硝化反应的另一重要因素。

参 考 文 献