

强化启动对内循环生物流化床硝化效果的影响

温沁雪¹,施汉昌^{1*},陈志强²,周延俊³,郭玉凤¹ (1.清华大学环境科学与工程系,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100084; 2.哈尔滨工业大学市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090; 3.中国矿业大学化学与环境学院,北京 100083)

摘要: 通过改变内循环生物流化床的启动水质,提高 N/C 组成以强化流化床后期的硝化作用.结果表明,高 N/C 和低进水 COD 强化启动后处理生活污水,在 HRT 为 2h 时,可以同时高效去除 COD 和氨氮,氨氮的平均去除率为 74%.耗氧速率试验表明,强化启动后,流化床中生物膜的异养菌活性大幅度降低,氨氧化细菌活性明显提高,硝化细菌活性变化不大.对反应系统微生物醌进行的跟踪分析表明,强化启动后,生物膜中的硝化细菌数量明显增加,微生物种群的分布均匀性变化较小,以革兰氏阴性菌为主.扫描电镜观察显示,低 N/C 启动条件下,生物膜厚且致密,异养菌所占比例高;高 N/C 启动条件有利于硝化细菌的生长,生物膜相对稀薄.

关键词: 内循环生物流化床; 硝化作用; 耗氧速率; 微生物醌; 生物膜

中图分类号: X172 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2006)03-0298-05

The effect of strengthening start-up on nitrifying performance of biofilm in internal-circulation bio-fluidised bed.

WEN Qin-xue¹, SHI Han-chang^{1*}, CHEN Zhi-qiang², ZHOU Yan-jun³, GUO Yu-feng¹ (1.State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3.School of Chemistry and Environment, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China). *China Environmental Science*, 2006,26(3): 298~302

Abstract: Through changing the start-up water quality of internal-circulation bio-fluidized bed, the N/C composition was enhance to strengthen the nitrifying action of fluidized bed of late period. After the strengthening start-up (high N/C and low COD) treating living waste water with the HRT 2h, a high simultaneous removal efficiency of COD and ammonia nitrogen could be realized; the average ammonia nitrogen removal rate was 74%. The test of oxygen consumption rate showed that after the strengthening start-up, the activity of heterotrophic bacteria in the biofilm of fluidized bed decreased greatly, the activity of ammonia oxidize bacteria enhanced obviously, the activity of nitrifying bacteria changed not great. The track analysis results of bacterial quinone of the system showed that after the strengthening start-up of ammonia removal, the number of nitrifying bacteria in the biofilm increased obviously; the distribution even change of the microbial community was small with the gram-negative bacteria being the dominant. The observation of scanning electric microscope showed that the biofilm under low N/C start-up condition was thick and dense, the heterotrophic bacteria had high proportion; high N/C start-up condition was favorable to the growth of nitrifying bacteria, the biofilm was thin relatively.

Key words: internal-circulation bio-fluidized bed; nitrifying action; oxygen consumption rate; bacterial quinone; biofilm

内循环生物流化床是处理低浓度工业有机废水和城市污水的一种高效反应器^[1].具有传质速度快、容积负荷高、水力停留时间短、污泥产量少、设备占地面积小等优点^[2].

生物流化床反应器对污染物的降解主要依赖于生物膜.然而由于较高的有机负荷和较短的水力停留时间等环境条件,阻碍了内循环生物流

化床生物膜中硝化细菌的生长.近年来的研究表明,废水处理生物膜中最初的微生物组成和基质成分强烈地影响着后来的硝化效果和生物群落动力学行为^[3].本实验着重研究内循环生物流化

收稿日期: 2005-10-11

基金项目: 国家“863”项目(2002AA601200);中国博士后科学基金资助项目(2005037368)

* 责任作者, 教授, hanchang@tsinghua.edu.cn

床启动初期,进水 N/C 对反应器生物膜后期硝化行为的影响,并通过耗氧速率、微生物醣指纹的监测和分析,考察强化启动条件对反应器的硝化能力和生物膜微生物群落结构的影响。

1 材料与方法

1.1 装置与材料

内循环生物流化床模型高 0.5m,直径 0.15m,有效体积 8L,模型顶部设置三相分离器.流化床内生物载体为粉碎的橡胶颗粒,平均直径 2~3mm,密度 1.1~1.3g/cm³。

采用人工配制的生活污水,通过调节葡萄糖和氯化铵的加入量控制原水 N/C 比值,同时添加硫酸镁、氯化钙、氯化铁等作为微量元素.水质组成为(mg/L)COD 50~400,氨氮 30~200,总磷 3~5.通过添加碳酸氢钠控制进水 pH 值 7~8。

1.2 试验方法

保持 DO>4mg/L,考察了 3 种不同 N/C 组成的废水启动内循环生物流化床,对反应器中生物膜后期硝化效果的影响.启动条件 1 的 N/C 为 0.25,COD 为 200mg/L;条件 2 的 N/C 为 2, COD 为 200mg/L;条件 3 的 N/C 为 2,COD 为 50mg/L.其中条件 2,条件 3 为强化启动.试验还对比了条件 1 和条件 3 启动结束后,处理人工模拟低浓度生活污水的处理效果.试验分为 4 个阶段,各阶段运行条件见表 1。

表 1 各阶段运行条件
Table 1 Conditions of different operation

运行阶段	COD (mg/L)	氨氮 (mg/L)	HRT (h)	运行时间 (d)
阶段 1	200~250	30	1.5	12
阶段 2	200~250	30	2.0	12
阶段 3	350~400	30	2.0	12
阶段 4	350~400	30	2.5	12

1.3 生物膜耗氧速率测定

采用自制的完全封闭的呼吸仪,向呼吸仪中的样品依次投加硝酸细菌和亚硝酸细菌的选择性抑制剂 NaClO₃ 和丙烯基硫脲(ATU)^[4].NaClO₃

在 0.02mol/L 的浓度下能够抑制硝酸细菌参与的 NO₂ 氧化反应,ATU 在 5mg/L 的浓度下能够抑制亚硝酸细菌参与的 NH₄⁺氧化反应。

首先测定总的生物膜耗氧速率(OUR),在 DO 降低约 10min 后,向样品中加入 NaClO₃(最终浓度达 0.03mol/L),再测量 OUR,两者之差为亚硝酸盐氧化的耗氧速率.在 DO 继续降低约 10min 后,向混合样中加入 ATU(最终浓度达 5mg/L),再测量 OUR,NaClO₃ 存在时的 OUR 与 NaClO₃ 和 ATU 同时存在时的 OUR 之差为氨氮氧化反应的耗氧速率。

1.4 微生物醣指纹法

本试验采用的微生物醣的试验方法见文献[5]。根据微生物醣的摩尔组成可以计算出微生物的多样性(DQ)和微生物种群的分布均匀性(EQ),其计算公式见式(1),式(2)^[6].DQ 的数值越大,表明微生物多样性越大.EQ 为 1 时,表明该样品中所有微生物的比例相同,EQ 数值越小表明微生物种群的分布越不均匀.另外,利用非相似性指数(D),可以定量比较 2 个环境样品中微生物群体组成差异的大小。

$$DQ=[\sum(f_k)^{1/2}]^2$$
 (1)

$$EQ=DQ/n$$
 (2)

$$D(i,j)=(\sum |f_{ki}-f_{kj}|)/2$$
 (3)

式中: f_k 为醣 k 的摩尔分数; n 为样品中醣的种类数; i,j 为样品 i 和样品 j 。

1.5 分析方法

氨氮采用纳氏试剂比色法;亚硝酸盐氮采用 N-(1-萘基)-己二胺光度法;COD 采用重铬酸钾法;DO 采用 AI-ON DOB2000 型溶解氧仪;醣指纹分析采用岛津 CTO-10A 液相色谱,HPLC 柱为岛津 Zorbax-ODS,4.6×25cm,流动相为 甲醇:异丙醚=9:2(V/V),流速 1mL/min。

2 结果与讨论

2.1 强化除氨试验

试验结果表明,条件 3 启动后,流化床中生物膜硝化效果优于条件 1 和条件 2.这是由于内循环生物流化床中的生物膜的快速形成不但要避

免丝状细菌的过度生长,同时还需要一定数量的异养菌生长来提供胞外聚合物,从而将更多的硝化细菌固定,以获得良好的硝化效果.在碳源丰富的底物中,异养菌的数量占较大比例,一旦离开了高氨氮环境条件,硝化细菌的生长和累积就会因异养菌的快速生长而受到抑制.因此,较低的进水COD和高的N/C是实现内循环生物流化床强化

除氨快速启动的必要条件.

由图1可见,启动条件3获得的氨氮去除效果好于启动条件1,且在条件3启动后,亚硝酸盐明显积累.强化启动后利用内循环生物流化床处理生活污水,选择HRT为2h,可以同时高效去除COD和氨氮,处理出水氨氮浓度在10mg/L以下,平均去除率为74%.

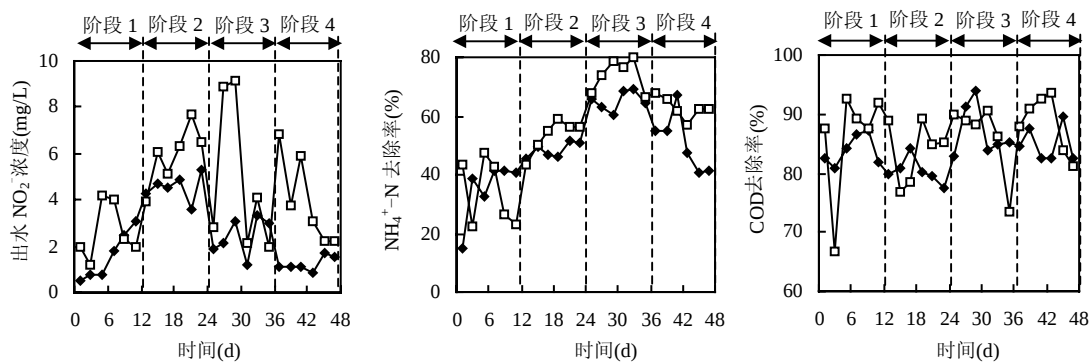


图1 条件1与条件3启动后处理效果比较

Fig.1 Comparison of treating efficiency under different start-up conditions

—◆— 条件1 —□— 条件3

2.2 生物膜活性试验

采用呼吸仪对条件1和条件3启动后的成熟生物膜的氨氧化细菌、硝化细菌以及异养菌活性进行了跟踪测试,结果见图2.

的耗氧速率占总耗氧速率的63%~75%,氨氧化细菌耗氧速率占5%~20%,硝化细菌耗氧速率占12%~20%.而条件3启动后,异养菌的耗氧速率仅占总耗氧速率的37%~48%,相比条件1,异养菌活性明显降低.而氨氧化细菌耗氧速率占总耗氧速率比例上升到35%~40%,硝化细菌耗氧速率所占比例变化不大,为16%~25%.说明高N/C、低COD的启动进水,有利于氨氧化细菌和硝化细菌等自养细菌在系统内的积累,能够提高内循环生物流化床生物膜的后期硝化效果.氨氧化细菌的累积速度高于硝化细菌,说明氨氧化细菌对进水N/C值更加敏感.

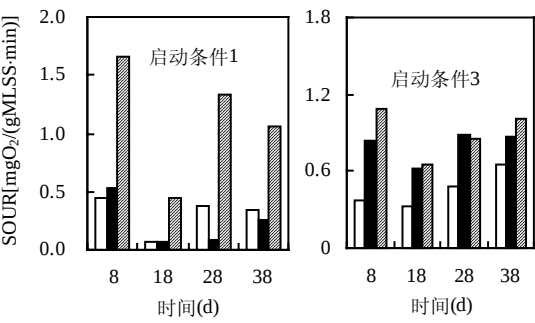


图2 条件1与条件3启动后生物膜比耗氧速率比较

Fig.2 Comparison of specific oxygen consumption rate of biofilm under different start-up conditions

□ 硝化细菌 ■ 氨氧化细菌 ▒ 异养菌

2.3 生物膜种群结构解析

呼吸醌广泛存在于微生物的细胞膜中,在电子传递链中起重要作用^[5],主要有泛醌(UQ)和甲基萘醌(MK)两大类.醌的多样性可以定量表征微生物的多样性,醌图谱的变化可以表征群落结构的变化^[5,7].不同类型的醌分子都含有一个异戊二

由图2可见,条件1启动后,生物膜中异养菌

烯侧链,根据醌分子中所含异戊二烯的单位数(n)和侧链中使双键饱和的氢原子个数(x),泛醌和甲基萘醌被分别命名为 $UQ-n(H_x)$ 和 $MK-n(H_x)$.分别对 3 种强化启动条件下内循环生物流化床中生物膜的微生物醌进行了跟踪分析(表 2).

表 2 不同启动条件下生物膜微生物醌平均摩尔分数
Table 2 Composition(molar fraction) of the quinones in biofilm under different start-up conditions

项目	条件 1	条件 2	条件 3
VK-1	0.0501	0.0666	0.0517
MK-6	0.0709	0.0632	0.1051
MK-5(H ₆)	0.0042	0.0059	0.0072
MK-6(H ₂)	0.0030		
MK-7	0.0016	0.0346	0.1035
MK-5(H ₁₀)			0.0069
MK-7(H ₂)	0.0004	0.0023	0.0004
MK-8	0.0031	0.0044	0.0009
MK-7(H ₆)	0.0009		0.0106
MK-8(H ₂)		0.0071	0.0008
MK-9	0.0003	0.0020	0.0037
MK-9(H ₂)	0.0889	0.0143	0.0292
MK-8(H ₈)			0.0676
MK-9(H ₄)		0.0029	
MK-10	0.0182	0.0040	0.0029
MK-10(H ₂)			0.0103
UQ-8	0.1632	0.4675	0.3789
UQ-9	0.4301	0.1400	0.0905
UQ-10	0.1661	0.1762	0.1298
DQ	6.6997	6.3702	6.9602
EQ	0.5583	0.4896	0.5551

注:空白为未检出

由表 2 可见,所有的生物膜样品中均含有 UQ-8、UQ-9 和 UQ-10,且平均含量 $UQ-8>UQ-10>UQ-9$.MK 的种类多于 UQ,以 MK-6 和 MK-7 为主要种类.几乎所有的测试样品均含有维生素 K1.

通常 UQ-8 主要存在于变形细菌的 β 亚类,UQ-10 存在于变形细菌的 α 亚类.以 UQ-8 和 UQ-10 为主要醌种类的硝化细菌包括 *Nitrosomonas europaea* 和 *Nitrobacter winogradskyi*^[8].在本试验中,高 N/C 的启动条件下,UQ-8 的平均含量达到 40%以上,而 N/C 为 0.25 的条件下,

UQ-8 的含量仅有 15%左右.说明高 N/C 强化启动后,生物膜系统中硝化细菌的含量明显增加. UQ-9 含量的变化说明,以 *Acinetobacter* sp. 和 *Pseudomonas* sp. 为代表的变形细菌的 γ 亚类^[9],在高 N/C 强化启动后含量有所减少,平均含量仅有 10%左右.以 MK-6 和 MK-7 为主要醌种类的细菌包括 *Flavobacterium* sp.和 *Cytophaga* sp.,两者的含量在强化启动后有所提高.因此,从微生物醌的组成可以推断,经过强化启动后,内循环生物流化床生物膜中的菌群种类发生变化,硝化细菌数量明显增加,而变形细菌的 γ 亚类有所减少.各启动条件下 DQ 值差别很小,EQ 值在 0.5 左右,说明生物膜中微生物种群的多样性和分布均匀性变化较小.另外,几乎所有测试样品中 UQ/MK 的比值均大于 1,说明生物膜系统中以革兰氏阴性菌为主.

2.4 生物膜形态对照

由图 3 可见,低 N/C 的启动条件 1 时,载体表面生物膜厚且致密,这是由于在碳源丰富的底物中,丝状细菌会快速大量繁殖所致.在这种条件下生长的生物膜异养菌占有很高比例.在高 N/C 的启动条件 3 下,由于碳源相对短缺,丝状菌适度生长,使得硝化细菌等生长缓慢的微生物可以在丝状菌搭建的骨架上较好地附着生长,载体表面的生物膜相对稀薄.另外,本质疏松的橡胶载体颗粒内部也会生长有大量的微生物,这种生长方式在条件适合的情况下,对实现同步的脱氮很有利.

3 结论

3.1 高 N/C 和低进水 COD 的启动条件有利于硝化细菌的生长和积累.内循环生物流化床强化启动后处理生活污水,选择 HRT 为 2h,可以实现 COD 和氨氮的同时高效去除,处理出水氨氮浓度在 10mg/L 以下,平均去除率为 74%.

3.2 强化除氨启动后,生物膜中氨氧化细菌的耗氧速率相比常规启动有了显著增加,硝化细菌耗氧速率变化不大,说明强化启动条件下氨氧化细菌的累积速度高于硝化细菌,氨氧化细菌对进水 N/C 值更加敏感.

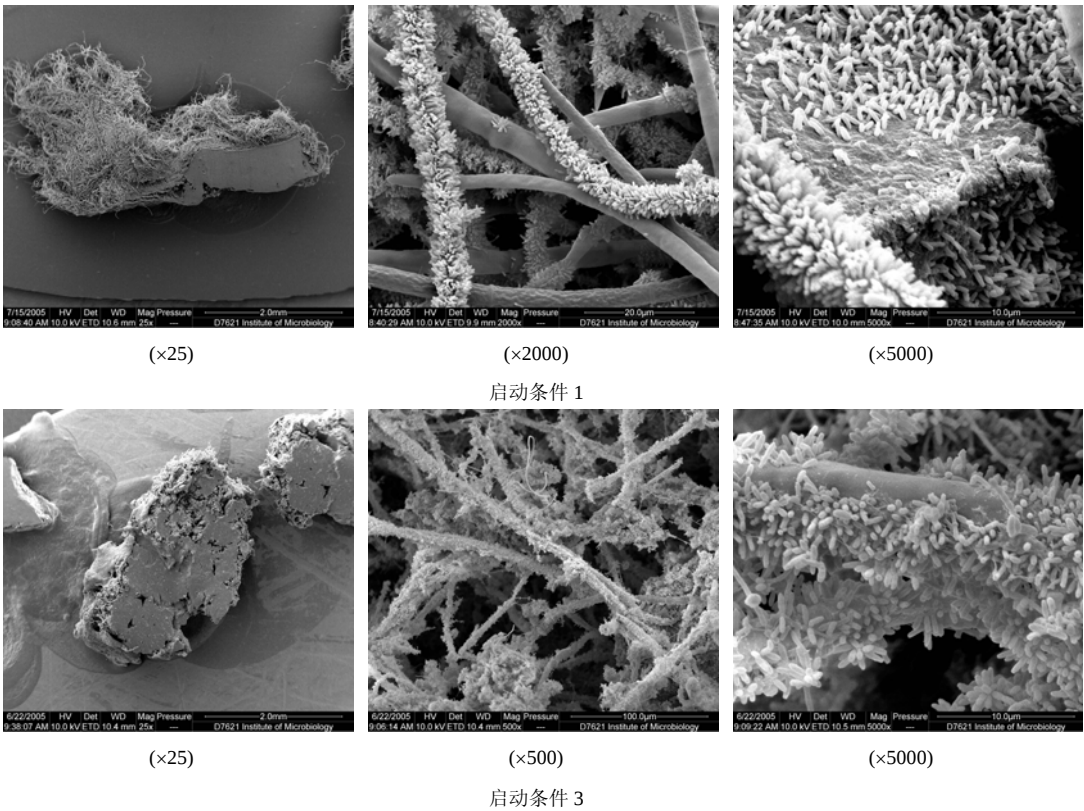


图 3 不同启动条件下生物膜的扫描电镜照片
Fig.3 SEM photos of biofilm under different start-up conditions

3.3 强化除氨启动后,内循环生物流化床生物膜菌群中硝化细菌数量明显增加,而变形细菌的 γ 亚类细菌有所减少.生物膜中微生物种群的分布均匀性变化较小,以革兰氏阴性菌为主.

3.4 低 N/C 启动条件下,生物膜厚且致密,异养菌占比例高.高 N/C 启动条件下,异养菌适度生长,硝化细菌能够良好生长,生物膜相对稀薄.

参考文献:

[1] 李 平,吴海珍,韦朝海.生物流化床反应器生物膜特性研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备,2002,3(9):75-79.

[2] 方佩珍,潘永亮,杨 平等.生物流化床在废水处理中的应用进展 [J]. 工业用水与废水,2002,33(5):1-3.

[3] Okabe S, Oozawa Y, Hitrata K, *et al.* Relationship between population dynamics of nitrifiers in biofilms and rector performance at various C:N ratios [J]. *Wat. Res.*, 1996,30(7): 1563-1572.

[4] 王建龙,吴立波,齐 星,等.用氧吸收速率(OUR)表征活性污泥硝化活性的研究 [J]. 环境科学学报,1999,19(3):225-229.

[5] Hu H Y, Lim B R , Goto N, *et al.* Analytical precision and respiratory quniones for quantitative study of microbial community structure in environmental samples [J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2001,47:17-24.

[6] Hu H Y, Fujie K, Nakagome H, *et al.* Quantitative analyses of the change in microbial diversity in a bioreactor for wastewater treatment based on respiratory quiniues [J]. *Wat. Res.*, 1999, 33(15):3263-3270.

[7] 胡洪营,童中华.微生物脂指纹法在环境微生物群体组成研究中的应用 [J]. 微生物学通报,2002,29(4):95-98.

[8] Lim B R, Ahn K H, Songprasert P, *et al.* Microbial community structure in an intermittently aerated submerged membrane bioreactor treating domestic wastewater [J]. *Desalination*, 2004,161:145-153.

[9] Yokota A, Akagawa-Matsushita M, Hiraishi A, *et al.* Distribution of quinone systems in microorganisms: gram-negative eubacteria [J]. *Bull. Jpn. Fed. Culture Collection*, 1992,8:136-171.

作者简介: 温沁雪(1977-),女,黑龙江哈尔滨人,博士,主要研究方向为污染物生物处理技术原理与应用.发表论文 10 余篇.