

含氨恶臭的生物作用效能及机理分析

徐桂芹^{1,2}, 王海燕¹, 张 杰¹, 姜安玺¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, xuguiqin2003@126.com;

2. 中国劳动关系学院 安全工程系, 北京 100048)

摘 要: 为研究从不同恶臭环境中分离得到去除含氨恶臭的亚硝化优势菌及硝化优势菌群, 将试验得到的亚硝化菌富集液和硝化菌群富集液进行固定化, 采用固定化生物反应器除氨, 探讨了除氨效能, 并与灭菌滤柱进行对比试验. 实验结果表明: 亚硝化菌的生长速度和氧化能力与其分离前所通的臭气种类有关. 填料上积累的产物主要为氨氮和 NO_3^- , pH 呈中性. 生物反应器对氨的去除主要是生物作用, 而不是物理化学作用的结果.

关键词: 恶臭; 氨气; 生物作用; 固定化

中图分类号: X512 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2009)04-0051-04

Mechanism and effect of ammonia removal by biological oxidation

XU Gui-qin^{1,2}, WANG Hai-yan¹, ZHANG Jie¹, JIANG An-xi¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, xuguiqin2003@126.com; 2. Dept. of Safety Engineering, China Institute of Industrial Relations, Beijing 100048, China)

Abstract: To investigate the ammonia removal in biofiltration reactor, nitrobacteria were isolated from the reactor only with ammonia influent and the reactor with hydrogen sulfide and ammonia influent. The screened nitrobacteria were cultivated, and then were immobilized in a new designed bioreactor called intermittent spraying immobilization bioreactor (ISB). The efficiency of ammonia removal for nitrobacteria was studied, and the result was compared with that in the filtration reactor with sterilized media. It is showed that the removal efficiency and growth rate of nitrobacteria are related to the variety of odour. Ammonia nitrogen and nitrate are the main products on the media, and pH value is about 7. It can be concluded that the ammonia removal mainly owes to biological oxidation, instead of phy-chemical oxidation in ISB.

Key words: odor; ammonia; biological oxidation; immobilization

恶臭污染作为世界七大环境公害之一, 在全球范围内已受到各国的广泛重视, 生物法以其效率高、运转费用低、二次污染少而成为处理恶臭污染物的有效方法. 但生物过滤对含氨臭气的去除研究较少, 可能是由于硝化细菌的生长速度很慢的原因^[1,2]. 目前对生物过滤除氨的研究, 不同的文献之间存在明显的分歧^[3]. 针对目前国内外学者对生物过滤反应器中, 氨的去除主要是吸收吸

附等物理化学作用还是生物作用的诸多分歧, 本研究以恶臭污染中典型的污染物质氨气作为研究对象, 对不同恶臭环境中, 除氨的优势菌进行分离, 对比固定化生物反应器与灭菌的反应器对氨的作用效果, 并对其产物进行分析, 以进一步澄清生物过滤对氨的作用机理.

1 装置与方法

1.1 生物反应装置

间歇喷洒生物反应器试验流程如图 1 所示. H_2S 气体的浓度通过调整 Na_2S 和 H_2SO_4 溶液的浓度来实现. NH_3 由氨水通过空气吹脱挥发产生. 试验的主要设备为直径 46 mm、高 750 mm 的有

收稿日期: 2007-04-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59978011).

作者简介: 徐桂芹 (1973—), 女, 博士后, 副教授;

张 杰 (1938—), 男, 博士生导师, 中国工程院院士;

姜安玺 (1938—), 男, 教授, 博士生导师.

机玻璃柱,内装有陶粒填料,通入硫化氢和氨气混合气的滤柱记为 1 号滤柱;只通氨气的滤柱记为 2 号滤柱.定期向滤柱里加入营养液,以满足微生物生长的需要.营养液成分为:葡萄糖: 0.2 g/l,

K_2HPO_4 : 1.2 g/l, KH_2PO_4 : 1.2 g/l, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$: 0.2 g/l, NH_4Cl : 0.4 g/l, 柠檬酸铁: 0.01 g/配制.只通入氨气的滤柱所加的营养液中没有葡萄糖.

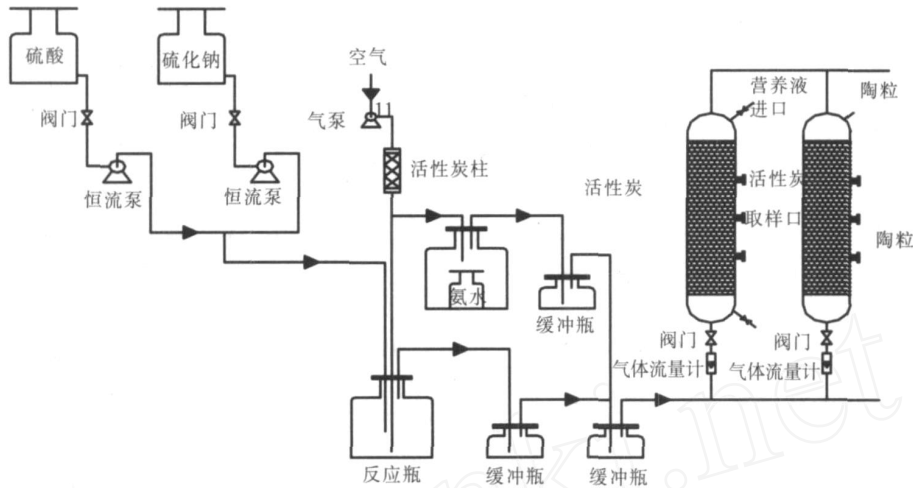


图 1 生物过滤处理恶臭气体装置及流程图

1.2 分析方法

- 1)菌株的分离计数. 采用平板计数法测定活菌数目.
- 2)菌株的鉴定. 采用菌落形态观察及生理生化试验. 分离得到纯菌株后, 用传统微生物分类方法进行鉴定^[4~6].
- 3)微生物挂膜的外部形态. 扫描电镜: HF-TACH I, S-520型.
- 4)气相污染物的浓度. 采用气体快速检测管测定.

2 结果与讨论

2.1 优势菌的分离鉴定

将经 NH_3 及 H_2S 和 NH_3 混合气驯化、出气效果良好、稳定运行 6 个月以上的各生物滤柱, 分别

取出一部分填料, 对其生物膜进行纯种分离. 从两个滤柱各分离得到亚硝化优势菌 1 株, 共两株, 记为 2#YX-1(IV), 1#YX-1(III). 分离到的两株菌的生理生化结果如表 1 所示.

通过观察菌落形态和生理生化试验结果可知: 1#YX-1(III)为亚硝化单胞菌属, 2#YX-1(IV)为亚硝化球菌属.

2.2 亚硝化优势菌对氨氮的作用

将分离出的亚硝化菌用接种环取少许接入到亚硝化富集培养基中, 30℃, 200 r/min 摇床培养 5 d 后, 按 OD 值量相等的原则, 再分别以 5% 比例接种到装有 100 ml 亚硝化富集培养基的三角瓶中, 摇床震荡培养, 测定其氨氮、亚硝酸盐氮浓度, 结果如图 2 所示.

表 1 分离得到的亚硝化菌的特征

菌种	形状	大小 / μm	鞭毛	运动性	革兰氏染色	最适 pH
1#YX-1(III)	短杆	0.8~0.9 $\times$ 1.0~1.2	极生鞭毛	—	—	5.6~8.0
2#YX-1(IV)	球形	1.5	周鞭毛	—	—	6.8~8.0

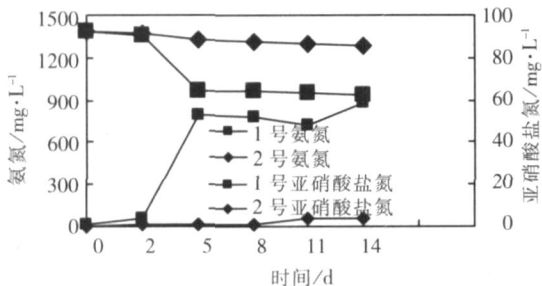


图 2 氨氮亚硝酸盐氮随时间变化关系曲线

由图 2 可知, 接种的第 2 d 到第 5 d, 1 号反应器中亚硝化菌对氨氮的氧化迅速, 去除率为

32.3%, 且相应亚硝酸盐氮随之升高, 但在整个 15 d 的测定中, 2 号反应器亚硝化菌的作用相对缓慢, 去除率仅为 8%. 虽然 1 号和 2 号反应器的试验条件几乎完全一样, 只是 1 号反应器进气中除了氨气外, 还有硫化氢气体, 但 2 号反应器中的亚硝化菌对氨氮的降解能力却要远远低于 1 号反应器中的亚硝化菌, 可以推测, 2 号反应器中的亚硝化菌的数量要远远小于 1 号反应器中的亚硝化菌的数量, 或者在处理混合臭气时, 亚硝化菌与氧化硫的自养硫氧化菌和异养硫氧化菌混合生长时不同于单纯通氨气时的亚硝化菌, 种群间相互

重组能使两个生物种群产生进化上的联系. 相比而言,它能够增加生长率,加速对基质的氧化. 即环境影响亚硝化菌的生长及特性. 专性自养菌在特定的基质上与某些异养菌一同进行混合培养,则有助于自养菌的生长. 而且试验中发现将自养的亚硝化菌从混合生长的条件中分离后,与单独通入氮气的生物滤塔中所分离出的亚硝化菌相比,仍有相对快的生长速度.

2.3 硝化优势菌群对亚硝酸盐氮的作用

在 1、4号反应器中,分别取生物膜,超声波震荡,用无菌水制成菌悬液,各移取等量 OD 值的菌液于装有 10 ml 的亚硝化菌富集培养基的两只试管和装有 10 ml 的硝化菌富集培养基的两只试管中,于 30 ℃摇床中震荡培养 15 d,如此连续转接 5 次后,移取 5 ml 前一次菌样转入 100 ml 的培养液中,不同时间取样测定各项指标,结果如图 3 所示.

由图 3 可知,1 号和 2 号生物滤塔的硝化富集培养菌群对亚硝酸盐氮有作用,且氧化的速度基本相同,接种 11 d 时,亚硝酸盐氮去除速度增加,对应 OD 值的测定可知,接种 11 d 时 OD 值也有明显的增加,这是由于硝化细菌生长缓慢,11 d 时,硝化细菌的数量增加到一定程度后使亚硝酸盐氮的去除加快.

2.4 固定化工程菌生物反应器对氨的去除

将上述分离出的两株亚硝化菌进行富集培养得到亚硝化菌液;从长期运行的两滤柱取生物膜,

经硝化菌培养基多次富集培养得到硝化菌液. 为了保证除氨工程菌的浓度、避免流失、将得到的菌液进行接触固定化.

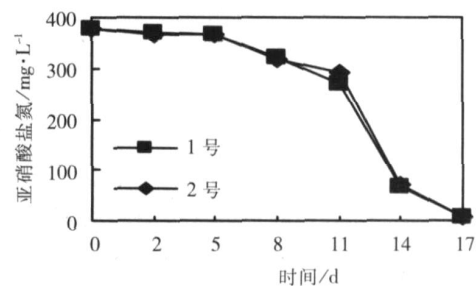


图 3 亚硝酸盐氮和硝酸盐氮随时间变化关系曲线

25 ℃条件下,氨的亨利系数是 0.00067. 根据资料氨气适于用生物洗涤塔处理^[7]. 然而由硝化菌和亚硝化菌的特性可知,硝化、亚硝化细菌个体微小、易于附着到器壁上,且生长极为缓慢,用生物洗涤塔处理必然会导致细菌流失而最终影响去除效果,所以不选用生物洗涤方式处理. 而生物滴滤池营养液为连续喷洒加入、循环流动,有频繁气、液、固的三相接触,也可能对接种固定硝化、亚硝化菌产生影响,所以在生物滴滤的工艺基础上,对其进行工艺改进,采用间歇喷洒固定化生物反应器.

为考察氨的去除是物理化学作用还是生物作用,将灭菌、不接种的反应器与间歇喷洒固定化生物反应器对照试验. 氨气进气浓度为 200 mg/m³ 时,不同负荷时出气浓度和运行时间的关系如表 2 所示.

表 2 不同负荷时出气浓度和运行时间的关系

项目		出气浓度 /mg · m ⁻³													
运行时间 /d		0.5	1	3	5	7	9	13	15	17	19	21	23	25	27
100		0	19	55	75	100									
灭菌活性	85	0	0	0	0	31	58	75	100						
炭滤柱	42	0	0	0	0	0	0	0	16	35	62	69	75	100	
· kg ⁻¹ 填料)	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	17	31	52	75	100
固定化生物反应器	100	7	5	2	1	0	0	0.5	5	0	0	0	0	0.2	0

由表 2 可知,负荷为 100 mgN / (kg活性炭 · h), 间歇喷洒固定化生物反应器的去除率可以保持在 99% 以上,且较稳定,远高于灭菌滤柱. 而作为对照的灭菌滤柱,相同负荷时,运行 7 d 就会有穿透的发生. 这表明对于灭菌滤柱,氨是由填料的吸附作用而被去除的^[8],当填料吸附达到饱和时,则滤柱不再起作用;而对于间歇喷洒固定化生物反应器能够长时间保持对氨高去除率的原因主要是生物作用.

灭菌滤柱和间歇喷洒固定化生物反应器运行

3 个月后,对其亚硝化菌和硝化菌数量的测定结果如表 3 所示.

由表 3 可知,反应器中亚硝化菌的数量大大超过硝化菌的数量. 高的氨去除率与其相对稳定的高亚硝化菌的密度是相一致的.

2.5 固定化工程菌生物反应器除氨产物分析

生物反应器运行 2 个月,氨的进气浓度为 50 ~ 150 mg/m³,不同时间取样测定填料上各项氮的变化如表 4 所示.

表 3 两个反应器的细菌数量

		反应时间 /d		
		1	15	27
亚硝化菌量	生物反应器	960	850	1200
/10 ³ · g ⁻¹	灭菌滤柱	0	10	15
硝化菌量	生物反应器	0.030	0.023	0.032
/10 ³ · g ⁻¹	灭菌滤柱	0	0.001	0.001

表 4 填料上积累的各项氮化合物的变化

单位 /mgN ·	实验运行时间 /d			
(kg活性炭 · h) ⁻¹	0	80	160	240
NH ⁴⁺ -N	7.8	5.3	7.6	6
NO ²⁻ -N	0.1	0.2	0.8	0.2
NO ³⁻ -N	8.7	6	6.6	6.5
总氮	18	15.2	20.2	21.4

由表 4 可见,填料上积累的主要氮的化合物为氨氮和硝酸盐氮.

通过对 pH 的测定可知,pH 在中性范围.

3 结 论

1)通过对亚硝化菌的分离可知,不同的进气环境对应的亚硝化优势菌是不同的.试验从单独通入 NH₃ 和通 H₂S 和 NH₃ 混合臭气的生物滤柱中分离得到的亚硝化菌不同,且 1#YX-1 (III) 菌的生长速度和氧化能力要强于 2#YX-1 (IV) 菌.

2)通过对灭菌滤柱和间歇喷洒固定化生物反应器的对比试验可知.氨的去除主要是生物作

用,而不是物理化学作用的结果.

3)通过对生物反应器中各项氮的测定可知,填料上积累的产物主要是氨氮和 NO₃⁻,pH 为中性.

参考文献:

- [1] L IANG Yongkun, Q UAN Xie, C HEN Jingwen, *et al* Long-term results of ammonia removal and transformation by biofiltration [J]. Journal of Hazardous Materials, 2000, 80 (1 - 3): 259 - 269.
- [2] F L A N A G A N W P, A P E L W A, B A R N E S J M, *et al* Development of gas phase bioreactors for the removal of nitrogen oxides from synthetic flue gas streams [J], 2002, 81 (15): 1953 - 1961.
- [3] W L L A M S T O, M L L E R F C. Odor control using bio-filters[J]. Biocycle, 1992, 33 (10): 72 - 77.
- [4] 俞旒馨,吴国庆,孟宪庭. 环境工程微生物检验手册 [M]. 北京:中国环境科学出版社,1990.
- [5] 东秀珠,蔡妙英. 常见细菌系统鉴定手册 [M]. 北京:科学出版社,2001.
- [6] 郑福寿. 水生微生物学实验法 [M]. 北京:海洋出版社,1990.
- [7] V A N G R O E N E S T J I N J W, H E S S E L N K P G M. Bio-techniques for air pollution control[J]. Biodegradation, 1993, 4 (4): 283 - 301.
- [8] T O G A S H I I, S U Z U K I M, H I R A I M, *et al* removal of NH₃ by a peat biofilter without and with nitrifier[J]. Ferment Technol, 1986, 64 (5): 425 - 432.

(编辑 张 红)