

固定化细胞去除废水中硝态氮的试验研究

闫志英, 廖银章, 李旭东

(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘要 通过对常用的聚乙烯醇-硼酸固定化方法优化改进, 有效解决了固定化细胞技术在废水处理领域推广应用中所面临的机械强度小、易破碎、发胀粘连和带气上浮等问题。对包埋固定化反硝化菌与未包埋反硝化菌处理含硝态氮的废水进行比较, 结果表明, 固定化反硝化菌在不适宜的 pH 值、温度和有氧条件下均比未包埋菌具有明显的耐受性, 表现出良好的反硝化特性, 并且能和硝化细菌在同一反应器中进行单级生物脱氮, 总氮去除率达到 52%, 因而在处理含氮废水中具有一定的实际应用价值。

关键词 固定化; 聚乙烯醇; 反硝化; 硝态氮; 废水处理

中图分类号 X703 **文献标识码** A **文章编号** 1004-693X(2006)03-0054-02

Removal of nitrate from wastewater by immobilization cells

YAN Zhi-ying, LIAO Yin-zhang, LI Xu-dong

(Chengdu Institute of Biology, CAS, Chengdu 610041, China)

Abstract: The common PVA-H₃BO₃ method was optimized and improved in this study, and the improved method effectively solved the problems in the application of the immobilization cell technology to wastewater treatment, such as less mechanical strength, easiness of the particles to be broken and swollen, and floatation of particles with gas. It shows that the effect of immobilized denitrifying bacteria in the treatment of wastewater is better than that of free bacteria. Under unfavorable pH, temperature and DO concentration, the immobilized denitrifying bacteria shows more tolerance. The bacteria can be applied to single-stage bionitrification in a reactor with nitrifying bacteria, which shows that the removal rate of total nitrogen is 52%, so it is useful in practical application.

Key words immobilization; PVA; denitrification; nitrate; wastewater treatment

固定化微生物技术是从 20 世纪 60 年代的固定化酶技术发展起来的一项新技术, 已引起人们的极大兴趣^[1]。20 世纪 80 年代, 国内外科研人员开始研究和探索此项技术在废水处理领域的应用, 据报道, 在日本已有将固定化硝化菌用于处理能力为 11 300 m³/d 的工业装置中^[2], 这充分表明了固定化技术在废水处理, 尤其是含氮废水处理中的巨大应用潜力。固定化技术利用生物或化学多聚体材料将微生物包埋起来, 不仅可以大幅度提高参加反应的微生物浓度, 使微生物不易流失和染化、作用时间长、抗毒和耐受力增强, 而且固液分离容易, 二次污染少, 因而显示出良好的应用前景^[3]。水体中的硝态

氮, 主要来源于生活污水和某些工业废水。应用固定化反硝化菌处理水中的硝态氮是一项新兴技术, 国内外研究的也比较多, 并且它还为实现单级生物脱氮提供了理论基础, 已显示出巨大的应用价值和应用前景。聚乙烯醇凝胶强度较高, 价格低廉, 生物毒性小, 被认为是目前较为理想的固定化载体^[4]。然而, 固定化小球吸水性很强, 随着时间的增长, 颗粒膨胀、所占体积增大, 机械强度大大减小; 并且因颗粒小球内部传质阻力较大导致内部产生的氮气无法快速溢出, 会使颗粒发胀粘连带气上浮, 使同废水接触的表面积减少而影响对硝态氮的处理效果。因此就目前的研究结果来看, 还存在着很多问题, 本文

通过对聚乙烯醇-硼酸固定法的改进,用于硝态氮的去除,取得了良好的效果。

1 材料与方法

1.1 材料

a. 试验用样品。本实验室驯化的颗粒污泥,每天加入反硝化细菌所需的培养基,在缺氧条件下驯化一个月后,经 3 000 r/min 的速度离心 20 min 进行浓缩,得到的湿泥即为反硝化菌样品。

b. 固定化材料。聚乙烯醇(PVA),硼酸,活性炭,二氧化硅,碳酸钙,锌粉,海藻酸钠。

c. 试验用水。采用人工配制,组分为:柠檬酸钠质量浓度为 5 000 mg/L, $\rho(\text{KNO}_3)$ 为 2 000 mg/L, $\rho(\text{KH}_2\text{PO}_4)$ 为 1 000 mg/L, $\rho(\text{K}_2\text{HPO}_4)$ 为 1 000 mg/L, $\rho(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 为 200 mg/L,适量的微量元素,pH 值 7.0 左右。

1.2 固定化小球的制备

按 8%和 0.2%的质量分数称取 PVA 和海藻酸钠溶于蒸馏水中,沸水加热使之溶解,冷却至室温,加入 0.5%的 $w(\text{CaCO}_3)$ 、4%的 $w(\text{SiO}_2)$ 、0.2%的 $w(\text{活性炭})$ 、1.5%的 $w(\text{锌粉})$ 的强化材料,然后按 10%比例加入制备的湿泥,混匀后用 20 mL 的注射器滴入饱和硼酸溶液中(NaOH 调 pH 值为 6.7, $w(\text{CaCl}_2)$ 为 2%)制成小球,在 4℃下静置 24 h,所得小球即为固定化反硝化菌。

1.3 试验方法

分别称取适量的包埋菌和相当量的未包埋反硝化菌放入人工配制的废水中搅拌,液面用液体石蜡密封。设置不同的条件因素,进行固定化反硝化菌的反硝化动力学研究,比较出固定化小球的优势。

1.4 单级生物脱氮的可行性试验

在间歇式反应器中,分别投加适量的固定化反硝化菌和驯化的硝化污泥于只含氨态氮的废水中($\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})$ 为 210 g/L左右和适量的碳源),曝气,采用上述试验确定的最佳条件,进行单级生物脱氮可行性研究。

$$\text{TIN} = \text{NO}_3^- - \text{N} + \text{NO}_2^- - \text{N} + \text{NH}_4^+ - \text{N}$$

1.5 测定方法

氨氮、亚硝态氮、硝态氮分别采用纳氏试剂光度法^[5]、盐酸 α -萘胺比色法^[6]、酚二磺酸光度法和精密 pH 值试纸测定。

2 结果与讨论

2.1 污泥的反硝化强度测定结果

当污泥驯化 30 d 后,取驯化液测定其中的

$\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度分别为 5.08 mg/L、58 $\mu\text{g/L}$ 、3.1 mg/L。浓度均较小,并且观察到液体石蜡表面有大量气泡冒出,表明驯化的污泥是向着生成 N_2 的方向进行的,能取得较好的脱氮效果。

2.2 固定化小球的物理稳定性测定结果

将适量固定化小球装入锥形瓶中,置恒温摇床上,以 200 r/min 的转速振荡一周。小球除有少量破碎外,大部分未破碎,表明小球的机械强度和韧性较强,能耐受较大的机械波动;把另一份适量的小球放入装有新鲜培养基的三角瓶中,每隔 1 d 换一次新鲜培养基,运行 20 d 后,小球仅有少量的破碎或发胀粘连和极少的带气上浮,大部分都未上浮和破碎,表明强化材料起到了改善小球物理性能的效果,使小球能稳定长期的运行。

2.3 不同的 pH 值对包埋菌和未包埋菌的影响

在室温下,包埋菌和未包埋菌的最适 pH 值基本相同(如图 1(a)),在 8.0~8.5 之间,未包埋菌的降解活性高于包埋菌,但随着 pH 值的偏离,包埋菌活性逐渐高于未包埋菌,并且偏离越远,两者活性差距越大,这也表明包埋后形成的微环境有助于包埋菌抵抗不利环境,而使其降解酶活降低较缓慢。

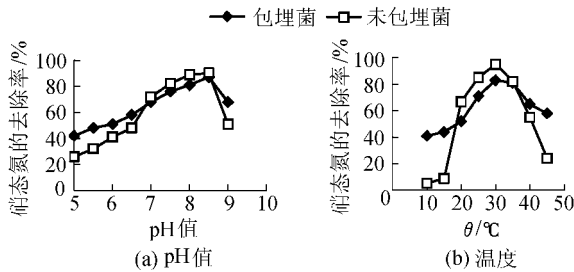


图 1 不同条件下对两类菌的反硝化性能影响

2.4 温度对包埋菌和未包埋菌的影响

试验结果见图 1(b),包埋菌去除硝态氮的最适温度为 30℃左右,与未包埋菌的最适温度基本相同,但是在最适温度下,未包埋菌的降解活性大于包埋菌的,可能是由于包埋使与废水之间的传质受到影响,导致包埋菌的降解酶无法充分与底物结合,所以在最适温度下未包埋菌的活性高于包埋菌的活性。但若偏离最适温度,则包埋菌的活性高于未包埋菌的活性,离最适温度越远,则差距越大,可能是因为偏离最适温度时包埋有助于在小球的内部创造一个相对稳定的良好环境,使包埋菌能较好的和底物结合,所以包埋菌的活性高于未包埋的。这一特点在较低温度下较为明显,如图 2 包埋菌处理废水 10 h 后的硝态氮去除率为 41%,而未包埋菌的去除率为 5.1%,这说明在 10℃时未包埋菌的活性基本丧失,但包埋菌仍有较高脱氮能力。对于高温,包埋菌的活性也高于未包埋的,这表明(下转第 59 页)

historical development present status ,and future perspectives
[J]. Water Science Technology ,1994 30(8) : 209-223.

[3] VYMAZAL J ,BRIX H ,COOPER P F ,et al. Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe[M]. Leiden ,The Netherlands : Backhuys Publishers ,1998 :17-66.

[4] 夏汉平.人工湿地处理污水的机理与效率[J].生态学杂志 2002 21(4) 51-59.

[5] 梁继东 ,周启星 ,孙铁珩.人工湿地污水处理系统研究及

性能改进分析[J].生态学杂志 2003 22(2) 49-55.

[6] 吴晓磊.人工湿地废水处理机理[J].环境科学 ,1995 ,16 (3) 83-86.

[7] 陈刚才 ,甘露 ,王仕禄 ,等.土壤中元素磷的地球化学[J].地质地球化学 2001 29(2) :78-81.

[8] 张宝贵 ,李贵桐.土壤生物在土壤磷有效化中的作用[J].土壤学报 ,1998 35(1) :104-111.

(收稿日期 2004-11-25 编辑 徐 娟)

(上接第 55 页)

包埋菌在高温条件下也有较好的抵抗性。

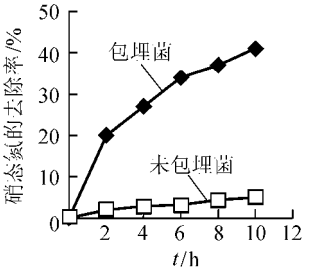


图 2 在低温下两种菌的反硝化性能

2.5 氧浓度对包埋菌和未包埋菌的影响

当对废水进行微曝气时(DO 质量浓度为 0.5 ~ 1.0 mg/L) ,未包埋菌的硝态氮的去除率很低 ,10h 后的硝态氮的去除率仅为 5.4% ,而同期包埋菌的去除率为 62% ,远高于未包埋菌。可能因为包埋使小球内部创造了缺氧的微环境 ,导致氧对包埋菌的抑制性较弱 ,从而使包埋菌在有氧的条件下也能保持对硝态氮较高去除率。这为实现单级生物脱氮创造了有利的条件 ,可以使硝化和反硝化在同一反应器中进行 ,有极高的应用价值。

2.6 固定化操作运行的稳定性

运行稳定是固定化技术能否实际应用的关键 ,为此 ,采用重复实验考察固定化小球的运行稳定性 ,见图 3。每个周期结束时(10 h) ,滤出固定化小球 ,用蒸馏水冲洗后再次加入到新鲜的人工配水中 ,进行新一轮操作 ,经过多次循环 ,小球的脱氮率一直保持较高的水平。可见 ,固定化操作是可行的 ,有一定实际应用价值。

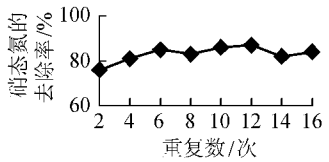


图 3 固定化小球反硝化稳定性测试

2.7 固定化小球的单级生物脱氮的可行性

由图 4 可知 ,将硝化细菌和固定化包埋的反硝化菌进行混合处理含氮氮的废水 ,对废水进行曝气 (ρ DO 为 2 mg/L 左右) ,总氮随着时间的延长而不

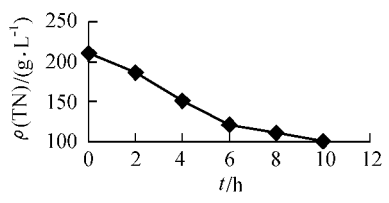


图 4 在单级脱氮中总氮随时间变化

断降低 ,10h 后 ,总氮去除率达到 52% 左右 ,这表明 :在好氧的条件下 ,氨氮被氧化为亚硝态氮和硝态氮 ,但在反硝化菌载体的内部由于传质受到影响 ,形成了缺氧区和厌氧区 ,所以反硝化菌可以将硝化细菌生成的亚硝态氮或硝态氮还原成 N_2 ,实现了单级生物脱氮 ,并且由于氧的供应有限 ,形成的亚硝态氮较多 ,可以直接还原成 N_2 ,因此可以缩短反应历程 ,提高脱氮速率 ,节省氧气和有机碳源。所以固定化的反硝化菌可以和硝化菌在同一个反应器中在好氧的条件下同时进行硝化与反硝化 ,实现单级生物脱氮。

3 结 论

通过对聚乙烯醇-硼酸固定法的改进 ,用于处理含硝态氮的废水 ,不仅在不适宜的温度、pH 值和有氧条件下均比未包埋表现出较高的反硝化活性 ,而且可以和硝化菌在好氧条件下同时进行硝化与反硝化。由于 PVA 价格低廉、无毒抗分解 ,强度稳定性高 ,因而此固定法具有一定的应用价值。

参考文献 :

[1] 杨麒 ,李小明 ,曾光明 ,等.固定化微生物脱氮技术[J].环境污染与技术 2002 2(10) :58-60.

[2] TANAKA K ,SUMINO T ,NAKAMURA H ,et al. Application of nitrification by cells immobilized in Polyethylene glycol[J]. Prog Biotechnol ,1996 ,11 622-632.

[3] 程树培.环境生物技术[M].南京 :南京大学出版社 ,1994 :111-135.

[4] 王磊 ,兰淑澄.固定化硝化菌去除氨氮的研究[J].环境科学 ,1997 ,18(2) :18-20.

[5] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M].北京 :中国环境科学出版社 ,1998 :252-268.

[6] 孙成.环境监测实验[M].北京 :科学出版社 2003 37-39.

(收稿日期 2005-05-21 编辑 舒 建)