

# 包埋固定硝化菌的亚硝化特性研究和系统调控

陈娅洁, 张振家, 李志荣, 陈庆选

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要** : 在使用包埋固定化硝化菌的流化床反应器中改变系统的运行参数, 用模拟高浓度  $\text{NH}_3\text{-N}$  废水实现从常规硝化为主到亚硝酸型硝化为主的转变。驯化完成、恢复溶解氧到  $3 \sim 4 \text{ mg/L}$  后, 仍然能达到高度的亚硝酸型硝化。通过间歇式实验得出亚硝酸盐的积累率随反应时间的变化规律, 以此为参考调控连续进出水情况下的水力停留时间(HRT), 从而达到和保持最好的亚硝酸型硝化效果。

**关键词** : 包埋固定化硝化菌; 亚硝酸型硝化; 亚硝酸菌; 水力停留时间

中图分类号 : X703 文献标识码 : A 文章编号 : 1004-693X(2006)05-0056-04

## Study on nitrification characteristics and systematic regulation of embedded immobilized nitrobacteria

CHEN Ya-jie, ZHANG Zhen-jia, LI Zhi-rong, CHEN Qing-xuan

(School of Environmental Engineering & Science, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract** : In the fluidized bed reactor with embedded immobilized nitrobacteria, the normal nitrification state in artificial high ammonia wastewater can be transformed into nitrous nitrification through adjusting operational parameters. After the acclimation process, the high degree of nitrous nitrification can still be achieved when the DO is recovered to  $3\text{-}4 \text{ mg/L}$ . Sequencing batch experiment is conducted to study the relations between accumulation of nitrite and reaction time, which can be taken for reference for adjusting hydraulic retention time (HRT) in continuous-flow experiment so as to achieve and maintain the best nitrous nitrification efficiency.

**Key words** : embedded immobilized nitrobacteria; nitrous nitrification; ammonia oxidizing bacteria; HRT

常用的除氮工艺是缺氧-好氧工艺。其中硝化过程需经两步完成, 即氨氮( $\text{NH}_3\text{-N}$ )先被亚硝酸菌(也称氨氧化细菌)氧化成亚硝酸盐  $\text{NO}_2^- \text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  再被硝酸菌转化为  $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 。随着人们对硝化过程认识的深入, 发现  $\text{NH}_3\text{-N}$  可以在被氧化成  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  后, 不经转化为  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  的过程就直接被反硝化菌还原为  $\text{N}_2$ , 即亚硝酸型硝化<sup>[1]</sup>。而这种过程的实现, 能够比传统的缺氧-好氧过程少消耗约 25% 左右的氧, 40% 的碳源, 并且由于反应时间的缩短从而减小反应器的体积, 这对于高浓度  $\text{NH}_3\text{-N}$  废水的处理具有更实际的意义。

有研究表明, 游离氨浓度, pH 值, 温度, 溶解氧(DO)是影响亚硝酸型硝化过程的主要因素。本实验采用日立公司开发的高效包埋固定化硝化菌颗

粒, 以高  $\text{NH}_3\text{-N}$  废水为处理对象, 研究在流化床反应器内通过控制这些因素, 驯化使之成为亚硝酸菌为主占菌属的系统这一过程。并进行间歇式实验和连续实验, 讨论如何进行调控和维护, 以保持最优的  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率和亚硝酸型硝化效果。

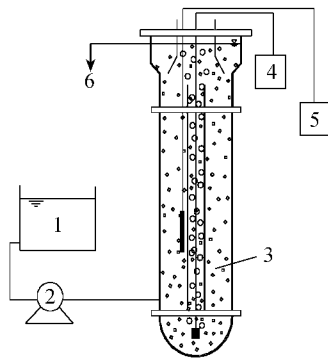
### 1 材料和方法

#### 1.1 实验装置和材料

由  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$  及适量的  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  等微量元素配制成模拟的含  $\text{NH}_3\text{-N}$  废水。

流化床反应器结构如图 1 所示。内部颗粒是由日立公司开发的高效包埋固定化硝化菌, 以聚乙二醇为固定化载体, 颗粒为  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  立方形, 具有基质通透性好、载体物理强度和化学稳定性

好的优点。



1—进水槽 2—水泵 3—反应器主体及包埋硝化菌颗粒；  
4—曝气泵 5—加热器及温控 6—出水

图1 使用包埋硝化菌的流化床反应器示意图

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 驯化

在稳定运行的常规硝化为主的反应系统中,降低 DO 至 1.0 ~ 1.5 mg/L,控制 pH 值在 7.8 ~ 8.2,温度在 28℃ 左右。以  $\text{NH}_3\text{-N}$  质量浓度为 300 mg/L 左右的模拟废水驯化一个月。驯化完成后逐步提高 DO 至 3 ~ 4 mg/L,直到系统稳定。

### 1.2.2 间歇式实验

分别以  $\text{NH}_3\text{-N}$  起始质量浓度为 250 mg/L, 350 mg/L 的模拟废水进行间歇式实验,测定反应器内从起始到结束的  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$  和  $\text{NO}_3\text{-N}$  质量浓度随时间的变化情况。反应温度和 pH 值保持不变,溶解氧为 3 ~ 4 mg/L。

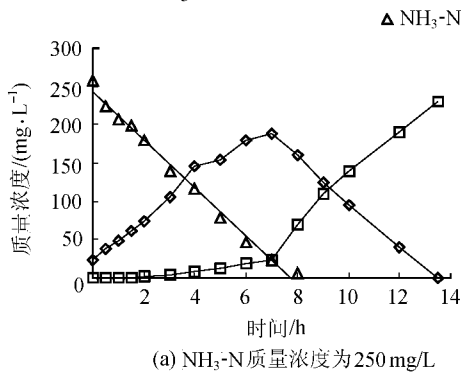
### 1.2.3 连续式实验

保持系统连续进出水一段时间。稳定后分别以  $\text{NH}_3\text{-N}$  进水浓度为 250 mg/L, 350 mg/L 的模拟废水进行实验,测定不同 HRT 下的  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  出水浓度。其他反应条件和间歇式实验相同。

## 2 结果和讨论

### 2.1 驯化过程

驯化之前,系统的  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率稳定在 85% ~



95% 之间,出水  $\text{NO}_3\text{-N}$  所占  $\text{NO}_x\text{-N}$  的比例在 80% ~ 85%。驯化过程如图 2 所示。

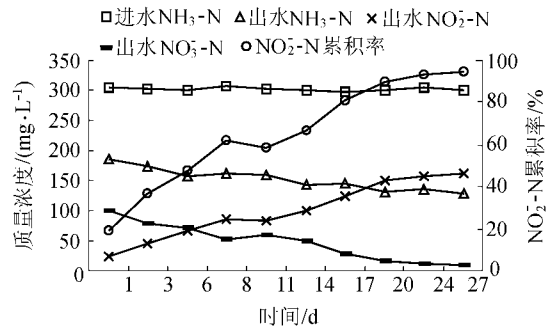


图2 驯化期间含氮化合物进出水质量浓度和  $\text{NO}_2\text{-N}$  积累率的变化情况

由图 2 可见,由于 DO 浓度的降低, $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率大大降低,而  $\text{NO}_2\text{-N}$  的积累率(即  $\text{NO}_2\text{-N}$  在  $\text{NO}_x\text{-N}$  中所占的比例)在逐步提高,驯化稳定后积累率达到 90% 以上。此后,出水中  $\text{NO}_2\text{-N}$  的浓度始终远大于  $\text{NO}_3\text{-N}$  的浓度,驯化完成。

### 2.2 间歇式实验

驯化后,恢复 DO 质量浓度至 3 ~ 4 mg/L,用二种不同浓度的  $\text{NH}_3\text{-N}$  模拟废水进行间歇式实验,浓度随时间变化的趋势( $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度变化趋势已拟合成直线)见图 3。

由图 3 可见, $\text{NH}_3\text{-N}$  的降解基本遵循零级反应规律,反应器中有明显的  $\text{NO}_2\text{-N}$  积累现象。在反应开始很长一段时间内, $\text{NO}_3\text{-N}$  的浓度都很低, $\text{NO}_2\text{-N}$  积累率达到 80% ~ 95%。在  $\text{NH}_3\text{-N}$  被降解完全,即某个时间拐点之后, $\text{NO}_2\text{-N}$  才开始迅速向  $\text{NO}_3\text{-N}$  转化。

由此可推测,在该包埋颗粒中,亚硝酸菌成为优势菌属。硝化反应的两个步骤分别由亚硝酸菌和硝酸菌来完成。亚硝酸菌和硝酸菌的表观产率系数分别为 0.04 ~ 0.13, 0.02 ~ 0.07<sup>[2-3]</sup>,即亚硝酸菌的世代周期比硝酸菌短。另外,在驯化阶段, $\text{NH}_3\text{-N}$  进水浓度和 pH 值一直保持较高水平,即高的游离氨浓

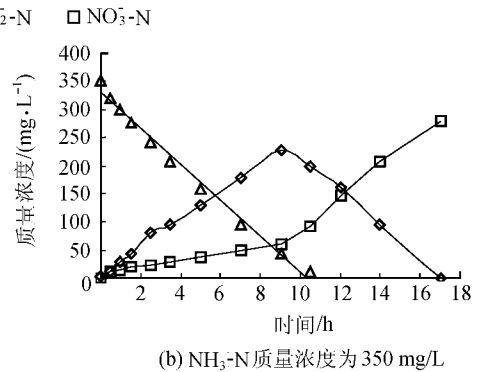


图3  $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$  随时间的浓度变化情况

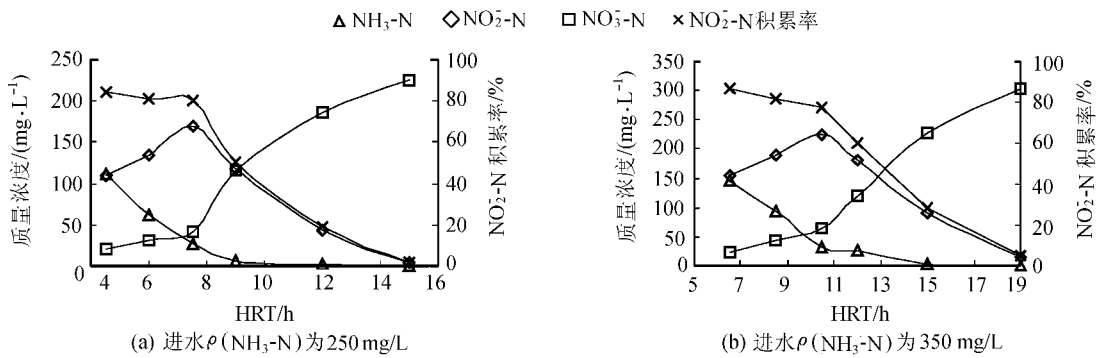


图 4 含氮化合物出水浓度和

$\text{NO}_2^-$ -N 积累率随反应停留时间的变化规律

度 DO 保持在较低水平,这对硝化细菌的生长产生了抑制,但是,亚硝酸菌适应这种不良环境的能力比硝酸菌强,因此在选择过程中还能生长繁殖,硝酸菌则生长困难或部分死亡<sup>[4-5]</sup>。同时,这种包埋颗粒提供了一个良好的载体环境来进行这一选择过程。用扫描电镜对染色后的包埋颗粒内部细菌的微观结构进行观察后发现,颗粒内部呈多孔及网状结构,大量亚硝化单胞菌分布在靠近载体表面的区域,硝化杆菌则分布在表层和靠近载体内部的结构中,但数量比亚硝酸菌少得多。DO 的有限扩散深度促使亚硝酸菌的降解成为主要作用,硝酸菌数量少且由于亚硝酸菌对氧的竞争,利用氧能力有限,因此在这种条件下,亚硝酸菌逐渐成为系统中的优势菌属,造成大量的  $\text{NO}_2^-$ -N 积累。当亚硝酸菌所需基质,即  $\text{NH}_3\text{-N}$  消耗完之后,就不再和硝酸菌争夺氧,因此硝酸菌开始迅速把  $\text{NO}_2^-$ -N 转化为  $\text{NO}_3^-$ -N。

在王志盈<sup>[2]</sup>、王建龙<sup>[6]</sup>等的试验中,认为  $\rho(\text{DO})$  控制在 0.5~1.0 mg/L 的时候,  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率可以达到 90% 以上,  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累率可以达到 80% 以上。 $\rho(\text{DO})$  超过 3 mg/L 时,反应产物中的  $\text{NO}_3^-$ -N 比例就逐渐增大,甚至超过  $\text{NO}_2^-$ -N。但是,在本实验中长期维持这种低 DO 浓度,  $\text{NH}_3\text{-N}$  出水浓度始终都很高,并且导致颗粒的流化程度不够,使其无法被充分利用,也是不可取的。因此在驯化稳定后,逐步增大曝气,最终使  $\rho(\text{DO})$  保持在 3~4 mg/L。通过连续进出水的实验来观察系统是否能维持稳定的亚硝酸型硝化效果。

### 2.3 连续式实验结果

从后来几个月连续进水的情况看来,DO 浓度恢复正常水平后,系统仍然可以达到很高的  $\text{NO}_2^-$ -N 积累率,并不像很多人所认为的提高 DO 浓度后系统又会恢复到原来的全程硝化。这可能和包埋硝化菌的特殊载体环境有关,具体原理还有待进一步研究。

以下是  $\text{NH}_3\text{-N}$  进水质量浓度分别为 250 mg/L

和 350 mg/L 时,在不同的 HRT 下的硝化情况,每个 HRT 下稳定运行的时间为 7 d。

由图 4 可见,  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率和  $\text{NO}_2^-$ -N 积累率与 HRT 有紧密联系。HRT 越短,  $\text{NO}_2^-$ -N 积累率越大,当然,由于 HRT 的减小,系统的容积负荷增大,出水的  $\text{NH}_3\text{-N}$  浓度也会增加。

因此,在驯化后 DO 浓度恢复的情况下,控制好 HRT 的值可以使系统达到比较理想的  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率和短程硝化效果。而这个 HRT 的控制,可以参考间歇式实验中所得的反应速度变化曲线中的时间拐点来进行调试。

例如,进水  $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$  为 250 mg/L 左右时,相应的间歇式实验中反应时间在 7.0 h 时,  $\text{NO}_2^-$ -N 积累率最大,并且  $\text{NH}_3\text{-N}$  出水浓度已经很低。由连续式实验中不同 HRT 下的反应结果可以看出, HRT 为 7.5 h 时,在  $\text{NH}_3\text{-N}$  去除率接近 90% 的情况下,  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累率也达到了 80% 左右,如果再把 HRT 缩短,则无法保证  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除效果,如果 HRT 继续延长,则  $\text{NO}_2^-$ -N 的积累率快速下降。因此可以认为,在此情况下,把 HRT 控制在 7.5 h 左右能达到最佳的短程硝化效果。同样,在  $\rho(\text{NH}_3\text{-N})$  为 350 mg/L 时,实验证明 HRT 控制在 10.5 h 左右时能够达到最佳的亚硝酸型硝化效果。为了得到不同条件下最有利于亚硝酸型硝化的条件,需要通过多次间歇式实验来进行反应速率测定,以此来推测最佳的 HRT。

和悬浮微生物生长系统相比不同的是,例如活性污泥法,由于硝化细菌的世代周期远大于异养菌,为达到亚硝酸型硝化结果,一般采用控制污泥龄来将硝酸菌淘洗出去,在系统内保持大量的亚硝酸菌,例如 SHARON 工艺。在这种固定化微生物反应系统中,没有污泥回流,本文则是着眼于通过控制 HRT 来达到最好的亚硝酸型硝化效果。

## 3 结论

a. 亚硝酸菌的存活和适应不良环境的能力比

硝酸菌强,这种高效包埋硝化菌颗粒提供了有利的载体环境来进行生物选择过程,经过低 DO 和高游离氨浓度驯化一个月后可形成亚硝酸菌为优势菌属的系统。

b. 在亚硝酸菌为优势菌属的这种流化床中,靠近基质的亚硝酸菌首先利用 DO 进行氨氧化反应,在某一时间拐点之前, $\text{NO}_2^-$ -N 保持一段时间的高积累率过程,在这一时间之后, $\text{NO}_2^-$ -N 将迅速全部转化为  $\text{NO}_3^-$ -N。

c. 在采用凝胶载体包埋硝化菌的生物流化床系统中,亚硝酸菌和硝酸菌的选择过程完成以后,逐渐恢复 DO 质量浓度到正常水平(3~4 mg/L)的情况下,仍然可以保持稳定的亚硝酸型硝化。这种流化床系统是通过调控反应的 HRT 来保持最优的亚硝酸型硝化效果,这一 HRT 的选择可参考间歇式实验

中相应浓度废水达到最高  $\text{NO}_2^-$ -N 积累率的时间拐点来进行调节。

#### 参考文献:

- [1] 孙英杰,张隽超.亚硝酸型硝化的控制途径[J].中国给水排水,2002,18(6):29-31.
- [2] 王志盈,袁林江,彭党聪,等.内循环生物流化床硝化过程的选择特性研究[J].中国给水排水,2000,16(4):1-4.
- [3] 李强.硝化工艺中硝化菌体的微生物结构及其选择附着生长模式[J].辽宁城乡环境科技,2000,20(6):34-38.
- [4] 徐冬梅,聂梅生,金承基.亚硝酸型硝化实验研究[J].给水排水,1999,25(7):37-39.
- [5] 唐光福,孙国新,徐楚韶.焦化废水的亚硝化反硝化研究[J].水处理技术,2002,28(2):98-100.
- [6] 王建龙.生物固定化技术与水污染控制[M].北京:科学出版社,2002:117-127.

(收稿日期:2005-02-28 编辑:徐娟)

(上接第 12 页)

- [41] 况金蓉.生物吸附技术处理重金属废水的应用[J].武汉理工大学学报,2002,26(3):400-403.
- [42] 王绍文,姜风有.重金属废水治理技术[M].北京:冶金工业出版社,1993.
- [43] 潘进芬,林荣根.海洋微藻吸附重金属的机理研究[J].海洋科学,2000,24(2):31-34.
- [44] 陈佩林.微生物吸附重金属离子研究进展[J].生物学教学,2003,28(12):1-3.
- [45] GEOFFREY W, REHM H J. Accumulation of cobalt zinc and manganese by the estuarine green microalgae *Chlorella salina* immobilized in alginate microbeads[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(5):764-770.
- [46] 严国安,李益健,张忠新,等.汞对固定化斜生栅藻净化污水及其生理特征的影响[J].应用生态学报,1995,6(3):323-328.
- [47] 杨芬.固定化藻细胞对水中  $\text{Cu}(\text{II})$  的吸附研究[J].曲靖师专学报,2000,19(6):46-48.
- [48] 刘金齐,刘厚田.藻对偶氮燃料降解作用的研究[J].水生生物学报,1992,16(2):133-143.
- [49] ZHANG L, HUANG G, YU Y. Immobilization of microalgae for biosorption and degradation of butyltin chloride[J]. Artificial Cells, Blood Substitutes, and Immobilization Biotechnology, 1998, 26(4):399-410.
- [50] 王海英,蔡妙颜,郭祀远.微藻与环境检测[J].环境科学与技术,2004,27(3):98-101.
- [51] BOZEMAN J. Toxicity testing using immobilized algae[J]. Aquat Toxicol, 1989, 14:345-352.
- [52] FAAFENG B A. In-situ measurement of algae growth potential in aquatic ecosystem by immobilized algae[J]. J Appl Phycol, 1994(6):301-308.

- [53] MONIKA P, ELIZABETH A H. Mediated herbicide inhibition in a pet biosensor[J]. Anal Chem, 1995(67):1940-1949.
- [54] NAESSENS M, LECLERC J C, TRAN-MINH C. Fiber optic biosensor using *Chlorella vulgaris* for determination of toxic compounds[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2000, 46(2):181-185.
- [55] TWIST H. A novel in-situ biomonitor using alginate immobilized algae (*Scenedesmus subspicatus*) for the assessment of eutrophication in flowing surface waters[J]. Water Res, 1997, 31:2066-2072.
- [56] LUKAVSKY J, MARSALEK B. The evaluation of toxicity by a biosensor with immobilized algae[J]. Archiv Hydrobiol Suppl, 1997, 119:147-155.

(收稿日期:2005-03-07 编辑:高渭文)

### 欢迎订阅《水电能源科学》

《水电能源科学》是由国家教育部主管,中国水力发电工程学会和华中科技大学共同主办的学术性刊物——中国水力发电工程学会会刊。刊物面向从事水、电、能源开发与研究的科研、教学、管理人员及大专院校师生,主要刊登有关水、电、能源及其相关学科的新理论、新技术、新方法以及工程应用的新成果。

主要栏目有:水文水资源与环境、水情测报与优化调度、水利水电工程、大坝安全与监测、水工水力学、机电与控制工程、电力市场等。

本刊为双月刊,逢双月 25 日出版,大 16 开本,正文 96 页,每册定价 8.00 元,全年 6 期共计 48.00 元。全国各地邮局均可订阅,邮发代号:38-111。若有漏订者,也可直接汇款到编辑部函购。

编辑部地址:武汉华中科技大学主校区 邮编:430074 电话:(027)87542126 E-mail:sdny@x263.net