

温度对两种固定化硝化菌硝化反应的影响

陈庆选¹ 李志荣² 张振家²

(1. 广西军区 76140 部队, 广西 桂林 541001; 2. 上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

摘要 通过包埋固定化硝化菌颗粒和生物接触氧化法在不同温度条件下的硝化反应速率测定试验, 发现在 28℃ 时两个反应器均达到最大硝化速率, 分别为 40 mgN/(L·h) 和 31 mgN/(L·h); 温度降至 8℃ 时, 硝化速率分别为 18 mgN/(L·h) 和 8 mgN/(L·h), 包埋固定化硝化菌在低温条件下显示出明显的优势。温度为 20 ~ 32℃ 时, 包埋硝化菌处理高氨氮废水很容易形成亚硝酸型硝化。

关键词 包埋固定化硝化菌; 生物接触氧化; 温度; 硝化速率; 亚硝酸盐积累率

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1004-693X(2007)01-0080-04

Effects of temperature on nitrification of two kinds of immobilized nitrobacteria

CHEN Qing-xuan¹, LI Zhi-rong², ZHANG Zhen-jia²

(1. Unit 76140, Guangxi Military Area, Guilin 541001, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract The nitrification rates, measured under different temperatures through nitrification experiments by embedded nitrobacteria granular reactor and biological contact oxidation reactor, both reach maximum nitrification rates of 40 mg N/(L·h) and 31 mg N/(L·h) respectively at 28℃. When the temperature dropped to 8℃, the nitrification rates decrease to 18 mg N/(L·h) and 8 mg N/(L·h) respectively. The embedded nitrobacteria reactor has obvious advantages at low temperature. When the temperature is 20—32℃, nitrite oxidation can be easily achieved in the treatment of high concentration ammonia wastewater by the embedded nitrobacteria.

Key words: embedded immobilized nitrobacteria; biological contact oxidation; temperature; nitrification rate; nitrite accumulation rate

硝化细菌对于自然界中氮的循环转换具有重要意义, 能将有机氮氮氧化成亚硝酸氮或硝酸氮, 然后通过反硝化作用去除, 这对水体中氮污染的去除起重要作用。由于硝化细菌是化能自养菌, 生长缓慢, 对环境因子变化敏感, 极易被处理系统淘汰^[1], 因此硝化细菌的固定化对解决菌体流失, 提高硝化细菌抗冲击负荷能力, 维持系统稳定运行有重要作用。

硝化细菌是中温生长菌, 其适宜的温度范围为 20 ~ 30℃。若温度高于 35℃, 对硝化菌的酶系具有破坏作用; 若温度低于 10℃ 以下, 硝化细菌的生长及硝化作用显著减慢^[2]。人工强化的脱氮系统受目前经济条件的限制, 其运行受温度影响较大, 一般表现是: 夏秋季节温度较高, 硝化作用明显; 冬季气温低, 脱氮效果差。

本文采用两种固定化形式: 包埋固定化和生物接

触氧化法中的生物膜固定化。包埋固定化微生物技术是一项由固定化酶技术发展起来的技术。该技术可选用优势微生物种群, 通过化学或物理的方法加以固定, 使微生物在单位空间内具有很高的密度^[3]。生物接触氧化法中的固定化是利用填料载体较大的比表面积, 微生物附着固定于填料载体的表面, 形成一层具有良好传质性能和较高生物活性的生物膜。

本研究将以模拟高浓度氨氮废水(氨氮质量浓度为 300 mg/L 左右)为试验对象, 对这两种固定化硝化菌在不同温度下的硝化速率及亚硝酸氮积累情况进行对比分析。

1 材料与方法

1.1 实验材料和废水组成

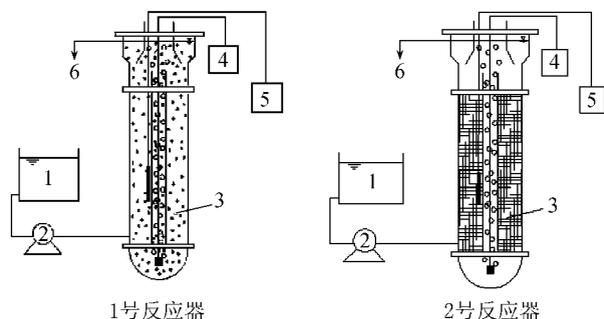
本实验采用两种微生物固定化形式: 包埋硝化

菌颗粒(由日本日立成套设备建设公司提供)和生物接触氧化法挂膜。包埋硝化菌为 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 颗粒,浅棕黄色,无明显气味,比水略重,密度约为 1.02 g/cm^3 。经适量曝气后可均匀悬浮于水相。生物接触氧化法中,用弹性填料固定在反应器内作为微生物载体,硝化细菌以生物膜的形式附着于填料表面。

模拟的氨氮废水主要基质是 NH_4Cl , Na_2HPO_4 , NaHCO_3 及适量的 K , Ca , Mg 等微量元素。

1.2 实验装置

两个反应器均为内管循环结构(图1),有机玻璃制成,有效容积 18 L 。空气由气泵鼓入反应器底部,废水由反应器底侧泵入,经曝气作用在内管提升至反应器顶部,而后又在重力作用下从外管下降至底部,顶部沉淀区进行固液分离,出水经溢流槽排出。包埋法反应器(1号反应器)中,包埋颗粒按体积填充率 10% 投入,充足的曝气使废水与包埋颗粒循环流动充满整个反应器,保证了基质与载体颗粒的充分混合。生物接触氧化法反应器(2号反应器)中,微生物附着于弹性填料上,废水流经生物膜时保证基质、溶解氧的充分供给。运行过程中两个反应器的溶解氧质量浓度都控制在 $4 \sim 5\text{ mg/L}$ 。



1—进水槽 2—进水泵 3—反应器主体,内中充满包埋颗粒(1号反应器)或挂膜填料(2号反应器) 4—微孔曝气 5—加热器及温控 6—出水

图1 反应器示意图

1.3 试验方法

当硝化菌驯化完成后,把两个反应器控制在所需要的温度条件下运行,待处理效果基本不变、系统已经稳定后,进行试验。在设定的温度下进行硝化活性的间歇试验,每隔一定时间间隔监测反应器内各形态氮的质量浓度,不考虑氨氮吹脱的影响,单位时间内氨氮质量浓度下降速率即是该条件下反应器的硝化速率,由 $\text{NO}_2\text{-N}$ 与 $\text{NO}_x\text{-N}$ 的比值可得到亚硝酸盐积累率。改变温度运行一段时间,待处理效果稳定后,再进行下一组试验。

2 试验结果与讨论

2.1 硝化菌的驯化

2.1.1 包埋硝化菌颗粒的驯化

实验开始前,由于储存时间较长,包埋硝化菌颗

粒颜色发黑、气味发臭。驯化初期使进水 $\rho(\text{NH}_4\text{-N})$ 为 40 mg/L , HRT 为 8 h ,当硝化率达 90% 以上时将 $\rho(\text{NH}_4\text{-N})$ 提高到 80 mg/L ,硝化细菌不能马上适应较高的质量浓度而使硝化率急剧下降,但又逐渐恢复到最大,很明显在质量浓度为 80 mg/L 时驯化时间比 40 mg/L 时短,硝化细菌已经开始适应这种底物并表现出较高的活性。经过 3 个星期的驯化,包埋硝化菌颗粒颜色变成红棕色,硝化活性较高并保持稳定,此时的硝化率达到 95% ,表明驯化完成。以后再进一步提高质量浓度到 200 mg/L ,也表现出很强的适应性和硝化能力。

2.1.2 生物接触氧化反应器硝化菌驯化

从上海闵行污水处理厂取来活性污泥,接种入反应器中,污泥 MLSS 约为 2000 mg/L 。驯化初期 $\rho(\text{NH}_4\text{-N})$ 为 40 mg/L (进水组成与包埋法相同),HRT 为 8 h ,反应器连续曝气 1 d 以后,软性填料上污泥挂膜完成,此时的生物膜成褐色絮状。运行 2 周以后,反应器内絮状污泥中有部分渐显淡黄色,表明硝化菌的数量在逐渐上升而异养菌的数量渐渐下降。此后,把 $\rho(\text{NH}_4\text{-N})$ 提高到 80 mg/L ,HRT 仍控制在 8 h ,当反应器曝气 30 d 后,观察到反应器内污泥几乎都变成淡黄色,反应器内污泥以硝化菌为主,此时的硝化率约 93% ,以后再进一步提高浓度也表现出很强的适应性和硝化能力,表明驯化完成。

2.2 温度对硝化速率的影响

温度对硝化菌的影响比对去除有机物的细菌大,一般认为硝化菌最适宜生长的温度在 30°C 左右,低于 15°C 时硝化速率显著下降,高于 30°C 时也会使硝化细菌受到抑制。本实验考察了两个反应器在 $8 \sim 32^\circ\text{C}$ 范围内的硝化速率的变化情况,结果如图 2 所示。

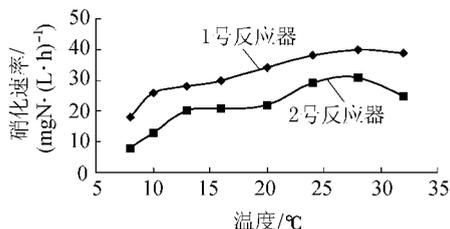


图2 温度对硝化速率的影响

比较 2 条曲线,在不同温度条件下,1 号反应器的硝化速率比 2 号反应器的要大。当温度从 28°C 下降到 8°C 时,1 号反应器的硝化速率从 $40\text{ mgN}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 下降到 $18\text{ mgN}/(\text{L}\cdot\text{h})$,下降了 55% ,而 2 号反应器的硝化速率从 $31\text{ mgN}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 下降到 $8\text{ mgN}/(\text{L}\cdot\text{h})$,下降了 74.2% ;当温度从 28°C 上升到 32°C 时,1 号反应器的硝化速率从 $40\text{ mgN}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 下降到 $39\text{ mgN}/(\text{L}\cdot\text{h})$,下降了 2.5% ,而 2 号反应器的硝化速率从 $31\text{ mgN}/(\text{L}\cdot\text{h})$ 下降到 $25\text{ mgN}/(\text{L}\cdot\text{h})$,下降了 19.4% 。从较高温度到低温的转变过程中,包埋菌的硝化活

性变化幅度较填料挂膜平稳,说明1号反应器的硝化速率对温度变化没有2号反应器的敏感,包埋细菌具有较强的抗低温能力。

温度对氮硝化过程的影响,主要在于硝化细菌的生长速率及代谢能力受温度的影响较大。在适宜温度范围内,温度与硝化细菌的最大比增长速度有如下关系^[4]:

$$(\mu_{\max})_T = (\mu_{\max})_{20^{\circ}\text{C}} \cdot 100^{0.03(T-20)} \quad (1)$$

式中 $(\mu_{\max})_{20^{\circ}\text{C}}$ 为温度 20°C 时硝化细菌最大比增长速度 d^{-1} ($(\mu_{\max})_T$ 为温度 $T^{\circ}\text{C}$ 时硝化细菌的最大比增长速度 d^{-1})。

硝化细菌同其他细菌一样对温度变化非常敏感,但本研究显示包埋细菌具有较强的抗低温能力,原因在于包埋载体本身对低温的抵御能力,低温相对提高了硝化细菌对基质的亲和力,过程反应受扩散控制,扩散对温度变化的敏感程度较低^[5]。相对于软性填料挂膜来说,包埋硝化菌不会直接感受温度剧烈变化的影响,这对于我国大多数地区冬季处理高氨氮废水具有广阔的发展前途及应用前景。

2.3 温度对亚硝酸盐氮积累率的影响

在氨氮的氧化过程中常会出现亚硝酸盐的积累现象,在本实验中也发现了在不同温度下不同程度的亚硝氮积累。用 $\text{NO}_2\text{-N}/\text{NO}_x\text{-N}$ 的值来表示亚硝酸盐氮的积累率,其随温度的变化如图3所示。

图3列出了两个反应器分别在 10°C 、 16°C 、 20°C 、 24°C 、 28°C 、 32°C 时亚硝酸盐氮积累率随时间变化的情况。在温度为 10°C 时,两个反应器的亚硝酸盐氮积累率比较低,温度为 16°C 时,1号反应器的亚硝酸盐氮积累率有较大提高,而2号仍然处于较低水平。温度为 20°C 、反应时间为 $3 \sim 9$ h 时,1号反应器亚硝酸盐氮积累率为 $62.2\% \sim 69.7\%$,2号反应器则为 $48.3\% \sim 52.3\%$;温度为 24°C 、反应时间为 $1.5 \sim 7.5$ h 时,1号反应器的亚硝酸盐氮积累率

为 $61.9\% \sim 79.5\%$,2号反应器则为 $69.7\% \sim 79.6\%$;温度为 28°C 、反应时间为 $1.5 \sim 7.5$ h 时,1号反应器的亚硝酸盐氮积累率为 $66.9\% \sim 81.5\%$,2号反应器则为 $59.5\% \sim 65.2\%$;温度为 32°C 、反应时间为 $1.5 \sim 6$ h 时,1号反应器的亚硝酸盐氮积累率为 $73.5\% \sim 82.3\%$,2号反应器则为 $78.3\% \sim 79.5\%$ 。

温度 10°C 时,两个反应器亚硝酸盐氮积累不明显且相差不大。温度 16°C 时,1号反应器的亚硝酸盐氮积累率明显高于2号反应器的。当温度超过 20°C 后,两个反应器都很明显出现了亚硝酸盐氮的积累,1号反应器的亚硝化积累率总体比2号反应器的稍高。究其原因:①游离氨对硝化菌的抑制质量浓度为 $0.1 \sim 1.0 \text{ mg/L}$,对亚硝化菌的抑制质量浓度约为 $10 \sim 40 \text{ mg/L}$ ^[6]。本实验起始质量浓度为 300 mg/L 左右,游离氨质量浓度约 $20 \sim 30 \text{ mg/L}$,对硝化菌有明显的抑制,而亚硝化菌却能正常增殖和呼吸,因而即使溶解氧质量浓度在 $4 \sim 5 \text{ mg/L}$,仍很容易发生亚硝酸盐积累。②包埋颗粒上发生的反应受到的传质阻力不仅来自穿过微生物膜的阻力,也来自穿过载体表面的阻力,硝化细菌因其生长速率 (0.042 mgcell/mgN) 较亚硝化细菌的 (0.142 mgcell/mgN) 慢而集中于较内层^[7],且硝化细菌以亚硝化菌的产物为底物,这样传质过程的双层阻力使更多的硝化细菌不易接触到基质,而亚硝化菌的反应速率却没有受到很大影响。2号反应器内微生物附着于软性填料表面生长,废水以薄膜的形式自其上流过,基质从表面向内传递时只受到生物膜的传质阻力,相对有较多的硝化菌参与生物代谢,将中间产物 NO_2^- 转化为 NO_3^- 。③温度在 $5 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 时,硝化菌比亚硝化菌生长速率高,因此氨氮将很快被氧化成硝酸盐。但是随着温度升高,硝化菌的生长速率明显低于亚硝化菌^[8],因此随着时间的推移,

← 1号反应器 ■ 2号反应器

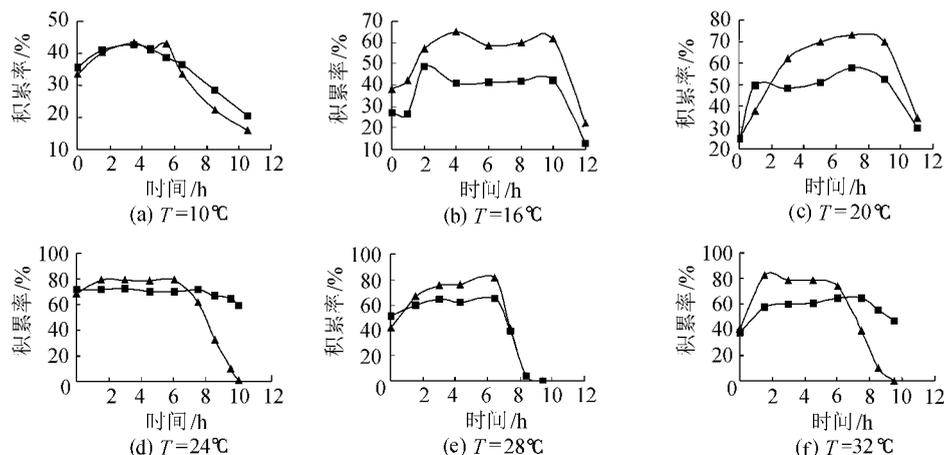


图3 各温度下亚硝酸盐氮积累率随时间变化曲线

亚硝化菌逐渐在反应器中占优势。

可见,在温度超过 20℃ 后包埋硝化菌,处理高氨氮废水时很容易形成亚硝酸盐型硝化,这对于亚硝酸盐型脱氮具有极大的理论和应用价值。

3 结 论

a. 从较高温度到低温的转变过程中,包埋菌的硝化速率变化幅度较填料挂膜平稳。在 28℃ 时两个反应器均达到最大硝化速率,分别为 40 mgN/(L·h) 和 31 mgN/(L·h); 温度降至 8℃ 时,两个反应器的硝化速率分别为 18 mgN/(L·h) 和 8 mgN/(L·h)。包埋法相对于生物接触氧化法具有较强的抗低温能力。

b. 温度为 20~32℃,包埋硝化菌处理高氨氮废水时很容易形成亚硝酸盐型硝化。

参考文献:

[1] 谢斌,徐华,徐亚同. 硝化细菌的固定化研究[J]. 上海环境科学, 2003, 22(1): 19-23.

[2] JONES R D, HOOD M A. Effect of temperature, pH, salinity and inorganic nitrogen on the rate of ammonium oxidation by nitrifiers isolated from wetland[J]. Environments Microb Ecol, 1980, 6: 339-347.

[3] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 15-28.

[4] 秦麟源. 废水生物处理[M]. 上海: 同济大学出版社, 1989: 108-110.

[5] 郑平, 徐向阳, 冯孝善. 固定化硝化细菌耐低温机理的研究[J]. 生物工程学报, 1997, 13(3): 334-338.

[6] ANTHONISEN A C. Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. JWPCF, 1976, 4(5): 835-852.

[7] ROSTRON W M, STUCKEY D C, YOUNG A A. Nitrification of high strength ammonia wastewaters: Comparative study of immobilization media[J]. Wat Res, 2001, 35(5): 1169-1178.

[8] 高景峰, 彭永臻, 王淑莹. 温度对亚硝酸盐型硝化/反硝化的影响[J]. 高技术通讯, 2002(12): 88-93.

(收稿日期 2005-04-21 编辑: 傅伟群)

(上接第 59 页)

表 3 徐州市环境容量、入河量及削减量计算结果

河 段	环境容量/(t·a ⁻¹)		单位长度环境容量/(t·a·km ⁻¹)		入河量/(t·a ⁻¹)		削减量/(t·a ⁻¹)	
	COD	NH ₃ -N	COD	NH ₃ -N	COD	NH ₃ -N	COD	NH ₃ -N
奎 河	108.07	6.61	9.08	0.56	6434.77	954.44	6326.70	947.83
徐洪河	3574.88	123.70	83.33	2.88	9257.06	296.42	5682.18	172.72
徐沙河	0	0	0	0	9168.47	293.20	9168.47	293.20
复新河	2507.70	101.36	72.06	2.91	4265.68	118.19	1757.98	16.83
大沙河	-23.38	1.85	-0.50	0.04	218.20	7.88	241.58	6.03
顺堤河	5830.33	167.52	95.11	2.73	869.87	63.66	-4960.46	-103.86
郑集河	-19.23	1.52	-0.38	0.03	179.51	6.50	198.74	4.98
沿 河	857.82	42.91	67.55	3.38	1491.65	167.46	633.83	124.55
京杭运河 (湖西航道)	1763.90	72.60	32.10	1.30	1671.15	173.96	-92.75	101.36
不牢河 1	2849.78	117.02	130.13	5.34	10465.35	639.12	7615.57	522.10
不牢河 2	6557.68	253.94	153.22	5.93	10584.74	158.52	4027.06	-95.42
中运河	18812.98	708.21	559.08	21.05	29513.17	1203.22	10700.19	495.01
邳苍分洪道	-9.60	0.76	-0.28	0.02	89.57	3.25	99.17	2.49
城 河	-13.14	1.04	-0.44	0.03	122.64	4.42	135.78	3.38
房亭河	9553.29	241.33	144.75	3.66	5622.28	228.02	-3931.01	-13.31
老沐河	5702.53	222.55	162.00	6.32	5829.60	528.70	127.07	306.15
沂 河	3903.80	147.26	89.95	3.39	826.73	105.05	-3077.07	-42.21
废黄河	7447.76	228.10	620.65	19.01	1302.61	68.36	-6145.15	-159.74
合 计	69405.17	2438.28	2217.41	78.58	97913.05	5020.37	28507.88	2582.09

参考文献:

[1] 张永良, 刘哲培. 水环境容量综合手册[M]. 北京: 清华大学出版社, 1991: 630-656.

[2] 国家环境保护局, 中国环境科学研究院. 总量控制技术手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 121-155.

[3] 程声通. 河流环境容量与允许排放量[J]. 水资源保护, 2002(2): 8-10.

[4] 孙卫红, 姚国金, 逢勇. 基于不均匀系数的水环境容量计

算方法探讨[J]. 水资源保护, 2001(2): 25-26.

[5] 周孝德, 郭珑, 程文, 等. 水环境容量计算方法研究[J]. 西安理工大学学报, 1999, 15(3): 1-6.

[6] 龚若愚, 周源岗. 柳江柳州段水环境容量研究[J]. 水资源保护, 2001(1): 31-32.

[7] 逢勇, 程炜, 赵玉萍. 鹤地水库文官至石角段水环境容量研究[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2003, 31(1): 76-79.

[8] 叶长林, 吴新民. 浅析农业面源污染对新安江流域水质的影响[J]. 安徽农学通报, 2005, 11(4): 158.

(收稿日期 2005-06-15 编辑: 傅伟群)