

# 固定化硝化菌去除废水中氨氮工艺的研究\*

赵兴利 兰淑澄

(北京市环境保护科学研究院, 北京 100037 E-mail: bmiep@public.netChina.com.cn)

**摘要** 采用聚乙烯醇(PVA)-硼酸包埋固定化法, 选用 PVA 为包埋载体, 粉末活性炭作为无机载体, 包埋固定 A/O 生物脱氮系统中的再经驯化过的硝化污泥, 制成固定化硝化菌颗粒. 以流化床作为生物反应器, 采用 SBR 运行方式对人工配制含氮废水进行处理试验. 结果表明: 固定化硝化菌寿命长达 7 个月以上; 固定化硝化菌的呼吸活性由开始时的  $10.3\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ , 最终达  $420\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$  左右;  $\text{NH}_4\text{-N}$  去除负荷为  $240\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ ; 当颗粒填充率为 4%, 进水  $\text{NH}_4\text{-N}$  浓度为  $35\text{mg}/\text{L}$  和  $65\text{mg}/\text{L}$ , 反应时间分别为 5h 和 9h 时,  $\text{NH}_4\text{-N}$  去除率皆可达 99% 以上; 当进水 COD 浓度为  $230\text{mg}/\text{L}$  左右,  $\text{NH}_4\text{-N}$  浓度为  $35\text{mg}/\text{L}$  左右, 反应时间为 4h, COD 去除率在 86% 左右,  $\text{NH}_4\text{-N}$  去除率维持在 90% 左右. 用扫描电子显微镜对固定化硝化菌菌群的生长及分布情况进行了观察.

**关键词** 固定化, 硝化菌, 废水处理, 氨氮, 流化床, 循序间歇活性污泥法.

## Study on The Process of Removing Nitrogen from Wastewater Using Immobilized Nitrobacteria\*

Zhao Xingli Lan Shucheng

(Beijing Municipal Research Academy of Environmental Protection, Beijing 100037 E-mail: bmiep@public.netChina.com.cn)

**Abstract** The immobilized microbes pellets were made from entrapping cultivated nitrifying activated sludge using polyvinyl alcohol(PVA) crosslinked with boric acid, PVA is entrapment carrier and powdered activated carbon is inorganic carrier. The source of nitrifying activated sludge come from A/O system. In biological fluidized bed reactor(BFBR), Sequencing Batch Reactors(SBR) system treating composed  $\text{NH}_4\text{-N}$  wastewater was carried out. The experiment results were as follows: the immobilized nitrobacteria's life was more than seven months; the oxygen using rate(OUR) recovered from  $10.3\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$  to  $420\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ ; the  $\text{NH}_4\text{-N}$  removal loading could reach  $240\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ . While the immobilized nitrobacteria pellets package percentage was 4%, influent  $\text{NH}_4\text{-N}$  concentration was  $35\text{mg}/\text{L}$ , reaction time was 5h, the  $\text{NH}_4\text{-N}$  removal efficiency reach 99%; influent  $\text{NH}_4\text{-N}$  concentration was about  $65\text{mg}/\text{L}$ , reaction time was 9h, the  $\text{NH}_4\text{-N}$  removal efficiency also reach 99%. When the influent COD is about  $230\text{mg}/\text{L}$ ,  $\text{NH}_4\text{-N}$  is about  $35\text{mg}/\text{L}$ , reaction time was 4h, the COD removal efficiency could reach 80%, the  $\text{NH}_4\text{-N}$  removal efficiency always kept 90% or so. In this research, the situation of microbe growth and distribution of immobilized nitrobacteria was observed with scanning electron microscope.

**Keywords** immobilization, nitrobacteria, wastewater treatment, removal of nitrogen, Fluidized Bed Reactor(FBR), Sequencing Batch Reactors(SBR).

国内外学者对微生物固定化技术进行了大量研究. 日本下水道事业团用固定化硝化菌在流化床中进行了一年半的生产性实验,  $\text{NH}_4\text{-N}$

\* 国家自然科学基金资助项目(Project Supported by National Natural Science Foundation of china): 59378343

赵兴利: 男, 30 岁, 工学硕士

收稿日期: 1998-05-23

去除率达到 90% 以上. 日本市村等人以 PVA 与海藻酸钠结合包埋固定硝化菌, 在 1.78L 流化床中进行了硝化试验,  $\text{NH}_4\text{-N}$  容积负荷达  $2\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ . 此外, 日本角野等人, 国内周定等人对该项技术也都进行了研究, 并在不同方面取得了进展<sup>[1]</sup>. 本文对固定化硝化菌去除废水中氨氮的工艺条件、处理效果进行了实验研究, 并对固定化硝化菌颗粒的使用寿命、物理特性及生物特性进行了测定与观察.

1 固定化方法及生物反应器

1.1 硝化菌固定化方法

用聚乙烯醇 (polyvinyl Alcohol, PVA) - 硼酸包埋固定化法, 以 PVA 为包埋载体, 粉末活性炭为无机载体, 包埋固定 A/O 生物脱氮系统中的再经驯化过的硝化污泥, 制成直径 3mm、长约 3mm 的固定化硝化菌颗粒, 供工艺实验研究使用<sup>[2]</sup>.

1.2 固定化微生物反应器

目前, 固定化微生物反应器应用较多的是流化床生物反应器、固定填充床和搅拌槽式反应器. Venkatasubramanian 和 Karkare 定性地比较了几种生物反应器认为, 流化床作为固定化微生物反应器有一些独到的优点<sup>[3]</sup>. 本研究采用传统三相流化床为固定化硝化菌去除废水中氨氮的生物反应器, 如图 1 所示.

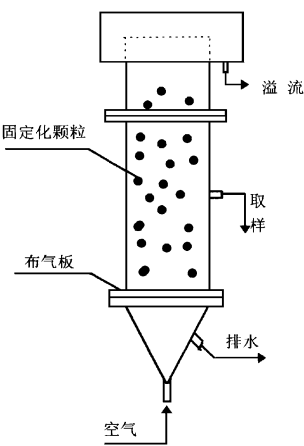


图 1 固定化硝化菌去除  $\text{NH}_4\text{-N}$  的实验装置

2 结果与结论

2.1 固定化硝化菌颗粒物理特性

在实验室条件下, 人工配制的废水为试验原水, 采用如图 1 所示的实验装置, 以循序间歇式活性污泥法 (Sequencing Batch Reactor, SBR) 运行方式进行实验. 装置容积为 7L. 对于传统流化床, 一般以载体的膨胀率大于 300% 为开始流化的标志. 本试验中, 由于载体颗粒比重几乎近  $1\text{g}/\text{cm}^3$ , 所以在通气启动时, 载体很容易被气泡带起, 床层膨胀高度很难确定. 因此以目视观察, 当流化床中的载体最底层颗粒开始悬浮, 作为完全流化标志.

(1) 实验现象观察 固定化颗粒装入流化床反应器开始运行后, 有少量的活性炭和 PVA 溶出, 反应器中有白色泡沫产生, 颗粒的体积不断膨胀并且变软, 颗粒比重下降. 约 1 周后, 颗粒填充体积膨胀到原来的 2 倍, 并且有 PVA 和活性炭大量溶出, 产生大量泡沫, 颗粒进一步变软, 颗粒体积不再发生膨胀, 少部分质量不好的颗粒破裂, 呈现黑色粘稠絮状物. 此时, 如停止运行, 发现固定化颗粒有部分粘连现象, 这种现象大约持续 1 周左右. 1 周以后的 PVA 和活性炭溶出逐渐减少, 固定化颗粒在剪切力的作用下, 圆柱型边缘变得圆滑, 颗粒体积逐渐变小, 粘连现象逐渐减轻. 其后 1 周左右, PVA 和活性炭不再溶出, 固定化颗粒接近球形, 停止运行后, 固定化颗粒不再粘连, 颗粒比重不再发生变化, 固定化颗粒各项物理特性基本趋于稳定. 由于三相流化床的剪切力较大, 所以固定化颗粒表面的生物膜更新快, 并且脱落的生物膜被剪切力绞碎, 不再需要膜脱设备.

(2) 颗粒形态与体积 在固定化颗粒驯化过程中, 颗粒的形态由长 3mm 直径 3mm 的圆柱型最终变为直径约 3mm 的圆球形, 硬度下降, 固定化颗粒手感变得较软略有弹性, 固定化颗粒总体积也不断减少, 从开始实验到一个半月以后, 颗粒体积减少幅度逐渐缩小, 并趋于平缓.

(3) 比重 随着 PVA 与活性炭从固定化

颗粒中的溶出, 固定化颗粒的比重逐渐下降, 当实验进行将近 1 个月, PVA 与活性炭的溶出基本停止, 固定化颗粒的比重基本上保持不变, 湿颗粒的比重由开始时的  $1.16\text{g}/\text{cm}^3$  最终变成  $1.05\text{g}/\text{cm}^3$  左右。

(4) 固定化颗粒流化状况 由于颗粒比重小, 很容易被气泡所携带, 因此, 当供气量达到完全流化态时, 固定化颗粒基本上布满整个流化床反应器内, 使得颗粒与反应器内的基质能够充分接触。随着固定化颗粒比重及体积的减小, 固定化颗粒完全流化所需的空塔气速也逐渐减少。

(5) 颗粒沉降终速度 颗粒沉降速度是影响床层膨胀, 进而影响流化床设计的关键参数。随着固定化颗粒的比重和粒径的变小, 颗粒沉降终速度也随之减小, 实验进行到 1 个月后, 颗粒沉降终速度由开始时的  $8.0\text{cm}/\text{s}$  最终保持在  $5.4\text{cm}/\text{s}$  左右。

## 2.2 固定化硝化菌生物特性

(1) 呼吸活性( $R_p$ ) 由图 2 可以看出, 固定化硝化菌颗粒的  $R_p$  随着驯化时间的延长不断地增长, 但当达到  $420\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$  左右时,  $R_p$  基本保持不变, 这表明固定化硝化菌驯化已基本成熟。从固定化硝化菌投入到流化床中开始运行到实验停止, 历时 7 个月。

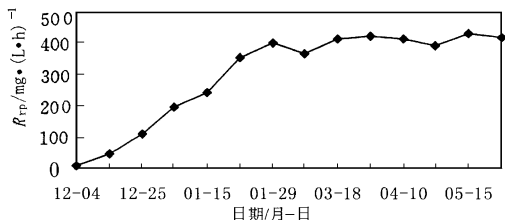


图 2  $R_p$  历时变化曲线

(2)  $R_p$  与颗粒  $\text{NH}_4\text{-N}$  负荷 随着固定化硝化菌活性的恢复, 其去除  $\text{NH}_4\text{-N}$  的能力也将增大。由图 3 中可以看出, 颗粒  $\text{NH}_4\text{-N}$  去除负荷随着  $R_p$  的增大而增大, 颗粒  $\text{NH}_4\text{-N}$  去除负荷最高可达到  $240\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。据文献[4], 日本下水道事业团提供的固定化颗粒硝化速度为  $100\text{—}150\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。

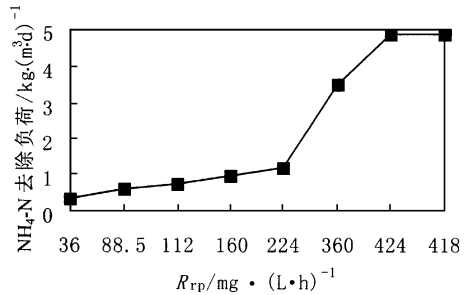


图 3  $R_p$  与  $\text{NH}_4\text{-N}$  去除负荷对应变化曲线

(3) 扫描电子显微镜观察固定化微生物 用扫描电子显微镜对固定化硝化菌颗粒不同驯化阶段的微观结构及菌落的形态和分布情况进行了观察。结果表明: ①PVA 的部分溶出, 致使固定化颗粒形成多孔及网状结构, 这样可以增强颗粒传质能力, 有利于微生物的附着生长。②尽管 PVA 有部分溶出, 颗粒体积逐渐变小, 但由于传质能力的提高, 使得固定化颗粒内部逐渐有硝化杆菌生长, 因此, 固定化硝化菌颗粒活性基本不会改变并维持较长时间。③固定化硝化菌的生长与分布, 不会因有机物的存在而发生改变。

## 2.3 固定化硝化菌除氮工艺

$\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{mg}/\text{L})$  采用重铬酸钾滴定法测定,  $\text{NH}_4\text{-N}(\text{mg}/\text{L})$  采用预蒸馏法测定。

(1) 含氮废水处理 选用 SBR 工艺, 对人工配制含氮废水进行硝化工艺实验, 固定化颗粒填充率开始为 7%, 待稳定后降为 4% 左右。

当  $\text{NH}_4\text{-N}$  浓度为  $30\text{—}35\text{mg}/\text{L}$  时, 曝气时间为 5h, 沉淀、排水、闲置、进水共 3h。每周期  $\text{NH}_4\text{-N}$  去除率达到 99% 以上, 固定化硝化菌颗粒的  $R_p$  基本保持不变。  $\text{NH}_4\text{-N}$  浓度为  $65\text{mg}/\text{L}$ , 曝气时间为 9h, 沉淀、排水、闲置、进水共 3h, 每周期  $\text{NH}_4\text{-N}$  去除率达到 99% 以上, 固定化硝化菌颗粒的  $R_p$  基本保持不变。

(2) 含氮有机废水 实验中以葡萄糖和硫酸铵等人工配制废水为原水, 考查废水中有机物的存在对  $\text{NH}_4\text{-N}$  去除效果的影响, 水力停留时间 4h, 固定化颗粒填充率 4%,  $\text{COD } 240\text{mg}/\text{L}$  左右,  $\text{NH}_4\text{-N}$  浓度  $35\text{mg}/\text{L}$  左右, 实验结果见图 4。

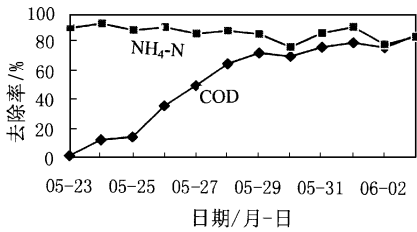


图4 COD及NH<sub>4</sub>-N去除率变化曲线

由图4可见,随着实验的进行,COD去除率逐渐升高,12d后达到86.1%,NH<sub>4</sub>-N去除率基本保持不变.在刚加入有机物时,固定化硝化菌颗粒对有机污染物几乎没有降解作用,这是由于在试验柱内长时期没有有机基质存在,原先被固定化了的活性污泥中的异养菌,数量很少且活性很低.多数有关研究文献认为,有机物的存在对硝化作用会产生一定影响,其原因主要有:①硝化细菌的比增长速度比生物处理中的异养型细菌的比增长长度要小一个数量级,硝化细菌的增殖速度常数为 $0.022\text{h}^{-1}$ ,活性污泥中异养菌增殖速度常数为 $0.08 \sim 0.3\text{h}^{-1}$ ;②活性污泥中硝化细菌所占比例和BOD<sub>5</sub>与总氮的比例有关<sup>[5]</sup>.

本实验中的固定化硝化菌颗粒,包埋的是经驯化后硝化菌占优势菌种的硝化污泥,本身含有很高的硝化菌数量.有机物的存在不会影响固定化颗粒中硝化菌的数量和活性.因此,对硝化作用的影响不明显.由此可见,把一定数量的固定化硝化菌颗粒投入到曝气池中,这样在一个构筑物内,降解有机物的同时,也可以进行硝化作用,减少水力停留时间,节省运行费用和基建投资.

### 3 结论

(1) 选用三相流化床作为固定化硝化菌的生物反应器,由于固定化颗粒比重较小,启动容易,流化状况好,并且不需要脱膜设备.

(2) 固定化硝化菌颗粒在流化床反应器中随着运行时间的延长,颗粒的物理特性也在不断发生变化.固定化硝化菌的 $R_{rp}$ 由开始的 $10.3\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 上升为 $420\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 左右,实验历时7个月仍保持这一活性,颗粒NH<sub>4</sub>-N去除负荷最终达到约 $240\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})$ .

(3) 用固定化硝化菌去除废水中NH<sub>4</sub>-N,去除率可达99%以上,有机物的存在对硝化作用的影响不明显.

(4) PVA的溶出,可以使固定化颗粒呈多孔及网状结构,有利于传质及微生物的附着生长,固定化颗粒中硝化杆菌为优势菌种,并不受有机物存在的影响.尽管PVA溶出,颗粒体积变小,使固定化材料有所损失,但颗粒内部逐渐有硝化杆菌生长,致使颗粒活性能长时期保持不变.

### 参 考 文 献

- 1 赵兴利, 兰淑澄. 固定化微生物流化床反应器的研究进展. 环境科学, 1997, 18(1): 83—85
- 2 王磊, 兰淑澄. 固定化硝化菌污水除氮的研究. 环境科学, 1997, 18(2): 18—20
- 3 [美]L·S·范著, 蔡平等译. 气液固流态化工程. 北京: 中国石化出版社, 1993. 246
- 4 船越泰司等. 包括固定化担体による生物学的窒素りん同时除去システム. 下水道 会, 1994, 31(368): 8
- 5 章非娟. 生物脱氮技术. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 21