

聚氨酯大孔载体固定化微生物对不同 C/N 微污染废水好氧脱氮

马明广, 魏云霞*, 赵国虎, 尚琼, 孙看军

(城市污染控制甘肃省高校重点实验室, 兰州城市学院化学与环境科学学院, 甘肃兰州 730070)

摘要 [目的] 研究聚氨酯大孔载体固定化微生物对不同 C/N 微污染废水的处理效果。[方法] 采用纳米复合聚氨酯大孔载体固定化微生物处理微污染废水, 考察不同 C/N 对微污染废水好氧脱氮效果的影响。[结果] SBBR 反应器在 C/N 为 7.5 的试验条件下, 8 h NH_4^+ -N 去除率达 99.8%, 最终出水 NH_4^+ -N 浓度为 0.05 mg/L。[结论] 聚氨酯大孔载体固定化微生物对微污染废水具有较好的处理效果。

关键词 固定化微生物; 大孔载体; C/N; 好氧脱氮

中图分类号 S181.3 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)09-04013-03

Aerobic Denitrification of the Slightly Polluted Wastewater with Different C/N by Macroporous Polyurethane Carrier Immobilized Microbe

MA Ming-guang et al (Provincial Key Laboratory of Urban Pollution Control, College of Chemistry and Environmental Science, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730070)

Abstract [Objective] The research aimed to study treatment effect of the slightly polluted wastewater with different C/N by macroporous polyurethane carrier immobilized microbe. [Method] Macroporous polyurethane carrier immobilized microbe was used to treat slightly polluted wastewater, and influence of the different C/N on aerobic denitrification effect of the slightly polluted wastewater was inspected. [Result] Under the C/N of 7.5, removal rate of the NH_4^+ -N after 8 h by SBBR reached 99.8%, and NH_4^+ -N concentration in effluent was 0.05 mg/L. [Conclusion] Macroporous polyurethane carrier immobilized microbe had good treatment effect on slightly polluted wastewater.

Key words Immobilized microbe; Macroporous carrier; C/N; Aerobic denitrification

固定化微生物(Immobilized Microbe)技术是通过化学或物理手段, 将微生物固定于载体使其高度密集并保持其生物功能, 在适宜的条件下增殖并满足应用之需的一种新的生物技术^[1]。这种技术具有微生物密度高、反应迅速、微生物流失少、产物易分离、反应过程易控制等优点, 是一种高效低耗、运转管理容易和十分有前途的废水处理技术^[2]。

SBBR 是将 SBR 的运行模式引入到生物膜系统, 使其具有活性污泥法和生物膜法的特性^[3]。在以聚氨酯为载体的 SBBR 反应器中, 生物膜一方面可以增大反应器内的生物量, 而且还能保证世代较长的微生物生存^[4-5]; 另一方面生物膜载体从表面到内部存在溶解氧浓度的梯度现象, 相应的有有氧、缺氧和兼氧区状态, 这又为直接脱氮提供了良好的环境。在深层的兼性生物膜中存在反硝化菌, 这些细菌可以利用生物膜中储存的有机物作为有机碳源, 将好氧生物膜中产生的 NO_3^- -N 转化为 N_2 。水处理工艺中进水的 C/N 对处理效果有重要的影响^[6]。Braskerud 认为, 在生物营养物去除系统中, 污水成分的 C/N 是生物营养物去除的关键^[7]。该研究设计以聚氨酯泡沫为载体固定化微生物, 在不同的 C/N 比下跟踪体系中 COD、 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 等的变化, 以考察该体系在不同 C/N 条件下的 NH_4^+ -N 去除率, 并确定体系的最佳 C/N。

1 材料与与方法

1.1 聚氨酯泡沫的制备及预处理 将城市污染控制甘肃省高校重点实验室自制聚氨酯泡沫体加工成 0.5 cm × 0.5 cm

× 0.5 cm 的正方块, 用 5% HCl 浸泡 24 h, 水洗至中性; 用 5% NaOH 浸泡 24 h, 水洗至中性, 尽量挤去水分, 抽真空烘干备用^[8]。聚氨酯泡沫性质: 平均孔径 0.12 mm, 孔分布 96%, 密度 0.024 g/cm³, 表面积 120 ~ 150 m²/g。

1.2 人工模拟废水组成及性质 采用配制的人工废水进行试验。以葡萄糖作为碳源, NH_4Cl 作为氮源, KH_2PO_4 作为磷源, 用自来水配水, 以满足微生物对各种微量元素的需求。各次所配水样在进入反应器前的各项指标如表 1 所示。

表 1 试验所配水样各项指标

编号	C/N	pH	COD	NH_4^+ -N	NO_3^- -N	NO_2^- -N
			mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	5.4	7.84	300.0	31.5	12.1	12
2	6.8	7.86	308.6	22.6	9.8	13
3	7.5	7.86	273.6	20.6	6.9	9
4	9.8	7.86	338.9	23.2	5.2	6
5	11.6	7.86	321.4	22.0	5.7	0

1.3 高效微生物菌群 B350 美国 Bio-System 公司产品, 含 14 种不同细菌, 还含有纤维素酶、半纤维素酶、淀粉酶以及脂肪分解酶等酶制剂, 产品堆密度为 0.6 ~ 0.8 g/cm³, 微生物含量为 30 亿 ~ 50 亿个/g。

1.4 微生物的驯化及固定化^[9] 将 1 g B350 接种于 NH_4^+ -N 浓度为 30 mg/L 的人工废水中, 在 25 °C 的条件下曝气培养 3 d, 离心后收集菌体, 于 4 °C 下保存, 备用。试验所用 SBR 反应器为圆柱形玻璃制成, 高 30 cm, 直径 12 cm, 总有效容积 3.4 L (图 1)。加入一定量的聚氨酯载体和 B350 驯化菌, 再加入 90% 反应器体积的营养液, 用 NaHCO_3 调节体系 pH 在 7.8 左右, 在生物培养箱中恒温 (30 ± 1) °C 闷曝。隔 1 d 补加高效微生物 B350 和营养物, 并定时检测 NH_4^+ -N 的浓度。待观察到载体的颜色越来越深时, 取少许载体, 超声脱落载体

基金项目 甘肃省高等学校研究生导师科研项目 (1212-04); 2011 年度兰州城市学院博士科研启动金项目。

作者简介 马明广 (1975 -), 男, 甘肃兰州人, 讲师, 博士, 从事水环境化学研究。* 通讯作者, 副教授, 博士, 从事环境污染修复、化学生物学研究, E-mail: weiyx07@lzu.cn。

收稿日期 2013-03-28

上的微生物测定固定化的微生物量,据此可判断微生物的固定化程度。固定化完成后,滤出载体,用生理盐水洗净,4℃下保存备用。SBBR的运行方式:瞬间进水-曝气-排水,没有厌氧段。在挂膜期间不换水,只补加营养物质;驯化阶段换水率70%,试验阶段换水率100%。

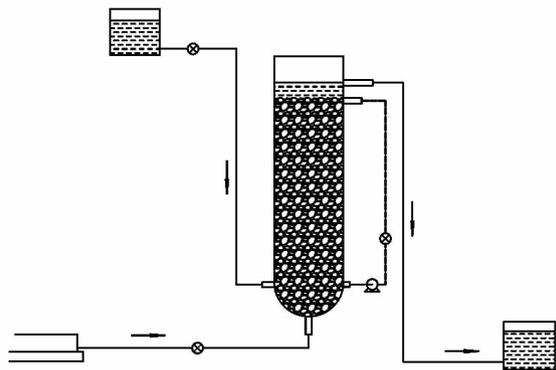


图1 SBBR装置图

1.5 测定方法 采用 NicoletAvatar360 红外光谱仪测定聚氨酯泡沫结构;采用 JSM-6380Lv 扫描电子显微镜进行微生物形态观测;采用 WMX-III-A 型 COD_{Cr} 微波闭式消解仪测定 COD;采用 HANNA 配套仪器测定 NH₄⁺-N, NO₃⁻-N 以及 NO₂⁻-N。

2 结果与分析

2.1 聚氨酯大孔载体的 FT-IR 图2为聚氨酯载体的 FT-

IR 图。各峰归属如下:3 299 cm⁻¹为羟基振动峰;2 971 和 2 868 cm⁻¹为 C-H 的振动吸收峰;1 724 cm⁻¹为 C=O 的振动吸收峰;1 640、1 524、1 449 cm⁻¹为酰胺键上的 N-H 振动峰。聚氨酯大孔载体的 FT-IR 谱解析表明,试验所用聚氨酯载体上含有大量的亚氨基、氨基以及羟基等活性基团。这些基团的存在将有利于通过载体结合法固定微生物^[1]。

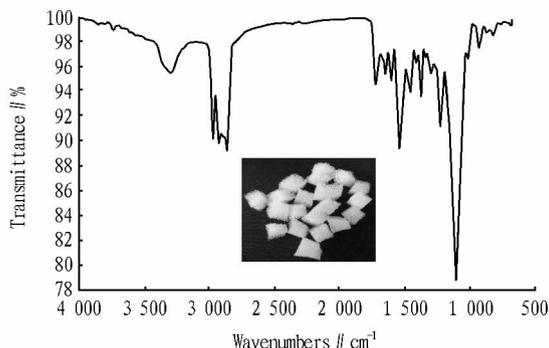


图2 聚氨酯大孔载体的 FT-IR 图

2.2 大孔载体固定化微生物的 SEM 图3为聚氨酯载体固定化微生物前后的 SEM 照片。从图3a可知,载体具有明显的大孔结构。载体的大孔结构既方便水处理过程中的传质,也有利微生物的繁殖代谢和耐冲击性^[10-12]。从图3b、c可知,微生物经挂膜后附着于大孔载体的表面和孔道中,主要是一些丝状菌和球状菌。

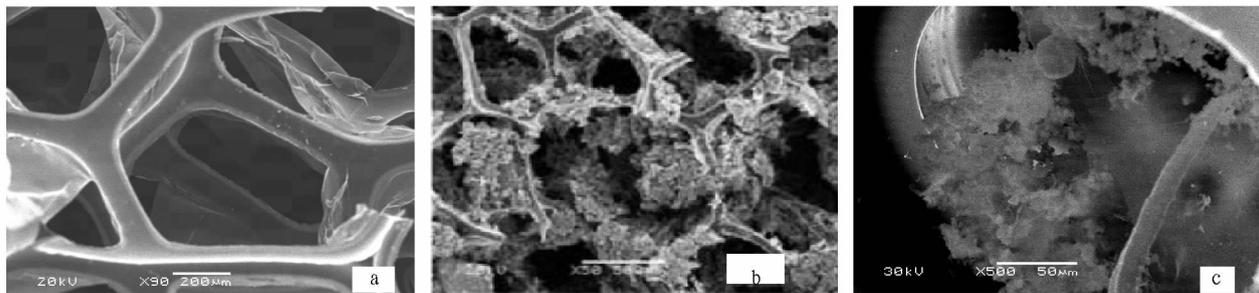


图3 聚氨酯大孔载体固定化微生物前(a)、后(b,c)的 SEM 照片

2.3 不同 C/N 下 NH₄⁺-N 的去除效果 图4为不同 C/N 下 NH₄⁺-N 的去除率。从图4可知,在不同的 C/N 下,进水 10 h 后 NH₄⁺-N 的去除率都高于 90%。在 C/N 为 7.5 时,进水 8 h 后的 NH₄⁺-N 去除率就已经达到 99.8%,远大于其他 C/N 下 NH₄⁺-N 的去除率。

图5为不同 C/N 下 NH₄⁺-N 浓度随时间的变化图。在不同的 C/N 下,进水 NH₄⁺-N 在 20~30 mg/L 之间时,10 h 后出水 NH₄⁺-N 均低于 5 mg/L,符合饮用水源水卫生标准。在 C/N 为 7.5 时,8 h 后 NH₄⁺-N 浓度降至 0.05 mg/L,符合饮用水卫生标准(GB5749-2006)。因此,该试验体系处理 NH₄⁺-N 的最佳 C/N 确定为 7.5。

2.4 一定 C/N 下 NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N 的变化 C/N 为 7.5 下 NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, NO₂⁻-N 的变化如图6所示。从图6可知,在 C/N 为 7.5 时,系统运行 7 h, NO₂⁻-N 开始下降,证

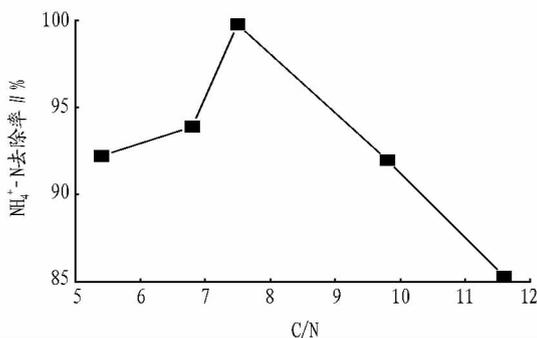
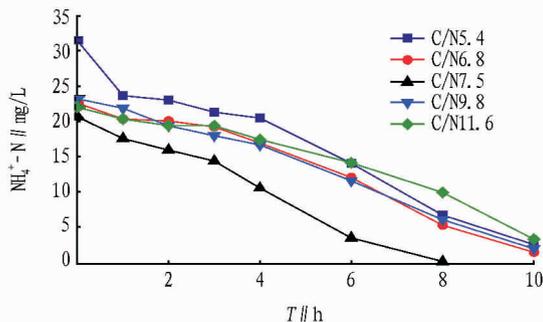


图4 不同 C/N 下 NH₄⁺-N 去除率

明体系中存在同步硝化反硝化^[13]。硝化反应是氮从氨态氮转化为亚硝态氮再转化为硝态氮的过程,这一过程亚硝态氮含量增加;而反硝化过程是氮从硝态氮转化为亚硝态氮再转化为氮气,是使亚硝态氮浓度降低的过程。亚硝态氮经历一个增

图5 不同 C/N 下 NH_4^+ -N 浓度随时间的变化

加和一个减少的过程。生物膜的生长机理:微生物在载体表面繁殖,它们的生命活动产生胶质,微生物可以在它们产生的胶质粘膜内活动,胶质粘膜包在载体的表面。微生物量不断增长,可以从填料表面向外生长,并且随着微生物分裂为新细胞,逐步覆盖先前已经形成的膜层。通过扩散作用,氧和营养物通过膜供给细胞,当膜生长到一定厚度,就会妨碍扩散作用的进行,水中的氧和营养物就难通到内层。当氧向内层扩散受到限制时,生物膜开始分层。表面是好氧层,而内层由于缺氧形成厌氧层。硝化细菌和反硝化细菌在生长的竞争中,内层主要是厌氧的反硝化细菌,外层主要是好氧的硝化细菌。因此,从生物膜微环境来看,体系存在同步硝化反硝化反应。

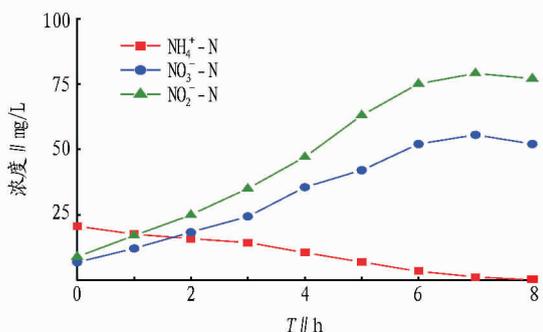


图6 C/N 为 7.5 时水中各物质含量随时间变化

2.5 不同 C/N 下的 COD 去除效果 图 7 为不同 C/N 下 COD 的去除效果。从图 7 可知,在试验条件下水中 COD 有一定程度的降低。同时通过测定进水前后的 COD,发现在进水的瞬间 COD 会有突增,但在进水后 2~3 h 会有较大的降低。这是由于大孔载体对水中的有机物具有吸附作用^[14],吸附与解析的平衡是个较缓慢的过程。进水瞬间 COD 的突增是由于上一周期吸附在载体上的有机物未能完全降解造成的。

3 结论

试验所用固定化生物载体具有明显的大孔结构,而且载

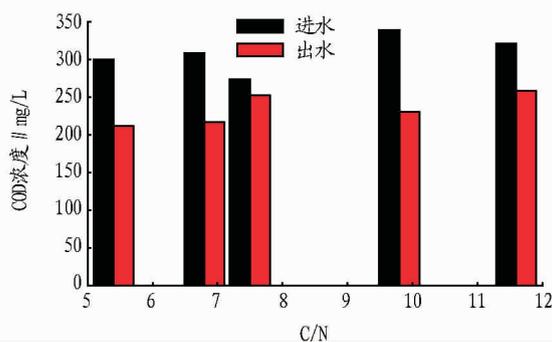


图7 不同 C/N 下 COD 的去除效果

体上含有亚氨基、氨基以及羟基等活性基团。微生物挂膜后附着于载体的表面和孔道。其 SBBR 反应器在体系 C/N 为 7.5 的试验条件下,8 h NH_4^+ -N 去除率达 99.8%,最终出水 NH_4^+ -N 浓度为 0.05 mg/L。

参考文献

- [1] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京:科学出版社,2004.
- [2] 崔明超,陈繁忠,傅家谟,等. 固定化微生物技术在废水处理中的研究进展[J]. 化工环保,2003,23(5):261-264.
- [3] DI IACONI C, LOPEZ A, RAMADORI R, et al. Combined chemical and biological degradation of tannery wastewater by a periodic submerged filter (SBBR) [J]. Water Research, 2002, 36(9): 2205-2214.
- [4] CHIU Y C, LEE L L, CHANG C N, et al. Control of carbon and ammonium ratio for simultaneous nitrification and denitrification in a sequencing batch bioreactor [J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2007, 59: 1-7.
- [5] BAI Y H, SUN Q H, SUN R H, et al. Bioaugmentation and Adsorption Treatment of Coking Wastewater Containing Pyridine and Quinoline Using Zeolite-Biological Aerated Filters [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45: 1940-1948.
- [6] SUN J W, HE Z G, CAO W P, et al. Advanced treatment of wastewater treatment plant effluent by using biofilms on filamentous bamboo [J]. Meteorological and Environmental Research, 2012, 3(8): 40-42, 52.
- [7] BRASKERUD B C. Factors affecting nitrogen retention in small constructed wetlands treating agricultural non-point source pollution [J]. Ecological Engineering, 2002, 18: 351-370.
- [8] 魏云霞,李斌,李彦锋,等. PVA 大孔载体固定化微生物 SBBR 脱氮 [J]. 环境科学与技术, 2011, 34(6): 43-47.
- [9] 魏云霞. 基于沸石吸附-固定化微生物 SBR-SND 脱氮研究 [D]. 兰州:兰州大学, 2010.
- [10] MANOHAR S, KIM C K, KAREGODAR T B. Enhanced degradation of naphthalene by immobilization of *Pseudomonas* sp. Strain NGK1 in polyurethane foam [J]. Appl Microbiol Biotech, 2001, 55(3): 311-316.
- [11] YE Z F, LI Y F, LI X Z, et al. Study on coal gasification wastewater treatment with aerated biological fluidized bed (ABFB) [J]. China Environmental Science, 2002, 22(1): 32-35.
- [12] WANG J L, QUAN X C, HAN L P, et al. Microbial degradation of quinoline by immobilized cells of *Burkholderia pickettii* [J]. Water Research, 2002, 36(9): 2288-2296.
- [13] 侯红娟,洪洋,周琪. 进水 COD 浓度及 C/N 值对脱氮效果的影响 [J]. 中国给水排水, 2005, 121(12): 19-23.
- [14] WANG L, HUANG L J, ZHAO J H, et al. Removal of Nitrogen, Phosphorus, and Organic Pollutants From Water Using Seeding Type Immobilized Microorganisms [J]. Biomedical and Environmental Sciences, 2008, 21(2): 150-156.

(上接第 3849 页)

- [6] LI W, DAI R J, YU Y H, et al. Two new flavonoid diglycosides from *Cephalotaxus sinensis* [J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18: 837-839.
- [7] 张永谦. 降糖新药“杉糖平”的制备工艺和质量标准研究 [D]. 北京:北京理工大学, 2006.
- [8] 王小雄,贾忠建. 节节草化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2005, 25

(12): 2524-2528.

- [9] 刘金旗,沈其权,刘劲松,等. 贡菊化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(8): 547-548.
- [10] 谢忱,徐丽珍,赵国华,等. 细梗香草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2000, 31(2): 81-83.