

包埋固定化EM菌的氨氮去除特性研究*

熊小京¹, 李 博², 林光辉³, 郑天凌³, 彭义亮¹

(1. 厦门大学 深圳研究院, 广东 深圳 518057;

2. 浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027; 3. 厦门大学 生命科学学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 采用 PVA-硼酸包埋固定化 EM 菌, 在好氧、批式运行条件下, 系统考察不同的工艺参数对固定化 EM 菌的氨氮去除性能的影响。结果表明: 用 PVA-硼酸包埋法固定 EM 的小球对氨氮的去除是 EM 生物降解、包埋小球自身吸附的共同结果; 以贝壳粉末作为添加剂、包埋离心后的 EM 有利于提高包埋小球的强度及脱氮效果。经过 6 个运行周期, 氨氮的去除率可达到 90% 以上; 较多 EM 包埋量仅在运行初期有助于提高脱氮效果, 长期使用 PVA 小球时的最适宜的 EM 包菌量体积比为 10:3。

关键词: PVA 包埋固定化; EM 菌; 贝壳粉末; 氨氮去除

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1005-8206 (2011) 02-0039-04

Performance of Ammonia Nitrogen Removal by Immobilized Effective Microorganisms

Xiong Xiaojing¹, Li Bo², Lin Guanghui³, Zheng Tianling³, Peng Yiliang¹

(1. Shenzhen Institute, Xiamen University, Shenzhen Guangdong 518057;

2. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang 310027;

3. School of Life Sciences, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005)

Abstract: Effect of different process parameters on performance of ammonia nitrogen removal by immobilized effective microorganisms with PVA-boric acid immobilization method was investigated using an aerobic sequencing batch process. The results showed that the removal of ammonia nitrogen was attributing to biodegradation ability of EM and effective adsorption by PVA-boric acid beads. The addition of shell powder and the centrifugal EM rejuvenation liquid in PVA-boric acid beads could effectively enhance the intensity of the beads and the degradation ability of ammonia nitrogen. The removal efficiency of ammonia nitrogen reached over 90% after 6 running cycles. The mass of immobilized EM in PVA-boric beads would help to improve removal efficiency of ammonia nitrogen at early run-time. The optimum immobilized EM concentration was 10:3 when PVA-boric beads were for long-term use.

Key words: PVA immobilization; effective microorganism; shell powder; ammonia nitrogen removal

EM (Effective Microorganisms) 有效微生物主要含有光合菌、乳酸菌、酵母菌、革兰氏阳性放线菌及发酵系的丝状菌, 它们共生共存, 具有多种特殊的生物机能。研究表明, EM 菌能够有效去除废水中的 COD、氮、磷等污染物质^[1-3]。但是当 EM 菌直接投入污水处理系统时, 由于 EM 菌处于游离态, 不仅易被其他微生物捕食, 而且易随出水流失, 使其难以形成稳定的生物降解体系, 因此如何将 EM 菌有效地保持于污水的生物处理系统中已成为其应用的关键。

作为微生物细胞固定化技术之一, PVA-硼酸包埋法, 因具有机械强度高、耐生物分解性好、成本低、使用寿命长等优势, 目前已用于固定反硝化菌去除硝氮^[4]、固定复合微生物去除养殖废水中的氮^[5]、固定细胞去除废水中硝氮^[6]、固定硝化细菌去除水体中氨氮^[7], 但在用于固定化 EM

菌处理废水的研究还鲜有报道。贝壳中含有丰富的 CaCO₃, 若添加于固定化材料中, 不仅能提高机械强度, 而且能为生物脱氮过程提供碱度^[8]。

本研究采用 PVA-硼酸包埋法固定 EM 菌, 在好氧、批式运行条件下, 系统考察贝壳粉末及 EM 菌添加量对固定化小球的氨氮去除效果的影响, 确立最佳固定化操作条件, 为该技术在处理污水中的应用提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试剂

EM-1 (福建省诏安富裕生物技术开发有限公司); 聚乙烯醇 (PVA-124), 平均聚合度 1750±50 (汕头市达濠精细化学品公司); 海藻酸钠 (永嘉精细化工二厂); 其他试剂均为市售分析纯。

1.2 EM 菌液的制备

1) EM 复壮液的制备: 按 EM-1: 糖蜜: 水=3: 3: 94 的体积比例配制 EM 扩大液。室温下密封储存, 待 pH 下降到 3.5 以下并有酸甜气味表示复壮成功^[9]。

* 基金项目: 深圳市科技计划项目深港创新应用研发专题 (08Lh-04) 福建省科技计划项目(2009Y0048)

以 3 000 r/min 的速度离心 20 min, 弃去上清液, 离心管底部富集的 EM 用生理盐水稀释至一定浓度, 得到 EM 离心液。

1.3 PVA-硼酸包埋法制备固定化小球

1) 包埋剂的配制: 称取一定质量的 PVA 和海藻酸钠溶解于 80 ℃ 的蒸馏水中, 冷却至室温后与一定量的 EM 菌液混合, 使 PVA 和海藻酸钠的最终浓度分别为 9% 和 1%。

2) 交联剂的配制: 将 2% 的 CaCl_2 溶解于饱和硼酸溶液中, 温度降至 4 ℃。

3) 贝壳粉末的制备: 用中药粉碎机将牡蛎壳粉碎, 用 200 目筛分, 得到贝壳粉末。

4) 固定化小球制备: 用注射器将混合均匀的包埋剂从 10 cm 的高处滴入交联剂中, 交联剂用磁力搅拌器搅拌。包埋剂与交联剂交联形成直径为 3 mm 左右的小球。将固定化小球浸没在交联剂中储存于 4 ℃ 的冰箱内继续硬化 24 h。使用前用生理盐水清洗 3 次。

5) 含贝壳粉末固定化小球制备: 将制备的贝壳粉末按 0.3% 浓度加入包埋剂中, 其他步骤同固定化小球制备。

1.4 原水组成

采用合成废水, 其组成为: 60 mg/L 氨氮(采用硫酸氨)、555 mg/L 葡萄糖、17 mg/L 磷酸二氢钾、50 mg/L 氯化钠、75 mg/L 硫酸镁, 用 1 mol/L 的氢氧化钠溶液调整 pH。

1.5 操作方法

1) 固定化 EM 小球对氨氮的去除特性: 采用 500 mL 的锥形量杯作为批式反应装置, 底部放置微孔曝气头, 充分曝气保持溶解氧为 2~4 mg/L。PVA 小球的填充率为 10%, 模拟废水氨氮为 60 mg/L, pH 调节为 8.0, 反应温度为室温。批式处理周期为 12 h, 其中进水 0.5 h、反应 10 h、静置沉淀 1 h、排水 0.5 h。每个周期反应结束后, 出水经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后测定氨氮浓度。

2) 未包埋 EM 的固定化小球对氨氮的吸附特性: 向 11 个 250 mL 的锥形瓶中分别加入 10 g 未包埋 EM 的 PVA 小球和 100 mL 氨氮浓度为 60 mg/L 的模拟废水。将锥形瓶放入恒温培养床中, 在 25 ℃、150 r/min 的条件下振荡。每隔一段时间取出 1 个锥形瓶, 水样经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后测定氨氮浓度。

1.6 分析方法

氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定 (HP-

8453 UV-Vis 分光光度仪); pH 采用 inoLab pH720 型 pH 计测定; 浊度采用 SGZ-2 型数显浊度仪测定。

2 结果与讨论

2.1 PVA 小球对氨氮的吸附作用

从图 1 可知, 包埋 EM 的 PVA 小球在 8 个运行周期中对氨氮去除率总体呈上升趋势, 由最初的 10.5% 上升到 86.3%。与之相对照, 未包埋 EM 的 PVA 小球对氨氮的去除效果分别在第 2、5 和 8 个周期时出现了升到 60%、降到 20%, 再次上升到 77.8% 的变化过程。前 5 个周期 PVA 小球对氨氮的去除主要是靠吸附作用, 其吸附量在第 2 个周期时最大, 之后因吸附接近饱和及脱附作用而使残留氨氮浓度升高。第 5 个周期后氨氮的去除率再次上升的原因可能是空气和水中的微生物进入装置所产生的生物降解作用所致。由此可知, 包埋 EM 的 PVA 小球对氨氮的去除, 在开始的 5 个周期中吸附作用占主导地位, 此间 EM 菌还没有完全适应包埋环境, 对氨氮的降解速度很低; 当运行超过了 6 个周期, EM 菌已适应包埋环境, 对氨氮的降解速度迅速上升。

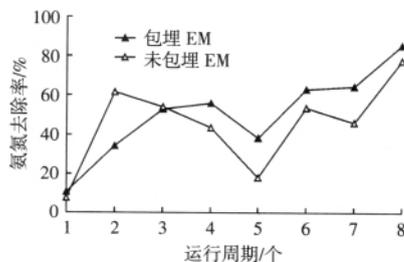


图 1 有无包埋 EM 的 PVA 小球对氨氮的去除特性

2.2 贝壳粉末添加的影响

PVA 小球在水中浸泡一段时间后会膨胀并部分溶解, 强度逐渐降低, 最终破裂随出水流失。研究表明, 向包埋剂中添加一些如 CaCO_3 、 SiO_2 、活性炭、铁粉等物质, 可有效地改善 PVA 小球的性状, 提高其强度和耐曝气性能。贝壳中含有丰富的 CaCO_3 , 还可为氨氮的降解提供碱度, 因此实验中于包埋剂中添加一定量的贝壳粉末, 以考察其对 PVA 小球的强度和脱氨效果的影响。EM 复壮液中含有大量的糖蜜, 其引入可能会改变包埋剂的性质, 在小球硬化过程中也可能对 EM 的活性有一定保护作用。分别添加 EM 离心液和复壮液, 以考察糖蜜对 PVA 小球的性状及包埋后 EM 的活性可能产生的影响, 实验条件如表 1 所示。

表 1 不同 PVA 小球的组成

编号	贝壳粉末添加情况	EM 添加情况
A	有	离心液
B	有	复壮液
C	无	离心液
D	无	复壮液

注: EM 添加量均相当于 10 mL EM 复壮液。

成球形, 而 B 小球形状极不规则。硬化 24 h 后, A 小球的硬度明显好于 C、D 小球, 表明在制备时适当添加贝壳粉末对增大 PVA 小球的硬度十分有效; A、C 小球外观呈纯白色, B、D 小球外观呈浅褐色, 表明包埋 EM 复壮液的小球中含有糖蜜。B 小球经过 3 个周期的运行后全部破裂。

图 2 给出了在 6 个运行周期中 A、C、D 3 种小球对氨氮的去除效果比较。可以看出, 在第 1 个运行周期中, A 小球略好于 C、D 小球, D 小球并没有因为含有糖蜜而表现出更好的生物活性, 说明小球制备时糖蜜不仅对维持 EM 活性无作用, 而且对小球的强度等物理指标造成负面的影响。到第 6 个周期, 效果最好的 A 小球的氨氮去除率已经达到 91.1%, 说明在包埋剂中添加贝壳粉末有利于生物脱氮; C 小球的脱氮效果也较为稳定, 说明包埋 EM 离心液有利于 PVA 小球的强度和脱氮性能的提高。3 种小球对氨氮的去除率最终都达到了 75% 以上。

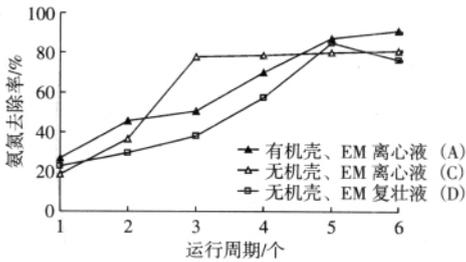


图 2 不同配方 PVA 小球氨氮的去除效果比较

实验中, A、C、D 3 种 PVA 小球都不同程度的溶解和膨胀而使出水混浊; 反应器液面产生大量的泡沫, 小球的体积膨胀为原来的 2 倍, 外观从最初的白色和浅褐色逐步变为灰白色。在运行后期, 3 种小球均有少量破碎, 随出水流失。A 小球的韧性好于 C、D 小球, 破碎率较低, 说明贝壳粉末能够有效改善 PVA 小球的强度和韧性等物理性能。

2.3 EM 菌包埋量的影响

制作不同 EM 包埋量的 4 种 PVA 小球 (简称 E、F、G 和 H 小球), 包菌量体积比分别为 10:1、10:3、10:5 和 10:8 (即每 100 mL 包埋剂的含菌

量分别相当于 10、30、50、80 mL EM 复壮液)。

图 3 给出了 4 种小球在 9 个运行周期中的氨氮去除效果比较。在前 3 个周期, H 小球的氨氮去除效果最好, F、G 小球较为接近, E 小球效果较差, 说明在运行开始阶段, 包菌量越大对氨氮的去除效果越好。随着运行周期的增加, 4 种小球的氨氮去除效果逐渐接近, F 小球的氨氮去除效果基本上与 H 小球相同。到运行后期, H 小球的氨氮去除效果逐渐变差, 而 F 小球的效果仍处于最好, 其原因可能是包菌量大的小球在使用一段时间后由于其中微生物活动较为显著, 导致 PVA 小球破碎率较高, 流失后使反应器中微生物浓度降低, 表现为去除率出现下降。因此, 可以得出最适宜的 EM 包菌量体积比为 10:3。

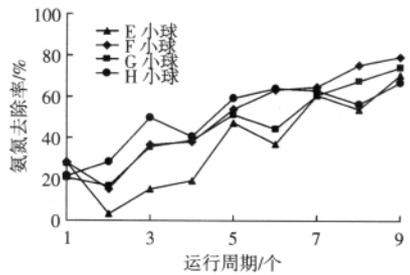


图 3 不同 EM 菌包埋量 PVA 小球的氨氮去除效果比较

3 结论

1) EM 菌包埋固定化法能够有效去除废水中的氨氮, 当进水氨氮浓度为 60 mg/L 时去除率能够达到 90% 以上。较高的脱氮效果是生物降解作用和 PVA 小球自身的吸附作用所致。

2) 在包埋剂中添加贝壳粉末可有效地改善 PVA 小球的强度, 有利于生物脱氮。

3) 包埋 EM 复壮液对维持生物活性的作用很小, 而包埋 EM 离心液有利于 PVA 小球的物理性能的改善和氨氮去除能力的提高。

4) 较大 EM 包埋量仅在运行初期能提高脱氮效果。长期使用 PVA 小球时, 较高 EM 包埋量不利于保持小球的强度, 最适宜的 EM 包菌量体积比为 10:3, 即每 100 mL 包埋剂中投加含菌量相当于 30 mL EM 复壮液的 EM 离心液。

志谢: 感谢厦门大学环境科学研究中心的凌峰计划项目对该研究工作的经费支持。

参考文献

[1] 朱亮, 邵孝侯. EM 菌富集培养及降解污水试验研究[J]. 河海大学学报: 自然科学版, 2002, 30 (2): 6-8.

[2] 孟范平, 李桂芳, 李科林. 系统评价 EM 菌液在(下转第 44 页)

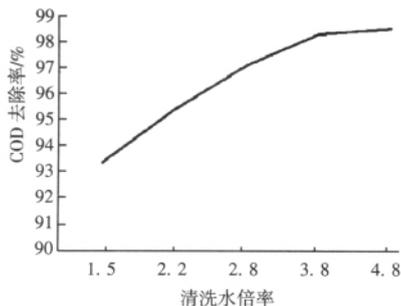


图 2 不同清洗水倍率下 COD 去除率

3.3 清洗时间

清洗时间代表了一次清洗过程中沉砂在清洗机内筒的时间，如图 3 所示，当清洗时间超过 2.5 min 时，COD 去除率为 96%~97%，相差不大；当清洗时间低于 2 min 时，COD 去除率下降明显，当清洗时间为 1 min 时，COD 去除率仅 93.4%。

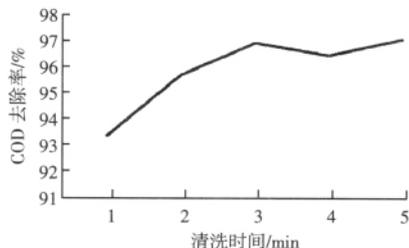


图 3 不同清洗时间下 COD 去除率

因此，在污泥清洗时，清洗机的清洗水倍率为 3、清洗时间控制在 2~3 min 时，其处理后沉砂含水率在 30% 以下，COD 去除率 97% 以上，污泥分离效果良好。

4 通沟污泥淘洗预处理工艺在我国的应用前景

伴随着我国城市化进程的加快，城市排水管网不断增加和完善，同时受建设工地的扬尘和泥浆水排放、生活垃圾管理不善等因素影响，造成

我国通沟污泥产生量增加的同时其污泥组成也与国外有很大不同，因此，在通沟污泥的处置或利用前，必须对其进行预处理，实质上是改变其性质，减少其数量，以在环境允许条件下最大可能地将其消减、利用。而淘洗预处理工艺由于其可同步实现污泥中大块砖石、轻质浮渣和沉砂的分离，加之其操作方便、处理费用低等优势已在我国上海市长宁区率先应用并取得良好的效果，为全国其他地区的通沟污泥治理提供了示范作用。随着今后人们对通沟污泥所带来环境污染问题的逐渐重视，通沟污泥淘洗预处理工艺在我国必有广阔的应用前景。

参考文献

[1] 庄敏捷. 上海市区排水管道通沟污泥处理处置探讨[J]. 上海环境科学, 2010, 29 (2) : 85-88.

[2] 崔勇. 天津市下水道污泥处理处置方法的对策研究[EB/OL].[2008-04-17]. <http://www.cn-hw.net/html/sort064/200804/6321.html>.

[3] 姜鹏, 刘建. 东京下水道的可持续管理[J]. 水利发展研究, 2007, 7 (5) : 51-54.

[4] 姚刚. 德国的污泥利用和处置(1)[J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13 (1) : 43-47.

[5] 陆文雄, 李小亮, 庄燕, 等. 掺通沟污泥水泥砂浆体安全性能的研究[J]. 粉煤灰综合利用, 2007, 29 (6) : 34-36.

[6] Hamer K, Karius V. Brick Production with Dredged Harbour Sediments: An Industrial-scale Experiment[J]. Waste Manage, 2002, 22 (5) : 521-530.

[7] 王国华, 张辰, 孙晓. 《上海市污泥处理处置专项规划》介绍[J]. 给水排水, 2005, 31 (7) : 31-34.

[8] 杨新海, 卢成洪, 付钟, 等. 上海市长宁区通沟污泥处理工程方案研究[J]. 环境卫生工程, 2009, 17 (6) : 41-43.

[9] 白力, 邓飞华, 邓小福, 等. 双层滚筒式清洗机淘洗分离通沟污泥研究[J]. 环境卫生工程, 2009, 17 (S1) : 95-97.

作者简介：邹锦林（1984—），硕士研究生，毕业于哈尔滨工业大学，主要从事固体废物及废水处理方面的研究。
E-mail : jinlinzou@126.com.

(责任编辑：刘冬梅)

(上接第 41 页)

生活污水中的应用效果[J]. 城市环境与城市生态, 1999, 12 (5) : 4-7.

[3] 邵青. EM 除磷效果初探[J]. 工业水处理, 2001, 21 (2) : 16-18, 46.

[4] 谭佑铭, 罗启芳. 固定化反硝化菌去除水中硝酸盐氮的研究[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18 (6) : 371-373.

[5] 刘海琴, 韩士群, 李国锋. 固定化复合微生物对废水的脱氮效果[J]. 江苏农业科学, 2006 (6) : 432-434.

[6] 闫志英, 廖银章, 李旭东. 固定化细胞去除废水中硝态氮的试验研究[J]. 水资源保护, 2006, 22 (3) : 54-55, 59.

[7] 冯本秀, 赖子尼, 陈俊彬, 等. 固定化硝化细菌去除水体中氨氮的研

究[J]. 广东工业大学学报, 2006, 23 (2) : 29-33.

[8] 叶志隆, 熊小京, 芦敏. 贝壳填料曝气生物滤池的硝化特性研究[J]. 中国给水排水, 2006, 22 (3) : 1-3, 8.

[9] 熊小京, 曹晓婷, 李博. 有效微生物复壮过程特性研究[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 2007, 46 (S1) : 107-110.

作者简介：熊小京（1963—），博士，副教授，主要从事水污染控制工程方面的研究。
E-mail : xiongxi@xmu.edu.cn.

(责任编辑：刘冬梅)