

固定化微生物技术处理城市微污染河水研究

瞿艳芝¹, 刘操^{2*}, 廖日红², 姚磊¹, 叶正芳^{1*}, 王培京²

(1. 北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京 100871; 2. 北京市水利科学研究所, 北京 100004)

摘要: 将陶粒、功能化聚氨酯泡沫(FPUS)、阿科蔓柔性填料、人工水草等 4 种不同载体与高效复合菌剂 BP35 应用于曝气生物滤池(BAF)构成固定化曝气生物滤池(G-BAF), 研究固定化微生物技术对城市微污染河水的净化效果. 4 种 G-BAF 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、叶绿素和浊度的去除率分别为 83.0%~89.0%、77.5%~89.0% 和 84.4%~95.2%, 均大于对 COD、 UV_{254} 和 TP 的去除效果. FPUS 含有羟基、环氧基和酰胺基等反应性基团, 对酶和微生物的负载量大, 因此 FPUS-G-BAF 对污染物的去除效率高于其余 3 种 G-BAF. 水力停留时间(HRT)对 4 种 G-BAF 去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的影响均不显著, 而对 COD 的去除效果影响较大. 当溶解氧(DO)浓度由 $< 2 \text{ mg/L}$ 升至 $> 4 \text{ mg/L}$ 时, 4 种 G-BAF 对 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率分别提高了 11.9%~18.0% 和 12.7%~16.1%. GC-MS 分析结果表明, G-BAF 工艺能有效地将河水中分子质量较大的难降解有机物降解为小分子物质.

关键词: 固定化曝气生物滤池; 微污染河水; 载体; 水力停留时间; 溶解氧; 生物相

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)11-3306-05

Treatment of Micro-polluted River Water by Immobilized Microorganism Technique

QU Yan-zhi¹, LIU Cao², LIAO Ri-hong², YAO Lei¹, YE Zheng-fang¹, WANG Pei-jing²

(1. Department of Environmental Engineering, The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Beijing Hydraulic Research Institute, Beijing 100004, China)

Abstract: The effect of immobilized microorganism technique on the micro-polluted river water was studied by four kinds of gaia-biological aerated filter (G-BAF), which were formed by special microorganism (BP35) and four different carriers, including haydite, FPUS, aquamats flexible carrier and artificial aquatic mat. The removal rates of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, chlorophyll and turbidity were 83.0%-89.0%, 77.5%-89.0% and 84.4%-95.2%, respectively, and they were all higher than the removal rates of COD, UV_{254} and TP. The FPUS contained reactive groups, such as hydroxyl, epoxy and acylamide groups, which made FPUS load a great amount of enzymes and microorganisms. Therefore, the removal rates of pollutants for FPUS-G-BAF were higher than those for the other three kinds of G-BAF. Hydraulic retention time (HRT) had little effect on the removal rate of $\text{NH}_4^+\text{-N}$, while affected the removal rate of COD significantly. When the concentration of dissolved oxygen (DO) increased from $< 2 \text{ mg/L}$ to $> 4 \text{ mg/L}$, for the four kinds of G-BAF, the removal rates of COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$ increased 11.9%-18.0% and 12.7%-16.1%, respectively. The result of GC-MS showed that the technique of G-BAF could effectively degrade the macro-molecule refractory organics into small-molecule substance.

Key words: gaia-biological aerated filter(G-BAF); micro-polluted river water; carrier; hydraulic retention time(HRT); dissolved oxygen; biofacies

随着我国社会经济的高速发展、工业化程度的不断提高,城市河流受到不同程度的污染.微污染河水是指受到有机物、氨氮、磷及有毒污染物较低浓度污染的河水.尽管污染物浓度较低,但污染物种类较多、性质较复杂,因此传统的生物技术通常难以取得良好的污染物去除效果.固定化微生物技术以其微生物密度高、反应速度快、微生物流失少、产物易分离等优点,而受到广泛关注.目前,国内外对于固定化微生物技术的研究比较广泛,但基本集中在工业废水^[1-3]和城市污水^[4-6]的处理研究领域,用于微污染河水^[7]处理的报道很少.

本试验将 4 种不同载体与高效复合菌剂 BP35 应用于曝气生物滤池(BAF)构成固定化曝气生物滤

池(G-BAF),以北京市马草河为中试研究对象,重点研究固定化微生物技术对马草河污染河水的水质净化效果和机制,对比 4 种载体处理效果的差异,考察水力停留时间(HRT)和溶解氧浓度(DO)等因素对系统水质净化效果的影响,以揭示 G-BAF 工艺治理城市微污染水体的优势.

收稿日期: 2008-12-04; 修订日期: 2009-03-06

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAD01B03); 广东省关键领域重点项目(200635102001)

作者简介: 瞿艳芝(1985~),女,硕士,主要研究方向为固定化微生物技术在废水处理中的应用, E-mail: quyanzhi@iee.pku.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: lc@lwsti.com; yezhengfang@iee.pku.edu.cn

1 材料与方法

1.1 试验水样

本试验用水取自北京市马草河下游河水, 水质指标见表 1. 该河水的 B/C 值为 0.2~0.3, 表明其可生化性较差.

表 1 原水水质

Table 1 Inflow water quality

指标	pH	溶解氧/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	浊度/NTU	COD/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	NH_4^+-N / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	TP/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	叶绿素/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
范围	7.9~8.2	1~1.5	84.6~138.4	42.2~58.4	8.5~20.6	0.8~1.0	45.7~79.2

1.2 接种微生物

本试验所用接种微生物为自制高效专用工程菌和复合酶制剂 BP35, 内含枯草芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌、解淀粉芽孢杆菌、多黏芽孢杆菌、短小芽孢杆菌、硝化细菌、亚硝化细菌等微生物及纤维酶、淀粉酶、脂肪酶和水解酶, 具有生态安全性. 该生物制剂含微生物 $(30\sim 50)\times 10^8$ 个/g.

1.3 载体材料

本试验选用 4 种载体用于固定化微生物, 分别为陶粒、功能化聚氨酯泡沫 (FPUFS)、阿科蔓柔性填料和人工水草. 4 种载体的孔径见表 2.

表 2 载体孔径

Table 2 Pore size of carriers

载体	陶粒	FPUFS	阿科蔓	人工水草
孔径/ μm	0.3~10	100~300	50~80	120~350

1.4 试验装置及启动方案

现场中试装置如图 1 所示. G-BAF 反应器规格为 $2100\text{ mm}\times 1000\text{ mm}\times 1000\text{ mm}$, 有效水深 900 mm, 有效容积 1.9 m^3 , 中间用折流板防止短流. 反应池 1 号、2 号、3 号、4 号分别装有陶粒、FPUFS、阿科蔓柔性填料和人工水草 4 种固定化微生物载体.

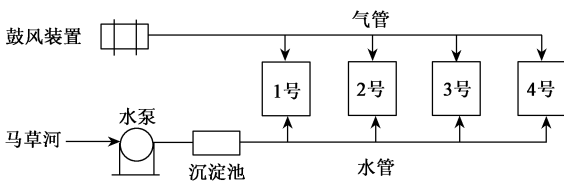


图 1 现场装置示意

Fig. 1 Schematic of experimental apparatus

河水中泥沙量及 SS 含量过大将会堵塞载体, 因此本研究先将河水沉淀处理, 使河水的 SS 值低于 30 mg/L , 再进入 BAF, 每天往每池投加微生物 100 g 并进行闷曝, 连投 3 d 后, 以 80 L/h 的流量进水, 同时在每池的进水口投加适量微生物用以补充流失的生物量, 并根据处理效果逐渐提高流量, 驯化阶段 DO

维持在 4 mg/L 左右. 经 1 个月运行后, 对 NH_4^+-N 和 COD 的去除率均达到 30% 以上, 标志驯化结束.

1.5 分析项目及方法

COD、 NH_4^+-N 、TP、叶绿素分别采用 HACH 快速消解法、纳氏试剂光度法^[8]、钼锑抗分光光度法^[8]、丙酮分光光度法^[8] 进行分析; UV₂₅₄ 通过测定 254 nm 下的吸光度值得出; 浊度采用 HANNA HI93703 浊度仪测定; 载体表面生物相用扫描电子显微镜 (SEM) 观察.

2 结果与讨论

2.1 4 种 G-BAF 对污染物的去除特征

G-BAF 运行稳定后, 对污染物的去除效果见图 2. 4 种 G-BAF 对 NH_4^+-N 、叶绿素和浊度的去除率分别为 83.0%~89.0%、77.5%~89.0% 和 84.4%~95.2%, 均大于对 COD、UV₂₅₄ 和 TP 的去除效果. 叶绿素和浊度大部分是由颗粒性悬浮物质构成, 而 BAF 的载体本身具有机械截留和吸附作用, 可去除进水中粒径较大的悬浮物; 附着生长于载体上的微生物所产生的胞外聚合物 (EPS) 可与悬浮颗粒及胶体颗粒黏结在一起^[9], 形成细小絮体, 从而使叶绿素和浊度被大量去除. 复合菌剂 BP35 中含有丰富的高活性硝化和亚硝化细菌, 极易吸附生长于载体表面, 系统的生态结构在载体上保持着较稳定的动态平衡, 因此对 NH_4^+-N 的去除率较高且去除速度较快.

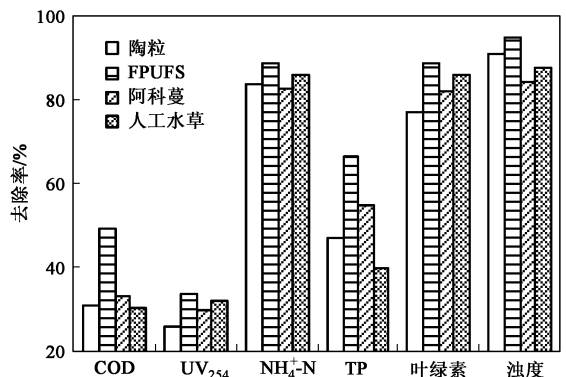


图 2 4 种 G-BAF 对污染物的去除效果

Fig. 2 Pollutants removal by four kinds of G-BAF

4种G-BAF对TP的去除率为40.1%~66.4%，其中FPUFS-G-BAF最高，其次为阿科蔓G-BAF。载体对悬浮物的截留作用导致部分非溶解性磷从水中分离出来；生物同化作用导致部分磷被去除；反硝化菌在有磷存在时，可利用硝酸根作电子受体，实现反硝化除磷^[10]。4种G-BAF对COD和UV₂₅₄的去除率分别为30.4%~49.3%和26.3%~34.1%。UV₂₅₄代表腐殖酸类物质^[11]，较难生物降解，因此去除率较低。

由图2可见，FPUFS-G-BAF对上述6种污染物的去除效率均较其余3种G-BAF高，尤其是对COD的去除率，比其余3种G-BAF高15%以上。FPUFS载体的孔径为100~300 μm，持水量为23~26倍，孔隙度约为98%，比表面积约为80~120 m²/g，此外，其含有羟基、环氧基和酰胺基等反应基团，可与生物活性分子中的氨基和羧基直接形成离子键、共价键和氢键，实现载体与微生物、酶的偶联，其对微生物及酶的负载量可达30~40 g/L^[12]。相比之下，陶粒、阿科蔓柔性填料和人工水草的比表面积和孔隙率均小于FPUFS，且表面亦无反应基团。

2.2 HRT对去除效果的影响

HRT对COD和NH₄⁺-N去除效果的影响见图3。HRT对4种G-BAF去除NH₄⁺-N的影响均不显著，当HRT由2.3 h升至3.6 h时，陶粒、FPUFS、阿科蔓和人工水草4种G-BAF对NH₄⁺-N的去除率分别仅提高了7.2%、6.0%、6.1%和0.5%；当HRT由3.6 h升至6 h时，4种G-BAF对NH₄⁺-N的去除率均无明显变化。Zhu等^[13]研究表明，HRT对G-BAF去除焦化废水中NH₄⁺-N的影响较显著，原因是其研究的焦化废水的NH₄⁺-N浓度高达250 mg/L以上，且硝化细菌属于自养型微生物，因此延长HRT，有利于硝化细菌的繁殖和NH₄⁺-N的彻底降解。而Ryu等^[4]研究BAF处理NH₄⁺-N浓度约为30 mg/L的城市污水时表明，当HRT分别为3 h和6 h时，NH₄⁺-N的去除率分别为96.3%和95.4%，即HRT对NH₄⁺-N的去除效果影响甚微，主要由于其研究的废水NH₄⁺-N浓度较低，因此在较短的HRT内即可实现NH₄⁺-N的迅速降解。而本处理的微污染河水NH₄⁺-N的平均浓度仅为14.56 mg/L，因此与Ryu等^[4]的研究结果一致。

相比之下，HRT对4种G-BAF去除COD的影响较大，当HRT从2.3 h升至3.6 h时，陶粒-G-BAF和FPUFS-G-BAF对COD的去除率分别增加了10.1%和17.3%；当HRT从3.6 h升至6 h时，阿科蔓-G-BAF和人工水草-G-BAF对COD的去除率分别增加

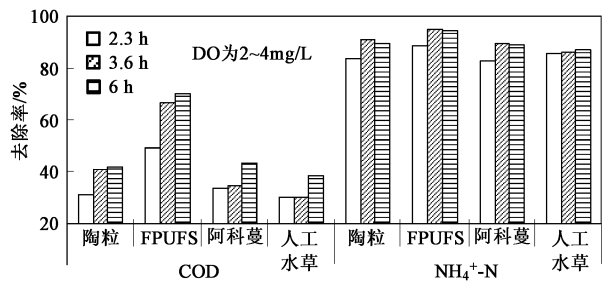


图3 HRT对COD和NH₄⁺-N去除效果的影响

Fig. 3 Effects of HRT on COD and NH₄⁺-N removal

了8.8%和8.1%。此外，由图3可知，陶粒、FPUFS、阿科蔓和人工水草4种G-BAF对COD的最高去除率分别达42.1%、70.2%、43.3%和38.6%，其中FPUFS-G-BAF对COD的去除率最大，这种优势主要是因为FPUFS载体具有较大的比表面积，可保持较高的生物量^[14]。

实际工程中应综合考虑G-BAF对COD和NH₄⁺-N等的去除效果，从而确定最佳HRT。

2.3 DO浓度对去除效果的影响

DO浓度是影响处理效果的一个重要因素。DO不足时，微生物新陈代谢能力下降；DO过高时，微生物活性过度增强，在营养物供给不足的情况下生物膜容易发生氧化分解。G-BAF中的生物膜有一定厚度，形成了氧的浓度梯度，因此水中的DO须维持在一定浓度，才能保证污染物的彻底去除。DO对COD和NH₄⁺-N去除效果的影响见图4。

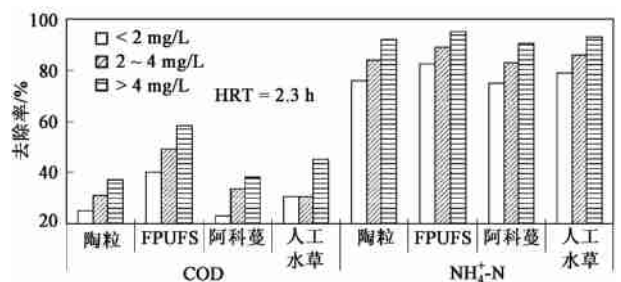


图4 DO对COD和NH₄⁺-N去除效果的影响

Fig. 4 Effects of DO on COD and NH₄⁺-N removal

由图4可知，4种G-BAF对COD和NH₄⁺-N的去除率均随着DO浓度的增加而增加，且增加幅度较为一致。当DO浓度由<2 mg/L升至>4 mg/L时，陶粒、FPUFS、阿科蔓和人工水草4种G-BAF对COD的去除率分别提高了11.9%、18.0%、15.2%和14.6%，对NH₄⁺-N的去除率分别提高了16.1%、12.7%、15.5%和14.2%。这说明DO浓度高，有利

于 G-BAF 对 COD 和 NH_4^+-N 的去除. 刘金香等^[15] 研究沸石-陶粒曝气生物滤池处理微污染源水时表明, 当 DO 浓度为 5~7 mg/L 时, 高锰酸盐指数和 NH_4^+-N 的去除率分别达最大为 36.3% 和 94.4%, 与本研究 $\text{DO} > 4 \text{ mg/L}$ 时的去除效果基本一致.

2.4 反应器内微生物相的观察

G-BAF 载体上微生物相的 SEM 观察结果见图 5. 陶粒上生长着较多的细菌与悬浮物质交杂在一起, 有许多菌丝相连, 还存在一些低等级的原生动物(如豆形虫、钟形虫)和后生动物(如轮虫、线虫), 这些原生动物与后生动物可促使生物膜松动、脱落, 提

高氧转移率, 使生物膜保持活性和良好的净化功能. FPUFS 上生长着许多球状、杆状的细菌以及原生动物和后生动物, 与反应池环境形成一个生态系统, 对水中有机物的净化起一定的积极作用. 阿科蔓表面附着的微生物数量相对较少, 以球菌和杆菌为主. 人工水草上的微生物主要生长于凹陷处, 球菌和杆菌较多, 菌体之间有细丝相连.

此外, 4 种载体表面均发现丝状菌, 这为处理难降解有机物和大分子污染物提供了保障. 而在活性污泥法的曝气池中, 丝状微生物是被抑制的, 因为丝状微生物的过度繁殖可导致污泥膨胀^[14].

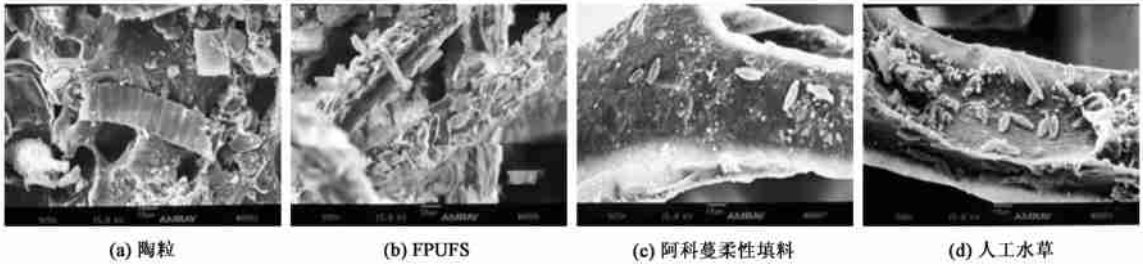


图 5 微生物相的 SEM 照片 (× 1000)

Fig. 5 SEM photo of biofacies (× 1000)

2.5 GG-MS 分析

采用 GG-MS 对马草河河水和各 G-BAF 出水中的有机物成分进行分析. 原水中有有机物的出峰时间大多在 50 min 以后, 而 4 种 G-BAF 出水中有有机物的出峰时间大都集中在前 50 min 内. 由于物质的保留时间与相对分子质量的大小呈正相关, 因此检测结

果表明, 进水中的有机物多以大分子的形式存在, 而经过 G-BAF 工艺处理后则基本以小分子物质为主, 表明 G-BAF 工艺能够有效地将河水中相对分子质量较大的难降解有机物降解为小分子物质.

原水及 4 种 G-BAF 出水的有机物成分见表 3. 原水检测出 36 种有机物, 包括苯、甲苯、乙苯、二甲

表 3 原水及 4 种 G-BAF 出水有机物成分¹⁾

Table 3 Organic compounds contained in inflow water and outflow water of four kinds of G-BAF

有机物名称	原水	陶粒	FPUFS	阿科蔓	水草	有机物名称	原水	陶粒	FPUFS	阿科蔓	水草
丙醛	+	-	-	-	+	1-氯-4-硝基苯	+	-	-	-	-
1, 2, 3, 4, 5-五甲基环戊烷	+	-	+	-	+	1-甲基萘	+	-	-	-	+
2-丁醇	+	+	-	+	-	5-苯基异喹啉	+	-	-	-	-
2-甲基-1-丁醇	+	+	+	-	+	对二甲苯二聚体	+	-	-	-	-
1-甲氧基-2-丁烯	+	+	-	-	+	菲	+	-	+	+	-
3-甲基-2-丁烯醛	+	-	+	-	-	邻苯二甲酸二丁酯	+	+	+	-	+
2, 4, 4-三甲基-2-戊烯	+	-	-	+	+	邻苯二甲酸丁辛酯	+	+	-	-	-
3-甲基-戊醛	+	+	-	-	-	异喹啉	+	-	-	-	+
4-甲基-1-庚烯	+	-	-	+	+	α -亚甲基苯乙腈	+	-	-	-	-
2-戊烯醛	+	-	+	-	-	邻苯二乙腈	+	-	-	+	-
1-甲基-2-丙基环己胺	+	-	-	+	+	3-苯基-2-丙烯腈	+	+	-	-	-
四乙基硅烷	+	-	+	-	+	邻苯二甲酸二正辛酯	+	+	-	-	-
乙酸	+	-	-	-	-	硫代苯甲酸	+	-	+	-	-
4-乙基-1-己烯	+	+	-	+	-	3, 3-二甲基二环[2.2.1]庚-2-醇	-	+	-	+	-
甘菊环	+	-	+	-	+	3, 3-二甲基-1-丁烯	-	+	-	+	-
苯	+	-	-	-	-	苯甲酸	-	+	+	+	+
甲苯	+	-	-	-	-	苯甲醛	-	+	+	+	+
苯酚	+	-	-	-	-	1-苯基-1-丁酮	-	+	-	+	-
乙苯	+	-	-	-	-	2-甲基丁醛	-	+	-	-	+
邻二甲苯	+	-	-	-	-	邻苯二甲酸	-	-	+	-	+
十二甲基六硅氧烷	+	+	+	+	+	环戊烷羧酸	-	-	+	-	-
间二甲苯	+	-	-	-	-	3-己酮	-	-	-	+	-
2, 4-二硝基苯	+	-	-	-	-	3-乙基-2-戊酮	-	-	-	-	+

1) 表中“+”表示检出,“-”表示未检出

苯等优先控制污染物及一些不饱和烃类、芳香烃类物质。陶粒、FPUFS、阿科蔓和人工水草 4 种 G-BAF 出水的有机物种类分别为 16、14、14 和 18 种,部分物质与进水相同,含有醇、烯烃、醛等,但均产生了不同数量的新物质,这些新增的物质主要以羧酸和酮类为主,未发现任何优先控制污染物。

3 结论

(1) BAF 载体本身具有机械截留和吸附作用,可去除进水中粒径较大的悬浮物;微生物所产生的 EPS 可与悬浮颗粒及胶体颗粒黏结在一起,形成细小絮体,而叶绿素和浊度主要由颗粒性的悬浮物质构成,因此 4 种 G-BAF 对叶绿素和浊度的去除率均较高。

(2) FPUFS 载体比表面积为 80~120 m²/g 以上,孔隙率达 98%,且表面含有可与生物活性分子反应的基团,因此 FPUFS-G-BAF 对污染物的去除效率较其余 3 种 G-BAF 高。

(3) HRT 对 4 种 G-BAF 去除 NH₄⁺-N 的影响均不显著,而对 COD 的去除效果影响较大;4 种 G-BAF 对 COD 和 NH₄⁺-N 的去除率均随着 DO 浓度的增加而增加,且增加幅度基本一致。

(4) SEM 观察结果显示,陶粒和 FPUFS 表面生物相较为丰富,附着多种细菌及形态各异的原生动物与后生动物;GC/MS 结果表明,4 种 G-BAF 出水的有机物种类减少,其中部分物质与进水相同,但均产生了不同数量的新物质。

参考文献:

- [1] 刘和,王晓云,陈英旭. 固定化微生物技术处理含酚废水[J]. 中国给水排水, 2003, 19(5): 53-55.
[2] Zhao X, Wang Y M, Ye Z F, *et al.* Oil field wastewater treatment

in Biological Aerated Filter by immobilized microorganisms [J]. Process Biochem, 2006, 41(7): 1475-1483.

- [3] Wang X J, Chen S L, Gu X Y, *et al.* Biological aerated filter treated textile washing wastewater for reuse after ozonation pretreatment [J]. Water Sci Technol, 2008, 58(4): 919-923.
[4] Ryu H D, Kim D, Lim H E, *et al.* Nitrogen removal from low carbon-to-nitrogen wastewater in four-stage biological aerated filter system [J]. Process Biochem, 2008, 43(7): 729-735.
[5] He S B, Xue G, Kong H N. The performance of BAF using natural zeolite as filter media under conditions of low temperature and ammonium shock load [J]. J Hazard Mater, 2007, 143(1-2): 291-295.
[6] Wang S T, Ma J, Liu B C, *et al.* Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration [J]. J Hazard Mater, 2008, 150(1): 109-114.
[7] 李德生,黄晓东,王占生. 生物沸石反应器在微污染水源水处理中的应用[J]. 环境科学, 2000, 21(5): 71-73.
[8] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第 4 版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
[9] 胡保安,连立国,倪福功,等. 曝气生物滤池深度处理石化废水的试验研究[J]. 中国给水排水, 2003, 23(7): 66-69.
[10] Hu J Y, Ong S L, Ng W J, *et al.* A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different types of electron acceptors [J]. Water Res, 2003, 37(14): 3463-3471.
[11] 莫耀,黄霞,迪里拜尔·苏里坦. 膜生物反应器处理微污染水源水的运行特性[J]. 中国环境科学, 2003, 23(2): 196-200.
[12] 叶正芳,倪晋仁. 一种制备聚氨酯基生物固定化载体的工艺[P]. 中国专利: 10062577.1, 2005-03-02.
[13] Zhu S N, Ni J R. Treatment of coking wastewater by a UBF-BAF combined process [J]. J Chem Technol Biot, 2008, 83(3): 317-324.
[14] 叶正芳,俞红燕,温丽丽,等. 固定化微生物处理垃圾渗滤液[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2008, 38(8): 721-727.
[15] 刘金香,娄金生,陈春宁. 沸石-陶粒曝气生物滤池处理微污染水源水试验[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(4): 10-12.