

苯胺对间歇及连续运行硝化过程的毒性抑制试验

吴锦华, 韦朝海*, 李平

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640)

摘要:以经过驯化的苯胺降解菌和硝化菌作为菌源,在悬浮污泥间歇反应器中及三相流化床反应器中分别考察了间歇及连续进水 2 种工艺条件下苯胺对硝化过程的毒性抑制作用.结果表明,苯胺对悬浮污泥间歇反应器中的硝化菌有较强的抑制作用,仅当苯胺浓度低于 3 mg/L 时,硝化菌的活性才能逐渐恢复,且恢复的时间随着苯胺的初始浓度的增高而延长.实验结果还显示,适宜的水力停留时间(HRT)是保证三相流化床中苯胺成功降解及硝化脱氮的关键工艺条件.当进水苯胺浓度为 200 mg/L, HRT 为 10 h 时,反应液中苯胺浓度为 6.58 mg/L,硝化率可达 84.95%,由此表明膜硝化反应器抵抗苯胺毒性抑制的能力强于悬浮污泥硝化反应器,在工业上采用三相流化床膜硝化反应器对含毒性有机物的废水进行硝化脱氮处理是有实际应用价值的.

关键词:苯胺废水;硝化;抑制作用;三相流化床

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2008)01-0109-05

Inhibition Investigation of Aniline on Nitrification Process in Batch and Continuous Running Reactors

WU Jin-hua, WEI Chao-hai, LI Ping

(School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Inhibition effect of aniline on nitrifier was investigated in suspended sludge batch reactors and a three-phase fluidized bed. The tested nitrifier and aniline degradation bacteria were obtained from excess sludge of a treatment plant for aniline wastewater. The results showed that aniline had produced obvious inhibition on nitrifier in suspended sludge batch reactors. Barely when aniline concentration was less than 3 mg/L had nitrifier gradually recovered their ability. But the recovered time prolonged with the augment of initial aniline concentration. Feasible hydraulic retention time (HRT) was a key operating factor to remove aniline and ammonia simultaneously in fluidized bed reactor. When aniline concentration in influent was 200 mg/L and HRT was 10 h, aniline concentration was 6.58 mg/L and nitrifying rate achieved 84.95% in the fluidized bed reactor. Three-phase fluidized biofilm nitrifying reactor was superior to suspended sludge nitrifying reactor in resisting aniline toxicity and has practical value in denitrifying treatment of wastewater containing toxic organic chemicals.

Key words: aniline wastewater; nitrification; inhibition; three-phase fluidized bed

苯胺是印染、涂料、异氰酸酯(MDI)和制药等行业废水中典型的污染物.好氧微生物主要通过邻苯二酚 1,2-双加氧酶或邻苯二酚 2,3-双加氧酶实现苯胺的开环降解,同时释放出 NH_4^+ ^[1,2].释放的 NH_4^+ 部分被微生物同化利用,富余的 NH_4^+ 则需要构建硝化过程去除.硝化菌是自养性微生物,生长速率缓慢、世代时间长且对毒性物质敏感.一旦硝化菌受到毒性有机物的抑制,硝化过程变得非常缓慢甚至停止反应^[3].近年来,有关毒性有机物对废水硝化脱氮过程的毒性抑制研究引起了人们的广泛关注^[4,5].苯胺及苯胺类化合物是毒性物质,会抑制硝化菌的代谢活动.由于苯胺及苯胺类化合物会抑制硝化菌的代谢活动,因此,如何消除苯胺对硝化菌的毒性抑制作用是苯胺废水处理硝化脱氮过程中必须解决的问题.间歇运行的悬浮污泥 SBR 反应器及连续进水运行的生物膜反应器是工业废水好氧降解及脱氮处理中常见的工艺^[6,7].本研究即以悬浮污泥间歇反应器

及三相流化床反应器分别分析了苯胺在前述 2 种工艺条件下对硝化菌的抑制作用,探讨了有关的特征,以期为指导实践提供理论基础.

1 材料与方法

1.1 实验用水

实验废水为模拟废水,成分为苯胺 1~4 g, NaCl 1 g, KH_2PO_4 、 K_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 各 0.2 g, MgSO_4 0.1 g, CaCl_2 0.1 g, NaHCO_3 5 g, 自来水 10 L 及含 Fe、Mn、Ni、Zn、B、Co、Mo 为 0.25% 的营养元素液 0.5 mL,调节 pH 值为 7.5~8.5.

1.2 实验菌源

苯胺降解菌及硝化菌来自苯胺废水处理站剩余

收稿日期:2006-11-17;修订日期:2007-07-19

基金项目:国家自然科学基金项目(50278036);广东省自然科学基金项目(04105951, 05300188);华南理工大学基金项目

作者简介:吴锦华(1977~),男,博士,讲师,主要研究方向为毒性难降解废水生物降解理论与技术, E-mail: jinhuawu@scut.edu.cn

* 通讯联系人

污泥,于容积为 10 L 的间歇好氧反应器内驯化 60 d.驯化废水组成为苯胺 100 mg/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.5 g, NaNO_2 1.5 g, NaHCO_3 10 g, 其它成分与 1.1 试验废水组成相同.每隔 24 h 更换反应器内的废水,当反应液中检测到 NO_2^- 和 NO_3^- 积累,Griss 试剂和二苯胺试剂^[8]的检验呈阳性反应且硝化细菌浓度达到 $10^6 \sim 10^7$ 数量级后,作为实验用菌源.

1.3 实验装置及运行

间歇实验在图 1 所示的 3 个硝化反应器中同时进行.每个反应器体积为 2 L,由增氧泵经多孔陶瓷布气器供氧,控制 DO 为 3 mg/L,温度 30℃,菌种投加量为 MLSS 5 000 mg/L.在抑制实验中,3 个硝化反应器中苯胺的初始浓度分别设定为 100、200 和 400 mg/L,每隔 2 h 取样 2 mL,经 0.45 μm 滤膜过滤后,测定滤液中苯胺和 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 的浓度.

连续进水实验在图 2 中的三相流化床膜硝化反应器中进行.反应器外径 14 cm、内径 9 cm、外筒高 40 cm、内筒高 28 cm,体积为 5 L.以自行研制的纤维颗粒为载体,载体比重为 1.02 ~ 1.08 g/cm³,粒径为 1.5 ~ 2.5 mm,比表面积 1 500 ~ 2 500 cm²/cm³,在反应器中的填充量为 10% (体积分数).实验前,采用 1.2 菌源及驯化废水对反应器进行启动及挂膜,HRT 为 10 h,DO 为 2 ~ 4 mg/L.30 d 后反应器进出水水质指标列于表 1.至此,苯胺的降解率达到了 97%,反应器已能同步实现苯胺的降解及硝化过程.载体表面生物膜厚度为 120 ~ 150 μm ,反应器内生物量 MLSS 为 5 000 mg/L.

表 1 挂膜后三相流化床硝化反应器的处理效果/mg·L ⁻¹				
Table 1 Efficiency of three-phase fluidized bed reactor after domestication/mg·L ⁻¹				
项目	苯胺	NH ₄ ⁺ -N	NO ₂ ⁻ -N	NO ₃ ⁻ -N
进水	98 ~ 103	50 ~ 52	30 ~ 33	/
出水	2.1 ~ 2.8	3.5 ~ 6	5 ~ 7	73 ~ 76

在连续进水实验中,废水由计量泵送入硝化反应器.进水苯胺浓度为 200 mg/L, HRT 设定为 4 ~ 16 h.反应温度为 30℃,调节 DO 2 ~ 4 mg/L,维持反应器内生物量 MLSS 5 000 mg/L.每个 HRT 条件下,反应器稳定运行 5 d,监测第 3 ~ 5 d 反应液中苯胺和 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 的浓度,取它们的平均值.

1.4 分析方法

苯胺的测定采用气相色谱法(上分 1102),色谱柱 XE-60 购自兰州化物所,操作条件为载气流量 25 mL/min、氢气流量 25 mL/min、空气流量 300 mL/min、

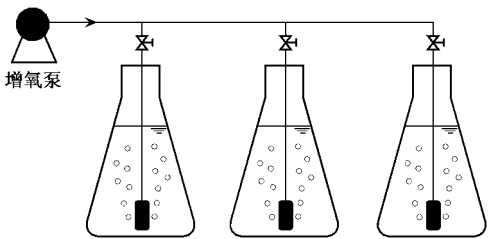


图 1 间歇硝化装置
Fig.1 Reactors for batch nitrification

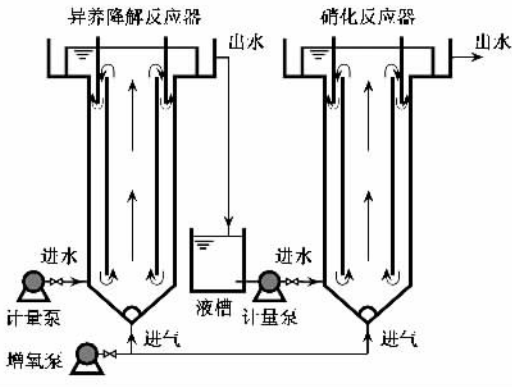


图 2 连续硝化反应装置
Fig.2 Continuous running reactor for nitrification

进样器温度 235℃、柱温 110℃、检测器温度 250℃、进样量 3 μL ,外标法确定浓度; NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 的测定采用万通 792 型离子色谱仪;pH 的检测使用 pHs-3C 酸度计;DO 控制采用 WTW 溶氧仪.

2 结果与讨论

2.1 间歇运行条件下苯胺对硝化过程的影响

苯胺初始浓度为 100、200 和 400 mg/L 时对悬浮污泥间歇反应器硝化过程的抑制结果如图 3 ~ 5 所示.从中可以看出,当反应液中苯胺的浓度 > 3 mg/L 时,3 个反应器内的硝化菌活动都受到完全抑制,无法利用苯胺降解释放的 NH_4^+ ,反应液中 NH_4^+ -N 的浓度随着苯胺的降解逐渐升高.据 Zepeda 等^[4]的报道,这是因为毒性有机物与硝化菌胞外酶或细胞膜上酶的活性部位(主要为氨氧化单加氧酶,AMO)发生作用,抑制了氨氧化的进行.可见,苯胺对悬浮污泥间歇反应器内硝化菌的抑制作用较为明显,在本研究中需要把苯胺浓度控制在 3 mg/L 以下才能获得较好的硝化效果.

徐美燕等^[9]指出,毒性有机质对硝化菌的作用一般属于非竞争性抑制,当毒物浓度降低或消失时,抑制效应会相应减弱或消除.图 3 中苯胺及 NO_2^- 和

NO_3^- 的浓度曲线显示, 8 h 时反应液中苯胺的浓度降至 3.04 mg/L, 至此, 亚硝酸菌和硝酸菌的活性迅速恢复, 生成的 NO_2^- 、 NO_3^- 快速增加, 14 h 时反应液中检测不出 NH_4^+ , NO_2^- -N 浓度达到了 6.28 mg/L, 随后 NO_2^- -N 的浓度逐渐下降, 最终被硝酸菌转化成 NO_3^- -N. 图 4 和图 5 也显示出和图 3 类似的结果, 表明苯胺对硝化菌的作用属于非竞争性抑制. 图 4 和图 5 还显示, 当苯胺初始浓度为 200 mg/L 和 400 mg/L 时, 与苯胺初始浓度为 100 mg/L 时(图 3)的硝化过程相比, 硝化菌受抑制的程度明显增强, 虽然, 苯胺在 12 h 和 18 h 时浓度分别降到了 3.16 mg/L 和 2.01 mg/L, 但抑制效应并没有立即消除, 硝化菌需经 6 h 和 10 h 才逐渐恢复活性, 在 30 h 内无法把 NH_4^+ 全部转化成 NO_2^- 和 NO_3^- , 这与 Gheewala 等^[3]在活性污泥间歇反应器内获得的结果相一致. 这是因为, 随着苯胺初始浓度的升高, 硝化菌氧化酶的活性被苯胺抑制的程度增大, 其活性的恢复时间也就相应延长.

由此可见, 在悬浮污泥间歇运行工艺中为获得良好的硝化效果, 苯胺废水处理应通过苯胺异养降解及硝化 2 个阶段来完成, 以减缓苯胺对硝化菌的毒性抑制作用.

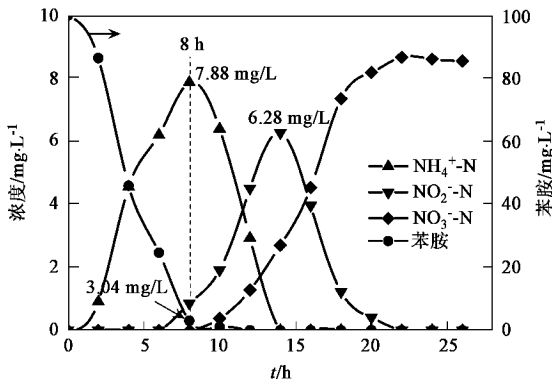


图 3 苯胺初始浓度为 100 mg/L 时对硝化过程的影响
Fig.3 Effect of initial aniline (100 mg/L) on nitrification

2.2 苯胺对连续运行硝化过程的影响

笔者在前期苯胺异养降解实验(反应器见图 2 中的异养降解反应器)^[10]中发现, 当进水苯胺浓度出现大幅度地波动时, 反应器出水中苯胺浓度也随之出现相应变化, 不可避免地导致剩余苯胺进入硝化反应器. 为探明苯胺对连续进水运行的硝化过程的影响, 选择进水苯胺浓度为 200 mg/L, 通过调整 HRT 来改变反应器内苯胺的浓度, 结果见图 6. 由图 6 可知, 当 HRT 为 4 h 时, 反应器内苯胺浓度高达

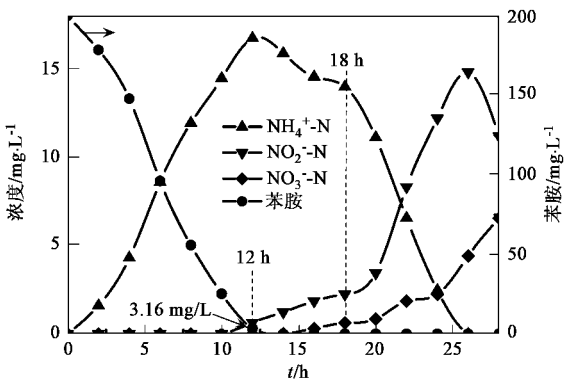


图 4 苯胺初始浓度为 200 mg/L 时对硝化过程的影响
Fig.4 Effect of initial aniline (200 mg/L) on nitrification

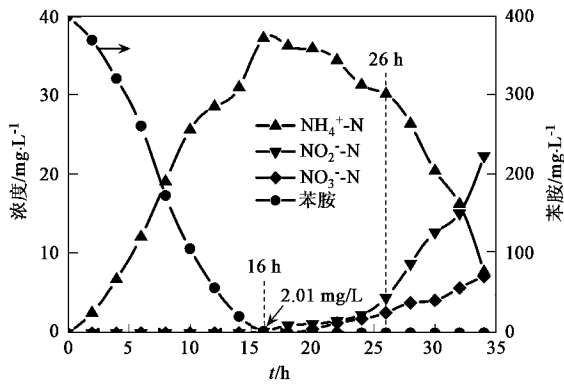


图 5 苯胺初始浓度 400 mg/L 时对硝化过程的影响
Fig.5 Effect of initial aniline (400 mg/L) on nitrification

43.53 mg/L, 硝化菌受到完全抑制, 反应液中出现 NH_4^+ 积累(浓度为 12.96 mg/L), 检测不出 NO_2^- 、 NO_3^- . 随着 HRT 由 4 h 增加到 10 h, 反应液中苯胺浓度迅速降低至 6.58 mg/L, 硝化菌的活性逐步增强, NH_4^+ -N 的浓度快速降低至 2.43 mg/L, 此时, NO_2^- -N 达到最大值 6.37 mg/L, NO_3^- -N 的浓度为 7.35 mg/L. HRT 的进一步延长, 苯胺及 NH_4^+ 的浓度进一步缓慢降低, 当 HRT 为 16 h 时, 反应液中苯胺和 NH_4^+ -N 浓度分别为 0.23 mg/L 和 0.36 mg/L. 此间, NO_2^- -N 浓度也逐渐下降, 而 NO_3^- -N 则逐渐增多, 最后, 反应液中的 NH_4^+ 被硝化细菌转化成 NO_3^- .

为了更直观地反映 HRT 的改变所引起反应器内苯胺浓度的变化对硝化菌的抑制作用, 把苯胺浓度和硝化率对 HRT 作图(图 7). 当 HRT 为 4 h 时, 硝化菌的硝化活动受到完全抑制, 硝化率为 0. 随着 HRT 的延长, 硝化率经 HRT 6 h 和 HRT 8 h 时的 37.63% 和 66.95% 迅速升至 HRT 10 h 时的 84.95%. HRT 的进一步延长, 硝化率的增长放缓, 当 HRT 为

16 h 时,硝化率达到了 98.02%。这说明在连续进水硝化脱氮过程中,除了需要为硝化菌创造良好的生长环境外,另一方面需要严格控制 HRT,通过调整 HRT 可控制反应液中苯胺的浓度,即减弱苯胺对硝化菌的毒性作用,进而使硝化过程顺利进行。

Khin 等^[11]的研究显示,在连续进水运行的活性污泥系统中,反应液中苯胺浓度为 3~4 mg/L 即可完全抑制硝化菌的活动,只有当苯胺浓度低于 0.5 mg/L 时,硝化过程才能顺利进行。图 3~5 也显示,在悬浮污泥间歇硝化体系中,只有当苯胺浓度 < 3 mg/L 时才不对硝化菌产生明显的抑制。在本研究的三相流化床反应器中,当反应液中苯胺浓度为 29.08 mg/L 时,硝化率依然保持在 37.63%。当苯胺浓度为 6.58 mg/L 时,硝化率可达 84.95%,可见其硝化效果明显优于悬浮污泥反应器。根据吴立波等^[12]的研究,这是因为在三相流化床膜硝化系统中,由于扩散作用,造成生物膜从外向内污染物浓度递减,致使抑制性有机物的毒性对内层微生物减弱。另外,由 Tijhuis 等^[13]的研究结果可知,生长速度慢的微生物往往生长在生物膜的内层。由于苯胺异养降解菌的比生长速率和活性大于硝化菌,因此,苯胺异养降解菌占据了生物膜的表层,硝化菌被包埋于生物膜的内层。在苯胺扩散至内层生物膜的过程中,苯胺首先被表层的异养降解菌分解,只有当反应液中苯胺的浓度足够大时才能使苯胺扩散至内层生物膜并抑制硝化菌的活动,如图 7 中 HRT 为 4 h 和 6 h 时的情况,反应液中苯胺浓度分别为 43.53 mg/L 和 29.08 mg/L,导致过多的苯胺进入内层生物膜抑制硝化细菌的活动。上述的结果表明,三相流化床膜硝化反应器在抵抗毒性有机物抑制作用方面的效果较悬浮污泥硝化系统好;针对废水中的毒性有机物,驯化获得其高效降解菌并构建异养降解菌与自养硝化菌共生的生物膜体系,有利于消除毒性有机物对硝化菌的抑制作用和提高硝化的效果。

3 结论

- (1)在悬浮污泥间歇硝化工艺中,硝化菌的活动容易受苯胺的毒性抑制,苯胺废水的处理应通过苯胺异养降解及硝化 2 个阶段来完成。
- (2)适宜的 HRT 是保证三相流化床中苯胺降解及硝化脱氮的关键工艺条件,通过延长 HRT 可降低苯胺在反应液中的浓度,削弱苯胺对硝化菌的抑制作用。在本研究中当进水苯胺浓度为 200 mg/L, HRT 为 10 h 时,反应液中苯胺浓度为 6.58 mg/L,硝化率

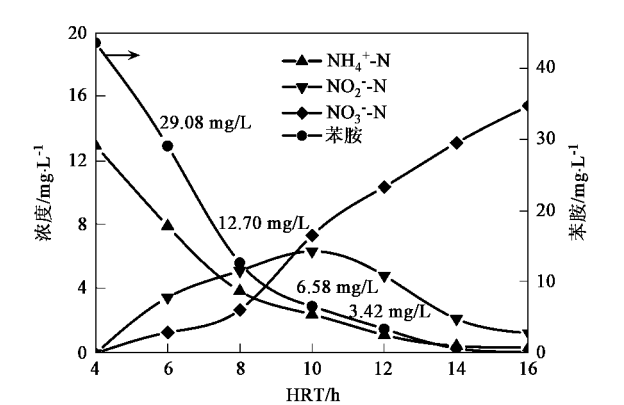


图 6 苯胺对流化床内硝化过程的影响
Fig.6 Effect of aniline on nitrification in a three-phase fluidized bed

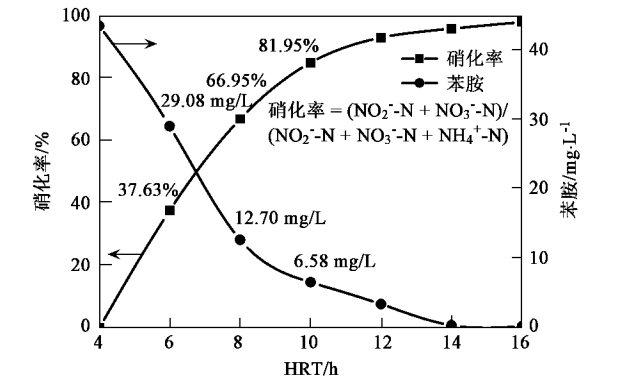


图 7 苯胺对硝化率的影响
Fig.7 Effect of aniline on ammonium consumption rate

可达 84.95%。

(3)膜生物硝化反应器抵抗毒性有机物的抑制作用的效果较悬浮污泥硝化系统好。构建毒性有机物高效降解菌与硝化菌组成共生生物膜体系,有利于消除毒性有机物对硝化菌的抑制作用并提高硝化的效果。这说明工业上采用三相流化床膜硝化反应器对含毒性有机物的废水进行硝化脱氮处理是具有实际应用价值的。

参考文献:

- [1] 刘志培, 杨惠芳, 周瑾瑾. 食酸从毛单胞菌 AN3 菌株降解苯胺代谢途径的研究[J]. 微生物学报, 1999, 39(5): 448-452.
- [2] He Z Q, Spain J C. Studies of the catabolic pathway of degradation of nitrobenzene by *Pseudomonas pseudoalcaligenes* JS45: removal of the a mino group from 2-a minomuconic semialdehyde[J]. Appl Environ Microbiol, 1997, 63(12): 4839-4843.
- [3] Gheewala S H, Annachhatre, Biodegradation of aniline[J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(10): 53-63.
- [4] Zepeda A, Texier A C, Razo-Fazo E, et al. Kinetic and metabolic study of benzene, toluene and m-xylene in nitrifying batch cultures [J]. Water Research, 2006, 40(8): 1643-1649.

- [5] Carucci A, Cappai G, Piredda M. Biodegradability and toxicity of pharmaceuticals in biological wastewater treatment plants [J]. *Journal of Environmental Science and Health*, 2006, **41**(9): 1831-1842.
- [6] 邓良伟, 郑平, 李淑兰, 等. 添加原水改善 SBR 工艺处理猪场废水厌氧消化液性能[J]. *环境科学*, 2005, **26**(6): 105-109.
- [7] 曹宏斌, 李玉平, 陈艳丽, 等. 生物膜接触氧化法处理苯胺废水[J]. *环境科学学报*, 2004, **24**(1): 33-37.
- [8] 俞毓馨, 吴国庆, 孟宪庭. 工程微生物检验手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [9] 徐美燕, 赵庆祥, 刘颖. 苯酚对生物硝化过程的抑制[J]. *安全与环境学报*, 2005, **5**(1): 43-46.
- [10] 吴锦华, 韦朝海, 李平, 等. 三相流化床中人苍白杆菌的挂膜及其降解苯胺废水特性[J]. *环境工程*, 2006, **24**(6): 10-12.
- [11] Khin T, Gheewala S H, Annachhatre A P. Modeling of nitrification inhibition with aniline in suspended-growth processes[J]. *Water Environment Research*, 2002, **74**(6): 531-540.
- [12] 吴立波, 王建龙, 黄霞, 等. 复合生物反应器中两相微生物硝化特性比较[J]. *环境科学*, 1999, **20**(4): 16-19.
- [13] Tijhuis L, Huisman J L, Hekkelman H D, *et al*. Formation of nitrifying biofilms on small suspended particles in airlift reactors[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1995, **47**: 585-595.