



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109280658 B

(45) 授权公告日 2021.04.06

(21) 申请号 201710601603.0

C12N 11/084 (2020.01)

(22) 申请日 2017.07.21

C12N 11/02 (2006.01)

C12R 1/39 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109280658 A

(43) 申请公布日 2019.01.29

(73) 专利权人 长沙理工大学

地址 410114 湖南省长沙市天心区万家丽南路二段960号

(72) 发明人 余关龙 付永江 严晓江 彭海渊

陈宏 杜春艳

(74) 专利代理机构 湖南兆弘专利事务所(普通

合伙) 43008

代理人 黄丽

(51) Int. Cl.

C12N 11/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106520752 A, 2017.03.22

CN 105523643 A, 2016.04.27

CN 103468667 A, 2013.12.25

CN 102392011 A, 2012.03.28

鲜思淑等. 异养硝化-好氧反硝化影响因素研究进展.《水处理技术》.2016,第42卷(第1期), 1-6.

Yuwei Dong等. Immobilization of ammonia-oxidizing bacteria by polyvinyl alcohol and sodium alginate.《Brazilian journal of microbiology》.2017,第48卷全文.

审查员 张蕾

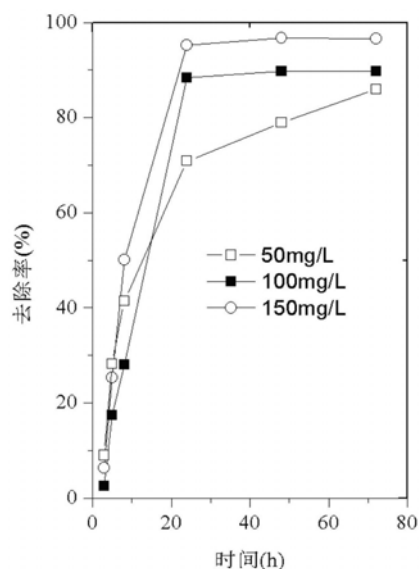
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

固定化菌联合多组分固体碳源小球及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种固定化菌联合多组分固体碳源小球及其制备方法。制备方法包括(1)谷壳预处理；(2)制备聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液；(3)将氯化锰和生长因子或者氯化锰、钼酸钠和生长因子加入聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液中，得多组分混合液；(4)将含有反硝化细菌的菌悬液加入到多组分混合液中，挤压到CaCl<sub>2</sub>溶液中发生交联反应，得到固定化菌联合多组分固体碳源小球。本发明的固定化菌联合多组分固体碳源小球可为低碳氮比污水提供稳定碳源、实现高效、稳定脱氮过程的同时，还具有可长期维持固化菌活性、促进硝酸盐还原酶的形成、增强固化菌除氮效率的优点。



1. 一种固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法,包括以下步骤:

(1) 谷壳预处理:将谷壳先进行水洗和烘干处理,然后打碎至1mm~2mm,置于碱溶液中加热处理,再经水洗并浸泡后,采用酸溶液调节pH值至中性,烘干至恒重,得到预处理后的谷壳;

(2) 将聚乙烯醇和海藻酸钠加入水中,调节pH值至中性,加热搅拌直至混合均匀,将所得混合液在室温下放置,以冷却和消除溶解过程中生成的气泡,然后对混合液进行灭菌处理,再将步骤(1)预处理后的谷壳加入灭菌后的混合液中搅拌均匀,得到聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液;其中,聚乙烯醇:海藻酸钠:预处理后的谷壳:水的质量比为5~6:0.5~2:1~4:100;

(3) 将氯化锰和生长因子加入步骤(2)得到的聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液中,所述生长因子包括叶酸和D-泛酸,经搅拌后,得到多组分混合液;所述多组分混合液中,氯化锰的浓度为0.1mg/L,叶酸的浓度为0.2mg/L,D-泛酸的浓度为0.1mg/L;

(4) 将含有反硝化细菌的菌悬液加入到步骤(3)的多组分混合液中搅拌均匀,然后将混合后的液体经注射装置挤压到CaCl<sub>2</sub>溶液中,经交联反应后,得到固定化菌联合多组分固体碳源小球;

所述步骤(1)的谷壳预处理中:打碎后的谷壳与碱溶液的质量比为1:30~50,所述碱溶液为NaOH溶液,所述NaOH溶液的质量分数为1%~3%,所述加热的温度为90℃,加热的时间为1h~1.5h,所述酸溶液为盐酸,所述盐酸的浓度为0.1mol/L~0.5mol/L;

所述步骤(3)中,还包括将钼酸钠加入步骤(2)得到的聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液中,所得多组分混合液中钼酸钠的浓度为0.1mg/L。

2. 根据权利要求1所述的固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述聚乙烯醇:海藻酸钠:预处理后的谷壳:水的质量比为6:1:3:100。

3. 根据权利要求1或2所述的固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中,所述反硝化细菌为荧光假单胞菌。

4. 根据权利要求1或2所述的固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中,所述含有反硝化细菌的菌悬液由以下方法制备得到:将培养好的反硝化细菌的菌种培养液以4500r/min~6000r/min离心15min~25min,取离心沉淀悬浊液用磷酸缓冲溶液清洗,然后用生理盐水清洗,离心后得到沉淀物菌体,取适量沉淀物菌体加蒸馏水,得到含有反硝化细菌的菌悬液。

5. 一种如权利要求1~4中任一项所述的制备方法制得的固定化菌联合多组分固体碳源小球。

## 固定化菌联合多组分固体碳源小球及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于污水处理技术领域,具体涉及一种固定化菌联合多组分固体碳源小球及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 水体富营养化是指氮、磷等植物营养物质含量过多而引起的水质污染现象。会导致水生生物多样性破坏,进而造成水生生态系统丧失自我维持、自我调节能力与系统平衡稳定性,并最终导致水生生态系统的破坏和环境问题的加剧。

[0003] 随着我国经济、社会的快速发展以及城镇化进程的加快,城市生活污水和工业废水虽然都能得到有效处理,但是低碳高氮污水如受污染城市水体、雨水径流形成的面源污染物中氮的浓度较高、有机物浓度相对不高的污水排放越来越受到人们的高度重视。特别是在农村地区,各种农村生产生活污水无序排放、农田径流挟带的大量氨氮和硝酸盐氮进入水体等,致使我国河流、湖泊、水库等地表水体和地下水体受到严重污染,受污染的河水通常碳氮比较低,COD约为10-60mg/L,氨氮约为5-20mg/L。如滇池流域的暴雨径流,初期平均COD为80mg/L,后期则不足20mg/L,碳氮比甚至还不能达到1.0。此类低碳高氮污水未经适当处理便直接排入水体,会导致河流、湖泊等水体富营养化程度越来越严重,生态系统退化,生态服务功能下降,甚至完全丧失,并呈进一步恶化趋势。目前,我国90%以上的湖泊、水库处理于富营养化水平,使得富营养化成为我国目前乃至今后相当长一段时期内的重大水环境问题。

[0004] 目前我国的水体污染中,氮已逐渐上升为主要污染物,主要是由于大量的含氮废水未经处理或处理不完全就排入水体造成的。而氮作为表征地表水水质状况的主要污染物指标之一,是影响水生态系统健康和稳定的重要因素。因此,富营养化水体中氮素的去除是当前废水处理领域中急需解决的难题之一,脱氮技术的研究和应用引起了人们的广泛关注。传统的脱氮工艺对低碳氮比污水的脱氮效果较差,不能很好的处理低碳氮比污水。为了提高低碳氮比污水的碳氮比,许多污水处理厂采用投加甲醇等碳源的方法,但明显增加了运行成本,且不环保。虽然许多研究者都采用外加碳源特别是植物生物质固体碳源的方式来解决,但在实际应用中都存在出水水质恶化的风险,以及在选择投加外源碳的种类、投加方式、投加量的多少、投加外源碳后氮元素的动力学模型以及对脱氮效果的影响等方面缺乏系统的研究工作。因此,脱氮效果难以得到有效保障,也会严重影响脱氮效率。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的不足,提供一种碳源释放能力强、脱氮效果好、可长期维持固化菌活性、促进硝酸盐还原酶的形成、增强固化菌除氮效率、在低碳氮比污水的反硝化过程中提供稳定充足的碳源、使处理后的水质明显得到提高的固定化菌联合多组分固体碳源小球及其制备方法。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明采用以下技术方案:

[0007] 一种固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 谷壳预处理:将谷壳先进行水洗和烘干处理,然后打碎至1mm~2mm,置于碱溶液中加热处理,再经水洗并浸泡后,采用酸溶液调节pH值至中性,烘干至恒重,得到预处理后的谷壳;

[0009] (2) 将聚乙烯醇和海藻酸钠加入水中,调节pH值至中性,加热搅拌直至混合均匀,将所得混合液在室温下放置,以冷却和消除溶解过程中生成的气泡,然后对混合液进行灭菌处理,再将步骤(1)预处理后的谷壳加入灭菌后的混合液中搅拌均匀,得到聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液;其中,聚乙烯醇:海藻酸钠:预处理后的谷壳:水的质量比为3~6:0.5~2:1~4:100;

[0010] (3) 将氯化锰和生长因子加入步骤(2)得到的聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液中,所述生长因子包括叶酸和D-泛酸,经搅拌后,得到多组分混合液;所述多组分混合液中,氯化锰的浓度为0.05mg/L~0.5mg/L,叶酸的浓度为0.008mg/L~0.4mg/L,D-泛酸的浓度为0.05mg/L~0.2mg/L;

[0011] (4) 将含有反硝化细菌的菌悬液加入到步骤(3)的多组分混合液中搅拌均匀,然后将混合后的液体经注射装置挤压到CaCl<sub>2</sub>溶液中,经交联反应后,得到固定化菌联合多组分固体碳源小球。

[0012] 上述的固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法中,优选的,所述步骤(3)中,还包括将钼酸钠加入步骤(2)得到的聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液中,所得多组分混合液中钼酸钠的浓度为0.08mg/L~0.2mg/L。

[0013] 上述的固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法中,优选的,所述步骤(2)中,所述聚乙烯醇:海藻酸钠:预处理后的谷壳:水的质量比为5~6:0.5~2:1~4:100。

[0014] 上述的固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法中,优选的,所述步骤(2)中,所述聚乙烯醇:海藻酸钠:预处理后的谷壳:水的质量比为6:1:3:100。

[0015] 上述的固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法中,优选的,所述步骤(4)中,所述反硝化细菌为荧光假单胞菌。

[0016] 上述的固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法中,优选的,所述步骤(4)中,所述含有反硝化细菌的菌悬液由以下方法制备得到:将培养好的反硝化细菌的菌种培养液以4500r/min~6000r/min离心15min~25min,取离心沉淀悬浊液用磷酸缓冲溶液清洗,然后用生理盐水清洗,离心后得到沉淀物菌体,取适量沉淀物菌体加蒸馏水,得到含有反硝化细菌的菌悬液。

[0017] 上述的固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法中,优选的,所述步骤(1)的谷壳预处理中:打碎后的谷壳与碱溶液的质量比为1:30~50,所述碱溶液为NaOH溶液,所述NaOH溶液的质量分数为1%~3%,所述加热的温度为90℃,加热的时间为1h~1.5h,所述酸溶液为盐酸,所述盐酸的浓度为0.1mol/L~0.5mol/L。

[0018] 作为一个总的技术构思,本发明还提供一种上述的制备方法制得的固定化菌联合多组分固体碳源小球。

[0019] 本申请基于富营养化水体的低碳高氮问题,以低碳氮比的富营养化水体为研究对象,以多组分混合液和包埋反硝化菌形成的新型固定化小球强化去除富营养化水体中氮素,以期解决影响低碳氮比污水和去除富营养化水体中氮素的关键性问题。

[0020] 为了长期维持固定化小球中固定化反硝化菌的生长活性,在小球制备过程中特别加入微量元素锰和生长因子(叶酸和D-泛酸)。由于锰元素是多种酶的激活剂,有时可以代替 $Mg^{2+}$ 起激活剂作用。而生长因子是指那些微生物生长所必需而且需要量很小,但微生物自身不能合成或合成量不足以满足机体生长需要的有机化合物。本申请中加入的生长因子(叶酸和D-泛酸)的作用主要是作为酶的辅基或辅酶参与新陈代谢,提高反硝化菌的活性。因此,锰元素和生长因子(叶酸和D-泛酸)对于维持反硝化菌的生长活性是十分必要的。

[0021] 此外,污水中的硝酸盐和亚硝酸盐是通过硝酸还原酶和亚硝酸还原酶进行还原产生氮气而得以最终去除的。为了进一步提高反硝化菌的除氮效率,在小球制备过程中还添加了微量元素钼,而钼元素是固氮酶和同化型及异化型硝酸盐还原酶的重要成分,钼元素的补充有利于硝酸盐还原酶的形成,从而能有效提高反硝化效率。

[0022] 因此,本申请对于低碳氮比的富营养化水体中氮素的去除具有重要实用意义,固定化小球既可以为反硝化脱氮提供持续性的碳源供给,又可以保障反硝化菌的数量和活性,从而能有效的保证除氮效率;同时也实现了废物资源化利用,保护水环境。

[0023] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0024] 1、本发明提供了一种固定化菌联合多组分固体碳源小球,其不仅可以在低碳氮比的污水反硝化处理过程中提供稳定的碳源,使得反硝化效率得到极大的提升,还可以长期维持固定化菌的活性并有效提高反硝化菌的除氮效率,因为其制备简单、成本低廉,相比投加甲醇等碳源更适合大规模应用在低碳氮比污水处理领域。本发明由于将反硝化细菌通过交联反应固定在了多组分固体碳源小球上,能够使得反硝化过程的速度更快也更稳定,使污水中氨氮的去除率得到较大的提升。本发明的固定化菌联合多组分固体碳源小球稳定性良好,不会在污水处理过程中生成额外的沉淀物造成二次污染,使得处理过的污水水质更好,也进一步地降低了污水处理的成本。

[0025] 2、本发明的固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法简单易行、成本低廉,且球体具有弹性并不易破碎,更适合大规模产业应用。

#### 附图说明:

[0026] 图1为本发明实施例1的正交实验中第14组的碳源和 $NO_2^-$ -N的释放量图。

[0027] 图2为本发明实施例1中固定化菌联合多组分固体碳源小球在不同 $NO_3^-$ -N浓度下的 $NO_3^-$ -N去除率。

[0028] 图3为本发明实施例1中未添加微量元素和生长因子的固体碳源小球在不同 $NO_3^-$ -N浓度下的 $NO_3^-$ -N去除率。

#### 具体实施方式

[0029] 以下结合说明书附图和具体优选的实施例对本发明作进一步描述,但并不因此而限制本发明的保护范围。

[0030] 以下实施例中所采用的材料和仪器均为市售。

[0031] 以下各实施例和对比例中,采用的实验设备、药剂和测定方法等如下:

[0032] 1、实验设备及仪器

[0033] 实验设备有:微生物恒温培养箱、显数恒温摇床、离心机等。

[0034] 实验仪器有:pH计、COD测定仪及分光光度计等。

[0035] 2、实验材料与药剂

[0036] 本实验中需要测定的项目涉及pH、COD、 $\text{NO}_2^-$ -N、 $\text{NO}_3^-$ -N的测定,根据标准的测定方法,研究中需要使用到的药剂主要有:

[0037] 分析纯化学药剂: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HgCl}_2$ 、 $\text{KNO}_3$ 、苯酚、对氨基苯磺酰胺等。

[0038] 3、分析项目及方法

[0039] pH测定:玻璃电极法

[0040] COD测定:重铬酸盐法

[0041]  $\text{NO}_2^-$ -N测定:N-(1-萘基)-乙二胺光度法

[0042]  $\text{NO}_3^-$ -N测定:酚二磺酸光度法

[0043] 相应的分析步骤均按国家标准分析方法执行。

[0044] 4、原水水质

[0045] 本实验的研究对象为低碳氮比污水,根据实验需要配制不同碳氮比的污水,碳源采用葡萄糖,氮源用硝酸钾,再加上部分微量元素磷酸二氢钾、无水氯化钙和无水硫酸镁。

[0046] 实施例1:

[0047] 一种本发明的固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备方法,研究过程和技术方案如下:

[0048] (1) 谷壳的预处理:

[0049] (1.1) 谷壳水洗处理:将谷壳用蒸馏水冲洗,去除表面附着的灰尘,然后在108℃下烘干两小时。

[0050] (1.2) 谷壳碱处理:将烘干的谷壳机械打碎至1mm左右,以固液质量比为1:30,将打碎的谷壳投入加入1%的NaOH溶液中,加热至90℃持续1小时。

[0051] (1.3) 谷壳pH调节:将碱处理后的谷壳碎片用蒸馏水冲洗,然后用蒸馏水浸泡,用0.1mol/L的稀盐酸调节pH至中性,最后在108℃下烘干至恒重。烘干至恒重后的谷壳碎片,表面呈深黄色,松散较脆。

[0052] (2) 固体碳源小球的制备条件探索

[0053] 为获得制备固体碳源小球的最佳配方,以下先通过正交实验确定不同配方下固体碳源小球的碳源释放效果:

[0054] 在制备固体碳源小球的过程中,在制备固体碳源小球的过程中,包括聚乙烯醇(PVA)浓度A、海藻酸钠浓度B、预处理后的谷壳质量C、温度D、pH值E对碳源释放效果此处进行影响因素水平正交实验。五因素四水平共16组实验。

[0055] 表1单因素值

[0056]

因素	PVA (g)	海藻酸钠 (g)	预处理后的谷壳 (g)	温度 (°C)	pH
水平 1	3	0.5	1	15	6.5
水平 2	4	1	2	20	7
水平 3	5	1.5	3	25	7.5
水平 4	6	2	4	30	8

[0057] 固体碳源小球的具体制备过程如下,相关参数如表1所示:

[0058] 首先分别将16组实验中聚乙烯醇、海藻酸钠按照对应数值加入100g蒸馏水中,调节pH值到中性后加热至沸腾状态并连续搅拌直至该混合液变得均匀。然后将其在室温下放置24h,以便冷却和消除溶解过程中生成的气泡。将上述混合液进行分装、灭菌、冷却后,将相应含量的谷壳加入混合液中反复搅拌均匀后,得到聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液。用对应规格的注射器将所得聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液挤压到质量分数为4%的CaCl<sub>2</sub>溶液中,交联反应2h,形成直径约为5mm的小球,即为固体碳源小球。该固体碳源小球呈5mm透明球体,球体混有谷壳碎片,具有弹性不易破碎。将这些固体碳源小球用无菌水清洗后,在4℃下放置24h。

[0059] 固体碳源小球碳源释放量的测定:将制备好的16组固体碳源小球分别放入500ml的锥形瓶中,调节到表1对应的pH值,在恒温水浴锅内调节到对应温度,加入500ml蒸馏水,分别在1h、3h、5h、24h、48h、72h、96h取样测定水中的COD、亚硝酸盐和硝酸盐的含量,每取一次样换一次蒸馏水。

[0060] 表2固体碳源小球碳源释放实验结果表

[0061]

编号	因子					考察指标			实验现象
	PVA (g)	海藻酸钠 (g)	预处理后的谷壳(g)	温度 (°C)	pH	COD 释放量 mg/(L*h)	NO <sub>2</sub> -N 总量 (μg/L)	NO <sub>3</sub> -N 总量 (μg/L)	
1	3	0.5	1	15	6.5	0.39	5.3	0	小球成形不好,易破碎,有掺杂悬浮
2	3	1	2	20	7	0.45	1.2	0	小球成形不好,易破碎,有掺杂悬浮
3	3	1.5	3	25	7.5	0.5	4.6	0	小球成形不好,易破碎,有掺杂悬浮
4	3	2	4	30	8	0.55	1.2	0	小球成形不好,易破碎,有掺杂悬浮
5	4	0.5	2	25	8	0.49	2.4	0	小球成形不好,易破碎,有掺杂悬浮
6	4	1	1	30	7.5	0.43	4	0	小球成形不好,易破碎,有掺杂悬浮
7	4	1.5	4	15	7	0.51	3.3	0	小球成形不好,易破碎,有掺杂悬浮
8	4	2	3	20	6.5	0.48	1.2	0	小球成形不好,易破碎,有掺杂悬浮

[0062]	9	5	0.5	3	30	7	0.52	1.2	0	小球成形较好, 球体沉于瓶底
	10	5	1	4	25	6.5	0.66	3.4	0	小球成形较好, 球体沉于瓶底
	11	5	1.5	1	20	8	0.45	0	0	小球成形较好, 球体沉于瓶底
	12	5	2	2	15	7.5	0.47	2.6	0	小球成形较好, 球体沉于瓶底
	13	6	0.5	4	20	7.5	0.7	2.4	0	小球成形较好, 球体沉于瓶底
	14	6	1	3	15	8	0.71	3.5	0	小球成形较好, 球体沉于瓶底
	15	6	1.5	2	30	6.5	0.58	1.2	0	小球成形较好, 球体沉于瓶底
	16	6	2	1	25	7	0.51	0	0	小球成形较好, 球体沉于瓶底

[0063] 通过以上表2实验结果显示, 经过碱处理后的谷壳在固体碳源小球内能过稳定的释放碳源, 各组实验中亚硝酸氮的释放量极低, 硝酸氮的释放量基本为0, 通过正交实验得出, 固体碳源小球中碳源释放量最高的实验组为第14组, 即当聚乙烯醇为6g, 海藻酸钠为1g, 谷壳为3g, 温度为15℃, pH值为8时, 如图1所示, 得到最大的碳源稳定释放时平均速率0.71mg/(L\*h) (由常规计算得到)。由此可见, 固体碳源小球能够稳定向溶液中释放碳源, 且引入的亚硝酸氮和硝酸氮对实验的影响基本忽略不计。

[0064] (3) 固定化菌联合多组分固体碳源小球的制备

[0065] 在以上的碳源释放实验中, 探索了聚乙烯醇、海藻酸钠、预处理后的谷壳和水可用于制备固体碳源小球的比例范围以及最佳配比, 以下结合该最佳配比来制备固定化菌联合多组分固体碳源小球, 其中谷壳的预处理和聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液的制备过程同上。

[0066] 实验试剂: 谷壳、海藻酸钠、聚乙烯醇、磷酸缓冲液

[0067] 反硝化细菌种类: 荧光假单胞菌, 购买自中国工业微生物菌种保藏管理中心, 保藏号为21093。

[0068] (3.1) 多组分混合液的制备: 将氯化锰、钼酸钠和生长因子加入上述步骤(2) 固体碳源小球碳源释放量实验中碳源释放最佳实验组的聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液中, 生长因子为叶酸和D-泛酸, 经搅拌后, 得到多组分混合液; 多组分混合液中氯化锰的浓度为0.1mg/L, 钼酸钠的浓度为0.1mg/L, 叶酸的浓度为0.2mg/L, D-泛酸的浓度为0.1mg/L。

[0069] (3.2) 菌悬液的制备: 首先选取荧光假单胞菌作为反硝化细菌, 将培养好的荧光假单胞菌的菌种培养液用离心机以4500r/min离心15min, 取离心沉淀悬浊液用磷酸缓冲溶液



清洗,然后用生理盐水清洗3遍,离心后得到沉淀物菌体。取适量菌体加蒸馏水配制成菌悬液,例如,可取约1/3沉淀物菌体加入50mL蒸馏水中。

[0070] (3.3) 将菌悬液(可取20mL)加入到上述步骤(3.1)的多组分混合液中反复搅拌均匀后,用对应规格的注射器将其挤压到质量分数为4%的CaCl<sub>2</sub>溶液中,交联反应2h,形成直径约为5mm的小球,即为固定化菌联合多组分固体碳源小球。该固定化菌联合多组分固体碳源小球呈5mm透明球体,淡黄色,球体混有谷壳碎片,具有弹性不易破碎。

[0071] 为考察本发明的固定化菌联合多组分固体碳源小球对低碳氮比污水的反硝化过程中脱氮效果的影响,进行了以下效果实验。

[0072] 将上述本实施例制备的配比最佳的固定化菌联合多组分固体碳源小球与未添加微量元素和生长因子的固定化反硝化细菌的固体碳源小球分别在不同的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度(50mg/L、100mg/L、150mg/L)、不同的温度(10℃、20℃、30℃、40℃)以及不同的pH值(6.5、7、7.5、8)条件下处理低碳氮比污水的效果进行对比。结果显示,控制碳氮比为3,如图2和图3所示,固定化菌联合多组分固体碳源小球对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的去除率随着NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度的升高而升高,而未添加微量元素和生长因子的固定化反硝化细菌的固体碳源小球只在NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度为100mg/L时表现出了较好的性能。总体来说,在不同的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度、不同的温度、不同的pH值的条件下,固定化菌联合多组分固体碳源小球性能优于未添加微量元素和生长因子的固定化反硝化细菌的固体碳源小球,本发明的小球对硝酸氮的去除率比未添加微量元素和生长因子的高出5个百分点左右。在最佳条件下,即NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N浓度为150mg/L,温度为30℃,pH值为7.5时,本发明的固定化菌联合多组分固体碳源小球的硝酸氮去除率可高达97%以上,并且,正是因为本发明加入了微量组分,使反硝化菌可以长期(6个月以上)维持高活性,因此也能长期保持97%以上的去除率,而未加微量组分的小球虽然可以达到96%左右的高去除率,但维持时间较短(约1.5至3月左右),去除率会较快下降。

[0073] 在本实施例的步骤(3.1)中,将氯化锰和生长因子加入步骤(2)固体碳源小球碳源释放量实验中碳源释放最佳实验组的聚乙烯醇-海藻酸钠-谷壳混合液中,最终制得的固定化菌联合多组分固体碳源小球对NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N的去除率和活性也优于未添加微量元素和生长因子的固定化反硝化细菌的固体碳源小球。

[0074] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制。虽然本发明已以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限定本发明。任何熟悉本领域的技术人员,在不脱离本发明的精神实质和技术方案的情况下,都可利用上述揭示的方法和技术内容对本发明技术方案做出许多可能的变动和修饰,或修改为等同变化的等效实施例。因此,凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同替换、等效变化及修饰,均仍属于本发明技术方案保护的范围内。

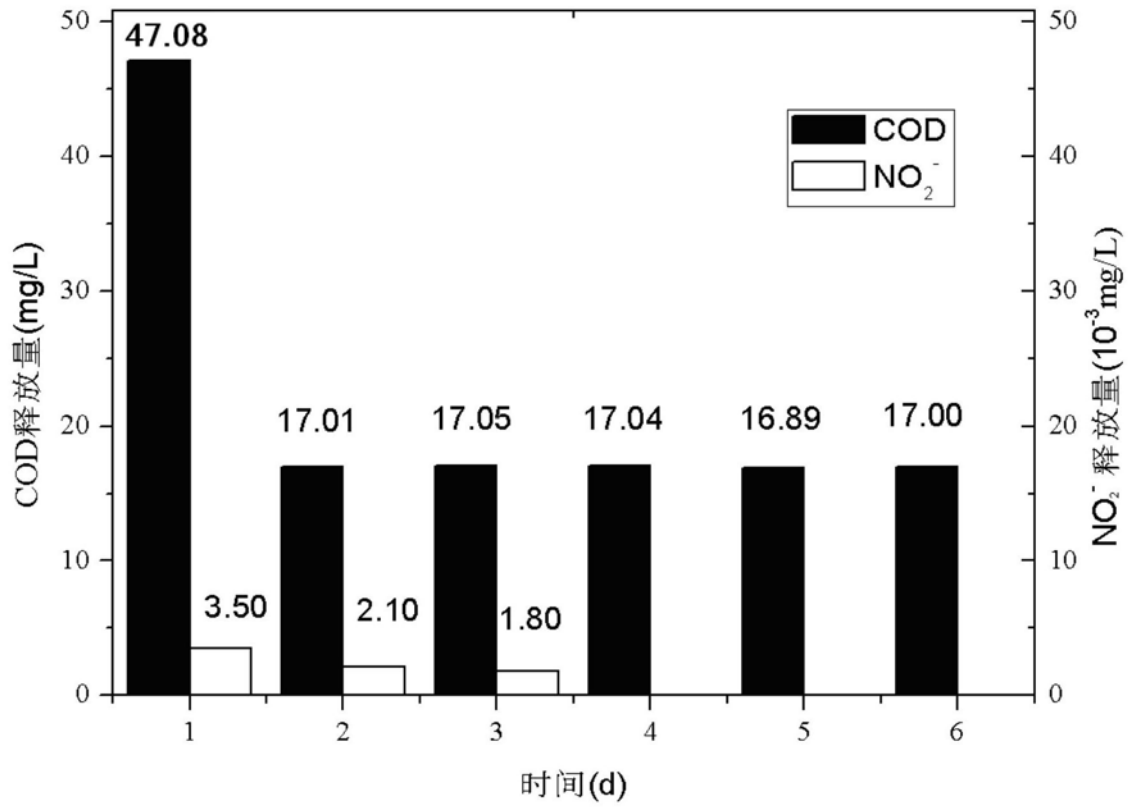


图1

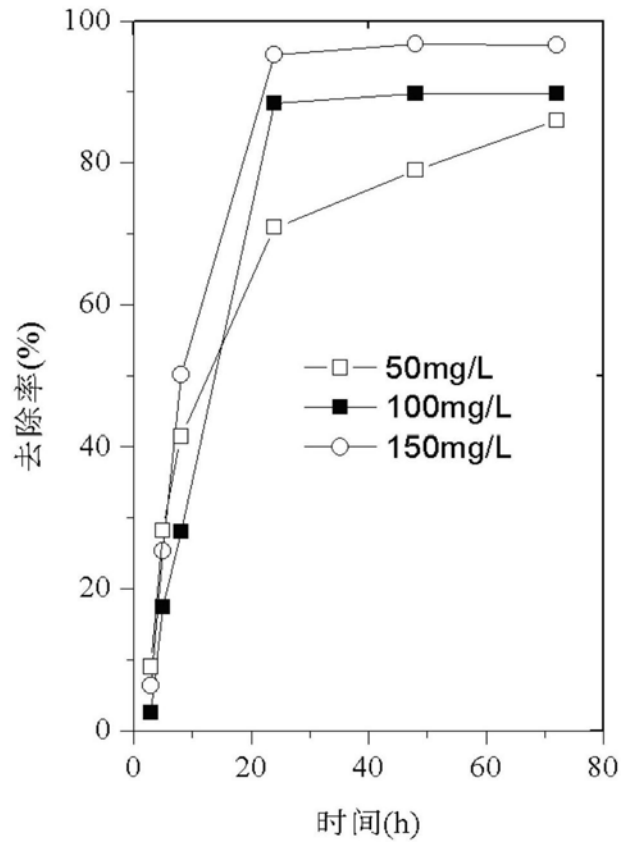


图2

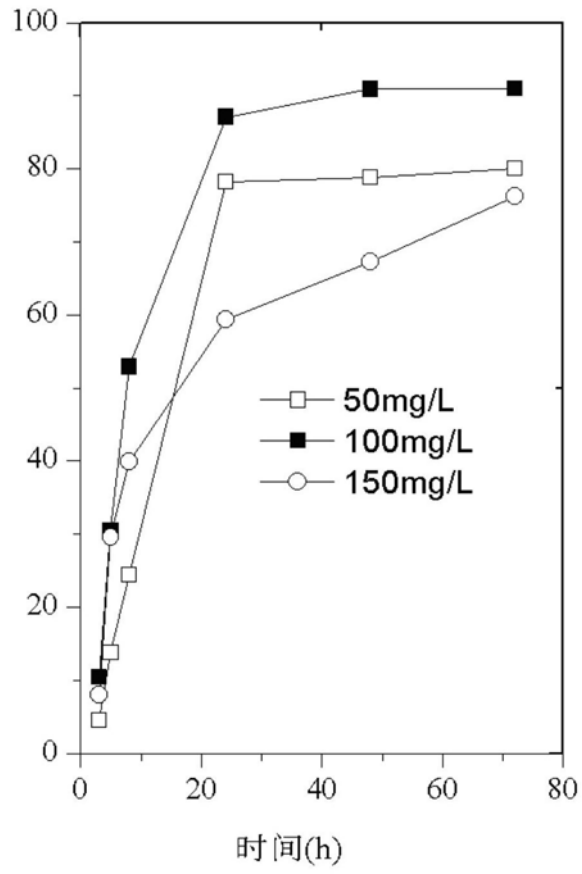


图3