

厌氧序批式生物膜反应器处理高磷废水的试验研究

杨凤霞^{1,2}, 张朝升¹, 荣宏伟¹, 曹勇锋¹, 邱宏俊³

(1. 广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006; 2. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400044; 3. 中国市政工程中南设计研究总院有限公司, 湖北 武汉 430010)

摘要: 以厌氧序批式生物膜反应器(ASBBR)为研究对象,通过对反应器中TP、COD去除情况以及磷化氢和甲烷产量等的长期监测,确定体系达到稳定的除磷和产气效果,并进一步研究了系统稳定运行后典型周期内TP、COD、磷化氢、甲烷、碱性磷酸酶和脱氢酶的变化规律及相关关系。结果表明,ASBBR启动成功后,TP去除率维持在30%左右,COD去除率稳定在95%以上;启动初期产气水平低下,第30天气态磷化氢产量仅为175.00 pg,之后产气能力逐步提高,启动成功后,平均总产气量达到2 022.50 mL/d,平均产甲烷量为1 095.29 mL/d,气态磷化氢产量达到2 212.65 pg/d;根据典型周期内的监测数据,结合态磷化氢产量和碱性磷酸酶呈显著正相关性($R^2=0.908$, $P<0.01$),甲烷产量与脱氢酶呈显著正相关性($R^2=0.847$, $P<0.01$)。

关键词: 厌氧序批式生物膜反应器; 除磷; 磷化氢; 碱性磷酸酶; 脱氢酶

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)23-0017-05

Treatment of High Concentration Phosphorus Wastewater by Anaerobic Sequencing Batch Biofilm Reactor

YANG Feng-xia^{1,2}, ZHANG Chao-sheng¹, RONG Hong-wei¹, CAO Yong-feng¹,
QIU Hong-jun³

(1. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 3. Central and Southern China Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Wuhan 430010, China)

Abstract: Taking an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (ASBBR) as the research object, stable phosphorus removal and gas production were achieved in ASBBR through long-term monitoring of the TP and COD removal effect, phosphine production and methane production. The changes and correlations of TP, COD, phosphine, methane, alkaline phosphatase and dehydrogenase in a typical cycle of the system were further studied after stable operation. The removal rates of TP and COD maintained 30% and above 95% respectively after start-up of the ASBBR. The gas production was low during the initial stage of start-up, and the gaseous phosphine production was only 175.00 pg on the 30th day. Then, the gas production capacity gradually increased, and the production of total gas, methane and gaseous phosphine reached 2 022.50 mL/d, 1 095.29 mL/d and 2 212.65 pg/d after successful start-

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21477027); 广东省科技计划项目(2014A020216048); 广州大学基础创新项目(2017GDJC-M40)

通信作者: 张朝升 E-mail: gdzcs@126.com

up. According to the data monitored in a typical cycle, the matrix-bound phosphine production was significantly positively correlated with alkaline phosphatase ($R^2 = 0.908$, $P < 0.01$), and the methane production was significantly positively correlated with dehydrogenase ($R^2 = 0.847$, $P < 0.01$).

Key words: ASBBR; phosphorus removal; phosphine; alkaline phosphatase; dehydrogenase

20 世纪中叶,国内外很多学者在动物排泄物^[1]、金属腐蚀^[2]、湿地土壤^[3-4]等均发现有一定的磷损失,通过试验分析发现可能是磷的生物还原转化成磷化氢,自此磷化氢在磷的生物地球化学循环中的作用逐渐引起研究者的关注,磷化氢的发现为磷的去除提供了新思路。

自发现产磷化氢现象以来,国内大多数学者的研究都以厌氧序批式反应器(ASBR)^[5-8]作为主体。ASBR 是一种基于序批式活性污泥法(SBR)的厌氧工艺,相比升流式厌氧污泥床反应器(UASB),其结构简单、操作灵活、投资小。而厌氧序批式生物膜反应器(ASBBR)同时具备间歇式、生物膜的属性,能为微生物提供相对更稳定的生存环境,不易出现污泥膨胀,微生物种群更丰富、世代时间更长。目前暂无采用 ASBBR 研究磷还原现象的文献报道,为此,笔者采用 ASBBR 处理模拟高磷废水,考察了负荷、甲烷气体、生物酶等因素对磷酸盐生物还原产生磷化氢的影响,旨在为开发除磷新工艺提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验装置及运行方法

试验装置如图 1 所示。

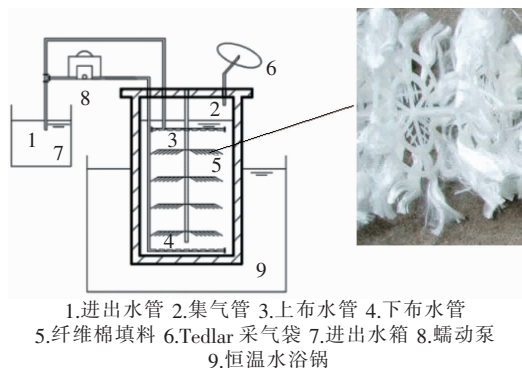


图1 ASBBR 试验装置

Fig.1 Schematic diagram of ASBBR

试验在有效容积为 2.5 L、内置纤维棉填料(挂膜密度达到 60%)的圆柱形有机玻璃罐体中密封厌氧进行,在氧化还原电位(ORP) ≤ -300 mV 条件下,置于 (35 ± 1) °C 恒温水浴锅中避光培养。接种

污泥来自广州市沥滘污水处理厂辐流式二沉池污泥、浓缩池污泥(预闷曝 2 d、静置 3 d)和广州市番禺区小谷围岛广州大学城某河涌厌氧底泥(2 mm 过筛、静置 5 d)。

采用厌氧序批式运行模式,运行周期为 12 h,流程设置为:进水(0.5 h)→反应(9.0 h)→沉淀(0.5 h)→出水(0.5 h)→闲置(1.5 h)。采用水力外循环搅拌,将混合液从反应器底部布水管抽入,经过外部的乳胶管连接蠕动泵后,从反应器上布水管流出。

1.2 试验用水

试验采用人工配制培养液模拟高磷废水,以葡萄糖为碳源、磷酸氢二钾(K_2HPO_4)为磷源、蛋白胨为氮源,并投加适量的微量元素。根据驯化条件逐步提升营养液浓度。

1.3 分析项目和方法

所有试剂均采用超纯水配制,化学药品皆为天津大茂制药公司的分析纯或优级纯药品,气体样品均采购于佛山梅塞尔气体公司。

TP:过硫酸钾-钼锑抗分光光度法;COD:重铬酸钾法;ORP、pH 值:HACH HQ40d 便携式分析仪;污泥含水率:METTLER HE53 水分测定仪;气态磷化氢(PH_3):二次冷阱富集-气相色谱(GC/NPD)法^[9]检测浓度,换算成质量,以 pg 计;结合态磷化氢(MBP):取湿泥 1.0 g 左右,采用 5 mL 稀硫酸(0.5 mol/L)于 105 °C 水浴加热消解 5 min,用高纯氮气置换释放的气体再经气相色谱分析^[10];甲烷:采用气相色谱(TCD)法检测体积分数,以 mL 计。

碱性磷酸酶(ALP):改良后的磷酸苯二钠比色法^[6]。脱氢酶(TF):TTC-ETS 活性分析法,取 3.0 mL 活性污泥于 15 mL 离心管中,4 000 r/min 离心 5 min 后弃上清液,加入 3 mL Tris-HCl 缓冲液(pH 值=8.4)、1 mL 0.36%的 Na_2SO_3 溶液,摇匀,置于 37 °C 恒温水浴振荡器中培养 30 min。再加 2 mL 37%的甲醛终止酶促反应,经 4 000 r/min 离心 5 min 后弃上清液,加 10 mL 甲醇搅拌均匀后在 37 °C 恒温振荡萃取 30 min,经 4 000 r/min 离心 5 min,采

用紫外分光光度计在 485 nm 波长处测定上清液吸光度。脱氢酶的计算公式如下:

$$U_T = \frac{D_{485} V}{K_l W t} \quad (1)$$

式中: U_T 为脱氢酶活性, $\text{mg}/(\text{gTSS} \cdot \text{h})$; D_{485} 为 485 nm 波长处的上清液吸光度; V 为萃取剂体积, 即 10 mL; K_l 为标准曲线斜率; W 为污泥干质量, g; t 为培养时间, 即 0.5 h。

2 结果与讨论

2.1 启动阶段上清液中TP 的去除情况

ASBBR 启动阶段上清液中 TP 的去除情况见图 2。ASBBR 在启动初期并未出现 ASBR 启动时的厌氧释磷现象, 且在接种后第 1 个周期系统对 TP 的去除量高达 37.86 mg/L、TP 去除率达到 97% 以上, 即系统投加的总磷几乎全部被去除, 推测这是因为纤维棉组合填料的截留作用^[11-12]。而后, 随着系统的驯化挂膜, TP 去除率逐渐降低, 在第 9 天 TP 去除率仅为 22% 左右。这是因为随着启动时间的推移, 填料对污染物的截留量逐渐饱和, 截留能力减弱, 所以表现为系统的 TP 去除效果逐渐变差。之后随着污泥驯化和生物膜逐渐成型并慢慢趋于稳定, 系统的除磷效率有所提升。但是在第 16、40 天分别出现了 5.93% 和 6.40% 的极低 TP 去除率, 说明系统的除磷效能尚未稳定, 仍未启动成功。考虑到生物膜成型所需的时间, 持续驯化启动系统, 并连续监测 TP 去除效果。在 45~88 d 期间, TP 去除率波动幅度较大; 90 d 之后, 系统对 TP 的去除率逐渐趋于稳定, 最终维持在 30% 左右。

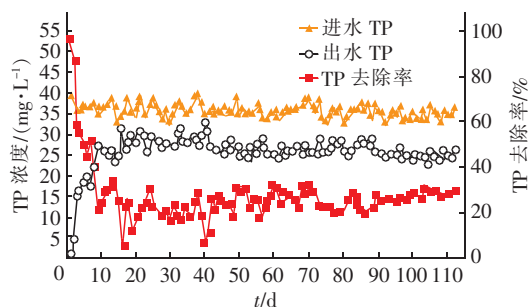


图 2 ASBBR 启动阶段的 TP 去除情况

Fig. 2 Removal of TP in the start-up stage of ASBBR

2.2 启动阶段COD 去除情况

ASBBR 启动阶段的 COD 去除情况见图 3。在前 26 d, COD 去除率平均值为 74.41%, 在第 12 天出现最低值 61.58%, 这可能是由于附着于填料上

的微生物很少, 较多的泥水混合液会通过反应器外部的蠕动泵和乳胶管进行循环, 反应条件与预设培养条件有差别, 因此初期系统中的微生物活性恢复情况较差, 恢复时间较长。培养 27 d 后, COD 降解能力逐渐得到改善, 去除率达到了 80.95%。最终经过 70 d 的驯化培养, COD 去除率基本维持在 95% 以上, 表明挂膜过程中, 填料表面的生物量越来越多, 随着微生物的生长, 碳源消耗越来越大, 生物膜已基本成熟^[11]。

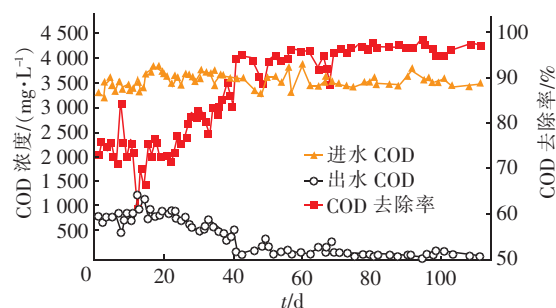


图 3 ASBBR 启动阶段的 COD 去除情况

Fig. 3 Removal of COD in the start-up stage of ASBBR

2.3 启动阶段的产气情况

由于本试验主要针对系统内微生物对碳、磷的代谢特征进行研究, 因此主要分析磷化氢及甲烷的产出水平, 如图 4 所示。

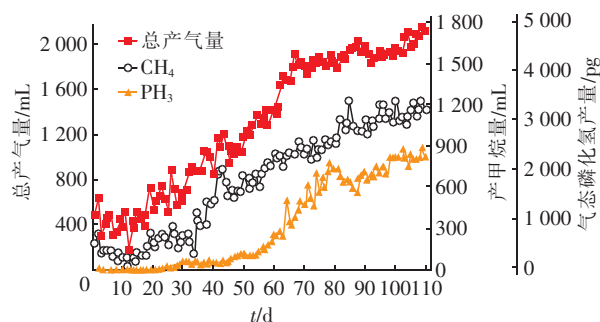


图 4 ASBBR 启动阶段的产气情况

Fig. 4 Gas production in the start-up stage of ASBBR

系统启动初期总产气量在 400 mL 左右, 甲烷产量先缓慢下降后缓慢上升, 气态磷化氢产出水平很低, 直至第 30 天产量仅为 175.00 pg。30 d 后系统的总产气量、甲烷产量和气态磷化氢产量整体均呈上升趋势。分析认为, 在前 30 d, 系统仍处于挂膜驯化期, 大量 TP 被组合填料截留但并未被转化去除, 而后生物膜逐渐成熟, 微生物在载体上富集, 从而表现为系统内气态磷化氢和甲烷产量逐步上升。另外发现, 系统在 65~88 d 时气态磷化氢产量时而上升

时而下降,认为这是由于磷化氢气体的产生对系统内的微生物有毒害抑制作用,遂呈现波动趋势。随着系统的驯化启动,微生物经过优胜劣汰的自然选择,逐步适应了反应器环境,最终启动成功后,平均总产气量约为 2 022.50 mL/d,平均产甲烷量为 1 095.29 mL/d(占比为 52.15%),气态磷化氢产量达到了 2 212.65 pg/d。

2.4 稳定阶段典型周期内的除磷特性

稳定运行后,ASBBR 典型周期内各指标的变化情况如图 5 所示。

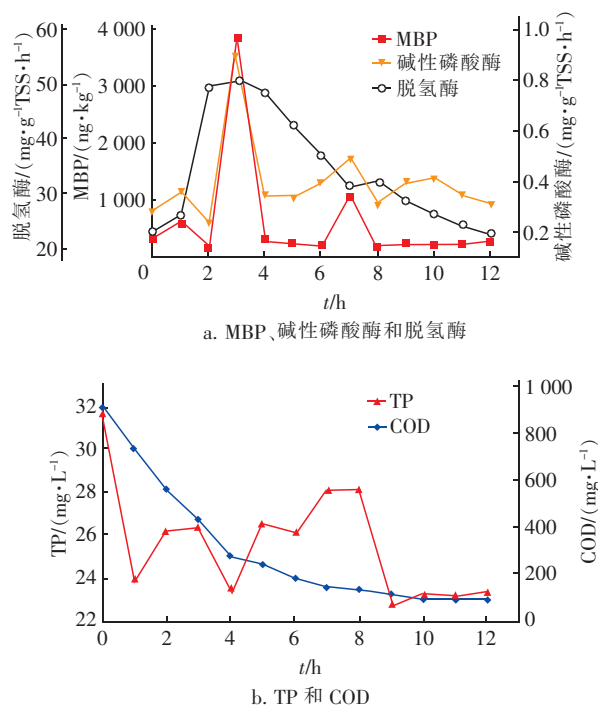


图 5 ASBBR 典型周期内相关指标变化情况

Fig. 5 Change of relative indicators in a typical cycle of ASBBR

由图 5 可以看出,TP 在第 1 小时即迅速下降至 23.95 mg/L,此后 8 h 内在 23.45 ~ 28.2 mg/L 之间波动,在第 9 小时发生第 2 次陡降,从 28.2 mg/L 降至 22.8 mg/L,而后基本趋于稳定,最终去除率为 33.43%。液相中的磷在第 1 小时内即产生较大的去除量,但由于此时磷仍然以磷酸盐的形式附着于膜表面,实质上并未得到有效转化,微生物对其利用需要一定时间,因此在第 2 ~ 9 小时内出现磷酸盐重新释放进入水体的现象,表现为 TP 浓度升高,而后磷酸盐还原反应增强,继而表现为 TP 浓度下降并趋于稳定。COD 去除速度先快后慢,至第 10 小时 COD 已下降到 98 mg/L 左右,去除率达到了

96.93%。MBP 及生物酶活性的变化趋势均先升后降,其中,MBP 在前 3 h 由 353.76 ng/kg 上升至最大值 3 850.03 ng/kg,而后迅速下降到较低值 186.15 ng/kg,在第 7 小时上升到第 2 个峰值即 1 083.18 ng/kg,最终稳定在 270.3 ng/kg 左右。经 SPSS 相关性分析得知,碱性磷酸酶与 MBP 含量呈显著线性正相关, $R^2 = 0.908 (P < 0.01)$ 。

ASBBR 典型周期内的产气情况如图 6 所示。在第 2 小时和第 6 小时,磷化氢产量出现突跃,分别高达 672.420 pg。结合图 5 和图 6,经 SPSS 相关性分析,气态磷化氢产量与碱性磷酸酶及脱氢酶均无明显的相关性;甲烷产量与脱氢酶呈显著正相关性, $R^2 = 0.847 (P < 0.01)$,与碱性磷酸酶无相关性。考虑到磷化氢气态和结合态的相互转化,推测气态磷化氢和碱性磷酸酶有间接相关性。

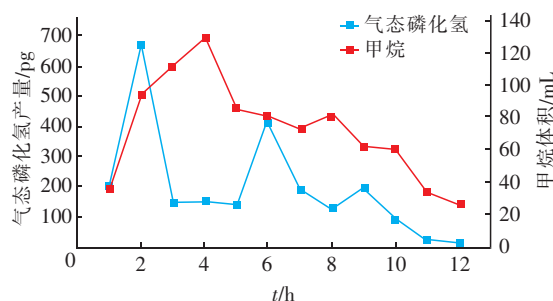


图 6 ASBBR 典型周期中产气情况

Fig. 6 Gas production in a typical cycle of ASBBR

由于组合填料的填充密度大,营养物质进入到体系后,很大程度地被生物膜截留,从而表现为脱氢酶活性对甲烷化进程影响明显,缘于其对有机物中的氢原子具有活化作用,可为反应提供巨大的还原力。由图 5 可知,脱氢酶活性达到顶峰时,MBP 达到最大值,但两者并未见良好的线性相关,这证明在厌氧生物膜体系内,脱氢酶活性提高主要促进的是产甲烷菌作用,但其所提供的强还原力促进了高能电子被磷酸盐还原菌利用,从而表现为脱氢酶活性越高则磷酸盐还原效果就越好。由此证明,产甲烷菌与磷酸盐还原菌在一定程度上存在竞争关系。

3 结论

① ASBBR 在启动阶段的前 1 ~ 2 d,由于纤维填料的截留作用几乎实现了 TP 的完全去除,随后出水 TP 浓度大幅波动,启动成功后 TP 去除率稳定在 30% 左右,COD 去除率稳定在 95% 以上。

② ASBBR 启动初期(前 30 d 内)产气水平低

下,气态磷化氢最大产量仅为 175.00 pg,之后产气能力逐步提高,启动成功后,平均总产气量为 2 022.50 mL/d,平均产甲烷量为 1 095.29 mL/d,气态磷化氢产量达到 2 212.65 pg/d。

③ ASBBR 稳定运行后的典型周期内,结合态磷化氢产量和碱性磷酸酶呈显著正相关性($R^2 = 0.908, P < 0.01$),考虑到磷化氢气态和结合态的相互转化,推测气态磷化氢和碱性磷酸酶有间接相关性;甲烷产量与脱氢酶呈显著正相关($R^2 = 0.847, P < 0.01$);虽然脱氢酶和气态磷化氢产量无明显相关性,但脱氢酶促进产甲烷菌作用的同时也促进了高能电子被磷酸盐还原菌利用,证明产甲烷菌与磷酸盐还原菌之间存在竞争关系。

参考文献:

- [1] Tsubota G. Phosphate reduction in the paddy field I [J]. Soil Sci Plant Nutr, 1959, 5(1): 10 - 15.
- [2] Iverson W P. Corrosion of iron and formation of iron phosphide by *Desulfovibrio desulfuricans* [J]. Nature, 1968, 217(5135): 1265 - 1267.
- [3] Eismann F, Glindemann D, Bergmann A, et al. Soils as source and sink of phosphine [J]. Chemosphere, 1997, 35(3): 523 - 533.
- [4] Devai I, Delaune R D. Evidence for phosphine production and emission from Louisiana and Florida marsh soils [J]. Organic Geochemistry, 1995, 23(3): 277 - 279.
- [5] Cao J, Zhang C, Rong H, et al. Study on effects of electron donors on phosphine production from anaerobic activated sludge [J]. Water, 2017, 9(8): 563.
- [6] 杨凤霞, 张朝升, 韦伟, 等. ASBR 系统中磷化氢浓度与碱性磷酸酶活性的关系 [J]. 中国给水排水, 2018, 34(13): 98 - 103.
Yang Fengxia, Zhang Chaosheng, Wei Wei, et al. Relationship between phosphine concentration and alkaline phosphatase activity in ASBR system [J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(13): 98 - 103 (in Chinese).
- [7] 王瑾丰, 牛晓君, 马金玲, 等. 厌氧条件下微生物将磷还原为磷化氢 [J]. 微生物学通报, 2015, 42(1): 34 - 41.
Wang Jinfeng, Niu Xiaojun, Ma Jinling, et al. Conversion of phosphorus to phosphine by microbial deoxidization under anaerobic conditions [J]. Microbiology China, 2015, 42(1): 34 - 41 (in Chinese).
- [8] 万金保, 邓觅, 何华燕, 等. 猪场废水中磷化氢释放的影响因素研究 [J]. 中国给水排水, 2013, 29(23): 117 - 120.
Wan Jinbao, Deng Mi, He Huayan, et al. Factors influencing release of phosphine in piggery wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(23): 117 - 120 (in Chinese).
- [9] Hou L, Liu M, Ding P, et al. Influences of sediment desiccation on phosphorus transformations in an intertidal marsh: formation and release of phosphine [J]. Chemosphere, 2011, 83(7): 917 - 924.
- [10] Hong Y, Geng J, Qiao S, et al. Distribution of phosphine in the offshore area of the Southwest Yellow Sea, East Asia [J]. Marine Chemistry, 2010, 118(1/2): 67 - 74.
- [11] 郭意, 熊峰, 张洪, 等. 填料型 A²/O 工艺污水处理及反硝化除磷效能 [J]. 环境科学学报, 2016, 36(6): 2020 - 2026.
Guo Yi, Xiong Feng, Zhang Hong, et al. Fiber carrier A²/O process treating domestic wastewater and denitrifying phosphorus removal efficiency [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(6): 2020 - 2026 (in Chinese).
- [12] 付昆明, 周厚田, 左早荣, 等. 水力停留时间对海绵填料 CANON 反应器性能的影响 [J]. 中国给水排水, 2016, 32(7): 1 - 5.
Fu Kunming, Zhou Houtian, Zuo Zaorong, et al. Effect of hydraulic retention time on performance of CANON reactor with sponge as carrier [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(7): 1 - 5 (in Chinese).



作者简介: 杨凤霞(1994 -), 女, 安徽庐江人, 硕士研究生, 主要从事污水处理技术研究。

E-mail: 1127742771@qq.com

收稿日期: 2019 - 04 - 05