

序批式气升内循环藻类生物膜反应器脱氮除磷特性

吴 静^{1,2}, 李 平^{1,2}, 徐 锰³, 赵坤荣⁴, 冯 涛^{1,2}, 朱 斌^{1,2},
吴锦华^{1,2}

(1. 华南理工大学环境与能源学院 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广东 广州 510006; 2. 华南理工大学环境与能源学院 污染控制与生态修复广东省普通高等学校重点实验室, 广东 广州 510006; 3. 博天环境集团股份有限公司, 北京 100082; 4. 环境保护部 华南环境科学研究所, 广东 广州 510655)

摘要: 采用新型序批式气升内循环生物膜反应器(BSBAR) 对混合营养型小球藻进行挂膜培养以去除黑臭水体中的氮、磷污染物。经过7 d 的培养, BSBAR 中附着生物量比悬浮序批式气升内循环藻类反应器(SBAR) 高37.5%, 悬浮生物量一直维持在12 mg/L 以下, 降低了藻流失量, 有利于收获藻类。BSBAR 的藻类产率达到0.096 g/(L·d), 是SBAR 的1.30倍。并且 BSBAR 中的附着微生物具有更高的胞外多糖含量和脱氢酶活性, 反应器的稳定性和污染物去除速率明显增强。当进水NH₄⁺-N 和PO₄³⁻-P 浓度分别为17 和8 mg/L、HRT 为4 d 时, BSBAR 出水NH₄⁺-N 和PO₄³⁻-P 浓度可分别降至1.64 和0.19 mg/L, 去除率分别为90.4% 和97.6%, 达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) V类水标准。因此, 利用序批式气升内循环混合营养型藻类生物膜反应器处理黑臭水体, 不仅可以提高藻类产率, 净化水质, 还能解决藻类收获难题。

关键词: 序批式气升环流反应器; 混合营养型藻类生物膜; 黑臭水体; 氮、磷去除; 藻类生物量

中图分类号: TU992 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2019)01-0014-06

Nitrogen and Phosphorus Removal from Black Odorous Water by Mixotrophic Algal Biofilm in Sequencing Batch Air-lift Reactor

WU Jing^{1,2}, LI Ping^{1,2}, XU Meng³, ZHAO Kun-rong⁴, FENG Tao^{1,2},
ZHU Bin^{1,2}, WU Jin-hua^{1,2}

(1. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters <Ministry of Education>, School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecological Restoration of Guangdong Higher Education Institutes, School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 3. Poten Environment Group Co. Ltd., Beijing 100082, China; 4. South China Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China)

Abstract: A novel biofilm sequencing batch air-lift reactor (BSBAR) was used for attached

基金项目: 广东省科技发展专项资金资助项目(2017B020247025)

通信作者: 李平 E-mail: pli@scut.edu.cn

mixotrophic microalgae culture to remove nitrogen and phosphorus from black odorous water. After 7 days of culture, the concentration of attached biomass in BSBAR was 37.5% higher than that in suspended sequencing batch air-lift reactor (SBAR). The suspended biomass concentration was maintained under 12 mg/L, which could reduce the loss of algae and was beneficial to algal harvest. The algal yields of BSBAR reached 0.096 g/(L·d), which was 1.30 times that in SBAR. And the attached biomass in BSBAR had a higher concentration of extracellular polysaccharide and dehydrogenase activity, the stability of the reactor and the removal rates of pollutants were obviously enhanced. When the influent $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ concentrations were 17 mg/L and 8 mg/L respectively, and HRT was 4 d, the $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ concentrations of effluent were reduced to 1.64 mg/L and 0.19 mg/L respectively by BSBAR, the removal rates reached 90.4% and 97.6%, respectively. It was in accordance with class V criteria in *Environmental Quality Standard for Surface Water* (GB 3838 – 2002). Thus, the treatment of black odorous water by mixotrophic algal biofilm in SBAR can not only improve algal yield, purify water quality, but also solve the problem of algal harvest.

Key words: sequencing batch air-lift reactor; mixotrophic algal biofilm; black odorous water; nitrogen and phosphorus removal; algal biomass

传统的生物法如活性污泥法以及在此基础上开发的新工艺对 COD 的去除率虽然能达 90% 以上,但脱氮除磷效率普遍较低^[1]。微藻具有生长速率快、经济价值高以及对氮、磷污染物去除效果好等优点,在富营养化水体治理方面受到广泛关注^[2]。研究结果表明,广泛用于污水处理的小球藻不仅能利用 CO_2 进行光合自养作用,还能同时吸收有机碳源、无机碳源和光能进行混合营养生长^[3]。与光能自养型小球藻相比,混合营养型微藻具有更高的污染物去除速率和更大的生物量产率,在氮、磷等污染物去除方面已有一定报道^[4-5]。目前,研究者们多采用悬浮混合营养型藻类培养体系处理污水,存在出水悬浮物浓度高、藻类生物量难以收获等问题^[6]。

典型的藻类生物膜系统有水力藻类床、生物转盘、管状和平板式藻类生物膜光反应器等,但普遍存在生物量不稳定、传质效率低等问题^[7],如何研制出能工程化应用的高效生物反应器一直是近年来的研究热点。柱状气升内循环光生物反应器不仅具有占地面积小、藻类的光能利用率高和传质效率高的优点,还能防止污水中溶解氧过饱和问题,提高反应器对污染物的去除效率^[8]。目前国内已有较多利用气升式反应器培养悬浮微藻进行污水处理和资源化利用的研究,Tan^[9] 和 Yuan^[8] 等人的研究结果表明,悬浮气升生物反应器对污水中氮、磷的去除率可达 80% 以上,并能获得高生物量微藻,但关于柱状气升内循环藻类生物膜反应器的研究鲜有报道。

笔者针对传统的藻类污水处理技术存在生物量低、藻类难收获和污染物去除速率低等问题,采用新型序批式气升环流混合营养型藻类光生物膜反应器去除黑臭水体中的氮、磷污染物,并研究藻类的生长特性,以期为黑臭水体治理提供新的解决方案。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验采用两个有效体积均为 6 L 的自制气升式内循环反应器(SBAR 和 BSBAR)。BSBAR 反应器由有机玻璃制成,高为 90 cm,内径为 9 cm,内设高为 80 cm、直径为 6 cm 的导流筒,距离反应器底部 2 cm,载体置于内筒内,反应器外壁均匀缠绕一定长度的 LED 灯带作为光源,反应器结构如图 1 所示。SBAR 除无载体外,各参数与 BSBAR 一致。

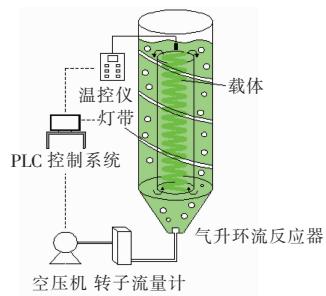


图 1 BSBAR 装置

Fig. 1 Schematic diagram of BSBAR

1.2 藻种及载体

试验藻种采用蛋白核小球藻 (*Chlorella*

phyrenoidosa, FACHB-484), 由中国科学院武汉水生生物研究所提供。载体为有机和无机复合材质的生物绳, 其具有亲微生物和亲水性、比表面积大、操作简单、挂膜迅速、材质寿命长、造价低廉等优点。

1.3 污水来源及水质

试验采用模拟黑臭水体水质的人工合成污水, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 17 mg/L, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 为 8 mg/L, 其组成如下: 葡萄糖为 103 mg/L, 蛋白胨为 169 mg/L, KH_2PO_4 为 30 mg/L, CaCl_2 为 24 mg/L, NaHCO_3 为 94 mg/L, MgSO_4 为 46 mg/L, NaCl 为 63 mg/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 63 mg/L, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为 3 mg/L。

1.4 藻种接种及培养

用于保种的藻细胞培养方法依照文献[10]进行。混合营养型小球藻藻种采用外加 10 g/L 葡萄糖的 BG11 培养基进行无菌预培养, 待培养至对数生长期以后, 将藻细胞分别接种到装有现配污水的 SBAR 和 BSBAR 反应器中开始试验, 接种量为反应器体积的 20%。采用室内开放式培养, 温度维持在 $(28 \pm 1)^\circ\text{C}$; LED 灯带作为光源, 反应器内光照强度为 8 000 lx 左右, 光暗比为 16 h : 8 h。

1.5 水质指标测定方法

每天定时取一定水样, 于 4 000 r/min 下离心 20 min, 上清液用 0.45 μm 滤膜过滤后, 采用国标方法测定 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 及固体悬浮物浓度等指标, pH 值采用雷磁 pHS-3C 便携式 pH 计测定。

1.6 藻类指标测定方法

反应器运行至第 7 天时采用水力冲刷法收获反应器内和载体上的藻细胞, 并测定藻细胞生物量 (DW)、叶绿素含量 (Chl-a)、脱氢酶活性 (DHA) 及胞外多糖含量。藻类生物量采用干重法测定, 取 100 mL 藻液, 用预先恒质量的 0.45 μm 滤膜抽滤, 然后将滤膜再次恒质量, 计算藻细胞的生物量。叶绿素采用丙酮提取-分光光度法测定, 计算公式为: 叶绿素 = $11.6 \times \text{OD}_{663} - 2.16 \times \text{OD}_{645} + 0.1 \times \text{OD}_{630}$, 其中 OD_{663} 、 OD_{645} 、 OD_{630} 分别为波长 663、645、630 nm 时的吸光度值, 单位藻细胞叶绿素含量 = 叶绿素含量/藻细胞的生物量。脱氢酶活性 (DHA) 参照文献[11] 测定; 胞外多糖采用水浴加热法提取^[12], 以蒽酮硫酸法测定。

2 结果与讨论

2.1 反应器的启动及藻类生物膜的生成

反应器启动采用序批式运行模式, 每周期为 24

h, 其中进水 1 h、微曝气 16 h、静置 6 h、出水 1 h, 曝气量控制在 0.06 L/min 左右。每天进行手动排水, 排水体积为混合液的 25%, 控制水力停留时间为 4 d。SBAR 反应体系除不进行载体挂膜外, 其余操作与 BSBAR 反应体系相同。

运行期间, SBAR 和 BSBAR 均分别经历了小球藻与异养微生物共同生长和小球藻占主导地位两个阶段。不同反应器中 COD 浓度和 pH 值的变化如图 2 所示。由于在接种阶段藻种混合液中含有大量预培养时未降解的葡萄糖, 使得 SBAR 和 BSBAR 的初始 COD 分别达到 1 660 和 1 860 mg/L。而运行至第 2 天, SBAR 与 BSBAR 中的 COD 即分别降至 172.7 和 159.3 mg/L, pH 值也由 7.2 分别降到 6.7 和 6.5。

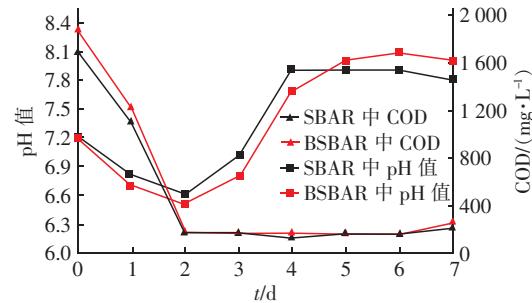


图 2 COD 浓度和 pH 值变化

Fig. 2 Change of COD concentration and pH value

高浓度的有机碳源一方面促进了蛋白核小球藻进行混合营养模式生长, 另一方面则加速了反应器内异养微生物的生长, 混合营养型小球藻和异养微生物降解葡萄糖使得反应器内出现短期的 pH 值下降现象^[4-5]。反应器运行 2 d 后, 有机碳源大量被降解, 异养微生物的生长和藻细胞异养代谢均受到抑制, 藻类利用无机碳源的光合作用逐渐增强, 消耗水中碳酸根、重碳酸根, 打破了水中的酸碱平衡^[5], 导致反应器内 pH 值又从 6.5 左右逐步上升到 8.0。Martínez 等人^[13]的研究结果显示, 蛋白核小球藻在外源有机碳源充足时, 优先利用有机碳进行异养生长, 当有机碳降到较低水平时, 自养生长才逐渐占据主导。

试验结束时, 反应器内的悬浮生物和附着生物被收获。经测定, SBAR、BSBAR 中悬浮生物量分别为 0.034、0.012 g/L, 附着生物量分别为 0.48、0.66 g/L, BSBAR 中附着生物量较 SBAR 提高了 37.5%, 这不仅避免了藻类生物量流失, 还有利于藻类的收

获。各反应器内悬浮生物量如图 3 所示。

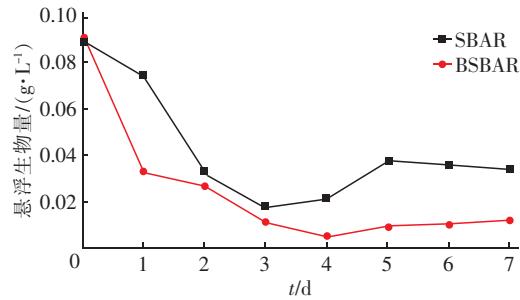


图 3 反应器内悬浮生物量变化

Fig. 3 Change of suspended biomass in reactors

由于运行期间反应器中藻类与异养微生物的选择性生长以及部分小球藻附着于反应器表面,使得 SBAR 内悬浮生物量呈先下降后增加趋势。而 BSBAR 内的小球藻则因为大量地附着于载体上生长,悬浮生物量整体呈下降趋势。BSBAR 内较低的悬浮生物量降低了出水 SS 浓度,优化了出水水质。同时,附着生物量的不断增多使载体外观呈白色→淡绿色→翠绿色→墨绿色变化,生物膜呈现点状分布→片状分布→大致均匀的膜状分布→连续均匀分布的变化,成熟的藻类生物膜如图 4 所示。

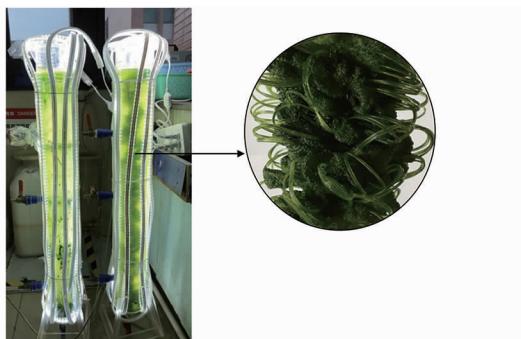


图 4 藻类生物膜表面

Fig. 4 Surface of algal biofilm

2.2 不同体系中小球藻的生长特性

反应器运行至第 7 天出现生物膜老化现象,进行藻类收获。对两个反应器内收获的藻类进行显微镜观察,结果显示主要菌种为小球藻(如图 5 所示)。通过测定藻类干质量(DW)、Chl-a 含量、DHA 和多糖含量综合表征两个反应器内微生物的生长状况,结果见表 1。BSBAR 内收获的藻类 DW 达 0.67 g/L,产率为 0.096 g/(L·d),是 SBAR 的 1.30 倍,而且高于 Gao 等人^[14]研究所得的 0.072 g/(L·d)。BSBAR 内多糖含量达 16.85 mg/L,为 SBAR 的 1.56 倍,表明在反应器内投加生物绳载体

可以强化附着微生物中 EPS 的分泌,提高藻类与载体的附着强度,增强反应器的稳定性^[15]。SBAR、BSBAR 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除速率分别为 3.08 和 3.84 mg/(L·d),对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除速率分别为 1.83 和 1.95 mg/(L·d)。BSBAR 中 DHA 也比 SBAR 提高了 43%,较高的生物膜活性使得 BSBAR 具有更高的污染物去除速率。另外,SBAR 和 BSBAR 内单位藻细胞 Chl-a 含量分别为 18.88 和 18.22 mg/g,与 Abreu 等人^[16]的研究结果相似。

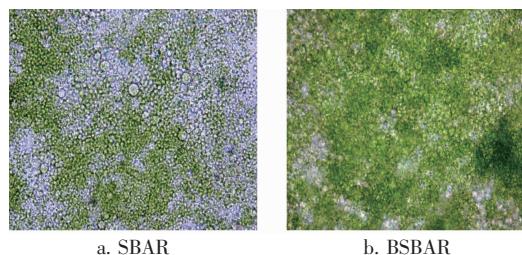


图 5 SBAR 和 BSBAR 内微生物显微镜照片($\times 2600$)

Fig. 5 Micrographs of biomass in SBAR and BSBAR

表 1 SBAR 和 BSBAR 中收获的藻类指标对比

Tab. 1 Comparison of harvested algae in SBAR and BSBAR

项 目	SBAR	BSBAR
$\text{DW}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0.51	0.67
生物量产率 $(\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{d}^{-1})$	0.074	0.096
Chl-a 浓度 $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	9.63	12.21
单位藻细胞 Chl-a 含量 $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	18.88	18.22
$\text{DHA}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$	4.29	6.14
胞外多糖浓度 $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	10.80	16.85

2.3 不同体系对 N、P 的去除效果

相比于 SBAR,BSBAR 对黑臭水体中氨氮具有更好的去除效果,反应器运行 7 d 过程中及典型周期内 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除情况如图 6 所示。因为藻种混合液中含有尚未降解的氮营养物使得反应器初始 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度达到 89 mg/L,但两个反应器均在运行第 2 天就将 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 降至 3 mg/L 以下。SBAR 由于藻类流失严重,较少的藻类生物量使得反应器难以稳定运行,3 d 后 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率开始下降,由 90.1% 逐步下降至 41.2%。BSBAR 则在 2 d 后一直保持着稳定的去除效果,且稳定运行期间平均出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 1.64 mg/L,去除率达到 90.4%。反应器稳定运行的一个周期内,BSBAR 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率一直高于 SBAR,且 BSBAR 中混合液的氨氮浓度在进水 9 h 后就一直处于 2 mg/L 以下,去除效果显著。

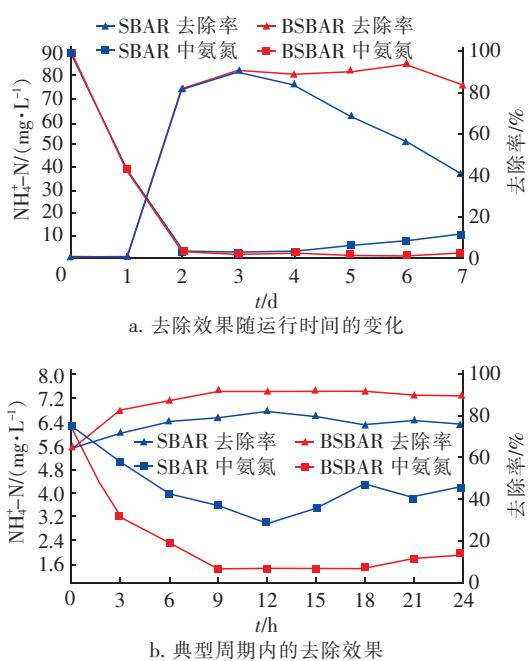
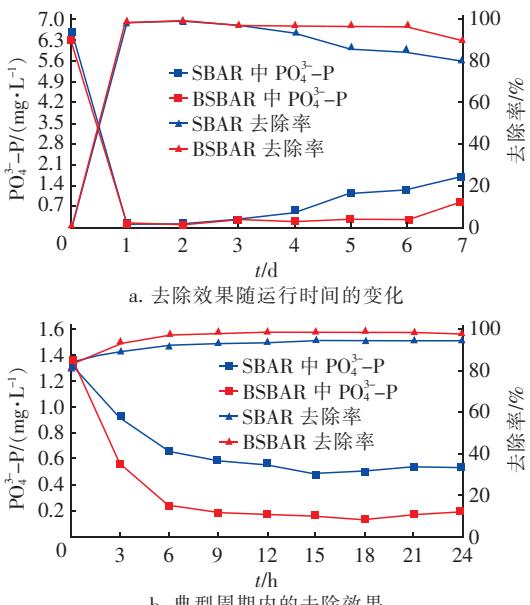
图6 SBAR和BSBAR对NH₄⁺-N的去除效果

Fig. 6 Ammonia nitrogen removal by SBAR and BSBAR

SBAR与BSBAR体系对磷污染物都具有较好的去除效果,但BSBAR对PO₄³⁻-P的去除率比SBAR高且稳定(如图7所示)。反应器运行的第一天,BSBAR对PO₄³⁻-P的去除率即达到98.7%,且随后一直保持着稳定的去除效果。直至第7天,因为营养物质的消耗和内层藻类光照强度的减弱,BSBAR出现生物膜老化现象,出水水质变差。

图7 SBAR和BSBAR对PO₄³⁻-P的去除效果Fig. 7 PO₄³⁻-P removal by SBAR and BSBAR

稳定运行期间,由于藻类生物膜的存在,BSBAR出水PO₄³⁻-P浓度一直维持在0.2 mg/L以下,平均去除率达到97.6%。而SBAR的PO₄³⁻-P去除率在2 d后由98%逐步降至79%。与NH₄⁺-N去除结果相似,反应器稳定运行的24 h内,BSBAR对PO₄³⁻-P的去除效果一直优于SBAR,进水6 h后BSBAR对PO₄³⁻-P的去除率即达到97%以上。以上结果表明,BSBAR比SBAR体系具有更高的脱氮除磷效率,在稳定运行期间BSBAR的出水NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P浓度分别处于2和0.2 mg/L以下,达到了《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) V类水标准。

3 结论

①采用序批式气升内循环反应器对混合营养型小球藻进行挂膜培养,反应器中附着生物量较对照体系高37.5%,有效避免了藻类生物量流失,降低了出水悬浮物浓度,且有利于收获藻类。

②SBAR和BSBAR内的主要菌种皆为小球藻,BSBAR藻类生物量产率达到0.096 g/(L·d),是SBAR的1.30倍,BSBAR中附着微生物具有更高的多糖含量和脱氢酶活性,反应器的稳定性和污染物去除速率显著增强。与SBAR相比,BSBAR更适于黑臭水体处理。

③相较于SBAR,BSBAR具有更高的氮、磷去除效率,在进水NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P分别为17和8 mg/L,HRT为4 d条件下,反应器出水NH₄⁺-N和PO₄³⁻-P浓度可分别降至1.64和0.19 mg/L,去除率分别为90.4%和97.6%,达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) V类水标准。

参考文献:

- [1] 邓旭,魏斌,胡章立. 利用固定化藻菌耦合系统同步去除污水中的COD和氮磷[J]. 环境科学,2011,32(8):2311-2316.
Deng Xu, Wei Bin, Hu Zhangli. Simultaneously removal of COD, nitrogen and phosphorus from wastewater by coupling treatment system with immobilized algae-bacteria [J]. Environmental Science, 2011, 32 (8): 2311 - 2316 (in Chinese).
- [2] 马沛明,况琪军,凌晓欢,等. 藻类生物膜技术脱氮除磷效果研究[J]. 环境科学,2007,28(4):742-746.
Ma Peiming, Kuang Qijun, Ling Xiaohuan, et al. Study

- on efficiency of nitrogen and phosphorus removal by algal biofilm [J]. Environmental Science, 2007, 28(4):742 – 746 (in Chinese).
- [3] Li T,Zheng Y,Yu L,et al. Mixotrophic cultivation of a *Chlorella sorokiniana* strain for enhanced biomass and lipid production [J]. Biomass & Bioenergy, 2014, 66 (7):204 – 213.
- [4] Wang H,Xiong H,Hui Z,et al. Mixotrophic cultivation of *Chlorella pyrenoidosa* with diluted primary piggery wastewater to produce lipids [J]. Bioresour Technol, 2012, 104(1):215 – 220.
- [5] Kim S,Park J E,Cho Y B,et al. Growth rate, organic carbon and nutrient removal rates of *Chlorella sorokiniana*, in autotrophic, heterotrophic and mixotrophic conditions [J]. Bioresour Technol, 2013, 144:8 – 13.
- [6] Rincon S M,Romero H M,Aframehr W M,et al. Biomass production in *Chlorella vulgaris*, biofilm cultivated under mixotrophic growth conditions [J]. Algal Res, 2017, 26: 153 – 160.
- [7] 王荣昌,程霞,曾旭. 污水处理中菌藻共生系统去除污染物机理及其应用进展 [J]. 环境科学学报,2018, 38(1):13 – 22.
Wang Rongchang,Cheng Xia,Zeng Xu. Mechanisms and applications of bacterial-algal symbiotic systems for pollutant removal from wastewater [J]. Acta Scientiae Circumstantiae,2018,38(1):13 – 22 (in Chinese).
- [8] Yuan X,Kumar A,Sahu A K,et al. Impact of ammonia concentration on *Spirulina platensis* growth in an airlift photobioreactor [J]. Bioresour Technol, 2011, 102 (3) : 3234 – 3239.
- [9] Tan X,Chu H,Zhang Y,et al. *Chlorella pyrenoidosa* cultivation using anaerobic digested starch processing wastewater in an airlift circulation photobioreactor [J]. Bioresour Technol, 2014, 170(5):538 – 548.
- [10] 郭莉娜. 藻类生物膜优选及脱氮除磷实验研究 [D]. 南宁:广西大学,2014.
Guo Lina. Experimental Research on Optimization of Algal Biofilm and Removal of Nitrogen and Phosphorus [D]. Nanning:Guangxi University,2014 (in Chinese).
- [11] Xie J,Hu W,Pei H,et al. Detection of amount and activity of living algae in fresh water by dehydrogenase activity (DHA) [J]. Environmental Monitoring & Assessment, 2008, 146(1/3):473 – 478.
- [12] Chang I S,Lee C H. Membrane filtration characteristics in membrane-coupled activated sludge system—the effect of physiological states of activated sludge on membrane fouling [J]. Desalination, 1998, 120 (3) : 221 – 233.
- [13] Martínez M E,Camacho F,Jiménez J M,et al. Influence of light intensity on the kinetic and yield parameters of *Chlorella pyrenoidosa*, mixotrophic growth [J]. Process Biochem,1997,32(2):93 – 98.
- [14] Gao F,Yang Z H,Li C,et al. A novel algal biofilm membrane photobioreactor for attached microalgae growth and nutrients removal from secondary effluent [J]. Bioresour Technol,2015,179:8 – 12.
- [15] Pippo F D,Ellwood N T W,Guzzon A ,et al. Effect of light and temperature on biomass, photosynthesis and capsular polysaccharides in cultured phototrophic biofilms [J]. J Appl Phycol,2012,24(2):211 – 220.
- [16] Abreu A P,Fernandes B,Vicente A A,et al. Mixotrophic cultivation of *Chlorella vulgaris* using industrial dairy waste as organic carbon source [J]. Bioresour Technol,2012,118 (4):61 – 66.



作者简介:吴静(1994 –),女,江西九江人,硕士研究生,主要研究方向为废水生物处理。

E-mail:785992310@qq.com

收稿日期:2018 – 08 – 10