利用固定化藻菌耦合系统同步去除污水中的 COD 和氮磷

邓旭,魏斌,胡章立
(深圳大学生命科学学院,深圳 518060)

摘要:利用活性污泥和莱茵衣藻建立了一套固定化藻菌耦合系统同步去除污水中的 COD 和氮磷. 系统污水日处理量为 6 m^3,水力停留时间为 12 h. 对于活性污泥部分,当厌氧槽搅拌转速为 15 $r \cdot min^{-1}$,好氧槽 DO 值为 5 $mg \cdot L^{-1}$时 COD 由 150 $mg \cdot L^{-1}$左右降到 50 $mg \cdot L^{-1}$,氨氮从 20 ~ 30 $mg \cdot L^{-1}$降到 0.5 $mg \cdot L^{-1}$以下,但总磷只能从 2 ~ 3 $mg \cdot L^{-1}$降到 1.0 $mg \cdot L^{-1}$左右. 对于固定化藻细胞流化床,最佳操作条件为 DO 浓度 5 $mg \cdot L^{-1}$,光照度 2 000 lx,固定化藻球填充率 20%. 连续化处理系统最终出水 COD 降到 15 $mg \cdot L^{-1}$左右,氨氮 0.5 $mg \cdot L^{-1}$以下,总磷 0.5 $mg \cdot L^{-1}$左右. 在 2 个月的连续运行期间,出水水质始终保持稳定,表明该连续化污水处理系统具有良好的操作稳定性.

关键词:耦合处理系统;氨氮;磷;污水处理;固定化藻菌
中图分类号:X703.1 **文献标识码**:A **文章编号**:0250-3301(2011)08-2311-06

Simultaneously Removal of COD, Nitrogen and Phosphorus from Wastewater by Coupling Treatment System with Immobilized Algae-Bacteria

DENG Xu, WEI Bin, HU Zhang-li
(College of Life Sciences, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: A coupling treatment system was developed by employing immobilized *Chlamydomonas reinhardti* and activated sludge to simultaneously remove COD, nitrogen and phosphorus from wastewater. The amount of wastewater treated by the system was 6 m^3 per day, and hydraulic retention time was 12 h. For activated sludge section, as stirring rate of anaerobic tank was 15 $r \cdot min^{-1}$ and DO value of aerobic tank was 5 $mg \cdot L^{-1}$, COD decreased from about 150 $mg \cdot L^{-1}$ to 50 $mg \cdot L^{-1}$ and NH_4^+-N from 20-30 $mg \cdot L^{-1}$ to 0.5 $mg \cdot L^{-1}$, whereas TP only dropped from 2-3 $mg \cdot L^{-1}$ to 1.0 $mg \cdot L^{-1}$. For immobilized *C. reinhardti* section, the suitable conditions were: DO 5 $mg \cdot L^{-1}$, illumination intensity 2 000 lx, the loading ratio of immobilization pellets 20%, respectively. Under the appropriate conditions of the coupling treatment system, COD, NH_4^+-N and TP of the effluent were about 15 $mg \cdot L^{-1}$, 0.5 $mg \cdot L^{-1}$ and 0.5 $mg \cdot L^{-1}$, respectively. During 2 months period of continuous treatment, COD, NH_4^+-N and TP of the effluent kept fairly constant, showing the stability of the coupling wastewater treatment system.

Key words: coupling treatment system; NH_4^+-N; phosphorus; wastewater treatment; immobilized aglae-bacteria

近年来频繁出现的水体富营养化问题使污水的脱氮除磷成为污水处理领域的热点[1~3]. 我国目前广泛采用的活性污泥污水处理法以及近年来在此基础上开发的污水处理新工艺如倒置 A^2/O 工艺、Bardenpho 工艺、好氧膨胀颗粒污泥床(SND)工艺等的 COD 去除率虽然能达 90% 以上,但脱氮除磷效率普遍较低,致使出水氮磷的含量大大超过了富营养化的临界浓度[4~6]. 由于氮磷是藻类生长必需的营养素,不少研究者对利用藻细胞去除污水中的氮磷进行了一系列研究,也取得了较好的效果[7~9]. 但单纯利用藻类来处理污水存在一个问题,即虽然藻细胞能高效利用污水中的氮磷以供自身生长,但藻类对水体中碳源污染物的去除能力普遍较低,这样就容易导致出水的 COD 超标.

活性污泥和藻类处理污水具有各自的优缺点,因此有不少研究者将两者结合起来用于污水的治理. 目前国内外已有较多利用藻菌共生系统处理城市生活污水的报道,一些研究结果表明 COD 和氮磷的去除率甚至能达到 80% 以上[10~12]. 但这些研究者大多是将活性污泥和藻细胞置于同一装置进行培养,藻细胞在生长条件、培养环境和营养需求等方面与细菌的显著差异使得整个处理工艺的操作难度增大,难以实现工业化,而且藻菌共培养也不利于剩余污泥的排出,对除磷不利.

本研究在前期对莱茵衣藻脱氮除磷行为研究的基础上,设计了一套固定化藻菌耦合膜分离过程的

收稿日期:2010-09-01;修订日期:2011-02-14
基金项目:国家自然科学基金项目(51078234);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07423-003);深圳市南山区科技研发资金项目(南科院 2009030)
作者简介:邓旭(1968 ~),男,教授,主要研究方向为环境生物技术,E-mail: dengxu@szu.edu.cn

污水连续化处理系统,并对该系统同步去除 COD 和氮磷的能力进行了分析.

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 藻种

莱茵衣藻 cc-124,购自美国衣藻中心(*Chlamydomonas* Center),本实验室保藏.

1.1.2 接种污泥

实验中好氧曝气和厌氧消化的污泥取自深圳市宝安区观澜污水处理厂的剩余污泥.

1.1.3 实验污水

实验中采用的污水来自深圳市宝安区塘头河,水质特征为:COD 120 ~ 180 mg·L^{-1}, NH_4^+-N 20 ~ 30 mg·L^{-1},TP 2 ~ 3 mg·L^{-1},pH 6 ~ 7.

1.2 方法

1.2.1 藻细胞的预培养和固定化

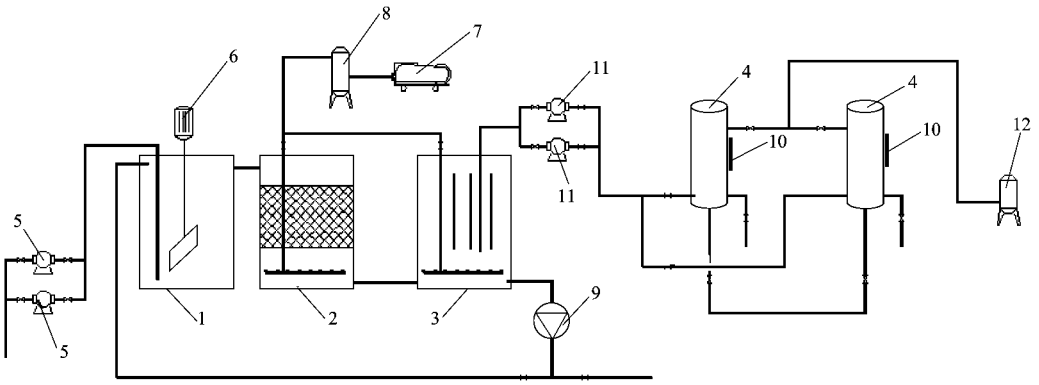
藻细胞的培养和固定化方法依照文献[9]进行.

1.2.2 活性污泥的驯化

将取回的接种污泥去掉上层悬浮物和大块沉积物,留下小颗粒的污泥. 第 1 d 在反应器好氧槽中连续曝气 12 h,沉淀 12 h 后换掉上层清液继续曝气. 一段时间后污泥呈黄褐色,说明污泥的培养驯化成功. 驯化过程约 15 d,驯化后污泥含水率约为 90%,VSS 和 TSS 的质量浓度分别为 9.8 g·L^{-1}和 20.5 g·L^{-1}.

1.2.3 固定化藻菌生物转化耦合膜分离过程的污水连续化处理系统

整个系统由活性污泥处理装置和固定化藻细胞流化床两部分组成. 活性污泥部分分厌氧槽和好氧槽,有效容积分别为1 000 L 和 750 L. 厌氧槽中设置机械搅拌,转速为 15 r·min^{-1};好氧槽底部曝气,并在槽中悬挂聚丙烯纤维纶丝软性填料供微生物附着生长. 固定化藻细胞流化床为一圆筒式有机玻璃罐,有效容积 250 L. 莱茵衣藻细胞经海藻酸钙固定化后置入罐中,由罐体下部的进水和底部曝气使藻球呈流化状态,罐外设置日光灯管提供光照. 两部分之间由一个帘式膜分离组件连接,膜设计通量为 600 L·h^{-1}. 膜组件悬空架设于一有效容积为 600 L 的膜分离槽中部,膜面完全浸入水中,槽底部设置曝气以冲洗膜表面附着的污泥,被膜阻留的污泥由潜污泵回流至厌氧槽. 膜组件采取间歇抽吸式操作,以保证膜的通透性. 曝气池和固定化藻细胞流化床的溶氧水平通过调节曝气量控制. 具体污水处理过程为:污水首先经厌氧消化和好氧曝气处理去除其中大部分 COD 及部分氮磷,然后利用膜分离装置截留污泥和浓缩水回流至厌氧好氧槽,通过膜分离装置的水进入固定化藻细胞流化床以进一步去除 COD 和氮磷后排出. 除考察水力停留时间影响的实验外,其它实验中系统的污水日处理量均为 6 m^3,水力停留时间 12 h. 图 1 为处理系统示意图.



1. 厌氧槽,2. 好氧槽,3. 膜分离槽,4. 固定化藻细胞流化床,5. 提升泵,6. 电机,
7. 空压机,8. 储气罐,9. 潜污泵,10. 日光灯,11. 抽提泵,12. 过滤器

图 1 固定化藻菌污水连续化处理系统的装置结构示意

Fig. 1 Schematic diagram of continuous wastewater treatment system with immobilized algae-bacteria cells

与以往将藻菌置于同一装置培养的方法不同,本处理系统首次将活性污泥和藻细胞分开培养,使藻菌都能在各自最适宜的生长条件下发挥作用,以最终实现对污水中碳源有机污染物和氮磷的同步高效去除. 这种将藻菌在同一处理系统中分开培养并作用于污水处理的工艺尚鲜见报道.

1.2.4　分析方法

COD 使用德国哈希公司 DBR200 型数字式反应器测量,氨氮、总磷的分析测试参照国家标准方法进行.

2　结果与讨论

2.1　活性污泥部分的脱氮除磷

实验中进水 COD 平均值为 150 mg·L^{-1}左右,经过厌氧槽消化后进入好氧槽的污水 COD 降为约 50 mg·L^{-1},基本满足了硝化菌对低 COD 的要求.

从图 2(a)的结果可以看出,当好氧曝气槽中 DO 为 3 mg·L^{-1}时,好氧槽出水氨氮的浓度约为 15 mg·L^{-1},去除率仅 40% 左右;而当 DO 上升到 5 mg·L^{-1}时,好氧槽出水中氨氮的平均浓度降到 0.5 mg·L^{-1}左右,去除率达 98% 以上. 更大的曝气量(DO 值为 7 mg·L^{-1})并不能进一步大幅提高氨氮的去除,因此从节约能源的角度出发保持好氧槽 5 mg·L^{-1}的溶氧水平是比较适宜的.

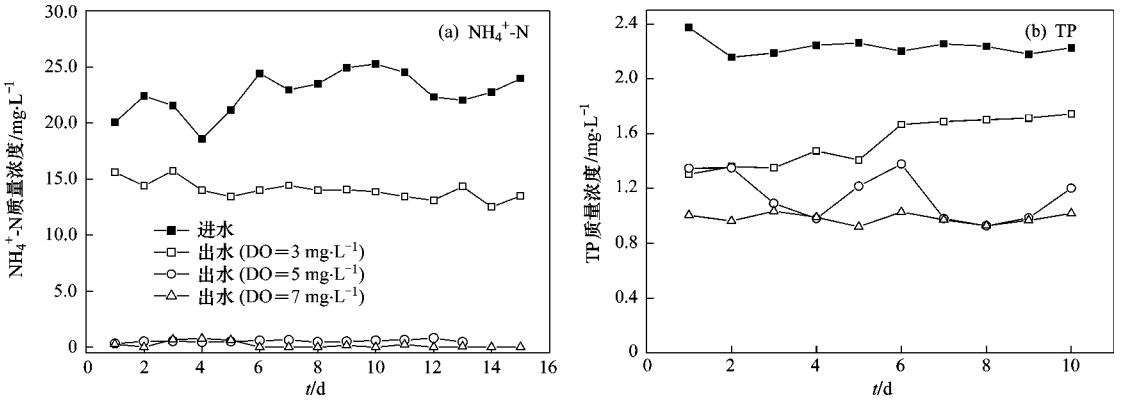


图 2　DO 对活性污泥脱氮除磷的影响

Fig. 2　Effect of DO on removal of NH_4^+-N and TP by active sludge

溶氧的变化对活性污泥除磷的影响程度与脱氮有较大差异[图 2(b)]. 虽然随着溶氧水平的提高,磷的去除率也有一定程度的提高,但即使是 DO 值升高到 7 mg·L^{-1},出水中的总磷浓度仍然保持在 1 mg·L^{-1}以上,磷去除率不到 60%. 造成这种现象的原因可以归结为 2 个方面. 与硝化菌相反,聚磷菌基本都为异养菌,因此好氧聚磷时就要求水体中的碳源浓度不能太低[4],而本系统中污水经厌氧槽消耗部分 COD 后进入好氧槽的 COD 仅为 50 mg·L^{-1}左右,低浓度的碳源水平一定程度上制约了聚磷菌对磷的吸收. 另一方面,聚磷菌好氧条件下过量聚磷的前提是首先要在严格厌氧条件下释磷[13~15],但本系统的厌氧槽由于好氧硝化的浓缩水回流导致硝酸根及亚硝酸根离子浓度较高,这对于聚磷菌的释磷将产生抑制作用,从而影响其好氧聚磷.

2.2　固定化藻细胞脱磷

本课题组在前期对利用莱茵衣藻去除人工污水中氮磷进行了系统的研究,结果表明莱茵衣藻具有较好的脱氮除磷能力[9]. 本研究将进一步考察固定化莱茵衣藻对实际污水的处理效果. 考虑到耦合系统的活性污泥部分已将污水中的氨氮完全去除而总磷浓度仍有 1 mg·L^{-1},因此本研究重点考察了固定化藻细胞对磷的脱除.

2.2.1　溶氧对固定化藻细胞去除总磷的影响

在光照度保持为2 000 lx 的条件下考察了溶氧对除磷的影响. 由图 3 的结果可知,在总磷进口浓度为 1.2 mg·L^{-1}的条件下,DO 为 3 mg·L^{-1}时固定化衣藻仅能吸收进水中 25% 左右的磷,出水磷浓度仍在 0.9 mg·L^{-1}左右;而当 DO 上升到 5 mg·L^{-1}时出

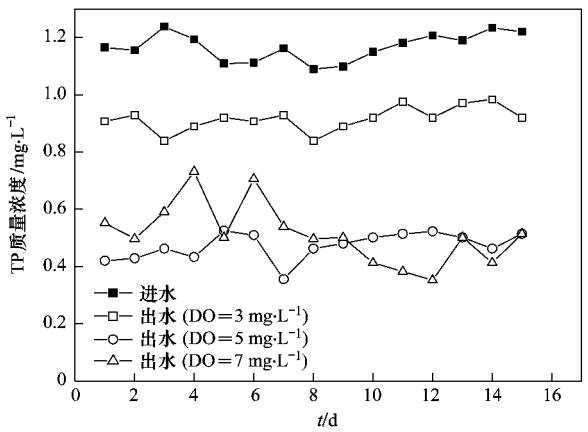


图 3　DO 对固定化莱茵衣藻去除总磷的影响

Fig. 3　Effect of DO on removal of TP by immobilized *C. reinhardti*

水磷浓度基本可降到 0.5 mg·L^{-1}以下,去除率将近 70%. DO 为 7 mg·L^{-1}的处理效果与 5 mg·L^{-1}基本相近但波动范围更大,表明 DO 保持在 5 mg·L^{-1}的水平是适宜的,再提高溶氧水平并不能促进藻细胞对磷的进一步吸收.

2.2.2 光照度对固定化莱茵衣藻去除总磷的影响

莱茵衣藻是一种光合自养绿藻,光照是影响其生长的环境因子之一. 本课题组前期工作研究了光暗交替和连续光照 2 种光照方式对衣藻去除氮磷的影响,结果表明 2 种光照方式氮磷的去除率接近,但连续光照的去除速率略高于光暗交替[9]. 由于前期没有考察光照度的影响,本实验特设置了2 000 lx 和 4 000 lx 这 2 个光照度以比较不同光照度下固定化藻细胞对磷的去除效果. 从实验结果来看(图 4),2 个光照度下藻细胞对磷的平均去除率基本相同,出水总磷浓度在 0.5 mg·L^{-1}左右,2 000 lx 下衣藻对磷的去除更为稳定一些. 由于自然光照的强度大致接近2 000 lx,因此基本不需要额外提供光照就可满足衣藻对光照的需求,这对于实现处理过程的工业化无疑是有利的.

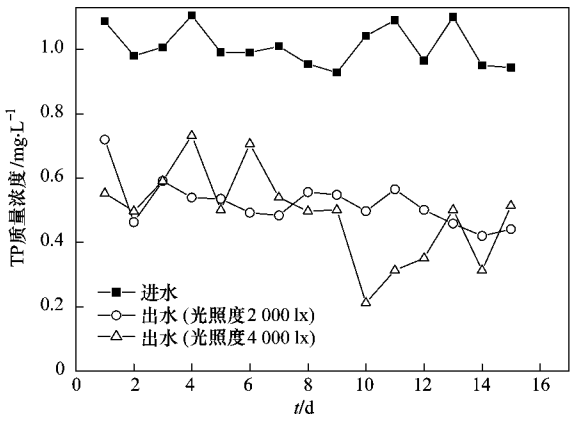


图 4 光照度对固定化莱茵衣藻去除总磷的影响

Fig. 4 Effect of illumination intensity on removal of TP by immobilized *C. reinhardti*

2.2.3 固定化藻球填充率对总磷去除的影响

固定化藻球填充率表征的是藻细胞的数量,本实验中每 mL 固定化藻球中衣藻细胞的数量约为 10^6个[9]. 在处理量和水力停留时间一定的情况下,要达到好的处理效果就必须保证一定的藻细胞量. 图 5 为 5%、20% 和 30% 这 3 种不同的藻球填充率下磷的去除情况. 很显然 5% 的藻球填充率难以实现对磷的有效去除,出水中总磷浓度仍在 0.9 mg·L^{-1}以上,表明藻细胞数量太少,水体中大部分磷不能被有效吸收就流出装置. 当藻球填充率上升到 20% 时,出水中总磷浓度下降到 0.5 mg·L^{-1}左右,去除率超过 70%. 藻球填充率进一步提高 30% 时的处理效果与 20% 相差不大,从运行成本的角度出发,20% 的藻球填充率可以满足要求.

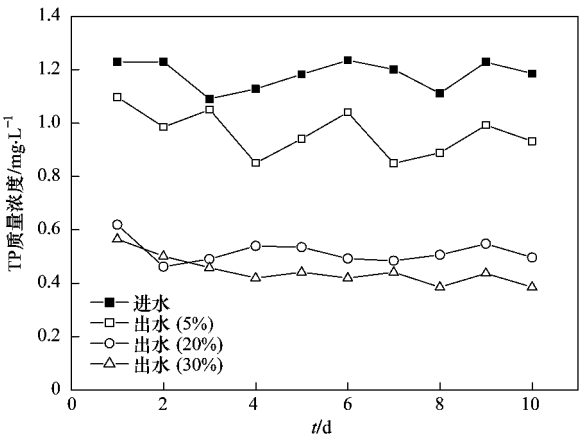


图 5 藻球填充率对固定化莱茵衣藻去除总磷的影响

Fig. 5 Effect of the ratio of immobilized pellets on removal of TP by immobilized *C. reinhardti*

2.3 固定化藻菌耦合连续化处理系统

2.3.1 水力停留时间对耦合系统除磷的影响

不同的除磷工艺对水力停留时间的要求是不同的. 对于活性污泥法除磷,停留时间不能太长,以防聚磷菌所吸收的磷重新溶入水体;但利用藻细胞除磷则需保证足够的停留时间使藻细胞能充分吸收利用水体中的磷.

本实验考察了 8、12 和 24 h 这 3 个水平的水力停留时间下活性污泥部分和整个耦合系统的除磷效果,实验期间好氧槽和藻细胞流化床溶氧保持在 5 mg·L^{-1},流化床光照水平 2 000 lx,藻球填充率 20%. 图 6 为在不同水力停留时间下系统运行 10 d 达到稳定后的除磷效果,所有除磷数据均为第 11 ~ 15 d 除磷数据的平均值. 结果表明,水力停留时间为 12 h 和 24 h 这 2 种情况下系统的除磷效果相差不大,但停留时间降到 8 h 时系统出水中的磷浓度上升到 0.75 mg·L^{-1},而活性污泥部分的除磷效果还略好于另 2 种情况,说明 8 h 的水力停留时间难以保证藻细胞对磷的充分吸收. 因此对于整个系统而言,12 h 的水力停留时间是比较适宜的.

2.3.2 固定化藻菌耦合连续化处理系统的稳定性

为考察连续化处理过程的稳定性,处理系统在 2008 年 8 ~ 10 月间连续运行了 2 个月,运行参数为:日处理量 6 m^3,水力停留时间 12 h,厌氧槽机械搅拌转速 15 r·min^{-1},好氧槽和固定化藻细胞流化

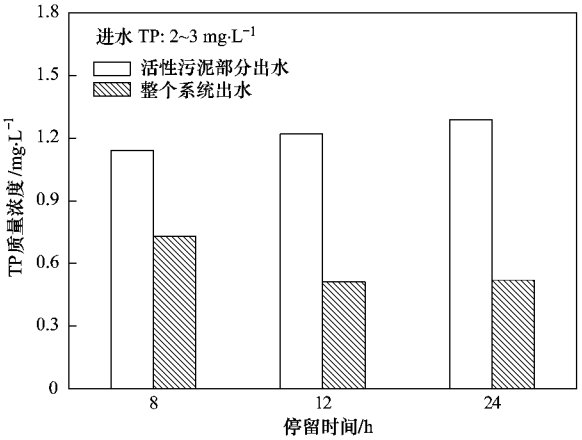


图 6　水力停留时间对除磷的影响

Fig. 6　Effect of hydraulic rentention time on removal of TP

床 DO 均为 5 mg·L^{-1},藻细胞流化床光照度2 000 lx,固定化藻细胞小球填充率 20%. 图 7 为系统运行结果. 可以看出在 2 个月的处理过程中,出水的水质比较稳定,COD、氨氮和总磷分别保持在 15、0.5 和 0.5 mg·L^{-1}左右,均优于我国《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级排放标准以及《城市污水再生利用分类》(GB/T 18919-2002)等景观及工业一般回用水标准的要求,其中 COD 和氨氮指标还达到国家地表水Ⅱ类标准,总磷也接近地表水Ⅳ类标准. 以往一些利用固定化藻菌共生系统处理污水的研究虽然氮磷去除率最高也可以到 80% 左右,但多数以人工配制的模拟污水为实验对象,实验基本上都是在摇瓶或小型玻璃试管中间歇操作[16~18],而对实际污水进行长时间处理且处理效率一直保持稳定的报

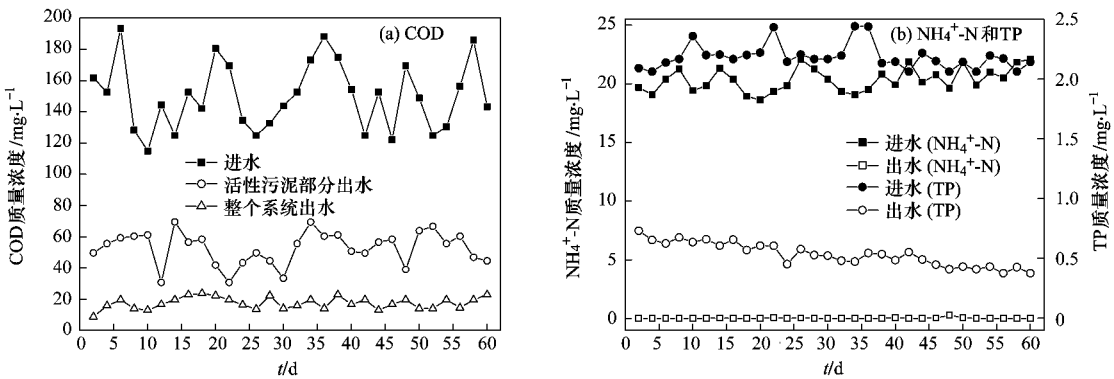


图 7　固定化藻菌耦合系统连续化处理的稳定性

Fig. 7　Stability of wastewater treatment of immobilized algae-bacteria system

道很少. 本实验的结果充分证明所设计的固定化藻菌连续化污水处理系统在同步高效去除 COD 和氮磷方面具有较好的工业应用前景.

3　结论

在前期对莱茵衣藻去除氮磷的研究基础上,结合藻和菌在去除水体中氮磷和 COD 方面各自的优势,设计开发了一套固定化藻菌耦合污水连续化处理系统同步去除污水中的 COD 和氮磷. 实验结果表明,在污水日处理量 6 m^3,水力停留时间 12 h 时处理系统的最佳工艺参数为:好氧槽和固定化藻细胞流化床 DO 均为 5 mg·L^{-1},藻细胞流化床光照度 2 000 lx,固定化藻细胞小球填充率 20%. 污水经处理系统处理后出水的 COD、氨氮和总磷分别由原来的 100~150、20~30 和 2~3 mg·L^{-1}下降到在 15、0.5 和 0.5 mg·L^{-1}左右,且出水水质在连续 2 个月的处理过程中保持稳定.

参考文献:

[1] 吴芳,王晟. 富营养化湖泊原位生物治理技术研究进展[J]. 环境科学导刊,2010, **29**(1):49-52.

[2] 江凤娟,孙庆业,李淼,等. Cu^{2+}胁迫对黑麦草(*Lolium perenne* L.)去除富营养化水体中氮、磷效果的影响[J]. 环境科学, 2008,**29**(6):1626-1631.

[3] Sturite I, Henriksen T M, Breland T A. Winter losses of nitrogen and phosphorus from Italian ryegrass, meadow fescue and white clover in a northern temperate climate [J]. Agriculture, Ecosystem & Environment, 2007, **120**(2-4):280-290.

[4] Williams S F, Martin D P, Horowitz D M. PHA applications: Addressing the price performance issue 1 [J]: International Journal of Biological Macromolecules. Tissue Engineering, 1999, **25**(13): 111-121.

[5] 李先会,朱建坤,施练东,等. 富营养化水体细菌去除氮磷能力研究[J]. 环境科学与技术,2009,**32**(4):28-32.

[6] Hyungseok Y. Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification CSND via nitrate in a reactor [J]. Water Research, 1999, **33**(1):145-154.

[7] Zimmo O R, Van der Steen N P, Gijzen H J. Nitrogen mass balance across pilot-scale algae and duckweed-based wastewater

stabilization ponds [J]. Water Research, 2004, **38** (4):913-920.

[8] **张向阳,邢丽贞,张彦浩,等. 固定化小球藻去除污水中氮、磷的试验研究**[J]. **中国给水排水**,2008, **24**(1):95-98.

[9] **邓旭,魏斌,胡章立. 利用莱茵衣藻去除污水中氮磷的研究**[J]. **环境科学**, 2010, **31**(6):1489-1493.

[10] Raul M, Benoit G. Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review [J]. Water Research, 2006, **40**(1):2799-2815.

[11] **徐位镜,王秀,秦运铁. 固定化藻菌流态化去除氮磷及有机物的研究**[J]. **工业用水与废水**,2009, **40**(1):39-41.

[12] **王佳. 固定化藻菌的小球浓度对模拟生活污水脱氮除磷效果的影响**[J]. **水资源保护**,2005, **21**(1):72-74.

[13] **郭远凯,黎松强,吴馥萍. 改良** Bardenpho **工艺同步脱氮除磷处理小区生活污水**[J]. **水处理技术**, 2008, **34**(10):57-59.

[14] Mino T, Real F J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process [J]. Water Research, 1997, **32**(3):193-207.

[15] **黄荣新,张杰,谌建宇. 反硝化除磷脱氮系统中** DPB **的驯化富集培养**[J]. **环境科学**, 2010, **31**(5):1252-1256.

[16] Gordana V, Novakovic Y. Air-lift bioreactors for algal growth on flue gas mathematical modeling and pilot-plant studies [J]. Journal of Chemistry Research, 2005, **44**(16):6154-6163.

[17] Mallick N. Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N P and metal removal: a review [J]. BioMetals, 2002, **15**(2):377-390.

[18] **潘辉,熊振湖,孙炜. 共固定化菌藻对市政污水中氮磷去除的研究**[J]. **环境科学与技术**, 2006, **29**(1):14-17.