

生物填料强化磷酸盐还原系统的去除效果研究

徐 丽,崔 鹏,王金倩

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘 要 目的 研究基于有机填料和固体吸附填料的磷酸盐还原系统除磷效果,探究不同条件下系统 TP 去除效率。**方法** 以玉米芯和硅藻土作为生物强化填料处理市政污水,以磷酸盐去除率和磷化氢产生量为指标,通过试验对比不同填料下的磷酸盐还原系统的处理能力。**结果** 发现玉米芯反应器的最佳运行温度为 28 ℃,硅藻土最佳运行温度为 31 ℃;两种反应器均适用于弱碱环境,最佳 pH 环境为 7.5~8.0;粒径为 8 mm 的玉米芯填料与硅藻土填料具有最好的除磷能力和磷化氢产量;玉米芯与硅藻土填料生物强化反应器最佳搅拌速率为 30 r/min,玉米芯填料生物强化反应器 TP 去除率达到 76.21%,产气量最高可达 138.77 μg/L;硅藻土填料生物强化反应器 TP 去除率为 74.26%,产气量最高可达 116.78 μg/L。**结论** 以玉米芯和硅藻土作为生物强化填料强化磷酸盐还原系统较为成功,去除效果较为稳定。

关键词 生物填料;玉米芯;硅藻土;磷化氢;磷酸盐

中图分类号 TU992.3;X703.1

文献标志码 A

Removal Effect of Phosphate Reduction System Enhanced by Biological Fillers

XU Li, CUI Peng, WANG Jinqian

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: To study the effect of phosphorus removal in phosphate reduction system with organic fillers and solid adsorption fillers, the removal efficiency of TP under different conditions was explored. The phosphate removal rate and phosphine production as indicators, the performance of the phosphate reduction system was analyzed with corn cobs and diatomaceous earth as biofortification fillers in municipal sewage treatment experiments. The results showed that the optimum operating temperature in corn cob filler reactor was 28 ℃, and in diatomite filler reactor was 31 ℃. Both reactors were suitable for weak alkali environment, and the optimal pH was 7.5–8.0. Both reactors of the corn cob packing with particle size of 8 mm and diatomite packing had the best phosphorus removal capacity and phosphine gas yield. The optimum mixing rate of both

收稿日期:2021-01-23

基金项目:国家水体污染控制与治理重大科技专项(2018ZX07601001)

作者简介:徐丽(1974—),女,副教授,博士,主要从事水污染治理等方面研究。

reactors with corn cobs and diatomite packing was 30 r/min. The TP removal rate reached 76.21% and 74.26%, respectively. And the maximum of gas production reached 138.77 $\mu\text{g/L}$ and 116.78 $\mu\text{g/L}$, respectively. So corn cobs and diatomaceous earth as biofortification fillers can enhance phosphate reduction system and the removal effect of the system is stable.

Key words: biological filler; corn cob; diatomaceous earth; phosphine; phosphate

与传统的脱氮除磷工艺相比,磷酸盐还原工艺在厌氧条件下将水中磷酸盐转化为磷化氢气体,达到除磷目的,同时降低了后续处理剩余污泥成本^[1-3]。但因厌氧生物启动时间长、生长周期慢等缺点,使得磷酸盐还原工艺应用受限。因此,成本低、效果好的生物强化除磷方法是解决其应用的途径之一。稻草、秸秆和玉米芯等固体有机填料作为磷酸盐还原菌的可碳源^[4-5],还具有一定的吸附能力,对污水有一定净化作用。唐婧等^[6]以玉米芯为外加碳源,提高了SBBR的除磷性能。固体吸附材料硅藻土作为填料,具有比表面积大、吸附性强等特点,可作为填料处理废水^[7-9]。目前,针对于磷酸盐还原工艺研究大多集中于磷化氢气体的研究和检测技术,将磷酸盐工艺应用于污水除磷还只是初级阶段。为提高磷酸盐还原系统的水处理能效,笔者以TP去除率和磷化氢产量为水处理指标,投加玉米芯和硅藻土,对系统进行生物强化,通过实验进行填料筛选比对及环境条件优化,提高磷酸盐还原系统除磷效果。研究表明:以玉米芯和硅藻土作为生物强化填料强化磷酸盐还原系统比较成功,其生物强化反应器最佳搅拌速率为30 r/min,去除效果很稳定。

1 实验

1.1 实验装置

实验反应器采用总容积为1 L的PVC烧杯,泥水混合物为0.8 L。反应器置于水浴箱中,保证装置运行温度恒定。反应器设有联动搅拌装置,搅拌速率为20 r/min。填料置于直径35 mm的生化球内部,通过搅拌

作用充分混合。反应器首端通入氮气,以此隔绝氧环境,产生磷化氢气体通入氢氧化钠瓶中,而后通入高锰酸钾溶液中,实验装置见图1。实验过程中每间隔6 h测定每组反应器内的总磷(TP)、磷化氢(PH_3)产量^[10-11]。

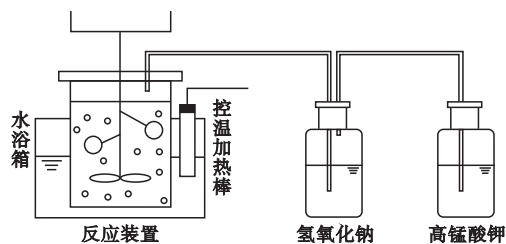


图1 反应器运行装置

Fig. 1 Schematic diagram of reactor operation

1.2 实验水质及检测指标

实验用水:采用模拟废水,通过加入磷酸二氢钾、氯化铵和葡萄糖模拟低碳市政污水,TP质量浓度为7~9 mg/L,氨氮质量浓度为35~45 mg/L,COD质量浓度为250~350 mg/L。

污泥来源:取自辽宁省抚顺市三宝屯污水处理厂厌氧池,用模拟废水对污泥进行驯化培养,培养条件:pH值为7,温度为28~30℃,进水采用浓度梯度递增方式,经过60 d的驯化培养,该污泥系统对COD,TP的去除率稳定。

检测指标:TP和 PH_3 采用钼锑抗分光光度法,pH值用酸度计测量,MLSS采用烘干称重法^[12]。

1.3 实验方法

实验进水为前述模拟市政污水,考察磷酸盐还原系统在不同温度、不同pH、不同填料粒径、不同搅拌速率下的去除效果。

测试过程:各反应器同时启动,反应器稳定运行7 d后,每间隔6 h测定TP浓度及磷化氢产生量。

不同参数范围:采用恒温控温加热装置,调节反应器温度分别为22℃、25℃、28℃、31℃、34℃;利用缓冲试剂碳酸氢钠和pH计控制反应器内pH值分别为6.0、6.5、7.0、7.5、8.0;填料粒径分别为8mm、5mm、2mm;利用联动搅拌装置控制反应器内搅拌速率分别为0r/min,10r/min,20r/min,30r/min,40r/min。

2 结果与分析

2.1 不同温度对磷酸盐还原系统的影响

温度对于磷酸盐还原系统的影响如图2

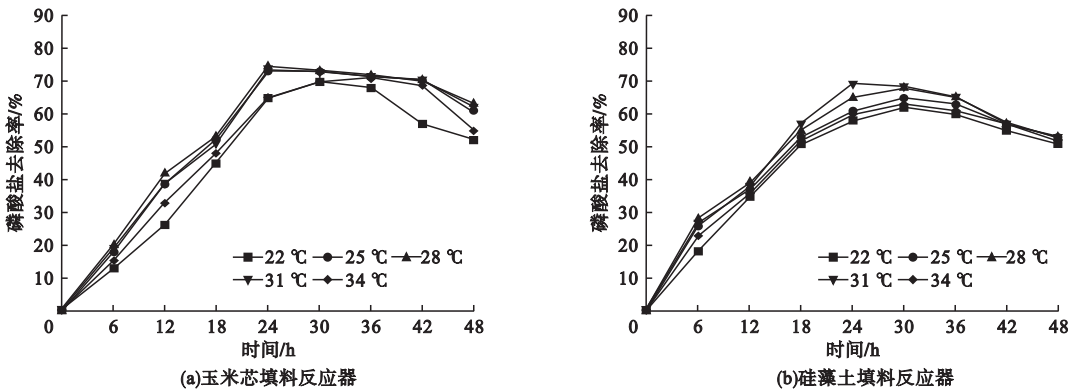


图2 温度对于磷酸盐还原系统的影响

Fig. 2 Effect of temperature on phosphate removal rate

在玉米芯填料系统反应器中,活性污泥系统在22℃和34℃的状态下代谢活动会受到影响,此时微生物活性相对较差,并由于此时微生物获取营养分子能力不高,进一步造成微生物的繁殖能力降低,导致去除效果低于其他反应器。而在硅藻土填料反应器内,随着温度的升高,TP去除率均表现出一定程度的增强。温度升高可以提高硅藻土的吸附能力,吸附作用使营养物质分布更为集中^[13],微生物活动区域可由营养因子决定,因而间接增强了反应器的沉降性能。所以,温度的升高有利于系统对于TP的去除。但在温度过高时,出水水质恶化,磷的去除率下降。这一结果与彭党聰等^[14]温度对SBR强化生物除磷工艺除磷性能的影响研究结果一致。

温度对于磷化氢产量的影响如图3所

所示。两种不同填料装置的磷去除规律基本相同,但仍存有差异。玉米芯填料反应器温度在28℃时,TP去除率最高可达74.53%。31℃、25℃时,TP的去除率可达73.79%、73.61%,优于22℃和34℃条件下的TP去除效果。硅藻土填料反应器温度为31℃时,TP去除率最高可达69.16%;28℃、25℃时,TP的最高去除率为68.21%和67.51%。

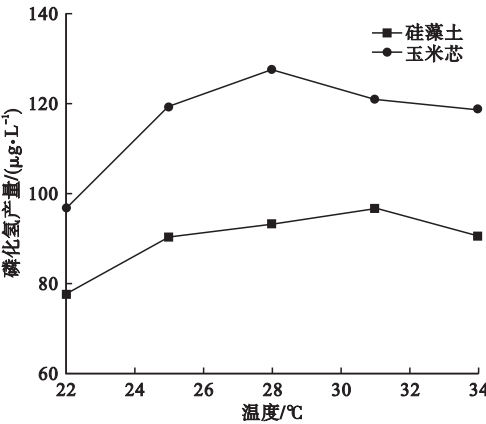


图3 温度对于磷化氢产量的影响

Fig. 3 Effect of temperature on phosphine production. 可以看出,当玉米芯填料生物反应器温度为28℃时,TP去除效率最高,且磷化氢产量同为最高,达到127.58 μg/L,此时系统运行状态最佳;其次分别为31℃、25℃。硅藻

土填料反应器温度为 31 ℃ 时运行状态最佳, 磷化氢及 TP 去除率同为最高水平, 磷化氢气体产量为 96.75 μg/L, 其次为 28 ℃。该结果与孙亮^[15]在磷化氢的释放机理及其过程研究结论基本一致, 即温度过高或过低都会影响磷化氢气体的产生。

2.2 pH 对磷酸盐还原系统的影响

pH 对于磷酸盐还原系统的影响如图 4 所示。当玉米芯填料反应器内 pH 为 8.0 时, TP 的去除率最高, 为 75.29%, pH 为 7.5 时, TP 去除率为 74.82%, 而 pH 为 7.0、6.5、6.0 时, TP 去除效果减弱, 分别为 69.87%、65.02%、63.79%。在硅藻土填料反应器内, pH 为 7.0 时, TP 去除水平为 68.45%, pH 为 7.5 时, TP 去除速率最高可达 70.31%, pH 值为 8 时, TP 去除水平仅为

实验组中间水平。从图 4 可以看出, 玉米芯填料反应器表现为 TP 去除率随 pH 值的升高而增强, 这是由于玉米芯内部在碱性环境下发生共聚与交联作用, 吸附能力增强。因此在弱碱条件下, 有利于提高玉米芯反应器的处理能力。硅藻土填料生物反应器表现相似, 但当 pH 值升高时, 处理效果仅处于中间水平。这是由于硅藻土表面的羟基含量增多, 而其带有的负电性占据了硅藻土表面的大部分吸附位置, 并与 PO_4^{3-} 静电排斥, 使得微生物的附着性能降低, 沉降性能较差^[16]。虽然酸性条件下, 增强了填料的吸附性能, 但是, 磷酸盐还原菌的最佳生存条件为弱碱环境, 酸性条件弱化生物代谢能力, 系统 TP 去除率得到抑制, 严重时会出现污泥膨胀现象。

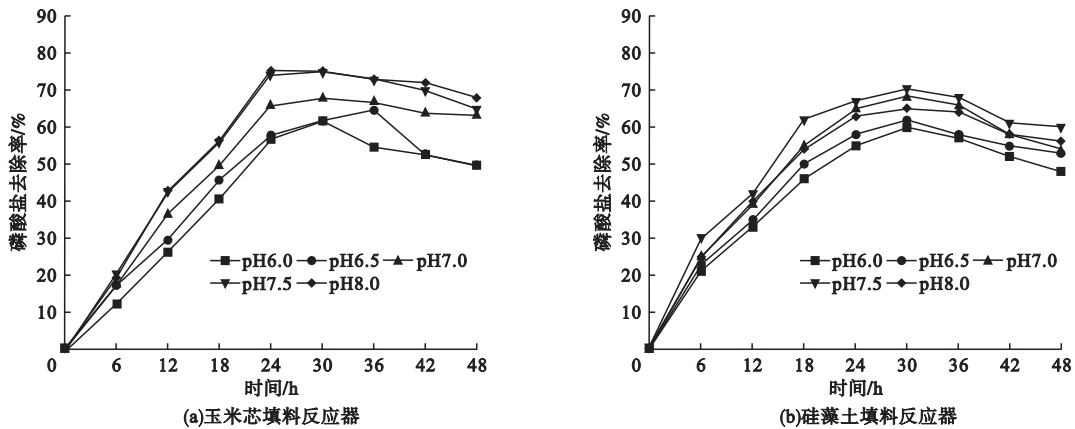


图 4 pH 对于磷酸盐还原系统的影响

Fig. 4 Effect of pH on phosphate removal rate

pH 对于磷化氢产量的影响如图 5 所示。可以看出, 玉米芯填料反应器磷化氢产量随 pH 值的增高而增强, 再次验证磷酸盐还原菌的适宜生存环境为弱碱环境, 当 pH 为 8.0 时, 磷化氢产量最高, 为 128.23 μg/L; 酸性环境对磷酸盐还原菌的还原性具有抑制作用。当硅藻土填料反应器 pH 为 7.5 时, 硅藻土填料反应器具有最高磷化氢产量, 同为弱碱性环境。相比玉米芯反应器, 硅藻土反应器适宜环境的碱性更弱, 主要由于此反应器的强化方式需要结合填料的吸附作用。

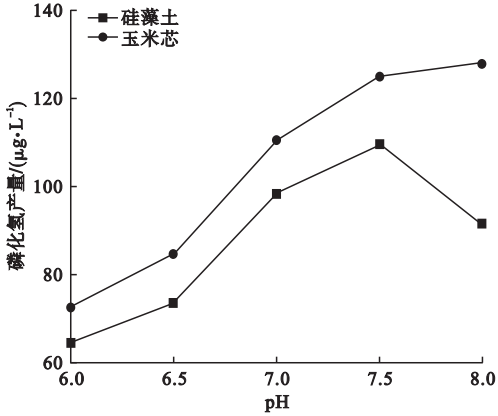


图 5 pH 对于磷化氢产量的影响

Fig. 5 Effect of pH on phosphine production

2.3 不同填料粒径对磷酸盐还原系统的影响

不同填料粒径对于磷酸盐还原系统的影响如图6所示。粒径为8 mm的玉米芯填料

的TP去除效果最好,TP的去除率可达73.64%,粒径为8 mm的硅藻土则相对次之,TP的最高去除率为71.48%。

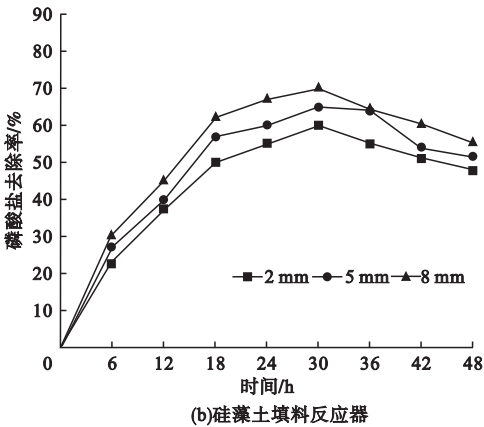
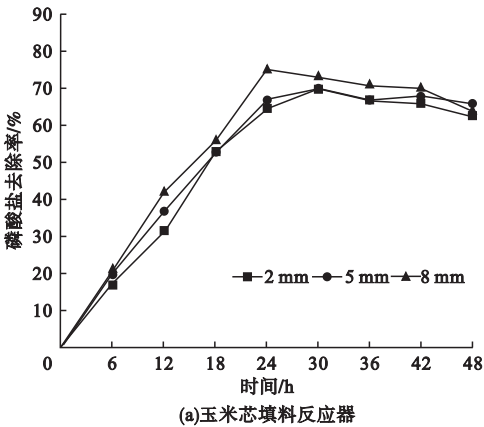


图6 不同填料粒径对于磷酸盐还原系统的影响

Fig. 6 Effect of filler's particle size on phosphate removal rate

对比玉米芯粒径为8 mm、5 mm、2 mm曲线变化,随着粒径增大TP的去除效率增强,说明粒径增大提高固体与液体之间传质能力,提高玉米芯填料反应器去除能力。硅藻土反应器除磷率与粒径大小呈正相关,即粒径越大,硅藻土填料生物填料反应器去除能力越强,因为破碎后的硅藻土填料内部结构遭到破坏,OH⁻离子占用表面积增加,导致其吸附能力下降,微生物的稳定活性也无法得到提升^[17]。

填料粒径对磷化氢产量的影响如图7所示。粒径为8 mm的玉米芯填料反应器磷化氢产量最高,为133.17 μg/L,粒径为5 mm和2 mm的反应器的产量相似,分别为114.35 μg/L,117.27 μg/L。TP去除率较高的8 mm的硅藻土填料反应器内,产气效果明显低于玉米芯填料反应器,为109.54 μg/L。玉米芯粒径越小越易被微生物分解,由于纤维结构破坏,磷酸盐还原菌难以依附在玉米芯表面,进而造成产气量无法升高。硅藻土填料反应器磷化氢产量随硅藻土粒径减小而降低,说明硅藻土表面负电性羟基的积累,随表面积增大而增加。

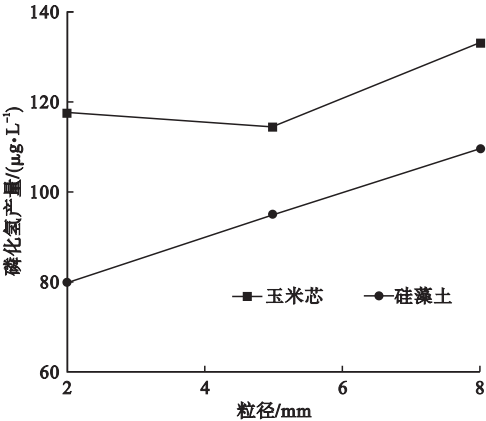


图7 不同填料粒径对于磷化氢产量的影响

Fig. 7 Effect of filler's particle size on phosphine production

2.4 不同搅拌速率对磷酸盐还原系统的影响

不同搅拌速率对磷酸盐还原系统的影响如图8所示。未搅拌玉米芯填料反应器的除磷效率仅为65.12%;当搅拌速率为20 r/min时,反应器内的TP去除率为74.26%;在搅拌速率为30 r/min时,反应系统的除磷效率最高,达到76.21%,随后表现为稳定性较差;当搅拌速率为40 r/min时,TP去除率降至63.11%。在未加设搅拌的硅藻土填料反应器内,除磷率最高可达59.16%;而在搅拌

速率为 30 r/min 时,反应系统内 TP 的最高去除率可达 72.65%。

搅拌可以促进活性污泥对营养物质的充分吸收,使系统的稳定性提高。但搅拌速率升至 40 r/min,玉米芯反应器内 TP 的去除效

率降低。搅拌速率过高,会破坏生物系统的稳定性。与玉米芯反应器相同,当搅拌速率过高时,硅藻土反应器同样会出现 TP 去除能力下降的现象。

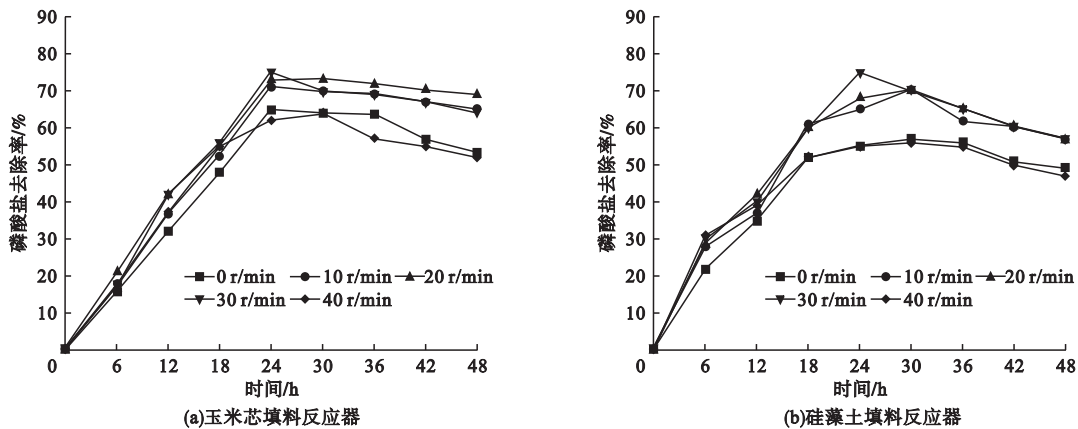


图 8 不同搅拌速率对于磷酸盐还原系统的影响

Fig. 8 Effect of stirring speed on phosphate removal rate

搅拌速率对于磷化氢产量的影响如图 9 所示。转速为 30 r/min 时,玉米芯填料反应器产气量最高,为 138.77 $\mu\text{g/L}$,未加设搅拌装置反应器的产气量仅为 63.11 $\mu\text{g/L}$ 。与玉米芯填料反应器相同,30 r/min 的搅拌速率为硅藻土反应器的最佳搅拌运行条件,磷化氢的产气量可达 116.78 $\mu\text{g/L}$ 。增加搅拌既可以促进营养物质与微生物的紧密结合;又可以防止气体溶解于水中,同时可使吸附于填料空隙、菌团间隙以及仪器内部的气体

脱离结合引力,促进结合态、溶解态的磷化氢气体的释放。

3 结 论

(1) 玉米芯填料与硅藻土填料反应器可在 25 ~ 31 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下运行,前者最佳运行温度为 28 $^{\circ}\text{C}$,后者前者最佳运行温度为 31 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 两种强化反应器最适环境均为弱碱性环境,玉米芯填料最佳 pH 值为 7.5 ~ 8.0;硅藻土填料反应器最佳 pH 值为 7.5。

(3) 粒径为 8 mm 的玉米芯填料与硅藻土填料具有最好的除磷能力和磷化氢产量,且 8 mm 粒径的硅藻土反应器与 5 mm 粒径的玉米芯填料反应器除磷效果相似。

(4) 玉米芯与硅藻土填料生物强化反应器最佳搅拌速率为 30 r/min,硅藻土填料反应器抗水力冲击负荷能力强。

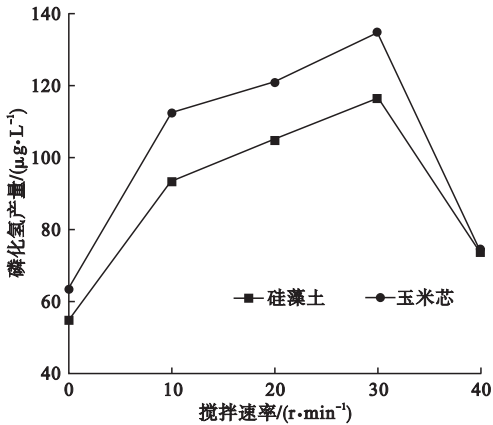


图 9 不同搅拌速率对于磷化氢产量的影响

Fig. 9 Effect of stirring rate on phosphine production

参考文献

[1] 余谱颖,邓风,徐华,等. 水解酸化 + 水力增氧床 + 人工湿地组合工艺处理生活污水的试验研究[J]. 现代化工,2018,38(1):118 - 120.

- (SHE Puying, DENG Feng, XU Hua, et al. Experimental research on treatment of domestic sewage by combined process of hydrolytic acidification + hydraulic aeration bed + artificial wetland [J]. Modern chemical industry, 2018, 38(1): 118 - 120.)
- [2] 白扬. 基于悬浮载体的生物膜与活性污泥复合工艺脱氮除磷性能的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
(BAI Yang. Nitrogen and phosphorus removal performances in integrated fixed-film and activated sludge process with suspended carriers [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.)
- [3] ANTONIO B J, GUIASOLA A, NATALI A, et al. Glutamate as sole carbon source for enhanced biological phosphorus removal [J]. Science of the total environment, 2019, 657: 1398 - 1408.
- [4] 李斌, 郝瑞霞. 固体纤维素类废物作为反硝化碳源滤料的比选 [J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1428 - 1434.
(LI Bin, HAO Ruixia. Comparison and optimization of cellulose carbon source for denitrification filter [J]. Environmental science, 2013, 34(4): 1428 - 1434.)
- [5] WANG J L, WANG X M. Denitrification of nitrate-contaminated groundwater using biodegradable snack ware as carbon source under low-temperature condition [J]. International journal of environmental science and technology, 2012, 9(1): 113 - 118.
- [6] 唐婧, 黄盼宇, 傅金祥, 等. 玉米芯为外碳源对SBBR反硝化除磷性能的影响 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4705 - 4710.
(TANG Jing, HUANG Panning, FU Jinxiang, et al. Effect of corn cob as external carbon source on nitrogen and phosphorus removal of SBBR [J]. Journal of environmental engineering, 2016, 10(9): 4705 - 4710.)
- [7] ERICKSON A, GULLIVER J, WEISS P. Phosphate removal from agricultural tile drainage with iron enhanced sand [J]. Water, 2017, 9(9): 672 - 688.
- [8] 陈亮, 张海丰, 刘赫尊, 等. 高效除磷渗滤床填料筛选及连续流动态运行特性 [J]. 环境科学学报, 2020, 40(8): 2741 - 2748.
(CHEN Liang, ZHANG Haifeng, LIU Hezun, et al. Removal of phosphate in a high-efficiency infiltration bed: adsorptive filler screening and performance during continuous operation [J]. Acta scientiae circumstantiae, 2020, 40(8): 2741 - 2748.)
- [9] 郑西强, 陈云峰. 高效除磷硅藻土用于城市景观水体的治理 [J]. 中国给水排水, 2012, 28(5): 32 - 35.
(ZHENG Xiqiang, CHEN Yunfeng. Application of effective phosphorus removal diatomite to urban landscape water treatment [J]. China water and wastewater, 2012, 28(5): 32 - 35.)
- [10] 徐丽, 魏文涛, 马兴冠. 基于 UASB 反应器的低碳磷酸盐还原菌种源污泥的培养和驯化 [J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2016, 32(4): 737 - 743.
(XU Li, WEI Wentao, MA Xingguan. Cultivation and domestication of sludge with low-carbon phosphate reduction bacteria in UASB reactor [J]. Journal of Shenyang jianzhu university (natural science), 2016, 32(4): 737 - 743.)
- [11] 徐丽, 王金倩, 魏文涛. 磷源及环境因子对磷酸盐还原菌除磷效能的影响探究 [J]. 环境污染与防治, 2018, 40(6): 652 - 656.
(XU Li, WANG Jinqian, WEI Wentao. Effects of phosphorus sources and environmental factors on phosphorus-removal efficiency of phosphate-reducing bacteria [J]. Environmental pollution and control, 2018, 40(6): 652 - 656.)
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
(State Environmental Protection Administration. Methods for monitoring and analysis of water and wastewater [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.)
- [13] 何龙, 张健, 李清伟, 等. 碱浸硅藻土提纯工艺探讨及其对亚甲基蓝吸附的热力学研究 [J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(6): 1593 - 1598.
(HE Long, ZHANG Jian, PING Qingwei, et al. Thermodynamic study of methylene blue adsorption onto diatomite treated with sodium hydroxide and its purified process [J]. Bulletin of the Chinese ceramic society, 2012, 31(6): 1593 - 1598.)
- [14] 彭党聪, 张晓霞, 樊香妮, 等. 温度对 SBR 强化生物除磷工艺除磷性能的影响 [J]. 环境工程学报, 2016, 10(11): 6106 - 6110.
(PENG Dongcong, ZHANG Xiaoxia, FAN Xiangni, et al. Effects of temperature on performance of enhanced biological phosphorus removal activated sludge [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2016, 10(11): 6106 - 6110.)
- [15] 孙亮. 磷化氢的释放机理及其过程研究 [D]. 广州: 广州大学, 2012.
(SUN Liang. Study on mechanism and process of the phosphine released [D]. Guangzhou: Guangzhou University, 2012.)
- [16] 赵文莉, 郝瑞霞, 李斌, 等. 预处理方法对玉米芯作为反硝化固体碳源的影响 [J]. 环境科学, 2014, 35(3): 987 - 994.
(ZHAO Wenli, HAO Ruixia, LI Bin, et al. Effects of pretreatment methods on carbon as carbon source for denitrification [J]. Environmental science, 2014, 35(3): 987 - 994.)
- [17] 高耀文, 段宇, 吴克明, 等. 硅藻土基复合除磷剂的制备及其吸附性能 [J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(6): 706 - 711.
(GAO Yaowen, DUAN Ning, WU Keming, et al. Preparation and adsorption performance of diatomite-based composite phosphorus removal agent [J]. Journal of ecology and rural environment, 2012, 28(6): 706 - 711.)
(责任编辑: 王国业 英文审校: 唐玉兰)