

基于微藻-活性污泥体系的废水处理及温室气体减排性能研究

王 曦, 乔 森*, 周 集体

(大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 基于活性污泥的废水处理工艺需要消耗电能来提供氧气,因此带来了大量的碳排放;除此之外,还会产生一些温室气体,例如甲烷和氧化亚氮.为此通过建立微藻和活性污泥的共生体系来降解污水中的污染物,同时消除温室气体的生成.结果表明,当微藻和活性污泥的比为1.3:1,光照强度为2 905 lx时,该体系具有最好的污染物处理效果,COD的浓度可在6 h达到0 mg/L,同时没有温室气体产生;氨氮的浓度可以在8 h内降低到0.08 mg/L,去除率可达到99.6%.总氮的去除率可达87.1%,总磷的去除率可达100%.在24 h昼夜实验中,无光照阶段同样具有良好的去除效果,同时也没有温室气体产生.

关键词: 微藻;活性污泥;废水;有机物;氮;磷

中图分类号: X703

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201906007

0 引言

微藻是一种原生生物,它的细胞结构多样,有单细胞也有多细胞,繁殖方式包括但不限于分裂、孢子等方式;同时它也是一种绿色植物,能够通过光合作用利用 CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ,同时能够分解水产生 O_2 .微藻在海洋、湖泊、河流、沼泽等地带均有分布,有的可以在淡水中生长,有的可以在海水中生长,适应性强且分布范围很广,营养类型包括光合自养、化能异养、兼性混养.微藻在生长过程中可以吸收水中的有机质,还具有吸收氮元素、磷元素等污染物的功能,在环境问题中发挥重要作用^[1-5].

国内目前采用的水处理方式主要是基于活性污泥的生物处理,主流的工艺有氧化沟、AAO、AO等^[6].随着氮磷等元素的大量使用,水体的富营养化情况越来越严重,而活性污泥在去除氮磷元素方面过程比较复杂,包括硝化、反硝化、好氧吸磷、厌氧释磷等过程,而其反应条件的不同决定其不能同步进行,大大增加了污水处理厂的占地面积和水处理时间,不仅增加了基建成本,后期运行费用也是不菲^[7].水处理过程还会产生大量的

温室气体,在缺氧和厌氧条件下有机物厌氧发酵会产生 CH_4 ,硝化反硝化过程中会有 N_2O 生成^[8].此外有机物的好氧处理会产生 CO_2 ^[9-10],而曝气也会消耗大量的电能,这两者虽不产生 CH_4 和 N_2O 等温室气体,但也会造成大量的碳排放^[11],加剧温室效应.

如果将微藻和活性污泥工艺结合,利用微藻产生的 O_2 来提供活性污泥需要的 O_2 ,从而代替污水处理厂曝气设备,可以减少曝气所需的外部能量消耗,进一步减少 CO_2 的排放.而微藻对氮磷的吸收能力,则可以实现碳氮磷的同步去除^[12],大大降低前期的基建费用.同时,微藻的添加使整个水处理过程不再有厌氧区和缺氧区,理论上可以消除 CH_4 和 N_2O 的产生,而且,微藻还可以吸收活性污泥代谢产生的 CO_2 ^[13],有可能大幅降低污水处理厂的温室气体排放.Yu等的研究表明,将微藻分别和好氧活性污泥以及厌氧活性污泥结合,均可以在14 d内实现氨氮的彻底去除^[14];Tsiopstias等采用SBR光反应器,利用微藻和活性污泥来处理糖厂产生的废水,总氮去除率在27 d内达到47%^[15];Mujtaba等的研究表明

收稿日期: 2019-03-30; 修回日期: 2019-09-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21677026).

作者简介: 王 曦(1995-),女,硕士生,E-mail:2227369677@qq.com;乔 森*(1978-),男,教授,E-mail:qiaosen@dlut.edu.cn;周集体(1956-),男,教授,E-mail:zjiti@dlut.edu.cn.

利用微藻和活性污泥可以在 2 d 内使氨氮的去除率达到 99.8%, 磷的去除率达到 100%^[16]. 目前利用微藻和活性污泥处理污水的难点主要在于反应时间长; 在污染物方面主要研究集中在氮磷的去除, 在有机物的去除方面报道较少且效果并不理想.

将微藻和活性污泥结合的问题在于活性污泥的存在会影响微藻的光合作用, 所以微藻和活性污泥的添加量、比例及光照强度将会成为该体系的主要影响因素. 本文主要在微藻与活性污泥的最适比例、反应体系的最适光照强度等方面进行研究. 通过测量 COD、氨氮、硝氮、亚硝氮、总氮、总磷以及气体组分等指标, 来构建最佳的反应体系.

1 材料与方法

1.1 微生物和培养基

本实验采用的微藻为空星藻, 使用的活性污泥取自辽宁省大连市凌水污水处理厂. 前期空星藻培养采用的是 BG11 培养基, 具体成分如下: NaNO_3 1.5 g/L, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.04 g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.075 g/L, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.036 g/L, Na_2CO_3 0.02 g/L, EDTA-Na_2 0.001 g/L, 柠檬酸 0.006 g/L, 柠檬酸铁铵 0.006 g/L, A5 1 mL/L ($\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.39 g/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.81 g/L, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.049 4 g/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.079 g/L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.222 g/L, H_3BO_3 2.86 g/L).

1.2 实验方法

实验在容积为 320 mL 的蓝盖玻璃瓶中进行, 反应体积为 250 mL. 微藻用超纯水洗去原有的 BG11 培养基后接种到反应装置内, 活性污泥在 10 000 r/min 的转速下离心收集, 洗涤 3 次后放入反应器. 实验采用的污水为人工模拟污水, 具体的参数如下: COD, 250~300 mg/L; NH_4^+-N , 15 mg/L; TP, 3 mg/L. 每个反应器用氮气进行曝气, 去除水中的溶解氧和反应器液面上方的空气, 每个反应器放在磁力搅拌器上, 整个装置置于光照培养箱中, 整个反应温度为 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$, 测量的指标有气体组分, COD、DO、 NH_4^+-N 、 NO_3^--N 、 NO_2^--N 、 PO_4^{3-} 浓度. 每个条件做 3 组平行实验.

1.2.1 微藻与活性污泥比例 在本次实验中, 微藻的浓度 (VSS) 固定为 900 mg/L, 活性污泥的浓

度 (VSS) 分别为 511、683、1 300 mg/L, 以达到 1.8:1、1.3:1、0.7:1 共 3 个不同的微藻/活性污泥比例, 不加活性污泥的微藻作为对照组, 本次实验的光照强度为 2 905 lx.

1.2.2 光照强度 在本次实验中, 微藻的浓度 (VSS) 为 900 mg/L, 活性污泥浓度 (VSS) 为 683 mg/L, 以达到比例 1.3:1, 不加活性污泥的微藻作为对照组; 光照强度为 2 905、5 175、7 841 lx.

1.2.3 昼夜实验 在本次实验中, 微藻与活性污泥的比例为 1.3:1, 不加活性污泥的微藻作为对照组; 光照强度为 2 905 lx, 光暗比为 12:12.

1.3 测量和分析方法

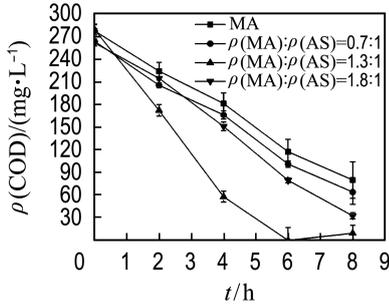
NO_3^--N 、 NO_2^--N 、 PO_4^{3-} 采用离子色谱 (ICS-1100, DIONEX, AR, 美国) 测量, NH_4^+-N 的测量采用纳氏分光光度法 (MAPADA, UV-6100, 中国), COD 采用重铬酸钾标定法测量, 气体组分通过气相色谱 (Techcomp, GC7900, 中国) 测量, DO 采用溶解氧仪 (ST400D, OHAUS, 美国) 测量, VSS 的测量采用标准方法. 数据处理和图像绘制采用 Origin 软件.

2 结果与讨论

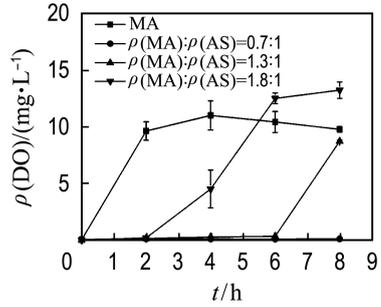
2.1 微藻与活性污泥比例的影响

在微藻与活性污泥的最适比例探究中发现, 活性污泥的浓度越高, 整个反应体系的浊度就会越高, 光透过率会大大降低, 这会严重影响整个体系的污染物去除能力, 因此微藻与活性污泥的比例是该体系的一个重要指标, 具体研究结果如图 1 所示.

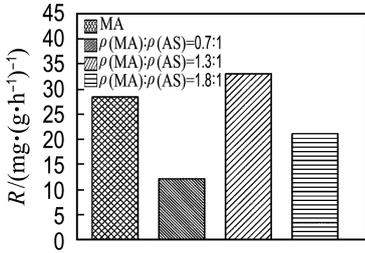
从图 1(a) 可以看出当微藻与活性污泥比例为 1.3:1 时, 能够实现有机物的快速去除, 在 6 h 内即可使反应体系的 COD 浓度达到 0 mg/L. 从溶解氧 (图 1(b)) 的数据也可以看出, 在前 6 h, 溶解氧浓度始终接近于 0 mg/L, 从第 6 h 开始, 溶解氧浓度有了明显增加, 达到了 8.75 mg/L, 说明在前 6 h, 微藻光合作用产生的氧气主要用于活性污泥的有氧呼吸; 而在微藻与活性污泥比例为 1.8:1 时, 溶解氧浓度从第 2 h 开始快速增长, 说明此时的污泥浓度过低, 不能够充分利用微藻产生的氧气, 导致有机物的去除速率较慢. 当提高活性污泥的浓度, 使其比例为 0.7:1 时, 溶解氧在 8 h 内始终保持在 0 mg/L 左右, 而有机物并没有



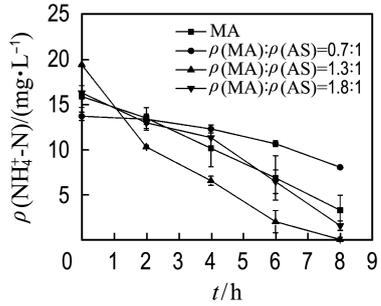
(a) COD 变化



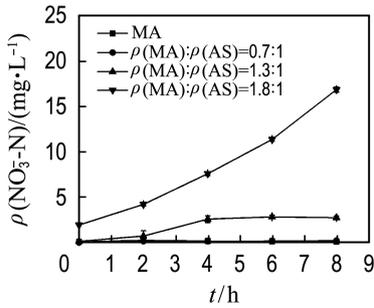
(b) 溶解氧浓度变化



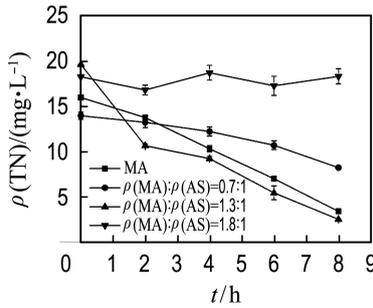
(c) 单位生物质去除速率



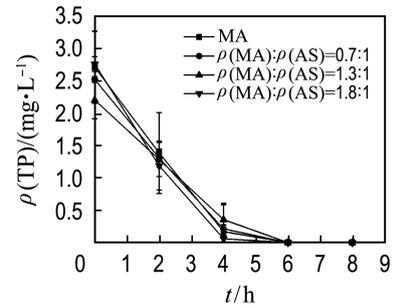
(d) 氨氮浓度变化



(e) 硝氮浓度变化



(f) 总氮浓度变化



(g) 总磷浓度变化

图 1 不同微藻与活性污泥比例下污染物去除性能

Fig. 1 Pollutant removal performance of different microalgae-activated sludge ratios

实现彻底的去除. 这是因为当活性污泥的浓度过高, 微藻接受的光照不足, 产氧速率较低, 不足以提供活性污泥所需要的氧气. 而在单位生物质的去除速率方面(图 1(c)), 微藻与活性污泥比例为 1.3 : 1 也有最高的单位去除速率, 为 33.0 mg/(g · h⁻¹). 而在氨氮的去除方面, 从图 1(d) 可以看出, 对照组和 3 个实验组都可以在 8 h 内将氨氮降低到一个比较低的浓度, 但是, 从亚硝氮和硝氮的数据来看, 氮的去除情况则大不相同. 首先, 整个反应过程中都没有亚硝氮的检出. 在纯藻体系中, 由于微藻可直接利用的氮源为氨氮^[17], 而体系的主要氮源也是氨氮, 硝氮的含量很少, 不会有亚硝氮的产生. 而在微藻与活性污泥比例为 0.7 : 1 时, 整个体系的污泥浓度很高, 浊度比较

高, 导致微藻的产氧量较低, 另一方面高浓度的污泥消耗氧气更快, 整个体系的溶解氧浓度始终保持在 0 mg/L 左右, 硝化反应很难发生, 但是由于光照较弱, 微藻代谢较慢, 影响了对氨氮的吸收, 氨氮的去除率仅为 41.1%. 反之, 当微藻与活性污泥比例为 1.8 : 1 时, 污泥浓度低, 浊度低, 微藻产氧速率高, 溶解氧浓度可达到 13.3 mg/L, 导致硝化作用快速发生, 氨氮浓度降低了 14.7 mg/L, 硝氮的浓度增长了 15.0 mg/L(图 1(e)), 氨氮完全转化成了硝氮, 阻碍了微藻对氮的吸收, 导致总氮的去除率为 0. 而微藻与活性污泥比例为 1.3 : 1 时, 微藻足以供给活性污泥去除有机物需要的氧气, 且并没有太多剩余给硝化细菌, 氨氮浓度从 19.5 mg/L 降低到 0.08 mg/L, 硝氮浓度从

0 mg/L 开始,到第 6 h 达到最高为 2.81 mg/L,在第 8 h 降低到 2.73 mg/L,这是因为微藻在氨氮已经彻底去除的情况下开始利用硝氮,因此当微藻与活性污泥比例为 1.3 : 1 时,该反应体系不仅能够实现氨氮的快速彻底去除,总氮的去除也可以达到 87.1% (图 1(f)). 在磷的去除方面,该体系主要依靠微藻对磷的吸收和吸附作用,因此,不论活性污泥是否添加,或者比例高低对体系并没有很大影响,在第 6 h 的时候,磷的浓度都达到了 0 mg/L (图 1(g)).

因此,从各个方面来看,当微藻与活性污泥比例为 1.3 : 1 时,该反应体系拥有最好的污染物去除效果,COD 在第 6 h 可达到 0 mg/L,实现 100% 去除;氨氮在 8 h 内降至 0.08 mg/L,去除

率达到 99.6%,总氮的去除率也可达到 87.1%,磷可以实现 100% 去除.

2.2 光照强度的影响

光照强度不仅能影响微藻-活性污泥体系中微藻的产氧速率,而且对微藻和活性污泥的代谢都有不同的影响,结果如图 2 所示.

纯藻体系在不同光照下异养代谢情况有很大不同,当光照强度为 2 905 lx 时,COD 浓度在 8 h 内呈现匀速下降的趋势,从 278.2 mg/L 降低到 79.2 mg/L;光照强度提高到 5 175 和 7 841 lx 时,纯藻体系的 COD 浓度则基本没有降低,可以看出,当光照强度过高时,微藻的异养代谢会受到抑制,不能吸收利用有机物.而微藻-活性污泥体系的 COD 去除情况也体现了这一点,在光照强

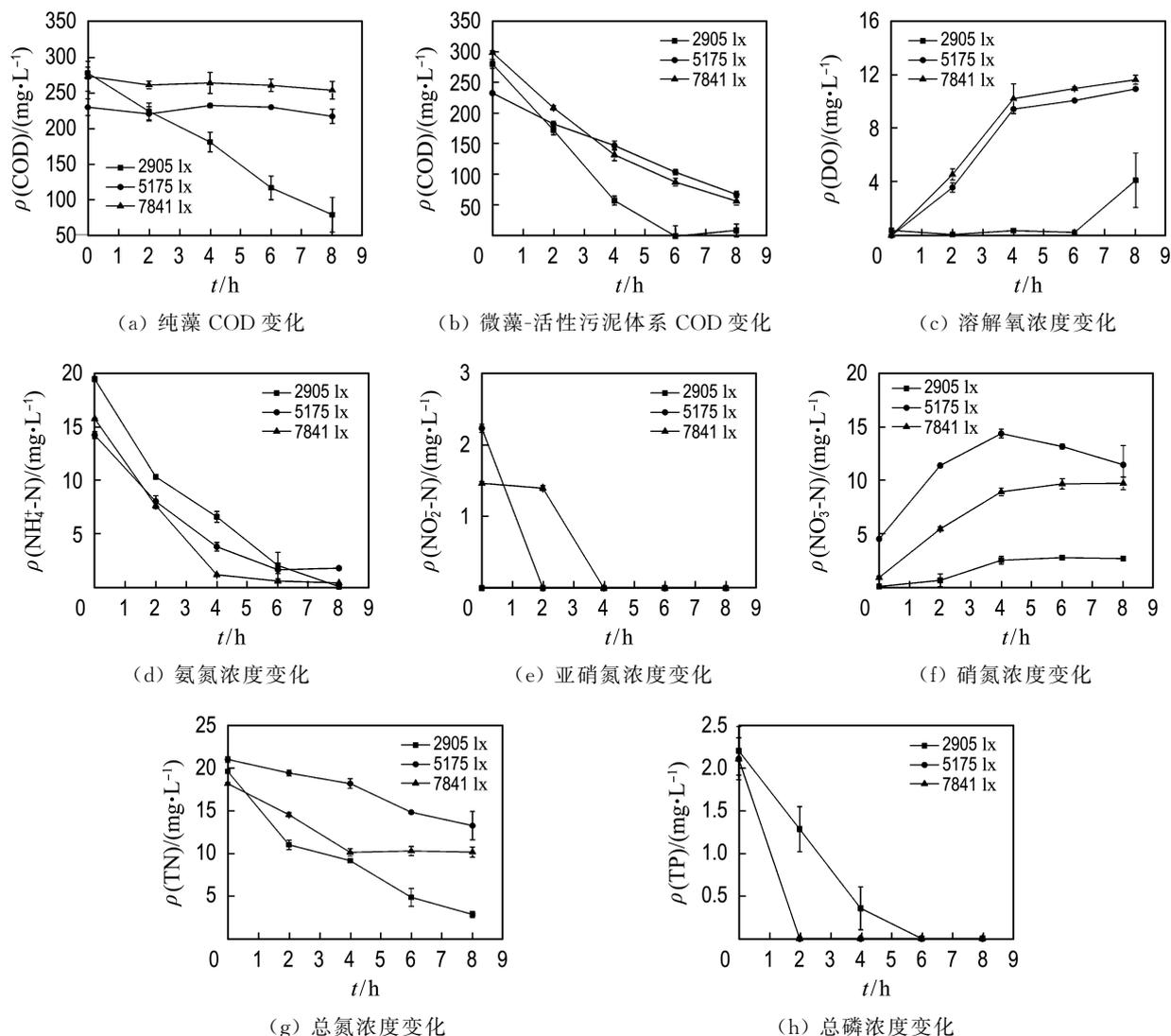


图 2 不同光照强度下该体系的污染物去除性能

Fig. 2 Pollutant removal performance of the system under different light intensities

度为 5 175 和 7 841 lx 时, COD 的去除速率和效果均不如光照强度为 2 905 lx 的. 而光照强度为 7 841 lx 时 COD 的降解速率较 5 175 lx 时更快, 这是因为光照越强, 微藻产氧量越大, 溶解氧浓度越高, 活性污泥可以更快速地降解有机物.

在氨氮的降解方面, 光照强度对氨氮的降解并没有很大影响, 低、中、高 3 个光强下 8 h 内氨氮浓度分别达到 0.08、1.80、0.42 mg/L, 均低于国家排放标准. 但高光照强度导致溶解氧浓度过高, 氨氮和亚硝氮迅速转化为硝氮, 导致总氮的去除率偏低, 均未达到 50%, 且出水总氮浓度分别为 13.3 和 10.2 mg/L, 也都没有达到国家排放标准.

在磷的去除方面, 由于高光照强度导致的溶

解氧浓度过高, 利于好氧吸磷这一过程, 因此当光照强度为 5 175 和 7 841 lx 时, 总磷浓度在 2 h 内已经达到 0 mg/L, 而低光照则需 6 h 才能实现磷的彻底去除.

从以上结果可以看出, 提高光照强度会抑制微藻的异养代谢, 导致有机物去除速率变慢, 同时会导致溶解氧浓度过高, 不利于总氮的去除, 但可加快总磷的去除. 将 3 种污染物的去除协同考虑, 2 905 lx 依旧是最佳的光照强度.

2.3 24 h 昼夜实验

考虑到夜间微藻不能产生氧气, 整个体系的溶解氧浓度很低, 本研究对该体系进行了 24 h 的昼夜实验, 结果如图 3 所示.

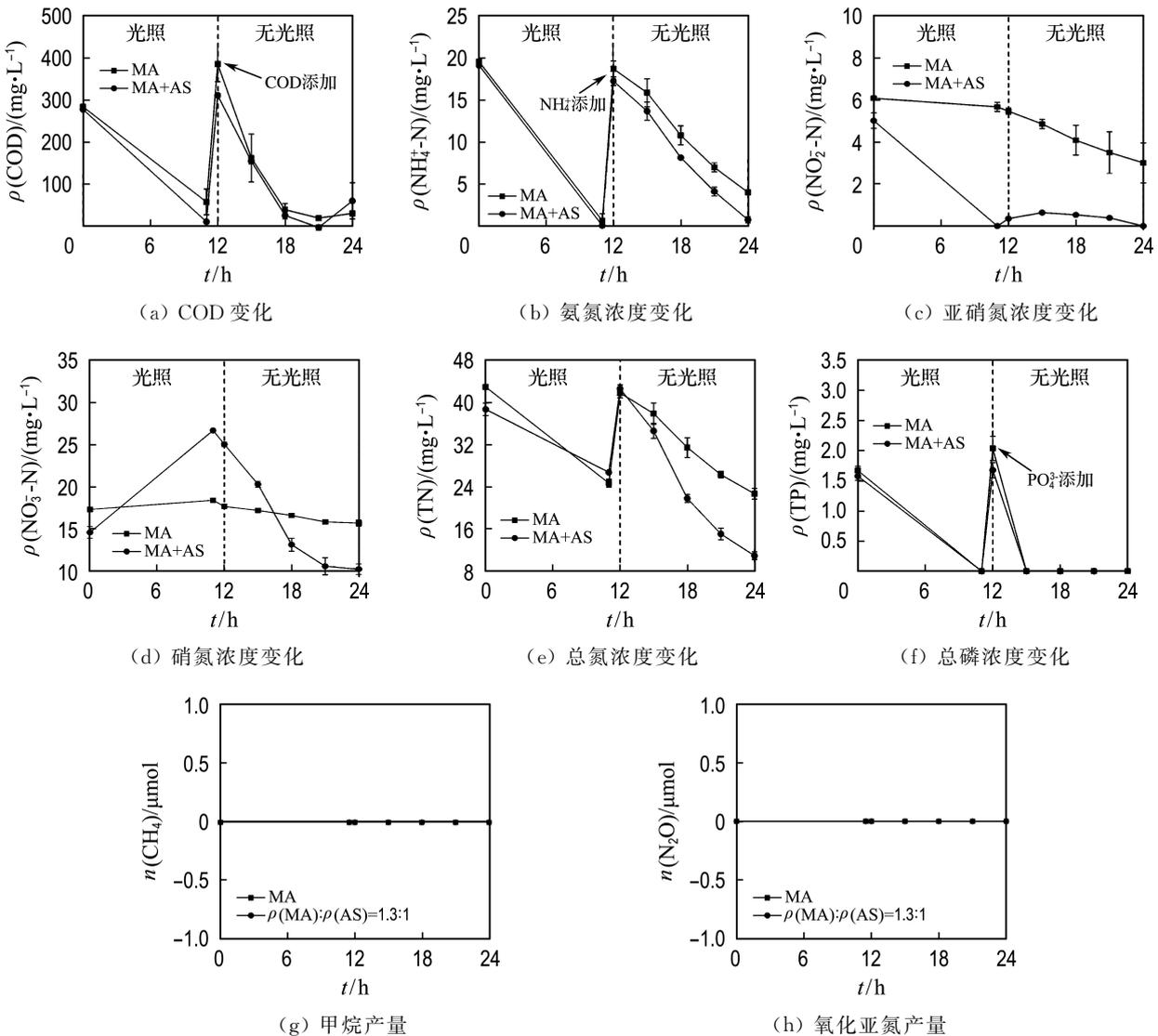


图 3 24 h 内该体系的污染物去除性能及温室气体产生

Fig. 3 Pollutant removal performance and greenhouse gas production of the system within 24 h

在无光条件下,微藻-活性污泥体系依旧具有良好的有机物去除能力,在夜间的第9 h, COD的浓度降低到了0 mg/L,纯藻在夜间条件下,同样在第9 h达到了最低的COD浓度(18.7 mg/L),而这主要依靠的是微藻在无光条件的异养代谢.微藻-活性污泥体系在光照条件下把氨氮的浓度从19.1 mg/L降低到0 mg/L,亚硝氮的浓度从5.02 mg/L降低到0 mg/L,硝氮的浓度则增长了10.5 mg/L,在第12 h重新加入氨氮后,在无光条件下,依旧能将氨氮的浓度从17.2 mg/L降低到0.66 mg/L,亚硝氮的浓度在第15 h上升至0.64 mg/L而后慢慢下降到0 mg/L,而硝氮的浓度在夜间则快速下降,从25.1 mg/L降低到10.2 mg/L,同时体系产生了氮气,这表明了无光条件下,氮的去除不仅仅有微藻的吸收,同时还有反硝化作用.无光条件下,体系中溶解氧浓度极低,磷的去除完全依靠微藻的吸收,在3 h内即将磷的浓度降低到0 mg/L.从气相数据来看,微藻-活性污泥体系无论在日间还是夜间均无CH₄和N₂O产生,这也说明该体系相较于传统的活性污泥方法在减少温室气体排放方面有很大的优越性.

3 结 语

在微藻和活性污泥的体系构建中,微藻与活性污泥比例为1.3:1是该体系的佳比例.在该条件下,COD在第6 h可达到0 mg/L,实现100%去除;氨氮在8 h内降至0.08 mg/L,去除率达到99.6%;总氮的去除率为87.1%,总磷可以实现100%去除.在最佳光照强度探究中发现,2 905 lx是最佳的光照强度.该光照强度下有最好的去除效果,同时耗能也最低.最后在24 h昼夜实验中发现,该体系无论在日夜均能快速实现碳氮磷的同步去除,同时没有CH₄、N₂O产生.目前已发布的研究结果在利用微藻处理氨氮等污染物时普遍需要数天时间,且去除效果不尽理想^[14-16],本研究在时间和效果上都具有较大优势,且本研究不仅在水相进行了探究,同时在气相也进行了测量,证明了该体系相比于常规的污水处理方法的确可以避免CH₄和N₂O这两种温室气体的产生.

参考文献:

[1] 龚小宝,黄华军,周春飞,等.微藻在生物减排CO₂

中的应用[J].环境污染与防治,2010,32(8):75-79.

GONG Xiaobao, HUANG Huajun, ZHOU Chunfei, et al. Application of microalgae in CO₂ bio-mitigation [J]. **Environmental Pollution and Control**, 2010, 32(8): 75-79. (in Chinese)

[2] KURANO N, IKEMOTO H, MIYASHITA H, et al. Fixation and utilization of carbon dioxide by microalgal photosynthesis [J]. **Energy Conversion and Management**, 1995, 36(6/9): 689-692.

[3] ZEILER K G, HEACOX D A, TOON S T, et al. The use of microalgae for assimilation and utilization of carbon dioxide from fossil fuel-fired power plant flue gas [J]. **Energy Conversion and Management**, 1995, 36(6/9): 707-712.

[4] BROWN L M. Uptake of carbon dioxide from flue gas by microalgae [J]. **Energy Conversion and Management**, 1996, 37(6/7): 1363-1367.

[5] KEFFER J E, KLEINHEINZ G T. Use of *Chlorella vulgaris* for CO₂ mitigation in a photobioreactor [J]. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, 2002, 29(5): 275-280.

[6] 刘兴平,郝晓美.城市污水处理工艺及其发展[J].水资源保护,2003(1):25-28,60.

LIU Xingping, HAO Xiaomei. Urban sewage treatment process and its development [J]. **Water Resources Protection**, 2003 (1): 25-28, 60. (in Chinese)

[7] 王洪臣.城市污水处理厂运行控制与维护管理[M].北京:科学出版社,1999.

WANG Hongchen. **Operation Control and Maintenance Management of Municipal Sewage Treatment Plant** [M]. Beijing: Science Press, 1999. (in Chinese)

[8] BRUINS J G, OOSTERGO H D, BRINKHORST M A. Emission of greenhouse gases from wastewater treatment processes [J]. **Studies in Environmental Science**, 1995, 65: 635-638.

[9] IPCC. **2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories** [M]. Japan: IGES, 2006: 6-27.

[10] SWEETAPPLE C, FU Guangtao, BUTLER D. Identifying sensitive sources and key control handles for the reduction of greenhouse gas emissions from wastewater treatment [J]. **Water Research**, 2014, 62: 249-259.

- [11] 高 旭, 龙腾锐, 郭劲松. 城市污水处理能耗能效研究进展 [J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2002, **25**(6): 143-148.
GAO Xu, LONG Tengrui, GUO Jinsong. Research advances on energy consumption and energy efficiency in municipal wastewater treatment process [J]. **Journal of Chongqing University (Natural Science Edition)**, 2002, **25**(6): 143-148. (in Chinese)
- [12] MUNOZ R, GUIEYSSE B. Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review [J]. **Water Research**, 2006, **40**(15): 2799-2815.
- [13] 邢丽贞, 马 清, 李 翥, 等. 藻类技术在污水深度处理中的应用 [J]. 净水技术, 2009, **28**(6): 44-49.
XING Lizhen, MA Qing, LI Ge, *et al.* Advanced wastewater treatment with algae technique [J]. **Water Purification Technology**, 2009, **28**(6): 44-49. (in Chinese)
- [14] YU H, KIM J, LEE C. Potential of mixed-culture microalgae enriched from aerobic and anaerobic sludges for nutrient removal and biomass production from anaerobic effluents [J]. **Bioresour Technol**, 2019, **280**(280): 325-336.
- [15] TSIOPTSIAS C, LIONTA G, SAMARAS P. Microalgae activated sludge treatment of molasses wastewater in sequencing batch photo-bioreactor [J]. **Environmental Technology**, 2017, **38**(9): 1120-1126.
- [16] MUJTABA G, RIZWAN M, KIM G, *et al.* Removal of nutrients and COD through co-culturing activated sludge and immobilized *Chlorella vulgaris* [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2018, **343**: 155-162.
- [17] CAI Ting, PARK S Y, LI Yebo. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects [J]. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2013, **19**(1): 360-369.

Study of wastewater treatment and greenhouse gas emission reduction performance based on microalgae-activated sludge system

WANG Xi, QIAO Sen*, ZHOU Jiti

(School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Wastewater treatment process based on activated sludge (AS) consumes electric energy to support oxygen, which will produce a large amount of carbon. Meanwhile the process also produces other greenhouse gases, such as CH₄ and N₂O. The symbiotic system of microalgae (MA) and activated sludge is constructed to degrade the pollutants in the wastewater without greenhouse gas emissions. The results show that when the ratio of MA and AS is 1.3 : 1 and the light intensity is 2 905 lx, this system has the best pollutants degradation effect. COD concentration can be reduced to 0 mg/L in 6 h without greenhouse gases production. The concentration of ammonia nitrogen drops to 0.08 mg/L within 8 h and the removal rate of ammonia nitrogen can be 99.6%. The total nitrogen removal rate can be 87.1%. The removal rate of total phosphorus can reach 100%. In the 24 h experiment, at the light-free stage there is also good removal capacity and no greenhouse gas generates.

Key words: microalgae; activated sludge; wastewater; organics; nitrogen; phosphorus