

改性生物质炭与聚磷菌联合 去除废水中的磷

朱雯 王鑫 杨柳燕*

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023)

摘要 为了探索改性生物质炭与聚磷菌联合去除废水中磷的效果, 将铁改性生物质炭以及聚磷菌投入序批式废水处理装置中, 间隙进水, 间隔一定时间测定水中磷浓度随时间变化, 并探讨不同水力停留时间、进水 COD 浓度以及初始磷浓度对联合除磷的影响。研究结果表明, 铁改性生物质炭和聚磷菌联用能高效去除废水中磷, 在 30℃、水力停留时间 6 h、COD 浓度 $280 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始磷浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 并且持续曝气条件下, 联合除磷效果最优, 其磷去除率可达 97.94%。铁改性生物质炭和聚磷菌联合能有效去除废水中磷, 为废水除磷提供了新技术。

关键词 改性生物质炭; 聚磷菌; 联合除磷

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)11-6241-08 DOI 10.12030/j.cjee.201507006

Removal of phosphorus from wastewater by combination of modified biochar and phosphate-accumulating organisms

ZHU Wen WANG Xin YANG Liuyan*

(School of the Environment, Nanjing University, State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing 210023, China)

Abstract To investigate the ability of the combination of modified biochar and phosphate-accumulating organisms (PAOs) to remove phosphorus from wastewater, the iron-modified biochar and PAOs were added to the sequencing batch equipment with intermittent inflow, and phosphorus concentrations in the effluent water were determined by the ascorbic acid method. In addition, the effects of hydraulic retention time, organics concentration, and initial phosphorus concentration on the phosphorus removal rates were assessed. The results showed that the combination of iron-modified biochar and PAOs showed good performance on the removal of phosphorus from wastewater. Under the condition of 30℃, HRT = 6 h, COD = $280 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, initial phosphorus concentration = $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and continuous aeration, the phosphorus removal rate reached 97.94%. Therefore, the combination of modified biochar and PAOs can effectively remove phosphorus from wastewater, and provides a new technology for phosphorus removal in wastewater treatment.

Key words modified biochar; phosphate-accumulating organisms; combined phosphorus removal

人类活动导致大量氮(N)、磷(P)营养物进入湖泊、水库和海湾中, 引发受纳水体富营养化, 其中磷对藻类生长的影响远大于氮^[1-2]。氮素可通过一系列的硝化反硝化作用转化为氮气排入大气中, 磷作为水体富营养化的限制因子^[3], 则主要通过沉积得于去除, 但是沉积物中高磷有可能成为水体二次污染源, 因此, 探索高效、稳定的废水除磷方法, 成为

控制水体富营养化的关键。

废水除磷方法主要包括物理吸附法、化学沉淀法、生物法、膜处理法以及土壤处理法等^[4]。吸附法是利用一些多孔或比表面积较大的固体物质对水中磷酸根离子的吸附亲和力, 实现废水除磷^[5]。国内外对吸附除磷的研究主要集中在提高吸附剂的效能上。生物质炭是近年来被广泛应用于废水处理的

基金项目: 江苏省科技厅课题(BE2012736); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07101006)

收稿日期: 2015-07-12; 修订日期: 2015-07-31

作者简介: 朱雯(1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向: 污染水体的生态治理。E-mail: 584155897@qq.com

* 通讯联系人, E-mail: yangly@nju.edu.cn

一种吸附材料,它是指生物质在缺氧或绝氧情况下,经过高温热解后生成的固态产物,既可以作为吸附材料吸附营养盐,也可以作为肥料和土壤改良剂提高土壤肥力^[6]。研究表明,大部分生物质炭本身带负电,对磷吸附量通常都比较低^[7-9],因此,可以通过改性来提高其对磷的吸附量。负载金属离子是比较常见的改性方法,生物质炭表面负载了金属氧化物之后带正电,可以有效吸附阴离子。ZHANG等^[10]研究结果表明,前改性负载 Mg^{2+} 生物质炭对水体中磷素去除效果比较好,最大吸附量达到 $272 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而李际会等^[11]用 Fe^{3+} 对生物质炭进行后改性,改性后生物质炭对磷最大吸附量达到 $5.44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。用前改性方法制备生物质炭产量低且能耗大,后改性生物质炭因为简便易制,产率高,具有更大的实际应用价值,因此本研究选用后改性生物质炭进行实验。

生物法是指通过控制厌氧-好氧条件,利用聚磷微生物(PAOs)厌氧放磷、好氧吸磷的特性,在厌氧条件下,聚磷盐被分解,并且释放能量,供细菌合成聚羟基烷酸酯(PHA)^[12]。同时在细菌作用下,废水中部分有机磷也可被转化为正磷酸盐^[13]。在好氧情况下,聚磷微生物过量吸收水体中磷酸盐,合成多聚磷酸盐(Poly-P),从而使磷通过剩余污泥从水处理系统中排出。近年来,随着研究的不断深入,研究结果表明,进水碳源、温度、pH以及水中金属离子等都对生物除磷系统产生一定的影响,使得其应用受到限制^[14-15]。

磷的物理吸附具有吸附容量大的特点,而磷的生物代谢反应迅速且可再生的特征,因此,本研究旨在结合物理吸附与生物转化的优势,利用改性生物质炭和聚磷菌实现对废水中磷的有效去除。

1 实验装置与方法

1.1 序批式处理装置

实验采用序批式处理装置,有机玻璃柱实验装置高 750 mm,内径 100 mm,有效容积 5 L。空气从装置底部进入,使改性生物质炭悬浮并提升至顶部,再在重力作用下沉到底部,形成内循环,保证了废水和改性生物质炭的充分混合。人工配制进水,进水(1 L)中含 0.15 g CH_3COONa 、0.05 g NaCl 、0.236 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.18 g NH_4Cl ,COD 为 $280 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、磷浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,调节 pH 至 7。

1.2 生物质炭改性方法

本实验选用的生物质炭为竹炭,在 700℃ 下烧

制而得。将生物质炭粉碎、过筛,选取粒径 1~2 mm 的竹炭进行后续改性处理。改性步骤为:将过筛后的生物质炭在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中浸泡 5 h 后,用去离子水反复淋洗,直至浸出液为中性。所得生物质炭经 80℃ 烘干后,在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中浸泡 24 h^[16],最后用去离子水淋洗,至浸出液为中性,80℃ 烘干待用。

1.3 改性生物质炭对磷吸附

将 0.5 g 改性生物质炭加入 50 mL 磷浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸盐溶液中,并将混合液 pH 调节到 7。在 30℃ 下,以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的频率振荡,在不同时间取样,混合液过 0.22 μm 的尼龙膜,测定过滤液中磷浓度,绘制吸附动力学曲线。磷浓度用抗坏血酸-分光光度法测定^[17-18]。初始磷浓度和终止磷浓度的差值即为改性生物质炭吸附磷量。所有实验都进行重复,每个实验组 3 个平行,取平均值进行分析。

配制磷浓度 2~100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐溶液,将 0.5 g 改性生物质炭加入其中,并将混合液 pH 调节到 7。在 30℃ 时、以 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的频率振荡 24 h,取样测定过滤液中磷浓度,绘制吸附等温线。

1.4 聚磷菌的性能

本实验选用的聚磷菌种为假单胞菌(*Pseudomonas* kt2440)。为了提高聚磷菌的聚磷能力,通过重复的厌氧-好氧培养使聚磷菌反复吸、放磷,提高其除磷能力。为此,本研究采用经 7 次循环吸、放磷后的假单胞菌 kt2440 进行实验。将菌从冻存管中接出后,首先经过平板划线,30℃ 过夜培养;再从平板上挑取单菌落,在 LB 培养基中进行放大培养;在 30℃ 下,以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的频率振荡,恒温培养 20 h 后,LB 培养基中菌悬液的 OD_{600} 值达到 4.710,此时,按 2% 的接种量从 LB 培养基中取用菌悬液,在 24℃ 下以 $12\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的频率,离心振荡 3 min,弃上清液;接着用无菌去离子水重旋菌体,再次离心弃上清,重复两次,得到待用菌体。将得到的菌体接入初始磷浓度分别为 2、5 和 8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的合成废水(成分与上同,COD 为 $280 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,调节 pH 至 7)中,并每隔 1 h 测定其上清液中磷浓度。

1.5 改性生物质炭与聚磷菌联合除磷工艺路线

改性生物质炭与聚磷菌联合除磷工艺路线如图 1 所示。采用间歇式进水,曝气机持续曝气,曝气量为 $4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。每隔 1 h 取样,测定装置水中磷浓度。设置一组对照,对照组只加改性生物质炭,不添加聚磷菌,其余实验条件同实验组。

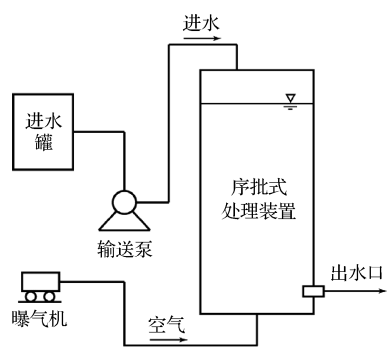


图 1 改性生物质炭与聚磷菌联合除磷工艺路线
Fig. 1 Technology of combined phosphorus removal by modified biochar and PAOs

2 结果与讨论

2.1 改性生物质炭对磷吸附

2.1.1 吸附动力学

将 0.5 g 改性生物质炭加入 50 mL 磷浓度为 5 mg · L⁻¹ 的磷酸盐溶液中后不断振荡,在 0 ~ 24 h 内,改性生物质炭对磷吸附量随时间的变化见图 2 (a)。从图 2(a)中可以发现,初始阶段吸附较快,随着时间推移,其吸附速率逐渐变慢,在 12 h 达到吸附平衡,此时改性生物质炭对磷吸附量为 0.47 mg · g⁻¹。

吸附动力学反映吸附剂对溶质吸附速率,从而可以用来表征吸附过程。OFOMAJA 等^[19]指出,吸附动力学很大程度上取决于生物质炭的物理化学性质。采用准一级以及准二级动力学模型^[16]拟合改性生物质炭对磷的吸附(见图 2 及表 1)。结果表明,相对于准一级模型,准二级动力学模型能更好地拟合改性生物质炭吸附磷的过程,相关系数为 0.999。此外,由准二级模型得到的饱和吸附量与实验结果一致。

表 1 改性生物质炭吸附磷的动力学及等温线拟合方程参数
Table 1 Kinetic and isotherm parameters for phosphorus adsorption onto modified biochar

模型	参数 1	参数 2	R ²
准一级	$k_1 = 22.853 \text{ h}^{-1}$	$q_e = 0.4828 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.8409
准二级	$k_2 = 6.4801 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{h})^{-1}$	$q_e = 0.4936 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.9996
Langmuir	$k = 1.0517 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$	$Q = 1.4612 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.9189
Freundlich	$k_f = 0.4910 \text{ mg}^{(1-n)} \text{ L}^n \cdot \text{g}^{-1}$	$n = 0.3919$	0.9386

2.1.2 吸附等温线

配制磷浓度 2 ~ 100 mg · L⁻¹ 的磷酸盐溶液,将

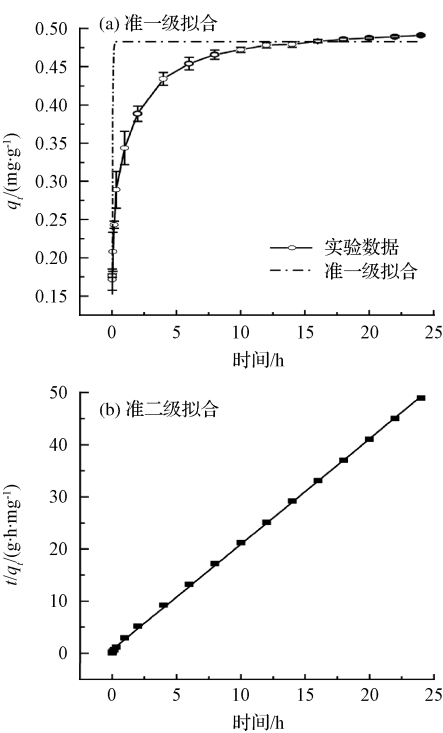


图 2 改性生物质炭对磷吸附动力学模型的准一级(a)和准二级(b)拟合
Fig. 2 Adsorption kinetic modeling of 1st order (a) and 2nd order (b) for phosphorus onto modified biochar

0.5 g 改性生物质炭加入其中,振荡 24 h,分析改性生物质炭对磷吸附等温线。本研究采用 Langmuir 及 Freundlich 模型^[16]拟合改性生物质炭对磷吸附等温线(见图 3 和表 1)。Langmuir 模型拟合结果显示,改性生物质炭对磷最大吸附量为 1.46 mg · g⁻¹。两种等温线模型均能较好地拟合改性生物质炭吸附磷的过程,但 Freundlich 模型的拟合效果优于 Langmuir 模型,这表明改性生物质炭对磷酸盐的吸附是一种多相反应^[20]。YAO 等^[18]的研究指出用金属离子改性的生物质炭对于磷酸根的吸附主要是由其上负载的金属氧化物晶体来完成,兼具单核吸附及多核吸附,与本研究结果一致。

2.2 聚磷菌性能

聚磷菌具有厌氧放磷、好氧吸磷的特性,并可通过反复吸磷、放磷提高其聚磷能力。目前,为了避免化学沉淀除磷的弊端,生物强化除磷技术得到广泛应用。其主要通过控制厌氧和好氧条件来促进废水中磷的去除^[21]。但在系统的启动期需有一段“积累期”,便于聚磷菌储备一定数量的 PHA 与 Poly-P^[22]。

由图 4 可知,在实验所设置不同初始磷浓度条

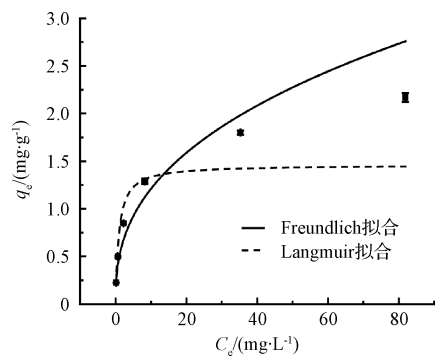


图 3 改性生物质炭对磷吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm for phosphorus onto modified biochar

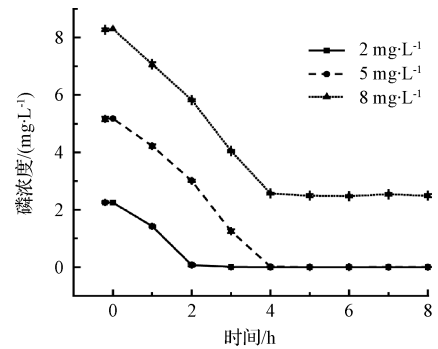


图 4 假单胞菌 kt2440 好氧吸磷过程

Fig. 4 Aerobic phosphorus uptake of *Pseudomonas* kt2440

组中合成废水中磷浓度在初始的 2 h 内同样下降缓慢,与对照组基本一致,但在 2 h 后,水体中磷浓度则呈现快速下降。其原因为,菌株接入新环境后,会有一个迟滞期^[22]。在此期间,对照组和实验组的除磷效果接近。当聚磷菌株开始大量繁殖时,细菌不仅自身生长需要磷,而且会吸收一部分磷来合成聚磷颗粒^[23]。这就使得实验组水中磷浓度在运行后期迅速降低。对照组只通过改性生物质炭的吸附作用去除废水中磷,而实验组则兼具改性生物炭的吸附作用与聚磷菌的生物聚磷作用,因而除磷效果优于对照组。实验组除磷效率的提高主要归结于聚磷菌的生物聚磷作用,同对照相比,实验组增加的除磷量为聚磷菌的生物聚磷量(见图 5)。

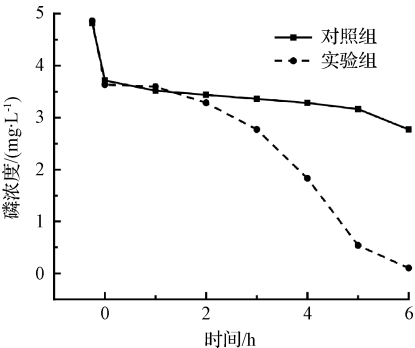


图 5 联合处理过程水中磷浓度变化

Fig. 5 Phosphorus concentrations of combined treatment in effluent water

件下,合成废水中磷浓度在 0 ~ 4 h 内均快速下降。其中,初始磷浓度为 2 和 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的实验组中,废水中磷浓度在 4 h 时基本降至零,这表明聚磷菌吸磷过程是一个快速反应过程。而在初始磷浓度 8 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 实验组中,磷浓度降至 2.5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右后基本维持不变。由此可知,聚磷菌对磷的吸收亦存在一定容量。

2.3 改性生物质炭与聚磷菌联合除磷

为保证序批式处理装置中改性生物质炭和废水充分混合,采取间歇进水、持续曝气的方法运行。对照组按 1 : 100 的比例投加改性生物质炭,实验组按 1 : 100 的比例投加改性生物质炭后,并按 2% (与上同)的比例接种聚磷菌。其中,合成废水在处理装置中水力停留时间为 6 h,进水磷浓度为 5 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD 为 280 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,调节 pH 至 7。每隔 1 h,取样测定水中磷浓度。

由图 5 可知,对照组中合成废水的磷浓度一直在缓慢降低,直至 6 h 下降为 2.77 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验

在本实验条件下,体系中共有 25 mg 磷,对照组中磷最终去除率仅为 42.94% (见表 2),即改性生物质炭吸附磷量为 0.209 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,而试验组磷最终去除率高达 97.90%,体系中磷几乎全部被改性生物质炭吸附及聚磷菌吸收,这表明聚磷菌和改性生物质炭联用可以大大提高水体除磷效率,对含磷废水处理具有显著效果。经过 6 h 的水力停留时间,将体系中聚磷菌取出,在 80℃ 下烘干至恒重,测得其干重为 0.830 3 g,则聚磷菌的聚磷量为 16.55 $\text{mg} (\text{P}) \cdot (\text{g 菌体干重})^{-1}$ 。

表 2 改性生物质炭与聚磷菌联合除磷率
Table 2 Phosphorus removal rate by combination of modified biochar and PAOs

	时间/h	1	2	3	4	5	6
对照组		27.58	29.20	30.82	32.43	34.86	42.94
实验组		25.97	32.43	42.94	62.34	89.01	97.90

若单独使用聚磷菌用于含磷废水的净化,其耐

冲击负荷较小,且随着运行时间的延长,除磷系统会逐渐恶化。李幸等^[24]的研究指出,利用聚磷菌进行生物除磷过程中,在初始磷浓度 $8 \sim 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,装置稳定运行后,磷去除率约为 35.88%。在本研究中,系统除磷效率的提高主要由聚磷菌的作用,与对照组相比,可以发现聚磷菌对磷去除率达到 54.96%。这可能与聚磷菌稳定负载在改性生物质炭上,提高了其抗冲击负荷有关。因此,通过将聚磷菌与改性生物质炭联用,不仅可以获得良好的联合除磷效果,而且可以提高聚磷菌自身的除磷能力。改性生物质炭吸附磷后,经过一段时间,其上吸附的磷会有一部分脱附,此时利用聚磷菌的聚磷作用可以将其固定在生物体内;另一方面,聚磷菌厌氧放磷时,其放出的磷也可以被改性生物质炭重新吸附。正是由于改性生物质炭与聚磷菌的协同作用,具有高效除磷能力,避免了单独使用改性生物质炭或聚磷菌时系统除磷的不稳定性。

2.3.1 不同水力停留时间对联合除磷的影响

为了研究不同水力停留时间对改性生物质炭与聚磷菌联合除磷的影响,保持其他实验条件不变,进水磷浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 为 $280 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节 pH 至 7, 测定不同水力停留时间(4、6 和 8 h)下合成废水中磷浓度的变化。实验采用同一批改性生物质炭及聚磷菌,在达到不同的水力停留时间后停止曝气,使处理装置中改性生物质炭和聚磷菌自然沉降,从上部排出废水后进行下一批次实验。本实验共重复 3 次,取平均值进行分析。

由图 6 可知,随着水力停留时间的延长,实验组与对照组对磷的去除效果均增强。当水力停留时间从 4 h 延长至 6 h 后,对照组除磷率从 31.95% 上升至 42.53%(表 3),改性生物质炭的吸磷量从 $0.154 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 上升到 $0.205 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。实验组的除磷效果则由 62.35% 上升至 97.94%。但进一步延长水力停留时间至 8 h 时,发现对照组的除磷率上升至 49.79%,而实验组则保持在 98%,除磷效果接近对照组的两倍。因此,从综合除磷效果和经济成本来看,将处理装置的水力停留时间控制在 8 h 内为宜。同时,我们发现在较短的水力停留时间下,对照组对磷的去除亦有一定的效果(见表 3),表明改性生物质炭具有较强的耐磷冲击负荷能力。生物除磷工艺一般都会面临一定的问题,如系统启动时间较长,稳定性较差^[25-26]等,而将聚磷菌负载于改性生物质炭上,在较短水力停留时间内,就可获得较好的除磷效

果,是对传统工艺的改进。

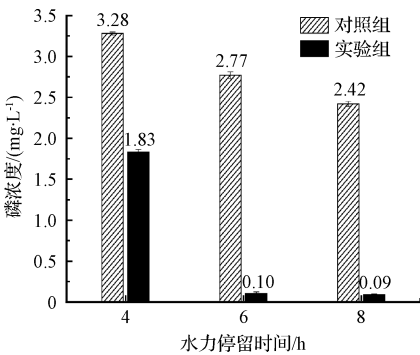


图 6 不同水力停留时间下联合除磷过程中水中磷浓度变化
Fig.6 Phosphorus concentrations of combined treatment in effluent water under different HRTs

表 3 不同水力停留时间下联合除磷率
Table 3 Phosphorus removal rate of combined treatment under different HRTs /%

水力停留时间/h	4	6	8
对照组	31.95	42.53	49.79
实验组	62.35	97.94	98.15

2.3.2 不同初始有机物浓度对联合除磷的影响

为了研究不同有机物浓度对改性生物质炭与聚磷菌联合除磷的影响,调节进水中 COD 浓度为 140、280 及 $560 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 进水磷浓度为 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 调节 pH 至 7, 持续曝气并测定处理 8 h 后合成废水中磷浓度。

由图 7 可知,当 COD 浓度从 $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $560 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对照组除磷率呈现先下降再上升的趋势,在 55% 左右波动。初始有机物浓度对其除磷的影响较小,但不排除加入的有机质可能会与磷形成竞争性吸附。与此同时,初始有机物浓度的增加则提高了改性生物质炭与聚磷菌联合除磷效果。一方面,在一定有机物浓度下,聚磷菌正常生长繁殖吸收磷满足其生长所需;另一方面,厌氧条件下,聚磷菌可以利用微生物代谢生成的挥发性脂肪酸(volatile fatty acid, VFA)合成 PHA, 提高其释磷能力,而好氧条件下,合成的 PHA 将被消耗以提供能量,吸收水中更多的磷酸盐^[27]。当 COD 浓度为 140、280 和 $560 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,联合除磷过程中聚磷菌除磷率分别占总除磷率的 33.11%、48.84% 和 44.51%。可见,增加有机物浓度来提高联合除磷效果,主要是依靠聚磷菌的作用。同时,在较低的进水 COD 条件下,联合除磷亦发挥了良好的除

磷效果。一方面,改性生物质炭吸附磷,另一方面,吸附了磷后的改性生物质炭亦可提供一些营养物质,有助于聚磷菌生长。

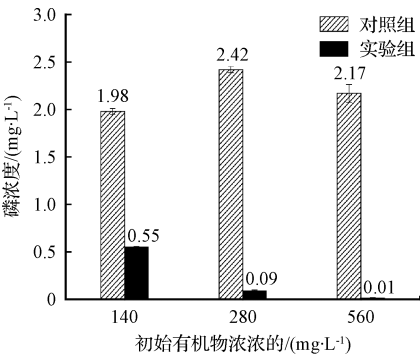


图 7 不同有机物浓度下联合除磷过程中水中磷浓度变化
Fig. 7 Phosphorus concentrations of combined treatment in effluent water under different organic concentrations

表 4 不同有机物浓度下联合除磷率

Table 4 Phosphorus removal rate of combined treatment under different organic concentrations /%				
COD/(mg·L ⁻¹)	140	280	560	
对照组	59.26	50.21	55.35	
实验组	88.59	98.13	99.75	

2.3.3 不同初始磷浓度对联合除磷的影响

为了研究不同初始磷浓度对改性生物质炭与聚磷菌联合除磷的影响,设置其余条件不变,COD 为 280 mg·L⁻¹,pH 为 7,调节进水中初始磷浓度分别为 2、5 和 8 mg·L⁻¹,持续曝气并测定处理 8 h 后合成废水中磷浓度。由图 8 可知,当初始磷浓度为 2 mg·L⁻¹时,对照组除磷效果良好,但水中尚残余一定量的磷,原因为物理吸附的特性使除磷不够彻底,尤其是在体系磷浓度较低的情况下,若是单独使用改性生物质炭,很难去除系统中低浓度剩余的磷。马宏林等^[28]用给水污泥作为吸附剂除磷,当投加量为 2 g·L⁻¹时,可将废水中初始磷浓度 5 mg·L⁻¹降至磷浓度 0.28 mg·L⁻¹,此时,增大吸附剂的投加量也无法继续降低废水中磷浓度。若同时投加改性生物质炭与聚磷菌,则可借助聚磷菌对于低浓度磷优越的吸收能力,将体系中磷浓度控制在相当低的水平。在本研究中,初始磷浓度 2 mg·L⁻¹条件下,通过改性生物质炭和聚磷菌的联用使除磷效率由 88.63% 提高到 99.98% (见表 5),表明改性生物质炭与聚磷菌联合处理低磷废水具有显著优势。

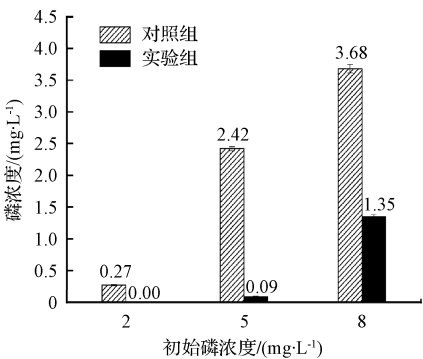


图 8 不同初始磷浓度下联合除磷过程中水中磷浓度
Fig. 8 Phosphorus concentrations of combined treatment in effluent water under different initial phosphorus concentrations

表 5 不同初始磷浓度下联合除磷率

Table 5 Phosphorus removal rate of combined treatment under different initial phosphorus concentrations /%			
初始磷浓度/(mg·L ⁻¹)	2	5	8
对照组	86.63	49.79	53.48
实验组	99.98	98.13	82.93

当初始磷浓度提升至 5 mg·L⁻¹时,对照组的除磷率降为 49.79%。这是因为改性生物质炭很难在短时间内快速去除磷。与此相反,聚磷菌和改性生物质炭联合处理借助聚磷菌对磷的快速吸收作用,除磷率达到 98.13%,水中磷基本除尽,其中改性生物质炭吸附除磷量占总除磷量的 50.73%,聚磷菌吸收除磷量占总除磷量的 49.26%。当初始磷浓度进一步提升到 8 mg·L⁻¹时,水中含有 40 mg 磷,实验组除磷效果虽下降至 82.93%,但依然远高于对照组的 53.48%。李倩因等^[29]使用铁粉及河沙吸附除磷,研究得出铁粉及河沙对磷素的最大吸附量分别为 1.282 1 mg·g⁻¹及 0.116 4 mg·g⁻¹,本研究使用的改性生物质炭对磷吸附量处于二者之间。在本研究条件下,初始磷浓度分别为 2、5 和 8 mg·L⁻¹时,改性生物质炭吸附磷量分别为 0.175、0.24 和 0.423 mg·g⁻¹,尚未达到改性生物质炭最大吸附量 1.46 mg·g⁻¹。因此,改性生物质炭和聚磷菌联合处理较高浓度含磷废水的潜力有待进一步探索。

3 结 论

聚磷菌吸收磷量较小但其速度快,改性生物质炭虽磷吸附量较大,但对磷吸附过程较聚磷菌慢。本研究通过改性生物质炭和聚磷菌联用,使得两者

起到协同作用,实现了优势互补,有利于快速、稳定地去除废水中磷。同时,对水力停留时间、有机物浓度、初始磷浓度等条件的优化进一步提升了联合除磷的效果。在 30℃ 下,水力停留时间为 6 h、COD 为 $280 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、初始磷浓度 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下持续曝气,改性生物质炭和聚磷菌联合除磷率可达 97.94%,较之只投加改性生物质炭除磷率提高 1 倍。除此之外,改性生物质炭可为聚磷菌提供附着环境,且释放出的磷也可为聚磷菌所利用,有利于聚磷菌生命活动的进行^[6],从而提高了系统的抗冲击负荷能力。后续还需进一步优化联合除磷的工艺参数,并通过放大实验,将改性生物质炭与聚磷菌联合除磷工艺应用于实际废水处理中。

参 考 文 献

- [1] JIN Xiangcan, WANG Shengrui, PANG Yan, et al. The adsorption of phosphate on different trophic lake sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2005**, 254(1/2/3): 241-248
- [2] ÇELEN I., BUCHANAN J. R., BURNS R. T., et al. Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure. *Water Research*, **2007**, 41(8): 1689-1696
- [3] GALARNEAU E., GEHR R. Phosphorus removal from wastewaters: Experimental and theoretical support for alternative mechanisms. *Water Research*, **1996**, 31(2): 328-338
- [4] 刘云根, 江映翔, 周平. 污水化学除磷技术的现状和进展. *云南环境科学*, **2005**, 24(S): 45-48
LIU Yungen, JIANG Yingxiang, ZHOU Ping. Present situation and development of technology of removing phosphorus from waste water. *Yunnan Environmental Science*, **2005**, 24(S): 45-48 (in Chinese)
- [5] WANG Shaobin, ANG H. M., TADÉ M. O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, **2008**, 72(11): 1621-1635
- [6] YAO Ying, GAO Bin, CHEN Jianjun, et al. Engineered biochar reclaiming phosphate from aqueous solutions: Mechanisms and potential application as a slow-release fertilizer. *Environmental Science & Technology*, **2013**, 47(15): 8700-8708
- [7] YAO Ying, GAO Bin, INYANG M., et al. Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential. *Bioresource Technology*, **2011**, 102(10): 6273-6278
- [8] HALE S. E., ALLING V., MARTINESEN M., et al. The sorption and desorption of phosphate-P, ammonium-N and nitrate-N in cacao shell and corn cob biochars. *Chemosphere*, **2013**, 91(11): 1612-1619
- [9] YAO Ying, GAO Bin, ZHANG Ming, et al. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere*, **2012**, 89(11): 1467-1471
- [10] ZHANG Ming, GAO Bin, YAO Ying, et al. Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, **2012**, 210: 26-32
- [11] 李际会, 吕国华, 白文波, 等. 改性生物炭的吸附作用及其对土壤硝态氮和有效磷淋失的影响. *中国农业气象*, **2012**, 33(2): 220-225
LI Jihui, LV Guohua, BAI Wenbo, et al. Effect of modified biochar on soil nitrate nitrogen and available phosphorus leaching. *Chinese Journal of Agrometeorology*, **2012**, 33(2): 220-225 (in Chinese)
- [12] ZHANG Hailing, FANG Wei, WANG Yongpeng, et al. Phosphorus removal in an enhanced biological phosphorus removal process: Roles of extracellular polymeric substances. *Environmental Science & Technology*, **2013**, 47(20): 11482-11489
- [13] 顾小红, 黄种买, 虞启义. 污水除磷技术的现状及发展趋势. *再生资源研究*, **2002**, 23(3): 33-35
GU Xiaohong, HUANG Zhongmai, YU Qiyi. The status and development trend of sewage phosphorus removal technology. *Research on Renewable Resources*, **2002**, 23(3): 33-35 (in Chinese)
- [14] 蔡天明, 蔡舒, 宁强, 等. 影响 EBPR 系统生物除磷的主要因素. *环境工程*, **2008**, 26(5): 74-76
CAI Tianming, CAI Shu, NING Qiang, et al. The main factors affect biological phosphorus removal of EBPR system research on main factors of influencing biological P-removal in EBPR system. *Environmental Engineering*, **2008**, 26(5): 74-76 (in Chinese)
- [15] CASHMAN K. D., FLYNN A. Optimal nutrition: Calcium, magnesium and phosphorus. *Proceedings of the Nutrition Society*, **1999**, 58(2): 477-487
- [16] 蒋旭涛, 迟杰. 铁改性生物炭对磷的吸附及磷形态的变化特征. *农业环境科学学报*, **2014**, 33(9): 1817-1822
JIANG Xutao, CHI Jie. Phosphorus adsorption by and forms in Fe-modified biochar. *Journal of Agro-Environment Science*, **2014**, 33(9): 1817-1822 (in Chinese)
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法. 4 版. 北

- 京: 中国环境科学出版社, 2002
- [18] YAO Ying, GAO Bin, INYANG M., et al. Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings. *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 190(1/2/3): 501-507
- [19] OFOMAJA A. E., UNUABONAH E. I., OLADOJA N. A. Competitive modeling for the biosorptive removal of copper and lead ions from aqueous solution by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresource Technology*, **2010**, 101(11): 3844-3852
- [20] ZHANG Ming, GAO Bin, VARNOOSFADERANI S., et al. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal. *Bioresource Technology*, **2013**, 130: 457-462
- [21] BARNARD J. L. Biological nutrient removal without the addition of chemicals. *Water Research*, **1975**, 9(5/6): 485-490
- [22] 亢涵, 王秀衡, 李楠, 等. 生物除磷系统启动期聚磷菌的 FISH 原位分析与聚磷特性. *环境科学*, **2009**, 30(1): 80-84
KANG Han, WANG Xiuheng, LI Nan, et al. Characterization of phosphate-accumulating organisms in starting-up EBPR by FISH Analysis. *Environmental Science*, **2009**, 30(1): 80-84 (in Chinese)
- [23] 马斌, 彭永臻, 王淑莹, 等. 强化生物除磷系统中聚磷菌菌群特性. *化工学报*, **2010**, 61(5): 1282-1285
MA Bin, PENG Yongzhen, WANG Shuying, et al. Characterization of polyphosphate-accumulating bacteria community structure in enhanced biological phosphorus removal reactor. *CIESC Journal*, **2010**, 61(5): 1282-1285 (in Chinese)
- [24] 李幸, 高大文, 刘琳. 镁离子浓度对 SBR 生物除磷系统的影响. *环境科学*, **2011**, 32(7): 2036-2040
LI Xing, GAO Dawen, LIU Lin. Effect of magnesium iron content on the biological phosphorus removal system in SBR. *Environmental Science*, **2011**, 32(7): 2036-2040 (in Chinese)
- [25] MULKERRINS D., DOBSON A. D. W., COLLERAN E. Parameters affecting biological phosphate removal from wastewaters. *Environment International*, **2004**, 30(2): 249-259
- [26] JANSSEN P. M. J. 生物除磷设计与运行手册. 祝贵兵, 彭永臻, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, **2005**: 224-236
- [27] 陈欣燕, 程晓如, 陈忠正. 从微生物学探讨生物除磷脱氮机理. *中国给水排水*, **1996**, 12(5): 32-33
CHEN Xinyan, CHENG Xiaoru, CHEN Zhongzheng. To investigate the mechanism of biological denitrification and phosphorus removal from microbiology. *China Water & Wastewater*, **1996**, 12(5): 32-33 (in Chinese)
- [28] 马宏林, 贺涛, 洪雷, 等. 响应面分析法优化给水污泥吸附除磷工艺. *环境工程学报*, **2015**, 9(2): 546-552
MA Honglin, HE Tao, HONG Lei, et al. Optimization of the adsorption of phosphorus by water plant sludge using response surface methodology. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2015**, 9(2): 546-552 (in Chinese)
- [29] 李倩囡, 张建强, 谢江, 等. 人工湿地基质吸附磷素性能及动力学研究. *水处理技术*, **2011**, 37(9): 64-67
LI Qiannan, ZHANG Jianqiang, XIE Jiang, et al. Performances and dynamics of substrate in constructed wetland system adsorbing phosphorus. *Technology of Water Treatment*, **2011**, 37(9): 64-67 (in Chinese)