

基于矿物组合滤料的异养同步脱氮除磷

王少杭, 陈天虎, 周 凯, 周跃飞, 陈伟哲, 李雅倩, 邹雪华, 刘海波

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 纳米矿物与污染控制安徽省高等学校重点实验室, 合肥 230009)

摘 要: 异养反硝化深床滤池是目前深度脱氮最常用的方式方法, 如何在异养反硝化滤池同一个反应器内实现同步脱氮除磷是非常值得研究探讨的科学问题和现实技术需求。以低品位胶磷矿为主要成分, 添加硬石膏、煅烧菱镁矿颗粒作为填料构建异养脱氮动态柱, 进行同步脱氮除磷研究。考察不同矿物组合对脱氮除磷的影响, 查证基于低品位胶磷矿的组合滤料同步脱氮除磷可行性。通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、微生物群落分析对填料微观结构、新生矿物形貌、矿物与微生物界面关系进行表征, 探究脱氮除磷机理。结果表明: 低品位胶磷矿及其与硬石膏、煅烧菱镁矿颗粒物组合都可以作为异养脱氮微生物的载体, 通过添加有机碳源反硝化脱氮, 在水力停留时间不低于 1 h 条件下, 出水总氮稳定低于 3 mg/L, 体系高 pH 值对脱氮效果基本没有影响; 低品位胶磷矿+硬石膏+煅烧菱镁矿组合填料具有最好的同步脱氮除磷效果, 在水力停留时间 1 h 条件下出水磷质量浓度稳定低于 0.5 mg/L, 达到城镇污水处理厂一级 A 排放标准要求(GB18918—2002)。该组合填料高效除磷作用的机制在于: 硬石膏、煅烧菱镁矿分别缓释钙离子和羟基, 促进了以低品位胶磷矿中磷灰石为晶种的晶体生长。生物膜的存在对磷灰石生长过程中离子扩散具有隔膜效应, 除磷效果显著低于无菌体系。

关键词: 胶磷矿; 菱镁矿; 硬石膏; 异养反硝化; 脱氮除磷

中图分类号: X753 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3106-09

网络出版时间: 2024-08-08



随着人类社会的发展, 氮磷污染日趋严重^[1]。为缓解由此造成的水体富营养化现象, 国家制定了越来越严格的排污标准^[2]。甚至有些地区根据水环境保护的需要, 要求生活污水处理厂出水部分指标达到地表水Ⅳ类水质标准(GB3838—2002, 总氮质量浓度(TN)≤1.5 mg/L, 总磷质量浓度(TP)≤0.3 mg/L)^[3]。然而目前传统污水处理技术[如厌氧-缺氧-好氧(AA/O)工艺]很难达到该标准^[4], 因此开发更加高效且经济的污水深度脱氮除磷技术迫在眉睫。

当前多采用生物法和物理化学法结合处理二级出水实现污水的深度脱氮除磷。常见工艺主要为反硝化生物滤池脱氮结合吸附法除磷或化学沉淀法除磷^[4]。在脱氮方面, 反硝化滤池技术成熟已被广泛应用, 但在除磷方面, 化学沉淀法需要沙滤或絮凝磁分离单元从水中分离化学沉淀物^[5], 增加了构筑物 and 能耗^[6], 并且化学药剂投加还会造成二次污染等问题, 传统吸附除磷法亦存在饱和吸附量低、成本高的不足^[7]。为此, 学者们开始关注一些具有活

性高、成本低和环境友好的工业固体废物和矿物废物在除磷方面的潜力, 开发基于固废的除磷材料已成为了当下研究热点^[8]。Qiu 等^[9]利用粉煤灰、煤矸石与生物质热解合成吸附剂除磷, 降低成本的同时取得了良好的吸附效果。程辉彩等^[10]利用铁尾矿、钢渣、黏土制备复合除磷材料, 实现了高效除磷。由此可见, 开发高活性的固废材料用于含磷废水处理具有很大的潜力。相对于化学沉淀法, 磷灰石结晶法除磷产泥量少且利于废水中磷的回收^[11-12]。中国磷矿具有富矿少贫矿多的特点, 并且由于开发不当导致大量矿山尾矿随意堆置, 造成了环境污染和资源浪费^[13-14]。磷矿中富含磷灰石成分, 将其作为结晶法除磷的晶种不仅可以降低成本, 还实现了废物资源化利用。

本课题组前期静态除磷实验中利用胶磷矿作为磷灰石的晶种^[15], 在固液比 2 mg/L、pH>6、 $c(\text{Ca}^{2+})>30 \text{ mg/L}$ 条件下, 废水中磷质量浓度从 2.00 mg/L 降低到 0.05 mg/L 以下, 通过物化方法实现了废水中磷深度去除。本工作进一步探讨物化、生化相结合,

收稿日期: 2024-01-25。 修订日期: 2024-04-02。

基金项目: 国家自然科学基金(42372050)。

第一作者: 王少杭(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 陈天虎(1962—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-01-25. Revised date: 2024-04-02.

First author: WANG Shaohang (1999—), male, Master candidate.

E-mail: 15056998226@163.com

Correspondent author: CHEN Tianhu (1962—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: chentianhu@hfut.edu.cn

脱氮除磷在一个反应器内同步完成的可能性, 即将低品位胶磷矿作为反硝化脱氮滤池的填料, 既充当脱氮微生物附着生长的载体, 又提供磷灰石晶种, 考察不同矿物组合填料的同步脱氮除磷效果, 目的在于检验有利于结晶除磷的较高 pH 值条件是否抑制微生物反硝化脱氮以及生物膜存在是否影响磷灰石结晶除磷效果。

1 实验

1.1 矿物滤料和脱氮除磷动态柱

低品位胶磷矿取自湖北钟祥市大峪口磷矿, 硬石膏矿石取自安徽含山县陶厂矿, 菱镁矿矿石取自辽宁大石桥矿山, 石英岩取自安徽凤阳石英岩矿, 3 种矿石的 XRD 谱见图 1。低品位胶磷矿主要矿物为微米粒径白云石、石英和纳米柱状磷灰石组成, 具有丰富的微纳米矿物粒间孔隙^[15], 经化学分析计算白云石、石英、磷灰石的含量分别为 39.3% (质量分数, 下同)、22.7%、37.8%。硬石膏矿石、菱镁矿矿石、石英岩中相应主要矿物硬石膏、菱镁矿、石英含量均在 95% 以上。上述矿石经破碎、过筛获得 2~4 mm 颗粒物, 菱镁矿矿石颗粒于马弗炉 800 °C 煅烧 2 h, 主要矿物碳酸镁转化为氧化镁, 得到的产物属于轻烧氧化镁, 又称菱苦土, 同样具有脱除 CO₂ 形成的多孔结构^[16]。

动态实验柱设置 5 组, 直径 5.5 cm、高度 21.0 cm, 分别标记为 D1、D2、D3、D4、D5。D1 填料为石英岩颗粒, D2 填料为低品位胶磷矿颗粒, D3 填料为低品位胶磷矿颗粒与硬石膏颗粒 2:1 (质量比) 物理混合, D4 和 D5 填料低品位胶磷矿-硬石膏-煅烧菱镁矿颗粒按质量比 2:2:1 物理混合。上述 5 组动态柱填料质量均为 750 g, 填料层体积分别为 230、250、240、235、235 cm³。

D1~D4 接种异养反硝化菌, 动态柱进水用自来水加适量的硝酸钾、磷酸氢二钾、乙酸钠配制, 模拟污水厂二级出水, NO₃⁻-N 10 mg/L, TP 值为 1 mg/L, pH 值为 7.5~8.0, 每次配水 50 L, 用氮气脱氧 15 min。D5 不接种微生物, 用自来水添加适量磷酸氢二钾 (TP 1 mg/L) 作为进水。探究 D1~D4 滤料柱不同水力停留时间条件下动态柱异养反硝化脱氮除磷性能, 并与无微生物的 D5 柱除磷性进行对比。调节蠕动泵, 设置水力停留时间 HRT=0.5、1.0、1.5、2.0 h, 定期检测动态柱进出水中氮、磷含量及 pH 值、总有机碳 (TOC)、钙离子等指标。图 2 为动态填料柱装置示意图。

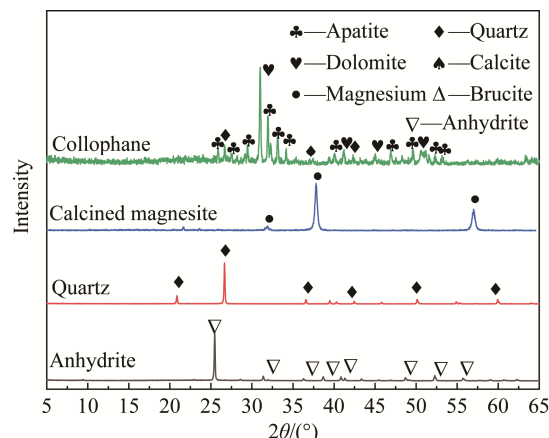


图 1 矿物填料的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of mineral fillers

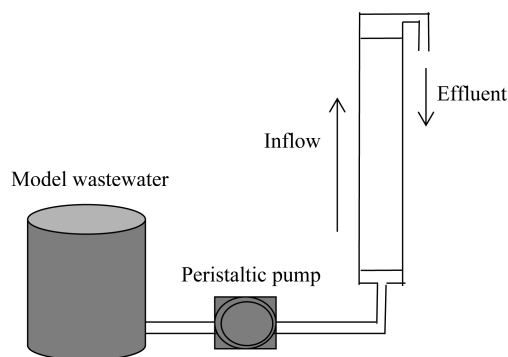


图 2 实验室动态填料柱装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of laboratory dynamic packing column device

1.2 异养反硝化菌富集培养与接种

厌氧污泥取自安徽合肥经开区污水处理厂, 反硝化菌富集与培养选用含无水乙酸钠培养液。培养液成分参考文献[17]: 磷酸氢二钾 0.6 g/L, 无水乙酸钠 14.0 g/L, 硝酸钾 3.2 g/L, 硫酸镁 0.8 g/L, 无水氯化钙 0.2 g/L, 乙二胺四乙酸 (EDTA) 50 mg/L, 碘化钾 1 mg/L。将接种污泥的 500 mL 厌氧瓶用氩气吹脱 20 min 后密封, 并置于转速为 120 r/min 的恒温 (30 °C) 振荡箱中培养 24 h, 混合液摇匀后静置 10 min, 倒出上部悬浮液, 弃去底部沉渣。上部悬浮液离心后再次接种到培养液中, 重复 3 次得到高浓度富集反硝化菌的菌液。富集培养菌液加入到 2 L 培养液中混匀, 分成 4 份, 每份 500 mL, 分别用蠕动泵注入到 D1~D4 动态柱中并循环 24 h 进行填料表面微生物接种, 然后用模拟废水连续进水出水运行 30 d 微生物挂膜成熟后开始不同 HRT 条件实验, D5 无菌运行检验除磷效果并与 D4 对比。

1.3 表征分析方法

微生物群落分析: 动态柱运行 40 d 后取少量填

料置于 -20°C 冰箱中冷冻储存, 交由上海生工生物工程股份有限公司进行 16S rRNA 序列扩增分析。

样品表征: 出水用 $0.22\ \mu\text{m}$ 聚醚砜(PES)膜对待测样品进行过滤, 采用美国戴安离子色谱仪(IC, ICS-900)测定溶液中硝酸盐氮、亚硝酸盐氮浓度; 磷浓度按照 GB11893—89《钼酸铵分光光度法》测定; 上海雷磁 PHS-3C 型台式 pH 计测定水的 pH 值; 钙离子使用原子吸收分光光度计(WYG-2200, 安徽皖仪)测定; TOC 采用德国耶拿 Mutil N/C3100 型总有机碳分析仪测定。取少量填料固体样品用戊二醛-乙醇梯度脱水制样, 扫描电子显微镜(SEM, 日本日立 SU-8020)观察微生物和矿物的形貌及其界面关系; 固体样品超声处理, 细颗粒配成乙醇悬浮液制样, 高分辨透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社 JEOL-2010)观察磷灰石晶体生长特征。

2 结果与讨论

2.1 脱氮作用

图 3 为不同 HRT 下各个动态柱脱氮效果。由图 3 可见, 不同动态柱都具有很好的脱氮效果且脱氮效果较为接近, 说明以胶磷矿为核心的矿物组合作为微生物载体的效能与石英颗粒相近。进水硝酸盐氮为 $10\ \text{mg/L}$, 在水力停留时间为 $0.5\sim 1.5\ \text{h}$ 范围内, 出水硝酸盐氮浓度均小于 $2\ \text{mg/L}$, 不同 HRT 时差别不大, 硝酸盐氮去除效率在 $80\%\sim 90\%$ 左右; 当 $\text{HRT}=2\ \text{h}$, 硝酸盐氮浓度小于 $1\ \text{mg/L}$ 甚至接近为零, 硝酸盐氮接近 100% 去除。由图 3b 可见, 在 4 个 HRT 阶段中始终有少量亚硝酸盐积累现象。原因归结为 2 个方面: 1) 异养反硝化过程中硝酸盐还原酶比亚硝酸盐还原酶竞争电子能力更强, 硝酸盐还原速率高于亚硝酸盐还原速率^[18]; 2) 乙酸钠为碳源时亚硝酸盐还原酶的电子传递过程会受到抑制, 而硝酸盐还原酶的电子传递过程不受影响^[19]。出水亚硝酸盐氮

浓度随着 HRT 增大有下降的趋势, 原因在于当硝酸盐氮接近为零时, 在较长的 HRT 条件下亚硝酸盐还原得到加强^[20]。

图 4a 为不同 HRT 下各个动态柱进出水 TOC。进水 TOC 为 $21\ \text{mg/L}$ 左右, 出水 TOC 在 $2\sim 7\ \text{mg/L}$ 上下波动。理论上使用乙酸钠为碳源时把 $1\ \text{mg}$ 硝酸盐氮还原为氮气需要消耗 $1.06\ \text{mg}$ TOC, 而实际的生物反硝化过程中碳源消耗不仅用于硝酸盐还原, 还要同化合成细胞物质或者转化为细胞贮存物(如 PHB), 水中溶解氧的脱氧代谢也消耗一部分碳源^[21]。TN 去除率总体上在 $70\%\sim 90\%$ 以上, 脱氮理论上消耗 TOC $7.4\sim 9.5\ \text{mg}$ (占投加量的 $35\%\sim 45\%$)。由于动态柱没有反冲洗, 也即没有生物质排出, 合成生物部分的消耗占比可能很小。比较投加 TOC 数值、出水 TOC 数值、脱氮理论消耗 TOC 数值, 估算出脱氧代谢消耗了大约 $30\%\sim 45\%$ TOC。虽然实验模拟废水用氮气进行了脱氧, 但是每桶 $50\ \text{L}$ 配水使用 $1\sim 3\ \text{d}$, 在实验过程中配水桶内存在大气复氧, 可以导致进水中较高的溶解氧浓度, 而且波动变化, 可能由此导致了动态柱出水 TOC、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮浓度以及 TN 去除率波动。

图 4b 为不同 HRT 下各个动态柱进出水 pH 值变化曲线。进水 pH 值始终稳定在 $7.8\sim 8.0$, 波动很小; D1、D2、D3 出水 pH 值相近且变化范围很小, 稳定在 $8.5\sim 8.7$ 之间, 相比进水 pH 值提高了 0.6 。D1、D2、D3 出水 pH 值升高归因于异养反硝化产碱作用。D4 出水 pH 值在不同的 HRT 条件下都稳定在 10.0 左右, 其较高的出水 pH 值除了异养反硝化产碱作用之外, 主要归因于其中的填料含有煅烧菱镁矿(主要成分为 MgO)与水作用缓慢释放羟基。虽然 D4 出水 pH 值较高, 但是其脱氮效率与 D1、D2、D3 相比却没有差别, 表明异养反硝化并没有受到高 pH 值的影响, 归因于生物膜的阻隔作用。

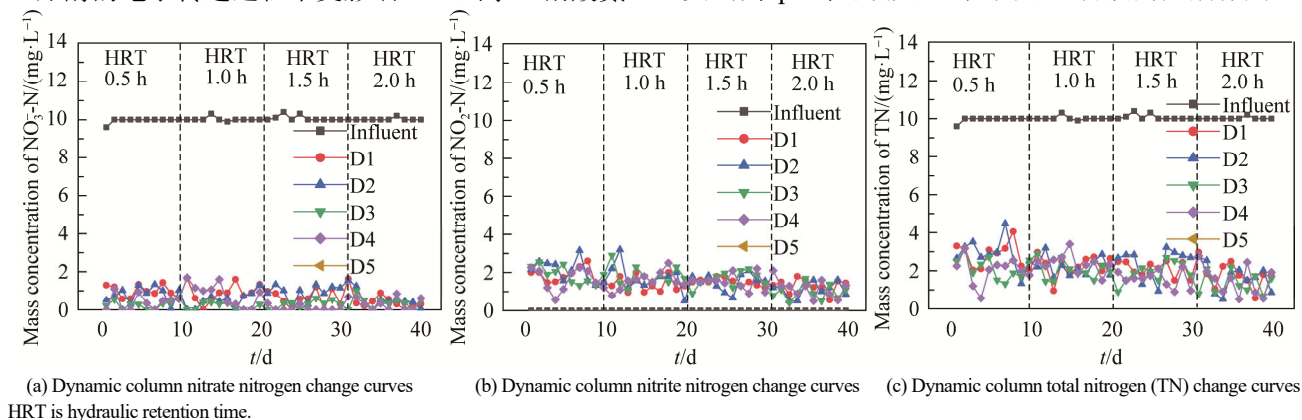


图 3 动态柱脱氮效果图
Fig. 3 Effect of dynamic column nitrogen removal

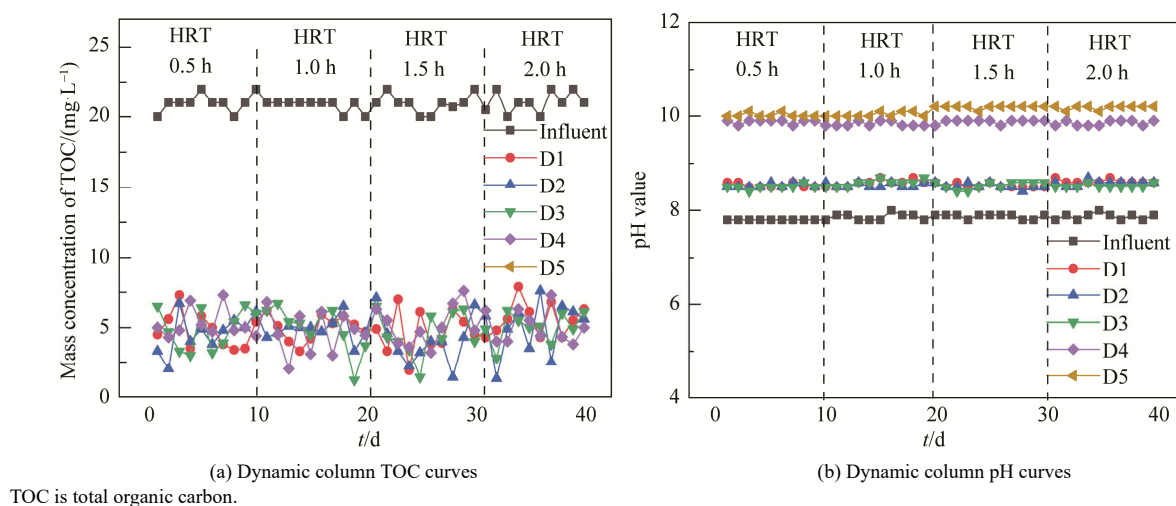


图 4 动态柱 TOC 和 pH 值的变化
Fig. 4 Changes of TOC and pH values in dynamic column

D5 出水 pH 值随着 HRT 的延长从 9.5 增加到 10.2。D5 柱中没有微生物代谢作用, 其高 pH 值完全归因于煅烧菱镁矿缓慢释放羟基。水中 MgO 溶解到达平衡的 pH 值为 11.2, HRT 越长越接近于平衡值。

2.2 除磷作用

图 5a 为不同 HRT 下各动态柱进出水钙离子质量浓度变化曲线。由图 5a 可见, D1、D2 的出水钙离子质量浓度 20~25 mg/L , 基本与进水一致, 表明 D1 的石英砂填料、D2 中的低品位胶磷矿填料在异养脱氮过程中都没有钙离子的释放。D3、D4、D5 中组合填料共同的特点是都含有硬石膏, D3、D4、D5 出水钙离子质量浓度随着 HRT 增大而逐渐增大。表明其中 D3、D4、D5 中硬石膏发挥了缓释钙离子的作用。对比 D3、D4、D5 出水钙离子质量浓度, 在各个 HRT 状态下 D3 出水钙离子质量浓度始终大于 D4、D5, 原因在于 D4、D5 中存在煅烧菱镁矿, 出水 pH 值较高对硬石膏溶解释放钙离子具有一定

的抑制作用。且在 HRT 为 1 h 以内, D5 出水钙离子质量浓度略微大于 D4; HRT 为 1.5、2 h 时, D5 出水钙离子质量浓度显著小于 D4。D4、D5 差别在于, 前者填料表面有生物膜, 后者填料表面无生物膜。表明在低 HRT 条件下, 组合填料表面生物膜对硬石膏溶解释放钙离子扩散传质有一定阻隔作用; 在高 HRT 条件下, 生物膜对硬石膏溶解释放钙离子扩散传质阻隔作用下降, 而微生物促进硬石膏溶解释放钙离子作用增强。

图 5b 为不同 HRT 下各动态柱进出水磷酸盐质量浓度变化曲线。进水质量浓度稳定在 1 mg/L 左右, D1 在各个 HRT 条件下出水磷质量浓度都接近进水浓度, 表明石英砂填料在脱氮过程中基本无除磷效果^[22]。D2 出水磷质量浓度为 0.9~1.0 mg/L 波动, 去除率小于 10%, 显示单独的低品位胶磷矿作为脱氮填料同步除磷效果不佳。D3 出水磷质量浓度随着 HRT 增大而逐步降低, 在 HRT 为 1.5 h

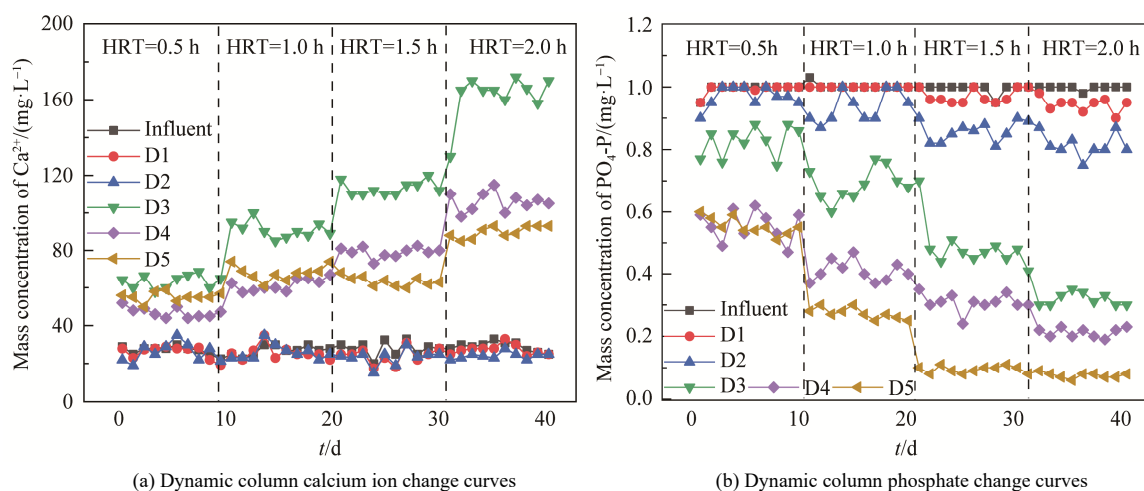


图 5 动态柱钙离子和磷浓度变化
Fig. 5 Changes of calcium ion and phosphorus concentration in dynamic columns

时出水磷浓度小于 0.5 mg/L, 可以稳定达到一级 A 排放标准。D3 中填料为胶磷矿和硬石膏组合, 硬石膏缓释钙离子(110 mg/L)以及异养反硝化产碱导致的高 pH 值(8.6), 使溶液中钙、磷浓度对磷灰石达到了过饱和(计算的离子积 2.2×10^{-33}), 羟基磷灰石的溶度积常数 $(6.3 \pm 2.3) \times 10^{-59}$, 促进了胶磷矿中磷灰石作为晶种的结晶生长, 从而降低水中的磷质量浓度。D4 中组合填料存在煅烧菱镁矿, 导致出水 pH 值始终稳定在 10 左右, 高 pH 值增加了磷灰石过饱和度及磷灰石生长速率, 因此, 在 HRT 为 1 h 时即可实现出水磷质量浓度小于 0.5 mg/L, 稳定达到一级 A 排放标准, 相对于 D3 HRT 缩短了 0.5 h。D5 中填料与 D4 相同, 由于 D5 中不存在微生物膜和脱氮作用, 在 HRT 为 1.0、1.5、2.0 h 条件下, D5 出水磷质量浓度分别为 0.3、0.1、0.1 mg/L, 可以分别达到 IV 类地表水环境磷质量浓度标准和 II 类地表水环境磷质量浓度标准。针对 D4、D5 磷浓度变化曲线的差别, 可以认为 D4 中异养反硝化微生物膜对磷灰石结晶生长和磷去除有一定的抑制作用, 因为滤料表面附着的生物膜(见图 6)影响了水中磷酸根离子向填料中磷灰石表面的扩散, 在生物膜内外产生磷酸盐浓度梯度。

2.3 脱氮除磷反应后固体产物表征

D1~D4 具有基本相同的异养反硝化脱氮和微生物负载效果。选择具有较好同步脱氮除磷性能的 D4 作为典型代表, 进一步研究填料表面微观结构和微生物形貌特征。图 7 为 D4 动态柱填料 SEM 照片

及元素面扫描结果, 填料表面覆盖微生物膜(图 7a~图 7c), 说明组合矿物填料适宜微生物附着生长, 利于微生物富集。填料表面微生物膜的网状交织结构有利于水中作为电子供体的有机物(乙酸钠)扩散进入整个膜层的微生物细胞内发生异养反硝化脱氮作用, 取得良好脱氮效果。但是填料表面生物膜成为了水中磷与内部填料中磷灰石之间的隔膜, 对磷酸根离子扩散进入磷灰石表面通过磷灰石生长除磷具有一定的阻隔作用, 所以除磷效果显著低于没有生物膜的 D5 填料。图 7d、图 7e、图 7f 分别为图 7c 处的钙、磷、氟元素的面分布图。图 7c 右上和左下部位为胶磷矿颗粒表面覆盖微生物膜, 中部显示在制样过程中微生物膜破裂脱落, 暴露出微生物膜下新生矿物, 结合新生矿物形貌特征、元素面分布、

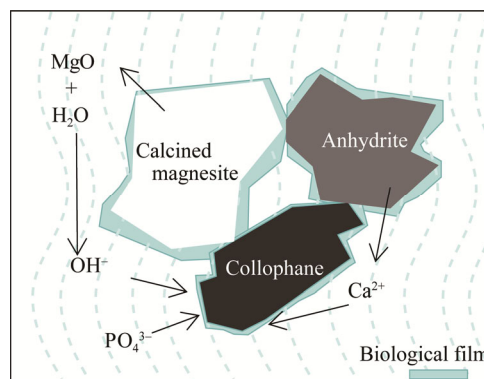


图 6 动态柱同步脱氮除磷时除磷示意图
Fig. 6 Schematic diagram of phosphorus removal during synchronous nitrogen and phosphorus removal with dynamic column

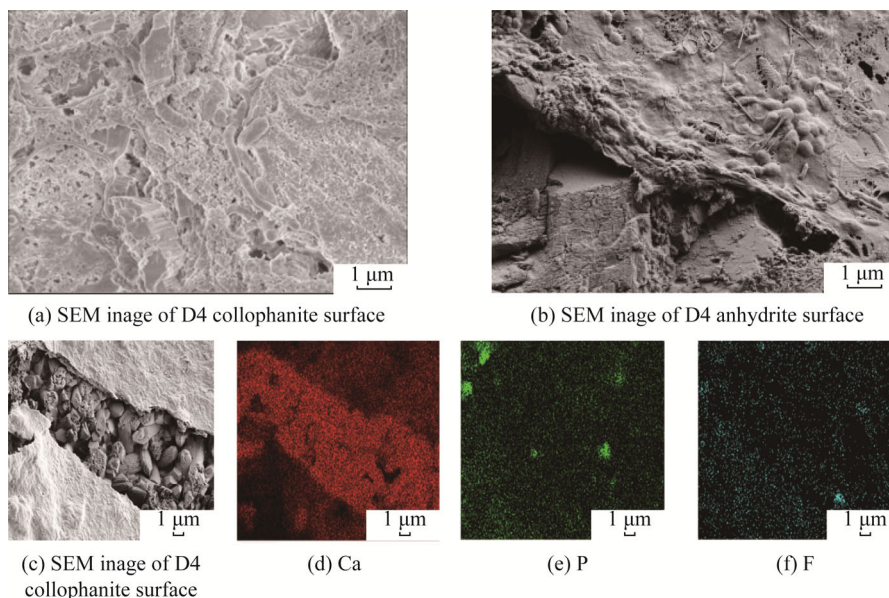


图 7 D4 动态柱填料表面 SEM 照片及元素面扫描结果
Fig. 7 D4 dynamic column packing surface SEM images and elemental surface scanning results

产物的 XRD 分析和可能的生物矿化反应, 推测微生物膜下短柱状矿物为方解石。元素面分布图显示磷元素仅在局部出现, 并与钙分布重合, 表明形成了很少量的钙磷化合物, 推测可能为钙磷化合物的最稳定物相磷灰石。

为了进一步研究脱氮除磷反应后填料中矿物的变化, 对 D4 中原始填料手拣硬石膏、煅烧菱镁矿、胶磷矿颗粒分别进行 XRD 分析, 结果表明上述 3 种颗粒物中均出现次生矿物方解石的特征峰 (见图 8), 表明在 3 种颗粒物表面都发生了方解石沉淀。低品位胶磷矿和硬石膏中的方解石特征峰相对于煅烧菱镁矿中方解石特征峰更弱, 可能归结于煅烧菱镁矿表面具有更高的 pH 值, 更有利于碳酸钙结晶。图 9 为硬石膏颗粒表面形貌和元素面分布, 可以明显看出硬石膏颗粒表面生长了短柱状方解石。

图 10 为 D4 动态柱脱氮除磷后的 TEM 照片, 由图 10 可见, 胶磷矿中磷灰石晶种边缘扩展生长了

纳米级柱状体。通过元素分布图可知颗粒核心区域钙、磷、氟元素高度重叠, 表明核心区域为胶磷矿中原始的氟磷灰石, 颗粒边缘部位钙、磷分布重合, 氟元素缺失, 表明磷灰石晶体边缘次生了纳米柱状磷灰石晶体或磷灰石前驱体。

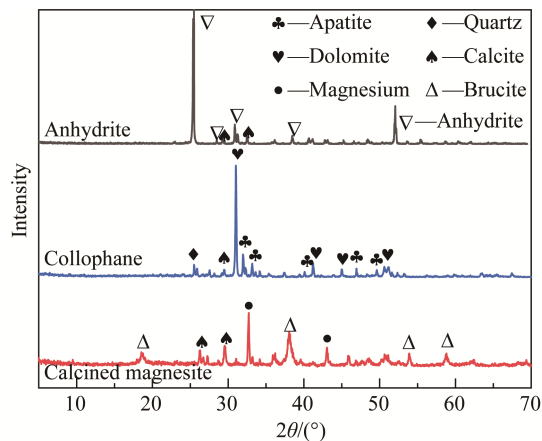


图 8 D4 动态柱填料 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of D4 dynamic column packing

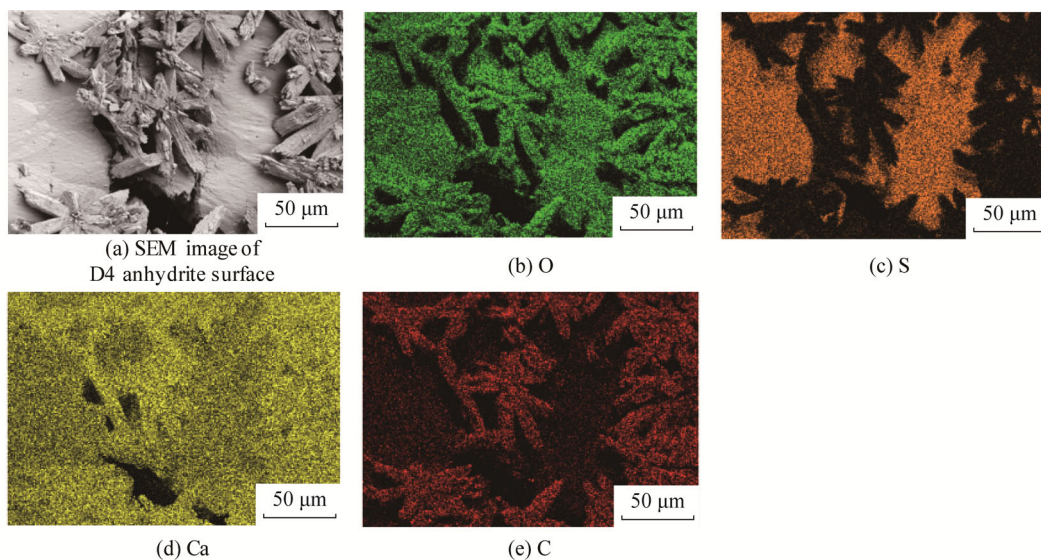


图 9 D4 动态柱填料硬石膏 SEM 照片及元素面分布

Fig. 9 SEM image of D4 dynamic column packing anhydrite and element distribution

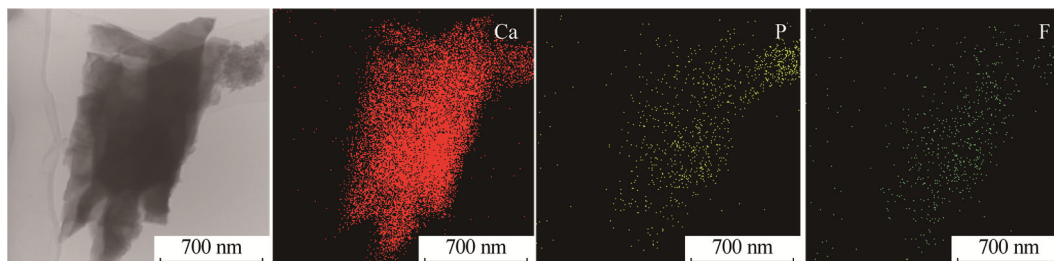


图 10 D4 动态柱磷灰石 TEM 照片及元素面分布图

Fig. 10 TEM image and element surface distribution map of apatite in D4 dynamic column

2.4 反应后微生物群落分析

取 D4 柱中填料微生物膜进行高通量测序, 图 11a 为微生物门水平相对丰度, *Proteobacteria* (变形菌门)和 *Bacteroidetes* (拟杆菌门)为优势种, 其中变形菌门占绝对优势, 丰度超过 89.86%。变形菌门是废水处理系统中最广泛的反硝化菌群, 大多数为兼性或专性厌氧的异养微生物^[23–24]。拟杆菌门为化能有机营养细菌, 能分解大分子物质、促进含氮物质的转化^[25]。变形菌门和拟杆菌门是废水处理系统中常见的菌群^[26]。从微生物属水平看(见图 11b), 体系中微生物类群主要有 *Simplicispira* (简单螺旋形菌属)、*Pseudomonas* (假单胞菌属)、*Pseudoxanthomonas*

(假黄色单胞菌属)、*Acinetobacter* (不动杆菌属)、*Klebsiella* (克雷伯氏菌属)、*Paracoccus* (副球菌属)。*Simplicispira* 和 *Pseudomonas* 为主要的反硝化菌, *Simplicispira* 属于 β -变形菌门, 在活性污泥和反硝化系统中最为常见, 能有效去除硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、氨氮^[27]。*Pseudomonas* 能通过好氧反硝化去除氮磷等污染物^[28], 尽管其在有氧条件下最佳, 但也可以利用氮进行厌氧呼吸。*Pseudoxanthomonas* 为污水处理厂最常见微生物, 能有效降解废水中有机污染物和氮磷污染物。*Acinetobacter* 具有良好的低温反硝化脱氮能力, 而 *Acinetobacter* 和 *Simplicispira* 的高丰度被认为与以乙酸钠为碳源脱氮有直接关系^[29]。

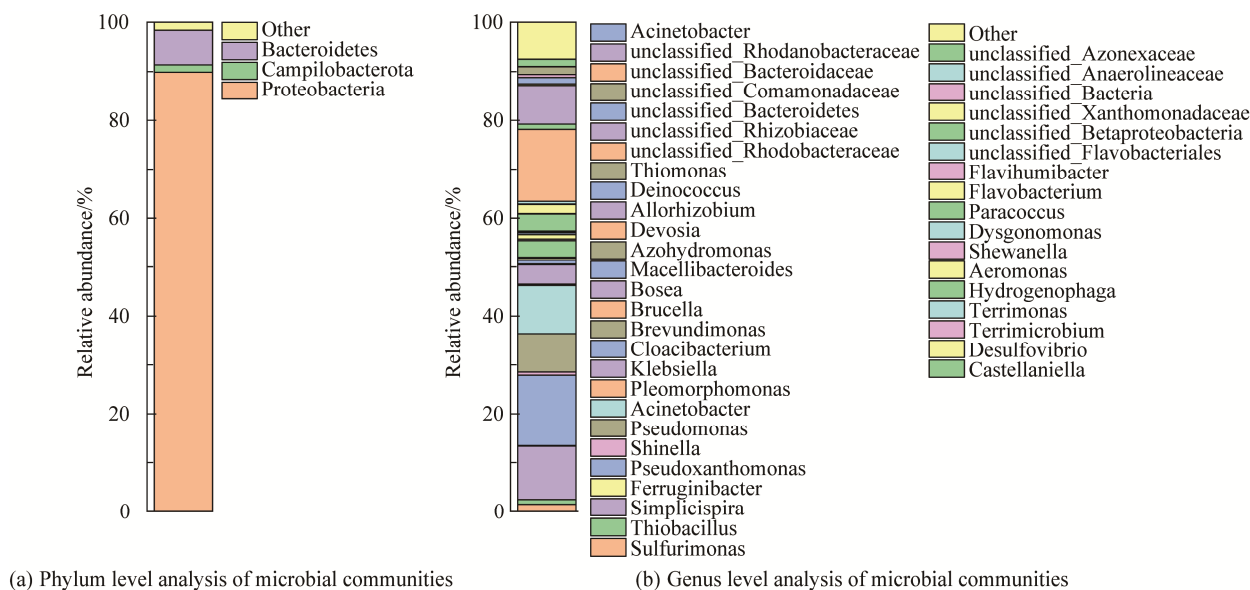


图 11 微生物群落门和属水平分析
Fig. 11 Phylum and genus level analysis of microbial communities

3 结论

1) 低品位胶磷矿+硬石膏+煅烧菱镁矿组合填料具有最好的同步脱氮除磷效果, 在水力停留时间大于 1 h 时, 出水总氮浓度稳定低于 3 mg/L、出水磷浓度稳定低于 0.5 mg/L, 达到一级 A 排放要求 (GB18918—2002)。

2) 矿物组合高效除磷机理为: 胶磷矿发挥了磷灰石晶种的作用, 硬石膏释放钙离子、煅烧菱镁矿释放羟基促进了磷灰石的生长。生物膜的存在对磷灰石生长过程中离子扩散具有隔膜效应, 除磷效果不如无菌体系。

3) 较高 pH 值条件有利于结晶除磷, 对微生物反硝化脱氮没有产生显著的抑制作用。各种组合滤料都可以作为异养脱氮微生物的载体, 在脱氮效能方面与石英砂相比基本没有显著的差别。

参考文献:

- [1] 王睿喆, 王沛芳, 任凌霄, 等. 营养盐输入对太湖水体中磷形态转化及藻类生长的影响[J]. 环境科学, 2015, 36(4): 1301–1308.
WANG Ruizhe, WANG Peifang, REN Lingxiao, et al. Environ Sci, 2015, 36(4): 1301–1308.
- [2] LI H K, ZHONG Y M, HUANG H, et al. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by interactions between phosphate accumulating organisms (PAOs) and denitrifying phosphate accumulating organisms (DPAOs) in a sequencing batch reactor[J]. Sci Total Environ, 2020, 744: 140852.
- [3] 宋晓乔, 任天龙, 马传澍, 等. 化学药剂对城镇生活污水厂除磷技术的研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(8): 2056–2057.
SONG Xiaoqiao, REN Tianlong, MA Chuanshu, et al. Appl Chem Ind, 2020, 49(8): 2056–2057.
- [4] 付志强. 双污泥-三级诱导磷结晶工艺脱氮除磷中试试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2019.
FU Zhiqiang. Study on the denitrification and phosphorus removal in two-sludge system combined with three-stage induced crystallization process[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [5] 成官文, 冯皓品, 梁剑成. 我国城市(镇)污水处理厂提标改造工程

- 实践进展[J]. 桂林理工大学学报, 2017, 37(4): 694–698.
CHENG Guanwen, FENG Haopin, LIANG Jiancheng. J Guilin Univ Technol, 2017, 37(4): 694–698.
- [6] 金虎, 田敏, 赵文钊, 等. 化学强化除磷对污水厂 A~2/O 工艺生物除磷的影响[J]. 中国给水排水, 2019, 35(23): 1–5.
JIN Hu, TIAN Min, ZHAO Wenzhao, et al. China Water Wastewater, 2019, 35(23): 1–5.
- [7] 程鹏, 陈天虎, 邹雪华, 等. 热活化褐铁矿吸附除磷性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(7): 1010–1016.
CHENG Peng, CHEN Tianhu, ZOU Xuehua, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(7): 1010–1016.
- [8] MIAO C, LIANG L X, ZHANG F, et al. Review of the fabrication and application of porous materials from silicon-rich industrial solid waste[J]. Int J Miner Metall Mater, 2022, 29(3): 424–438.
- [9] QIU B B, DUAN F. Synthesis of industrial solid wastes/biochar composites and their use for adsorption of phosphate: From surface properties to sorption mechanism[J]. Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects, 2019, 571: 86–93.
- [10] 程辉彩, 刁彦花, 何强, 等. 一种用于去除废水中氮磷的复合材料及方法[P]. CN201911345437. 8.
- [11] 郭婷. 城镇污水中重金属离子对 HAP 结晶法回收磷的影响研究[D]. 南京: 东南大学, 2022.
GUO Ting. Study on the effect of heavy metal ions in urban sewage on phosphorus recovery by HAP crystallization method[D]. Nanjing: Southeast University, 2022.
- [12] ROSS J, GAO L, MEOUCH O, et al. Carbonate apatite precipitation from synthetic municipal wastewater[J]. Minerals, 2017, 7(8): 129.
- [13] 刘文彪, 黄文萱, 马航, 等. 我国磷矿资源分布及其选矿技术进展[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(12): 19–25.
LIU Wenbiao, HUANG Wenxuan, MA Hang, et al. Ind Miner Process, 2020, 49(12): 19–25.
- [14] 罗迪柯. 湖北荆襄磷矿地球化学特征及其矿床成因研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2011.
LUO Dike. Research on geochemistry characteristics and cause of formation of jingxiang phosphorus deposit in Hubei, China[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2011.
- [15] 汝琳琳, 陈天虎, 邹雪华, 等. 胶磷矿氟磷灰石对水中低浓度磷的去除作用[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(8): 1776–1784.
RU Linlin, CHEN Tianhu, ZOU Xuehua, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(8): 1776–1784.
- [16] 王鑫. 柠檬酸铵浸提法由白云石制备轻质 CaCO_3 、 MgO 工艺条件研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2022.
WANG Xin. Study on the preparation of light calcium carbonate and magnesium oxide from dolomite via ammonium-citrate-leaching method[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2022.
- [17] 朱宏源. 多级 A/O 生物膜工艺处理低 COD 生活污水的脱氮效能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
ZHU Hongyuan. Efficiency of nitrogen multistage A/O biofilm process low COD sewage[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [18] 孙盼, 张萌, 郭磊艳, 等. 短程反硝化生物过程及工艺研究进展[J]. 中国给水排水, 2023, 39(6): 9–17.
SUN Pan, ZHANG Meng, GUO Leiyang, et al. China Water Wastewater, 2023, 39(6): 9–17.
- [19] 王义英, 李玲玲. 不同碳源对反硝化过程中亚硝酸盐积累的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2023, 44(1): 35–43.
WANG Yiyang, LI Lingling. J Qingdao Univ Sci Technol Nat Sci Ed, 2023, 44(1): 35–43.
- [20] 马娟, 宋相蕊, 李璐. 碳源对反硝化过程 NO_2^- 积累及出水 pH 值的影响[J]. 中国环境科学, 2014, 34(10): 2556–2561.
MA Juan, SONG Xiangrui, LI Lu. China Environ Sci, 2014, 34(10): 2556–2561.
- [21] 殷芳芳, 王淑莹, 昂雪野, 等. 碳源类型对低温条件下生物反硝化的影响[J]. 环境科学, 2009, 30(1): 108–113.
YIN Fangfang, WANG Shuying, ANG Xueye, et al. Environ Sci, 2009, 30(1): 108–113.
- [22] 王俊岭, 冯萃敏, 龙莹洁, 等. 改性石英砂过滤吸附去除微量磷[J]. 水处理技术, 2007, 33(12): 70–72.
WANG Junling, FENG Cuimin, LONG Yingjie, et al. Technol Water Treat, 2007, 33(12): 70–72.
- [23] FANG D X, ZHAO G, XU X Y, et al. Microbial community structures and functions of wastewater treatment systems in plateau and cold regions[J]. Bioresour Technol, 2018, 249: 684–693.
- [24] WANG H Y, HE Q L, CHEN D, et al. Microbial community in a hydrogenotrophic denitrification reactor based on pyrosequencing[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2015, 99(24): 10829–10837.
- [25] LEE I S, PARAMESWARAN P, RITTMANN B E. Effects of solids retention time on methanogenesis in anaerobic digestion of thickened mixed sludge[J]. Bioresour Technol, 2011, 102(22): 10266–10272.
- [26] SHI L L, DU R, PENG Y Z. Achieving partial denitrification using carbon sources in domestic wastewater with waste-activated sludge as inoculum[J]. Bioresour Technol, 2019, 283: 18–27.
- [27] KONG F L, WANG J R, HOU W H, et al. Influence of modified biochar supported sulfidation of nano-zero-valent-iron (S-nZVI/BC) on nitrate removal and greenhouse gas emission in constructed wetland[J]. J Environ Sci, 2023, 125: 568–581.
- [28] 马思佳, 顾卓江, 丁丽丽, 等. 碳源对活性污泥微生物细胞膜特性和群落结构影响[J]. 微生物学通报, 2017, 44(3): 561–573.
MA Sijia, GU Zhuojia, DING Lili, et al. Microbiol China, 2017, 44(3): 561–573.
- [29] TANG M Z, ZHANG F F, YAO S M, et al. Application of *Pseudomonas flava* WD-3 for sewage treatment in constructed wetland in winter[J]. Environ Technol, 2015, 36(9–12): 1205–1211.

Simultaneous Heterotrophic Nitrogen and Phosphorus Removal With Mineral Combination Filter Material

WANG Shaohang, CHEN Tianhu, ZHOU Kai, ZHOU Yuefei, CHEN Weizhe, LI Yaqian, ZOU Xuehua, LIU Haibo
(Laboratory of Nano minerals and Environmental Materials, School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Extended Abstract

Introduction Eutrophication becomes more serious with the development of society. It is difficult for the conventional sewage

treatment technology to meet the requirements of environmental treatment. Efficient and economical deep nitrogen and phosphorus removal technology becomes a necessity. Biological method is often used for nitrogen removal, and physicochemical method is effective for phosphorus removal. The technology of biological denitrification for nitrogen removal is mature and widely used. For phosphorus removal, chemical precipitation usually requires additional structures and may cause secondary pollution. Physical adsorption has some disadvantages of low saturated adsorption capacity and high cost. Therefore, the potential application of some industrial solid and mineral wastes with high activity, low cost and environmental friendliness has attracted recent attentions. The development of phosphorus removal materials based on solid waste is a current research hotspot. Compared with the conventional physicochemical method, the crystallization method can reduce the structure and facilitate the recovery of phosphorus. Phosphate ore in China is rich, and the massive mine tailings after processing are piled up at will due to the improper development, resulting in environmental pollution and resource waste. Collophanite is in apatite, which can be used as a crystal seed of phosphorus removal by crystallization method. This way can reduce the cost, and realize the resource utilization of waste. In the early stage, low-grade collophanite as a mineral waste was used for deep phosphorus removal in sewage. This paper was to explore a possibility of simultaneous nitrogen and phosphorus removal in one reactor *via* physicochemical and biochemical processes. A low-grade collophanite was used as a denitrification filter, which acted as a carrier of denitrification microorganism attachment and growth and provided an apatite crystal seed. Effect of mineral fillers on the simultaneous nitrogen and phosphorus removal was investigated.

Methods Low-grade collophanite, anhydrite and calcined magnesite coarser particles were crushed and classified into smaller particles with the sizes of 2–4 mm. A dynamic heterotrophic nitrogen removal column was constructed with low grade collophanite as a main component and anhydrite and calcined magnesite particles as fillers. The anaerobic sludge was cultured and enriched with heterotrophic denitrifying bacteria in a sewage treatment plant, and the heterotrophic denitrifying bacteria were inoculated for simultaneous nitrogen and phosphorus removal. The effluent nitrogen, phosphorus and other related indexes were monitored regularly to investigate the influence of combined mineral fillers on the nitrogen and phosphorus removal. The feasibility of simultaneous nitrogen and phosphorus removal with different combined filters based on low grade collophanite was verified. The microstructure of fillers, the morphology of minerals and the relationship between minerals and microorganisms were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and microbial community analysis.

Results and discussion The results show that the phosphorus removal is ineffective when low-grade collophanite is used as a filter because of insufficient calcium ions required for apatite crystallization. The addition of anhydrite to low grade collophanite can obtain efficient simultaneous nitrogen and phosphorus removal. The combined fillers of low-grade collophanite, anhydrite and calcined magnesite have a positive effect on simultaneous nitrogen and phosphorus removal. The effluent total nitrogen concentration is stable (*i.e.*, below 3 mg/L) and the effluent phosphorus concentration is below 0.5 mg/L when the hydraulic retention time is greater than 1 h, meeting the Grade A discharge requirement (GB18918–2002).

The higher pH value is conducive to phosphorus removal, but has no significant inhibition on microbial denitrification and nitrogen removal. All the combined filters can be used as a carrier of heterotrophic nitrogen removal microorganisms, and there is little difference in nitrogen removal efficiency, compared with quartz sand.

The mechanism of efficient phosphorus removal by mineral combination is since anhydrite releases calcium ion and calcined magnesite releases hydroxyl to promote the growth of apatite when using collophanite as an apatite crystal seed. The existence of biofilm has a diaphragm effect on ion diffusion during apatite growth, and the phosphorus removal effect is not as good as that of sterile system.

Conclusions Effective nitrogen and phosphorus removal in a single reactor was realized when anhydrite, calcined magnesite and low-grade collophanite as a main component of the filter materials were used. The results obtained could provide a promising potential for the resource utilization of low-grade collophanite as waste minerals.

Keywords collophanite; magnesite; anhydrite; heterotrophic denitrification; nitrogen and phosphorus removal