

酸碱改性粉煤灰对 SBR 反应器处理 氨氮废水的影响

林鑫, 刘芳, 胡筱敏

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 利用 1 mol/L 盐酸和 1 mol/L NaOH 溶液对粉煤灰进行酸碱改性, 将改性前后的粉煤灰加入处理模拟氨氮废水的 SBR 反应器中, 反应器菌源来自于污水处理厂生化池活性污泥, 逐渐提高进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度, 检测反应器 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度及反应器中污泥质量浓度、优势菌群丰度。实验结果表明, 当反应器运行 40 d, 进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度为 861.1 mg/L 时, R3(添加经酸碱改性粉煤灰)反应器、R2(添加未改性粉煤灰)反应器、R1(未添加粉煤灰)反应器 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率分别为 100%、98.76%、91.87%; 利用蛋白质质量浓度间接表征三个反应器中的污泥质量浓度, R3 反应器中蛋白质质量浓度最高为 829.08 mg/L, R2 次之为 789.37 mg/L, R1 最小为 154.2 mg/L。此外, 高通量测序结果显示 R3 反应器中硝化菌和亚硝化菌群丰度均高于 R1、R2 反应器中菌群丰度。

关键词: 粉煤灰; 酸碱改性; 氨氮废水; 反应器

中图分类号: X 172

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)12-1783-05

Influence of Acid and Alkali Modified Fly Ash on Handling Ammonia Nitrogen Wastewater by SBR Reactor

LIN Xin, LIU Fang, HU Xiao-min

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HU Xiao-min, E-mail: hxmin_jj@163.com)

Abstract: The fly ash was acid or alkali modified with 1 mol/L hydrochloric acid and 1 mol/L NaOH solution. The modified and non-modified fly ash were added into the SBR reactor for simulating the treatment of ammonia nitrogen wastewater. The bacteria in the reactor were taken from the activated sludge of a biochemical pool in a sewage treatment plant. The concentration of the influent $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ was increased gradually. Then, the concentration of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in the effluent of the reactor, the sludge concentration and the abundance of the dominant bacteria were all measured. The experimental results show that after the reactors has run for 40 days with an influent $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ concentration of 861.1 mg/L, the removal rate of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ of R3 reactor (adding acid-base modified fly ash), R2 reactor (adding unmodified fly ash) and R1 reactor (without adding fly ash) are 100%, 98.76% and 91.87%, respectively. If the concentration of sludge in the three reactors is indirectly characterized by protein concentration, the concentration of protein in the R3 reactor, R2 reactor and R1 reactor are 829.08 mg/L, 789.37 mg/L and 154.2 mg/L, respectively. In addition, the high throughput sequencing results show that the abundance of nitrifying bacteria and nitrifying bacteria in R3 reactor is higher than that in R1 and R2 reactor.

Key words: fly ash; acid and alkali modification; ammonia wastewater; reactor

在水体污染中,氨氮污染可引起藻类和微生物的大量繁殖,形成水体富营养化,导致水中溶解氧下降,鱼类死亡^[1].

利用 SBR 法处理废水属活性污泥法中的一种,它是以时间顺序来分割流程中各单元,以间歇处理方式运行,污水经处理后,将混合液进行沉淀,借助专用的排水设备排除上清液,沉淀的生物污泥继续留在反应池内,用于下一次对污水的混合处理,反复运行,构成了序批式处理工艺. SBR 反应器因具有处理效率高、运行方式灵活等优点,在去除氨氮污染中得到广泛应用.

粉煤灰是煤经过高温燃烧后形成的,其化学组成与黏土相似,多孔性和较大的比表面积使粉煤灰能够对污染物分子进行物理性吸附,所含的活性基团如 Si—O—Si 和 Al—O—Al 可与污染物极性分子发生化学反应,研究表明^[2-5],粉煤灰经过改性后可去除水中的氨氮且效果良好.

本实验利用盐酸和 NaOH 溶液对粉煤灰进行改性,设置 3 组 SBR 反应器(R1 为对照组,R2, R3 为实验组),各反应器进水及运行环境相同, R1 反应器中未加入粉煤灰, R2 反应器中加入未经活化的粉煤灰, R3 反应器中加入经酸碱活化后的粉煤灰. 考察粉煤灰加入前后反应器中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果及微生物菌群变化.

1 实验材料和实验方法

1.1 实验材料

实验用活性污泥(R_0)取自沈阳某污水处理厂生化池.

SBR 反应器的进水为模拟废水,主要成分为 NH_4Cl , 并加入 NaHCO_3 , NaCl , MgSO_4 , KH_2PO_4 及微量元素等. 初始进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度约为 200 mg/L, 之后逐渐提高进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度, 整个过程不添加有机碳源.

粉煤灰取自沈阳某电厂, 过 0.15 ~ 0.20 mm 的筛.

1.2 实验方法

1) 粉煤灰的酸碱改性. 利用 1 mol/L 盐酸和 1 mol/L 的 NaOH 溶液分别对粉煤灰振荡处理 12 h, 蒸馏水清洗至中性.

2) SBR 反应器运行条件的确定. 在室温条件下, 初始活性污泥加入量 50% (体积分数), 污泥初始质量浓度约为 6 000 mg/L, 粉煤灰加入量 15% (体积分数), 溶解氧质量浓度控制在 3 ~ 4 mg/L, 利用在线探头监测, 1 mol/L NaHCO_3 溶

液调节废水 pH 至 7.5 ~ 8.5, 间歇式进水, 进水体体积通过控制蠕动泵流量及进水时间实现, 水力停留时间 12 h.

3) SBR 反应器实验装置. 实验用 SBR 反应器如图 1 所示. 反应器为有机玻璃材质, 圆柱形, 有效容积 6 L, 直径 150 mm, 高 500 mm.

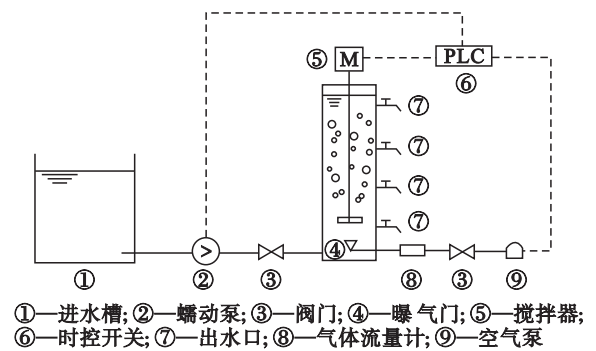


图 1 SBR 反应装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of SBR

4) 微生物群落分析. 采用高通量测序的方法对微生物群落结构进行分析, 委托上海美吉生物医药科技有限公司完成. 使用的引物为细菌通用引物 338F - 806R, 针对细菌 16SrDNA 进行微生物多样性检测, 仪器型号为 Illumina Miseq.

1.3 检测方法

实验分析测试方法见表 1.

表 1 检测方法
Table 1 Detection methods

序号	检测内容	检测方法
1	$\text{NH}_4^+ - \text{N}$	《水质氨氮的测定纳氏试剂分光光度法》(HJ535—2009)
2	$\text{NO}_2^- - \text{N}$	《水质亚硝酸盐氮的测定分光光度法》(GB7493—87)
3	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	紫外分光光度法
4	污泥质量浓度	利用蛋白质含量间接衡量, 考马斯亮蓝法
5	废水 pH	哈纳 HI98183 便携式 pH 计
6	溶解氧 DO	HQ30d 便携式溶解氧测定仪

2 结果与讨论

2.1 反应器中添加粉煤灰对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除效果的影响

图 2 为各反应器出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率. 根据各反应器中进、出水氨氮质量浓度及反应器对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率分析, 反应器对氨氮的去除主要以反应器中硝化菌和亚

硝化菌的微生物转化为主。同时由实验结果可知, R3 反应器出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度最低, 当进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度由 $56.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应器运行 1 ~ 7 d, 各反应器出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度均为 0, 增加进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度至 $191.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应器运行第 8 ~ 13 d, 各反应器出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的质量浓度均呈现先上升后下降的趋势, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率由大至小排序为: $\text{R3} > \text{R2} > \text{R1}$ 。进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度增加至 $861.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应器运行至第 40 d 时, 各反应器运行趋于稳定, 其中, R3 反应器 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率为 100%, R2 次之为 98.76%, R1 最低为 91.87%, 反应器对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 处理效果 R3 最稳定, R2 好于对照组 R1。这主要是由于当进水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度较低时, 被硝化细菌和亚硝化细菌迅速转化为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 增加进水质量浓度, 微生物生存环境改变, 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 降解能力降低, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度增加, 去除率下降, 但 R2, R3 反应器中由于加入了粉煤灰, 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 具有一定的吸附作用, 出水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度稳定, 而粉煤灰经酸碱活化后, 活性基团增加, 吸附效果好于活化前, 继续提高进水

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度, 在反应器运行第 14 d 后, 处理效果趋于稳定。

图 3 为各反应器出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度, 进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度低于 $90 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 三个反应器出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度均未检出, 进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度增加至 $130 \sim 250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度低至 $3 \sim 13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 之后继续增加进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度, 出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度迅速增加后回落。图 4 为各反应器出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度, 当反应器运行至 33 d, 进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度增加至 $776.83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 随着 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度增加而增加, 继续增加进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度, 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度反而下降。这是因为硝化过程分为两个阶段^[6], 第一阶段 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 被氧化成 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 第二阶段 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 被氧化成 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 。当进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度较低时, 反应器中溶解氧较充足, 在硝化菌的作用下, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 充分氧化成 $\text{NO}_3^- - \text{N}$, 当进水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 中逐渐呈现缺氧状态, 第二阶段硝化反应无法充分进行, 导致出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 升高。

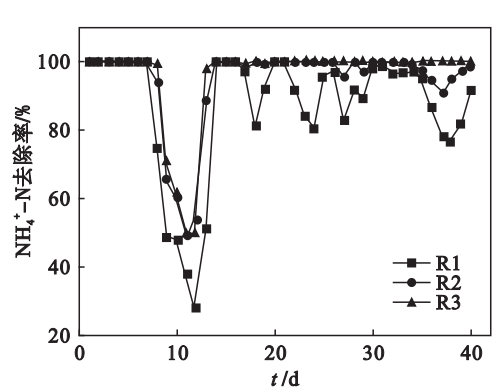
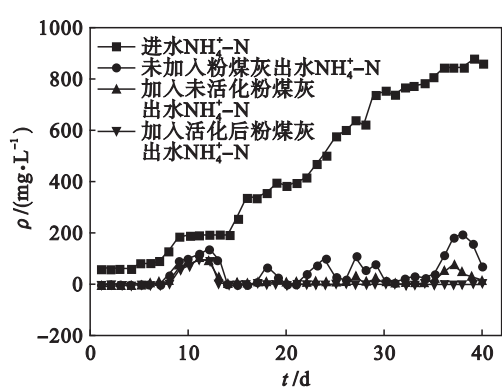


图 2 各反应器出水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度及去除率
Fig. 2 Concentration and removal rate of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in the effluent of each reactor

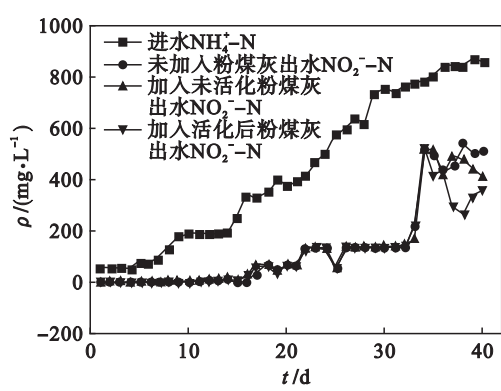


图 3 各反应器出水中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度
Fig. 3 Concentration of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ in the effluent of each reactor

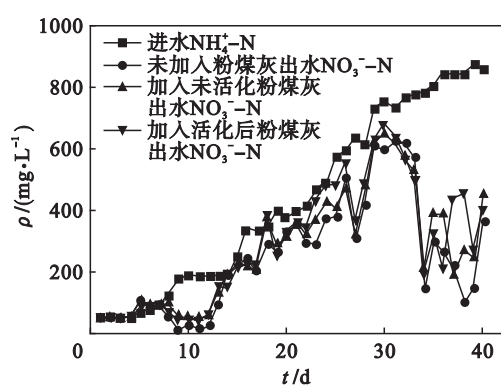


图 4 各反应器出水中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 质量浓度
Fig. 4 Concentration of $\text{NO}_3^- - \text{N}$ in the effluent of each reactor

2.2 粉煤灰对硝化菌富集效果的影响

利用蛋白质质量浓度间接表征污泥质量浓度,进而分析加入粉煤灰后对反应器中富集硝化菌的影响,实验结果见图 5。由实验结果可知,当反应器在不额外添加碳源的情况下运行 40 d 后,R1,R2,R3 反应器中蛋白质质量浓度均低于运行前,3 个反应器中蛋白质质量浓度分别为 154.2,789.37,829.08 mg/L。这是由于不额外向反应器中添加碳源,导致一部分微生物无法适应新环境而死亡,反应器中污泥质量浓度下降,同时粉煤灰的加入,有利于硝化菌富集在粉煤灰表面,粉煤灰的密度较大使微生物主要聚集在反应器下半部分。当反应器通过上部排水时,随着出水被排出的微生物较少,因此,加入粉煤灰后的反应器中污泥质量浓度较高,而粉煤灰经过酸碱活化后,其表面的活性基团增加,更有利于微生物的富集,因此 R3 中污泥质量浓度最高。

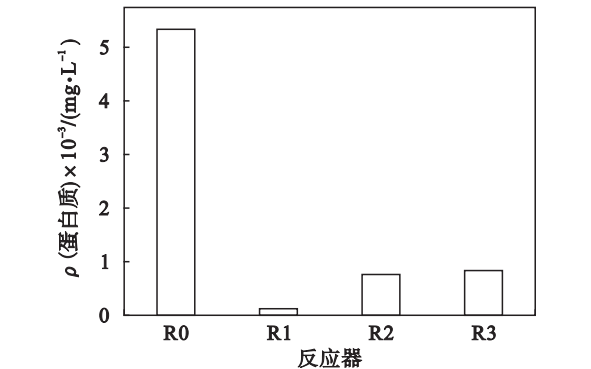


图 5 各反应器中蛋白质质量浓度

Fig. 5 Concentration of protein in each reactor

2.3 微生物群落分析

2.3.1 α 多样性分析

分别利用 Chao 和 Shannon 指数表征微生物群落分布的丰度和多样性,实验结果见表 2,其中,Chao 值越大表示物种总数越多^[7],Shannon 指数越大^[8],说明群落多样性越高。3 个反应器在运行 40 d 后,其微生物群落丰度和生物多样性指数与运行前相比均有所降低,这主要是由于接种污泥取自于污水处理厂,其原始生活环境中水质相对复杂,适合多种微生物生长,而进入反应器后,在仅利用人工配制的模拟氨氮废水且不额外添加碳源的情况下进行驯化,微生物原始生活环境发生了改变,生物群落中不适应现有环境的菌种逐渐消失,微生物种类和数目下降,各反应器中微生物群落丰度由小到大排列顺序为:R1 < R3 < R2,群落多样性排序为:R1 < R2 < R3,说明加入粉煤灰后有利于微生物的富集。

表 2 添加粉煤灰前后各反应器污泥中群落 α 多样性指数
Table 2 α diversity index of microbial community in the sludge of the reactor before and after adding fly ash

反应器	Chao	Shannon	覆盖率
R0	962.28	4.78	0.995
R1	521.57	2.94	0.996
R2	603.83	3.30	0.996
R3	571.87	3.36	0.997

2.3.2 优势菌群的丰度变化

分别取反应器运行前后污泥样品进行高通量测序,取样时间与检测 α 多样性相同,分析各优势菌群的丰度变化,测试结果见图 6。由测序结果可知,R0 ~ R3 取样中,共鉴别出 85 个属,其中丰度大于 1% 的属分别为 19,10,11,14 个。R3 反应器在运行后菌群中硝化菌含量及污泥质量浓度均最高,R1 反应器菌群中硝化菌含量仅次于 R3,但污泥质量浓度最低。对比各样品中的优势菌群,反应器运行后降解氨氮和有机物^[9-10]的亚硝化单胞菌属(*Nitrosomonas*)丰度增加最多,由 R0 样品中 0.23% 分别增加至 45.23%,33.68%,46.33%,氨基杆菌属(*Aminobacter*)由未检出分别增加至 0.548%,0.958%,2.527%;芽孢杆菌属(*Bacillus*)丰度由 0.2% 分别增加至 4.62%,2.96%,3.99%;而厌氧绳菌科(*Anaerolineaceae*)丰度由 5.13% 分别降低至 0.019%,0.187%,0.175%,这主要是由于随着反应器进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度的不断提高,具有硝化和亚硝化功能的菌群丰度大大提高,同时,粉煤灰的加入提高了反应器中微生物菌群的富集效果,使反应器系统中具有脱氮作用的微生物群落逐渐形成。

3 结 论

- 1) 向反应器中投加粉煤灰后,对废水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除效果好于未添加时的去除效果,且添加经酸碱改性后的粉煤灰的反应器中处理效果最好。
当进水 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 质量浓度增加至 $861.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应器运行至第 40 d 时,R3 反应器中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率为 100%,R2 为 98.76%,R1 为 91.87%。此外,反应器 R3 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 处理效果最稳定,R2 次之,好于对照组 R1。
- 2) 粉煤灰对反应器中的菌群具有富集作用,添加粉煤灰的反应器中污泥质量浓度高于未添加粉煤灰的反应器中污泥质量浓度,添加酸碱改性后的粉煤灰的反应器中污泥质量浓度最高。

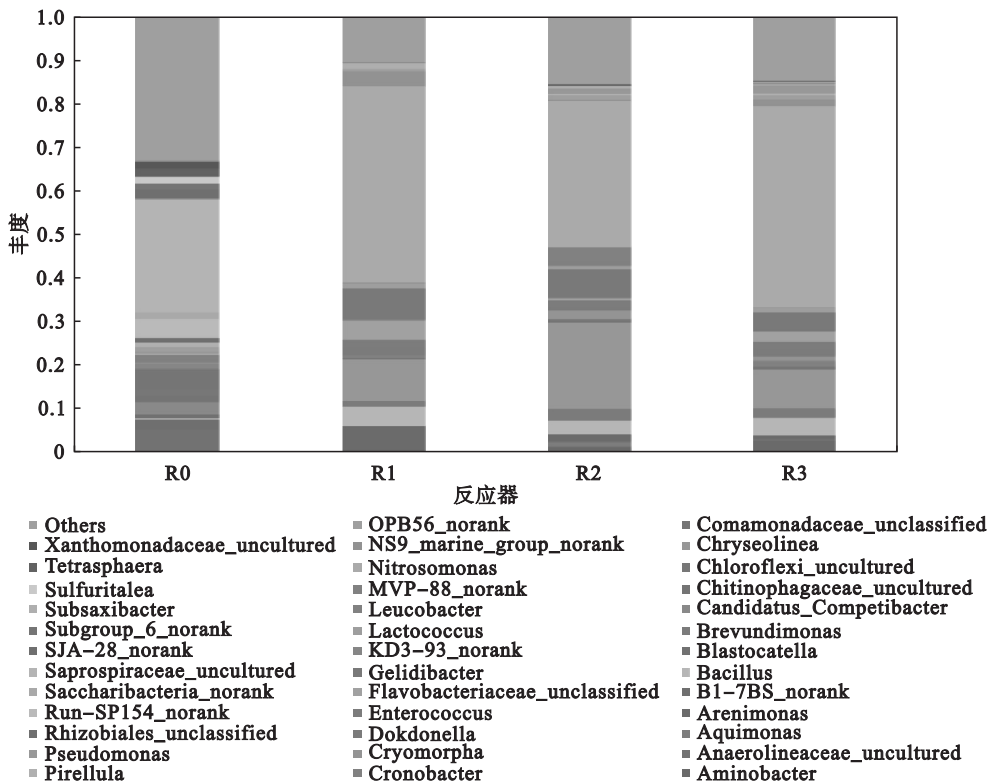


图 6 反应器运行前后污泥丰度

Fig. 6 Sludge abundance before and after the operation of reactor

3) 高通量测序结果显示,反应器运行一段时间后,微生物群落中不能适应环境变化的菌群丰度逐渐减少甚至消失,硝化菌、亚硝化菌菌群丰度提高,加入经酸碱活化后粉煤灰的反应器 R3 中硝化菌、亚硝化菌丰度最高。

参考文献：

[1] Zhang L, Xu E G, Li Y B, et al. Ecological risks posed by ammonia nitrogen (AN) and un-ionized ammonia (NH₃) in seven major river systems of China[J]. *Chemosphere*, 2018, 202:136 – 144.

[2] Ji G D, Zhou Y, Tong J J. Nitrogen and phosphorus adsorption behavior of ceramsite material made from coal ash and metallic iron[J]. *Environmental Engineering Science*, 2010, 27(10): 871 – 878.

[3] 刘春力, 张帆, 朱建航, 等. 稻壳 – 粉煤灰混合吸附剂对沼液氮磷的吸附[J]. *安全与环境学报*, 2014, 14 (6): 178 – 184.

(Liu Chun-li, Zhang Fan, Zhu Jian-hang, et al. Adsorption of nitrogen and phosphorus onto fly ash and rice hull mixture from anaerobic fermentation slurry[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2014, 14(6): 178 – 184.)

[4] Wang J, Ban H, Teng X, et al. Impact of pH and ammonia on the leaching of Cu(II) and Cd(II) from coal fly ash[J]. *Chemosphere*, 2006, 64:1892 – 1898.

[5] 陈云嫩, 罗小燕, 熊昌狮, 等. 改性粉煤灰吸附低质量浓度

含砷含氨氮废水的机理研究[J]. *山东化工*, 2014, 43 (12): 198 – 200.

(Chen Yun-nen, Luo Xiao-yan, Xiong Chang-shi, et al. Study on treatment mechanism of low concentration arsenic and ammonium-nitrogen containing wastewater by modified fly ash[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2014, 43 (12): 198 – 200.)

[6] Jaramillo F, Orchard M, Munoz C, et al. Advanced strategies to improve nitrification process in sequencing batch reactors—A review [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 218:154 – 164.

[7] Shu D, He Y, Hong Y, et al. Metagenomic insights into the effects of volatile fatty acids on microbial community structures and functional genes in organotrophic Anammox process[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196:621 – 633.

[8] Keylock C J. Simpson diversity and the Shannon Wiener index as special cases of a generalized entropy[J]. *Oikos*, 2005, 109(1): 203 – 207.

[9] Shapleigh J P. Oxygen control of nitrogen oxide respiration, focusing on α -proteo bacteria [J]. *Biochemical Society Transactions*, 2011, 39(1): 179 – 183.

[10] 窦娜莎, 王琳. 16S rDNA 克隆文库法分析 Biostyr 曝气生物滤池处理城市污水的细菌多样性研究[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(10): 2117 – 2124.

(Dou Na-sha, Wang Lin. Bacteria diversity in a biostyr biological aerated filter of municipal wastewater by 16S rDNA[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2011, 31 (10): 2117 – 2124.)