

新型碳源用于脱氮的经济性对比及生物群落分析

杨志宏¹, 陈利军², 岳佳妮³, 王冠平², 聂荣¹, 郭涛⁴, 赵贵江⁴, 宋伟⁴

1. 光大水务科技发展(南京)有限公司, 江苏 南京 211100;
2. 光大水务(深圳)有限公司, 广东 深圳 518000;
3. 沈阳环境科学研究院, 辽宁 沈阳 110167;
4. 光大水务(淄博)有限公司, 山东 淄博 255000)

摘要:以淄博某污水厂生化出水为原水,通过活性污泥法反硝化小试试验,重点考察了3种新型碳源(农产品副产物BC5、制糖副产物二次加工品BC6和乙酸盐复配产品BC8)和2种常规碳源(C₆H₁₂O₆、NaAc)的反硝化脱氮效果,以确定较优厂试新型碳源。小试结果表明,BC8在较优投加C/N为4.5时,可在160 min内将进水总氮由32.4降至<7 mg/L,最大反硝化速率达21.6 mg NO₃⁻-N/(L·h)。在88 d厂试期内,在TN约5 mg/L同等出水水质条件下,BC8日均用量和使用成本仅为葡萄糖的38.2%和92%,经济性良好。对厂试活性污泥微生物群落多样性分析表明,碳源类型对微生物优势菌门类影响不大,但有助于提高*Pseudomonas*、*Comamonas*等反硝化菌群丰度。

关键词:新型碳源;活性污泥法;反硝化;厂试;生物群落

中图分类号: X821

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2021100017

Economic comparison and microbial community analysis of nitrogen removal with new carbon sources

YANG Zhihong¹, CHEN Lijun², YUE Jiani³, WANG Guanping², NIE Rong¹, GUO Tao⁴, ZHAO Guijiang⁴, SONG Wei⁴
(1. Everbright Water Technology Development (Nanjing) Co. Ltd., Nanjing 211100, China; 2. Everbright Water (Shenzhen) Co. Ltd., Shenzhen 518000, China; 3. Shenyang Academy of Environmental Sciences, Shenyang 110167, China; 4. Everbright Water (Zibo) Co. Ltd., Zibo 255000, China)

Abstract: A laboratory denitrification test was performed for the biological treatment of the secondary biochemical effluent of a wastewater treatment plant in Zibo. Five external carbon sources, including conventional carbon sources (glucose, sodium acetate) and new carbon sources (BC5, BC6 and BC8), were investigated through batch denitrification experiments by the activated sludge process. The results of the laboratory test showed that BC8 performed best synthetically. When the carbon source changed from glucose to BC8, the influent TN could be reduced from 32.4 mg/L to <7 mg/L within 160 minutes when the C/N ratio was 4.5 and the maximum value of denitrification rate was 21.6 mg NO₃⁻-N/(L·h). Furthermore, during 88 days' plant test, the average daily dose and cost of BC8 were only 38.2 % and 92 % of glucose. Analysis of microbial community diversity in activated sludge showed that carbon source type had little effect on the dominant microbial bacteria. However, it was helpful to increase the abundance of denitrifying bacteria such as *Pseudomonas* and *Comamonas*.

Keywords: new carbon source; activated sludge process; denitrification; plant test; microbial community

CLC number: X821

我国城市污水进水碳氮比(C/N)低的现象较为普遍,80%的污水处理厂BOD₅/TN<3.6,仅有10%污水厂>4^[1]。随着国家对污水出水总氮要求的日益提高,为达到稳定的脱氮效果,须通过外加碳源来弥补生物反硝化脱氮碳源的不足,因此增加了

较多运营成本。葡萄糖、乙酸钠和甲醇作为主要碳源产品被投加于污水处理中,但也存在各自缺点:葡萄糖分子量大,冬季溶液黏度高,流动性差,污泥量较大;乙酸钠易结晶;甲醇属于易燃易爆品,对管理水平要求较高。

收稿日期: 2021-10-13

基金项目: 江苏省自然科学基金面上项目(BE2019635)

作者简介: 杨志宏(1985-),男,博士、高级工程师。研究方向: 水处理工艺与设备。E-mail: yzh@ebwater.com

引用格式: 杨志宏,陈利军,岳佳妮,等. 新型碳源用于脱氮的经济性对比及生物群落分析[J]. 环境保护科学, 2022, 48(5): 110

为降低外加碳源使用费用,研究和工程应用领域均开展了一些有益的尝试。通过对初沉和剩余污泥^[2-6]、餐厨垃圾^[7-9]等有机质进行机械破碎、厌氧发酵等方式处理后,对释放碳源进行回收再利用。但目前仍存在发酵液浓度低、溶解性 COD 与 N、P 元素分离、发酵液纯化与浓缩等问题,绝大多数工作仍止步于中试。在实际工作中,运营单位通过引入小股生化性优的果汁、甲醇等高浓度有机废水^[10-11]用于补充主流废水处理中的碳源不足,获得了较好收益,但往往可遇不可求。此外,复合碳源^[12-13]的开发亦为一个方向,张民权等^[12]通过调整多种碳源配比,克服单一碳源劣势,同时在反硝化速率上可与乙酸钠相当。近 2 年,多种新型碳源的出现为水务行业提供了更多选择,其来源多为纯化后的工业副产品或复配品,主要成分为短链醇和糖类,目前来看,这类产品仍缺乏统一的行业规范,产品质量参差不齐,因此,在使用前对其进行小试

评估非常关键。

本研究内容主要分为 2 部分:选取了 3 种新型碳源,BC5、BC6 和 BC8,以葡萄糖和乙酸钠为对比碳源,通过小试进行脱氮性能和经济性评估,优选出厂试碳源 BC8;通过厂试评估 BC8 性能,以期达到污水运营“提质增效”之需求。

1 试验装置与方法

1.1 实验材料及检测方法

本试验共选取 5 种碳源,其中葡萄糖和乙酸钠为常规碳源,BC5、BC6 和 BC8 为新型碳源。BC3 为农业副产物短 C3 链醇类,主要成分为丙三醇;BC6 为糖蜜经二次加工提纯产品,主要成分为多种糖类混合物;BC8 为丙三醇和乙酸钠复配产品,详细参数见表 1。所有碳源均稀释为 10 000 mg/L COD 液体碳源备用。

表 1 试验碳源性能表

碳源种类	主要成分	比重	pH	粘度/cP(20℃)	凝固点	COD/ $\times 10^4$ mg·L ⁻¹
葡萄糖	C ₆ H ₁₂ O ₆ (50 wt%)	1.20	4~6	2 500	0	55
乙酸钠	NaAc (25 wt%)	1.06	7~9	100	-	20
BC5	C3醇类混合物	1.20	6~7	25	-35	110
BC6	糖类混合物	1.25	6~7	2 200	-18	80
BC8	NaAc复配物	1.22	5~7	70	-20	105

检测方法:总氮(TN):碱性过硫酸钾法消解紫外分光光度法;硝氮(NO₃-N):麝香草酚分光光度法, TU-1810 型紫外分光光度计;化学需氧量(COD):重铬酸钾法;溶解氧(DO)和 pH:哈希 HQ30D;污泥浓度:哈希 HA16-TSS Portable。生物群落分析^[14]:取厂试生化池末端污泥,采用高通量测序技术对生物膜污泥 16S rRNA 基因测序进行分析。采用 Fast DNA spin 试剂盒提取 DNA, ETC Thermocycler 进行 PCR 反应。采用 Nobar_341F / Nobar_805R 引物扩增 16S rRNA 基因的 V3~V4 区,所有扩增产物均采用测序系统测序(美吉生物,上海,中国)。

1.2 试验装置及试验方法

碳源优选小试:取生化池末端泥水混合物,取样检测硝氮和氨氮,氨氮需<1 mg/L,投加 KNO₃ 至硝氮达 25~30 mg/L。缓慢搅拌释氧,待 DO<1 mg/L,将泥水混合物均匀分置于 1 L 烧杯内,按设定 C/N 值补充碳源(碳源稀释需至 COD=10 000 mg/L 取用),磁力搅拌均匀后,计时、取样。本试验最大反应时长 240 min。污泥 MLSS≈2.5 g/L (MLVSS/

MLSS≈0.7), 试验期内控制室温约 20℃, 每组设 3 个平行样。检测指标为 COD、硝氮和总氮,水样经滤纸过滤后进行检测分析。

污泥反硝化速率测定方法:样品取自间歇式反硝化反应器,一次性投加基质后,从 0 时开始间隔一定的时间取样,直至设定反应时间结束,根据单位时间、单位体积去除硝氮量计算反硝化速率^[15]。

厂试:本次厂试项目为某工业园区污水处理厂,设计规模 5 000 m³/d, 2 组并联运行,工艺为 AAO, 停留时间分别为 5.5、10、3 和 1.5 h,投加碳源为葡萄糖(液体, 55 万 mg/L COD 当量)。厂试选用新型碳源为 BC8, 对比组碳源为葡萄糖,碳源投加点为 1 A, 检测出水 COD、氨氮、TN 和 TP。88 d 厂试期内,室外气温-19~16℃,水温约 20℃,污泥浓度范围 4.2~6.0 g/L, MLVSS/MLSS 范围 0.4~0.6。

2 结果与讨论

2.1 碳源优选小试评估

2.1.1 投加 C/N 比对脱氮效果的影响 由于生化池污泥原投加碳源为葡萄糖,投加新型碳源后污泥

存在适应期。不同投加 C/N 比对出水硝氮的影响, 见图 1。为使污泥稳定利用新碳源, 在进行 C/N 比优选试验前, 对待试验活性污泥采用新碳源培养 7 d。图 1 可知, 在投加 C/N 比为 3~7 时, 所有碳源均随 C/N 比上升, 出水中 NO_3^- -N 值呈逐步下降趋势。若以出水 NO_3^- -N ≤ 10 mg/L 为控制目标, 不同碳源 C/N 比各异, 乙酸钠和 BC8 的 C/N 比最小, 为 4.5; 其次为 BC5, C/N 比为 5; 葡萄糖、BC6 的 C/N 比最大, 为 7, 该值与文献所述相近^[7]。C/N 越小则意味着去除单位硝氮所需外加碳源量越少, 相应的脱氮成本更低。当要求极低出水硝氮值时, 可进一步提高碳源 C/N 比, 以乙酸钠、BC8 为例, 当投加 C/N 比达到 6, 出水硝氮值可降低至 1 mg/L 左右。但在实际运行中, 如此低的出水硝氮值并无必要, 此处将出水 NO_3^- -N ≤ 10 mg/L 所需 C/N 作为较优值并用于后续碳源评估试验中。

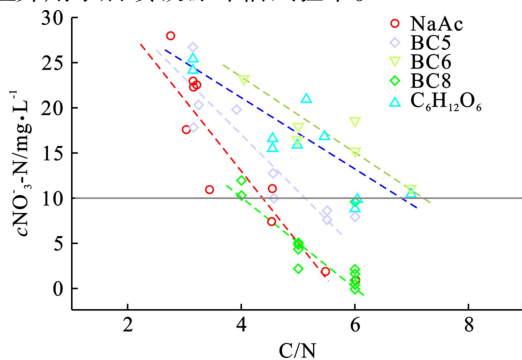


图 1 不同投加 C/N 比对出水硝氮的影响

2.1.2 较优 C/N 下不同碳源脱氮效果的对比 图 2 可知, 在进水硝氮约 30 mg/L 时, 较优 C/N 比条件下(乙酸钠、BC8 为 4.5, BC5 为 5, 葡萄糖、BC6 为 7), 出水硝氮和 TN 浓度随运行时间的延长逐步降低, 经各自反应期后, 最终出水硝氮和 TN 浓度呈如下排序: 葡萄糖>BC6>BC5>BC8~乙酸钠。其中, 乙酸钠及其复配类碳源(BC8)反硝化脱氮效果较优, 反应 160 min 后, 出水 TN 可低至 5~7 mg/L, C3 醇类(BC5)居中, 反应 180 min 后, 出水 TN < 9 mg/L, 糖类碳源(BC6 和葡萄糖)反硝化效果相对较差, 反应 240 min 后, 出水 TN 约为 12 mg/L, 基本可满足一级 A 排放标准。

图 3 可知, 反硝化速率随时间增加呈逐步下降趋势。乙酸盐类碳源(乙酸钠、BC8)的反硝化速率最快, 最大值约 21.6 mg NO_3^- -N/(L·h), 丙三醇类(BC5)其次, 最大值约 15 mg NO_3^- -N/(L·h)。糖类碳源的反硝化速率值相对较低, 但 BC6 表现更佳, 最大值可达 11.5 mg NO_3^- -N/(L·h), 约为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的 1 倍, 这可能与 BC6 为多种糖的混合物有关。HAGMAN

et al^[16] 研究发现, 碳源多样性往往会导致污泥微生物种群多样性, 如甲醇/乙酸钠复合型碳源脱氮性能会优于单一组分碳源。因此, 复配碳源的开发对脱氮性能的提高是较好的切入点。

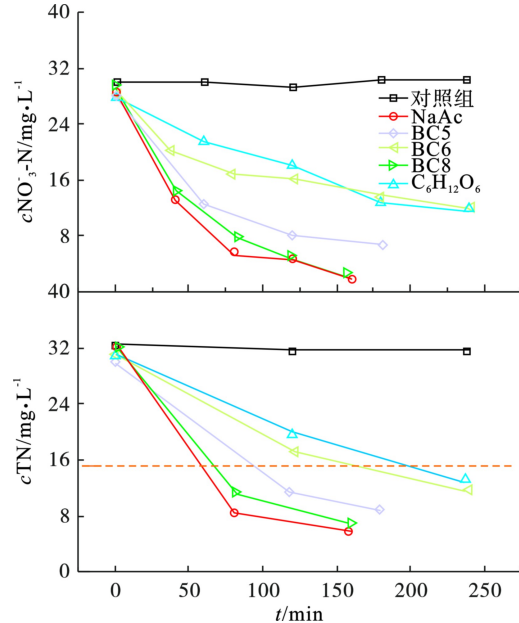


图 2 投加不同碳源后硝氮随时间的变化

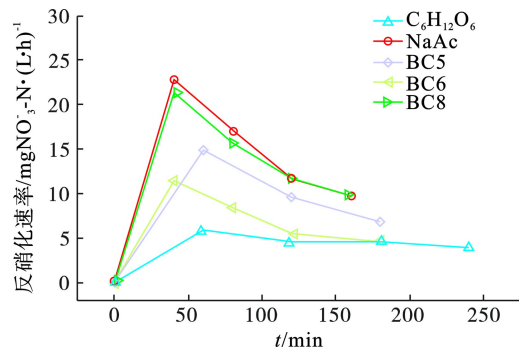


图 3 不同外加碳源反硝化速率随时间的变化

2.1.3 不同碳源对残留 COD 的影响 为评估投加碳源后可能造成的 COD 超标风险, 测得污水中 COD 随时间的变化结果, 见图 4。随着运行时间增加, COD 均呈逐步下降趋势。受不同碳源反硝化速率差异的影响, COD 下降速率呈如下趋势: BC8~乙酸钠>BC5>葡萄糖>BC6。常规碳源葡萄糖、乙酸钠在反应分别进行至 180 和 100 min 后, COD 即可降至 < 50 mg/L。新型碳源中, BC8 和 BC5 在反应分别进行至 100 和 140 min 后, COD 亦可降至 < 50 mg/L, 但新型碳源 BC6, 反应进行至 240 min, COD 达 59 mg/L, 且静置 1 夜, 上清液 COD 值仍可达 53 mg/L, 高于一级 A 排放限值, 这可能与 BC6 中存在部分难生物降解的 COD 有关。因此, 新型碳源 BC5、BC8 均可用于反硝化生物过程, 但需警惕 BC6 造成的 COD 超标风险。

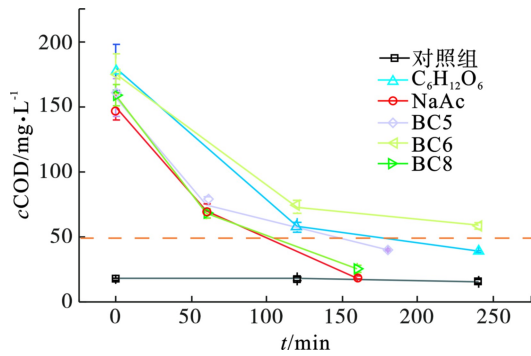


图 4 投加不同碳源后 COD 的变化

2.2 厂试性能评估

2.2.1 脱氮性能及经济性评估 通过小试研究可知, BC8 除具备较优脱氮性能外, 经济性上同样具备一定优势, 较优投加 C/N 比下, BC8 可较葡萄糖使用成本降低 12% 左右。因此, BC8 将作为厂试碳源进行进一步评估, 相关工作论述如下。

生化系统进出水 COD、氨氮和 TN 等指标, 见

表 2 厂试进出水指标记录表

试验日期		投加碳源	COD	氨氮	TN	TP
2020-12-01 ~ 2020-12-15		进水	192±27	5.71±3.70	18.62±2.56	1.72±1.10
	出水	碳源-BC8	156±17	0.87±0.38	8.33±4.53	0.70±0.32
		碳源-葡萄糖	142±15	0.75±0.26	5.03±1.72	0.68±0.30
2020-12-16 ~ 2021-2-26		进水	164±17	7.64±3.20	19.72±4.09	2.78±1.49
	出水	碳源-BC8	112±18	0.82±0.23	5.50±1.54	0.56±0.29
		碳源-葡萄糖	110±16	0.80±0.24	5.15±1.34	0.53±0.23

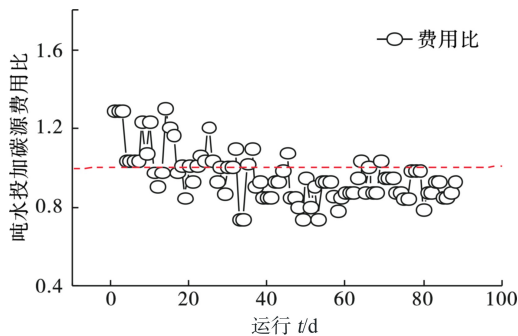


图 5 碳源厂试相对投加成本分析

2.2.2 微生物群落多样性分析 为对比 BC8 与葡萄糖碳源对活性污泥菌种的影响, 门水平微生物群落多样性分析结果, 见图 6。以葡萄糖、BC8 为碳源时, 微生物中优势菌门主要有绿弯菌门(Chloroflexi)、变形菌门(Proteobacteria)、放线菌门(Patescibacteria 和 Actinobacteria)和酸杆菌门(Acidobacteria), 其值分别为 32.17%/34.88%、21.94%/18.52%、19.75%/18.16%、11.69%/16.05% 和 4.99%/4.41%。变形菌门是参与脱氮除磷和有机物降解的主要菌种, 绿弯菌门是微生物反硝化脱氮过程中主要参与菌种, 另有研究发现^[17-18], Patescibacteria 是厌氧氨氧化耦合反硝化启动的主要菌门之一, 据认为适应厌氧发

表 2。由于进水 COD 可生化性差, 主要由后段 Fenton 系统处理, 生化单元主要功能表现为脱氮。厂试初期, 活性污泥对 BC8 表现出不适应性, 与葡萄糖对照组相比, 生化出水 COD 和 TN 分别提高约 14 和 3.33 mg/L, 增加幅度达 10% 和 66%, 同时氨氮和 TP 也略有增加, 分别提高约 0.12 和 0.02 mg/L。经过约 15 d 适应期, BC8 投加组与葡萄糖对比组出水水质已基本相当, 出水 TN 可控制在 5 mg/L 左右。稳定期内, BC8 日均用量为 350 kg(总 COD=301.22 kg), 仅为葡萄糖日均用量的 38.2%(总 COD=419.83 kg)。图 5 可知, 稳定期内新型碳源投加费用均值约为葡萄糖的 92%, 表现出较佳经济性。随着近期化工原材料价格的大幅上涨, BC8 的经济性将进一步凸显。值得一提的是, 尽管运行期内室外温度最低至 -19 °C, 但 BC8 依旧表现出较好流动性, 投加稳定。

酵代谢和潜在共生化方式, 生物膜内层的厌氧层为其提供了适宜生产环境, 起着重要的反硝化作用。为更加详细地分析系统中的微生物, 图 7 将相对丰度 >1% 的属进行了对比, Saccharimonadales、Ardeicatenales 和 Hyphomicrobium 为优势菌属, 分属于 Patescibacteria 门^[19]、绿弯菌门和变形菌门, 在以葡萄糖和 BC8 为碳源条件下, 占比分别为 17.16%/16.26%、10.08%/11.53% 和 6.88%/6.54%, 结合高效反硝化菌群^[20-21] Pseudomonas、Comamonas 在 BC8 污泥中的丰度分别为 1.91% 和 1.85%, 较葡萄糖为碳源时高约 1 倍, 这或可解释 BC8 具有更高脱氮效率。

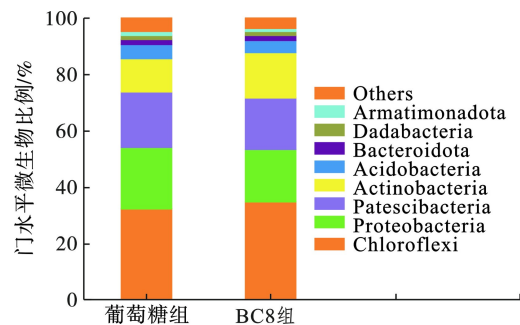


图 6 门水平下生物群落组成分析

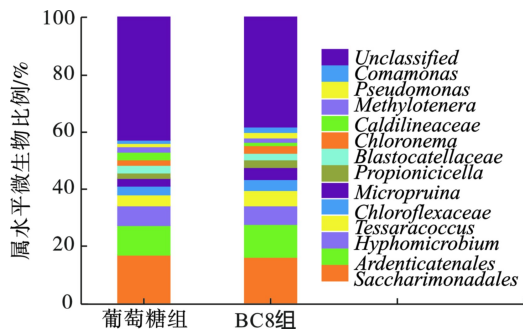


图 7 属水平下生物群落组成分析

3 结论

(1) 在小试环节, 所有碳源出水 TN 均可满足一级 A 标准, 其中 NaAc 和 BC8 最优, 160 min 后出水 TN 可低至 5~7 mg/L。反应期内最大反硝化速率值相比, 呈如下趋势: BC8~乙酸钠>BC5>BC6>葡萄糖, BC8 最大值约为 21.6 mg NO₃⁻-N/(L·h)。各碳源较优投加 C/N 比: 乙酸钠和 BC8 为 4.5, BC5 为 5, 葡萄糖和 BC6 为 7, BC8 相对使用成本最低。除 BC6 存在 COD 超标风险外, 其余碳源无超标风险。综合上述结果, BC8 作为优选碳源用于厂试评估。

(2) 在 88 d 厂试期内, 生化池活性污泥对 BC8 的适应期约 15 d, 保证系统出水 COD、氨氮和 TN 等关键指标与葡萄糖对比组的相关指标基本相当的前提下, BC8 日均用量仅为 350 kg, 为葡萄糖同期日均用量的 38.2%, 综合使用成本约为葡萄糖的 92%。此外, 考虑到 BC8 与 NaAc 的反硝化速率相当, 后期亦将尝试 BC8 用于反硝化滤池工艺的评价。

(3) 对厂试活性污泥微生物群落多样性分析表明, 碳源类型对微生物优势菌门类影响不大, 但有助于增加 *Pseudomonas*、*Comamonas* 等反硝化菌群丰度, 提高系统反硝化能力。

参考文献

[1] 郭泓利, 李鑫玮, 任钦毅, 等. 全国典型城市污水处理厂进水水质特征分析[J]. *给水排水*, 2018, 54(6): 12-15.

[2] 王先宝, 亓雪菲, 费骄, 等. 剩余污泥机械破碎碳源快速释放与回收技术[J]. *中国给水排水*, 2018, 34(19): 12-16.

[3] WEN L, HUAN Y, YE J J, et al. Short-chain fatty acids recovery from sewage sludge via acidogenic fermentation as a carbon source for denitrification: A review[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 311: 123446.

[4] SERENA S, AGUS S, CLAUDIA F M, et al. Product concentration, yield and productivity in anaerobic digestion to

produce short chain organic acids: a critical analysis of literature data[J]. *Processes*, 2020, 8: 1538.

- [5] 李健弟, 张伟, 张小玲, 等. 超声预处理污泥发酵液作为反硝化聚磷补充碳源研究[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(9): 9-15.
- [6] 刘智晓, 季民, 郝赟, 等. 利用活性污泥水解发酵补充碳源优化脱氮除磷[J]. *中国给水排水*, 2013, 29(4): 12-16.
- [7] VIDAL A C, PEREZ E N, ASTALS S, et al. Assessing the potential of waste activated sludge and food waste co-fermentation for carboxylic acids production[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 757: 143763.
- [8] QI S S, YUAN S J, WANG W, et al. Effect of solid-liquid separation on food waste fermentation products as external carbon source for denitrification[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 284: 124687.
- [9] 吴亚南, 王晓昌, 唐嘉陵, 等. 以厨余发酵液为 A/O-DMBR 碳源处理生活污水[J]. *中国给水排水*, 2017, 33(19): 68-72.
- [10] 申世峰, 熊会斌, 郭兴芳, 等. 果汁废液作为碳源强化生物脱氮效果的研究[J]. *工业水处理*, 2020, 40(5): 81-83.
- [11] 张乐乐, 刘兵, 杨号, 等. 副产甲醇作为外加碳源时脱氮效果的应用研究[J]. *中国资源综合利用*, 2018, 36(11): 33-35.
- [12] 张民权, 刘永, 范杰, 等. 新型高效复合碳源的制备及其在反硝化脱氮中的应用[J]. *给水排水*, 2019, 55(S1): 153-155.
- [13] 邓林, 王庆, 潘倩, 等. 新型复合碳源去除工业综合园区废水中硝酸盐试验研究[J]. *天津科技*, 2020, 47(4): 43-46.
- [14] GUO Q M, YANG Z H, ZHAO Q, et al. A pilot-scale study of a novel two-stage denitrification filter[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, 39: 101873.
- [15] 张仲玲. 反硝化脱氮外加碳源的选择[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [16] HAGMAN M, NIELSEN J L, NIELSEN P H et al. Mixed carbon sources for nitrate reduction in activated sludge-identification of bacteria and process activity studies[J]. *Water Research*, 2008, 42: 1539-1546.
- [17] 宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 等. 厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征[J]. *环境科学*, 2019, 40(11): 5057-5065.
- [18] 赵远哲, 杨永哲, 王海燕, 等. 新型填料 A/O 生物滤池处理低碳氮比农村污水脱氮[J]. *环境科学*, 2020, 41(5): 2329-2338.
- [19] 刘文蓉. SBR 与生物接触氧化法对对硝基苯酚的降解研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2020.
- [20] WU W Z, YANG L H, WANG J L. Denitrification using PBS as carbon source and biofilm support in a packed-bed bioreactor[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20(1): 333-339.
- [21] SUN H H, WU Q, YU P, et al. Denitrification using excess activated sludge as carbon source: performance and the microbial community dynamics[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 624-632.