

废水生物处理好氧污泥颗粒化研究进展

朱亮¹, 徐向阳^{1*}, 罗伟国¹, 查钰明²

(1. 浙江大学环境工程系, 杭州 310029; 2. 浙江蓝天求是环保集团有限公司, 杭州 310012)

摘要:综述了好氧污泥颗粒化技术在废水生物处理中的研究进展,着重讨论了好氧颗粒污泥理化特性及微生物结构、污泥颗粒化主控因子、颗粒污泥形成机理及其应用潜力等方面的研究,旨在阐明多种工艺操作条件下好氧污泥颗粒化过程。好氧颗粒污泥是近年来发现的、在好氧条件下污泥自絮凝形成的固定化颗粒,其外形规则、结构致密、沉降性能优异、抗冲击负荷能力强,污泥颗粒化过程取决于基质组成与负荷、适当的水力选择压和工艺操作参数等因素。

关键词:好氧颗粒污泥;操作参数;微生物结构;颗粒化机理

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2007)11-2657-08

Research Advance in Aerobic Sludge Granulation for Wastewater Biological Treatment

ZHU Liang¹, XU Xiang-yang¹, LUO Wei-guo¹, ZHA Yu-ming²

(1. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China; 2. Zhejiang Atmosphere Environmental Protection Group Co. Ltd., Hangzhou 310012, China)

Abstract: The fundamentals and applications of aerobic sludge granulation technology in wastewater biological treatment are reviewed. The aspects discussed include the general characteristics and microbial structure of aerobic granules, major factors influencing granulation, models of sludge granulation, and their applications. This review is hoped to elucidating a unified interpretation of the formation of aerobic granules under various operation conditions. Aerobic granules are self-immobilized aggregates of bacteria and have a regular and smooth round shape, compact microbial structure and good settling ability. Granulation is depending on the composition and loading of the substrate, appropriate hydraulic selection pressure and operation condition.

Key words: aerobic granules; operating parameters; microbial structure; mechanism of granulation

颗粒污泥是生物处理工艺中一种特殊的污泥微生物组织结构形式,有关厌氧颗粒污泥的形成与机理,国内外研究者已做了大量深入的研究^[1,2],为UASB、EGSB等高效厌氧反应器的应用与开发奠定了技术基础。20世纪90年代中后期开始,国内外研究者先后发现,在具有兼氧/好氧环境、高气液接触界面和良好水力剪切力的USB、SBR等反应器中可形成具有去碳、脱氮、除磷功能的好氧颗粒污泥,并对好氧颗粒污泥的形成条件、理化特性与功能菌群分布等方面进行了大量研究^[3~24]。本文就目前有关好氧颗粒污泥理化特性及微生物结构、污泥颗粒化主控因子、颗粒污泥形成机理及应用潜力等方面的研究作一综述。

1 好氧颗粒污泥理化特性及微生物结构

好氧颗粒污泥实际上是一种特殊的生物膜形式,与结构松散、形状不规则的传统絮状污泥相比,具有以下特性:①结构致密,具有一定颗粒强度;②呈规则球形,具有清晰、光滑的外表面;③沉降性能优异,生物量浓度高;④抗冲击负荷能力强。其主要

理化性质与普通絮状污泥的比较见表1。

表1 好氧颗粒污泥与普通絮状污泥理化性质比较
Table 1 Characteristics comparison between granulated and floc-like sludges

理化性质	好氧颗粒污泥	普通絮状污泥
平均颗粒粒径/mm	0.2~5.0	≤0.1
污泥沉降速率/m·h ⁻¹	30~70	8~10
MLSS/g·L ⁻¹	6~12	2~4
SVI/mL·g ⁻¹	20~70	100~300
污泥比重/g·cm ⁻³	1.004~1.065	1.002~1.006
含水率/%	97~98	≥99
疏水性/%	40~75	~30
PS/PN/mg·mg ⁻¹	0.1~5	~0.5
有机负荷率/kg·(m ³ ·d) ⁻¹	2.5~15	0.5~2

1.1 颗粒形态

好氧颗粒一般呈橙黄或浅黄色,为圆形或椭圆形,通常其形状系数(shape factor)与纵横比(aspect

收稿日期:2006-11-25;修订日期:2006-12-22
基金项目:国家自然科学基金项目(30470039);高等学校博士学科点专项科研基金项目(20050335133)
作者简介:朱亮(1979~),男,博士研究生,主要研究方向为废水生物处理, E-mail: felix79cn@zju.edu.cn
* 通讯联系人, E-mail: xuxy@zju.edu.cn

ratio)分别大于0.5和0.7,平均粒径在0.2~5 mm之间^[3~9,21].Li等研究发现,粒径小于0.4 mm的好氧颗粒不存在基质与DO的内扩散限制,随着粒径的增大DO扩散限制明显,从而导致颗粒污泥的代谢活性下降,粒径1 mm好氧颗粒的基质利用率仅为0.5 mm好氧颗粒的1/3^[25];Su等在大豆加工废水好氧污泥颗粒化研究中同样发现,粒径小于0.50 mm的好氧颗粒不存在DO的内扩散限制,当好氧颗粒粒径达1.00 mm时有效系数降至0.55,为粒径0.25 mm好氧颗粒的0.56倍,表明有效系数与颗粒粒径存在一定的负相关性^[20].也有研究表明,粒径小于1.6 mm的好氧颗粒具有较大的颗粒强度、表面疏水性以及良好的沉降性能,随着粒径的进一步增大将导致好氧颗粒理化性能下降^[9,10];Kreuk等发现反应器脱氮效率与好氧颗粒粒径呈正相关性(当粒径大于1.75 mm时污泥发生解体)^[22].

1.2 颗粒比重与沉降性能

好氧颗粒比重一般在1.004~1.065之间,含水率小于98%,高密度、低含水率好氧颗粒的形成可提高反应器内污泥浓度,减少剩余污泥外排量^[11~13].同时,好氧颗粒具有较高的物理强度,一般高于95%(以integrity coefficient表征),与厌氧颗粒的物理强度相近^[7].

污泥沉降性能一般用污泥体积指数(SVI)和污泥最小沉降速率2个指标表示.已有研究表明,好氧颗粒污泥的SVI远低于传统絮状污泥,一般小于50 mL·g⁻¹;颗粒污泥最小沉降速率在30~70 m·h⁻¹之间,远高于普通絮状污泥的8~10 m·h⁻¹^[10,14].从工程应用的角度来看,好氧污泥颗粒化可明显提高反应器内污泥的沉降性能,实现混合液泥水快速分离,确保好氧反应器在高水力负荷条件下仍能持留大量活性污泥,有效提高了系统性能和稳定性^[15];2005年Liu等建立了好氧颗粒沉降速率(v_s)与SVI、颗粒粒径(d_p)和污泥浓度(X)间的关系模型,指出在工程设计与运行中可将 v_s 作为污泥颗粒化的关键性参数^[16].

1.3 表面疏水性与胞外多聚物

根据热力学理论,随着细胞疏水性的增大表面剩余Gibbs自由能减少,细胞自絮凝能力增强,污泥絮体趋向于形成致密结构,因此细胞疏水性是好氧颗粒污泥的一个重要物理指标^[24,26].好氧颗粒污泥表面疏水性一般在40%~75%之间,约为传统絮状污泥的2倍;好氧颗粒污泥的表面疏水性随着水力剪切力的增大和污泥沉降时间的缩短而增强^[15,27].

胞外多聚物(extracellular polymeric substances, EPS)通常由多糖(PS)、蛋白质(PN)、糖蛋白、核酸、磷脂和腐殖酸等组成,是生物絮体、生物膜和颗粒的主要组成部分,尤其在生物膜、颗粒的形成过程中起着重要的作用.已有关于好氧颗粒污泥EPS含量及其组分的研究表明,不同提取方法获得的EPS含量存在明显差异,且PS/PN范围较广,通常在0.1~5 mg·mg⁻¹之间^[5,9];McSwain等对颗粒污泥和絮状污泥中的EPS含量及组分进行了比较,发现两者EPS中的PN含量均较高(以VSS计),分别为(73±5) mg·g⁻¹和(50±5) mg·g⁻¹,而PS含量仅为(11±2) mg·g⁻¹和(8±2) mg·g⁻¹,颗粒污泥EPS中的PN和PS含量明显高于絮状污泥^[18];Wang等实验获得的好氧颗粒EPS含量为47 mg·g⁻¹,是接种污泥的2.8倍,其含量与细胞表面电负性、疏水性呈正相关性^[28];蔡春光等与Wang等的研究结果基本一致^[19].多数研究发现,好氧颗粒污泥EPS中的PN含量较高,推测PN既可在好氧饥饿期充当微生物可利用的碳源、能源,又有利于提高细胞表面疏水性、增强颗粒内微生物的抗毒物冲击能力^[18,28].也有部分研究表明,PS可增强细胞间的絮凝与附着,有利于维持自絮凝颗粒的结构稳定性^[17].

1.4 耗氧速率

在环境工程领域,通常用比耗氧速率(SOUR)来表征微生物活性.好氧颗粒污泥的SOUR一般大于40 mg·(g·h)⁻¹,随着水力剪切力的增大,固液接触界面的DO传质和微生物呼吸作用得以增强,SOUR相应提高^[8,10,12].Liu等研究发现,内源呼吸阶段好氧颗粒污泥与絮状污泥的SOUR相差不大,而在基质降解过程SOUR分别增至41.90和18.32 mg·(g·h)⁻¹,为内源呼吸阶段的4倍和2倍^[27];朱亮等处理氯苯胺类有机废水过程成功获得的好氧颗粒污泥,其SOUR为接种污泥的6倍^[47].

1.5 颗粒结构与微生物种群分布

在废水生物处理系统中,系统性能与反应器内微生物组织结构形式、功能降解菌的持留量、污泥微生物多样性等密切相关.因此,应用寡核苷酸探针杂交、特殊荧光染色等分子生物技术对好氧颗粒微生物结构进行研究,有助于确定适当的好氧污泥颗粒化策略^[12,29~34].

在好氧颗粒结构特性研究方面,Toh等对粒径范围在0.3~5.0 mm的好氧颗粒进行了分类研究,污泥SV、表面疏水性分别由35.99 m·h⁻¹、2.46 g·(L·g)⁻¹增至80.83 m·h⁻¹、5.92 g·(L·g)⁻¹,但VS/

TS、颗粒强度、SVI 却分别由 88.16%、99.22%、34.90 mL·g⁻¹ 变为 74.35%、89.51%、66.02 mL·g⁻¹, 表明污泥的理化性质与颗粒粒径密切相关^[29]; Beun 等获得的好氧颗粒内 DO、乙酸盐的扩散距离分别为 17 ~ 20 μm 和 115 ~ 520 μm, 颗粒外层(距表面 0.4 mm 内)微生物活性较高、结构致密, 而颗粒内层(距表面 1.7 mm)结构相对松散^[9]. 有研究表明, 距好氧颗粒表面 300 ~ 500 μm 处孔隙率最大, 其间的通道、气孔有利于 DO、基质的输入和代谢产物的输出^[11]; McSwain 等对颗粒污泥 EPS 原位染色发现, 颗粒表层以活细胞和胞外多糖为主, 颗粒内核大多由蛋白质构成, 推测好氧颗粒的形成及其稳定性依赖于蛋白核^[18].

鉴于好氧颗粒污泥特殊的层状结构, 颗粒外层和内部可构成同步硝化/反硝化的微观环境, 已有大量好氧污泥颗粒化研究集中在硝化/反硝化颗粒污泥结构与菌群分布等方面^[12]. Liu 等发现高 N/COD 混和培养环境中好氧絮体呈蘑菇状, 以增加硝化菌群与营养基质的接触界面, 形成最适、稳定存活的多样化菌群结构^[23]; Tay 等研究发现 *Nitrosomonas* sp. 主要分布在颗粒表层 70 ~ 100 μm 范围内, 距颗粒表面 800 ~ 900 μm 处以 *Bacteroides* sp. 为主, 而在 800 ~ 1 000 μm 处基本为死细胞^[30-32]; Jang 等结合微电极和 FISH (真细菌探针-Eub338、氨氧化菌探针-Nsm156), 同样发现氨氧化菌主要分布在颗粒表层, 大多数硝化反应发生在表层 300 μm 范围内^[33]. 此外, Meyer 等在厌氧-好氧交替运行的 SBR 反应器内获得高效除磷的好氧颗粒, *Competibacter* 菌分布在整个污泥颗粒内, 但代谢活性仅存在于颗粒表层 100 μm 范围内^[34].

2 好氧污泥颗粒化影响因素

2.1 基质组成与有机负荷率

已有研究表明, 好氧颗粒可在以葡萄糖、乙酸盐、乙醇、苯酚及一些工业废水为进水基质的好氧反应器内形成, 其颗粒结构、微生物菌群及分布等均与基质种类密切相关^[4, 6, 7, 35-39]. Tay 等研究发现, 以葡萄糖作为唯一碳源形成的好氧颗粒平均粒径为 2.4 mm, 以球菌为主、丝状菌缠绕, 而以乙酸盐作为唯一碳源获得的好氧颗粒粒径较小, 为 1.1 mm, 以杆状菌为主, 其结构相对致密^[51].

反应器在高有机负荷率下有助于克服基质的传质阻力, 辅以适当的水力剪切力可形成结构致密、沉降性能良好的好氧颗粒. 已有报道 SBR 反应器在有

机负荷率 2.5 ~ 15 kg·(m³·d)⁻¹ 条件下均能发生好氧污泥颗粒化, 形成的颗粒粒径在 1.6 ~ 1.9 mm 左右, 颗粒强度、SVI 以及三维结构等均与有机负荷率相关^[37, 40]; Tay 等研究发现有机负荷率为 1 ~ 2 kg·(m³·d)⁻¹ 时, 反应器均未发生污泥颗粒化, 当有机负荷率达 8 kg·(m³·d)⁻¹ 时反应器运行 18 d 出现污泥颗粒, 但形成的颗粒性状逐渐变差而被洗出, 只有在有机负荷率为 4 kg·(m³·d)⁻¹ 的反应器内成功获得成熟的好氧颗粒, 可见有机负荷率直接影响好氧颗粒的形成及其稳定性^[38, 39]; Yang 等研究发现进水 N/COD 在 5/100 ~ 30/100 时, SBR 反应器均可形成好氧颗粒, 其中 N/COD 为 5/100 时形成的颗粒粒径最大, 达 1.9 mm, 随着 N/COD 的提高, 硝化/反硝化细菌活性增强而异养菌活性下降, 可见颗粒特性、微生物群落结构均与进水 N/COD 相关^[12]; Jiang 等以苯酚为唯一碳源、进水负荷达 2.0 kg·(m³·d)⁻¹ 条件下获得好氧颗粒, 但苯酚负荷的进一步增加导致污泥大量洗出^[41].

2.2 接种污泥

已有报道的好氧颗粒化反应器的接种污泥主要为传统絮状污泥和厌氧颗粒污泥^[3, 4, 6, 7, 42, 43]. 接种传统絮状污泥的好氧反应器颗粒化进程较长, 对有机负荷率、污泥沉降时间、表面气速等操作条件的要求较高, 稍有不慎就会导致污泥膨胀、被大量洗出甚至反应器启动失败^[3-7]; 接种厌氧颗粒的反应器颗粒化过程中, 好氧条件下解体的厌氧颗粒可作为关键的聚集核, 可缩短好氧污泥颗粒化进程^[44]. 2005 年 Tay 等运行 2 组 SBR 反应器处理苯酚负荷率高达 1.8 kg·(m³·d)⁻¹ 的有机废水, 接种普通活性污泥的 R1 反应器运行 4 d 即恶化, 而接种降解乙酸盐好氧颗粒的 R2 反应器 3 d 后出水苯酚浓度即降至 0.3 mg·L⁻¹, 此后反应器运行性能稳定^[45]; 继续以降解乙酸盐的好氧颗粒作为接种物, 在苯酚负荷率 0 ~ 2.4 kg·(m³·d)⁻¹ 条件下启动的 4 组反应器均能够稳定运行, 表明接种好氧颗粒污泥可作为好氧反应器快速启动的策略之一^[46].

2.3 反应器构型

不同构型的生物反应器, 如柱形上流式反应器和全混流反应器, 在运行过程中液体流态、微生物聚集形态等均存在明显差异. 高径比(H/D)较大的序批式反应器有利于形成结构致密的污泥颗粒^[7, 10, 32, 40]; 与气提式生物膜反应器(BSAR)相比, 相同的有机负荷率、表面气速条件下序批式气提反应器(SBAR)内形成的好氧颗粒结构较为致密, 推测与

序批式进水方式、高 H/D 等有关^[9]。此外,颗粒化反应器的气含率明显大于以絮状污泥为主的 SBR 反应器,可见颗粒化反应器具有较高的氧传质效率^[20]。

2.4 反应器操作参数选择

2.4.1 水力剪切力

水力剪切力由液体流、空气流和固相粒子间的摩擦引起,通常以表面风速表征,其在好氧污泥颗粒化过程中作为主要的水力选择压,对好氧颗粒的形成及其结构特性影响明显。已有研究表明,当表面风速 $\geq 1.2 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时 SBR 反应器才会发生污泥颗粒化,在此前提下水力剪切力与颗粒污泥的 EPS 含量、SOUR、表面疏水性、比重等均呈正相关性^[5, 24, 29, 36]。Peng 等在 $0.7 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的低 DO 浓度条件下成功获得好氧颗粒,当曝气量由 $100 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 增至 $300 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 后,污泥活性得到明显提高^[6]; Dilaconi 等发现水力剪切力为 $10^{-5} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,序批式生物膜反应器内载体表面以生物膜为主,当水力剪切力突然增大到 $10^{-4} \text{ N} \cdot \text{cm}^{-2}$ 后,生物膜逐渐脱落、形成颗粒,颗粒密度与水力剪切力正相关^[36]。

2.4.2 污泥沉降时间

自 Morgenroth 等首次报道在较短的 HRT 和污泥沉降时间条件下获得好氧颗粒污泥以来,污泥沉降时间一直被认为是好氧颗粒化的一个主要选择压^[3, 4]。通过选择适当的沉降时间,悬浮或絮状污泥(慢速沉降)在较短的沉降时间内被洗出,沉降速度较快的微生物絮体在一定水力剪切力下逐渐形成结构致密的颗粒污泥,得以持留在反应器内^[7]。Tay 等建立了颗粒污泥沉降时间与 SVI、颗粒粒径、污泥浓度间的关系模型,可根据污泥特性的改变(如粒径、SVI)来调整污泥沉降时间,从而控制好氧反应器颗粒化进程^[17]; Qin 等在污泥沉降时间为 $5 \sim 20 \text{ min}$ 的操作条件下启动 4 组 SBR 反应器,沉降时间 $\leq 15 \text{ min}$ 的 3 组反应器均形成了好氧颗粒污泥,随着污泥沉降时间的降低,4 组 SBR 内污泥 SVI 由 $140 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $40 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右,细胞疏水性由 50% 增至 70%, SOUR 由 $230 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ 提高到 $280 \text{ mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ ^[10]。

2.4.3 循环时间与好氧饥饿

Beun 等研究发现, HRT 为 8 h 时 SBR 反应器未能形成颗粒污泥,当 HRT 降至 6.75 h 时可获得结构稳定的好氧颗粒^[4]; Tay 等在不同循环时间条件下启动 4 组 SBR 反应器,其中循环时间最长(24 h)和最短(3 h)的 2 组反应器污泥均未颗粒化,而循环时

间为 6 h 和 12 h 的反应器成功获得硝化颗粒污泥,推测相对较短的循环时间提高了微生物活性并刺激胞外多糖的产生,增强细胞间的絮凝与附着^[48]。

在序批式反应器运行过程中,曝气反应阶段可分为 2 个时期——基质降解期和之后的好氧饥饿期(aerobic starvation),微生物在没有外加基质的好氧饥饿期,通过 EPS 的产生和表面疏水性的提高来应对好氧、饥饿的环境,污泥逐渐絮集形成颗粒^[7]。Li 等发现好氧颗粒 EPS 含量(特别是其中 PN 组分的含量)与细胞表面电荷、疏水性等指标的相关性较好,污泥 EPS 中 PN、PS 分别从初始的 18.0、7.0 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 5.8、2.9 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,污泥表面电负性从接种污泥的 $0.203 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $0.023 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$,相对疏水性从 28.8% 增至 60.3%,推测颗粒污泥特性受好氧饥饿阶段细胞代谢产生的 EPS 及其组分含量影响^[49]。故可将好氧饥饿作为颗粒污泥培养的一种新策略,通过选择合适的水力停留时间,提供微生物一定的好氧饥饿期以絮集成颗粒^[26]。

2.4.4 溶解氧(DO)

有关研究表明,反应器内溶解氧浓度并不是好氧颗粒形成的主控因子,当 $\text{DO} > 0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 SBR 反应器均可形成好氧颗粒^[6, 50]。但由于传质阻力的存在,DO 对颗粒化反应器运行性能、颗粒结构、菌群分布、代谢途径等均有一定影响^[34, 35, 51],尤其在硝化反硝化反应器内,脱氮效率与 DO 浓度关系密切^[12, 52, 53]。Liu 等发现减小好氧饥饿期的曝气强度,对反应器内颗粒污泥的粒径、SVI、VSS/SS 等影响不大^[54]。故可根据反应器运行周期内不同时期的能耗需求,确定合适的操作工艺参数,以降低颗粒化反应器的运行费用。

2.5 其他影响因素

二价阳离子如 Ca^{2+} 的投加,可在污泥絮体表面形成 Ca^{2+} —阴离子键并刺激产生胞外多糖,通过架桥作用促进微生物絮集形成颗粒。已有研究表明, SBR 反应器在 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ 存在下运行 16 d,即形成强度高、沉降性能优异的好氧颗粒,而不加 Ca^{2+} 的反应器运行 32 d 始出现污泥颗粒^[55]。

Kreuk 等 20℃ 启动好氧颗粒化反应器,当环境温度逐渐降至 8℃ 后硝化效率明显降低,但污泥颗粒仍能大量、稳定地持留在反应器内,推测随着环境温度的下降 DO 渗透深度相应增加,反应器仍能持留大量颗粒污泥并保持一定的去碳、除磷效率,脱氮效率则可通过周期内操作参数的优化得以维持^[56]。

Li 等开展了去除不同泥龄的颗粒污泥对好氧

颗粒化反应器稳定性的研究,发现去除新鲜颗粒污泥的 R1 反应器在 432 个运行周期内可有效滞留好氧颗粒(其颗粒粒径在 1~2 mm 之间,污泥灰分含量较高),去除混合污泥的 R2 反应器最终获得的好氧颗粒粒径在 4~5 mm 之间,而去除泥龄较老颗粒污泥的 R3 反应器最终发生污泥解体、大量洗出,结果表明去除部分新鲜污泥可维持好氧颗粒化反应器的长期稳定性^[57]。

3 好氧颗粒污泥形成机理

好氧颗粒污泥实际是一种特殊的生物膜形式,研究者通过对好氧颗粒理化特性、微生物结构与颗粒化过程操作工艺条件等方面的研究,提出了丝状菌三维框架结构模型、诱导核模型、二价阳离子架桥结构模型等,但迄今为止对其形成机理的研究尚不深入^[3~5]。目前多数学者对以普通活性污泥为接种物的好氧污泥颗粒化机理达成比较一致的观点是,反应器启动阶段首先由丝状菌缠绕成初始框架,在普通絮状污泥中占主导地位的真菌附着于丝状菌框架上,形成结构较为松散的菌团,之后球菌、杆菌等微生物在丝状菌框架上不断繁殖、生长、聚集;在较短的污泥沉降时间、较高的水力剪切力和有机负荷率等多重选择压下,沉降性能较差的絮状污泥不断洗出,反应器内逐渐形成沉降性能优异的颗粒;随着好氧颗粒粒径逐渐增至 5~6 mm,大颗粒内部受到基质和 DO 等传质限制,颗粒内核分解,细菌不断附着在解体的菌团表面,最终与水力剪切力等达到动态平衡形成结构致密、沉降性能好、抗冲击负荷能力强的好氧颗粒污泥(图 1)。

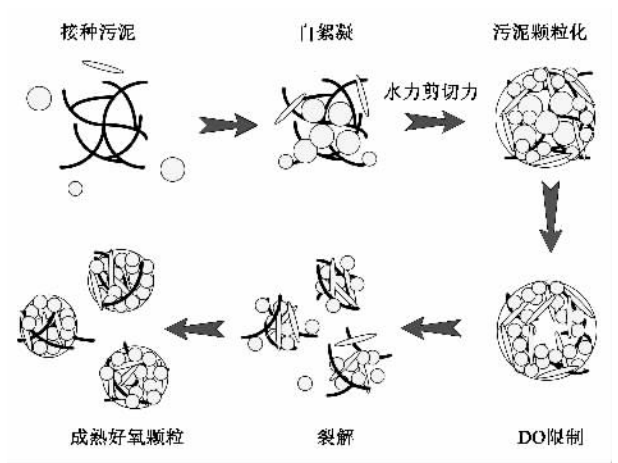


图 1 以普通活性污泥为接种污泥的好氧污泥颗粒化过程
Fig.1 Proposed mechanism of aerobic sludge granulation inoculated with activated sludge

4 好氧污泥颗粒化技术的应用

4.1 高浓度有机废水处理

结构致密、沉降性能优异、污泥产率低的好氧颗粒污泥的形成,大大提高了反应器处理效率和抗冲击负荷能力,已报道的颗粒化 SBR 反应器的有机负荷率可达 $2.5 \sim 15 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$, MLSS 在 $6 \sim 12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, COD 去除率稳定在 85% 以上^[27, 37~40]。

4.2 好氧颗粒在脱氮方面的应用

考虑到好氧颗粒污泥的特殊结构,颗粒内部存在 DO 浓度梯度依次形成好氧/缺氧或厌氧区,可在好氧条件下提供硝化/反硝化微观环境,有效滞留生长速率较慢的硝化/反硝化菌,确保反应器可以在 $0.15 \sim 1.5 \text{ g} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 氨氮负荷下稳定运行^[6, 12, 32, 33, 52, 53, 58]。硝化颗粒的微生物种群结构与基质 N/COD 密切相关, Liu 等通过控制进水 N/COD 成功实现硝化颗粒污泥的选择性培养,随着进水 N/COD 由 5/100 至 30/100,好氧颗粒粒径由 2 mm 减小至 0.5 mm,污泥比生长速率降至 0.12 d^{-1} ,然而颗粒污泥内硝化/反硝化细菌活性大大增强,污泥颗粒稳定性显著提高^[23]; Belén 等在 28 m^3 大规模 SBR 反应器内成功获得硝化颗粒污泥,有机负荷和氮负荷分别高达 $7 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$ 和 $0.7 \text{ kg} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{d})^{-1}$,去除效率分别为 80% 和 70%^[59]; 阮文权等获得的具有 SND 活性的好氧颗粒污泥, COD、氮去除率可达 90%、100%^[42]。

4.3 好氧颗粒在生物除磷方面的应用

强化生物除磷工艺(EBPR)在厌氧-好氧交替运行下具有较高的除磷效果,但仍存在工艺运行不稳定、占地面积大等问题;高径比大、占地面积小的好氧颗粒化反应器的开发,将使其在生物除磷方面具有较好的应用前景。1999 年竺建荣等在 SBR 反应器内成功培养获得具有除磷功能的好氧颗粒,其 COD 去除率和除磷效率均在 90% 以上^[13]; 卢然超等发现进水 TN/TP 为 2.36 时可形成除磷效率较高的好氧颗粒,而当 TN/TP 提高至 4.0 时除磷效率由 85.0% 降至 54.1%^[44]; Lin 等在 P/COD 为 1/100~10/100 的 SBR 反应器内均成功获得好氧颗粒污泥,颗粒平均吸磷率远高于普通 EBPR 工艺除磷污泥,在 1.9%~9.3% 之间,高 P/COD 驯化获得的好氧颗粒粒径较小,但颗粒结构更为致密^[60]; Zeng 等在 DO 浓度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下实现了颗粒污泥短程硝化反硝化及反硝化除磷, COD 及 N、P 得到同步去除^[61]; Cassidy 等应用 SBR 反应器处理进水水质为 VSS

1 520 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、COD 7 685 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、TKN 1 057 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、TP 217 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的屠宰场废水,获得的好氧颗粒平均粒径为 1.7 mm, ZSV 51 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 、SVI 22 $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$, COD 和 TP 去除率均大于 98%, 脱氮和去 VSS 效率在 97% 以上^[62].

4.4 好氧颗粒在有毒有机物降解方面的应用

Tay 等首次报道了以苯酚为唯一碳源、负荷为 2.5 $\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1}$ 的 SBR 反应器内获得结构致密的好氧颗粒, 反应器污泥浓度为 $(8.2 \pm 0.8) \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 污泥产率(以 VSS 计)仅维持在 $(0.41 \pm 0.03) \text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, TOC 和苯酚去除率分别大于 98% 和 99.9%, 比苯酚降解速率大于 $0.55 \text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ ^[41, 63]; Jiang 等从高效降解苯酚的好氧颗粒污泥中成功分离出 10 株具有不同比生长速率和降解速率的功能菌株, 菌株 PG-01、PG-02 和 PG-08 为优势菌, 其中 PG-01 的比苯酚降解速率高达 $(0.292 \pm 0.011) \text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 而比生长速率和苯酚降解速率较低的 PG-08、PG-02 均具有较好的自絮凝性能^[64, 65]; Jiang 等将 *Propioniferax*-like PG-02(低半饱和速率常数的苯酚降解菌)和 *Comamonas* sp. PG-08(低苯酚降解活性的絮凝菌)固定化后用以处理苯酚浓度为 250 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的有机废水, 其苯酚降解性能明显优于这 2 个菌株单独存在下的降解性能, 推测细菌共絮凝作用可能是污泥颗粒化的必要条件^[66]; Yi 等报道了在降解对硝基酚(PNP)过程中获得好氧颗粒污泥, 其比 PNP 降解速率高达 19.3 $\text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 其中 PNP 功能降解菌数占异养菌数的 49%, 同时颗粒污泥还能降解对苯二酚、对硝基邻苯二酚、苯酚、2,4-二硝基酚、2,6-二硝基酚等同系物^[67]; Tay 等启动 SBR 反应器处理 TBA 浓度在 100 ~ 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的有机废水, 运行 180 d 出现污泥颗粒, 获得的成熟颗粒具有较高的 TBA 降解性能, 其降解动力学与 Haldane 方程拟合良好, $V_{\max}$ 、 K_s 、 K_i 分别为 $(24.9 \pm 3.1) \text{mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$ 、 $(161 \pm 10) \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $(3\,314 \pm 386) \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[68]; Nanchaiah 等驯化混合菌群降解金属螯合剂 NTA 和 $\text{Fe}(\text{III})$ -NTA, 比降解速率分别达 0.7、0.37 $\text{mmol}\cdot(\text{L}\cdot\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$, 其在营养元素缺乏的情况下代谢活性仍未受明显影响^[69]; 朱亮等在序批式气提生物反应器(SABR)内培养获得高效降解氯苯胺类污染物的好氧颗粒污泥, 成熟好氧颗粒粒径在 0.9 ~ 2.5 mm, 污泥最小沉降速率在 60 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ 以上, 氯苯胺比降解速率达 $(0.175 \pm 0.005) \text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{d})^{-1}$ ^[47].

5 展望

好氧颗粒污泥具有结构致密、沉降性能好、多样

化微生物代谢菌群共存与协同偶合、稳定性和抗冲击负荷能力强等特点, 有望解决传统活性污泥处理工艺运行过程中泥水分离困难、容积负荷率低等问题, 故在含复杂成分的有机废水处理中具有良好的应用潜力. 目前, 有关好氧污泥颗粒化的研究多数集中在模拟有机废水处理方面, 几乎没有直接利用工业废水培养的研究, 主要还在于对好氧颗粒的形成机理、污泥颗粒化主控因子等研究尚未深入有关. 因此, 今后好氧污泥颗粒化的研究方向应着眼于以下 3 方面:

(1) 已有研究表明, 基质组成与负荷、水力剪切力、污泥沉降时间等是好氧污泥颗粒化的主要选择压, 需要结论性地确立好氧污泥颗粒化主控因子, 建立相关概念模型, 以期对颗粒化反应器的工程应用奠定理论基础.

(2) 已初步研究发现好氧颗粒污泥具备高效脱氮、除磷、降解有毒有机污染物的能力, 需明晰不同操作工艺下颗粒结构特性(如颗粒粒径、沉降性能、EPS 含量和组成等)与颗粒化调控参数的相关性, 并开发新型高效的有机/无机废水生物处理与修复工艺(好氧颗粒化反应器).

(3) 探索不同操作条件下, 好氧污泥颗粒化过程微生物种群演替、功能降解菌空间分布规律, 在分子水平上解析好氧污泥颗粒化的微生物作用机理, 丰富与发展废水生物处理微生物学理论.

参考文献:

- [1] Hulshoff Pol L W, Lettinga G. Granulation in UASB reactor[J]. Wat Sci Technol, 1983, 15(2): 293 ~ 304.
- [2] Schmidt J E, Ahning B K. Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors[J]. Biotech Bioeng, 1996, 49(3): 229 ~ 245.
- [3] Morgenroth E, Sherden T, van Loosdrecht N C M, et al. Aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor[J]. Wat Res, 1997, 31(12): 3191 ~ 3194.
- [4] Beun J J, Hendeiks A. Aerobic granulation in a sequencing batch reactor[J]. Wat Res, 1999, 33(10): 2283 ~ 2290.
- [5] Liu Y, Tay J H. The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge[J]. Wat Res, 2002, 36: 1653 ~ 1665.
- [6] Peng D C, Nicolas B, Delgenes J P, et al. Aerobic granular sludge ~ A case report[J]. Wat Res, 1999, 33(3): 890 ~ 893.
- [7] Tay J H, Liu Q S, Liu Y. Microscopic observation of aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor[J]. J Appl Microbiol, 2001, 91(1): 168 ~ 175.
- [8] Zhu J R, Wilderer P A. Effects of extended idle condition on structure and activity for granular activated sludge[J]. Wat Res, 2003, 37: 2013 ~ 2018.

- [9] Beun J J, Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Aerobic granulation in a Sequencing batch airlift reactor[J]. *Wat Res*, 2002, **36**: 702 ~ 712.
- [10] Qin L, Tay J H, Liu Y. Selection pressure is a driving force of aerobic granulation in sequencing batch reactors [J]. *Process Biochemistry*, 2004, **39**: 579 ~ 584.
- [11] Etterer T, Wilderer P A. Generation and properties of aerobic granular sludge[J]. *Water Sci Technol*, 2001, **43**: 19 ~ 26.
- [12] Yang S F, Tay J H, Liu Y. A novel granular sludge sequencing batch reactor for removal of organic and nitrogen from wastewater [J]. *Journal of Biotechnology*, 2003, **106**: 77 ~ 86.
- [13] 竺建荣, 刘纯新. 好氧颗粒活性污泥的培养及理化特性研究 [J]. *环境科学*, 1999, **20**(2): 38 ~ 41.
- [14] Liu Y, Tay J H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment[J]. *Biotechnology Advances*, 2004, **22**: 533 ~ 563.
- [15] Beun J J, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Aerobic granulation [J]. *Water Sci Technol*, 2000, **41**: 41 ~ 48.
- [16] Liu Y, Wang Z W, Liu Y Q, *et al.* A Generalized Model for Settling Velocity of Aerobic Granular Sludge[J]. *Biotechnol Prog*, 2005, **21**(2): 621 ~ 626.
- [17] Tay J H, Liu Q S, Liu Y. The role of cellular polysaccharides in the formation and stability of aerobic granules[J]. *Lett Appl Microbiol*, 2001, **33**: 222 ~ 226.
- [18] McSwain B S, Irvine R L, Hausner M, *et al.* Composition and Distribution of Extracellular Polymeric Substances in Aerobic Flocs and Granular Sludge[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2005, **71**(2): 1051 ~ 1057.
- [19] 蔡春光, 刘军深, 蔡伟民. 胞外多聚物在好氧颗粒化中的作用机理[J]. *中国环境科学*, 2004, **24**(5): 623 ~ 626.
- [20] Su K Z, Yu H Q. Gas holdup and oxygen transfer in an aerobic granule ~ based sequencing batch reactor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, **25**: 201 ~ 207.
- [21] Zheng Y M, Yu H Q, Sheng G P. Physical and chemical characteristics of granular activated sludge from a sequencing batch airlift reactor[J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**: 645 ~ 650.
- [22] De Kreuk M K, Heijnen J J, van Loosdrecht M C M. Simultaneous COD, Nitrogen, and Phosphate Removal by Aerobic Granular Sludge [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, **90**(6): 761 ~ 769.
- [23] Liu Y, Yang S F, Tay J H. Improved stability of aerobic granules by selecting slow-growing nitrifying bacteria [J]. *Journal of Biotechnology*, 2004, **108**: 161 ~ 169.
- [24] Tay J H, Liu Q S, Liu Y. The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules grown[J]. *Applied Microbiol Biotechnol*, 2001, **57**: 227 ~ 233.
- [25] Li Y, Liu Y. Diffusion of substrate and oxygen in aerobic granule [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, **27**: 45 ~ 52.
- [26] Liu Y, Yang S F, Liu Q S, *et al.* The role of cell hydrophobicity in the formation of aerobic granules[J]. *Curr Microbiol*, 2003, **46**: 270 ~ 274.
- [27] Liu L L, Wang Z P, Yao J, *et al.* Investigation on the properties and kinetics of glucose-fed aerobic granular sludge[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2005, **36**: 307 ~ 313.
- [28] Wang Z P, Liu L L, Yao J, *et al.* Effects of extracellular polymeric substances on aerobic granulation in sequencing batch reactors[J]. *Chemosphere*, 2006, **63**: 1728 ~ 1735.
- [29] Toh S K, Tay J H, Moy B Y P, *et al.* Size-effect on the physical characteristics of the aerobic granule in a SBR[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2003, **60**: 687 ~ 695.
- [30] Tay J H, Ivanov V, Pan S, *et al.* Specific layers in aerobically grown microbial granules[J]. *Lett Appl Microbiol*, 2002, **34**: 254 ~ 257.
- [31] Tay J H, Tay S T L, Ivanov V, *et al.* Biomass and porosity profile in microbial granules sued for aerobic wastewater treatment[J]. *Lett Appl Microbiol*, 2003, **36**: 297 ~ 301.
- [32] Tsuneda S, Nagano T, Hoshino T, *et al.* Characterization of nitrifying granules produced in an aerobic upflow fluidized bed reactor[J]. *Wat Res*, 2003, **37**: 4965 ~ 4973.
- [33] Jang A, Yoon Y H, Kim I S, *et al.* Characterization and evaluation of aerobic granules in sequencing batch reactor[J]. *Journal of Biotechnology*, 2003, **105**: 71 ~ 82.
- [34] Meyer R L, Saunders A M, Zeng J X, *et al.* Microscale structure and function of anaerobic-aerobic granules containing Glycogen accumulating organisms [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2003, **45**: 253 ~ 261.
- [35] Yi S, Tay J H, Maszenan A M, *et al.* A culture-independent approach for studying microbial diversity in aerobic granules[J]. *Water Sci Technol*, 2003, **47**: 283 ~ 290.
- [36] Dilaconi C, Ramadori R, Lopez A, *et al.* Hydraulic Shear Stress Calculation in a Sequencing Batch Biofilm Reactor with Granular Biomass[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 889 ~ 894.
- [37] Moy B Y P, Tay J H, Toh S K, *et al.* High organic loading influences the physical characteristics of aerobic sludge granules[J]. *Lett Appl Microbiol*, 2002, **34**: 407 ~ 412.
- [38] Tay J H, Pan S, He Y X, *et al.* Effect of Organic Loading Rate on Aerobic Granulation. I: Reactor Performance [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, **130**(10): 1094 ~ 1101.
- [39] Tay J H, Pan S, He Y X, *et al.* Effect of Organic Loading Rate on Aerobic Granulation. II: Characteristics of Aerobic Granules[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, **130**(10): 1102 ~ 1109.
- [40] Liu Q S, Tay J H, Liu Y. Substrate concentration-independent aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor[J]. *Environ Technol*, 2003, **24**: 1235 ~ 1243.
- [41] Jiang H L, Tay J H, Tay S T L. Changes in structure, activity and metabolism of aerobic granules as a microbial response to high phenol loading[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2004, **63**: 602 ~ 608.
- [42] 阮文权, 卞庆荣, 陈坚. COD 与 DO 对好氧颗粒污泥同步硝化反硝化脱氮的影响[J]. *应用与环境生物学报*, 2004, **10**(3): 366 ~ 369.
- [43] Hu L L, Wang J L, Wen X H, *et al.* The formation and characteristics of aerobic granules in sequencing batch reactor (SBR) by seeding anaerobic granules[J]. *Process Biochemistry*, 2005, **40**: 5 ~ 11.
- [44] 卢然超, 张晓健, 张悦, 等. SBR 工艺污泥颗粒化对生物脱氮除磷特性的研究[J]. *环境科学学报*, 2001, **21**(5): 577 ~ 581.

- [45] Tay S T L, Moy B Y P, Maszenan A M, *et al.* Comparing activated sludge and aerobic granules as microbial inocula for phenol biodegradation[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2005, **67**: 708 ~ 713.
- [46] Tay S T L, Moy B Y P, Jiang H L, *et al.* Rapid cultivation of stable aerobic phenol-degrading granules using acetate ~ fed granules as microbial seed[J]. *Journal of Biotechnology*, 2005, **115**: 387 ~ 395.
- [47] 朱亮,徐向阳,郑昱.序批式气提生物反应器(SABR)处理氯苯胺类有机废水好氧污泥颗粒化研究[J].*环境科学学报*, 2005, **25**(11): 1448 ~ 1456.
- [48] Tay J H, Yang S F, Liu Y. Hydraulic selection pressure-induced nitrifying granulation in sequencing batch reactors [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2002, **59**: 332 ~ 337.
- [49] Li Z H, Kuba T, Kusuda T. The influence of starvation phase on the properties and the development of aerobic granules[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, **38**: 670 ~ 674.
- [50] Tay J H, Liu Q S, Liu Y. Characteristics of aerobic granules grown on glucose and acetate in sequential aerobic sludge blanket reactors [J]. *Environ Technol*, 2002, **23**: 931 ~ 936.
- [51] 杨麒,李小明,曾光明,等. SBR 系统中同步硝化反硝化好氧颗粒污泥的培养[J]. *环境科学*, 2003, **24**(4): 94 ~ 98.
- [52] Beun J J, Heijnen J J, van Loosdrecht M C M. N-removal in a granular sludge sequencing batch airlift reactor[J]. *Biotech Bioeng*, 2001, **75**: 82 ~ 92.
- [53] Mosquera-Corral A, de Kreukb M K, Heijnenb J J, *et al.* Effects of oxygen concentration on N-removal in an aerobic granular sludge reactor[J]. *Water Research*, 2005, **39**: 2676 ~ 2686.
- [54] Liu Y Q, Tay J H. Variable aeration in sequencing batch reactor with aerobic granular sludge[J]. *Journal of Biotechnology*, 2006, **124**(2): 338 ~ 346.
- [55] Jiang H L, Tay J H, Liu Y, *et al.* Ca^{2+} augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors[J]. *Biotechnol Lett*, 2003, **25**: 95 ~ 99.
- [56] De Kreuk M K, Pronk M, van Loosdrecht M C M. Formation of aerobic granules and conversion processes in an aerobic granular sludge reactor at moderate and low temperatures [J]. *Water Research*, 2005, **39**: 4476 ~ 4484.
- [57] Li Z H, Kuba T, Kusuda T. Selective force and mature phase affect the stability of aerobic granule: An experimental study by applying different removal methods of sludge [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006, **39**(5): 976 ~ 981.
- [58] Qin L, Liu Y. Aerobic granulation for organic carbon and nitrogen removal in alternating aerobic-anaerobic sequencing batch reactor [J]. *Chemosphere*, 2005, **63**(6): 926 ~ 933.
- [59] Belén A, Anuska M C, Garrido J M, *et al.* Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors[J]. *Water Research*, 2004, **38**: 3389 ~ 3399.
- [60] Lin Y M, Liu Y, Tay J H. Development and characteristics of phosphorous-accumulating granules in sequencing batch reactor[J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2003, **62**: 430 ~ 435.
- [61] Zeng R J, Lemaire R, Yuan Z G, *et al.* A novel wastewater treatment process: simultaneous nitrification, denitrification and phosphorus removal[J]. *Wat Sci Technol*, 2003, **50**(10): 163 ~ 170.
- [62] Cassidy D P, Belia E. Nitrogen and phosphorus removal from an abattoir wastewater in a SBR with aerobic granular sludge[J]. *Water Research*, 2005, **39**: 4817 ~ 4823.
- [63] Tay J H, Jiang H L, Tay S T L. High-rate biodegradation of phenol by aerobically grown microbial granules [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2004, **130**(12): 1415 ~ 1423.
- [64] Jiang H L, Tay J H, Maszenan A M, *et al.* Bacterial Diversity and Function of Aerobic Granules Engineered in a Sequencing Batch Reactor for Phenol Degradation [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, **70**(11): 6767 ~ 6775.
- [65] Jiang H L, Tay S T L, Maszenan A M, *et al.* Physiological traits of bacterial strains isolated from phenol-degrading aerobic granules[J]. *FEMS Microbiol Ecol*, 2006, **57**: 182 ~ 191.
- [66] Jiang H L, Tay J H, Maszenan A M, *et al.* Enhanced Phenol Biodegradation and Aerobic Granulation by Two Coaggregating Bacterial Strains [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**: 6137 ~ 6142.
- [67] Yi S, Zhuang W Q, Wu B, *et al.* Biodegradation of p-Nitrophenol by Aerobic Granules in a Sequencing Batch Reactor[J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**: 2396 ~ 2401.
- [68] Tay S L, Zhuang W Q, Tay J H. Start-Up, Microbial Community Analysis and Formation of Aerobic Granules in a tert-Butyl Alcohol Degrading Sequencing Batch Reactor [J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**: 5774 ~ 5780.
- [69] Nancharaiah Y V, Schwarzenbeck N, Mohan T V K, *et al.* Biodegradation of nitrilotriacetic acid (NTA) and ferric-NTA complex by aerobic microbial granules[J]. *Water Research*, 2006, **40**(8): 1539 ~ 1546.