

好氧硝化颗粒污泥搁置后活性恢复研究

王新华, 张捍民*, 夏丽萍, 杨凤林

(大连理工大学环境与生命学院, 工业生态与环境工程教育部重点实验室, 大连 116024)

摘要: 利用气提式内循环间歇反应器(SBAR)考察好氧硝化颗粒污泥搁置 2 个月后重新投入运行, 其物理性状和微生物活性的恢复情况。结果表明, 搁置后颗粒由棕黄色转为灰黑色, 粒径及沉降速率无明显变化。颗粒重新投入反应器, 2 周后颜色基本恢复; 污泥浓度、颗粒粒径以及沉降速率迅速增加; 颗粒中异养菌活性在 1 d 内即可恢复至原水平的 86%, COD 去除活性 5 d 后完全恢复, 去除率稳定在 80% 以上。活性恢复阶段采用较高的曝气量和较长的循环时间有利于硝化菌的活性恢复, 第 41 d 曝气量由 $0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 提高到 $0.10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 后, 亚硝酸菌和硝酸菌活性分别由原水平的 88% 和 82% 提高到 122% 和 92%, 氨氮去除率由之前的 80% ~ 90% 迅速提高到 96% 以上; 第 65 d 循环时间由 4 h 延长至 6 h 使硝酸菌的活性得到了完全恢复。

关键词: 好氧硝化颗粒污泥; 活性恢复; 比耗氧速率; 曝气量; 循环时间; 序批式反应器

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3119-05

Reactivation Characteristics of Stored Aerobic Nitrifying Granules

WANG Xin-hua, ZHANG Han-min, XIA Li-ping, YANG Feng-lin

(Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, Ministry of Education, School of Environmental and Biological Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A sequencing batch airlift reactor (SBAR) was conducted to study the performance of physical characteristics and respirometric activities during reactivation of aerobic granules after a 2-month storage time. Results showed that the color of the aerobic granules had completely become dark, the size and settleability did hardly change during the storage period. The color turned to be brownish-yellowish when the reactor was restarted for 2 weeks. The MLSS, granule size, and settleability increased rapidly along with reactivation. The heterotrophic activity resumed 86% within 1 day and was fully reactivated after 5 days. Then the COD removal rate was stabilized above 80%. Higher aeration rate and longer cycle time facilitated the reactivation of nitrifiers. When aeration rate was increased from $0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ to $0.10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ at 41th day, activities of ammonia-oxidizing bacteria and nitrite-oxidizing bacteria were improved from 88% and 82% to 122% and 92%, respectively. The removal rate of ammonium-nitrogen promptly reached above 96%. Nitrite-oxidizing bacteria were fully reactivated after the cycle time was prolonged from 4 h to 6 h.

Key words: aerobic nitrifying granules; reactivation; specific oxygen utilization rates (SOUR); aeration rate; cycle time; sequencing batch reactor (SBR)

废水处理厂中水处理设施有时会闲置, 污泥中活性成分可能会失活, 从而导致系统解体。好氧颗粒污泥具有生物致密、沉降性能好、生物活性高等优点, 近年来成为国内外学者的研究热点^[1~4]。有关好氧颗粒污泥活性恢复的研究表明其具有较好的搁置稳定性和活性恢复能力^[5~8]。硝化菌对好氧颗粒污泥的稳定性和脱氮能力起着决定性的作用, 由它占优势的好氧硝化颗粒污泥比传统的异养菌占优势的好氧颗粒污泥有更好的稳定性和同时除碳脱氮能力^[9,10], 因此在好氧硝化颗粒污泥搁置后, 其中的硝化菌活性能否迅速恢复至关重要, 但至今国内外鲜见相关报道。

本研究将考察搁置 2 个月的好氧硝化颗粒污泥物理性状和微生物活性的恢复情况, 特别关注于曝气量和循环时间对硝化菌活性恢复的影响, 以便为好氧颗粒污泥的实际应用奠定基础。

1 材料与方法

1.1 试验装置及流程

试验采用气提式内循环间歇反应器(SBAR), 有机玻璃制作, 圆柱形, 高 100 cm, 有效容积为 2.5 L。内管直径 4 cm, 高 70 cm; 外套沉降管直径 8 cm, 高 80 cm。空气从反应器底部用空气压缩机充入, 气体流量由气体流量计控制。污泥被气流带动在上升管中向上运动, 在上升管管顶进入沉降管, 然后向下沉降运动, 至反应器底部再次进入上升管, 从而在反应器内部形成循环流动形式。排水口在反应

收稿日期: 2007-12-04; 修订日期: 2008-02-29

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20030141022)

作者简介: 王新华(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: xinhuaawang@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: zhanmin@126.com

器底部高 40 cm 处. 试验装置如图 1 所示. 反应器进水、曝气、沉降时间等均由双时间继电器自动控制, 其中进水 2 min, 沉降 2 min, 排水 1 min, 其余为曝气时间. 实验不同阶段采用不同的曝气量和循环时间来考察对活性恢复的影响, 如表 1 所示. 反应器于室温(18~25℃)条件下运行.

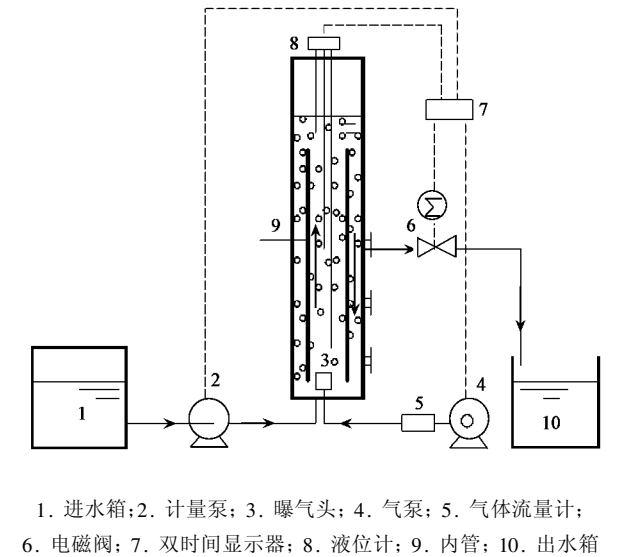


图 1 SBAR 装置示意
Fig.1 SBAR technology process

表 1 实验操作参数 Table 1 Operational parameters			
运行阶段	I	II	III
运行时间/d	1~40	41~64	65~80
循环时间/h	4	4	6
曝气量/m ³ ·h ⁻¹	0.05	0.10	0.10

1.2 接种污泥及进水水质

1.2.1 接种颗粒污泥

前期试验中, 通过逐步提高进水 N/COD 的比例(50/500~200/500)培养出稳定性良好、且具有极好的硝化能力和一定的反硝化能力的好氧硝化颗粒污泥^[10], 将该颗粒污泥置于玻璃器皿中, 在没有外加营养物和溶解氧的情况下, 搁置于 4℃ 的冰箱 2 个月.

1.2.2 进水水质

模拟废水配比与搁置前进水相同, 分别以乙醇和氯化铵为碳源和氮源, COD 和 NH₄⁺-N 浓度分别为 500 和 200 mg·L⁻¹. 磷酸二氢钾为磷源, 浓度为 22 mg·L⁻¹; CaCl₂·2H₂O、MgSO₄·7H₂O、FeSO₄·7H₂O 和 EDTA 的浓度分别为 60、12.5、10 和 20 mg·L⁻¹; 微量元素按体积比 1:1 000 投加, 组成为(mg·L⁻¹):

FeCl₃·6H₂O 1 500、H₃BO₃ 150、CuSO₄·5H₂O 30、KI 30、MnCl₂·4H₂O 120、Na₂MoO₄·2H₂O 120、ZnSO₄·7H₂O 120、CoCl₂·6H₂O 150. 进水 pH 值由碳酸氢钠调节, 保持在 7.5~7.8 范围内.

1.3 分析方法

污泥浓度(MLSS)、污泥容积指数(SVI)、挥发性污泥浓度(MLVSS)、COD、NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N 等采用标准测定方法^[11]. 采用 Sauter 公式计算颗粒平均粒径(*d*):

$$d = 1/n \sum (ab^2)^{1/3}$$

假设颗粒为规则椭圆形, *a* 为长度, *b* 为宽度, *n* 为随机抽取数; SOUR 测定采用 Liu 等^[9]所述方法, 分别以(SOUR)_H、(SOUR)_{NH₄}和(SOUR)_{NO₂}表示异养菌、亚硝酸菌和硝酸菌的耗氧速率; 沉降速率(*v*)采用重力沉降法^[12].

2 结果与讨论

2.1 好氧硝化颗粒污泥性状恢复

好氧硝化颗粒污泥放置于冰箱中 2 个月, 在没有外加营养物和溶解氧的情况下, 由于硫酸盐的产生^[5,8], 颗粒的颜色由棕黄色转变为灰黑色[图 2(a)]. 表 2 给出了好氧硝化颗粒污泥搁置前后物理性状变化情况. 大多数的颗粒仍维持完整的结构, 只有少量碎片出现, 这部分碎片被排除后, MLSS 略有下降. VSS/SS 变化很小, 表明活性生物的损失很小. 颗粒的粒径和沉降性能(沉降速率和污泥体积指数 SVI)也都没有发生明显的变化. 与之前关于好氧颗粒污泥活性恢复研究结果相似^[5,6,8], 除了颗粒颜色变化外, 经过 2 个月的搁置不会对好氧颗粒污泥的物理性状产生明显的危害.

将搁置后的好氧硝化颗粒污泥倒入反应器中重新运行 2 周后, 颗粒颜色基本恢复至原来的棕黄色[图 2(b)]. 如图 3 所示, 活性恢复的第 1 周, MLSS 迅速增加, 之后呈现缓慢而又平稳的增长趋势, 50 d 后 MLSS 基本稳定在 10 200 mg·L⁻¹ 左右. 在整个

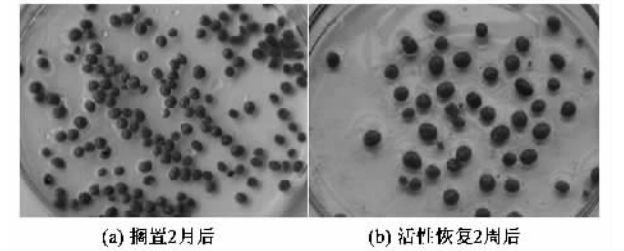


图 2 好氧硝化颗粒污泥颜色变化
Fig.2 Color of aerobic nitrifying granules

运行过程中, SVI 始终保持在 22 ~ 25 mL·g⁻¹ 之间, 显示了极好的沉降性能. 颗粒的粒径和沉降速度也发生了明显的变化(图 4), 在曝气量较低(0.05 m³·h⁻¹)的前 40 d, 二者均呈线性增长; 而在提高曝气量后, 由于水力剪切力提高和颗粒间摩擦碰撞的加剧, 颗粒粒径增加速度减缓. 沉降速率与颗粒粒径平方相关系数为 0.983, 二者的关系符合斯托克斯公式. 颗粒粒径迅速增长虽然能提高其自身的沉降性能, 但同时会削弱颗粒强度和表面疏水性^[13], 而且会增加溶解氧和营养物的传质阻力, 造成处理效率的下降^[14, 15], 因此适当提高曝气量控制其增长趋势是非常必要的.

表 2 搁置前后好氧硝化颗粒污泥形状

Table 2 Evolution of physical characteristics of aerobic nitrifying granules		
颗粒污泥	搁置前	搁置后
MLSS/mg·L ⁻¹	7 352	7 076
VSS/SS/%	82.4	80.1
SVI/mL·g ⁻¹	25.0	25.7
平均粒径/mm	2.92	2.90
平均沉降速率/m·h ⁻¹	107.8	106.6

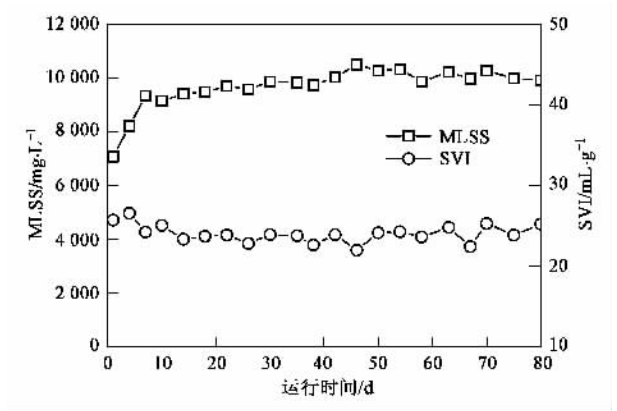


图 3 污泥浓度和污泥体积指数变化

Fig.3 Evolution of MLSS and SVI of aerobic granules

2.2 好氧硝化颗粒污泥活性恢复

好氧硝化颗粒污泥搁置前的 COD 去除率为 80% 左右, 氨氮去除率在 98% 以上, 总氮去除率在 50% 左右. 经过 2 个月搁置, 好氧硝化颗粒污泥活性恢复 5 d, COD 去除能力基本恢复, 去除率稳定在 80% 以上. 反应器运行 4 d 后, 氨氮去除率达到 80% 以上, 随后呈缓慢的递增态势(图 5). 前 40 d, 氨氮去除率在 80% ~ 90% 之间; 随着第 41 d 时曝气量的增加(0.10 m³·h⁻¹), 氨氮去除能力完全恢复, 去除率迅速提高到 96% 以上; 65 d 后循环周期延长至 6 h, 氨氮去除率略有提高, 增至 98.5% ~

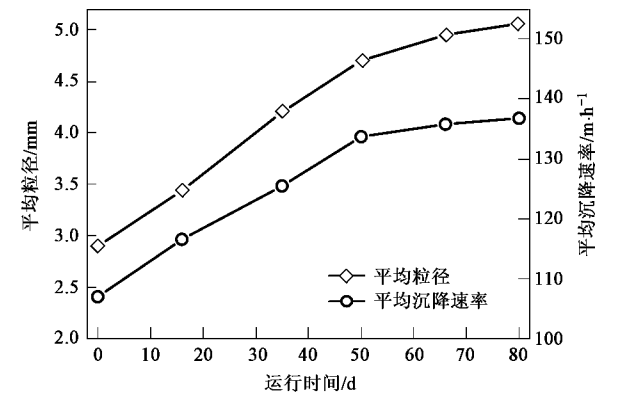


图 4 颗粒粒径和沉降速率的变化

Fig.4 Evolution of mean granule size and settling velocity of aerobic granules

99.8%. 总氮去除率在运行 4 d 后达到 45% 以上, 之后维持在 45% ~ 52%; 41 d 后递增至 55% ~ 59%, 完全恢复至原水平; 65 d 循环时间延长至 6 h, 反硝化效果略有下降, 为 50% 左右.

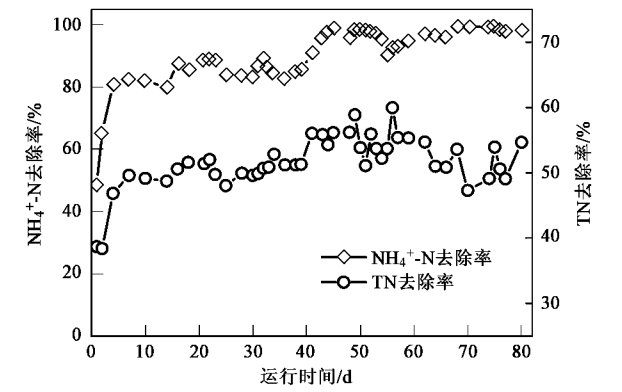


图 5 硝化和反硝化能力变化情况

Fig.5 Evolution of nitrification and denitrification

为更好地考察不同种群的活性恢复情况, 分别对异养菌、亚硝酸菌和硝酸菌的耗氧速率进行了测定, 同时进行周期实验考察. 图 6 给出了不同实验操作阶段耗氧速率与颗粒污泥搁置前耗氧速率的比值, 图 7 给出了周期实验结果.

如图 6 所示, 在循环时间为 4 h, 曝气量为 0.05 m³·h⁻¹ 的条件下, 异养菌的活性可很快恢复, 反应器运行 1 d 后异养菌活性即恢复至原水平的 86%, 之后呈递增趋势, 操作条件(曝气量和循环时间)的改变对其影响不大. 从不同阶段周期实验结果来看(图 7), 不同操作阶段 COD 的去除率基本接近, 大部分 COD 在 1 h 内被去除, 提高曝气量使异养菌对 COD 的降解速率稍有提高. 由于异养菌和硝化菌生

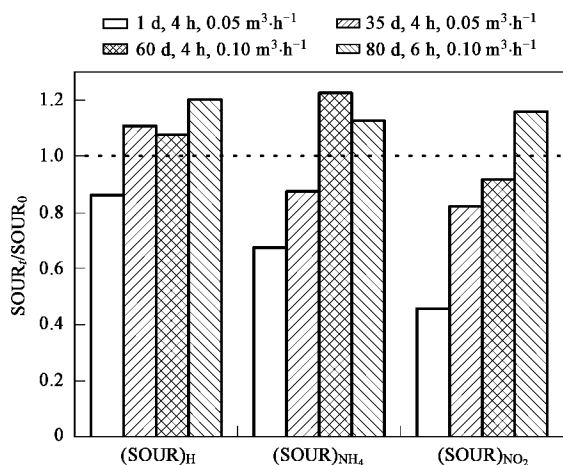


图 6 异养菌、亚硝酸菌和硝酸菌耗氧速率变化情况

Fig.6 Respiriometric activities of heterotrophs, ammonia oxidizer, and nitrite oxidizer in aerobic granules

长速率以及对于溶解氧竞争能力的不同,好氧颗粒污泥呈现分层的结构,异养菌比硝化菌处于颗粒的更外层^[16~18],在较低的曝气量下即可与底物和溶解氧充分接触,因此活性恢复很快。

硝化菌位于颗粒的较内层,由于本实验所用颗粒污泥粒径较大,底物与溶解氧的渗透存在较大的阻力,在较低的曝气量($0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)下渗透到颗粒内部的溶解氧较少,而它们又先被异养菌利用,因此硝化菌获得的溶解氧相对匮乏,从而导致活性恢复较慢。第 1 d 亚硝酸菌活性恢复 68%,之后提高到 88%。提高曝气量($0.10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)后,亚硝酸菌活性迅速恢复,由原水平的 88% 提高到 122% (图 6)。在循环时间为 4 h,曝气量为 $0.05 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 的条件下,氨氮降解速率较慢,出水仍残留较多的氨氮[图 7 (a)];将曝气量提高到 $0.10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 后,氨氮降解速率明显增加,出水氨氮浓度低于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [图 7 (b)];进一步将循环时间提高到 6 h,氨氮降解速率和去除率变化不大[图 7(c)]。曝气量的提高可增加溶解氧和氨氮往颗粒内部渗透的推动力,使它们和亚硝酸菌充分接触,从而明显增强亚硝酸菌的活性。

如图 6 所示,活性恢复初期,硝酸菌活性得到一定程度的恢复,第 1 d 恢复至原水平的 46%,随后提高到 82%。曝气量提高使硝酸菌的活性提高到原水平的 92%,但仍没有完全恢复至搁置前的水平(图 6)。而循环时间由 4 h 提高到 6 h 使硝酸菌活性显著提高到原水平的 116%。在 1 个循环周期内(图 7),氨氮在 4 h 基本转化完毕,之后维持稳定;亚硝

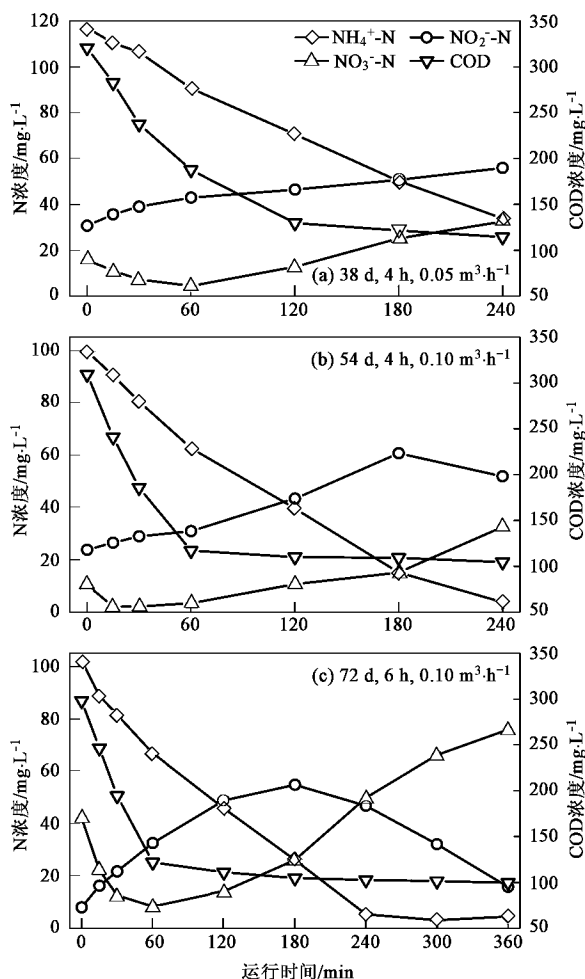


图 7 周期实验中氮和 COD 变化情况

Fig.7 Typical cycle measurement

酸盐一般在 4 h 时累积量达到最大。氨氮转化为硝酸盐的生物硝化过程是由亚硝酸菌和硝酸菌共同完成的,二者都是强烈好氧的自养型细菌,但亚硝酸菌的氧化对象是原水中的氨氮,而硝酸菌的氧化对象则是前者的产物亚硝酸盐,因此硝酸菌通常生长在亚硝酸菌的内层^[19]。只有在氨氮几乎被完全消耗时,硝酸菌才能最大限度地利用营养基质和溶解氧进行进一步的代谢,因此延长循环时间有助于其活性的提高。

3 结论

(1) 本实验结果表明,在没有溶解氧和营养物的情况下搁置好氧硝化颗粒污泥 2 个月,重新运行后,颗粒活性和除污染能力恢复情况良好。在较短的循环时间和较低的曝气量的条件下,异养菌的活性即可很快恢复;而较高的曝气量和较长的循环时间有利于硝化菌活性的恢复。

(2) 好氧硝化颗粒中的菌群在没有营养物和溶解氧条件下存活能力较强, 且活性恢复较快, 可能长期储存并实现商业化生产。

参考文献:

- [1] Beun J J, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor[J]. *Water Res*, 2002, **36**(3): 702-712.
- [2] Su K Z, Yu H Q. Formation and characterization of aerobic granules in a sequencing batch reactor treating soybean-processing wastewater[J]. *Environ Sci Technol*, 2005, **39**(8): 2818-2827.
- [3] 胡林林, 王建龙, 文湘华, 等. SBR 中厌氧颗粒污泥向好氧颗粒污泥的转化[J]. *环境科学*, 2004, **25**(4): 74-77.
- [4] 王芳, 杨凤林, 张兴文, 等. SBAR 中培养条件对好氧颗粒污泥特性影响[J]. *大连理工大学学报*, 2005, **45**(6): 808-813.
- [5] Zhu J R, Wilderer P A. Effect of extended idle conditions on structure and activity of granular activated sludge[J]. *Water Res*, 2003, **37**: 2013-2018.
- [6] Zhang L L, Zhang B, Huang Y F, *et al.* Re-activation characteristics of preserved aerobic granular sludge[J]. *J Environ Sci China*, 2005, **17**(4): 655-658.
- [7] Liu Q S, Liu Y, Tay S T L, *et al.* Startup of pilot-scale aerobic granular sludge reactor by stored granules[J]. *Environ Technol*, 2005, **26**(12): 1363-1369.
- [8] Zeng P, Zhuang W Q, Tay S T L, *et al.* The influence of storage on the morphology and physiology of phthalic acid-degrading aerobic granules[J]. *Chemosphere*, 2007, **69**(11): 1751-1757.
- [9] Liu Y, Yang S F, Tay J H. Improved stability of aerobic granules by selecting slow-growing nitrifying bacteria[J]. *J Biotechnol*, 2004, **108**(2): 161-169.
- [10] Wang X H, Zhang H M, Yang F L, *et al.* Improved stability and performance of aerobic granules under stepwise increased selection pressure[J]. *Enzyme Microb Technol*, 2007, **41**(3): 205-211.
- [11] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [12] 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**(6): 407-412.
- [13] 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 Biot*, 2003, **60**(6): 687-695.
- [14] Liu Y Q, Liu Y, Tay J H. Relationship between size and mass transfer resistance in aerobic granules[J]. *Lett Appl Microbiol*, 2005, **40**(5): 312-315.
- [15] Jiang H L, Tay J H, Tay S T L. Aggregation of immobilized activated sludge cells into aerobically grown microbial granules for the aerobic biodegradation of phenol[J]. *Lett Appl Microbiol*, 2002, **35**(5): 439-445.
- [16] Okabe S, Hirata K, Watanabe Y. Dynamic changes in spatial microbial distribution in mixed-population biofilms: Experimental results and model simulation[J]. *Water Sci Technol*, 1995, **32**(8): 67-74.
- [17] van Loosdrecht M C M, Tjihuis L, Wijdicks A M S, *et al.* Population distribution in aerobic biofilms on small suspended particles[J]. *Water Sci Technol*, 1995, **31**(1): 163-171.
- [18] Mosquera-Corral A, De Kreuk M K, Heijnen J J, *et al.* Effects of oxygen concentration on N-removal in an aerobic granular sludge reactor[J]. *Water Res*, 2005, **39**(12): 2676-2686.
- [19] 孙寓姣, 左剑恶, 杨洋, 等. 好氧亚硝化颗粒污泥中硝化细菌群落结构分析[J]. *环境科学*, 2006, **27**(9): 1858-1861.