

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2015.01.010

Zn(Ⅱ)长期作用对好氧颗粒污泥基本性能与 污染物去除功效的影响

郑晓英,吴颜科,陈卫,冒文娟,倪明,陈瑜

(河海大学环境学院,江苏南京 210098)

摘要:采用SBR反应器,系统地研究不同质量浓度Zn(Ⅱ)长期作用对好氧颗粒污泥基本性能和污染物去除功效的影响。试验结果表明:当 $\rho(\text{Zn(Ⅱ)}) \leq 5 \text{ mg/L}$ 时,Zn(Ⅱ)对好氧颗粒污泥基本性能与污染物去除功效影响较小;当 $\rho(\text{Zn(Ⅱ)}) \geq 10 \text{ mg/L}$ 时,Zn(Ⅱ)会导致好氧颗粒污泥污染物去除功效降低,混合液悬浮固体(MLSS)质量浓度、沉降速率、污泥粒径与结构发生改变。10 mg/L以上的Zn(Ⅱ)长期作用会导致污泥粒径变小,结构松散,进而导致污泥沉降性能变差,最终引起 $\rho(\text{MLSS})$ 下降。Zn(Ⅱ)作用76 d后,投加10 mg/L和15 mg/L Zn(Ⅱ)的反应器内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、COD去除率分别减低至84.3%和75.1%、90.1%和85.7%; $\rho(\text{MLSS})$ 分别降至3 658 mg/L和3 225 mg/L;SVI分别升高至94 mL/g和99 mL/g;颗粒污泥的平均粒径分别降至0.58 mm和0.37 mm,部分颗粒污泥解体。

关键词:好氧颗粒污泥;Zn(Ⅱ)质量浓度;污泥性能;序批式活性污泥法

中图分类号:X703 文献标志码:A 文章编号:1000-1980(2015)01-0049-05

Long-term effects of Zn(Ⅱ) on properties and pollutant removal efficiencies of aerobic granular sludge

ZHENG Xiaoying, WU Yanke, CHEN Wei, MAO Wenjuan, NI Ming, CHEN Yu
(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The long-term effects of Zn(Ⅱ) on the properties and pollutant removal efficiencies of aerobic granular sludge in sequencing batch reactors (SBR) were investigated systematically. The results show that Zn(Ⅱ) with a concentration less than or equal to 5 mg/L has a slight effect on the properties and pollutant removal efficiencies of aerobic granular sludge. When the concentration of Zn(Ⅱ) is greater than or equal to 10 mg/L, the pollutant removal efficiencies of the sludge are reduced, leading to variations of the mass concentration of mixed liquid suspended solids (MLSS) and the sedimentation rate, granular size, and structure of the sludge. Along with the long-term effects of Zn(Ⅱ), the average diameter of granules decreased, the sludge structure loosened, and the sedimentation ability deteriorated, which, finally, resulted in the decrease of the MLSS concentration. After 10 and 15 mg/L Zn(Ⅱ) were separately dosed for 76 days, the removal rates decreased to 84.3% and 75.1%, respectively, for $\text{NH}_4^+\text{-N}$, and 90.1% and 85.7%, respectively, for COD; the MLSS concentration dropped to 3 658 and 3 225 mg/L, respectively; the sludge volume index (SVI) increased to 94 and 99 mL/g, respectively; the average particle size decreased to 0.58 and 0.37 mm, respectively; and parts of the granular sludge disintegrated.

Key words: aerobic granular sludge; mass concentration of Zn(Ⅱ); sludge characteristics; SBR

好氧颗粒污泥是微生物细胞通过生物、物理、化学等作用自我形成的凝聚体,与普通活性污泥相比,其具有较高的污泥浓度、良好的沉降性能、较高的处理负荷能力等特点。由于其特殊的内部结构和生物相,对有毒物质具有较好的抵抗性^[1-2],因此备受研究者的青睐。

Zn(Ⅱ)($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)是污水中常见的重金属之一,美国城市污水处理厂进水中Zn(Ⅱ)的质量浓

度范围为 0.01 ~ 1.28 mg/L^[3]。而在中国,根据 GB8978—1996《污水综合排放标准》^[4],城市污水和工业废水在进入管网系统时,Zn(Ⅱ)的质量浓度必须小于 5 mg/L。由于 Zn(Ⅱ)的富集作用,在中国某些污水处理厂的活性污泥中,Zn(Ⅱ)质量比可高达 2 841 mg/kg^[5]。低浓度的 Zn(Ⅱ)会促进微生物生长,而高浓度的 Zn(Ⅱ)会对微生物的生长产生抑制作用。目前有关重金属对好氧颗粒污泥的相关研究多是短期批量试验结果,有关重金属持续、长期影响好氧颗粒污泥的相关研究并不多见。重金属长期作用可能会降低微生物的抵抗能力^[6]。因此,本文试验重点探讨污水中不同质量浓度 Zn(Ⅱ)长期作用对好氧颗粒污泥基本性质的影响,以期为好氧颗粒污泥在含重金属废水处理中的应用提供参考和依据。

1 材料与方法

1.1 试验用水与接种污泥

试验用水为人工模拟生活污水,主要成分如下: $\rho(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 350 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{CH}_3\text{COONa}) = 300 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{蛋白胨}) = 15 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{NH}_4\text{Cl}) = 100 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 60 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{CaCl}_2) = 50 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 20 \text{ mg/L}$ 。微量元素组成: $\rho(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 3.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 0.4 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Zn}(\text{Ⅱ})) = 0.5 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ mg/L}$ 。接种絮状污泥取自南京市江宁开发区污水处理厂二沉池。

1.2 试验装置

SBR 反应器为有机玻璃制成,直径为 80 mm,有效高度为 900 mm,有效容积为 4 L,每周期换水量 2.5 L,试验装置如图 1 所示。

模拟废水经蠕动泵打入反应器,采用曝气泵供气,通过气体流量计控制气量,曝气量为 150 L/h。试验运行周期为 6 h,每个周期的具体运行时间为进水 10 min,曝气 342 min,沉淀 3 min,排水 5 min。5 个反应器(R1、R2、R3、R4、R5)并联运行,试验水温控制在(20±5)℃。

好氧颗粒污泥培养阶段,逐步减少沉淀时间,选择性排出沉降性较差的污泥。经过 2 个月的运行后,好氧颗粒污泥培养成熟。然后向 5 个 SBR 反应器中同步添加 Zn(Ⅱ)。R1、R2、R3、R4、R5 中 Zn(Ⅱ)的质量浓度分别为 0 mg/L、3 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L,反应器自添加 Zn(Ⅱ)后连续运行 80 d,投加 Zn(Ⅱ)32 d 后调整每周期运行时间为进水 10 min,曝气 340 min,沉淀 5 min,排水 5 min。

1.3 分析方法

COD 采用快速测定法;NH₄⁺-N 浓度采用纳氏试剂分光光度法测定;污泥浓度采用重量法测定。污泥沉降速度的测定方法为:随机取 20 ~ 30 粒颗粒污泥,放入盛满清水的 1 L 量筒中,测定其沉到筒底的时间,计算颗粒污泥的沉降速率 v_s 。污泥粒径采用 Malvern LS230 型激光粒度仪测定;好氧颗粒污泥的表面结构采用扫描电镜(Model S-570,Hitachi,Japan)观察。

2 结果与讨论

2.1 Zn(Ⅱ)对好氧颗粒污泥污染物去除功效的影响

污染物去除功效是表征好氧颗粒污泥生物处理性能的重要指标。由图 2 可知,Zn(Ⅱ)连续作用的前 30 d,5 个反应器内 COD 的去除率均维持在 96% 左右,说明 Zn(Ⅱ)对 COD 的去除基本没有影响。这是因为参与有机物降解的异氧微生物可分布于好氧颗粒污泥的各个区域^[7]。当好氧颗粒污泥受重金属影响时,虽然位于颗粒表面的异养微生物受到一定程度的影响,但分布于好氧颗粒污泥内部的异养微生物由于受颗粒外部微生物的屏蔽和保护作用而免受 Zn(Ⅱ)的直接影响,仍然发挥良好的生物代谢功效。Zhou 等^[8]研究发现,Zn(Ⅱ)投加质量浓度为 5 mg/L 时,仅仅生物膜外层(0 ~ 0.4 mm)微生物的活性受到影响,其内部的微生物活性反而升高,此研究结论与上述分析一致。但是,Zn(Ⅱ)连续作用 35 d 后,Zn(Ⅱ)质量浓度为

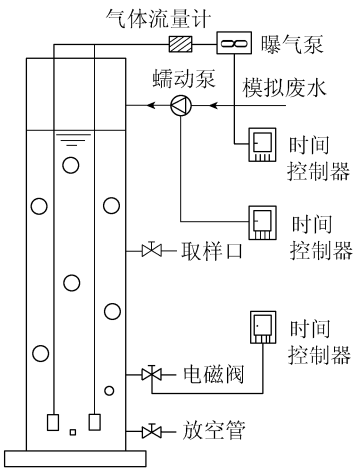


图 1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of SBR

15 mg/L 的反应器中 COD 去除率开始由 96.6% 降至 92.0%。Zn(II)连续作用 69 d 后,投加 10 mg/L Zn(II) 的反应器中 COD 去除率也开始逐渐降低。Zn(II)连续作用 76 d 后,2 个反应器的 COD 去除率分别降为 85.7% 和 90.1%。这与 Zn(II)短期冲击活性污泥的结果不同^[9],主要是由于当好氧颗粒污泥受 Zn(II)长期作用时,微生物分泌的胞外聚合物与 Zn(II)发生螯合作用^[10],随着 Zn(II)作用时间的延长,富集在颗粒污泥表面的 Zn(II)缓慢地渗入到颗粒污泥内部,进而对颗粒污泥内部的异养微生物产生毒害作用。

$\rho(\text{Zn(II)}) \leq 5 \text{ mg/L}$ 时,反应器内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率基本维持稳定。然而, $\rho(\text{Zn(II)}) = 10 \text{ mg/L}$ 、 $\rho(\text{Zn(II)}) = 15 \text{ mg/L}$ 时,Zn(II)投加初期,反应器内的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率从 97.4% 分别降为 87.4% 和 81.7%。受金属离子的影响 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率迅速降低,这与 Wang 等^[9]研究得出的 Ni(II)对活性污泥影响的结果相似。其原因主要基于以下两点:(a)硝化细菌对环境较为敏感,抗重金属冲击能力差;(b)由于好氧颗粒污泥好氧—缺氧—厌氧的特殊结构,决定了硝化细菌位于颗粒污泥上溶解氧最高的外层^[11],当重金属进入系统时,颗粒表面的硝化细菌首先受到影响,从而导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率降低。在质量浓度为 10 mg/L 和 15 mg/L 的 Zn(II)作用 80 d 后, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别降至 84.3% 和 75.1%。

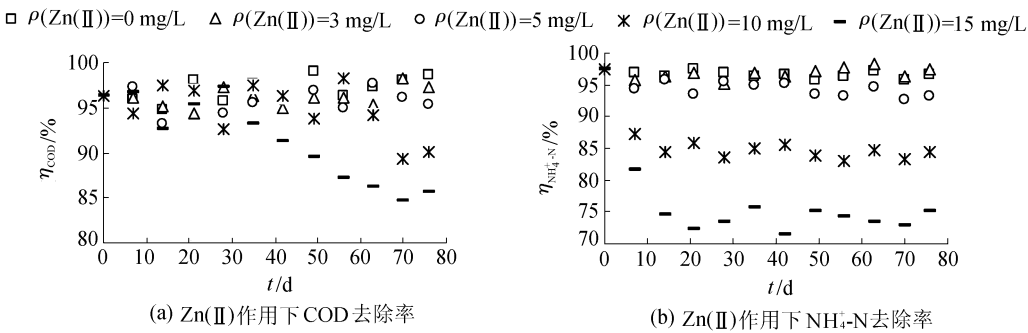


图 2 Zn(II) 对系统 COD 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率的影响

Fig. 2 Effects of Zn(II) on removal rates of COD and $\text{NH}_4^+\text{-N}$

2.2 Zn(II) 对好氧颗粒污泥质量浓度和沉降性能的影响

由图 3 可知,0 mg/L、3 mg/L、5 mg/L 的 Zn(II)对 $\rho(\text{MLSS})$ 和 SVI 影响较小,反应器内 $\rho(\text{MLSS})$ 和 SVI 基本维持在 4500 mg/L 和 30 mL/g 左右。而 Zn(II)投加质量浓度为 10 mg/L 和 15 mg/L 的反应器内 $\rho(\text{MLSS})$ 逐渐降低,SVI 逐步升高;作用 32 d 后, $\rho(\text{MLSS})$ 分别降低至 3438 mg/L 和 2896 mg/L,SVI 分别升高到 68 mL/g 和 76 mL/g,且出水中掺杂少量松散的细小污泥。此时调整 5 个反应器的沉降时间由原来的 3 min 增加至 5 min,投加 10 mg/L 和 15 mg/L 的 Zn(II)的反应器内 $\rho(\text{MLSS})$ 恢复相对稳定,Zn(II)作用 76 d 后反应器内的 $\rho(\text{MLSS})$ 分别为 3658 mg/L 和 3225 mg/L。此现象表明, $\rho(\text{MLSS})$ 的下降主要是因为 Zn(II)投加后引起污泥沉降性能变差,在选择压的筛选作用下淘洗出沉降性较差的污泥而导致的。

好氧颗粒污泥的沉降速率基本在 13 ~ 53 m/h,远高于活性污泥的沉降速率(8 ~ 10 m/h)^[12];较快的沉降速率可以加快固液分离,促使泥水澄清,这是好氧颗粒污泥在应用方面的重要优势之一。污泥的沉降速率 v_s 取决于污泥的密度、絮体大小和污泥结构^[13]。表 1 为投加 Zn(II)76 d 后好氧颗粒污泥沉降速率。研究表明,重金属离子可以与微生物分泌胞外聚合物的 -OH、- NH_2 等基团进行交换、络合等作用,从而使污泥密度

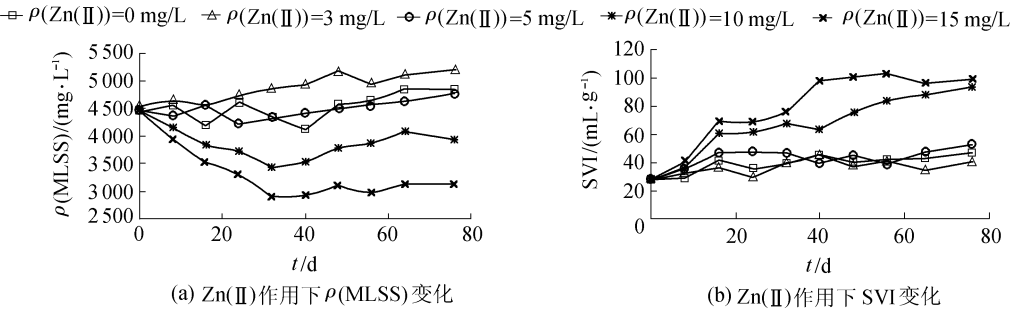


图 3 投加 Zn(II) 后 $\rho(\text{MLSS})$ 和 SVI 的变化

Fig. 3 Variations of MLSS concentration and SVI with impact of Zn(II)

增加,有助于沉降速率的提高^[14]。但从表1可以看出,随着Zn(Ⅱ)投加浓度的增加,好氧颗粒沉降速率逐渐下降,从41.18m/h降低至9.61 m/h。分析认为,投加Zn(Ⅱ)后导致好氧颗粒污泥结构和颗粒尺寸的变化应该是影响好氧颗粒污泥沉降速率变化的主要因素。

2.3 Zn(Ⅱ)对好氧颗粒污泥粒径和结构的影响

粒径和颗粒结构是好氧颗粒污泥的重要特征参数,由2.2节可知,颗粒粒径和结构对于污泥的沉降性能具有显著影响。从图4可以看出,投加0 mg/L、3 mg/L、5 mg/L Zn(Ⅱ)的反应器内污泥颗粒平均粒径始终维持在0.8 mm左右,而投加10 mg/L和15 mg/L Zn(Ⅱ)反应器内的污泥颗粒的平均粒径的变化经历了2个阶段。第1阶段:Zn(Ⅱ)投加初期,反应器内的污泥平均粒径逐步增加,分别在Zn(Ⅱ)作用52 d和9 d后达到最大,此时污泥颗粒平均粒径分别为1.39 mm和1.40 mm。第2阶段:随着Zn(Ⅱ)作用时间的延长,反应器内的污泥平均粒径开始逐渐降低,当Zn(Ⅱ)作用76 d后,污泥颗粒的平均粒径由0.8 mm分别降低至0.57 mm和0.38 mm。此现象表明10 mg/L以上的Zn(Ⅱ)会对好氧颗粒粒径产生较大影响。

众所周知,好氧颗粒污泥是一种边界清晰、结构密实的污泥颗粒。从图5可以看出, $\rho(\text{Zn(Ⅱ)}) \leq 5 \text{ mg/L}$ 时Zn(Ⅱ)对颗粒污泥整体结构没有明显的破坏作用,而在10 mg/L以上Zn(Ⅱ)的作用下,颗粒污泥结构变得松散。投加10 mg/L Zn(Ⅱ)的颗粒污泥表面丝状菌明显增多,而投加15 mg/L Zn(Ⅱ)的颗粒污泥表面已被类似沉淀物质紧密覆盖(见图6)。根据Zn(Ⅱ)对颗粒污泥结构的影响,可对粒径的变化做如下分析:在10 mg/L以上Zn(Ⅱ)的作用下,丝状菌的滋长引起颗粒污泥结构的松散和膨胀,粒径逐渐增大;当粒径增加到一定程度后,好氧颗粒污泥内部将具有更大的传质阻力,不利于基质的降解^[15],导致颗粒污泥发生自溶。除此之外,高浓度的Zn(Ⅱ)作用会使颗粒污泥表面的空隙和通道被全部阻塞,导致颗粒污泥活性降低并容易在颗粒污泥内部出现厌氧层^[16],破坏颗粒污泥结构,引起颗粒污泥解体、粒径变小。

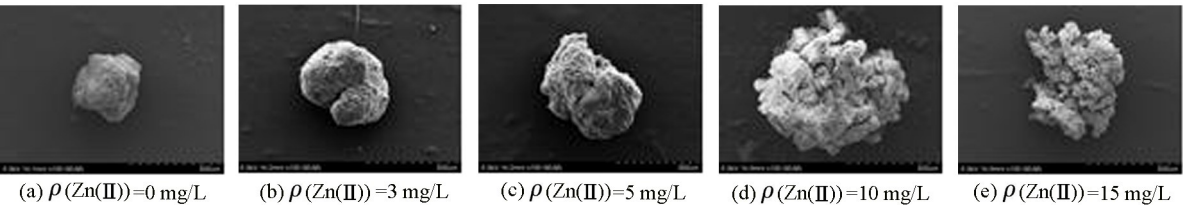


图5 100倍扫描电镜下不同质量浓度Zn(Ⅱ)作用后好氧颗粒污泥结构

Fig. 5 Structure of aerobic granular sludge with different concentrations of Zn(Ⅱ) (×100)

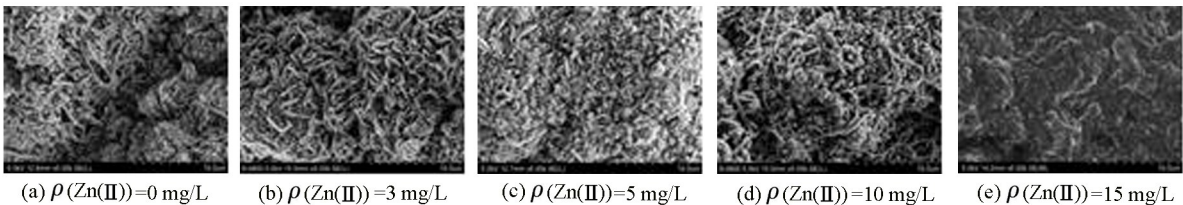


图6 5000倍扫描电镜下不同浓度Zn(Ⅱ)作用后好氧颗粒污泥结构

Fig. 6 Structure of aerobic granular sludge with different concentrations of Zn(Ⅱ) (×5000)

3 结 论

a. 在0~5 mg/L Zn(Ⅱ)长时间作用下,COD和NH₄⁺-N的去除率无明显变化。好氧颗粒污泥沉降性能

表1 投加Zn(Ⅱ)76 d后好氧颗粒污泥沉降速率

Table 1 Settling velocity of aerobic granular sludge after adding Zn(Ⅱ) for 76 days

Zn(Ⅱ)投加量/ (mg·L ⁻¹)	vs/(m·h ⁻¹)
0	41.18
3	39.31
5	34.73
10	13.72
15	9.61

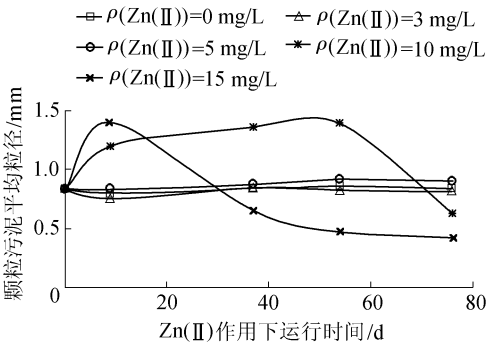


图4 Zn(Ⅱ)对好氧颗粒污泥平均粒径的影响

Fig. 4 Effects of Zn(Ⅱ) on average particle size of aerobic granular sludge

基本保持不变, ρ (MLSS)和颗粒平均粒径分别维持在 4 500 mg/L 和 0.8 mm 左右。

b. 当 Zn(II) $\geq$ 10 mg/L 时, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率在 Zn(II)投加初期即开始下降;而投加 10 mg/L 和 15 mg/L Zn(II)的反应器内 COD 去除率分别在 Zn(II)作用 69 d 和 35 d 后开始有所降低。10 mg/L 和 15 mg/L Zn(II)作用 76 d 时,好氧颗粒污泥的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率分别下降为 84.3%、75.1%,COD 去除率分别下降为 90.1%、85.7%。

c. 10 mg/L 以上 Zn(II)长期作用会导致好氧颗粒污泥平均粒径减小、结构松散、沉降性能降低、污泥浓度下降。Zn(II)作用 76 d 时,投加 10 mg/L 和 15 mg/L Zn(II)的反应器内污泥质量浓度分别降至 3 658 mg/L和 3 225 mg/L,颗粒污泥的平均粒径分别降至 0.58 mm 和 0.37 mm,SVI 分别升高至 94 mL/g 和 99 mL/g,部分颗粒污泥解体。

参考文献:

[1] 郑晓英,王兴楠,陈卫,等. 好氧颗粒污泥处理高浓度及难降解废水研究进展[J]. 水资源保护, 2012, 28(4): 64-67. (ZHENG Xiaoying, WANG Xingnan, CHEN Wei, et al. Progress in research on treatment of high-strength and refractory wastewater with aerobic granular sludge[J]. Water Resources Protection, 2012, 28(4): 64-67. (in Chinese))

[2] 邓风,汪德耀. 好氧颗粒污泥反应器快速启动及除碳脱氮试验[J]. 水资源保护, 2009, 25(4):48-51. (DENG Feng, WANG De. Experiment on rapid start-up and removal of carbon and nitrogen in aerobic granular sludge reactor[J]. Water Resources Protection, 2009, 25(4): 48-51. (in Chinese))

[3] EPA/833/R-04/002A Local limits development guidance [S].

[4] GB 8978—1996 污水综合排放标准[S].

[5] 曾祥峰,于晓曼,王祖伟,等. 城市污泥中重金属的去除与回收试验研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(19): 81-84. (ZENG Xiangfeng, YU Xiaoman, WANG Zuwei, et al. Research on removal and recovery of heavy metals from municipal sludge[J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(19):81-84. (in Chinese))

[6] LIU Yan, ZHANG Tong, WANG Ling, et al. The effect of Ni(II) on properties of bulking activated sludge and microbial analysis of sludge using 16SrDNA gene[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(11): 3783-3789.

[7] NI Jiebin, YU Hanqing, SUN Yujiao. Modeling simultaneous autotrophic and heterotrophic growth in aerobic granules[J]. Water Research, 2008,42(7):1583-1594.

[8] ZHOU Xiaohong, YU Tong, SHI Hanchang, et al. Temporal and spatial inhibitory effects of zinc and copper on wastewater biofilms from oxygen concentration profiles determined by microelectrodes[J]. Water Research, 2011, 45(9): 953-959.

[9] WANG Wei, LI Xiaochen, Wang Peifang, et al. Long-term effects of Ni(II) on the performance and activity of activated sludge processes[J]. Ecotoxicology Environment Safe, 2013, 92(4): 144-149.

[10] 周佳恒,李军,韦甦,等. 好氧颗粒污泥吸附 Zn^{2+} 的研究[J]. 中国给水排水, 2011, 27(21): 79-83. (ZHOU Jiaheng, LI Jun, WEI Su, et al. Study on adsorption of Zn^{2+} by aerobic granular sludge[J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(21): 79-83. (in Chinese))

[11] ZHANG Bin, CHEN Zhe, QIU Zhigang, et al. Dynamic and distribution of ammonia-oxidizing bacteria communities during sludge granulation in an aerobic sequencing batch reactor[J]. Water Research, 2011, 45(6): 6207-6216.

[12] 荣宏伟,王勤,张朝升,等. Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 对生物脱氮系统的影响[J]. 环境工程报, 2009,3(4): 617-622. (RONG Hongwei, WANG Qin, ZHANG Chaosheng, et al. Effects of Cu^{2+} and Zn^{2+} on the biological nitrogen removal system[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(4):617-622. (in Chinese))

[13] 李久义,吴晓清,陈福泰,等. Fe(III)对活性污泥絮体结构和生物絮凝作用的影响[J]. 环境科学学报, 2003, 23(5): 582-586. (LI Jiuyi, WU Xiaoqing, CHEN Futai, et al. Effects of Fe(III) on floc surface properties and bioflocculation of activated sludge[J]. Journal of Environmental Science[J]. 2003, 23(5): 582-586. (in Chinese))

[14] 孙鑫,李金诚,郑华燕,等. 好氧颗粒污泥吸附 Cu^{2+} 的研究[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(9): 22-25. (SUN Xin, LI Jincheng, ZHENG Huayan, et al. Cu^{2+} biosorption with Aerobic Granules[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(9): 22-25. (in Chinese))

[15] LIU Yi, LIU Yang,TAY Jiehui, et al. Relationship between size and mass transfer resistance in aerobic granules[J]. Letters in Applied Microbiology, 2005, 40(10): 312-315.

[16] ZHENG Xiaoying, WANG Xinnai HUANG Xi, et al. Effects of Cu^{2+} on morphological structure, functional groups, and elemental composition of aerobic granular sludge[J]. Environment Technology, 2012, 34(2): 1-6.