

低温好氧颗粒污泥培养及其基质降解动力学

王 硕¹, 时文歆¹, 于水利^{1,2}, 衣雪松¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨;

2. 同济大学 环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 200092 上海)

摘 要: 针对目前关于低温条件下好氧颗粒污泥的形成及其基质降解动力学的研究较少的现状,利用乙酸钠为基质,在 10 ℃低温条件下培养好氧颗粒污泥,结果表明,经过 25 d 的培养,表面光滑、结构紧密的好氧颗粒污泥形成,表现出良好的沉降性能和较高的生物量. 培养成熟后的低温好氧颗粒污泥对污水具有较高的处理效能, COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除率分别达 84.5%、91.1% 和 94.1%,较好地实现了碳氮磷的低温高效同步去除. 低温好氧颗粒污泥形成过程中,胞外聚合物中蛋白质类的质量分数明显升高,单位 MLSS 达 10.61 mg/g,蛋白质类与多糖类的比值 ($m(\text{PN})/m(\text{PS})$) 为 1.57,说明较高质量浓度的蛋白质类是好氧颗粒污泥形成的重要因素. 好氧颗粒污泥较高质量浓度的 EPS,较多的传质通道和较大的比表面积,使其对水中污染物具有较高的吸附性能. 基质降解动力学研究表明,相应的最大表观降解速率 k 和表观半速率常数 K_s 分别为 5.49 d^{-1} 和 $4\,760 \text{ mg/L}$,好氧颗粒污泥系统的基质降解速率主要受液相和颗粒之间的传质效能影响.

关键词: 低温;好氧颗粒污泥;降解动力学;胞外聚合物

中图分类号: TU991

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2012)06-0011-05

Cultivation of aerobic granules and substances degradation kinetics at low temperature

WANG Shuo¹, SHI Wen-xin¹, YU Shui-li^{1,2}, YI Xue-song¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, 200092 Shanghai, China)

Abstract: The aerobic granules (AGS) were difficult to cultivate and the degradation kinetics of AGS at low temperature were seldom investigated, which greatly limited the development and application of AGS. In this study, AGS possessed better settling property and higher biomass after cultivation by sodium acetate for 25 d, furthermore, AGS formation time significantly decreased for 48 d at 10 ℃ in a sequencing batch airlift reactor (SBAR) and AGS possessed better simultaneously COD, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ removal efficiency at low temperature, and the respective removal efficiencies were 84.5%, 91.1% and 94.1%. Compared with the conventional cultivation of AGS, the content of total protein was as high as 10.61 mg/g and the total proteins/total polysaccharides ($m(\text{PN})/m(\text{PS})$) ratio was 1.57, which meant that the relative high protein content was an essential feature for AGS formation. The adsorption of organic substances by AGS was higher than that of floc sludge because of the higher contents of EPS, more channels for mass and oxygen transfer as well as the greater specific surface area of AGS. The experimental data indicated that the substances degradation kinetics generally followed Monod equation, the corresponding kinetic coefficient of k and K_s were 5.49 d^{-1} and $4\,760 \text{ mg/L}$, respectively. The degradation rate of substances was obviously influenced by the mass transfer efficiency between liquid phase and AGS.

Key words: low temperature; aerobic granules; degradation kinetics; extracellular polymeric substances (EPS)

收稿日期: 2011-08-18.

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2008AA06Z304);
国家科技部合作项目(2010DFA92460);国家水体污
染控制与治理科技重大专项(2009ZX07424-005).

作者简介: 王 硕(1984—),男,博士研究生;
于水利(1962—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 于水利,ysl@vip.163.com.

与传统的活性污泥法相比,好氧颗粒污泥技术具有无可比拟的巨大优势^[1],如较好的污泥沉降性能、较低的操作运行费用、较高的生物量和污水处理效能,目前已被应用到高浓度有机废

水^[2]、生活污水^[3]、有毒有害废水^[4]和富含重金属^[5]的废水处理中。绝大多数好氧颗粒污泥的培养是在常温条件下进行的,只有 Bao^[3]和 Kreuk^[6]等对低温条件下培养的好氧颗粒污泥进行研究,但效果较差,并且低温条件下好氧颗粒污泥运行工艺难以调控,严重制约了其发展。我国北方冬季寒冷漫长,生活污水的温度一般在 10 ℃ 左右,因此,低温条件下好氧颗粒污泥反应器的启动与稳定运行对低温生活污水的处理至关重要。温度对硝化作用影响巨大,低于 5 ℃ 时硝化作用停止。Frijters 等^[7]发现,与活性污泥系统相比,温度降低对生物膜系统影响较小,其脱氮效能降低约 20%,除磷效能降低约 10%^[8]。

Liu 等^[9]假设了好氧颗粒污泥形成的步骤:微生物间的相互吸附作用;物理化学作用力对微生物的聚集;胞外聚合物对微生物吸附作用;水力剪切力的作用。但是低温条件下,好氧颗粒污泥较难培养,其低温形成机理还没有被充分了解。同时,对于低温好氧颗粒污泥的动力学研究也较少^[10]。动力学可以定量描述微生物的生理活性,进而用于优化反应系统的运行条件^[11]。因此,本文考察了低温好氧颗粒污泥的形成过程及其对生活污水的处理效能,并对好氧颗粒污泥的基质降解动力学进行探讨。

1 实 验

1.1 运行工况

采用序批气提式污泥反应器 (sequencing batch airlift reactor, SBAR) 培养低温好氧颗粒污泥,反应器有效容积 6.0 L,排水比 50%,控制曝气量为 0.15 m³/h。反应进水、曝气、排水均由微电脑时控开关控制。运行周期为 6 h,其中包括闲置期 30 min、静态进水期 30 min、沉淀期 5 min、排水期 5 min,剩余为曝气时间 290 min。采用循环冷水保持反应器的低温环境,温度为 10 ℃。

1.2 试验废水和种泥

试验用水采用人工模拟生活污水,水质主要成分如下 (mg/L): 乙酸钠 625, NH₄Cl 400, KH₂PO₄ 30, K₂HPO₄ 60, MgSO₄ 40, CaCl₂ 80, EDTA 40, NaHCO₃ 100, 对应 COD、NH₄⁺-N、TP 质量浓度分别为 1 000、60、15 mg/L。另外添加微量元素液 1 mL/L^[8],其成分如下 (g/L): FeCl₃ · 6H₂O 1.5, H₃BO₃ 0.15, CuSO₄ · 5H₂O 0.03, KI 0.03, MnCl₂ · 4H₂O 0.12, Na₂MoO₄ · 2H₂O 0.06, ZnSO₄ · 7H₂O 0.12, CoCl₂ · 6H₂O 0.15。试验接种污泥取自哈尔滨某污水处理厂曝气池最末端一

格的絮状污泥,该厂采取 A/O 工艺,初始接种污泥质量浓度 2.0 g/L。

1.3 分析方法

COD、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N、NH₄⁺-N、PO₄³⁻-P 和 MLSS 通过标准方法进行测定^[12]。污泥体积指数 (SVI) 采取文献^[3]的方法进行测定。颗粒污泥形态通过扫描电子显微镜 (Scanning Electronic Microscope, SEM, S-4300N, Japan) 进行观察。EPS 采用文献^[13]的方法进行提取并测定。

1.4 好氧颗粒污泥吸附特性试验

低温好氧颗粒污泥对有机物吸附试验^[14-15]中,采用培养成熟的好氧颗粒污泥 50 mL,分别加入装有 150 mL 上述人工模拟生活污水的锥形瓶中,保持其 COD 质量浓度为 600 mg/L,曝气 1 h 后测量锥形瓶中出水 COD,利用下式分别计算比污泥吸附量和污泥吸附率。

$$Q_t = (\rho(\text{COD}_0) - \rho(\text{COD}_t)) / \rho(\text{MLSS}),$$

$$Q = (\rho(\text{COD}_0) - \rho(\text{COD}_t)) / t.$$

式中: Q_t 表示比污泥吸附量 (mg/g); Q 表示污泥吸附率 (%); $\rho(\text{COD}_0)$ 和 $\rho(\text{COD}_t)$ 分别表示 0 时刻和 t 时刻反应系统 COD, $\rho(\text{MLSS})$ 表示静态试验好氧颗粒污泥生物量。

1.5 好氧颗粒污泥基质降解动力学

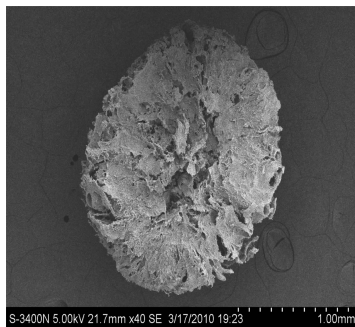
低温好氧颗粒污泥基质降解动力学试验^[10-11]中,采用培养成熟的好氧颗粒污泥 50 mL,分别加入装有 150 mL 生活污水的 250 mL 锥形瓶中,保持其 COD 质量浓度分别为 1 200、600、400、300、200 mg/L,曝气 1 h 后测量锥形瓶中出水 COD,利用所得数据计算基质降解动力学常数并得出相应基质降解动力学方程。

2 结果与讨论

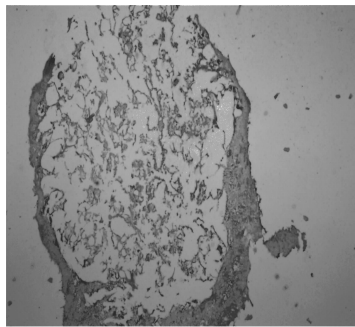
2.1 好氧颗粒污泥的培养

将取自污水处理场活性污泥投入 SBAR 中,经过 9 d 培养,观察到有微小的浅黄色颗粒出现,形状不规则,一般呈椭球形。随着 SBAR 进一步运行,一部分沉降性能较差的活性污泥被冲出反应器,导致 SBAR 内生物量下降,同时由于反应过程中进水水质稳定,没有出现丝状菌大量生长而引起污泥膨胀的现象,这与 Bao^[3]与 Liu 等^[16]的研究结果不同,说明低温条件可以降低丝状菌生长速率和代谢活性而抑制丝状菌的生长。经过 25 d 的培养,结构紧密、外表光滑的好氧颗粒污泥已经成为污泥主体,其剖面 SEM 如图 1(a) 所示。好氧颗粒污泥结构紧密,其内部存在较多孔道用于传质传氧 (图 1(b))。在 SBAR 启动过程中,污泥

SVI 从 86.4 降为 43.9 mL/g, MLSS 质量浓度由 1.8 升高到 4.7 g/L(图 2),说明培养成熟的好氧颗粒污泥具有较好的沉降性能和较高的生物量.



(a) SEM 图片



(b) HE 染色图片

图 1 好氧颗粒污泥 SEM 和 HE 染色图片

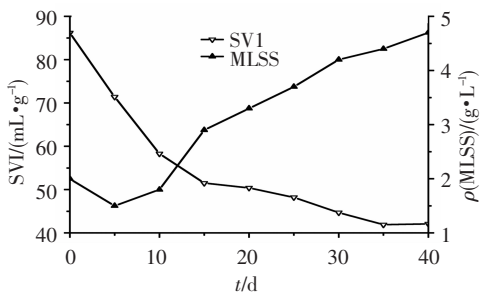


图 2 低温好氧颗粒污泥 SVI 和 MLSS 变化

2.2 胞外聚合物(EPS)

微生物在生长过程中会分泌称作胞外聚合物(EPS)的黏性物质,其主要成分包括多糖类、蛋白质类、腐殖酸类、DNA 类等^[13],其中以多糖类和蛋白质类占较大比重,这些黏性物质可以黏附其周围的微生物而促进微生物聚集,有利于污泥的颗粒化进程.由图 3 可知,在活性污泥的颗粒化进程中,EPS 中蛋白质类质量分数显著增加,单位 MLSS 由 3.86 提高到 10.61 mg/g,而多糖类物质质量分数则呈现小幅度升高态势,单位 MLSS 由 5.29 升高到 8.60 mg/g,蛋白质类与多糖类的比值 $m(\text{PN})/m(\text{PS})$ 从初始阶段的 0.74 升高到 1.57.以上结果说明 EPS 中蛋白质类质量分数的增加是污泥颗粒化的重要因素,较高质量浓度的蛋白质类起到微生物间的架桥作用,这与 Mc-

Swain^[17]和 Adav^[13]等的研究结果一致,但是 Tay 等^[18]认为多糖类物质才是污泥颗粒化的重要因素,因此,关于 EPS 的何种成分是好氧颗粒污泥形成的关键因素仍是现今相关领域的研究重点.与 Liu 等^[9]的试验结果相比,本研究中多糖类和蛋白质类的质量浓度都相对较低,这可能是因为低温条件下微生物的代谢活性相对较低,其分泌的胞外聚合物质量浓度也较低.

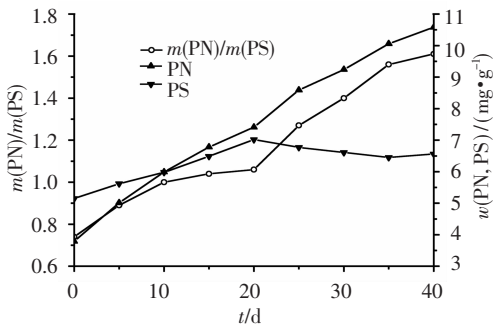


图 3 低温好氧颗粒污泥 EPS 内多糖类和蛋白质类质量分数的变化

2.3 污染物去除

SBAR 运行初始阶段,活性污泥对 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除效果都较差,这是因为低温条件下活性污泥内微生物的代谢能力较差.随着 SBAR 的运行,活性污泥对 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除效果逐渐提高.到好氧颗粒污泥培养成熟、SBAR 稳定运行时,出水 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 一般保持在 86.8、5.2 和 2.0 mg/L(图 4),COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 去除率分别达 84.5%,91.1% 和 94.1%.同步硝化反硝化率为 83.2%,同时硝化反硝化速率达 0.47 mmol/(L·h).这一结果与 Bao^[3]和 Kreuk 等^[6]的结果较为相近,说明与常温条件下培养的好氧颗粒污泥或普通活性污泥工艺相比,低温条件下培养成熟的好氧颗粒污泥对 COD、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 仍可以保持较高的去除率,这是因为低温好氧颗粒污泥内部存在温度梯度和溶解氧质量浓度梯度等,生活在其内部微环境下的微生物因为具有适宜的生长条件而对污染物质有较高的代谢能力.

2.4 吸附性能

由图 5 可知,在好氧颗粒污泥吸附有机物的初始阶段,吸附能力较差,这主要是因为好氧颗粒污泥结构紧密,有机物在好氧颗粒污泥内部传质速率较低,但是随着吸附时间延长,好氧颗粒污泥比污泥吸附量在第 30 分钟达 70.0 mg/g,此后其比污泥吸附量逐渐趋于稳定;污泥吸附率的变化和比污泥吸附量的变化一致,在第 30 分钟达

55.0%. 由于好氧颗粒污泥 EPS 质量浓度较高 (图 3), 同时具有较多的传质通道 (图 1(b)) 和较大的比表面积^[19], 对水中污染物具有较高的吸附性能. 好氧颗粒污泥对有机物的吸附是一个快速过程, 仅 30 min 就可以达到吸附平衡, 这是因为试验采用配水模拟实际生活污水, 有机物主要以胶体性和溶解性形式存在, 好氧颗粒污泥对有机物的吸附效果明显, 对有机物具有较高的吸附效能.

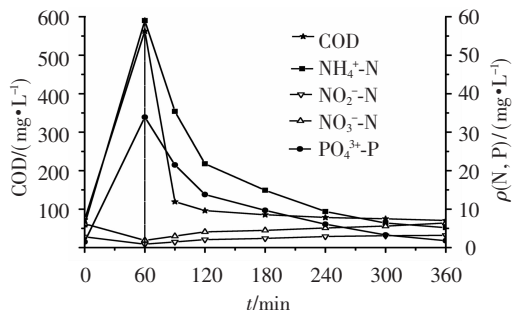


图 4 完整周期内低温好氧颗粒污泥对污染物的去除

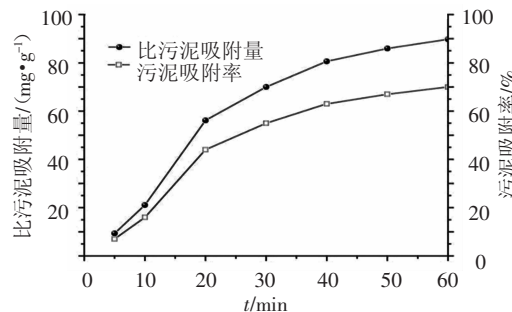


图 5 低温好氧颗粒污泥对有机物的吸附

2.5 基质降解动力学

通过对低温好氧颗粒污泥基质降解动力学的研究可以定量描述反应系统内微生物的生理活性^[10-11]. 通过对不同 COD 质量浓度下低温好氧颗粒污泥对 COD 的降解, 计算出 $1/V$ 和 $1/S$ 并作直线, 将直线拟合后得 $k = 5.49 \text{ d}^{-1}$ 和 $K_s = 4\,760 \text{ mg/L}$, 由此得到低温好氧颗粒污泥基质降解动力学方程 (图 6): $V = S/(0.866\,5 + 0.182S)$. 好氧颗粒污泥的最大表观降解速率 k 值明显高于 Unal^[20] 和 Guiot^[21] 等的试验结果, 也明显高于李善评^[10] 和王志平^[11] 等的试验结果. 这可能是由于与厌氧颗粒污泥相比, 好氧颗粒污泥活性更高; 好氧颗粒污泥内部的微环境为微生物提供了良好的生长代谢环境, 其所形成的代谢互补关系可以加快有机物的生物降解; 此外, 好氧颗粒污泥为了补偿低温条件对其生长代谢的抑制, 会产生冷活性酶、冷激蛋白^[22-23] 等, 这些物质也会加速其对底物的利用. 另外, 本实验获得的表观半速率常数 K_s 也高于厌氧颗粒污泥和常温好氧颗粒污泥, 这可能是由于组成好氧颗粒污泥的

微生物具有较高的疏水性^[24], 导致好氧颗粒污泥对有机物的亲和力较高^[11], 说明好氧颗粒污泥系统的基质降解速率主要受液相和颗粒之间的传质效能影响.

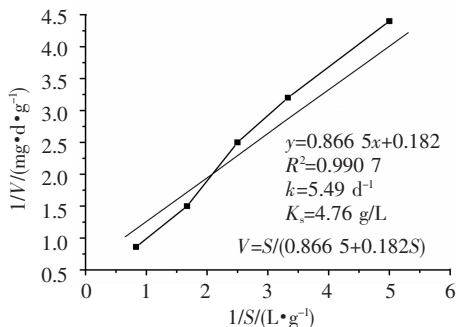


图 6 低温好氧颗粒污泥基质降解动力学

3 结 论

1) 低温条件下, 经过 25 d 即培养成熟的好氧颗粒污泥具有良好的沉降性能和较高的生物量, 同时可以实现碳氮磷高效同步去除, COD、 NH_4^+-N 、 $\text{PO}_4^{3--}\text{P}$ 去除率分别达到 84.5%、91.1% 和 94.1%.

2) EPS 中蛋白质类质量分数的升高是污泥颗粒化的重要因素, 其单位 MLSS 质量分数达 10.61 mg/g, 而 EPS 中糖类物质质量浓度变化不大, 较高质量浓度的蛋白质类起到微生物间的架桥作用.

3) 好氧颗粒污泥较高的 EPS 质量浓度、较多的传质通道和较大的比表面积, 使其对水中污染物具有较高的吸附性能. 好氧颗粒污泥对有机物的吸附是一个快速过程, 仅 30 min 就可以达到吸附平衡, 吸附平衡时比污泥吸附量 70.0 mg/g, 最大污泥吸附率为 55.0%.

4) 基质降解动力学的研究表明, 相应的最大表观降解速率 k 和表观半速率常数 K_s 分别为 5.49 d^{-1} 和 $4\,760 \text{ mg/L}$, 表明颗粒污泥系统具有抗冲击性强、处理效率高等优点. 好氧颗粒污泥的微生物具有较高的疏水性, 导致好氧颗粒污泥对有机物的亲和力较高, 说明好氧颗粒污泥系统的基质降解速率主要受液相和颗粒之间的传质效能影响.

参考文献:

[1] BEUN J J, LOOSDRECHT van M C M, HEIJNEN J J. Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor [J]. Water Research, 2002, 36(3): 702-712.
[2] MOY B Y P, TANG J H, TOH S K. High organic loading influences the physical characteristics of aerobic

- sludge granules [J]. *Letter Applied Microbiology*, 2002, 34(6): 407–412.
- [3] BAO R L, YU Shuli, SHI Wenxin. Aerobic granules formation and nutrients removal characteristics in sequencing batch airlift reactor (SBAR) at low temperature [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168(2/3): 1334–1340.
- [4] SUN X F, LIU C Y, MA Y. Enhanced Cu(II) and Cr(VI) biosorption capacity on poly(ethylenimine) grafted aerobic granular sludge [J]. *Colloids Surface B*, 2011, 82(2): 456–462.
- [5] XU H, LIU Y, TAY J H. Effect of pH on nickel biosorption by aerobic granular sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 97(3): 359–363.
- [6] KREUK de M K, PPOONK M, LOOSDRECHT van M C M. Formation of aerobic granules and conversion processes in an aerobic granular sludge reactor at moderate and low temperature [J]. *Water Research*, 2005, 39(18): 4476–4484.
- [7] FRIJTERS C T M J, EIKELBOOM D H, MULDER A. Treatment of municipal wastewater in a circos airlift reactor with integrated denitrification [J]. *Water Science Technology*, 1997, 36(1): 173–181.
- [8] SHI Wenxin, WANG Shuo, YI Xuesong, *et al.* Contaminants removal characteristics between floc sludge and aerobic granular sludge in domestic sewage treatment at low temperature [C]//International Symposium on Water Resource and Environmental Protection. Xi'an: [s. n.], 2011: 1351–1354.
- [9] LIU Y, TAY J H. The essential role of hydrodynamic shear force in the formation of biofilm and granular sludge [J]. *Water Research*, 2002, 36(7): 1653–1665.
- [10] 李善评, 赵玉晓, 乔鹏, 等. 好氧颗粒污泥的培养及基质降解和污泥生长动力学分析 [J]. *山东大学学报:工学版*, 2008, 38(3): 95–98.
- [11] 王志平, 刘莉莉, 秦梅, 等. 乙醇好氧颗粒污泥培养及其基质降解动力学 [J]. *哈尔滨理工大学学报*, 2007, 12(3): 133–136.
- [12] APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. 20th ed. Washington D C: American Public Health Association, 1998.
- [13] ADAV S S, LEE D J, SHOW K Y. Aerobic granular sludge: recent advances [J]. *Biotechnology Advances*, 2008, 26(5): 411–423.
- [14] 韦林, 刘绍根, 倪丙杰, 等. 污泥吸附性能的研究 [J]. *工业用水与废水*, 2005, 36(1): 38–40.
- [15] 李冰, 刘绍根, 倪丙杰, 等. 活性污泥生物吸附性能的研究 [J]. *安徽建筑工业学院学报:自然科学版*, 2006, 14(4): 77–80.
- [16] LIU Q S, TAY J H, LIU Y. Substrate concentration-independent aerobic granulation in sequential aerobic sludge blanket reactor [J]. *Environmental Technology*, 2003, 24(10): 1235–1242.
- [17] McSWAIN B S, IRVINE R L, HAUSNER M. Composition and distribution of extracellular polymeric substances in aerobic flocs and granular sludge [J]. *Applied Environmental Microbiology*, 2005, 71(2): 1051–1057.
- [18] TAY J H, LIU Q S, LIU Y. The role of cellular polysaccharides in the formation and stability of aerobic granules [J]. *Letter Applied Microbiology*, 2001, 33(3): 2226–2230.
- [19] KEIDING K, NIELSEN P H. Desorption of organic macromolecules from activated sludge: effect of ionic composition [J]. *Water Research*, 1997, 31(7): 1665–1672.
- [20] UNAL N. Factors affecting the treatment efficiency of medium strength wastewaters in UASB reactors [D]. Izmir, Turkey: Dokuz Eylul University, 1999.
- [21] GUIOT S R, PAUSS A, COSTERTON J W. A structured model of the anaerobic granule consortium [J]. *Water Science Technology*, 1991, 21(1): 1–10.
- [22] ROBERT M, STEPHEN K, BROWN H. Enzymes from high-temperature microorganisms [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 1993, 4(2): 188–192.
- [23] GERDAY C. Psychrophilic Enzymes: a thermodynamic challenge [J]. *Biochimica and Biophysica Acta*, 1997, 1342(2): 119–131.
- [24] LIU Y, YANG S F, LIU Q S, *et al.* The role of cell hydrophobicity in the formation of aerobic granules [J]. *Current Microbiology*, 2003, 46(4): 270–274.
- (编辑 刘 彤)