

腐殖活性污泥生化特征及处理效能

吴 磊^{1,2}, 尹 军^{1,2}, 韩相奎², 刘志生³, 马 臻⁴

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2. 吉林建筑大学 松辽流域水环境教育部重点实验室, 130018 长春; 3. 长春市城乡规划设计研究院, 130021 长春; 4. 吉林省固体废物管理中心, 130000 长春)

摘 要: 为探讨腐殖活性污泥的生物化学特征及其作用机理,对腐殖生物填料进行扫描电镜和能谱(SEM-EDAX)测定,表明填料中主要组成元素为C、O、Si,同时含有少量Al、S、Fe. 腐殖活性污泥与普通活性污泥中若干特征菌群的对比分析表明,腐殖活性污泥中的一般细菌总量、硝酸菌、亚硝酸菌、脱氮菌及放线菌含量明显高于普通活性污泥;腐殖活性污泥中有机质的质量分数比普通活性污泥低,但腐殖酸及富里酸和胡敏酸质量分数明显高于普通活性污泥;腐殖活性污泥法运行的SBR反应器对COD_{Cr}、TP和TN的去除效果优于普通SBR反应器,分别高出4%、14%和10%.

关键词: 腐殖活性污泥;菌群数量;污泥有机质;腐殖酸

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2014)04-0031-05

Biochemical characterization and treatment efficiency of humic activated sludge process

WU Lei^{1,2}, YIN Jun^{1,2}, HAN Xiangkui², LIU Zhisheng³, MA Zhen⁴

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;
2. Key Laboratory of Songliao Aquatic Environment Ministry of Education, Jilin Architectural and Civil Engineering Institute, 130018 Changchun, China; 3. Changchun Institute of Urban Planning and Designing, 130021 Changchun, China;
4. Jilin Province Waste Solid Managent Center, 130000 Changchun, China)

Abstract: To thoroughly investigate biochemical characteristics of the humic activated sludge and action mechanism, the humic biological pellets were tested by means of SEM-EDAX. The results show that the main composition elements in humic biological pellets are C, O, Si, and there are small amounts of Al, S, Fe. Compared to conventional activated sludge, the number of typical bacteria, nitrifying bacteria, nitrosobacteria, denitrifier and actinomycetes in humic activated sludge were significantly higher. Organic matter content in humic activated sludge is less than that in conventional activated sludge, but the humic acids content is higher. The humification degree of humic activated sludge is considerably higher than that of conventional activated sludge. The SBR reactor operated under humic activated sludge process performed excellent pollutant removal efficiency than conventional SBR reactor, the removal efficiency of COD_{Cr}, TN and TP is 4%, 10% and 14% higher respectively.

Keywords: humic activated sludge process; microbial biomass; organic matter content in sludge; humic acids

腐殖活性污泥法是通过在活性污泥处理工艺污泥回流段中增设腐殖活性污泥培养池,利用池

中添加的腐殖生物填料释放的腐殖质类物质,使活性污泥处理工艺中的微生物富集并改变菌群结构,进而强化污水处理效能的一种方法^[1].该方法具有良好的除臭、抑臭效果,可改善污泥性能,降低污泥产率,提高污水处理系统的脱氮除磷性能,已在日本和韩国广泛应用于污水处理及粪便处理中^[2-3],国内也有多个城市引进该技术进行污水

收稿日期: 2013-04-07.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07201001).

作者简介: 吴 磊(1983—),男,博士研究生;

尹 军(1944—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 尹 军, hitjunyin@163.com.

处理.

目前,国内外对腐殖活性污泥法的研究多集中于处理效能方面^[4-6],对腐殖活性污泥的生物化学特征及其作用机理的研究少见报道.本文在对腐殖生物填料的物化特性及元素组成进行分析的基础上,通过腐殖活性污泥与普通活性污泥中若干特征菌群数量的对比,考察了腐殖活性污泥微生物的菌群特征,分析了腐殖活性污泥中有机质成分构成特点,并在相同工况条件比较了按腐殖活性污泥法运行的 SBR 反应器与普通 SBR 反应器的去污效能.

1 实 验

1.1 实验装置及运行条件

反应器 A 与 B(图 1,2)均由有机玻璃制成,高40 cm,直径 20 cm,有效容积为 15 L.采用多孔石曝气,曝气量由转子流量计调节,温控仪调控水温,瞬时进水,反应器处理能力为10 L/d.运行周期为10 h,先进行缺氧(厌氧)微曝气运行 2 h,溶解氧保持在 0.5 mg/L 左右;曝气运行 6 h,曝气量维持在1 m³/h;静沉 2 h,排水.腐殖活性污泥培养池高20 cm,直径 10 cm,有效容积 1.5 L.培养池中添加腐殖生物填料和轻石,培养池内溶解氧控制在 0.5 mg/L 左右.每天取 1 L A 反应器排水后的高质量浓度活性污泥投入培养池,经 24 h 培养,再将培养池内污泥回流至 A 反应器中.

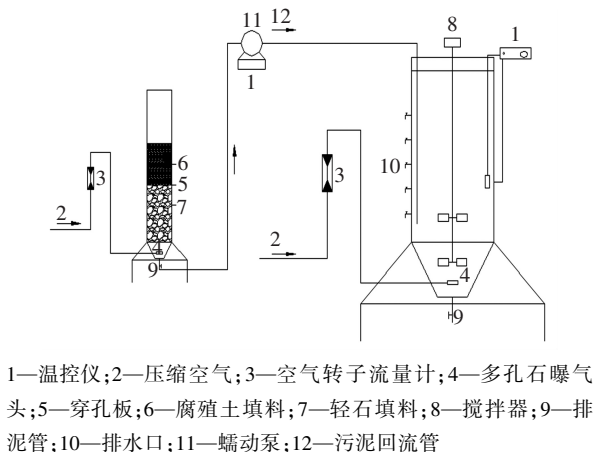
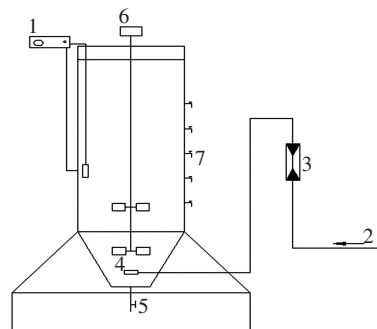


图 1 腐殖活性污泥法运行的 SBR 反应器 A

实验原水以长春市某污水处理厂进厂生活污水作为碳源加适量的自来水稀释配制而成,投加 (NH₄)₂SO₄ 和 KH₂PO₄ 作为辅助氮源和磷源,投加 NaHCO₃ 调节 pH,进水 COD_{Cr} 质量浓度维持在 350 mg/L 左右,总氮质量浓度在 27.5 mg/L 左右,总磷质量浓度在 5.4 mg/L 左右,维持系统内 MLSS 在5 000 mg/L左右,水温控制在(25±1)℃.



1—温控仪;2—压缩空气;3—空气转子流量计;4—多孔石曝气头;5—排泥管;6—搅拌器;7—排水口

图 2 普通 SBR 反应器 B

1.2 检测指标

COD_{Cr}、TN、TP 采用国家标准方法测定;腐殖生物填料的扫描电镜和能谱仪 (SEM-EDAX) 测定采用荷兰 Philips 公司 XL-30TMP 型测定仪.污泥中有机质质量分数采用重铬酸钾氧化法^[7].活性污泥中的一般细菌、放线菌、脱氮菌、硝化菌、亚硝化菌等菌群数量测定见文献[8].

2 结果与讨论

2.1 腐殖生物填料 SEM-EDAX 分析

为了分析腐殖生物填料的物化特性及元素组成,对腐殖生物填料进行了 SEM-EDAX 测定,结果见图 3.由图 3(a)可见,腐殖生物填料表面粗糙,结构复杂且不规则,含有大量凹凸结构,较紧密,比表面积大.局部放大后的 SEM 照片显示(图 3(b)),腐殖生物填料内部的凸凹结构由大量动物骨骼残骸和植物碎屑无序堆积而成,表明腐殖生物填料的腐殖质成分主要由死亡的动植物经过长期物理、化学及生物作用而形成的复杂有机物构成.

腐殖生物填料 EDAX 能谱图见图 4,元素组成及质量分数见表 1.可以看出,此种腐殖生物填料含有的主要元素为 C、O、Al、Si、S、Fe.能谱图中 Fe 元素两次出现谱峰,分别为释放的 2 次电子 ka 和 kb 跃迁产生的低能峰 (0.8 keV) 和高能峰 (6.40 keV).质量分数最高的为 O 元素,达 38.99%,原子数百分含量均值达 45.56%;其次为 Si 元素,质量分数均值为 32.30%,原子数百分含量均值为 21.31%;第三为 C 元素,质量分数均值为 17.40%,原子数百分含量均值为 26.65%.O、Si、C 3 种元素的质量分数达 88.69%,原子数百分含量达 93.52%,说明腐殖生物填料的主要元素为 O、Si、C.

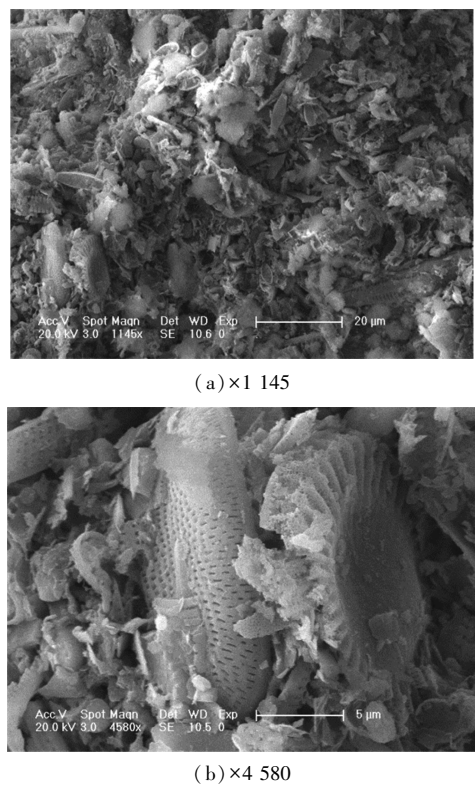


图 3 腐殖生物填料 SEM 照片

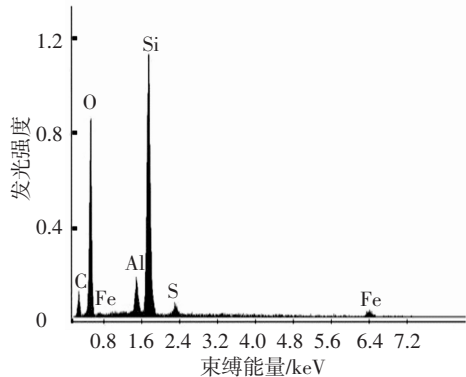


图 4 腐殖生物填料组成元素能谱图

表 1 腐殖生物填料元素组成及质量分数 %

元素	样品 1		样品 2		样品 3	
	W_i	A_i	W_i	A_i	W_i	A_i
C	19.64	29.68	20.20	30.88	12.35	19.40
O	35.32	41.63	37.94	43.53	43.71	51.53
Al	4.12	2.88	3.59	2.44	1.69	1.18
Si	34.53	23.18	31.19	20.38	31.19	20.38
S	1.85	1.09	1.81	1.04	1.81	1.04
Fe	4.55	1.54	5.27	1.73	5.27	1.73
合计	100	100	100	100	100	100

2.2 腐殖活性污泥微生物的菌群对比

腐殖活性污泥法的主要特点是通过反应器中的腐殖填料作用,使活性污泥处理工艺中的一些特征微生物富集,进而强化污水处理的效能。为了考察腐殖活性污泥微生物菌群特点,对腐殖活性污泥与普通活性污泥中的若干特征菌群数量进行

对比,结果见表 2.

表 2 腐殖活性污泥与普通活性污泥中特征菌群数量对比

微生物	腐殖活性污泥	普通活性污泥
一般细菌	3.2×10^{12}	7.7×10^{11}
硝化菌	2.8×10^7	4.2×10^6
亚硝化菌	1×10^8	4.2×10^6
脱氮菌	4.3×10^7	1×10^6
放线菌	1.7×10^{11}	4.7×10^{10}

由表 2 可知,按腐殖活性污泥法运行的 A 反应器中一般细菌 (general bacteria) 总量是普通 SBR 反应器 B 的 4 倍多,其中硝酸菌 (nitrifying bacteria) 是 B 反应器的 60 多倍,亚硝酸菌 (nitrosobacteria) 是其 2 倍多,脱氮菌 (denitrifier) 达 43 倍,放线菌 (actinomycetes) 为 3 倍多,表明腐殖活性污泥的特征菌群数量与普通活性污泥存在很大差别.其原因可能是腐殖生物填料与回流的活性污泥充分接触后,填料中含有的腐殖酸类物质吸附于活性污泥表面,融入到细胞外聚合物中,提高了污泥中菌胶团的形成速度;同时,由于填料中所添加的轻石比表面积大、质脆、含有大量硅酸盐类物质,轻石在活性污泥和氧的不断搅拌摩擦下,冲刷下细小颗粒,使活性污泥中的菌胶团富集在这些被冲刷下来的细小颗粒载体上.相比普通活性污泥,腐殖活性污泥系统相当于在反应器中添加了一种非固定式生物膜,微生物能够更好地富集.有研究表明,腐殖酸类物质通过影响微生物和藻类的生化机制,改变其细胞膜的功能,提高体内酶的活性,使某些藻类如腰鞭毛藻叶绿素含量增加,并使微生物和低等植物的细胞数目与质量增加,促进它们的生长繁殖,还能诱导某些平面放线菌形成芽孢^[9-11].正是这些综合作用结果,使得腐殖活性污泥中的各种特征菌群数量明显高于普通活性污泥.

2.3 腐殖活性污泥中有机质成分构成特点

为了进一步比较腐殖活性污泥与普通活性污泥中有机质成分的构成特点,在相同工况条件下,对稳定运行的腐殖活性污泥法 SBR 反应器 A 与普通 SBR 反应器 B 中的活性污泥有机质成分进行了分析,结果见图 5.

由图 5 可知,A 反应器污泥有机质质量分数为 533.5 g/kg,B 反应器为 654.3 g/kg,两个反应器相差 120.8 g/kg,B 反应器污泥有机质质量分数高出 A 反应器 18.5 %;与此相反,A 反应器污泥中的腐殖酸质量分数为 232.9 g/kg,B 反应器为 152.7 g/kg,A 反应器污泥中的腐殖酸质量分

数高于 B 反应器; A 反应器污泥中腐殖酸质量分数占污泥有机质质量分数的 43.7%, B 反应器污泥中腐殖酸质量分数仅占污泥有机质质量分数的 23.3%, A 反应器污泥中的腐殖酸质量分数比 B 高 20.4%, 表明 A 反应器中污泥的腐殖化程度要高于 B 反应器. 这是由于腐殖活性污泥法驯化培养出的微生物通过发酵、发霉反应引起有机物的高分子凝集化, 部分重组达到腐殖化所致^[12]. 另一方面从腐殖酸的成分看, A 反应器污泥中富里酸和胡敏酸质量分数分别为 178.1, 54.8 g/kg, B 反应器为 108.3, 44.4 g/kg, A 反应器污泥中富里酸和胡敏酸分别高出 B 反应器 69.8, 14.4 g/kg. 以上结果表明, 在腐殖生物填料释放的腐殖酸物质的作用下, 腐殖活性污泥中的腐殖酸质量分数明显高于普通活性污泥, 而且由于腐殖酸本身具有的低碳效应又导致腐殖活性污泥有机质质量分数低于普通活性污泥^[13].

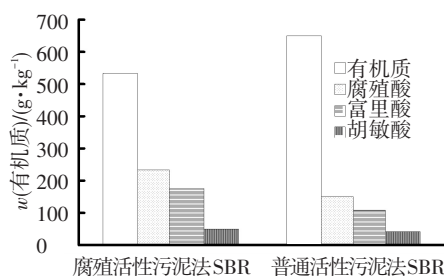


图5 腐殖活性污泥中有机质成分及质量分数

2.4 腐殖活性污泥系统除污效果分析

为进一步比较腐殖活性污泥法运行的 SBR 与普通 SBR 反应器的运行效能, 考察了相同工况下两种反应器对 COD_{Cr} 、TP、TN 处理情况, 实验数据均为多组数据的平均值, 结果见图 6~8.

由图 6 可知, 反应器 A 与反应器 B 对 COD_{Cr} 的降解率分别为 85%、81%, 两种反应器对 COD_{Cr} 的处理效能相差不多, 但在反应进程中 COD_{Cr} 的去除特点不同. 在缺氧段结束时, A 反应器内 COD_{Cr} 已从进水的 347.23 mg/L 降至 79.82 mg/L, 而 B 反应器只降至 130.24 mg/L, 此阶段 A 反应器 COD_{Cr} 的去除效能高出 B 反应器 14.52%. 其原因为: 一是前已述及, 腐殖活性污泥中一般细菌的总数是普通活性污泥的 4 倍多, 菌群数量高于普通活性污泥, 可提高污水处理效能; 二是腐殖活性污泥中富含的腐殖酸类物质通过疏水作用、配位交换和氢键作用吸附有机物质, 强化了污泥对有机物的去除^[14-15].

由图 7 可知, A 反应器对总磷的去除率为 85%, B 反应器为 71%, 表明腐殖活性污泥的除磷效能明显优于普通活性污泥. 从反应进程看, 在

缺氧段结束时 A 反应器中 TP 质量浓度由进水的 5.4 mg/L 升至 7.2 mg/L, B 反应器则升至 6.4 mg/L, 相比 B 反应器, 在缺氧段 A 反应器中有更多的磷释放. 这可能是由于聚磷菌在腐殖酸类物质的作用下, 以腐殖质为末端电子受体, 进行厌氧腐殖质呼吸, 通过氧化电子供体偶联腐殖质还原, 并从这一过程中储存生命活动的能量^[16-17], 从而使聚磷菌释放出更多的磷. 进入好氧段后, A 反应器中好氧吸磷量为 6.4 mg/L, B 反应器为 4.8 mg/L, A 反应器好氧吸磷量高于 B 反应器, 其原因可能与腐殖活性污泥中富里酸质量分数明显高于普通活性污泥有关. 文献[18]发现聚磷菌在腐殖酸组成成分富里酸的协同作用下能够促进聚磷菌对磷的吸收, 本研究的实验结果也验证了富里酸的协同吸磷作用.

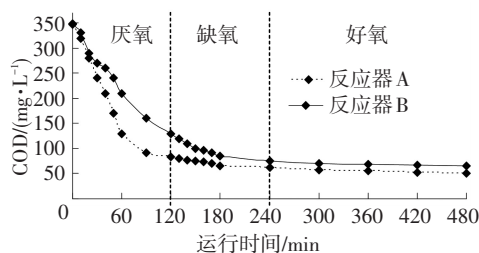


图6 两种反应器 COD_{Cr} 处理效果对比

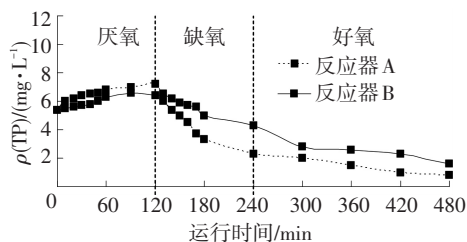


图7 两种反应器 TP 处理效果对比

由图 8 可知, TN 进水质量浓度为 27.5 mg/L, 至反应结束时, A 反应器出水为 7 mg/L, B 反应器出水 9.75 mg/L, 对总氮的去除率 A 反应器达 75%, B 反应器为 65%, 表明腐殖活性污泥的除氮效能优于普通活性污泥, 处理效能高出 10 个百分点. 从反应进程看, 在前 120 min 缺氧段, 两种反应器均发生了不同程度的同步硝化反硝化 (simultaneous nitrification and denitrification, SND) 现象. 在 SND 过程中, 反硝化细菌利用吸附的有机物质, 在缺氧条件下完成了反硝化. 但由图 8 可以看出, A 系统的 SND 现象比 B 系统明显, 这主要是由于腐殖填料中含有的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子可以增加污泥絮体的密度^[19], 有助于粒径较大的颗粒污泥形成. 这种絮体较大的污泥可以在微生物絮体内产生 DO 梯度, 使絮体的外表面 DO 较高, 微生物絮体以异养好氧菌和硝化菌为主; 而在絮体内部产生缺氧区, 微生物絮体中反硝

化菌占优势,使整个系统产生 SND 现象.在 120~480 min 内,系统进入好氧状态后,反应器继续进行硝化、反硝化反应,且腐殖活性污泥中的细菌总数、硝酸菌、亚硝酸菌数量均明显高于普通活性污泥,使得这一反应过程中 A 反应器的除氮效能高于 B 反应器.

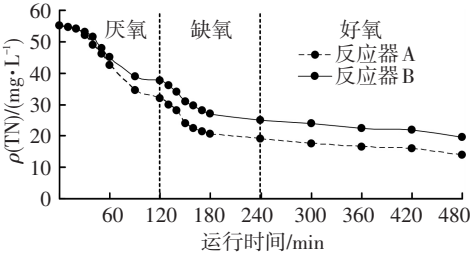


图 8 两种反应器 TN 处理效果对比

以上结果表明,按腐殖活性污泥法运行的 SBR 反应器 A 的综合运行效果优于普通 SBR 反应器 B.

3 结 论

- 1) 腐殖生物填料中含有大量的动物骨骼残骸和植物碎屑,填料中主要组成元素为 C、O、Si,这 3 种元素的质量分数占 88.69%,原子数百分含量达 93.52%,同时还含有 Al、S、Fe.
- 2) 腐殖活性污泥中各种特征菌群数量明显高于普通活性污泥,一般细菌总量是普通活性污泥的 4 倍多,硝酸菌为 60 多倍,亚硝酸菌为 2 倍多,脱氮菌达 43 倍,放线菌为 3 倍多.
- 3) 腐殖活性污泥中有机质的质量分数比普通活性污泥低 18.46%,但腐殖酸质量分数高出 20.4%,而且富里酸和胡敏酸质量分数也明显高于普通活性污泥,表明腐殖活性污泥的腐殖化程度较高.
- 4) 腐殖活性污泥法运行的 SBR 反应器对 COD、TP 和 TN 的去除效果优于普通 SBR 反应器,分别高 4%、14%和 10%.

参考文献

[1] 金成英夫. 腐植質を用いた活性泥法[C]//腐植活性泥文献集. 东京: 国土館大学工学部, 2000.

[2] 尹军, 吴磊. 腐殖活性污泥有机质成分分析[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2012, 42(3): 252-258.

[3] 尹军, 赵可. 腐殖活性污泥工艺在日本和韩国的应用[J]. 中国给水排水, 2007, 23(4): 101-104.

[4] 吴敏, 魏传银, 潘孝辉, 等. 腐殖土强化活性污泥工艺的除污效果研究[J]. 中国给水排水, 2009, 25(5): 12-15.

[5] 尹军, 魏宏艳, 赵可, 等. 低温环境下内置腐殖土填料 SBR 系统处理糠醛废水[J]. 环境工程学报, 2012, 6

(4): 1121-1124.

[6] 刘智晓, 崔福义, 秦姝兰, 等. 腐殖土活性污泥技术的除污效能及除臭效果[J]. 中国给水排水, 2007, 23(14): 18-22.

[7] 土壤-腐殖质组成的测定-重铬酸钾氧化法 F-HZ-DZ-TR-0048[EB/OL]. (2011-04-27). <http://wenku.baidu.com/view/>.

[8] 崔迪. 低温生物强化系统中微生物群落结构解析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.

[9] LUCIANO P C, ALESSANDRO P, LEONARDO B D. Chemical composition and bioactivity properties of size-fractions separated from a vermicompost humic acid[J]. Chemosphere, 2010, 78(4): 457-466.

[10] GAELLE M R, SERGE DURAND-VIDAL O B. Characterization of humic substances and polyacrylic acid: a high precision conductimetry study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 356(1/2/3): 51-57.

[11] FEDERICO A, VERONICA D M. The humic acid analogue anthraquinone-2, 6-disulfonate (AQDS) serves as an electron shuttle in the electricity-driven microbial dechlorination of trichloroethene to cis-dichloroethene[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(24): 9728-9733.

[12] GHOLAMREZA M, SADEGH T. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 1159-1169.

[13] 江洪涛, 程彬彬. 腐殖酸的低碳效应[J]. 腐植酸, 2010, 3: 39-41.

[14] 微生物による排水浄化法——自然浄化法——リアクターバイオシステムによる排水処理技術、環境浄化、チッソ環境エンジニアリング(株)、宮本知[M]. 东京: 国土館大学工学部, 2000: 238-244.

[15] 卢静, 朱琨, 赵艳峰, 等. 腐殖酸在去除水体和土壤中有机污染物的作用[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8): 151-154.

[16] LOVLEY D R. Humic substances as electron acceptors for microbial respiration[J]. Nature, 1996, 382(6590): 445-448.

[17] ANESIO A M. Effect of humic substance photo degradation on bacterial growth and respiration in lake water[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71(10): 6267-6275.

[18] 王锐萍, 孟冬丽, 覃玉波. 黄腐酸对聚磷细菌聚磷能力的影响[J]. 腐植酸, 2006, 3: 22-24.

[19] 吴敏, 潘孝辉, 朱睿, 等. 腐殖土改善活性污泥沉降与脱水性能的研究[J]. 中国给水排水, 2009, 9(25): 45-48.