

# 好氧颗粒污泥处理化工废水的应用研究

龙 焙<sup>1</sup>, 程媛媛<sup>1</sup>, 赵 珏<sup>1</sup>, 宣鑫鹏<sup>1</sup>, 濮文虹<sup>2</sup>, 杨昌柱<sup>2</sup>

(1. 江西理工大学 建筑与测绘工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 华中科技大学 环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:** 采用逐步提高进水中实际废水比例的驯化方法, 研究 SBR 中好氧颗粒污泥 (AGS) 对化工废水的处理效果及稳定性维持。首先以模拟污水为进水, 逐步增加进水中实际废水的比例 (以 COD 贡献值计), 35 d 时实际废水的比例达到 100%, 44 d 时驯化出高适应性的 AGS。虽然驯化过程中 AGS 的稳定性受到一定冲击, 导致 MLSS、EPS、粒径分布等出现波动, 但好氧颗粒化与解体的动态平衡并未被打破, AGS 始终维持着颗粒状结构。44 d 时 AGS 的 SVI 及 SV<sub>30</sub>/SV<sub>5</sub> 分别为 34.71 mL/g 及 0.95, MLSS 及 MLVSS/MLSS 分别为 7 234 mg/L 及 0.47, 平均粒径及颗粒化率分别为 2.81 mm 及 96.5%, EPS 及 PN/PS 分别为 30.66 mg/gMLVSS 及 1.82, 含水率为 96%。驯化过程中反应器对污染物的去除率波动较大, 特别是进水水质改变时出水浓度会突然升高。但随着 AGS 逐渐适应实际废水水质, 反应器对 COD、TIN 及 TP 的去除率最终均升至 90% 以上。可见, AGS 的独特结构能够较好地实现对该化工废水的无害化处理。

**关键词:** 好氧颗粒污泥; 化工废水; 驯化; 稳定性; 应用

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)03

## Treatment of Chemical Wastewater by Aerobic Granular Sludge

LONG Bei<sup>1</sup>, CHENG Yuan-yuan<sup>1</sup>, ZHAO Yu<sup>1</sup>, XUAN Xin-peng<sup>1</sup>, PU Wen-hong<sup>2</sup>,  
YANG Chang-zhu<sup>2</sup>

(1. School of Architectural and Surveying and Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The domestication method of gradually increasing the proportion of real wastewater in the influent was used to investigate the degradation of chemical wastewater by aerobic granular sludge (AGS) in SBR and the stability maintenance. Simulated wastewater was firstly filled into the reactor, and then, the proportion (calculated by COD contribution value) of real wastewater was gradually increased. The proportion of real wastewater reached 100% on the 35th day, and the adaptable AGS was domesticated on the 44th day. Although the stability of the AGS was struck during the domestication period, which led to fluctuation of MLSS, EPS, particle size distribution and so on, but the dynamic equilibrium between aerobic granulation and disintegration was not disturbed, and the granular structure was always maintained. SVI and SV<sub>30</sub>/SV<sub>5</sub> of AGS on the 44th day were 34.71 mL/g and 0.95, MLSS and

基金项目: 江西省教育厅科技项目 (GJJ150627)

通信作者: 杨昌柱 E-mail: 15007173775@163.com

MLVSS were 7 234 mg/L and 0.47, average particle size and granulation rate were 2.81 mm and 96.5%, EPS and PN/PS were 30.66 mg/gMLVSS and 1.82, and water content was 96%, respectively. Performance of the reactor in the removal of the pollutants also fluctuated during the domestication period, and pollutants in the effluent would increase suddenly especially when the composition of the influent changed. However, the removal rates of COD, TIN, and TP finally reached more than 90% as the AGS gradually adapted to the real wastewater. The results indicated that the unique structure of AGS was capable for the treatment of chemical wastewater.

**Key words:** aerobic granular sludge; chemical wastewater; domestication; stability; application

好氧颗粒污泥(AGS)是一种特殊的颗粒状生物聚合体,具有许多普通活性污泥难以比拟的优点<sup>[1]</sup>,如:规则的形状、良好的沉降性能、单级同步脱氮除磷、可承受较高有机负荷及高耐毒性等。得益于这些优点,AGS已成为废水生物处理领域的研究热点。经过二十多年的探索,AGS已在形成条件、理化特性、处理各类废水的应用等方面积累了大量成果<sup>[2,3]</sup>。期间,AGS技术经历了“小试—中试—实际工程”三个阶段,目前已实现了工程化的应用<sup>[4,5]</sup>。

目前,AGS技术的一大窘境是反应器规模的两极分化问题非常突出:一方面是绝大多数的研究尚处在小试水平,且处理对象以模拟污水为主;另一方面是屈指可数的中试<sup>[6-13]</sup>及实际工程,而有限的工程运行资料表明在放大的反应器中始终共存着相当比例的絮状污泥<sup>[5]</sup>。这表明AGS脆弱的稳定性仍是限制该技术工程应用的最大瓶颈。另外,国内外的AGS技术工程化应用多以市政污水为处理对象<sup>[6-9,11,12]</sup>,而针对复杂多变的化工废水的无害化处理研究还较少见。由于社会及经济水平的差异,我国市政污水的水质及污染负荷要大大低于国外。因此,国外的研究成果能否适用于我国现状尚需考证。相比之下,选择中、小水量的化工废水为处理对象似乎更加适合我国AGS技术发展的实际情况,一是可以更好发挥AGS的自身优势,二是这类研究的实施在投资及风险上都处在可控范围内。

本研究以某化工企业生产废水为主要处理对象,探索AGS处理该类废水的可行性。为降低试验风险,采用实验室经常采用的逐步提高进水中实际废水比例的驯化策略<sup>[13-15]</sup>,研究驯化过程中AGS稳定性的维持,为后续反应器的放大提供数据支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

柱状SBR的有效水深为1.75 m,内径 $D$ 为8.40 cm( $H/D$ 为20.8),有效体积为9.70 L,换水体积比为68%(见图1)。反应器运行周期为6 h,其中进水2 min、曝气355 min、沉淀1 min及排水2 min。污水由高位水箱在重力作用下流入,压缩空气由空压机提供,经微孔曝气器扩散后从底部进入反应器,表观上升气速控制在1.2~2.0 cm/s之间。装置位于半封闭室内,运行温度为室温。

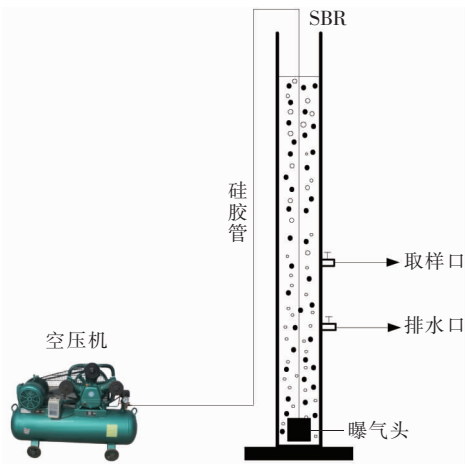


图1 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device

### 1.2 接种污泥

反应器启动时直接接种成熟的AGS。该AGS呈淡黄色、形状不规则,SVI为22.80 mL/g,MLVSS/MLSS为0.47,SV<sub>30</sub>/SV<sub>5</sub>为0.99,平均粒径及颗粒化率分别为2.92 mm及97.6%。

### 1.3 进水水质

实际进水为在模拟污水(见表1)中添加一定比例的苯甲酸苄酯废水的综合废水,驯化过程中逐步提高实际废水的比例(0~100%,以COD贡献值计)直至模拟污水比例为零。苯甲酸苄酯废水取自

湖北宜昌市某化工厂,主要成分为苯甲酸苄酯,含少量苯甲醛及无机盐,水质指标如下:pH 值为  $7.03 \pm 0.24$ ,COD、氨氮、TP、硝态氮、亚硝态氮分别为  $(960 \pm 52)$ 、 $(2.10 \pm 0.32)$ 、 $(0.40 \pm 0.10)$ 、 $(0.40 \pm 0.08)$ 、 $(0.21 \pm 0.06)$  mg/L,电导率为  $(1.84 \pm 0.15)$  mS/cm,ORP 为  $(-196 \pm 23)$  mV。由于实际废水中基本不含有 N、P,故进水中的 N、P 几乎全部依赖外部投加,试验中根据污泥状况调整 COD:N:P 分别为  $(100:6.7:1)$ 、 $(100:6.5:1)$ 、 $(100:6.3:1)$ 、 $(100:4.4:1)$ 、 $(100:4.6:1)$ 、 $(100:4.8:1)$ 、 $(100:5:1)$ 。反应器的实际进水水质见表 2。

表 1 模拟污水组成

Tab. 1 Composition of simulated wastewater

常量元素组分	浓度	微量元素组分	浓度
pH 值	7.1 ~ 7.3	$H_3BO_3/(g \cdot L^{-1})$	0.05
电导率/( $mS \cdot cm^{-1}$ )	1.12	$CoCl_2 \cdot 6H_2O/(g \cdot L^{-1})$	0.05
$CH_3COONa/(mg \cdot L^{-1})$	1 465	$CuCl_2/(g \cdot L^{-1})$	0.03
$NH_4Cl/(mg \cdot L^{-1})$	254.89	$MnSO_4/(g \cdot L^{-1})$	0.05
$KH_2PO_4/(mg \cdot L^{-1})$	43.87	$AlCl_3/(g \cdot L^{-1})$	0.05
$CaCl_2/(mg \cdot L^{-1})$	150	$ZnCl_2/(g \cdot L^{-1})$	0.05
$FeSO_4 \cdot 7H_2O/(mg \cdot L^{-1})$	30	$NiCl_2/(g \cdot L^{-1})$	0.05
$MgSO_4 \cdot 7H_2O/(mg \cdot L^{-1})$	33.75	$Na_2Mo_7O_{24} \cdot 2H_2O/(g \cdot L^{-1})$	0.05
注:表中对应的 COD、 $NH_4^+-N$ 、TP 分别为 1 000、66.7 及 10 mg/L;模所污水中的微量元素添加量为 1 mL/L。			

表 2 各阶段进水水质

Tab. 2 Composition of the influent during domestication

运行天数/d	实际废水/%	COD/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	氨氮/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	TP/ ( $mg \cdot L^{-1}$ )
1 ~ 5	0	1 000	66.70	10
6 ~ 10	10	996	64.83	9.96
11 ~ 16	20	992	62.96	9.92
17 ~ 22	40	984	43.20	9.84
23 ~ 28	60	976	44.80	9.76
29 ~ 34	80	968	46.40	9.68
35 ~ 44	100	960	48.00	9.60
注:各阶段的容积负荷分别为 4.00、3.98、3.97、3.94、3.90、3.87、3.84 kgCOD/( $m^3 \cdot d$ )。				

#### 1.4 分析项目及测试方法

COD、氨氮、亚硝态氮、硝态氮、TP、ORP、电导率、SV、SVI、MLSS、MLVSS 均采用国家标准分析方

法测定;TIN 为氨氮、硝态氮、亚硝态氮浓度之和;AGS 的粒径分布采用标准筛筛分法测定,标准筛孔径分别为 0.3、0.6、1.0、1.43、2.0 及 4.0 mm,测量经筛分后各粒径范围内污泥的干质量,计算其占总质量的百分比后得到粒径分布情况(大于 0.3 mm 的污泥视为 AGS,其质量分数称为颗粒化率),平均粒径从筛上累积质量百分比曲线上查出,对应的累积筛上、筛下污泥质量分数均为 50%;污泥含水率采用重量法测定;利用数码相机观察、记录污泥形态变化。

胞外聚合物(EPS)的提取方法为:将摇匀后的污泥样品 20 mL 放置于离心管中,在  $4^\circ C$ 、2 000 r/min 下离心 10 min,去上清液,沉淀物溶于磷酸盐缓冲液,放置于  $80^\circ C$  恒温水浴中加热 60 min,提取 EPS,然后在 10 000 r/min 下离心 30 min,上清液过滤后用于 EPS 成分分析。蛋白质(PN)采用考马斯亮蓝法测定,多糖(PS)采用硫酸—苯酚法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 AGS 的形态变化

AGS 的形态变化见图 2。

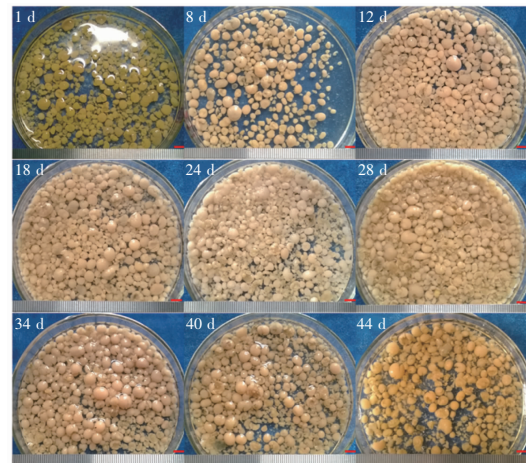


图 2 驯化过程中污泥形态变化(标尺 = 5 mm)

Fig. 2 Morphological changes of aerobic granular sludge during domestication (bar = 5 mm)

接种 AGS 轮廓较清晰、表面光滑(1 d),可明显观察到许多粒径在 2 mm 以上的大颗粒,且一些大颗粒已破碎或内部形成了暗黑色的厌氧核。随着实际废水比例的增加,可以观察到在前 28 d 内大颗粒的比例不断增加。驯化过程中始终伴随着大颗粒的破碎现象,特别是 28 d 以后这一趋势更加明显,导致大颗粒的比例有所减少,但破碎产生的不规则颗



粒依然具有良好的沉降性能。随着大量破碎产生的絮体随出水被排出,反应器内形成了完整颗粒、破碎不规则颗粒及一些新生颗粒的混杂体。利用 SEM 对驯化成功的 AGS 的微观形貌进行分析(见图 3),其表面凹凸不平,大量杆菌被包裹在生物惰性物质中,亦可观察到少量丝状菌附着在颗粒表面。

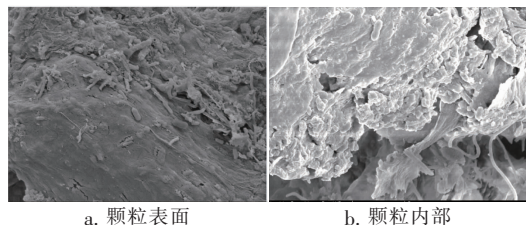


图 3 AGS 的微观形貌(第 44 天)

Fig. 3 Microstructure of AGS on the 44th day

从污泥形态变化可知,AGS 的稳定性维持是一个好氧颗粒化与解体的动态平衡过程,表现为随着 AGS 粒径的增大,一些大颗粒破碎成小颗粒及絮体,絮体在高水力选择压下会逐渐被排出反应器,而破碎生成的不规则小颗粒又会重新颗粒化,随着其粒径的增加又会重复这一破碎—重新颗粒化过程。造成驯化过程中明显的颗粒破碎过程,一方面是因为粒径较大的 AGS 容易失稳而破碎<sup>[16,17]</sup>,二是实际废水的加入对 AGS 的稳定性亦有一定的冲击。然而,得益于 AGS 的独特分层结构<sup>[18]</sup>,其较高的耐毒性可较好地抵御外界不利冲击、保护内部微生物免受毒害影响,这为该技术在实际工程中的应用创造了有利条件。

## 2.2 污泥理化特性变化

### 2.2.1 污泥沉降性能

污泥 SVI 和  $SV_{30}/SV_5$  的变化如图 4 所示。

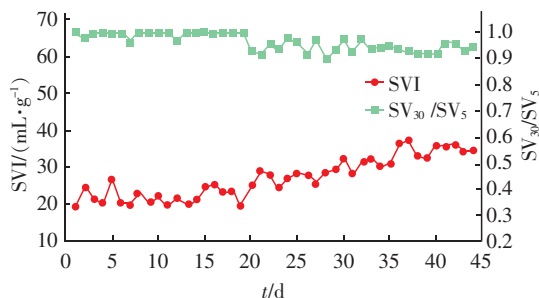


图 4 SVI 及  $SV_{30}/SV_5$  的变化

Fig. 4 Profile of SVI and  $SV_{30}/SV_5$  during operation

污泥的 SVI 在前 39 d 内整体呈缓慢上升趋势,由接种 AGS 的 20 mL/g 上升至 37 d 时的最大值

(37.11 mL/g),分析原因主要是大颗粒破碎成小颗粒及絮状污泥导致污泥蓬松所致。随着 AGS 逐渐适应实际废水水质,40 d 以后 SVI 基本稳定在 35 mL/g 左右。AGS 的  $SV_{30}/SV_5$  在前 19 d 内非常稳定,几乎趋于 1。此后  $SV_{30}/SV_5$  有所波动,但始终保持在 0.92 以上。有研究表明:成熟 AGS 的  $SV_{30}$  与  $SV_5$  的偏差小于 10%。因此,以上数据表明实际废水比例的增加虽导致 AGS 的沉降性能有所波动,但 AGS 始终保持着良好的沉降性能。

### 2.2.2 MLSS 及 MLVSS/MLSS

污泥的 MLSS 和 MLVSS/MLSS 变化见图 5。MLSS 在前 9 d 内整体呈上升趋势,并在第 9 天达到最大值为 17 197 mg/L,上升原因主要是驯化过程中的进水 COD 浓度要远高于接种前(COD 为 600 mg/L)。由于部分 AGS 破碎后产生的大量絮体被排出反应器,此后,MLSS 整体呈下降趋势,但 37 d 以后基本保持在 6 000 ~ 7 000 mg/L 之间。得益于 AGS 的良好沉降性能,该反应器中的截留生物量远高于传统活性污泥法。

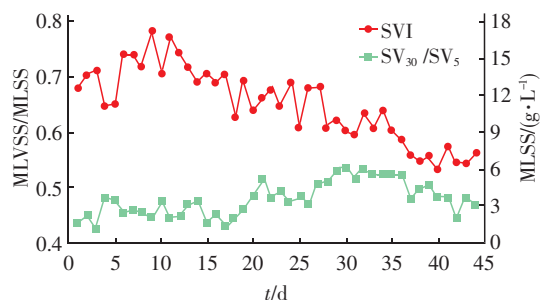


图 5 MLSS 及 MLVSS/MLSS 的变化

Fig. 5 Profile of MLSS and MLVSS/MLSS during operation

MLVSS/MLSS 在前 32 d 内整体呈上升趋势,由第 3 天的最小值 0.42 增大至 32 d 时的最大值 0.53。此后,MLVSS/MLSS 整体呈小幅下降趋势,37 d 后保持在 0.5 以下。由此可知,驯化出的 AGS 无机成分含量要明显高于传统活性污泥,推测是随着 AGS 粒径的增大,其内部积累了大量无机惰性成分所致<sup>[19]</sup>。

### 2.2.3 粒径分布和平均粒径

驯化过程中污泥的粒径分布如图 6 所示。可知 1.43 mm 以下及 2 ~ 4 mm 范围内颗粒污泥的质量比较稳定,表明这些粒径范围内的 AGS 可较好地维持其稳定性。其中,0.3 ~ 1.43 mm 区间的变化量在 4% 以内,而 2 ~ 4 mm 区间的变化量不超过 11%。

相比之下,前 28 d 内 1.43 ~ 2 mm 区间的比例呈明显下降趋势(17.41% ~ 7.04%),而大于 4 mm 的则呈明显上升趋势(35.44% ~ 53.36%),这与观察到的这段时间内大颗粒的比例明显增加相符。此后,1.43 ~ 2 mm 区间的 AGS 比例呈明显上升趋势,而大于 4 mm 的则呈明显下降趋势,这表明后期大颗粒的破碎及新颗粒的生长占主导。

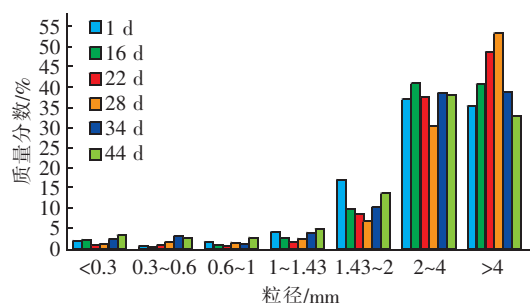


图 6 污泥粒径分布的变化

Fig. 6 Profile of particle size distribution during operation

污泥颗粒化率和平均粒径的变化如图 7 所示。平均粒径在前 28 d 内整体呈上升趋势,这主要是大于 4 mm 的 AGS 比例显著增加所致。随后,由于大颗粒的大量破碎,平均粒径逐渐减小。颗粒化率虽有所波动(96.5% ~ 99%),但始终保持在较高水平,这表明驯化过程中反应器内的 AGS 始终占绝对优势。

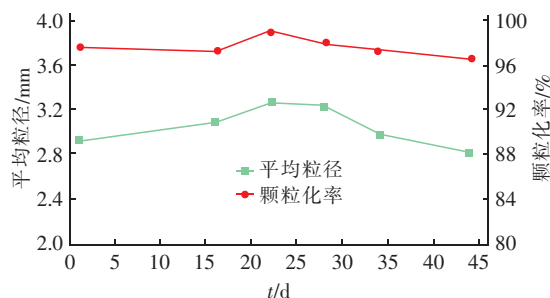


图 7 污泥平均粒径及颗粒化率的变化

Fig. 7 Profile of average particle size and granulation rate during operation

## 2.2.4 EPS 及 PN/PS

在驯化过程中 EPS 含量处于波动状态(5.92 ~ 38.83 mg/gMLVSS),基本在每次提高实际废水比例时,EPS 含量均会有一个先下降后上升的过程(见图 8)。研究表明:EPS 对 AGS 的形成及维持稳定性有重要影响<sup>[20]</sup>。当 AGS 的颗粒结构受到不利冲击时,一些颗粒会解体导致 EPS 含量的下降,但微生物逐渐适应外部环境后又会增加 EPS 的分泌量以

维持其颗粒状结构。

PN/PS 在前 13 d 内整体呈下降趋势,并在 13 d 时达到最小值为 0.64,表明这段时间内 PS 对 AGS 的稳定性维持起积极作用。此后,PN/PS 整体呈上升趋势,并在 37 d 时达到最大值为 2.08,表明在此期间 PN 对 AGS 的稳定性维持贡献更大。该试验结果与 PN 及 PS 对好氧颗粒化的影响尚存争议一致。

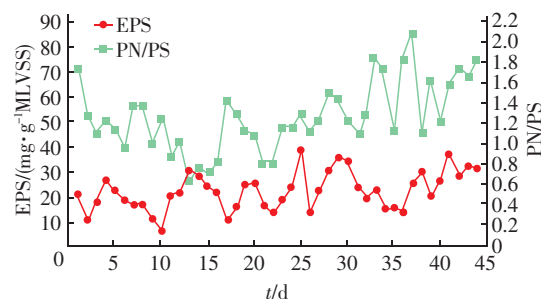


图 8 驯化过程中 EPS 和 PN/PS 的变化

Fig. 8 Profile of EPS and PN/PS during operation

## 2.2.5 污泥含水率

污泥含水率在前 32 d 内整体呈上升趋势,由约 93% 提高至 95% 左右,推测这主要与进水水质的改变及大颗粒破碎产生的絮体有关。此后,污泥含水率逐渐趋稳,基本稳定在 96% 左右。数据表明驯化出的 AGS 的含水率要明显低于普通活性污泥,这意味着实际应用中可大大减少污泥处理及处置费用。

## 2.3 反应器除污效果

### 2.3.1 对 COD 的去除效果

反应器对 COD 的去除效果如图 9 所示。伴随着每次实际废水比例的增加,出水 COD 浓度均会突然上升,表明 AGS 对水质突然的短暂不适应。随着 AGS 逐渐适应实际废水水质,出水 COD 浓度整体呈下降趋势,30 d 以后出水 COD 保持在 100 mg/L 以下,去除率保持在 90% 以上,表明驯化出的 AGS 对苯甲酸苄酯废水具有较强的去除能力。

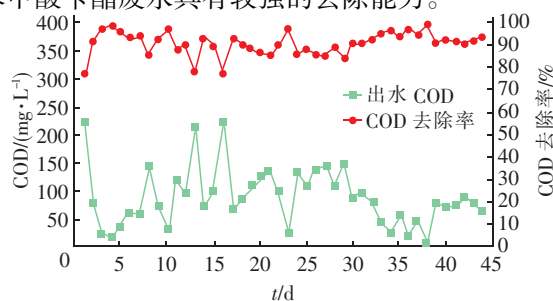


图 9 对 COD 的去除效果

Fig. 9 Profile of effluent COD and its removal rate during operation

### 2.3.2 对 TP 的去除效果

反应器对总磷的去除效果如图 10 所示。出水 TP 浓度在前 29 d 内整体呈上升趋势,并在第 29 天时达到最大值(3.68 mg/L);对应的 TP 去除率整体呈下降趋势,并在 29 d 时达到最小值(61.98%)。此后,出水 TP 浓度整体呈下降趋势,并在第 41 天时达到最小值(0.03 mg/L);而对应的 TP 去除率整体呈上升趋势,并在第 41 天时达到 99.69% 这一最大值。出水 TP 浓度的波动一是受水质变化的影响,二是与反应器的排泥量有关:驯化前期大颗粒的并未出现大面积破碎,因而排泥量较小,而后期大颗粒的破碎产生大量絮体,导致排泥量增大,进水中的 TP 一部分随生物体排出反应器造成 TP 去除率的上升。

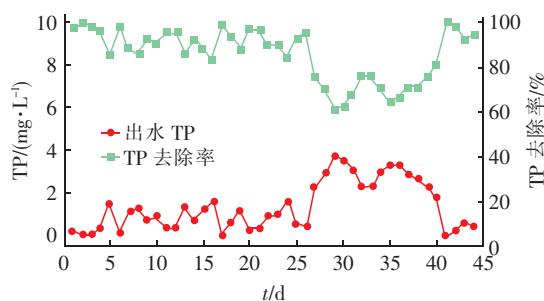


图 10 对 TP 的去除效果

Fig. 10 Profile of effluent TP concentration and its removal rate during operation

### 2.3.3 脱氮效果

反应器对 TIN 的去除效果如图 11 所示。

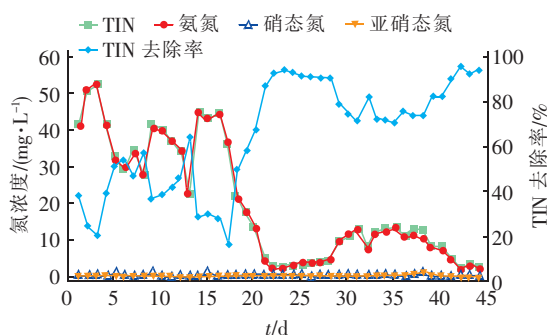


图 11 出水氮浓度及 TIN 去除率

Fig. 11 Profiles of effluent nitrogen concentration and removal rate of TIN during operation

出水 TIN 及氨氮保持了较好的同步性,虽然二者波动较大,但整体呈下降趋势,而硝态氮及亚硝态氮浓度始终保持在较低水平(一般不超过 1 mg/L),并未出现明显积累。对应的 TIN 去除率亦波动较

大:前 16 d 内 TIN 去除率剧烈波动;17 ~ 23 d 内 TIN 去除率呈明显上升趋势,22 d 时升至 90% 以上;随后的 12 d 内 TIN 去除率一度下降至 70%,36 d 以后又整体呈上升趋势,42 d 以后恢复至 90% 以上。数据表明 TIN 的去除以同化作用为主,这主要是进水中较高的 COD 浓度及逐渐升高的 C/N 值导致异养菌在生长竞争中占据优势<sup>[17]</sup>。TIN 去除率的波动由两方面原因造成:一是水质的波动对微生物活性的冲击;二是驯化过程中 AGS 始终处于颗粒化与解体的亚稳定状态,不能为微生物的生长创造一个稳定的环境。

## 3 结论

通过逐步提高模拟污水中实际废水的比例,于 44 d 后成功驯化出高适应性 AGS。驯化过程中 AGS 始终处在颗粒化与解体的动态平衡状态,虽然伴随着大颗粒的破碎,但 AGS 始终较好地维持了自身的颗粒状结构,并表现出良好的沉降性能。驯化过程中反应器对主要污染物的去除效果亦有波动,但随着 AGS 逐渐适应实际废水水质,反应器对 COD、TIN 及 TP 的去除率最终均上升至 90% 以上,表现出较强的污染物去除能力。因此,AGS 良好的沉降性能及高耐毒性能实现对苯甲酸苄酯废水的无害化处理。

## 参考文献:

- [1] Adav S S, Lee D J, Show K Y, et al. Aerobic granular sludge: recent advances[J]. Biotechnol Adv, 2008, 26(5): 411 - 423.
- [2] Show K Y, Lee D J, Tay J H. Aerobic granulation: advances and challenges[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2012, 167(6): 1622 - 1640.
- [3] 苏海佳,王陆玺,邓爽,等. 好氧颗粒污泥技术及研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(6): 1914 - 1922.
- [4] 郝晓地,孙晓明,Mark van Loosdrecht. 好氧颗粒污泥技术工程化进展一瞥[J]. 中国给水排水, 2011, 27(20): 9 - 12.
- [5] Pronk M, Kreuk M K D, Bruin B D, et al. Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment[J]. Water Res, 2015, 84: 207 - 217.
- [6] Ni B J, Xie W M, Liu S G, et al. Granulation of activated sludge in a pilot-scale sequencing batch reactor for the treatment of low-strength municipal wastewater[J]. Water Res, 2009, 43: 751 - 761.