

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.07.002

NZVI/AC基好氧颗粒污泥快速培养及污水处理效能

赫俊国, 曾忆雯, 刘新平, 江伟勋, 姚峻程
(广州大学 土木工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 针对好氧颗粒污泥(AGS)存在内部空穴化导致的结构不稳定以及生长速度慢等问题,制备活性炭负载纳米零价铁(NZVI/AC)复合材料,以NZVI/AC作为骨架强化AGS的快速形成,并通过促进微生物种间电子传递来提高AGS对城镇生活污水的处理效能。结果表明,制备的NZVI/AC兼具强吸附性和强导电性,比表面积可达到 $140.3987\text{ m}^2/\text{g}$,具有孔径分布均匀的二维介孔结构,并可使纯水电导率提高14.5倍。以NZVI/AC作为骨架可显著促进AGS的形成,培养第10天平均粒径即可达到0.384 mm,其中7.23%的AGS粒径在0.5 mm以上,并出现粒径 $>1\text{ mm}$ 的AGS;70 d后AGS培养体系达到稳定,AGS最大沉速达到73.09 m/h,较空白组提升95.32%。以NZVI/AC为骨架的AGS对城镇生活污水具有良好的处理效能,运行70 d后对COD、氨氮和总氮的去除率分别可达到96%以上、100%、70.2%。以NZVI/AC为骨架培养AGS具有颗粒形成快、结构稳定性高、对污水处理效果好等优点,具有工程化实施的潜力。

关键词: 城镇生活污水; 好氧颗粒污泥; 快速培养; 活性炭; 纳米零价铁

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)07-0008-09

Rapid Cultivation of NZVI/AC-based Aerobic Granular Sludge and Its Wastewater Treatment Performance

HE Jun-guo, ZENG Yi-wen, LIU Xin-ping, JIANG Wei-xun, YAO Jun-cheng
(School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Aiming at the problems of structural instability and slow growth rate of aerobic granular sludge (AGS) caused by internal cavitation, activated carbon loaded nanoscale zerovalent iron (NZVI/AC) composite material was prepared and used as skeletons to enhance the rapid formation of AGS, and the performance of AGS for urban sewage treatment was improved by promoting electron transfer between species. The prepared NZVI/AC had both strong adsorption ability and conductivity, and its specific surface area reached $140.3987\text{ m}^2/\text{g}$. It had a two-dimensional mesoporous structure with uniform pore size distribution, and increased the conductivity of pure water by 14.5 times. The NZVI/AC skeleton significantly accelerated the formation of AGS, and the average particle size reached 0.384 mm on the 10th day of cultivation, among which 7.23% AGS had a particle size above 0.5 mm, and AGS with particle size larger than 1 mm appeared. After 70 days, the AGS system reached a steady state, and the maximum settling velocity of AGS reached 73.09 m/h, which was increased by 95.32% compared with that of the blank group. The NZVI/AC-based AGS had a good performance for domestic sewage treatment. After 70

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51778179); 广东省重点领域研发计划项目(2019B110209002)

通信作者: 赫俊国 E-mail: junguohe@263.net

days of operation, the removal rates of COD, ammonia nitrogen and total nitrogen were more than 96%, 100% and 70.2%, respectively. NZVI/AC serving as skeletons for AGS cultivation has the advantages of short formation time, high stability and good performance for sewage treatment, and has the potential of engineering implementation.

Key words: urban sewage; aerobic granular sludge; rapid cultivation; activated carbon; nanoscale zerovalent iron

好氧颗粒污泥(AGS)是具有多种生物梯度的自固定聚集体。与传统活性污泥法相比,AGS具有污泥沉降性能好、污染物去除能力高、环境适应能力强等优点^[1];同时,其内部特殊的分层结构(好氧→缺氧→厌氧)为各功能微生物提供了理想的生存环境,使AGS具备同时碳化、硝化和反硝化的能力,大大缩短了污水的同步除碳脱氮除磷过程,应用前景广阔^[2-3]。

虽然AGS的高效性得到了广泛认可,但仍存在内部空穴易破坏而导致结构不稳定、生长速度缓慢等问题,阻碍了其实际应用。Li等^[4]研究发现 Mg^{2+} 可以加速SBR中AGS的形成过程,且颗粒粒径大、内部结构紧实;Liu等^[5]研究证实投加500 mg/L的聚合氯化铝(PAC)可明显提高AGS的沉降性、紧实性、机械强度以及EPS分泌量。还有研究显示,添加粉末活性炭有利于AGS的形成^[6],加入碳纤维(CF)可加速AGS的成熟^[7]。然而,投加金属离子、凝聚剂和骨架材料都有各自的不足,过高的金属离子浓度会对微生物产生毒性,使污泥活性降低;PAC在体系中需要持续投加才能发挥作用;CF骨架材料功能较为单一。如今,采用具有多种功能协同的复合材料强化AGS成为研究热点。

鉴于此,笔者制备了活性炭负载纳米零价铁(NZVI/AC)复合材料,采用NZVI/AC作为AGS生长的晶核骨架,分析污泥颗粒化过程中的形貌特征、粒径和沉降速度,同时研究NZVI/AC复合材料强吸附作用下的污泥快速颗粒化机制,考察导电作用对污染物的强化去除效能,以期AGS的快速形成提供新思路,为解决AGS实际应用中的瓶颈问题提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置与运行方式

实验接种污泥取自广东省某污水处理厂二沉池,稀释处理后初始污泥浓度为 $(4\ 365\pm25)$ mg/L,

结构松散、呈褐色。为了明确吸附和导电对AGS的促进作用,反应器进水采用人工模拟城镇生活污水,以乙酸钠为碳源、氯化铵为氮源、磷酸二氢钾为磷源,进水COD、氨氮和总磷浓度分别为 (496 ± 20) 、 (40.2 ± 1.3) 、 (4.8 ± 0.2) mg/L。微量元素溶液组分如下: $MnCl_2\cdot4H_2O$ 为0.12 mg/L、 $CoCl_2\cdot6H_2O$ 为0.15 mg/L、 $NiCl_2\cdot6H_2O$ 为0.06 mg/L、 $Na_2MoO_4\cdot2H_2O$ 为0.06 mg/L、 $CuSO_4\cdot5H_2O$ 为3 mg/L、 $FeSO_4\cdot7H_2O$ 为3 mg/L、 $CaCl_2$ 为3 mg/L、 $MgSO_4\cdot7H_2O$ 为5 mg/L、 $ZnSO_4\cdot7H_2O$ 为5 mg/L、EDTA为2 mg/L。进水pH维持在7.5~8.5之间,由 $NaHCO_3$ 调节。

采用有机玻璃制成的SBR反应器培养AGS,反应器内径为7.5 cm,高径比为9,有效容积为3 L,从反应器上部进水,由电磁阀控制从中部出水,体积交换率为50%。根据预实验及其他研究者培养AGS的经验^[8],确定反应器运行周期为6 h,其中进水5 min、曝气335~347 min,沉淀时间按照15 min→7 min→3 min逐步缩短、排水5 min。曝气量由转子流量计控制在2~2.6 L/min(表观气流速度为0.75~1 cm/s),反应器在室温下运行。实验设置3组反应器:SBR1为空白组;SBR2为NZVI/AC组,投加量为经预实验确定的优化值500 mg/L;SBR3为100目玻璃珠组,投加量为500 mg/L。

1.2 实验材料的制备

NZVI/AC复合材料的制备方法:将 $FeSO_4\cdot7H_2O$ 加入到100 mL乙醇水溶液中(水与乙醇的体积比为1:4),超声振荡5 min制成 $FeSO_4$ 溶液;向上述溶液中加入0.5 g聚乙二醇4000得到A溶液;称取2 g 100目活性炭倒入500 mL三口烧瓶中,先通入氮气移除空气,之后加入A溶液,并开始搅拌;在搅拌过程中,用分液漏斗逐滴加入(1滴/s)50 mL含有1.12 g KBH_4 的水溶液^[9],滴加完毕后再持续反应40 min;反应完成后,待混合物沉到瓶底,采用虹吸法去除溶液,将三口烧瓶内的复合材料分别用无氧纯水和

无水乙醇交替洗涤3次,放入真空干燥箱在70℃下烘干,冷却得到黑色粉末即为NZVI/AC复合材料,保存在预先充满氮气的棕色小瓶内备用。

1.3 检测指标与分析方法

采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)、X射线光电子能谱仪(XPS)、全自动比表面积及孔隙分析仪(BET)对NZVI/AC复合材料进行表征分析。

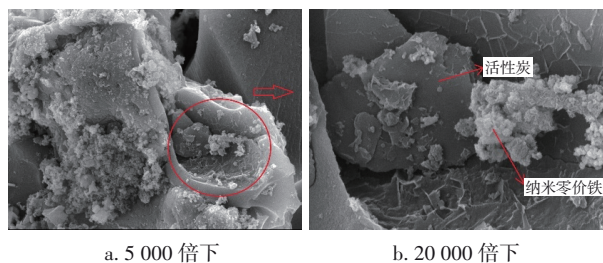
AGS形态采用BA410E型光学显微镜和SEM观察;AGS粒径采用马尔文激光粒度仪测量;COD、氨氮、亚硝态氮、硝态氮、无机磷等常规指标均参照国家标准方法进行测定;AGS沉降速度采用时间-距离法测定;AGS强度采用超声破碎-吸光光度法^[10]测定;电导率采用DDSJ-308F电导率仪测定。

2 结果与讨论

2.1 NZVI/AC复合材料的表征分析

2.1.1 形貌特征

图1为NZVI/AC复合材料的SEM照片,其中较暗的光滑块状物是活性炭,较亮的斑点是NZVI颗粒,可以看出,活性炭在搅拌过程中有破碎的情况出现,且活性炭的光滑表面不易负载NZVI颗粒。



a. 5 000 倍下

b. 20 000 倍下

图1 NZVI/AC复合材料的SEM照片

Fig.1 SEM pictures of NZVI/AC composite

图1(a)是成功负载上NZVI的活性炭区域,可以看出,NZVI部分负载在活性炭的表面,部分负载在活性炭的孔洞结构中。图1(b)是图1(a)中孔洞结构在20000倍下的放大照片,可以看出,负载在活性炭上的NZVI颗粒呈球状,分散在活性炭的表面及孔洞中,颗粒直径为20~80 nm。部分NZVI颗粒有明显的团聚现象,表明其先发生了团聚再负载在活性炭上,这种先团聚后负载的现象会使得NZVI接触位点减少,但此时NZVI主要提供导电作用,团聚并不会影响其导电功能对系统的促进作用,且采用活性炭作为载体是对NZVI的一种改性,这种改性可以在一定程度上减少NZVI的团聚,但目前仍

无文献报道可完全避免团聚现象的方法,后续会考虑在制备条件上进行优化以减少NZVI的团聚,如提高制备时的转速、减缓滴加 KBH_4 的速度等。

2.1.2 表面官能团分析

图2为NZVI/AC的FTIR光谱图。可知,NZVI/AC在472.20、580.87 cm^{-1} 处出现的峰为零价铁被氧化形成的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 上的Fe—O伸缩振动峰^[11]。1113.23 cm^{-1} 处的特征峰是C—H的伸缩振动引起的^[12]。而NZVI/AC在1574.52 cm^{-1} 处的吸收峰是活性炭表面官能团中C=C和C—O—C的特征峰,与芳香环中C=C和C—O—C的伸缩振动有关^[13]。3446.38、3734.89和3840.69 cm^{-1} 处明显的吸收峰是羟基或氢键的伸缩振动引起的。综上所述,NZVI和活性炭形成了性质稳定的NZVI/AC复合材料。

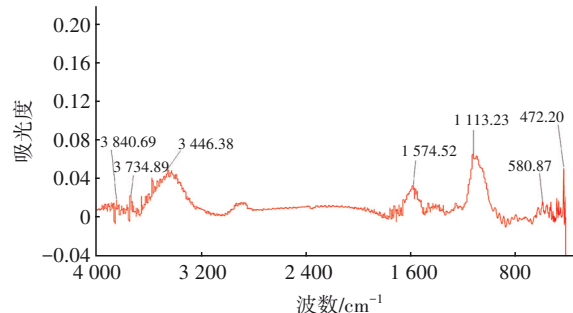


图2 NZVI/AC复合材料的FTIR谱图

Fig.2 FTIR spectra of NZVI/AC composite

2.1.3 X射线光电子能谱分析

图3(a)为NZVI/AC的XPS全谱图,在283.58、530.3、710.45 eV处的峰分别为碳、氧、铁的吸收峰,碳、氧、铁的原子百分比分别为53.14%、25.02%、4.64%。图3(b)为碳元素的分峰拟合图,碳元素的吸收峰被拟合为3个峰,在283.09 eV处的峰为铁与碳形成的吸收峰,在284.80和291.71 eV处的峰分别为碳单质吸收峰及其与氧结合生成的碳酸盐官能团的吸收峰。图3(c)为氧元素的分峰拟合图,氧元素的吸收峰被拟合为2个峰,在529.32 eV处的峰为NZVI部分氧化生成的金属氧化物的吸收峰,在530.95 eV处的峰为氧与碳相结合的碳酸盐的吸收峰^[14],与碳的吸收峰相印证。图3(d)为铁元素的拟合图,在706.7 eV附近有吸收峰,说明成功制备出了NZVI,同时结合FTIR光谱图,可印证成功制备出了NZVI/AC;图中出现的双吸收峰可能是样品暴露在空气中被氧化生成 FeO

或者 Fe_2O_3 而形成的吸收峰。

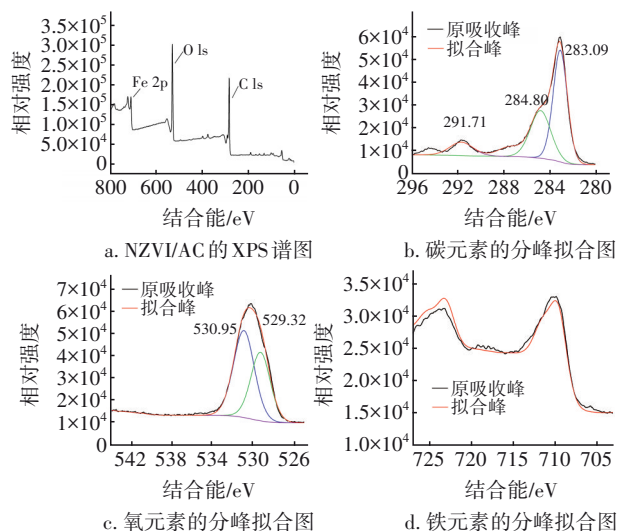


图3 NZVI/AC复合材料的XPS全谱图和分峰拟合图

Fig.3 XPS full spectrum and peak fitting diagram of NZVI/AC composite

2.1.4 比表面积及孔径

NZVI/AC的 N_2 等温吸附/脱附曲线和孔径分布见图4。

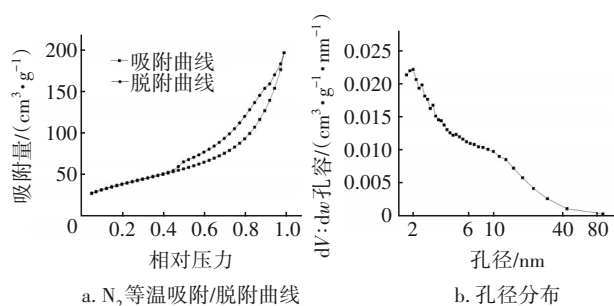


图4 NZVI/AC的 N_2 等温吸附/脱附曲线和孔径分布

Fig.4 N_2 isothermal adsorption/desorption curve and pore size distribution of NZVI/AC

由图4(a)可知,NZVI/AC的 N_2 等温吸附/脱附曲线属于IUPAC划分的第IV种类型,其具有明显的回滞环,表明NZVI/AC具有二维介孔结构。从BET的结果可知, t -plot法微孔孔容为 $-0.000\ 017\ \text{cm}^3/\text{g}$,表明该材料基本不存在微孔结构。另外,从图4(b)还可以看出,曲线只有一个极值峰,这表明颗粒的孔径分布比较均匀。NZVI/AC的BET比表面积为 $140.398\ 7\ \text{m}^2/\text{g}$,总孔容为 $0.244\ 772\ \text{cm}^3/\text{g}$,NZVI负载到活性炭后,占据了活性炭表面的吸附位点和部分孔道,其比表面积和孔容均小于未负载材料的活性炭。NZVI/AC的平均孔径为 $6.973\ 6\ \text{nm}$ 、介孔平均孔径为 $8.830\ 2\ \text{nm}$,平均孔径和介孔平均孔径几

乎相等,这表明NZVI/AC的孔洞多为介孔结构。综上所述可知,NZVI/AC复合材料具有较大的比表面积和孔容,这使得它具有较强的吸附性,可以促进污泥聚集从而加速AGS的形成。

2.1.5 电导率

在 $25\ ^\circ\text{C}$ 下,向纯水中投加不同材料,测量溶液的电导率。投加玻璃珠的溶液电导率与纯水一致,为 $2.11\ \mu\text{S}/\text{cm}$,而投加NZVI/AC复合材料的溶液电导率为 $32.7\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 。可以看出,玻璃珠的投加对电导率无影响,这是因为玻璃珠是绝缘体,并无导电能力;而投加NZVI/AC复合材料后明显改善了水溶液的电导率,这会降低物质之间的电子转移传质阻力,从而有效提升污染物的去除效率。

2.2 NZVI/AC骨架基AGS的快速培养及特性

在反应器启动时,一次性投加 $500\ \text{mg}/\text{L}$ 的NZVI/AC骨架材料,通过污泥形貌、粒径、强度、沉降速度等指标来表征NZVI/AC骨架基AGS的快速培养及特性。已有研究表明,NZVI浓度过高会对微生物产生毒害作用^[15-16],从而不利于AGS的形成,后续再次投加骨架材料也会导致体系内已经形成的粒径较大的AGS受到冲击而破碎,影响大颗粒的形成,故在本实验中不补充投加骨架材料。

2.2.1 污泥形貌变化

分别在10、30、50、70 d取污泥颗粒进行显微镜和扫描电镜观察,结果发现,在AGS培养的第10天,3组反应器中的污泥在水力剪切力作用下均出现了聚集现象,其中NZVI/AC组由于较强的吸附能力,在初期即快速吸附活性污泥形成小颗粒并使之聚集,且其粒径较空白组与玻璃珠组要大。第30天,3组反应器中的AGS数量明显增多,空白组与NZVI/AC组均有边界清晰的AGS出现,NZVI/AC组的AGS相较空白组边界更为规则光滑而且粒径为三组之中最大,玻璃珠组的AGS边界最模糊且存在大量絮状污泥,聚集现象不如其他两组,粒径也比其他两组要小[见图5(a)~(c)]。这主要是因为玻璃珠密度较大,在本实验曝气条件下扰动剧烈,对系统的冲击较大。NZVI/AC组也存在絮状污泥,但与其他两组相比数量较少,说明NZVI/AC复合材料的强吸附功能在促进颗粒污泥聚集方面持续发挥着作用。至第50天,3组反应器中的污泥基本实现完全颗粒化,且NZVI/AC组形成的AGS边界清晰光滑、呈规则的圆形或椭圆形,空白组和玻璃珠组形成的颗粒

污泥边界不规则,粒径方面NZVI/AC组依旧保持领先,这表明NZVI/AC组的颗粒污泥生长更为均匀且形态更为稳定。从第70天颗粒污泥的SEM照片[见图5(d)~(f)]中可以看出,成熟颗粒污泥表面存在许多孔隙和通道,基质和代谢产物的传输可以借此实现,3组颗粒污泥表面均以杆菌为主,而NZVI/AC组的颗粒污泥表面还存在丰度较高的球菌,表明NZVI/AC组的颗粒污泥表面存在丰富的硝化杆菌和硝化球菌,这对整个系统的硝化和反硝化过程起到重要作用;玻璃珠组的颗粒污泥表面存在大量的丝状菌,这是其硝化和反硝化效果弱于NZVI/AC组的主要原因。

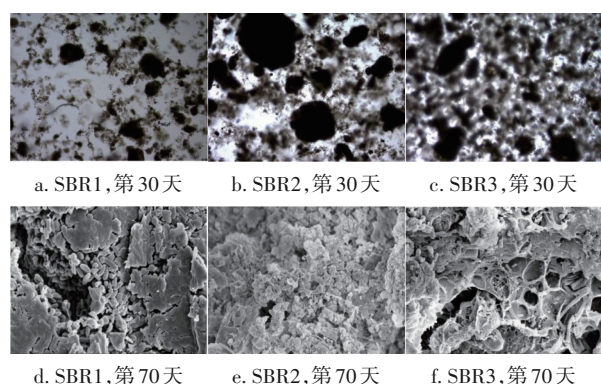


图5 颗粒污泥培养过程中的形态变化

Fig.5 Morphological change of granular sludge during cultivation

2.2.2 污泥粒径变化

颗粒污泥培养过程中的粒径变化和分布如图6所示。可以看出,3个反应器中的AGS粒径均随培养时间的延长而逐渐增大。其中,NZVI/AC组污泥颗粒在最初10 d内的粒径增长速度较其他两组明显更快,这是因为NZVI/AC复合材料具有强吸附作用,使得以NZVI/AC为骨架的颗粒污泥在较短时间内快速生长聚集,第10天时污泥颗粒平均粒径达到0.384 mm,较空白组提高了97.94%,达到稳定期颗粒平均粒径的52.24%,同时有7.23%的颗粒污泥粒径达到0.5 mm以上,且有少数(1.86%)粒径达到1 mm以上。在10~70 d,NZVI/AC组的AGS粒径增长速度下降,为前10 d的15.23%,这是因为,经过初期的快速吸附,反应器内已经形成了以NZVI/AC为晶核生长的颗粒污泥,这部分颗粒污泥粒径增长较为缓慢,而剩余的污泥也由于晶核不足而无法以晶核为中心快速生长。另外,NZVI/AC的强吸附性提高了颗粒污泥的密度,使其结构更为密实,颗粒

污泥不仅粒径大,所负载的生物量也更多。而以玻璃珠为骨架的颗粒污泥,由于玻璃珠没有吸附孔道,与NZVI/AC相比,其聚集难度较大,形成的一些粒径较大的颗粒污泥因致密性较弱,更容易被冲散而破碎,这也与显微镜观察的结果相符。

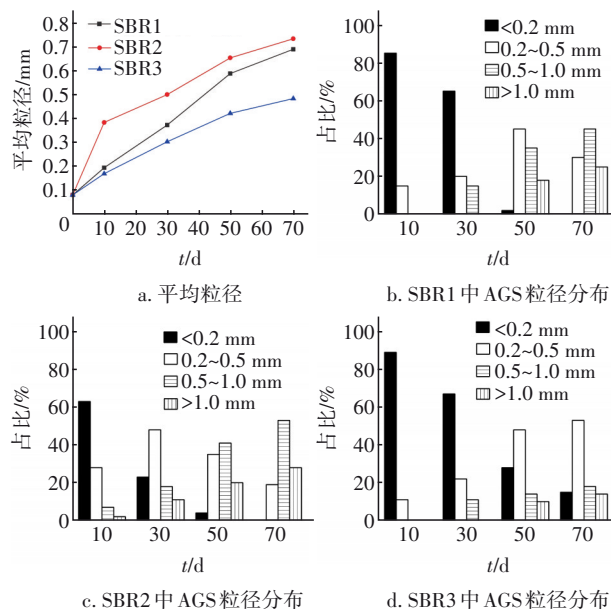


图6 AGS培养过程中的粒径变化与分布

Fig.6 Particle size change and distribution of AGS during cultivation

综上所述,可以将NZVI/AC组颗粒污泥的生长分为两个阶段:初期吸附快速增长期(0~10 d)、吸附和微生物生长协同作用的减速增长期(10~70 d)。在第1阶段,主要是NZVI/AC的强吸附性在发挥作用,使得污泥以NZVI/AC为晶核快速聚集起来;而当颗粒粒径达到一定值时,随着NZVI/AC核心与颗粒污泥表面距离的增大,吸附作用越来越微弱,因此在第2阶段,颗粒粒径在吸附和微生物生长协同作用下缓慢增大。

2.2.3 颗粒污泥的强度及沉降速度

① 颗粒污泥的强度

为了量化颗粒污泥的强度及结构稳定性,在第70天采用超声波细胞破碎仪对颗粒污泥(粒径范围为0.6~1.0 mm)进行破碎处理,超声强度为60 W,超声时间为10 min(1 s超声+1 s间隔),取样间隔为1 min,测定 OD_{600} 值,结果见图7。可以看出,3组反应器中污泥的 OD_{600} 值在超声开始时迅速升高,空白组在4 min内达到最大值,玻璃珠组在2 min内达到最大值,表明其污泥颗粒稳定性较低,结构松散且

更易破碎。而NZVI/AC组在8 min时才达到最大值,表明其污泥颗粒结构紧密,稳定性最好,强度最高。其他研究者培养的骨架基AGS的 OD_{600} 一般都在4~5 min达到最大值,相比之下本研究中的NZVI/AC复合材料存在明显优势。

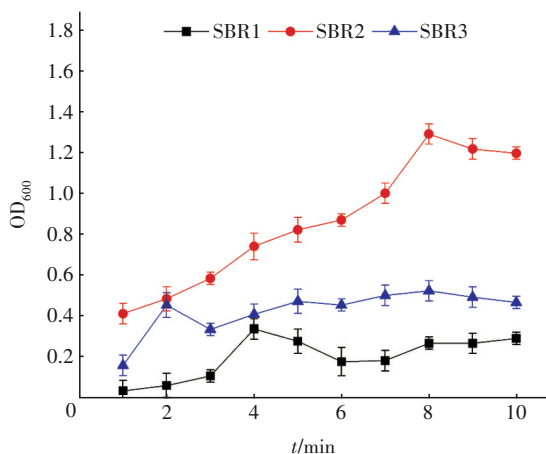


图7 不同AGS的强度测试结果对比

Fig.7 Comparison of strength test results of different AGS

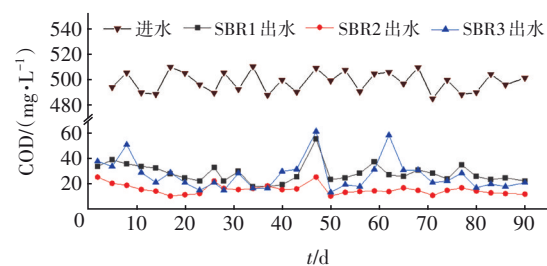
② 颗粒污泥的沉降速度

为了表征颗粒污泥的沉降性能,在第70天随机选取10颗粒径在0.6~1.0 mm的AGS,用磷酸缓冲溶液冲洗2~3次以去除絮状污泥,然后将AGS逐粒放入盛有磷酸缓冲溶液的量筒中(1 000 mL),记录颗粒由液面沉降至量筒底部的时间,利用量筒中溶液的高度计算颗粒的实际沉降速度。结果表明,NZVI/AC组颗粒污泥的平均沉降速度最快,达到了45.97 m/h,比空白组和玻璃珠组分别高了53.69%和67.16%,同时与已有的研究成果相比也有很大的优势,例如,王一波等^[6]通过活性炭粉末强化形成的1.0 mm以下的AGS平均沉降速度仅为26.5 m/h。NZVI/AC组反应器中的颗粒污泥最大沉降速度为73.09 m/h,比空白组高了95.32%。分析其原因,NZVI/AC材料的加入使得微生物菌胶团中EPS的蛋白质含量增加了35.61%,而蛋白质在污泥颗粒内部主要起填充黏连作用,且蛋白质的增加可有效降低微生物细胞表面电负性,从而促进污泥颗粒化^[17],同时使得颗粒黏连更紧密、结构更密实,故沉降性能得到大大提高。而玻璃珠的吸附作用较弱,污泥颗粒聚集较为困难,且污泥颗粒尺寸较小,故沉降速度较低。

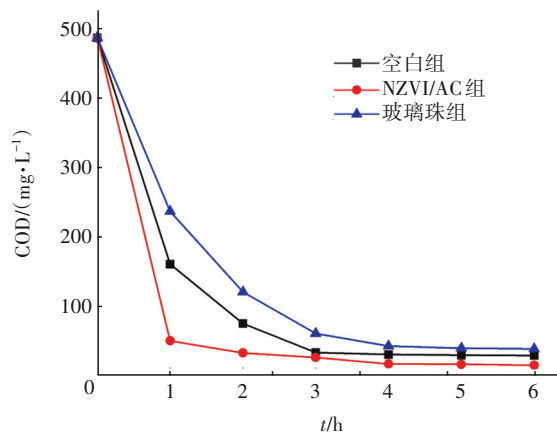
2.3 AGS对污染物的去除效能

2.3.1 COD去除效果

3组反应器对COD的去除效果如图8所示。可以看出,由于采用性能良好的接种污泥,3组反应器的出水COD浓度均能维持在较低水平。



a. 进出水COD浓度变化



b. 典型周期内COD浓度变化

图8 COD的去除效果

Fig.8 Removal effect of COD

NZVI/AC组对COD的去除率最高,并且在第11天就体现出优势,其出水COD降到15.65 mg/L,污泥浓度达到5 847 mg/L,污泥COD负荷较低,为0.331 kg/(gMLSS·d),而空白组出水COD为34.06 mg/L,污泥浓度为3 287 mg/L,污泥COD负荷为0.567 kg/(gMLSS·d)。这是因为NZVI/AC组的微生物生长代谢速率较空白组要快,生物质增加的同时进行快速颗粒化,污泥浓度升高且颗粒粒径大。在第26和46天3组反应器出水COD均出现升高的情况,但NZVI/AC材料组波动最小,这是因为在第25和45天进行了缩短沉淀时间的操作,沉降性能差的絮状污泥被淘汰,导致反应器内的生物质含量下降,而NZVI/AC组的颗粒污泥沉降性能最好,排出的生物质较少,所以出水水质波动较小。反应器运行稳定之后,NZVI/AC组的出水COD浓度稳定在17 mg/L以下,空白组的出水COD浓度在30 mg/L左右

波动,而玻璃珠组的出水水质稳定性较空白组要差,COD去除效率不稳定。另外,在第70天对典型周期内的COD浓度变化进行了分析,如图8(b)所示,NZVI/AC组的COD浓度在1 h内就降至较低水平,之后变化较小,而空白组与玻璃珠组的COD降解速率均比NZVI/AC组要慢,分别在第3、4小时才降至较低水平。综上,添加NZVI/AC材料不但稳定提高了AGS的COD去除效率,而且实现了周期内有机物的快速削减。

2.3.2 氨氮去除效果

在运行初期,3组反应器的出水氨氮浓度便迅速降至较低水平,之后偶有波动,但均保持在3 mg/L以下,可稳定达到一级A排放标准。接种污泥对新环境的适应非常快,没有明显的适应期,也没有因为排泥导致氨氮去除率下降,这可能是因为:首先,接种污泥取自污水处理厂曝气池内的活性污泥,而厂区出水水质一直较好,曝气池内的活性污泥对 NH_4^+-N 的去除能力较高;其次,反应器长时间处于曝气阶段,溶解氧充足,使得氨氧化菌(AOB)的生长代谢能力都维持在较高水平,能够充分利用底物 NH_4^+-N 进行生物合成;最后,反应器温度处于25℃左右,且温度比较恒定,此时AOB和亚硝酸盐氧化菌(NO_B)的最大比增长速率 μ_{\max} 较高,并且对底物 NH_4^+-N 的半速率常数 K_s 较低^[18],能够充分发挥其自身对底物的利用率。另外,在第70天对典型周期内的氨氮浓度变化进行了分析,如图9所示。

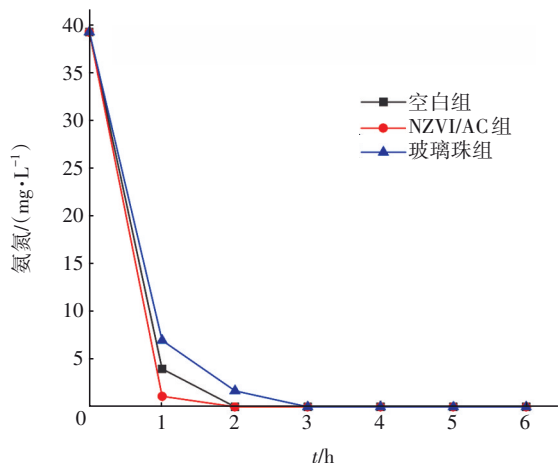


图9 典型周期内氨氮浓度的变化

Fig.9 Change of ammonia nitrogen concentration in typical cycle

NZVI/AC组的氨氮在1 h内便降至较低水平,2 h内被完全去除,空白组虽然也在2 h内实现了完全去除,但是在第1小时后的氨氮浓度高于NZVI/AC组,而玻璃珠组直到第3小时才实现完全去除。由此可知,添加NZVI/AC后可以加快系统的硝化速率,促进微生物快速生长的同时也提高了脱氮效率。

2.3.3 总氮去除效果

各组反应器对总氮的去除效果如图10所示。3组反应器的出水总氮浓度变化趋势大致相同,均是先下降后上升再下降。NZVI/AC组出水总氮浓度在30 d左右达到最高,而空白组与玻璃珠组在34 d左右达到最高,之后出水总氮浓度均缓慢下降,运行90 d后,空白组降至17.62 mg/L,而NZVI/AC组和玻璃珠组分别降至12.12和20.89 mg/L。

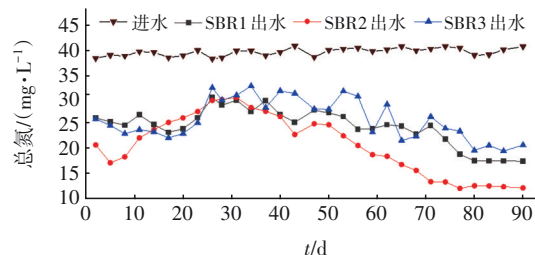


图10 总氮的去除效果

Fig.10 Removal effect of TN

NZVI/AC组出水总氮在前5 d有明显下降趋势,这主要是因为NZVI具有强还原性,可以作为电子供体为 NO_3^--N 和 NO_2^--N 还原成 N_2 提供电子,而在这之后NZVI/AC复合材料被聚集在表面的污泥所包裹,不能再作为自养反硝化的电子供体。在后续运行期间,NZVI/AC组的脱氮性能逐步提高,一是因为NZVI/AC的吸附和污泥微生物氧化分解的协同作用,NZVI/AC的大量介孔吸附了污水中的污染物,为微生物的生长繁殖提供了高浓度的营养源,而微生物代谢过程中产生的酶和辅酶又被吸附和富集在NZVI/AC的孔隙中,这样就会促进附着在NZVI/AC上的微生物和污染物充分接触,从而有利于污染物的降解;二是因为以NZVI/AC为“晶核”形成的AGS粒径逐渐增大,独特的立体空间结构形成了好氧-缺氧-厌氧的微观区域环境,有利于实现同步硝化反硝化;再者,NZVI/AC组的COD、总氮去除率均高于空白组与玻璃珠组,说明NZVI/AC的吸附与导电协同特性发挥了重要作用,NZVI/AC既提高了溶

液的电导率,减小了传质阻力,又有合适的磁学效应可以加快活性污泥的硝化速率,改变了反应器内关键脱氮除磷菌群的结构,并有利于改善颗粒污泥处理系统的稳定性^[19]。同时结合2.2节分析可知,NZVI/AC组和空白组的污泥颗粒平均粒径和粒径分布虽然差异不大,但是NZVI/AC组的AGS结构更为密实、沉降速度及强度更大,这表明NZVI/AC组的AGS微生物量更多,同时由于结合更为紧密,导致氧传质深度不如空白组,这会使厌氧层厚度较空白组要大,有利于反硝化过程,从而使得总氮去除率较空白组有明显提高。后续还会采用AO模式进行研究,以期进一步降低总氮,实现总氮的极限削减。

2.3.4 总磷去除效果

各组反应器对TP的去除效果如图11所示。可以看出,3组反应器的出水TP变化规律基本一致,出水TP浓度呈现先升高后缓慢降低的趋势。运行初期出水TP浓度较低,而后开始迅速上升,在改变沉淀时间前均有所下降,而后又上升,在45 d后开始缓慢下降,最后稳定在2.2 mg/L左右。分析原因,接种污泥的除磷效果较好,所以初始出水TP浓度较低,而后由于絮状污泥的沉降性能较差,聚磷菌随污泥大量流失而导致出水TP浓度上升;聚磷菌适应新环境后出水TP浓度又有下降的趋势,最后趋于稳定。由于反应器没有厌氧过程,磷负荷较大,同时没有周期性的释磷吸磷,从而影响磷的去除效果;其次反应器中存在丝状菌与聚磷菌竞争碳源,导致聚磷菌无法获得充分的碳源合成聚羟基丁酸酯(PHB)等能源物质。

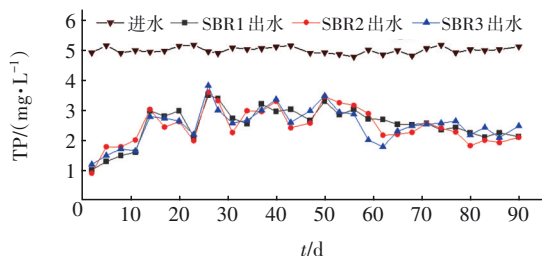


图11 总磷的去除效果

Fig.11 Removal effect of TP

3 结论

① 通过液相还原-混合浸润法成功制备出了具有吸附和导电协同作用的NZVI/AC复合材料,其比表面积达到140.3987 m²/g,具有孔径分布均匀的二维介孔结构,为促进污泥颗粒聚集提供了晶核和

吸附位点;向纯水中投加500 mg/L NZVI/AC复合材料后,纯水电导率从2.11 μS/cm增至32.7 μS/cm,导电性能提高了14.5倍,明显改善了溶液的电导率,为加快污染物去除的电子传递效率提供了条件。

② NZVI/AC复合材料的吸附作用实现了AGS的快速形成,在前10 d的快速吸附增长期,AGS平均粒径即达到了0.384 mm,较空白组提升了97.94%;而且最终形成的AGS结构密实、稳定,超声破碎处理8 min后OD₆₀₀值才达到最大值,而空白组4 min时就达到了最大值,另外其最大沉降速度可达73.09 m/h,比空白组高95.32%。

③ NZVI/AC复合材料的导电特性对颗粒污泥的除污效果有显著促进作用。NZVI/AC的吸附作用加速了颗粒污泥的形成,并因其缺氧和好氧分层结构为反硝化提供了条件,同时NZVI/AC的导电特性加强了系统的电子传递能力,吸附和导电协同作用加速了同步硝化反硝化进程。NZVI/AC基AGS系统对城镇生活污水中COD的去除率在96.4%~97.8%之间,氨氮去除率可达到100%,未设置缺氧段即可使总氮去除率达到70.2%,出水水质优于国家一级A标准。

参考文献:

- [1] DE BRUIN L M M, DE KREUK M K, VAN DER ROEST H F R, *et al.* Aerobic granular sludge technology: an alternative to activated sludge? [J]. *Water Science & Technology*, 2004, 49(11/12):1-7.
- [2] ZHANG C Y, ZHANG H M, YANG F L. Diameter control and stability maintenance of aerobic granular sludge in an A/O/A SBR[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 149: 362-369.
- [3] VALDEL RÍO A, FIGUEROA M, MOSQUERA-CORRAL A, *et al.* Stability of aerobic granular biomass treating the effluent from a seafood industry [J]. *International Journal of Environmental Research*, 2013, 7 (2) : 265-276.
- [4] LI X M, LIU Q Q, YANG Q, *et al.* Enhanced aerobic sludge granulation in sequencing batch reactor by Mg²⁺ augmentation [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100 (1):64-67.
- [5] LIU Z, LIU Y J, ZHANG A N, *et al.* Study on the process of aerobic granule sludge rapid formation by

- using the poly aluminum chloride (PAC) [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 250: 319-325.
- [6] 王一波, 蔡昌凤, 黄礼超. 活性炭粉末对好氧颗粒污泥形成及性能的影响研究[J]. 安徽工程大学学报, 2012, 27(2): 23-26.
- WANG Yibo, CAI Changfeng, HUANG Lichao. The research of activated carbon powder on aerobic particle sludge's formation and performance [J]. Journal of Anhui Polytechnic University, 2012, 27(2): 23-26 (in Chinese).
- [7] XU J, PANG H L, HE J G, *et al.* Enhanced aerobic sludge granulation by applying carbon fibers as nucleating skeletons [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373: 946-954.
- [8] 杨其学, 石先阳. Fe^{3+} 对好氧颗粒污泥形成的影响及硝化特性研究[J]. 水处理技术, 2021, 47(7): 74-79.
- YANG Qixue, SHI Xianyang. Effect of Fe^{3+} on the formation of aerobic granular sludge and its nitrification characteristics [J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(7): 74-79 (in Chinese).
- [9] GHAUCH A, TUQAN A, ASSI H A. Antibiotic removal from water: elimination of amoxicillin and ampicillin by microscale and nanoscale iron particles [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(5): 1626-1635.
- [10] 徐杰. 低表观气速下好氧颗粒污泥的骨架强化及其特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
- XU Jie. Study on Skeleton Strengthening and Characteristics of Aerobic Granular Sludge under Low Superficial Gas Velocity [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020 (in Chinese).
- [11] PUZYIY A M, PODDUBNAYA O I, MARTÍNEZ-ALONSO A, *et al.* Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin [J]. Carbon, 2005, 43(14): 2857-2868.
- [12] SINGH P, RAIZADA P, KUMARIS, *et al.* Solar-Fenton removal of malachite green with novel Fe^0 -activated carbon nanocomposite [J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 476: 9-18.
- [13] HU S, YAO H, WANG K, *et al.* Intensify removal of nitrobenzene from aqueous solution using nano zero valent iron/granular activated carbon composite as Fenton-like catalyst [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2015, 226(5): 1-13.
- [14] LI X Q, ELLIOTT D W, ZHANG W X. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects [J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2006, 31(4): 111-122.
- [15] LI Z Q, GREDEN K, ALVAREZ P J J, *et al.* Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to *E. coli* [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44(9): 3462-3467.
- [16] CHAITHAWIWAT K, VANGNAI A, MCEVOY J M, *et al.* Impact of nanoscale zero valent iron on bacteria is growth phase dependent [J]. Chemosphere, 2016, 144: 352-359.
- [17] ADAV S S, LEE D J, TAY J H. Extracellular polymeric substances and structural stability of aerobic granule [J]. Water Research, 2008, 42(6/7): 1644-1650.
- [18] 王志平. 好氧颗粒污泥脱氮特性及其过程研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- WANG Zhiping. Nitrogen Removal Properties and Process of Aerobic Granular Sludge [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006 (in Chinese).
- [19] LI B, HUANG W L, ZHANG C, *et al.* Effect of TiO_2 nanoparticles on aerobic granulation of algal-bacterial symbiosis system and nutrients removal from synthetic wastewater [J]. Bioresource Technology, 2015, 187: 214-220.
-
- 作者简介: 赫俊国(1970—), 男, 黑龙江海伦人, 博士, 教授, 主要研究方向为饮用水水质安全保障与应急、污水处理及资源化、污泥减量化及资源化。
- E-mail: junguohe@263.net
- 收稿日期: 2022-06-13
- 修回日期: 2022-08-19

(编辑: 刘贵春)