

李志华, 刘娜, 王晓昌, 等. 2008. 采用热重方法分析不同含盐条件下的好氧颗粒特性 [J]. 环境科学学报, 28 (7): 1284 - 1287

Li Z H, Liu N, Wang X C, *et al* 2008. Evaluation of aerobic granules formed under different sodium chloride concentrations using thermogravimetric analysis [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28 (7): 1284 - 1287

采用热重方法分析不同含盐条件下的好氧颗粒特性

李志华*, 刘娜, 王晓昌, 王耀东, 王立冬, 闫静

西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 西安 710055

收稿日期: 2007-07-23 修回日期: 2007-10-25 录用日期: 2008-05-21

摘要: 采用热重分析方法对不同含盐条件下形成的好氧颗粒污泥进行分析. 结果表明, 含盐量为 1% (质量分数) (反应器 R1)、2.5% (R2)、5% (R3) 条件下所形成的颗粒污泥, 在 105 °C 之前损失的结合水的质量分数分别为 4.48%、3.72%、3.25%. 这表明, 含盐量的提高降低了颗粒污泥中强物理结合的水分含量. 3 个反应器的 VSS 与灰分质量之比分别为 2.71、1.15、1.05, 表明随着含盐量的增加, 微生物的活性下降. 3 个反应器吸收峰峰值温度 R1 > R2 > R3, 表明 R1 中的物质最为复杂, 同时 DTA 曲线的复杂程度显示 R1 的颗粒污泥物质最丰富; 由此推断, 随着含盐量的增加, 微生物代谢产物复杂程度减小. 因此, 热重分析法能够很好的描述好氧颗粒污泥的结合水、生物活性、微生物代谢产物、密实度等特性, 是一种很有潜力的分析方法.

关键词: 氧颗粒污泥; 含盐量; 微生物活性; 孔隙率; 热重分析

文章编号: 0253-2468 (2008) 07-1284-04

中图分类号: X703

文献标识码: A

Evaluation of aerobic granules formed under different sodium chloride concentrations using thermogravimetric analysis

LI Zhihua*, LIU Na, WANG Xiaochang, WANG Yaodong, WANG Lidong, YAN Jing

School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, Xi'an 710055

Received 23 July 2007;

received in revised form 25 October 2007;

accepted 21 May 2008

Abstract: Thermogravimetric analysis was employed for the evaluation of aerobic granules that developed under sodium chloride concentrations of 1% (reactor R1), 2.5% (reactor R2) and 5% (reactor R3). High sodium chloride concentrations resulted in a low amount of strongly physically bound water in terms of the weight loss before 105 °C. The ratios of Volatile Suspended Solids (VSS) to ash solids were 2.71, 1.15 and 1.05 in R1, R2 and R3, respectively, indicating that the activity of biomass decreased with the increase of salinity. The endothermic peaks shifted to low temperatures with the increase of salinity, and the DTA (differential, thermal analysis) curve for the R1 granules was the most complex, with several peaks suggesting a rich array of metabolites are formed in the low salinity conditions. This study shows that thermogravimetric analysis could effectively describe the bound water, bioactivity, metabolites and compactness of granules.

Keywords: aerobic granule; salinity; bioactivity; porosity; thermogravimetric analysis

1 引言 (Introduction)

好氧颗粒污泥由于具有良好的沉淀性能和由外到里的层次结构, 在实验室规模已被证实对于处理市政废水、食品工业废水、含酚工业废水等具有明显的优势 (卢然超等 2001; 刘和等 2006). 但

是, 采用好氧颗粒污泥处理含盐工业废水尚未有报道. 高含盐废水广泛存在于化学加工业、石油和天然气的回收过程、填埋场的渗滤液以及肉类、海产品和皮革加工业等 (Lefebvre *et al*, 2006). 目前采用生物处理技术处理高含盐废水普遍存在运行不稳定的问题, 因此, 有必要探索此类废水新的处理工艺. 本研究拟在高含盐条件下培养好氧颗粒污

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No. 50621140001, 50708089); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (No. 2006AA06Z328)

Supported by the the National Natural Science Foundation of China (No. 50621140001, 50708089) and the High-tech R&D Program of China (No. 2006AA06Z328)

作者简介: 李志华 (1976—), 男, E-mail: lizhihua@gmail.com; * 通讯作者 (责任作者)

Biography: LI Zhihua (1976—), male, E-mail: lizhihua@gmail.com; * Corresponding author

泥,并采用热重分析方法对好氧颗粒污泥在不同含盐条件下的特性进行研究,旨在探明好氧颗粒污泥处理高含盐有机废水的颗粒特性及其评价方法.

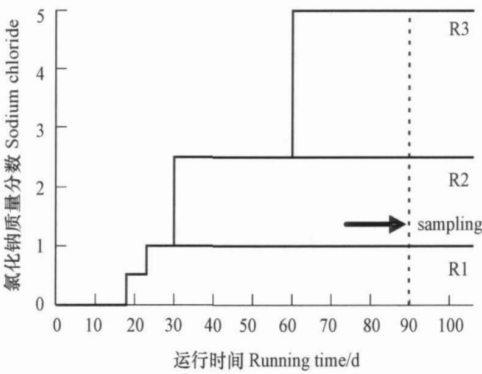


图 1 各反应器含盐量变化情况
Fig 1 Sodium chloride concentrations in the three reactors

2 实验装置与方法 (Materials and methods)

2.1 实验装置

采用乙酸钠和葡萄糖的混合溶液作为有机底物,其化学需氧量 (COD)为 $400\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其成分为 CH_3COONa $258.3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,葡萄糖 $189.00\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NH_4Cl $189\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, KH_2PO_4 $28.56\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, NaOH $8.8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $88.56\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.实验采用的 3个 SBR反应器 R1、R2、R3为有机玻璃圆柱,内径 50mm,高 1.5m,分为 3段组装而成,每段高 0.5m,有效容积 2L.反应器底部设 1#玻璃砂芯微孔曝气,由空气泵经气体流量计供气;顶部设有进水管,由进水泵进水,每周期进水 1L,排水 1L.反应器运行周期分为进水、曝气、沉淀、排水 4个阶段,其运行由时间继电器控制.实验在 $(25\pm 1)^\circ\text{C}$ 下运行.反应运行周期为 3h,具体如表 1所示.

表 1 反应运行周期

Table 1 Periods of sequencing operation min			
进水阶段	曝气阶段	沉淀阶段	排水阶段
2	167	5	6

根据含盐量的不同,实验可分为 4个阶段 (图 1): 0 ~ 18d, R1、R2、R3 含盐量为 0; 18 ~ 22d, R1、R2、R3 含盐量为 0.5%; 22 ~ 30d, R1、R2、R3 含盐量为 1%; 30 ~ 60d, R1 含盐量为 1%, R2、R3 含盐量为 2.5%; 60 ~ 105d, R1 含盐量为 1%, R2 含盐量为 2.5%, R3 含盐量为 5%.

2.2 实验样品

热分析实验使用 3个反应器第 90d形成的好氧

颗粒污泥,为避免絮体污泥对颗粒污泥的影响,样品经过 60目筛分以去除絮体污泥.所选取的颗粒污泥放入恒温箱内在 80 条件下干燥 8h,以去除自由水.

2.3 热重分析

实验采用 WCT-2A 型高温 DTA-TG-DTG 微机差热天平.热重分析测试条件:实验测温范围为 25 到 800 ,温度升到 105 时,控温 10min,继续升温到 550 ,控温 30min,温度达到 800 时反应结束;升温速率均为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.实验在空气 (氧化)气氛中进行. TG记录的是样品质量随温度的变化情况, DTA 记录的是样品吸收或者释放热量的情况.

2.4 孔隙率计算

颗粒污泥的沉淀速度采用自由沉淀法,颗粒污泥密度采用蔗糖梯度溶液法进行.根据所测得的颗粒沉速与相应颗粒密度以及颗粒尺寸,按照下式计算孔隙率:

$$v = \frac{\sqrt{gd(1-\epsilon)(\rho_p - \rho_w)}}{\sqrt{3\Omega C_D \rho_w}} \tag{1}$$

式中, ϵ 为孔隙率; Ω 流体通过絮体的影响因子 (不可透过 $\Omega = 1$;可透过 $\Omega < 1$),在本研究中假定为 1; C_D :阻力系数,根据文献计算 (Majumder *et al* , 2004).

3 实验结果 (Results)

对 3个反应器 R1、R2、R3内的颗粒污泥进行差热分析比较,其热重特性如图 2所示,对不同温度范围的失重进行计算,得到的结果如表 2所示,根据 DTA 曲线得到最大吸收峰峰值温度如表 3所示.在本计算中, 105 ~ 550 范围内的失重被认为是挥发性固体 (VSS), 550 之后剩余质量被认为是灰分.

表 2 R1、R2、R3中颗粒污泥在不同温度范围的失重

Table 2 Weight loss of granules in R1, R2 and R3 with temperature ranges				
反应器编号	105 结合水质量损失	VSS 质量分数	灰分质量分数	VSS/灰分质量分数
R1	4.48%	69.77%	25.75%	2.71
R2	3.72%	51.49%	41.52%	1.15
R3	3.25%	49.62%	47.13%	1.05

表 3 R1、R2、R3中颗粒污泥的最大吸收峰峰值温度

Table 3 Main endothermic peaks of granules in R1, R2 and R3		
R1	R2	R3
433	428	382

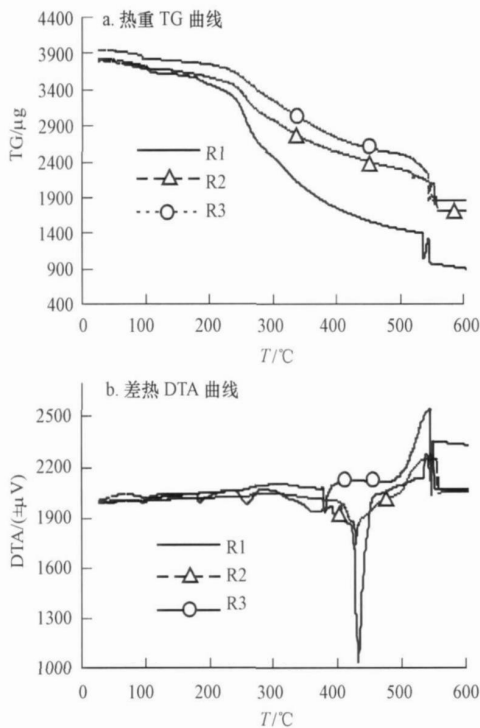


图 2 R1、R2、R3热重分析 TG-DTA 曲线

Fig 2 Thermogravimetric characteristics of granules in R1, R2 and R3

4 讨论 (Discussion)

4.1 无机盐对微生物体内结合水含量的影响

好氧颗粒污泥结合的水分为 4 种:一是自由水,它含于微生物体细胞间,与细胞结合不紧密,是容易挥发的水,它的挥发温度在 20 ~ 40 ;二是通过强物理吸附作用结合的水,它的挥发温度在 40 ~ 110 ;三是通过化学吸附作用结合的水,它的挥发温度在 200 ~ 400 ;四是通过化学键结合的束缚水,它的挥发温度在 600 ~ 800 (Vaxelaire *et al* , 2004). 本研究中,所使用的颗粒样品经过 80 烘干,可认为颗粒污泥中的自由水已经全部去除,因此,热重数据中 105 之前的失重可以认为是强物理结合的水.如表 2 所示,105 之前来自 R1、R2 和 R3 的颗粒污泥的失重分别为 4.48%、3.72%、3.25%,即 R1 > R2 > R3.由此可以得出,强吸物理结合水随含盐量增加而减少.造成这种现象的原因在于污水的浮力随含盐量的增加而提高,因此,在相同沉淀时间的情况下,对好氧颗粒污泥的选择作用实际上随着含盐量的提高而加强.换言之,高含盐量的体系可以在系统中保留更为密实的颗粒污泥.

4.2 无机盐对颗粒稳定性的影响

颗粒污泥燃烧后剩余的灰分主要是无机成分.从表 2 可以看出,在 3 个反应器中颗粒污泥灰分分别占总质量的 25.75%、41.52%、47.13%,即 R1 < R2 < R3;VSS 与灰分质量之比分别为 2.71、1.15、1.05,即 R1 > R2 > R3. VSS 所占比例可以用来描述颗粒污泥中微生物量的大小,其比例越高表明颗粒污泥微生物活性越好.由此可以看出,微生物的活性 R1 > R2 > R3,即随含盐量增加,生物活性有一定程度的下降.有研究结果表明,适当程度地降低微生物生长速率有利于好氧颗粒污泥稳定 (de Kruuk *et al* , 2004);同时也有研究者发现,在颗粒化过程中,污泥的灰分所占比例呈下降趋势 (Li *et al* , 2006),因此,高含盐量可能是提高好氧颗粒污泥稳定性操作的一条途径.

孔隙率计算结果表明,R1、R2 和 R3 中的颗粒污泥的孔隙率分布也分别为 90%、89%、82%,即在高含盐条件下形成的颗粒污泥更为密实,这与 4.1 节中结合水实验结果得出的推断是一致的.但是,需要指出的是,颗粒污泥在含盐量为 5% 的情况下,稳定持续一个多月后 (第 105d),出现了大量密实的以真菌为优势菌群的好氧颗粒污泥,即优势菌群发生了迁移;而含盐量为 1% 和 2.5% 的反应器并未观察到这种现象.推测这种迁移可能与真菌在高含盐条件下更容易获取和利用基质有关系.

4.3 无机盐对颗粒污泥组分的影响

吸收峰的出现是物质的结构发生变化或分解的结果.从表 3 可以看出,3 个反应器的吸收峰峰值温度 R1 > R2 > R3.这表明,R1 反应器中有相对较难分解的物质存在.同时差热 DTA 曲线也显示,R1 中的颗粒污泥在多处出现吸收峰,表明其组成较为丰富,而 R3 相对贫乏.换言之,随着含盐量的增加,微生物代谢产物的复杂程度减少.代谢产物复杂程度的减少是颗粒污泥在高含盐条件下长期选择的结果,即一些不适应含盐环境的微生物无法生存或其代谢活动受到抑制.

5 结论 (Conclusions)

1) 热重实验结果表明,含盐量对好氧颗粒污泥的通过物理吸附作用结合水的含量有很大的影响,其含量随含盐量增加而减少.

2) 3 个反应器的 VSS/灰分质量分数比值按大小顺序排列为:R1 > R2 > R3.由此可知,含盐量的

增加降低了微生物活性.同时热重分析结果显示,吸收峰峰值温度 $R1 \text{ ④ } R2 \text{ ④ } R3$,而且 $R1$ 的 DTA 曲线最为复杂,表明不同含盐量条件下形成的好氧颗粒污泥,随反应器含盐量的增加,颗粒污泥的组分复杂程度减小.

3) 本研究结果表明,热重分析法能够很好地描述好氧颗粒污泥的结合水、密实度、生物活性、微生物代谢产物等特性,是一种很有潜力的分析方法.

责任作者简介:李志华 (1976—),男,工学博士,副教授,主要从事环境微生物水处理技术研究. E-mail: lizhihua@gmail.com.

References:

- de Kreuk M K, Van Loosdrecht M C M. 2004. Selection of slow growing organisms as a means for improving aerobic granular sludge stability [J]. *Water Science and Technology*, 49 (11-12): 9—17
- Lefebvre O, Moletta R. 2006. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review [J]. *Water Res*, 40: 3671—3682
- Li Z H, Kuba T, Kusuda T. 2006. Selective force and mature phase affect the stability of aerobic granule: An experimental study by applying different removal methods of sludge [J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 39 (5): 976—981
- Liu H, Li G W, Yun J, *et al* 2006. The response of bacterial community within aerobic granular sludge and activated sludge to pentachlorophenol contamination [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 26 (9): 1445—1450 (in Chinese)
- Lu R C, Zhang X, Zhang Y, *et al* 2001. Effect of the sludge granulation on nitrogen and phosphorus removal in SBR process [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 21 (5): 577—581 (in Chinese)
- Majumder A K, Bamwal J P. 2004. A computational method to predict particles free terminal settling velocity [J]. *IE (I) Journal MN*, 85: 17—19
- Vaxelaire J, Cezac P. 2004. Moisture distribution in activated sludge: review [J]. *Water Res*, 38: 2215—2230

中文参考文献:

- 卢然超, 张晓健, 张悦, 等. 2001. SBR 工艺污泥颗粒化对生物脱氮除磷特性的研究 [J]. *环境科学学报*, 21 (5): 577—581
- 刘和, 李光伟, 云娇, 等. 2006. 好氧颗粒污泥和活性污泥细菌种群结构对五氯酚污染的响应研究 [J]. *环境科学学报*, 26 (9): 1445—1450