

Zn²⁺对 SBR 污水处理系统中污泥活性的影响

印华斌¹, 李晓晨², 赵丽¹

1. 河海大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210098; 2. 山东农业大学水利土木工程学院, 山东 泰安 271018

摘要: 针对不同质量浓度重金属对污泥活性的影响问题, 采用模拟 SBR 反应器研究了不同质量浓度的 Zn²⁺对活性污泥污水处理系统的影响。结果表明, Zn²⁺对 SBR 污水处理系统处理效果的抑制作用随着质量浓度的增加而增强。Zn²⁺投加的质量浓度为 20 mg·L⁻¹时, Zn²⁺对有机物和氨氮的去除没有明显的影响; 当 Zn²⁺质量浓度为 40 mg·L⁻¹时, Zn²⁺对活性污泥的抑制作用在实验前期表现明显, 后期不显著; 当 Zn²⁺质量浓度为 80 mg·L⁻¹时, 对系统中污泥的活性抑制明显, 对 COD_{Cr} 和 NH₄⁺-N 去除率的抑制率分别达到 27.8%和 49.4%。此外, 研究结果也表明, 活性污泥对 Zn²⁺冲击作用具有一定的自适应能力, 且在低于 40 mg·L⁻¹时硝化菌的适应调整能力较降解 COD 好氧菌群强。

关键词: Zn²⁺; SBR; COD_{Cr}; NH₄⁺-N; 影响

中图分类号: X142

文献标识码: A

文章编号: 1674-5906 (2009) 02-0480-04

金属锌被广泛用于电镀、医药、橡胶、油漆、涂料、机械制造等工业, 同时也是多种合金的主要元素之一^[1-2]。广泛的使用必然导致相当数量的 Zn²⁺进入到工业废水或者城市污水中, 为污水处理带来负担。锌是微生物新陈代谢必需的微量元素之一, 是各种金属蛋白酶、Cu(Zn) - 超氧化物歧化酶、碳酸酐酶、醇脱氢酶等的辅助因子。微量锌离子的存在对多种酶的活性起促进作用, 能够促进活性污泥中微生物的生长代谢; 但是, 过量锌离子的存在则可能抑制活性污泥微生物酶的活性, 甚至引起微生物的死亡, 进而影响污水处理系统的正常运行。Lamb and Tollerfson^[3]、Wong and Chang^[4]、Dilek and Gokcay^[5]、陈国炜^[6]等研究发现 Zn²⁺质量浓度只有高于 10 mg·L⁻¹时才会对活性污泥中的微生物产生抑制作用; 陈纯等^[7]研究发现 Zn²⁺质量浓度为 7.5 mg·L⁻¹时 Zn²⁺将会使活性污泥对 COD 的去除率降低 5%~10%; 而谢冰等^[8]研究发现 Zn²⁺质量浓度高达 60 mg·L⁻¹时, Zn²⁺才会对污泥活性显示出显著的抑制作用; 叶焯和傅启瑞^[9]研究发现 Zn²⁺对活性污泥的抑制常数约为 80 mg·L⁻¹。由此可见, 虽然关于 Zn²⁺对污泥活性的影响方面的研究有很多, 但由于实验条件、方法等的差异, 各研究得出的结论并不一致; 目前已有的研究多数基于批量试验或短期试验得出的结果, Zn²⁺对污水生物处理的长期影响尚有待进一步研究。因此, 为了进一步认识 Zn²⁺对活性污泥的影响, 本文采用 SBR 活性污泥系统研究了不同质量浓度 Zn²⁺连续冲击对活性污泥系统运行的影响。

1 材料与方法

基金项目: 中国博士后科学基金 (20080431214)

作者简介: 印华斌 (1969 年生), 男, 工程师, 博士研究生, 主要从事水污染控制及环保管理等方面的研究。E-mail: yinhuabin@yahoo.com.cn

收稿日期: 2008-12-27

1.1 污泥的培养

试验所用活性污泥取自泰安市污水处理厂, 并以人工配水对其在 SBR 污水处理系统中进行培养驯化。人工废水配方见表 1。培养过程中, 对处理后的出水进行监测, 当 COD_{Cr} 和 NH₄⁺-N 的去除率均大于 80%后, 培养驯化完成。

表 1 人工废水配方

Table 1 Recipe for synthetic wastewater g·L ⁻¹			
蔗糖	NH ₄ HCO ₃	蛋白胨	KH ₂ PO ₄
0.5	0.3	0.06	0.075

1.2 试验装置和试验方法

实验用的自制 SBR 模拟装置如图 1 所示, 有效容积为 5 L。四套装置同时运行 (A、B、C、D)。SBR 采用每天 4 批式运行, 每批 6 h, 即进水 30 min, 曝气 240 min, 沉淀 60 min, 排水 15 min, 静置 15 min。污泥质量浓度控制在 8 g·L⁻¹, 进水 COD_{Cr} 为 800 mg·L⁻¹左右, NH₄⁺-N 为 80 mg·L⁻¹左右, 反应温度由水浴恒温控制为 (22±1)℃。

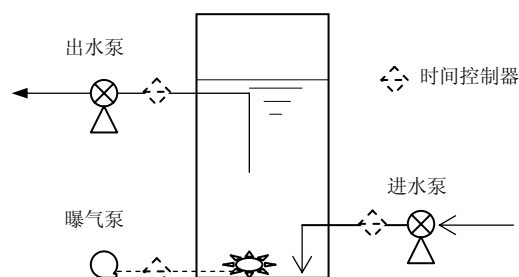


图 1 实验用 SBR 反应器装置示意

Fig. 1 Diagram of Sequencing Batch Reactor for wastewater treatment

将培养后的污泥分别加入到 A、B、C、D 四个反应器中。其中, 以 A 为对照 (不加金属 Zn^{2+}), B、C、D 反应器分别处理 Zn^{2+} 投加质量浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的人工废水, 其中 Zn^{2+} 溶液由 ZnSO_4 配置。

1.3 分析方法

pH 值采用便携式 pH 计测定; COD_{Cr} 采用 HACH COD_{Cr} 分析仪测定; 氨氮采用纳氏试剂分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 不同质量浓度 Zn^{2+} 对 COD_{Cr} 去除率的影响

活性污泥对有机物的降解是一个复杂的过程, 是在微生物和多种酶如透膜酶、水解酶、脱氢酶、氧化酶等的共同作用下完成的。当废水中 Zn^{2+} 的质量浓度过高, 对微生物和酶的活性产生影响时, 将会导致活性污泥对有机物等其它底物的降解能力降低, 影响污水处理系统的正常运行。图 2 显示了在不同质量浓度 Zn^{2+} 冲击下, SBR 系统对污水中 COD_{Cr} 去除情况。

由图 2 可知, 在整个实验周期内, 无 Zn^{2+} 投加的对照系统 A 运行稳定, 对 COD_{Cr} 的去除率为 $92.6\%\pm 3.0\%$, 说明实验期间 SBR 系统对有机物的降解能力良好且稳定, 所用污泥具有良好的活性。 Zn^{2+} 加入质量浓度分别为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 B、C、D 系统中的污泥活性受到了不同程度的影响, 对 COD_{Cr} 的去除率随着 Zn^{2+} 质量浓度的增加而降低。

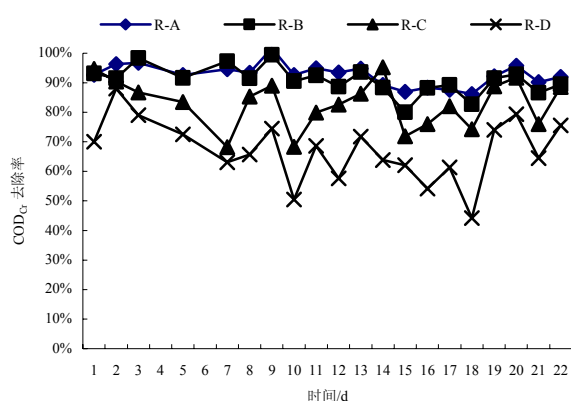


图 2 不同 Zn^{2+} 投加质量浓度对 COD_{Cr} 去除的影响

Fig. 2 The impact of Zn^{2+} on the removal of COD_{Cr} in the SBR system

由 B 系统对 COD_{Cr} 的去除结果的变化情况可以看出, Zn^{2+} 投加量为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 系统受投加金属的影响不显著, 实验期间 B 系统对 COD_{Cr} 的去除率为 $(90.9\pm 4.7)\%$, 所投加 Zn^{2+} 对 COD_{Cr} 去除率的平均抑制率为 1.9% , 说明 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 对活性污泥中微生物的活性和酶的活性没有明显的抑制作用。

当 Zn^{2+} 质量浓度增加到 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SBR 系统对 COD_{Cr} 的降解效率在实验的前 24 h 并没有表现出明显的抑制作用, 而是出现了一个逐渐下降的过程, 实验进行至第 7 天时活性污泥对 COD_{Cr} 的去除率下降至 68.2% , 较对照系统降低了 26.2% 。随后, 该去除率在波动中上升至 80% 左右, 整个实验期间的平均抑制率为 10.4% 。C 系统对 COD_{Cr} 的去除率呈现的这一趋势反映了 Zn^{2+} 在活性污泥中的积累和微生物对 Zn^{2+} 冲击的自我调整 and 适应。实验的前 7 d, 随着金属在活性污泥中的积累, 导致微生物体内金属含量逐渐增加, Zn^{2+} 与酶的结合逐渐增加, 导致微生物和酶的活性逐渐降低, 在第 7 天时出现了 C 系统对 COD_{Cr} 的去除率的最低值。此时 Zn^{2+} 显著影响了微生物的新陈代谢, 微生物开始进行自我调整来适应周围环境的变化, 对 Zn^{2+} 产生了一定的抵抗能力, 从而出现了后期系统中有机物去除率的波动和升高现象, 同时也说明了 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 对活性污泥的短期影响大于其对活性污泥的长期影响。

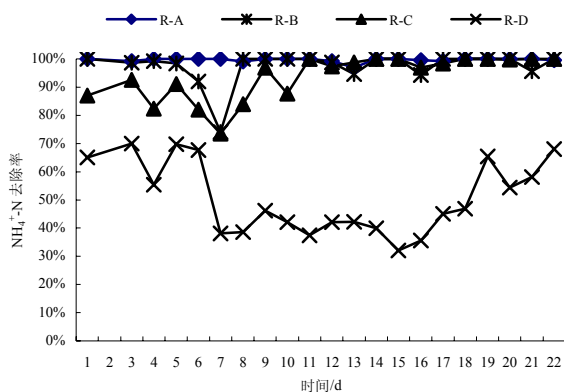
当 Zn^{2+} 质量浓度为 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, D 系统中污泥的活性受到了明显的抑制, COD_{Cr} 的去除率平均下降了 25% , 平均抑制率为 27.8% , 最高达到了 48.8% 。实验期间, D 系统对 COD_{Cr} 的降解能力呈现了较大的波动, 前 18 d 活性污泥对有机物的降解能力在波动中逐渐下降, 系统运行到 18 d 后, 降解能力开始逐渐恢复, 对 COD_{Cr} 的去除率升高至 70% 左右。D 系统的表现也体现了活性污泥微生物的自我调整 and 适应过程。对比系统 C 和 D 的表现情况可知, $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 对活性污泥中的微生物的毒性效应较 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的毒性效应更大, 更迅速。

2.2 不同质量浓度 Zn^{2+} 对 NH_4^+-N 去除率的影响

在生物处理系统过程中, 硝化菌的活性对于脱氮来说具有关键性的作用, 因为 N 的去除需要首先通过硝化菌的硝化作用将 NH_4^+-N 转化成 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 或者 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 之后, 方可利用反硝化菌的反硝化作用达到脱氮的效果。当活性污泥中的硝化菌的活性受到重金属的影响时, 将会导致污水处理系统硝化能力的变化, 其宏观表现就是处理系统对 NH_4^+-N 去除率的降低。图 3 显示了不同质量浓度 Zn^{2+} 冲击下 SBR 系统对 NH_4^+-N 的去除率情况。

由图 3 可知, 系统 A 对 NH_4^+-N 的平均去除率为 $(99.2\pm 0.7)\%$, 表明试验期间, 自制 SBR 污水处理系统对 NH_4^+-N 具有较好的硝化效果且运行稳定, 活性污泥中的硝化菌活性良好。随着 Zn^{2+} 投加质量浓度的增加, B、C、D 系统对 NH_4^+-N 的硝化情况表现出了较大的差异。

当 Zn^{2+} 投加质量浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, B 系统

图3 Zn^{2+} 对 SBR 硝化效果的影响Fig. 3 The impact of Zn^{2+} on the removal of NH_4^+-N in the SBR system

中的硝化情况良好,对 NH_4^+-N 的平均硝化率为 97.4%,整体来看 Zn^{2+} 基本没有对硝化菌产生影响。但是运行至第 6 天时系统对 NH_4^+-N 去除率较前一天有所下降,但是降低幅度较小,第 7 天此去除率继续降低至 73.4%,第 8 天又回升至近 100%。出现这个现象的原因可能在于进水质量浓度为 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,而第 7 天时进水中氨氮的质量浓度突然升高为 $120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,从而导致去除率的突降。

当进水中 Zn^{2+} 质量浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时(C 系统),实验一开始硝化菌的活性就受到了 Zn^{2+} 的明显抑制,对 NH_4^+-N 的去除率降至 87%,并在随后的几天中持续下降,第 7 天时降至 74.5%。从第 8 天开始,C 系统中硝化菌的活性在硝化菌的自我调整 and 适应中逐渐恢复,至第 11 天时,C 系统对 NH_4^+-N 的去除率上升到了近 100%,并将持续保持了稳定的硝化效果。从 C 系统对 NH_4^+-N 硝化的结果可知,投加质量浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 在短时间内将会对硝化菌的活性产生抑制,但是通过硝化菌的自我调整、适应,这种抑制作用在一定时间内能够被硝化菌自身消除,使其活性恢复至良好状态。

当 Zn^{2+} 投加质量浓度增加至 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Zn^{2+} 对硝化菌产生了明显的抑制,实验期间 D 系统对 NH_4^+-N 的去除率仅为 32.1%~70.0%,与 A 系统相比平均抑制率达到了 49.4%。实验进行的前 6 d 系统中 NH_4^+-N 的消化率为 70%左右,第七天开始剧降至 40%以下,从第 15 天开始,D 系统中 NH_4^+-N 的去除率逐渐上升,上升至实验结束时的 68%。在 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} 冲击下,实验后期硝化菌仍然能对自身受到的抑制进行相应的调整,逐渐恢复其活性,但是并不稳定。

2.3 不同质量浓度 Zn^{2+} 对 COD_{Cr} 和 NH_4^+-N 去除率抑制率的对比分析

对比图 2 和图 3 可知,相同质量浓度 Zn^{2+} 对

COD_{Cr} 和 NH_4^+-N 去除率的抑制情况存在一定的差异。以对照(即系统 A)为基准,以 B、C 和 D 系统相对于 A 系统对 COD_{Cr} 和 NH_4^+-N 的去除率的减少的量计算抑制率(I)。即:

$$I_{ij} = (R_{iA} - R_{ij}) / R_{iA} \quad (1)$$

其中: I_{ij} ——表示 j 处理系统相对于 A 对 i 的去除抑制率, i 分别为 COD_{Cr} 和 NH_4^+-N , j 分别为 B、C 和 D 处理系统; R_{iA} ——表示对照系统(A)对 i 的去除率; R_{ij} ——表示 j 系统对 i 的去除率。

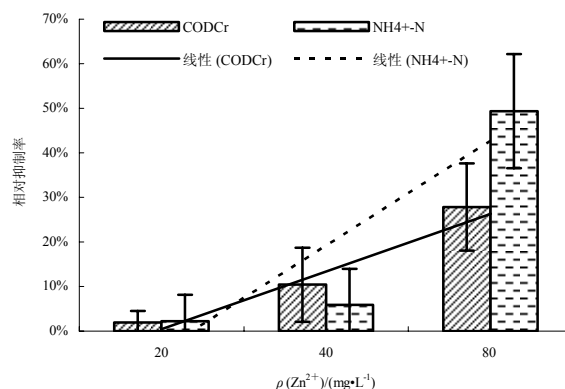
图 4 显示出了不同 Zn^{2+} 质量浓度对 SBR 系统去除 COD_{Cr} 和 NH_4^+-N 能力的抑制率情况。

由图 4 可以看出, Zn^{2+} 冲击下的 SBR 污水处理系统处理 COD_{Cr} 和 NH_4^+-N 的抑制率随着 Zn^{2+} 质量浓度的升高而增大。对比 Zn^{2+} 对 COD_{Cr} 和 NH_4^+-N 去除的平均抑制率可以发现,当质量浓度为 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Zn^{2+} 对 COD_{Cr} 和 NH_4^+-N 的抑制率相当;而 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Zn^{2+} 对 COD_{Cr} 去除率的抑制率较 NH_4^+-N 的抑制率大; $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Zn^{2+} 对 COD_{Cr} 去除率的抑制率远远低于对 NH_4^+-N 去除率的抑制率。整体来说, Zn^{2+} 对 COD_{Cr} 和 NH_4^+-N 去除的平均抑制率与 Zn^{2+} 质量浓度之间的线性关系,可以分别由(2)和(3)式表示。

$$I_{COD_{Cr}} = 0.129[Zn^{2+}] - 0.1253 \quad R^2 = 0.96 \quad (2)$$

$$I_{NH_4^+-N} = 0.2356[Zn^{2+}] + 0.2795 \quad R^2 = 0.81 \quad (3)$$

由(2)和(3)式可知, Zn^{2+} 对 COD_{Cr} 和 NH_4^+-N 的去除的平均抑制率均与金属质量浓度具有良好的线性关系。这说明 Zn^{2+} 对 COD_{Cr} 和 NH_4^+-N 的去除的抑制随着投加 Zn^{2+} 质量浓度的增加呈线性上升趋势。此外,由图 4 可以看出, Zn^{2+} 对 COD_{Cr} 和 NH_4^+-N 的去除的影响表现出随质量浓度变化而异的特点。在受到质量浓度小于 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 冲击

图4 Zn^{2+} 对 SBR 处理污水系统的相对抑制率Fig. 4 Relative inhibitory ratio of Zn^{2+} on the SBR system

时, SBR 污水处理系统对 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除没有受到明显的抑制作用; 而在质量浓度达到 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Zn^{2+} 对有机物去除的抑制作用比对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 更明显; 当 Zn^{2+} 升高到 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 则恰好相反。这可能是受到低于 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 冲击时, 硝化菌的自适应能力强于氧化有机物的好氧菌群; 但是当 Zn^{2+} 进一步升高后, 超出了硝化菌的自适应能力而导致 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率的显著降低。

3 结论

(1) $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} 对 SBR 系统中 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率没有产生明显的抑制作用, 抑制率分别仅为 1.9% 和 2.2%。 Zn^{2+} 质量浓度为 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Zn^{2+} 在实验期间对有机物好氧降解菌群的抑制作用大于对硝化菌的抑制作用, 对 COD_{Cr} 的去除率的抑制率分别为 10.4% 和 5.9%。 Zn^{2+} 质量浓度为 $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SBR 系统对 COD_{Cr} 和 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率的抑制率分别是 27.8% 和 49.4%。

(2) 活性污泥对 Zn^{2+} 冲击作用具有自适应调整的能力, 且在低于 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时硝化菌的适应调整能力较 COD 降解菌类强。

参考文献:

- [1] 孟雪征, 赖震宏, 龙腾锐. 金属离子对好氧活性污泥活性的影响[J]. 安全与环境学报, 2004, 14(6): 43-46.
MENG Xuezheng, LAI Zhenhong, LONG Tengrui. The effect of heavy metals on aerobic activated sludge[J]. Journal of Safety and Environment, 2004, 14(6): 43-46.
- [2] 杨频, 高飞. 生物无机化学原理(上)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 9-12.
- [3] LAMB A, TOLTERFSON E L. Toxic effects of cupric, chromate and chromic ions on biological oxidation[J]. Water Research. 1973, 7: 599-613.
- [4] WONG P K, CHANG L. Effects of copper, chromium and nickel on growth, photosynthesis and chlorophyll a synthesis of *Chlorella pyrenoidosa* 251[J]. Environmental Pollute. 1991, 72: 127-139.
- [5] DILEK F B, GOKCAY C F. Microbiology of activated sludge treating wastewater containing Ni(II) and Cr(VI) War[J]. Science and Technology. 1996, 34: 183-191.
- [6] 陈国伟, 席鹏鸽, 陈慧. Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 对活性污泥生长动力学的影响[J]. 合肥工业大学学报: 自然科学版, 2005, 28(2): 150-154.
CHEN Guowei, XI Pengge, CHEN Hui. Growth kinetics of activated sludge in batch culture in the presence of Cu^{2+} and Zn^{2+} [J]. Journal of Hefei University of Technology, 2005, 28(2): 150-154.
- [7] 陈纯, 何占航. 重金属离子对活性污泥系统处理性能的影响[J]. 河南化工, 2005, 22(2): 17-20.
CHEN Chun, HE Zhanhang. The effect on the capability of activated sludge treatment system by heavy metal ions[J]. Henan Chemical Industry, 2005, 22(2): 17-20.
- [8] 谢冰. 分子生物学方法研究铜锌重金属离子对活性污泥微生物的影响[D]. 上海: 东华大学, 2002: 97-100.
XIE Bin. The effect of Cu and Zn ions on activated sludge microbes and its analysis with molecular biological technique[D]. Shanghai: Donghua University, 2002: 97-100.
- [9] 叶焯, 傅启瑞. 用抑制常数法探讨七种离子对活性污泥的毒性[J]. 中国医科大学学报, 1992, 21(2): 105-110.
YE Xuan, FU Qirui. The study of toxic effect of 7 heavy metal ions on activated sludge by the method of inhibitory constant[J]. Journal of China Medical University, 1992, 21(2): 105-110.

Effect of Zn^{2+} on activated sludge in the SBR system

Yin Huabin¹, Li Xiaochen², Zhao Li¹

1. College of Environmental Science and Engineering, Hohai University, Jiangsu, Nanjing 210098, China;

2. Water Conservancy and Civil Engineering College; Shandong Agriculture University; Shandong, Taian 271018, China

Abstract: To investigate the effect of Zn^{2+} on the activity of activated sludge, SBR system was employed to treat synthetic wastewater with different additions of Zn^{2+} of $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The results showed that the negative effect of Zn^{2+} on the activity of activated sludge increased when the added Zn^{2+} concentration increased. No significant inhibitory effect was observed with $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} addition. When the Zn^{2+} concentration increased up to $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the inhibition of Zn^{2+} on SBR system was significant at the beginning period, and become insignificant after the recovery of the bacterium's activity. With the $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} addition, the inhibitory rate of the removal efficiency of COD_{Cr} was reduced by 27.8% and the removal efficiency of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ reduced by 49.4%, respectively. Additionally, the active sludge exhibited some self-accommodating ability to the shock of Zn^{2+} , and the nitrifier presented higher homeostatic ability than that of the aerobic microorganisms for organic matters biodegradation under the Zn^{2+} concentration of $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Key words: Zn^{2+} ; SBR; COD_{Cr} ; $\text{NH}_4^+\text{-N}$; Effect