

Cr(VI)长期胁迫对好氧颗粒污泥稳定性的影响研究

郑晓英, 倪明, 陈卫, 陈瑜, 王明阳, 曹素兰

(河海大学环境学院浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098)

摘要:在5个SBR反应器中,通过对好氧颗粒污泥污染物去除功效、颗粒形态结构与粒径以及胞外聚合物组成的跟踪分析,研究Cr(VI)质量浓度0.1、3、5和10 mg/L长期作用(历时65 d)对好氧颗粒污泥稳定性的影响。结果表明,好氧颗粒污泥对质量浓度3 mg/L以下的Cr(VI)长期作用具有良好的抵御机制,而质量浓度5 mg/L以上Cr(VI)则严重威胁好氧颗粒污泥的稳定性,使其结构趋于扁平化并逐渐解体。虽然Cr(VI)质量浓度越高各反应器的COD和TN去除率下降趋势愈明显,但在实验末期,各反应器对COD和TN仍保持着较高去除率,分别为97.43%、96.89%、95.43%、93.69%、90.46%和95.11%、94.31%、91.97%、87.68%、82.59%。EPS中胞外多糖在保护微生物、抵抗Cr(VI)毒害方面起主要作用,面临Cr(VI)胁迫,胞外多糖的含量明显增加,而胞外蛋白含量基本不变。胞外多糖与胞外蛋白比值的增加以及结构性多糖的消耗是降低好氧颗粒污泥结构稳定性的重要因素。

关键词:好氧颗粒污泥; Cr(VI); 长期胁迫; 污泥结构; 污泥稳定性; 胞外聚合物

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2015)02-0027-005

好氧颗粒污泥是细胞自凝聚形成的结构密实、沉降性和代谢性能良好的微生态系统,相比于活性污泥,具有较高的生物量浓度,这就使得好氧颗粒污泥微生物耐冲击负荷能力增强,更适用于处理高浓度废水或者含有毒有害污染物的废水^[1-3],在污水处理厂中具有广泛的应用前景^[4]。

成熟好氧颗粒污泥表面相对光滑,有清晰的轮廓,外观较为规则,接近球形或椭球形,其粒径大小影响着底物和溶解氧的分布,从而影响颗粒内微生物群落的多样性,是衡量好氧颗粒污泥性能的重要指标^[5-6]。而胞外聚合物(EPS)是细胞在一定的环境条件下分泌于体外的一类用于自我保护和相互黏附的高分子聚合物,对微生物聚合物的形成和保护微生物抵抗外部有害环境、维持颗粒的稳定性都非常重要^[7-9]。

重金属是城市污水中典型的有毒污染物,其中Cr(VI)毒性较强,广泛存在于炼钢厂、铬电镀厂、制革工艺和化学品制造业等工业废水中^[10-11],通过市政管网进入城镇污水处理厂。Cr(VI)能够抑制微生物的活性并威胁好氧颗粒污泥结构的稳定性,从而影响好氧颗粒污泥工艺的正常运行并造成污水处理厂

处理效果的下降。因此研究Cr(VI)长期作用对好氧颗粒污泥稳定性的影响,对好氧颗粒污泥技术实际应用具有重要的指导意义。

1 实验部分

1.1 实验装置

SBR反应装置如图1所示。材质为有机玻璃,直径80 mm,有效容积4 L,每周期换水量2.5 L。模拟废水经蠕动泵进入反应器,由电磁阀控制排水,采用曝气泵供气,通过气体流量计控制曝气量为150 L/h。实验运行周期为6 h,每个周期的具体运行时间为进水10 min,曝气342 min,沉淀3 min,排水5 min。5个反应器并联运行,实验水温控制在(20±2)℃,pH为6.5~7.5左右。

1.2 实验用水与污泥

接种活性污泥取自南京市江宁开发区污水处理厂二沉池,40 d培养为成熟好氧颗粒污泥,混合后平均分配到5个SBR反应器中,使每个反应器内MLSS质量浓度维持在3 500~4 000 mg/L。实验采用人工模拟生活污水,其主要组成见表1。微量元素组

收稿日期:2014-10-10

基金项目:国家自然科学基金(51208174);水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07506-002-2)

作者简介:郑晓英(1976—),女,副教授,硕士生导师,研究方向为污水处理及其资源化;电子邮件:zhxyqq@hhu.edu.cn

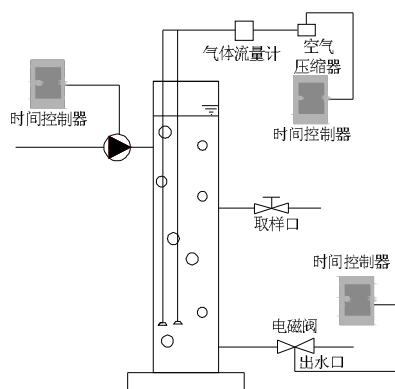


图 1 SBR 实验装置

Fig.1 The SBR experimental device

成(质量浓度): $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.0 mg/L, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.4 mg/L, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 mg/L, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.05 mg/L。

表 1 实验模拟生活污水配水水质主要成分/(mg·L⁻¹)Tab.1 Composition of synthetic wastewater/(mg·L⁻¹)

葡萄糖	350	KH_2PO_4	60
乙酸钠	300	CaCl_2	50
NH_4Cl	100	$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	20
蛋白胨	15	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20

1.3 实验方法

本实验采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 配置 Cr(VI), 1#、2#、3#、4#、5# 反应器分别对应的 Cr(VI) 质量浓度为 0、1、3、5、10 mg/L。在实验过程中定期取样, 检测各项指标。

COD 采用快速消解分光光度法测定; TN 采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定; 好氧颗粒污泥形态及微生物结构采用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜进行观察; 粒径测量采用全自动激光粒度分析仪。

好氧颗粒污泥 EPS 的提取采用磁力搅拌-阳离子交换树脂法^[12], 其中蛋白质采用考马斯亮蓝法测定, 多糖采用蒽酮法测定^[13]。

2 结果与讨论

2.1 Cr(VI)对好氧颗粒污泥污染物去除的影响

Cr(VI)对 SBR 反应器中 COD 和 TN 去除率的影响如图 2 和图 3 所示。5 个反应器进水 COD 均控制在 700~800 mg/L, 在整个实验阶段, 1# 反应器 COD 去除率都维持在(96.75%±1.01%), 说明此 SBR 装置运行稳定。而 2# 反应器 COD 平均去除率为(96.77%±0.68%), 可以认为质量浓度 1 mg/L Cr(VI) 长期胁迫对 SBR 装置有机物去除率几乎没有影响。在实验初期(0~25 d), 3#、4#、5# 反应器平均去除率分别为(97.11%±0.93%)、(95.74%±0.59%)和(94.80%±2.00%), 可以看出在此阶段好氧颗粒污泥在

质量浓度 3 mg/L Cr(VI)胁迫下仍保持着良好的处理能力, 而质量浓度 5 mg/L 和 10 mg/L 的 Cr(VI)已对系统产生了一定的毒害作用。随着暴露时间的延长, 3#、4#、5# 反应器中 COD 去除率呈下降趋势, 且 Cr(VI)质量浓度越高 COD 去除率越低, 在实验中后期(26~65 d), 其平均 COD 去除率分别为(95.85%±1.42%)、(93.86%±1.91%)和(92.17%±2.06%)。实验末期, 1#、2#、3#、4#、5# 反应器 COD 去除率分别为 97.43%、96.89%、95.43%、93.69%和 90.46%。

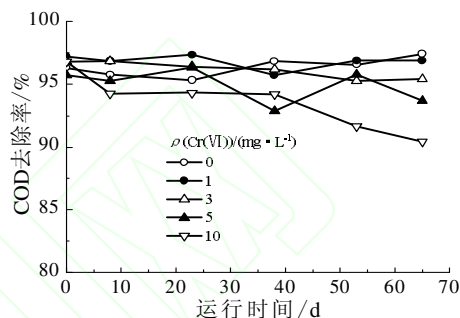


图 2 Cr(VI)对 SBR 反应器中 COD 去除率的影响

Fig.2 Removal rate of COD in the SBR reactor under the stress of Cr(VI)

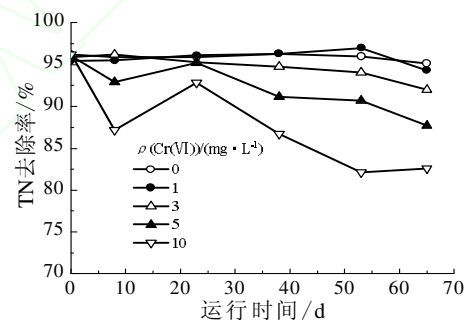


图 3 Cr(VI)对 SBR 反应器中 TN 去除率的影响

Fig.3 Removal rate of TN in the SBR reactor under the stress of Cr(VI)

由图 3 可知, 1# 反应器的 TN 去除率稳定维持在(96.15±1.10%)。2# 反应器全程 TN 去除率为(95.74±1.27%), 说明质量浓度 1 mg/L 的 Cr(VI)对好氧颗粒污泥脱氮效果影响很小。在实验初期(0~25 d), 与空白样相比, 质量浓度 3 mg/L Cr(VI)对反应器 TN 的去除率几乎没有影响; 当 Cr(VI) 质量浓度升至 5 mg/L 和 10 mg/L 时, TN 去除率均呈现出先下降后上升的趋势, 其平均值分别为(93.94%±2.08%)和(90.79%±5.46%)。到实验中期(26~53 d), 质量浓度 3 mg/L、5 mg/L 和 10 mg/L Cr(VI)作用下 TN 去除率开始呈下降趋势, 在实验后期(54~65 d)趋于稳定, 分别为(92.49±0.79%)、(88.41±0.78%)和(82.59±0.33%)。运行第 65 天, 1#、2#、3#、4#、5# 反应器中 TN 的去除率分别为 95.11%、94.31%、91.97%、87.68%和 82.59%。

对比 Cr(VI)对好氧颗粒污泥去除 COD 和 TN 的影响可以得出,Cr(VI)对有机基质去除的抑制率比对硝化过程的抑制率小,这与 Stasinakis 和 Cheng 等人的结论相一致^[14-15]。这可能是因为 Cr(VI)长期作用破坏了好氧颗粒污泥的结构,从而使得颗粒内部的氧环境发生改变,引起处理效果下降。

2.2 Cr(VI)对好氧颗粒污泥稳定性的影响

2.2.1 对好氧颗粒污泥外观形态的影响

观察可知,没有投加重金属的好氧颗粒污泥结构完整,表面平滑。在质量浓度 1 mg/L 和 3 mg/L Cr(VI)的长期(65 d)作用下,好氧颗粒污泥仍能保持完整的结构,但颗粒表面已变得粗糙不平。实验开始第 26 天,质量浓度 5 mg/L 及 10 mg/L 的 Cr(VI)对好氧颗粒污泥的结构并没有造成明显地破坏,随着暴露时间的延长,到第 65 天,2 个反应器中的好氧颗粒污泥的结构均已从最初的椭圆型变成扁平状。整体看来,好氧颗粒污泥对质量浓度 3 mg/L 以下的 Cr(VI)长期作用具有良好的抵御机制,同时投加的 Cr(VI)浓度越高,颗粒被破坏的程度越严重。

2.2.2 对好氧颗粒污泥微生物粒径的影响

由表 2 可知,在整个实验阶段,1# 反应器中好氧颗粒污泥的粒径变化不明显,说明在没有投加重金属的情况下,好氧颗粒污泥粒径分布稳定。当投加 Cr(VI)质量浓度为 1 mg/L 时,粒径变化亦不明显,说明此浓度的 Cr(VI)有毒废水对好氧颗粒污泥的结构稳定性影响很小。在 Cr(VI)质量浓度 3 mg/L 和 5 mg/L 的长期作用下,好氧颗粒污泥的平均粒径逐渐减小,1 200 μm 以下的颗粒所占的比例分别由初始的 71.52%、73.65%升至实验末期的 86.88%和 81.72%,这有可能是因为 Cr(VI)对好氧颗粒污泥的主要结构组成物产生了一定的影响,导致其结构遭

到破坏。当 Cr(VI)质量浓度增至 10 mg/L 时,粒径分布呈现两极分化的趋势,粒径在 800~1 200 μm 之间的颗粒比例由初始的 52.60%降至实验末期的 14.20%,第 65 天,粒径小于 800 μm 及大于 1 200 μm 的颗粒数量均比初始阶段增加了 80%左右,5# 反应器中表观尺寸较大的松散颗粒和细小的絮状污泥占大多数,说明质量浓度 10 mg/L 的 Cr(VI)对好氧颗粒污泥的结构破坏极为严重。

颗粒污泥的大小和密度对颗粒中微生物的分布有着很大的影响^[16]。当好氧颗粒污泥的粒径小于 0.6 mm 时,氧气可以毫无限制地深入渗透到颗粒的核心,从而就无法为反硝化菌提供适宜的缺氧环境^[17]。因此研究各反应器中粒径小于 0.6 mm 的小颗粒所占的比例对解释不同反应器中脱氮效率间的差异很有意义。由表 3 可知,在实验过程中,1#、2# 反应器中小颗粒数非常稳定;而 3#、4#、5# 反应器中小颗粒所占的比例随着 Cr(VI)影响时间的增长而大幅度增加,分别由初始的 20.28%、22.24%和 25.85%增加到实验末期的 31.07%、30.43%和 46.95%,且增长率也随着暴露时间的延长而逐渐增加。可以看出,各反应器中小颗粒数的增长趋势与各自污染物去除率下降趋势之间呈现良好的相关性,说明 Cr(VI)的胁迫可以使好氧颗粒污泥粒径变小,从而影响到各反应器的污染物去除率。

表 3 粒径 <600 μm 的颗粒占颗粒总数的百分比
Tab.3 Percentage of granule sludge with particle diameter less than 600 μm

$\rho(\text{Cr(VI)})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	第 10 天	第 37 天	第 65 天
0	20.14	22.47	21.85
1	25.95	24.79	25.02
3	20.28	23.39	31.07
5	22.24	25.26	30.43
10	25.85	33.75	46.95

表 2 不同浓度 Cr(VI)对好氧颗粒污泥粒径的影响
Tab.2 Effect of Cr(VI) on the particle size of aerobic granular sludge

粒径 /μm	不同粒径颗粒所占比例 /%														
	第 10 天					第 37 天					第 65 天				
	1#	2#	3#	4#	5#	1#	2#	3#	4#	5#	1#	2#	3#	4#	5#
200	4.04	5.75	4.85	6.16	5.24	6.04	4.57	4.69	4.35	10.49	3.88	4.43	8.91	7.64	15.42
400	4.52	6.49	6.38	5.07	6.53	5.62	5.88	5.87	5.87	8.04	6.20	5.25	8.50	8.16	16.52
600	11.59	13.71	9.05	11.01	14.07	10.81	14.35	12.83	15.03	15.23	11.77	15.34	13.67	14.62	15.01
800	20.24	22.93	14.14	14.74	15.86	22.78	21.76	21.32	17.43	9.83	19.66	22.78	17.33	11.20	5.05
1000	26.97	20.05	20.81	19.89	22.35	28.14	21.00	22.11	24.50	13.41	25.23	22.45	23.23	21.91	5.05
1200	15.85	16.38	16.28	16.77	14.39	13.04	13.35	12.27	14.95	11.54	15.68	11.67	15.25	18.17	4.09
1400	6.15	4.87	8.37	7.62	5.24	4.03	8.84	8.51	6.15	8.52	7.56	7.30	5.61	7.55	10.09
1600	8.59	7.56	15.46	14.75	12.90	7.54	6.54	6.90	9.32	15.55	7.36	5.89	6.62	9.33	19.87
1800	1.86	2.26	4.18	3.98	3.42	2.01	3.73	4.91	2.17	6.63	2.50	4.26	0.89	1.41	8.86
2000	0.20	0.00	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59	0.24	0.76	0.16	0.63	0.00	0.00	0.03

2.3 对好氧颗粒污泥微生物 EPS 的影响

EPS 作为一种理想的天然配体源,可以保护微生物细胞免受重金属的毒害,当环境中存在有毒物质时,EPS 的含量会明显地增加^[18-19]。其中胞外多糖和蛋白含量占 EPS 总量的 70%~80%左右^[12,20],对提高微生物对重金属的抗性起到了很关键的作用。

由表 4 可知,1# 反应器好氧颗粒污泥 EPS 中 PN 和 PS 的分泌量在整个实验周期内均维持稳定,PN 含量高于 PS 含量。投加不同浓度 Cr(VI)的各反应器中,好氧颗粒污泥 PN 值并没有随时间出现明显地变化趋势,分泌量较稳定。2# 反应器的实验结果显示,Cr(VI)质量浓度为 1 mg/L,整个实验周期内 PN 和 PS 值变化幅度均很小,对比于 1# 反应器,PS 的分泌量有所增高,但仍稍低于 PN。3# 反应器中,当 Cr(VI)质量浓度增加至 3 mg/L 时,好氧颗粒污泥 EPS 中 PS 的分泌量随着 Cr(VI)作用时间的积累逐步增加。当 Cr(VI)质量浓度增加至 5 mg/L 和 10 mg/L 时,PS 分泌量在实验开始阶段就急剧增加,实验后 PS 第一次检测值(第 5 天)分别比未投加重金属时增长了 56%和 100%,在适应了 Cr(VI)的冲击后,PS 分泌量开始逐渐减小,但随着 Cr(VI)作用时间的积累,4#、5# 反应器中 PS 测试值分别从实验开始第 24 天、第 17 天开始增长,并随着 Cr(VI)作用时间的增加而逐步增大。到实验第 65 天,1#、2#、3#、4#、5# 反应器中好氧颗粒污泥 EPS 中 PS 分泌量分别为:9.13、10.89、19.43、25.33 和 27.31 mg/g。

Adav^[21]等人认为,胞外蛋白和死细胞构成了好氧颗粒污泥的内核,多糖则分布在整个好氧颗粒污泥中。可溶性的胞外多糖中包含了丰富的官能团^[18,22],比如羟基和羧基等,在重金属的胁迫下,这些官能团会与重金属络合生成沉淀以保护微生物细胞免受重金

属毒害,有助于提高微生物对重金属的抗性,这就解释了为什么在实验末期,好氧颗粒污泥仍可以保持较高的污染物去除率。胞外多糖分布于菌胶团的细胞间隙中^[9],通过架桥作用使微生物群体形成交叉的网状结构,所以可溶性的胞外多糖与重金属的相互作用会对好氧颗粒污泥的结构稳定性产生非常不利的影响,是 Cr(VI)影响下好氧颗粒污泥粒径变小及解体的重要因素。

从表 4 中还可以看出,不投加 Cr(VI)时,好氧颗粒污泥 EPS 中 PS 和 PN 的分泌量稳定,PS/PN 值维持在 0.7 左右。质量浓度 1 mg/L 的 Cr(VI)对 EPS 分泌量的影响较小,PS/PN 值稍高于空白样,在 0.8 左右。而在质量浓度为 3 mg/L、5 mg/L 和 10 mg/L Cr(VI)的作用下,PS 分泌量渐次大幅度升高,而 PN 含量比较稳定,变幅较小,因此实验中 PS/PN 值随着 Cr(VI)质量浓度的增加而升高。在反应器运行的第 65 天,1#、2#、3#、4#、5# 反应器中 PS/PN 值分别为 0.72、0.75、1.41、1.94 和 2.22,分别为实验初期的 0.96、0.99、1.73、2.13 和 2.81 倍。

合适的 PN/PS 可强化好氧颗粒污泥的结构性能,稳定好氧颗粒污泥的结构。研究发现^[9,23],PN/PS 值的增加能够提高颗粒污泥的相对疏水性,根据热力学原理,污泥相对疏水性的增加将导致表面 Gibbs 能的降低,使污泥间的亲和力增强,进而形成一个致密的结构;而且 PN 中氨基等正电官能团产生的正电荷能够中和 PS 中羧基等负电官能团产生的负电荷,可以降低污泥表面的负电荷,降低污泥间的静电斥力,利于污泥间相互接近、聚集形成稳定的颗粒结构。因此,PS/PN 越大,越不利于好氧颗粒污泥的稳定性。

表 4 Cr(VI)长期作用对好氧颗粒污泥 EPS 的影响

Tab.4 Long-term effect of Cr(VI) on the composition of extracellular polymeric substances

实验 天数/d	1#			2#			3#			4#			5#		
	PS	PN	PS/PN	PS	PN	PS/PN	PS	PN	PS/PN	PS	PN	PS/PN	PS	PN	PS/PN
0	9.86	13.02	0.76	9.78	12.84	0.76	10.07	12.47	0.81	10.38	11.36	0.91	9.86	12.52	0.79
5	9.71	13.33	0.73	11.54	11.97	0.96	14.73	13.21	1.11	16.14	10.93	1.48	19.74	11.07	1.78
11	9.56	13.84	0.69	10.59	12.50	0.85	15.10	13.93	1.08	11.89	13.17	0.90	18.90	9.97	1.90
17	8.95	12.34	0.73	9.36	12.80	0.73	14.57	10.52	1.38	12.51	12.16	1.03	12.32	8.41	1.46
24	9.83	14.10	0.70	10.23	13.25	0.77	13.21	10.13	1.30	11.47	8.20	1.40	14.66	8.36	1.75
29	9.26	14.37	0.64	9.73	11.25	0.86	15.68	13.36	1.17	14.76	11.21	1.32	17.89	12.46	1.44
35	8.88	13.22	0.67	11.90	12.98	0.92	17.09	15.51	1.10	16.67	13.12	1.27	20.41	14.17	1.44
41	10.71	13.65	0.78	10.82	13.32	0.81	15.52	14.78	1.05	21.74	13.42	1.62	22.42	13.87	1.62
48	9.38	12.32	0.76	9.44	11.90	0.79	18.82	15.04	1.25	23.36	13.76	1.70	25.44	12.84	1.98
54	9.93	13.14	0.76	10.81	11.37	0.95	18.99	14.76	1.29	22.84	13.25	1.72	26.98	12.43	2.17
59	8.86	12.03	0.74	9.51	11.35	0.84	20.93	13.96	1.50	24.22	12.80	1.89	24.93	11.57	2.16
65	9.13	12.73	0.72	10.89	14.47	0.75	19.43	13.78	1.41	25.33	13.03	1.94	27.31	12.32	2.22

注:PS/(mg·g⁻¹);PN/(mg·g⁻¹)

3 结 论

0、1、3、5 和 10 mg/L Cr(VI)长期作用 65 天后,好氧颗粒污泥的 COD 去除率分别为 97.43%、96.89%、95.43%、93.69%和 90.46%,TN 的去除率分别为 95.11%、94.31%、91.97%、87.68%和 82.59%。质量浓度 1 mg/L Cr(VI)长期胁迫对 SBR 装置有机物及总氮去除率几乎没有影响。

好氧颗粒污泥对质量浓度 3 mg/L 以下的 Cr(VI)长期作用具有良好的抵御机制,同时投加的 Cr(VI)质量浓度越高,颗粒被破坏的程度越严重,由初始的椭圆型逐变为扁平状,继而解体。在质量浓度 10 mg/L Cr(VI)的长期作用下,好氧颗粒污泥结构遭到破坏,表观尺寸较大的松散颗粒和细小的絮状污泥比例逐渐增多。实验末期,各反应器中粒径小于 0.6 mm 的小颗粒所占的比例分别为 21.85%、22.02%、31.07%、30.43%和 46.95%,而粒径小于 0.6 mm 的颗粒污泥已无法为反硝化菌提供缺氧环境,导致 SBR 反应器脱氮效率变低。

Cr(VI)的胁迫下好氧颗粒污泥 PS 的分泌量则随着 Cr(VI)作用时间的积累逐步增加,Cr(VI)质量浓度越高其增加幅度越大;胞外多糖和蛋白比值主要受 PS 分泌量的增加而呈现逐步递增趋势。质量浓度 0、1、3、5 和 10 mg/L Cr(VI)长期作用 65 d 后,好氧颗粒污泥 EPS 中 PS 分泌量分别为:9.13、10.89、19.43、25.33 和 27.31 mg/g,PN 值相对较稳定;PS/PN 值分别为 0.72、0.75、1.41、1.94 和 2.22。实验末期(第 65 天)的 PS/PN 值是实验初期的 0.96、0.99、1.73、2.13 和 2.81 倍。说明相对于胞外蛋白质,胞外多糖在保护微生物、抵抗 Cr(VI)的毒害方面作用起主要作用,同时多糖的消耗也是导致颗粒破碎的关键因素。PS/PN 值随着 Cr(VI)质量浓度的增大及作用时间的增长而增大,说明了 Cr(VI)的投加降低了颗粒污泥间的相对疏水性,从而减弱了污泥间的亲和力,不利于好氧颗粒污泥的稳定。

参考文献:

- [1] 郑晓英,王兴楠,陈卫,等.好氧颗粒污泥处理高浓度及难降解废水研究进展[J].水资源保护,2012,28(4):64-68.
- [2] 王昌稳,赵白航,李军,等.好氧颗粒污泥吸附氨氮性能[J].化工学报,2014(3):942-947.
- [3] Sun X F, Liu C Y, Ma Y, et al. Enhanced Cu (II) and Cr (VI) biosorption capacity on poly (ethylenimine) grafted aerobic granular sludge[J].Colloids and Surfaces B: Biointerfaces,2011,82(2):456-462.
- [4] Adav S S, Lee D J, Show K Y, et al. Aerobic granular sludge:

- Recent advances[J].Biotechnology Advances,2008,26(5):411-423.
- [5] 苏凯.好氧颗粒污泥稳定维持以及实际应用的基础研究[D].北京:北京工业大学,2010.
- [6] 杨麒,李小明,曾光明,等.SBR 系统中同步硝化反硝化好氧颗粒污泥的培养[J].环境科学,2003,24(4):94-98.
- [7] 唐朝春,简美鹏,刘名,等.强化好氧颗粒污泥稳定性的研究进展[J].化工进展,2013,32(4):919-924.
- [8] 王昌稳,李军,赵白航,等.好氧颗粒污泥的快速培养与污泥特性分析[J].中南大学学报:自然科学版,2013,44(6):2623-2628.
- [9] 闫立龙,刘玉,任源.胞外聚合物对好氧颗粒污泥影响的研究进展[J].化工进展,2013(11):2744-2748.
- [10] Vaiopoulou E, Gikas P. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review [J].Water Research,2012,46(3):549-570.
- [11] 程丽,李晓晨,宋学东,等.Cr⁶⁺ 对活性污泥活性及有机物去除速率的影响[J].生态环境学报,2009,18(6):2113-2117.
- [12] 郑晓英,黄希,王兴楠,等.好氧颗粒污泥中胞外聚合物的提取方法及其优化[J].中国给水排水,2013,29(7):1-4.
- [13] Frølund B, Palmgren R, Keiding K, et al. Extraction of extracellular polymers from activated sludge using a cation exchange resin [J]. Water Research,1996,30(8):1749-1758.
- [14] Stasinakis A S, Thomaidis N S, Mamais D, et al. Effects of chromium (VI) addition on the activated sludge process[J].Water Research,2003,37(9):2140-2148.
- [15] Cheng L, Li X C, Jiang R X, et al. Effects of Cr (VI) on the performance and kinetics of the activated sludge process [J]. Bioresource Technology,2011,102(2):797-804.
- [16] Winkler M K H, Kleerebezem R, Kuenen J G, et al. Segregation of biomass in cyclic anaerobic/aerobic granular sludge allows the enrichment of anaerobic ammonium oxidizing bacteria at low temperatures [J].Environmental Science & Technology,2011,45(17):7330-7337.
- [16] Zhang B, Chen Z, Qiu Z G, et al. Dynamic and distribution of ammonia-oxidizing bacteria communities during sludge granulation in an anaerobic-aerobic sequencing batch reactor [J].Water Research,2011,45(18):6207-6216.
- [18] 张海欧,周维芝,马玉洪,等.微生物胞外聚合物对重金属镉的解毒作用及红外光谱分析 [J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(11):3041-3043.
- [19] Sheng G P, Xu J, Luo H W, et al. Thermodynamic analysis on the binding of heavy metals onto extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge[J].Water Research,2013,47(2):607-614.
- [20] Zhu L, Lv M L, Dai X, et al. Role and significance of extracellular polymeric substances on the property of aerobic granule [J]. Bioresource Technology,2012,107:46-54.
- [21] Adav SS, Lee DJ, Tay J H. Extracellular polymeric substances and structural stability of aerobic granule [J].Water Research,2008,42(6):1644-1650.
- [22] Li W w, Yu H Q. Insight into the roles of microbial extracellular polymer substances in metal biosorption [J].Bioresource Technology,2014,160:15-23.
- [23] 彭永臻,吴蕾,马勇,等.好氧颗粒污泥的形成机制?特性及应用研究进展[J].环境科学,2010,31(2):273-281.

- A comparison between fenton, electro-fenton, sono-electro-fenton and photo-electro-fenton processes[J].Chemical Engineering Journal, 2012,183:1-9.
- [3] N Borrás, R Oliver, C Arias, et al. Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-Doped diamond anode [J].Journal of Physical Chemistry A,2010,114 (24):6613-6621.
- [4] 杨少斌,费学宁,吴奇,等.电化学技术及其在印染废水处理中的应用[J].中国环境管理干部学院学报,2007,17(3):79-82.
- [5] F Montilla, E Morallon, A De Battisti, et al. Preparation and characterization of antimony-doped tin dioxide electrodes. part 1. Electrochemical characterization[J].Journal of Physical Chemistry B,2004, 108(16):5036-5043.
- [6] A M Polcaro, S Palmas, F Renoldi, et al. Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants[J].Electrochimica Acta,2000,46(2-3):389-394.
- [7] Y Liu, H L Liu. Comparative studies on the electrocatalytic properties of modified PbO₂ anodes[J].Electrochimica Acta,2008,53(16):5077-5083.
- [8] P Canizares, C Saez, J Lobato, et al. Electrochemical oxidation of polyhydroxybenzenes on boron-doped diamond anodes [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2004,43 (21): 6629-6637.
- [9] 张文杰,王宽岭.悬浮 TiO₂- 铂电极体系光电催化降解染料[J].环境科学与技术,2010(10):120-123.
- [10] C Ratiu, F Manea, C Lazau, et al. Electrochemical oxidation of *p*-aminophenol from water with boron-doped diamond anodes and assisted photocatalytically by TiO₂-supported zeolite[J].Desalination, 2010,260(1/3):51-56.
- [11] 邹华,张宁,王娅娜,等.光电催化降解印染废水的羟基自由基机理研究[J].水处理技术,2013,39(4):20-27.
- [12] M Tajbakhsh, M M Lakouraj, F Ramzanian-Lehmali. {-N+(CH₃)₂ CH₂ CH₂N⁺[(CH₃)₂](CH₂)₄}_nS₂O₈²⁻: A selective and recyclable -reagent for oxidation of alcohols and hydroquinones in water [J].Synlett, 2006(11):1724-1728.
- [13] 杨世迎,陈友媛,胥慧真,等.过硫酸盐活化高级氧化新技术[J].化学进展,2008,20(9):1433-1438.
- [14] C J Liang, C J Bruell, M C Marley, et al. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (Tce) and 1,1,1-trichloroethane (Tca) in aqueous systems and soil slurries[J].Soil and Sediment Contamination: An International Journal,2003,12(2):207-228.
- [15] Y-J Shih, Y-C Li, Y-H. Huang. Application of UV/persulfate oxidation process for mineralization of 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol [J].Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2013,44(2):287-290.
- [16] I M Kolthoff, I K Miller. The chemistry of persulfate. I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous medium1[J].Journal of the American Chemical Society,1951,73(7): 3055-3059.

CONSTRUCTION AND MECHANISM OF HIGH-EFFICIENCY PHOTO-ELECTROCHEMICAL CELL

Han Xianying^{1,2}, Wu Liangzhan¹, Yu Yuan¹, Zhi Jinfang¹

(1.Key Laboratory of Photochemical Conversion and Optoelectronic Materials, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 100190; 2.Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 100049; Beijing, China)

Abstract: A high-performance photo-electrochemical cell had been constructed mainly by boron-doped diamond (BDD) electrode and TiO₂ loaded zeolite (zeolite-TiO₂), which could be used for treating organic wastewater fast. The factors such as electrode potential, UV irradiation, pH and content of sodium sulfate were investigated through detecting the degradation efficiency of Orange II and the content of the strongest oxidizing agents generated in the reaction system, which confirmed that the constructed photoelectron chemical cell followed the photoelectric conversion mechanism as SO₄²⁻-S₂O₈²⁻-SO₄^{•-}-•OH. The photoelectrocatalytic degradation efficiency of Orange II in aqueous solution was better than that in the combination of electrochemical and a photocatalytic oxidation efficiency. Orange II could be nearly mineralized into CO₂.

Keywords: photo-electro-chemical synergy; electrochemical oxidation; photocatalysis; acid orange

(上接第 31 页)

EFFECT OF Cr(VI) LONG-TERM STRESS ON THE STABILITY OF AEROBIC GRANULAR SLUDGE

Zheng Xiaoying, Ni Ming, Chen Wei, Chen Yu, Wang Mingyang, Cao Sulan

(Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, College of Environmental Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The long-term effects of Cr(VI) (0, 1, 3, 5 and 10 mg/L) on the substrate removal, granular morphology and diameter, and extracellular polymeric substances (EPS) of aerobic granular sludge were investigated in five sequencing batch reactors (SBRs). Results showed that the effect of Cr(VI) under 3 mg/L could be withstood by the aerobic granular sludge, while the granular became unstable and gradually collapsed with more than 5 mg/L Cr(VI). The removal efficiency of COD and total nitrogen (TN) decreased with an increase of the Cr(VI) concentration, while the high removal efficiency of COD and TN could be maintained at 97.43%, 96.89%, 95.43%, 93.69%, 90.46% and 95.11%, 94.31%, 91.97%, 87.68%, 82.59%, respectively in Cr(VI)-induced 65 days. The extracellular polysaccharide played the main role in protecting microorganism and resisting the toxicity of Cr(VI). With the stress of Cr(VI), the aerobic granular sludge significantly increased but extracellular protein remained stable. The increase of the ratio of polysaccharide and protein and the consumption of polysaccharide were the key factors that reduced the structural stability of aerobic granular sludge.

Keywords: aerobic granular sludge; Cr(VI); long-term stress; granular structure; sludge stability; extracellular polymeric substances