

活性污泥对污水中有机物、铵和磷酸盐的生物吸附试验研究

孔海霞^{1,2}, 袁林江¹, 王晓昌¹

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055;

2. 中国市政工程华北设计研究院西安分院, 陕西 西安 710016)

摘要:采用不同污泥考察了它们在不同负荷和预处理条件下对污水中有机物、铵和磷酸盐的厌氧吸附效果。试验结果表明, 负荷和污泥对污染物的吸附量有显著关系, 当负荷为 0.1 kgCOD/kgMLSS 时, 污水厂 A^2/O 系统中的活性污泥对原水中 COD 的吸附去除率可达 83.2%。硝化污泥好氧活化 1 h 后对 NH_4Cl 溶液中氨氮的吸附去除率达 61.5%; A^2/O 系统的活性污泥经过反复淘洗后, 对 KH_2PO_4 溶液中磷的吸附去除率达 86.3%。通过改变污泥吸附条件, 可大大提高污泥对有机物、铵和磷酸盐的吸附能力。

关键词:活性污泥; 生物吸附; 有机物; 氨氮; 磷酸盐

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-7930(2007)05-0735-06

1 前言

传统污水生物处理过程中, 污水中的有机物大部分被微生物氧化分解为 CO_2 , 每氧化 1 gCOD , 有 13.9 kJ 的能量以热的形式散发^[1]; 污水中的氨经硝化-反硝化被微生物以 N_2 的形式脱除掉; 磷酸盐则随剩余污泥被排出。每年我国随污水排放的磷相当于 837 万 t 磷矿石, 相当于开采量的 37.5%^[2]。传统污水生物处理对 CO_2 和剩余污泥的排放, 不仅加剧了大气温室效应、造成环境二次污染, 而且使污水中有机物、氮、磷等物质得不到有效利用。其实污水中的有机物、氮、磷等污染物也同时是潜在的能源和肥料。如果在污水处理过程中能将有机物、氮和磷与污水分离和浓缩, 就可以将有机物转化为能源、将氮和磷转化为化学肥料, 则既能使污水净化、回收水资源, 又可以实现污染物资源化、变废为宝, 更重要的一点, 由于有机物、氮和磷酸盐不经过生物氧化就被从污水中分离出来, 污水净化的能耗会大大减少, 有助于降低城市污水处理厂的运行成本^[3]、解除运行费用昂贵对城市污水处理厂的制约。

该城市污水处理设想的实现, 有赖于污泥对污水中污染物的吸附能力和再释放。传统污水生物处理实践中, 较多关注的是微生物对不溶性有机物(SS)的吸附, 但污泥对污水中氮磷的吸附/吸收以及如何提高污泥的吸附/吸收能力等尚没有专门的研究。本论文通过研究不同来源的活性污泥, 以及不同负荷和预处理条件下, 污泥对污水中有机物、氮和磷的吸附或吸收, 揭示活性污泥的吸附、吸收特性和环境调控对污泥吸附、吸收能力的影响, 为新工艺的开发奠定基础。

2 材料与方法

2.1 污泥与污水

试验用普通活性污泥取自西安市邓家村污水处理厂 A^2/O 系统的活性污泥; 污水取自该厂粗格栅后出水。污水的 COD 、 NH_4^+-N 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 浓度分别为 260 mg/L 、 38.7 mg/L 、 4 mg/L ; 试验用的硝化污泥

收稿日期: 2007-03-05 修改稿日期: 2007-08-12

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目(207118); 西安市科技攻关项目(YF07079); 西安建筑科技大学重点基金项目(DB03055)

作者简介: 孔海霞(1982-), 女, 山西忻州人, 硕士, 主要研究方向为污水资源化及再生回用理论与技术。

由实验室培养.培养基包含 100 mg/L NH_4Cl (以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 计)、2 mg/L KH_2PO_4 (以 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 计)、1.2 g/L NaHCO_3 、10 mg/L CaCl_2 、100 mg/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. 将污水厂 A^2/O 系统污泥与上述培养基以一定比例混合,连续曝气,出水前停止曝气使泥水分离.排出上清液,换以新配制的培养基.运行两周后氨氮去除率达 99.3%,此时污泥浓度为 2 000 mg/L,沉降比为 20%,污泥外观颜色棕褐色,镜检观察到污泥絮体密实,菌胶团透明度高,用该污泥作为硝化污泥,用作吸附试验.

2.2 吸附试验

采用静态试验.将污泥与污水,或和所配溶液按一定比例混合,搅拌 30 min 后立刻用孔径 0.45 μm 的滤膜过滤,测定滤液中相关物质的浓度.

2.2.1 不同负荷下污水处理厂活性污泥对原污水中污染物的吸附/吸收试验

通过改变投加污泥与污水体积比(1:1、1:3、1:5),使污泥负荷分别达 0.1、0.3、0.5 kgCOD/kg MLSS. 搅拌吸附 30 min 后测定水中 COD、氨氮和磷酸盐浓度.

2.2.2 活性污泥对水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 、可溶性有机物和不溶性有机物的吸附/吸收试验

将浓度为 10 mg/L、40 mg/L、100 mg/L (以 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 计)的 NH_4Cl 溶液和浓度为 5 mg/L、10 mg/L、100 mg/L (以 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 计)的 KH_2PO_4 溶液,与反复淘洗后的污水厂 A^2/O 系统活性污泥和硝化能力良好的硝化污泥按 3:1 混合(污泥的氨氮负荷分别为 0.005、0.02、0.05 kg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /kgMLSS,磷酸盐负荷分别为 0.001、0.003、0.03 kg $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ /kgMLSS);或将 COD 浓度为 400 mg/L 的乙酸钠和淀粉溶液,与反复淘洗后的污水厂 A^2/O 系统活性污泥按 3:1 混和(COD 负荷为 0.5 kgCOD/kgMLSS),进行吸附、吸收试验.混合搅拌 30 min 后测定水中 COD、氨氮、和磷酸盐的浓度.

2.2.3 活化对污泥吸附/吸收能力的影响试验

取污水厂污泥和培养的硝化污泥分别曝气 1 h、2 h、3 h、4 h、5 h、6 h 后进行吸附、吸收试验;污水厂 A^2/O 系统活性污泥与原污水按 1:3 混合,硝化污泥分别与含 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 40 mg/L 的 NH_4Cl 溶液和含 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 10 mg/L 的 KH_2PO_4 溶液按泥水比 1:3 混合搅拌,30 min 后测定水中 COD、氨氮、磷酸盐浓度.

3 结果与讨论

3.1 不同负荷下污水处理厂活性污泥对原污水中污染物的吸附/吸收

由表 1 可见,无论是污泥对有机物还是对氨氮的吸附量都与污泥负荷呈正比.污泥负荷越高,单位干泥对污染物的吸附/吸收量越大.由于试验用污泥为污水厂 A^2/O 系统的污泥,具备脱氮除磷功能,试验中的吸附过程为厌氧环境,聚磷菌在厌氧环境下释磷导致厌氧吸附试验中磷酸盐浓度上升,无法判定对磷酸盐的吸收/吸附情况.

表 1 不同负荷下 A^2/O 系统活性污泥对有机物和氨氮的吸附

Tab. 1 Absorption of organic compounds and ammonium by activated sludge from A^2/O system at different loading raters

Item	Sludge/ sewage/ volume/ volume	Loading rate/ $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{MLSS}$	Absorption quantity/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{MLSS}$
Ammonium	1 1	0.01	0.8
	1 3	0.03	0.9
	1 5	0.05	1.0
	1 1	0.1	47.5
Organic compounds	1 3	0.3	136.7
	1 5	0.5	231.0

由图 1 和图 2 可知负荷与污泥对污染物的吸附量呈线性关系,且相关方程分别为 $W_{\text{吸附}_\text{O}} = 460.74L_{\text{S}_\text{O}}$ 和 $W_{\text{吸附}_\text{N}} = 5L_{\text{S}_\text{N}} + 0.75$. 其中 $W_{\text{吸附}_\text{O}}$ 为单位污泥对有机物的吸附量(mgCOD/gMLSS)、 L_{S_O} 为

COD 负荷 ($\text{kgCOD}/\text{kgMLSS}$)、 $W_{\text{吸附}_N}$ 为单位污泥对氨氮的吸附量 ($\text{mgNH}_4^+-\text{N}/\text{gMLSS}$)、 L_{S_N} 为氨氮负荷 ($\text{kgNH}_4^+-\text{N}/\text{kgMLSS}$)。

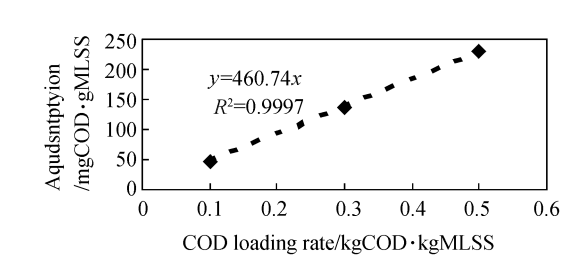


图 1 A^2/O 系统活性污泥的 COD 负荷与吸附量的关系图

Fig. 1 Relationship between COD loading rate of sludge from A^2/O system and adsorption quantity

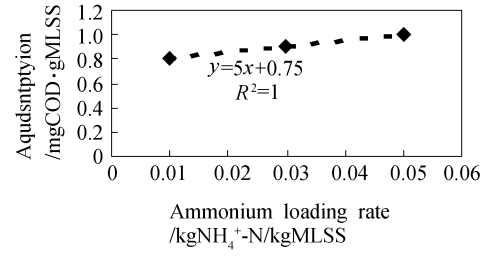


图 2 A^2/O 系统活性污泥的氨氮负荷与吸附量的关系图

Fig. 2 Relationship between ammonium loading rate of sludge from A^2/O system and absorption quantity

图 3 和图 4 是好氧条件下 A^2/O 系统活性污泥与生活污水混和吸附 30min ,污泥对 COD 和氨的吸附等温线图. 这两条曲线与已知的 BET 吸附等温线拐点以后的曲线相似 ,表明活性污泥对污染物的吸附并非简单的单层吸附或物理吸附 ,而是与物理吸附和生物吸附有关的更为复杂的吸附现象.

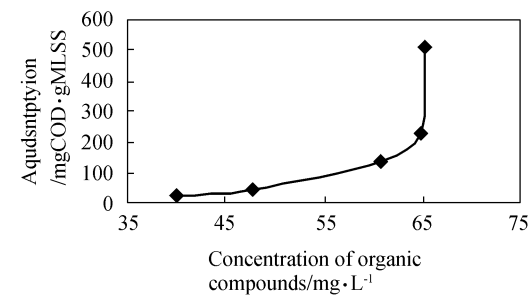


图 3 A^2/O 系统活性污泥对有机物吸附试验的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption Isotherm for absorption of organic compounds by activated sludge from A^2/O system

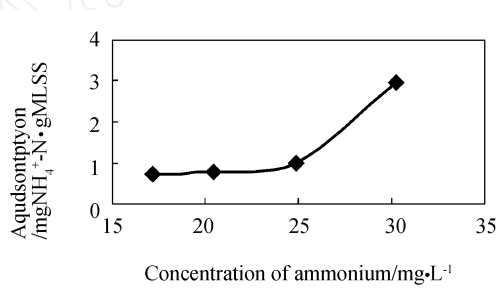


图 4 A^2/O 系统活性污泥对 NH_4^+-N 吸附试验的吸附等温线图

Fig. 4 Adsorption Isotherm for absorption of ammonium by activated sludge from A^2/O system

由图 5 可知负荷越大, A^2/O 系统污泥对原污水 COD 和 NH_4^+-N 的去除率越低.

3.2 污泥对水中 NH_4^+-N 、 $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ 、可溶性有机物和不溶性有机物的吸附/吸收

不同负荷下经淘洗的 A^2/O 系统污泥对铵、磷酸盐、乙酸钠和淀粉的吸附结果如表 2 所示.

由表 2 可见 ,负荷越低 A^2/O 系统的污泥对于氮、磷的去除率越高 ,但单位污泥的吸附量则越低. 污泥对可溶性有机物的去除率小于不溶性有机物的去除率. 对比 A^2/O 系统未经淘洗的污泥与原污水混合的试验结果 (见表 1) 可知 ,反复淘洗后的污泥对氨氮和磷酸盐的吸附量高于同负荷下未经淘洗的吸附量. 淘洗时污泥中微生物处于厌氧状态 ,随着淘洗次数的增多 ,污泥处于“饥饿”状态 ,再次接触基质时 ,微生物会大量吸附、吸收污水中的营养物^[4]. 基质越充足 ,单位污泥对基质的摄取量越大. 对于有机

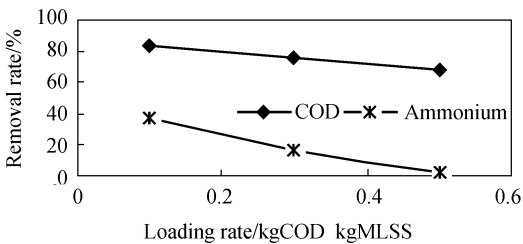


图 5 A^2/O 系统活性污泥负荷与氨和 COD 被吸附、吸收去除的关系

Fig. 5 Relationship between loading rate of activated sludge from A^2/O system and removal rate of ammonia nitrogen and COD

物的去除率和吸附量,相同负荷下未经淘洗的污泥对原水吸附去除率和吸附量要大于经淘洗后的.原因可能是原污水的 COD 组成比配水的要复杂,不溶性有机物的含量也要复杂,污泥通过沉淀网捕对有机物的去除要容易,所以吸附量相对要大.

表 2 淘洗后污泥对污水中氨氮、磷酸盐、乙酸盐和可溶性淀粉的吸附、吸收

Tab.2 Absorption of sludge from A²/O system after being washed on ammonium, phosphate, acetate and soluble starch

Item	Loading rate/ kg · kgMLSS ⁻¹	Removal rate/ %	Absorption quantity/ mg · gMLSS ⁻¹
NH ₄ ⁺ -N	0.005	40.1	1.3
	0.02	32.5	1.6
	0.05	30.4	2.4
PO ₄ ³⁻ -P	0.001	86.3	2.0
	0.003	37.5	2.8
	0.030	29.8	3.8
乙酸钠 *	0.5	29.5	100.3
可溶性淀粉 *	0.5	33.7	107.0

* The concentration of sodium acetate and soluble starch is calculated by COD_{Cr}.

不同氨氮和磷酸盐负荷下,硝化污泥对氨氮、磷酸盐的吸附结果如表 3 所示.

表 3 不同负荷下硝化污泥的吸附

Tab.3 Absorption of ammonium and phosphorus by nitrifying sludge at different loading rate

Item	Influent concentration/ mg · L	Loading rate/ kg · kgMLSS ⁻¹	Removal rate/ %	Absorption quantity/ mg · gMLSS ⁻¹
NH ₄ ⁺	9.4	0.005	49.4	0.82
	42.2	0.02	38.8	1.00
	103.8	0.06	40.4	3.10
PO ₄ ³⁻	5.1	0.001	-	0.06
	10.2	0.003	15.7	0.11
	106.3	0.030	33.7	1.04

** - "means the result is a negative number.

由表 3 可知,氨氮负荷越大,单位污泥对氨氮的吸附量也越大;磷酸盐负荷增大时,单位污泥对磷酸盐的吸附量也增大,相反去除率却减小.当氨氮负荷为 0.06 kgNH₄⁺-N/ kgMLSS 时,硝化污泥对氨氮的吸附量可达 3.10 mgNH₄⁺-N/ gMLSS.磷酸盐负荷为 0.03 kgPO₄³⁻-P/ kgMLSS 时,硝化污泥对磷酸盐的吸附量可高达 1.04 mgPO₄³⁻-P/ gMLSS.

3.3 预处理对污泥吸附能力的影响

预处理对污泥吸附能力的影响试验结果见表 4.表中 R 表示去除率(%),W 表示吸附量(mg/gMLSS).活化时间为 0 时表示未经活化的污泥.

由表 4 可看出,好氧预处理可提高硝化污泥和 A²/O 污泥对污染物的吸附去除能力,且 A²/O 系统污泥对氨氮的去除率小于硝化污泥对氨氮的去除率.前两个小时,好氧活化后的硝化污泥对氨氮的吸附量大于 A²/O 系统污泥对氨氮的吸附;随着活化时间延长,A²/O 系统污泥对氨氮的吸附超过硝化污泥.由于试验中好氧活化后进行厌氧搅拌吸附 30 min,来自 A²/O 系统的污泥中的聚磷菌释放出磷,故对磷酸盐没有去除.硝化污泥在好氧活化 2h 时磷酸盐的吸附去除率达 30%,吸附量为 0.12 mgPO₄³⁻-P/ gMLSS.A²/O 系统污泥经活化 1 h,得到 COD 的最大去除率 73.5%,最大吸附量 116.9 mgCOD/ gMLSS.

目前普遍认为污泥的吸附凝聚与细菌的胞外聚合物(EPS)有很大关系,是决定污泥絮体物理化学性质的和生物性质的关键物质^[5].EPS 主要成分为多糖、蛋白质及核酸等高分子物质,是污泥絮体的主要组成部分^[6].Bruun 等研究认为:EPS 中多糖含量在活性污泥的生物絮凝中起主要作用^[7];多糖含量增加可使污泥生物絮凝能力增强^[8];Delia 研究了外界条件对 EPS 所含成分的影响得出:在高、低 F/M

值交替和有溶解氧的条件下, EPS 中多糖含量会增多^[9]; Dignac 的研究表明, 微生物在饥饿状态下, 可产生絮凝性能强大的大分子多糖^[10]. 试验中, 通过采用好氧预处理的方式对污泥外界环境进行调控, 在长时间的好氧曝气条件下, 微生物处于饥饿状态, 可能使细菌胞外聚合物 EPS 中的多糖含量增加, 污泥絮体的吸附凝聚性得到改善, 从而提高了污泥对污染物的吸附/ 吸收作用.

表 4 活化时间长短对 A²/O 污泥和硝化污泥吸附性能的影响

Tab. 4 Effect of aeration on absorption ability of sludge from A²/O system and nitrifying sludge

Aeration time/h	Ammonium/ mg · gML SS ⁻¹				Phosphate/ mg · gML SS ⁻¹				COD _{Cr} / mg · gML SS ⁻¹	
	Activated sludge from A ² /O system		Nitrifying sludge		Activated sludge from A ² /O system		Nitrifying sludge		Activated sludge from A ² /O system	
	R	W	R	W	R	W	R	W	R	W
0	17.5	-	38.8	1.0	-	-	-	0.03	58.8	86.2
1	21.2	-	61.5	1.2	-	-	26.4	0.02	73.5	116.9
2	20.0	-	58.0	0.8	-	-	30.2	0.12	50	67.7
3	28.9	2.5	52.8	0.3	-	-	28.9	0.09	58.8	86.2
4	29.2	2.6	54.5	0.5	-	-	29.6	0.11	58.8	86.2
5	28.9	2.5	53.1	0.4	-	-	28.9	0.09	67.6	104.6
6	27.7	2.0	54.9	0.5	-	-	25.6	0.01	61.8	92.3

*“ - ” means the result is a negative number

从上述试验结果可知, 负荷为 0.06 kgNH₄⁺-N/ kgML SS 时, 硝化污泥对氨氮的吸附量高达 3.1 mgNH₄⁺-N/ gML SS; 负荷为 0.03 kgPO₄³⁻-P/ kgML SS 时, 经反复淘洗后的 A²/O 系统污泥对磷酸盐的吸附量可达 3.8 mgPO₄³⁻-P/ gML SS; 负荷为 0.5 kgCOD/ kgML SS 时, A²/O 系统污泥对原污水的吸附, 得到 COD 吸附量高达 231.0 mgCOD/ gML SS. 假设吸附试验按泥水比例 1 : 3 混合后, 污泥浓度为 2500 mg/ L, 污水中氨氮的浓度为 40 mg/ L, 磷酸盐浓度为 10 mg/ L, COD 浓度为 400 mg/ L 则要使污水中的氨氮、磷酸盐、COD 被污泥吸附去除 90 % 以上, 则污泥对氨氮、磷酸盐、COD 的最小吸附量应分别为: 10.8 mgNH₄⁺-N/ gML SS、2.7 mgPO₄³⁻-P/ gML SS、108 mgCOD/ gML SS. 按照本试验处理方法, 污泥对磷酸盐和 COD 的吸附量在试验控制的操作条件下可满足上述假设, 但对氨氮的吸附量还需要进一步调控活化环境.

4 结论

- (1) 负荷与污泥吸附量有显著关系, 负荷增大时, A²/O 系统污泥和硝化污泥对污染物的吸附量均增大.
- (2) 相同负荷下, 硝化污泥对氨氮的去除率明显高于 A²/O 系统污泥, 因此活性污泥中增大硝化菌的比例有利于污泥对氨氮的吸附/ 吸收.
- (3) 经过对负荷和吸附环境的调控, 可提高污泥对污染物的吸附/ 吸收能力. 本吸附试验得到氨氮的最高去除率为 61.5 %, 磷酸盐的最高去除率 86.3 %, COD 的最高去除率 83.2 %.

致谢

本研究得到国家自然科学基金重大国际合作项目《新型可持续卫生系统研究和健康风险评价》(50138020) 的资助, 特此致谢.

参考文献 References

[1] 龙腾锐, 高旭. 污水生物处理单元能量平衡与分析方法研究与应用[J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 684-689.
LONG Teng-rui, GAO Xu. Study and application on energy balancing and analyzing approach for biological wastewater treatment unit [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2002, 22(5): 684-689.

[2] 荆肇乾, 吕锡武. 污水处理中磷回收理论与探[C]// 中国化学会第七届水处理化学大会暨学术研讨会论文集. 2004: 396-400.

- JING Zhao-qian, LV Xi-wu. Theory and Techniques of Phosphorus Recovery from Wastewater Treatment [C]// Proceedings of the 7th Chinese Chemical Society on water treatment Chemical Congress. 2004:396-400.
- [3] 董小林,曹广华,李娇娜.城市环境保护投资分析与评价[J].西安建筑科技大学学报:自然科学版,2006,38(3):327-332.
- DONG Xiao-lin, CAO Guang-hua, LI Jiao-na. Analysis and evaluation of the urban environmental protection investment [J], Journal of Xi'an University of Architecture & Technology: Natural Science Edition, 2006, 38(3): 327-332.
- [4] 彭党聪,王志盈,袁林江.活性污泥系统非平衡增长理论及其应用[J].中国给水排水,2001,17(2):19-21.
- PENG Dang-cong, WANG Zhi-ying, YUAN Lin-jiang. Theory and Application on non-steady growth of activated sludge system [J]. China Water and Wastewater, 2001, 17(2): 19-21.
- [5] Morgan JW, Forster CF, Evison L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges [J]. Water Research, 1990, 24(6): 743-753.
- [6] Urbain V, Block JC, Manem J. Bioflocculation in activated sludge: An analytic approach [J]. Water Research, 1993, 27 (5): 829-838.
- [7] Bruus JH, Nielsen PH, Keiding, K. On the stability of activated sludge flocs with implication to dewatering [J]. Water Research, 1992, 26(12): 1597-1604.
- [8] 周健,苗利利,龙腾锐.胞外聚合物对活性污泥吸附及再生的影响研究[J].环境污染治理技术及设备,2004,5(5):21-24.
- ZHOU Jian, MIAO Li-li, LONG Teng-rui. A study of effect of intracellular polymeric substances on adsorption and regeneration of activated sludge [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2004, 5(5): 21-24.
- [9] Delia TS. Extracellular Polymer substances and physicochemical properties of flocs in steady and unsteady-state activated sludge systems [J]. Process Biochemistry, 2002, 37(9): 983-998.
- [10] Dignac MF, Urbain V, Rybacki D, et al. Chemical description of extracellular polymers: Implications on activated sludge floc structure [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(8-9): 45-53.

A study on biosorption of organic compounds, ammonium and phosphate from waste water by activated sludge

KONG Hai-xia^{1,2}, YUAN Lin-jiang¹, WANG Xiao-chang¹

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China; 2. Xi'an Branch of North China municipal engineering design & research institute, Xi'an 710016, China)

Abstract: Absorption of kinds of activated sludge for removal of organic, ammonium and phosphate pollutant has been investigated with several loading rates and pretreatments. The results show that the absorption quantity of the sludge was distinctly correlative with loading rate. For absorption of activated sludge from A²/O system of WWTP (Waste Water Treatment Plant) to raw sewage, COD removal rate was up to 83.2%. Nitrifying sludge aerated for one hour and then mixed with ammonia chloride solution had a high ammonium absorption of 61.5%. When solution of potassium dihydrogen phosphate was fed to the surplus sludge of A²/O system that was washed by tap water for several times, absorption rate of phosphate reached 86.5%. Absorption of activated sludge can be greatly promoted by controlled condition.

Key words: activated sludge; biosorption; organic compounds; ammonium; phosphate