

· 治理技术 ·

活性污泥法处理含砷废水初探

苏廷芝, 顾国维

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 文章概述了含砷废水的产生及其处理方法, 重点介绍了国内外研究报道较少的活性污泥法, 以引起人们对这一有效除砷方法的重视。通过总结活性污泥法除砷的研究进展, 探讨了活性污泥除砷的机理和影响因素, 并提出今后要从活性污泥法除砷的机理、除砷工艺、及含砷废渣处理三方面开展研究, 以促进该方法的应用。

关键词: 生物法; 活性污泥法; 去除率; 无害化处理

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1001-3644(2006)04-0068-04

Preliminary Studies on Arsenic Removal in Wastewater by Activated Sludge Method

SU Ting-zhi, GU Guo-wei

(School of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The generation of As-containing wastewater and the technologies on its removal are summarized. Activated Sludge Method (ASM), which is an effective arsenic removal method but seldom reported, is given great emphasis to draw more attention on its further study. The advance in the study of ASM for arsenic removal is summarized, and its mechanism and control parameters are discussed. The proposal of this paper is to carry out research in the mechanism and process development of ASM for arsenic removal, and also in the beneficial treatment for the waste sludge of high arsenic content.

Keywords: Biological method; activated sludge method; removal rate; beneficial treatment

1 序 言

砷是地壳中含量最多的 20 种元素之一。它是一种原生质毒物, 具有较大毒性, 砷和它的化合物是常见的环境污染物质, 与汞、镉、铬、铅一起被称为环境中的五毒^[1]。美国疾病控制中心 (CDC) 和国际癌症研究机构 (IARC) 将其确定为第一致癌物质, 包括皮肤癌、膀胱癌、肺癌、血管疾病及乌脚病等, 均与砷有关^[2]。

世界上砷的生产大国主要有: 瑞典、美国、法国、比利时和中国^[1]。水体中的砷主要来自天然矿物的溶解, 工、农业废水的排放和大气中污染物的沉降。砷化合物常用于制造硬质合金 (如铅弹中加 35 % 的砷)、砷酸盐药物、杀虫剂、杀鼠剂 (一般为砷酸、亚砷酸盐类)、木材防腐剂、玻璃工业脱

色剂、毛皮工业的脱毛剂和防腐剂。所以, 印染、冶金、炼油、硫酸、化肥、皮革、陶瓷制造、农药等工业均有砷污染^[2]。农业上砷的污染主要来自除草剂、杀虫剂、杀菌剂及木材防腐剂, 例如砷剂添加铅、铜可作为干燥剂木材防腐剂, 而甲基砷酸钠和双甲基砷剂 (DMA) 为最常见的除草剂; 地下水中高浓度砷常是由地质缘故 (即天然矿物中溶解出) 所引起的^[2]。另外, 煤和原油的燃烧也会把大量的砷排入环境中。

砷主要通过饮水方式危害人体。因此, 水体中的砷含量 (尤其是无机砷的含量) 一直是人们非常关注的问题。欧美和世界卫生组织严格限度为 0.01mg/L 以下, 而美国甚至建议控制在 0.002mg/L 的范围^[3]。我国饮水卫生标准将砷浓度限定为 0.05 mg/L^[4], 工业排水砷含量不能高于 0.5 mg/L, 城市污水处理厂出水砷含量不能高于 0.1 mg/L。

随着工、农业生产强度的增加, 正有越来越多

收稿日期: 2006-04-13

作者简介: 苏廷芝 (1981 -), 女, 河南南阳人, 同济大学环境工程专业 2005 级博士研究生。主要从事水处理方面的研究。

的砷污染物排入水环境中。据估计,世界上每年有 11 万吨砷通过各种途径进入水圈中^[5],严重威胁着人类所处生态系统的健康和含砷废水的有效治理刻不容缓。因此,开发高效经济的含砷废水处理技术,具有重大的社会、经济和环境意义。

2 含砷废水的常用处理方法

含砷废水的处理和排放过程可以用下图表示:高浓度含砷废水必须经过处理,在出水浓度不超过 0.5 mg/L 时,可以直接排放水体;或者经过预处理后接入市政污水管网,与城市污水一起在污水处理厂深度处理,达到出水标准 (0.1 mg/L) 后排入受纳水体。

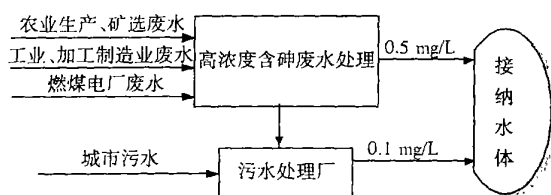


图 含砷废水的处理和排放过程

2.1 物理化学方法

不同来源的含砷废水水量和废水成分相差较大,因此在处理时,必须结合各自的特点采用合适的处理方法。当前常用物理化学方法处理含砷废水,这些方法包括^[6,7]:絮凝/过滤、离子交换、石灰软化、液膜分离、电解浮上、铁氧化物或活性氧化铝吸附、萃取和反渗透等。

当前采用的物理化学方法运行成本都很高,并且产生大量的含砷废渣,目前尚无较好的处理方法,长期堆积则容易造成二次污染。因此对其在工程上的应用和以后的可持续发展都存在负面作用。

为了克服上述方法存在的缺陷,人们一直在研究开发新的含砷废水处理技术。生物法是近来发展最快的含砷废水处理技术。它处理含砷废水具有操作简单,系统运行经济、高效,且二次污染小等优点,成为当前研究的热点。

2.2 生物法

水体中的砷主要是无机砷(砷酸盐和亚砷酸盐),生物能够蓄积砷,而且也能对其进行氧化和甲基化。由于甲基化的砷如甲基砷、二甲基砷、三甲基砷的毒性比无机砷低得多^[8],利用这一特性可采用生物法对含砷废水进行处理。

目前有报道的生物除砷方法有小球藻除砷法、生物膜法、活性污泥法等,本文主要介绍活性污泥法。

3 活性污泥法处理含砷废水

3.1 活性污泥法处理含砷废水研究进展

活性污泥法是应用最广泛的污水处理方法,世界上大多数的污水处理厂都是用该方法处理废水。但是由于污水处理厂的进水砷浓度较低,以及检测条件的限制,当前鲜有关于活性污泥法除砷效果和机理的文献报道。随着砷污染的加剧和人们对砷污染危害和治理的重视,活性污泥法已引起许多环境科学工作者的兴趣。

许晓路等^[9~11]的试验研究发现,活性污泥对低浓度砷的去除率高于对高浓度砷的去除率。在半动态试验条件下,污泥浓度 MLSS 为 2000 mg/L 时,活性污泥对砷的吸附在 1~2 小时左右达到平衡状态;含 20 ppm、100 ppm As(V) (HAsO_3^{2-}) 的废水与污泥接触 12 小时后,其去除率分别为 55.8 % 和 46.3 %;只有极少量 As(V) 转化成 As(III);污泥对砷的去除率随污水的有机负荷升高而上升^[10]。采用污泥浓度 MLSS 为 100 mg/L,停留时间为 10 h 的动态模拟实验处理 72 h 后,有 45 %、35 % 的 As(III) 转化成 As(V),此时砷的去除率分别为 44.3 % 和 40.2 %;污泥的砷吸附量分别为 18.64 mg/g (干污泥) 和 76.91 mg/g (干污泥)^[11]。

最近的一些实验研究报道显示,活性污泥法确实能有效地处理含砷废水,如 F. Busetti 等 (2005)^[12]研究了意大利 Fusina 污水处理厂采用 A/O 工艺对重金属的去除效果,发现在进水砷浓度 0.0087 mg/L 时,砷的去除率在 77 % 左右;EPA 资料显示,在活性污泥法进水砷浓度为 0~0.1 mg/L 时,砷的去除率达 56 %~92 %,出水砷浓度平均为 0.003 mg/L。M. E. Goldstone 等^[13]的研究发现,砷在初沉池中去除率很高,达到与溶解性物质和颗粒物相当的去除水平。

此外,一些在活性污泥法基础上开发的强化除砷工艺,也开始出现。如 Maniatis 和 T. Pickett 2005^[14]发明的 ABMet ((R)) 工艺可以将砷从初始的 0.5~1.5 mg/L,连续处理到检测限以下 (0.02 mg/L)。还有在国外已收到良好的应用效果的投菌活性污泥法 LLMO。它将对砷具有特殊处理能力的混合菌种投入曝气池里,使曝气池混合液内的各种细菌处于最佳活性状态,在流入污水水质不变的条件下,微生物氧化作用显著,提高了污水厂的除砷效果,改善了出水水质。

实际研究和应用显示,活性污泥法处理含砷废水,不论在处理费用、还是二次污染,或者工程化方面都比传统处理方法具有相当突出的优势,是最有前途的含砷废水处理技术。

3.2 活性污泥法除砷的机理和影响因素

当前有关活性污泥法处理含砷废水的理论研究不是十分完善。但是,人们对活性污泥法处理重金属废水的研究已比较深入,还有大量关于土壤溶液中砷污染治理的研究报道。根据这些研究成果,可以概括活性污泥法除砷影响因素可能主要包括以下几点:

3.2.1 溶解氧/氧化-还原电位

不同价态的砷对活性污泥的毒性,以及系统对它们的去除效率差别很大,水体中的砷主要是无机的 As (III) 和 As (V)。实验表明,As (III) 的毒性比 As (V) 高十倍到几十倍^[23],而且很多系统对 As (V) 的去除率远高于 As (III)。所以处理含砷废水时有必要将 As (III) 氧化成 As (V)。而高的溶解氧浓度和氧化还原电位能促进该转化的进行,降低砷对活性污泥的毒性并提高对砷去除效果。

3.2.2 砷的初始浓度

微生物对低浓度砷的去除率比高浓度砷高^[10]。此外,不同的砷浓度会影响活性污泥微生物对砷的吸收拮抗作用,从而获得不同的处理效果。在活性污泥法处理其它重金属离子的研究中发现,重金属离子质量浓度小于 5 mg/L 时,活性污泥法对污水中有机物的处理效果不受重金属影响。当重金属离子质量浓度大于 30 mg/L 时,活性污泥法处理污水中有机物的效果则大大受到影响^[15,16]。

3.2.3 有机负荷对活性污泥去除 As 也有较大的影响

主要有两方面的原因:一是污水中的有机物本身可和 As 相结合,降低污水中砷的质量浓度;二是有机物浓度高,有利于微生物生长繁殖,进一步提高活性污泥对 As 的去除率^[17]。

3.2.4 pH

pH 不仅影响金属的沉降状态,而且影响吸附点的电荷。水体中的砷主要以砷酸根、亚砷酸根形式存在,低 pH 值有利于砷的去除;但是,过低的 pH 对微生物生长繁殖不利。因为,过低的 pH 会引起微生物表面电荷的变化,还可影响培养基中有机化合物的离子化作用,从而间接影响微生物;此外,酶只有在最适宜的 pH 时才能发挥其最大活性,极端的 pH 使酶的活性降低,进而影响微生物细胞内的生物化学过程,甚至直接破坏微生物细胞^[17,18]。

3.2.5 生物固体停留时间 (SRT)

SRT 对阳离子金属去除有较大影响。研究发现,活性污泥去除重金属主要是依靠包围在污泥表

面的多聚物(如多糖),这些多聚物表面的电荷可使金属迅速地得以去除。已经证实,处于稳定相和内源呼吸阶段的细菌多聚物产量最大,而 SRT 增大,污泥中细菌处于稳定相和内源呼吸阶段,有利于对金属的去除。

3.2.6 污泥浓度

污泥浓度高,吸附点以及吸收转化砷的微生物数量也随着增加,从而有利于金属的去除^[17]。

3.2.7 PO_4^{3-} , NO_3^- 等与砷酸根、亚砷酸根具有相似结构的共存离子的影响

许多有关土壤中砷污染的研究发现, PO_4^{3-} , NO_3^- 等共存离子由于与砷酸根、亚砷酸根离子具有相似的化学性质,可以相互竞争吸附位点。水溶液中,N、P、As 也都是以阴离子状态存在,有相似的化学行为。因此,这些共存离子也有可能影响活性污泥法的除砷效果。有报道显示,溶液中磷酸根的浓度影响菌对砷作用,当磷酸根浓度为 0.5 mg/L 时,有利于砷的吸附,大于 10 mg/L 会抑制菌对砷的吸附^[19~22]。

3.2.8 氨根离子和铁、钙等阳离子的影响

近来的资料显示,土壤溶液中氨根 NH_4^+ 浓度高时,砷的释放量增加。这可能是由于氨的间接作用引起的。其它阳离子如 Ca, Cu, Fe, Ba, Pb 等可能会与砷酸根形成沉淀而将砷从水中去除。

3.3 活性污泥法除砷研究方向

随着砷污染的加剧和人们对其治理的重视,活性污泥法做为应用最广泛的污水处理技术,理应引起人们的重视,并加强该方法在砷污染控制上的理论和应用研究。笔者认为研究应该主要从以下三方面展开:

3.3.1 活性污泥除砷的机理和影响因素研究

3.3.2 活性污泥除砷的工艺开发和工艺优化

3.3.3 含砷污泥循环利用的风险评估和无害化处理

当前很多除砷方法虽然能有效地将砷从水体中去除,但是往往忽略高浓度含砷污泥/废渣的处理,而这些物质堆积带来的二次污染问题已愈来愈突出。作为一个完整的处理方法,不但要将砷从水中去除,还要考虑对高浓度含砷污泥的无害化处置与处理,促进其循环利用。因此,在活性污泥法除砷的研究和设计中,不能忽略对含砷污泥的处理。

4 结论与展望

随着冶金、化工等产业的日益发展,以及含砷制品市场的日益扩大,含砷废水的排放和污染问题必将影响到人们的日常生活,影响到人类生存环境的改善。所以,解决含砷废水的污染问题已迫在眉睫。

当前的各种含砷废水处理方法都有其优缺点,在实际应用中根据含砷废水的特点往往需要把一种或多种方法综合运用,再使用其它辅助措施,才能达到良好的除砷效果。相对现有的物理化学除砷方法,活性污泥是一种易培养获得的材料,它对废水中的砷具有较强的去除力,并能同时去除废水中的营养物,而且处理效率高、费用较低,有望成为含砷废水的主要处理方法。但是,有关活性污泥法除砷的理论和应用研究还比较滞后,今后应加强其除砷机理研究、针对不同废水水质的工艺开发研究,以及含砷废渣的无害化处理研究,以提高砷的综合治理效果。

参考文献:

- [1] 吕新之. 砷的环境化学[J]. 枣阳师专学报, 1998, (3): 40-42.
- [2] 林财富. 净水厂砷去除技术之选择[M]. 成大环工系, 2000. 1-11.
- [3] 易求实, 汤发宇. 天然饮用水简易高效除砷方法研究[J]. 培训与研究——湖北教育学院学报, 2002, 19(2): 41-45.
- [4] U[1]613. 3/ GB5749-85, 生活饮用水卫生标准[S].
- [5] 刘建国, 卢学实, 等. 水体中砷污染及除砷方法探讨[J]. 湖南环境生物职业技术学院学报 2002, 8(2): 119-122.
- [6] Chung J, Li X, et al. Bio-reduction of arsenate using a hydrogen based membrane biofilm reactor[EB/OL]. <http://www.elsevier.com/locate/chemosphere>, 2006-04-21.
- [7] 陈敬军, 蒋柏泉, 等. 除砷技术现状与进展[J]. 江西化工, 2004, (2): 2-4.
- [8] 李 慧, 张立实. 砷的毒性与生物学功能[J]. 现代预防医学, 2000, 27(1): 39-40.
- [9] 许晓路. 三价砷和五价砷对活性污泥几种酶活性的影响[J]. 环境科学学报, 1991, 11(4): 447-449.
- [10] 许晓路, 申秀英. 半联系活性污泥法对污水中五价砷的去除[J]. 环境科学与技术, 1995, 70(3): 31-34.
- [11] 许晓路. As(III)对活性污泥处理城市污水影响的动态模拟研究[J]. 环境科学学报 1995, 15(4): 416-422.
- [12] F Busetti, S Badoe, et al. Occurrence and Removal of Potentially Toxic Metals and Heavy Metals in the Wastewater Treatment Plant of Fusina (Venice, Italy) [J]. Chem Res, 2005, 44: 9264-9272.
- [13] M E Goldstone, C Atkinson P, et al. The behaviour of heavy metals during wastewater treatment III. Mercury and arsenic[J]. The Science of The Total Environment, 1990, (1): 271-294.
- [14] Maniatis and T Pickett. Biological removal of arsenic from tailings pond water at Canadian mine[J]. Arsenic Metallurgy, 2005, (2): 209-214.
- [15] 蒋成爱, 等. 活性污泥吸附重金属的研究进展[J]. 土壤与环境, 2001, 10(4): 331-332.
- [16] 黄满红, 李咏梅, 顾国维. 活性污泥工艺中污水毒性研究的现状[J]. 四川环境, 2004, 23(2): 11-16.
- [17] 柴立元, 闵小波, 等. 含砷废水处理研究进展庄明龙[J]. 工业水处理, 2004, 24(7): 13-17.
- [18] 周群英, 高廷耀. 环境工程微生物学(第2版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000. 137.
- [19] 雷 梅, 陈同斌, 等. 磷对土壤中砷吸附的影响[J]. 应用生态学报, 2003, 14(11): 1989-1992.
- [20] 张广莉, 宋光煜, 赵红霞. 磷影响下根际无机砷的形态分布及其对水稻生长的影响[J]. 土壤学报, 2002, 39(1): 23-28.
- [21] 杨胜科, 王文科, 等. 砷污染生态效应及水土体系中砷的治理对策研究[J]. 地球科学与环境学报, 2004, 26(3): 69-73.
- [22] 张 昭, 彭少方. 废水中除砷的热力学分析及应用[J]. 成都科技大学学报, 1995, 84(3): 36-41.
- [23] 倪建华. 砷的生物学作用及在临床上的应用前景[J]. 国外医学 输血及血液学分册, 1997, 20(4): 210-213.

欢迎订阅《中国沼气》杂志

2007 年季刊改双月刊

《中国沼气》杂志是由农业部主管, 中国沼气学会和农业部沼气科学研究所主办, 我国唯一国内外公开发行的沼气专业学术技术性刊物。国内统一刊号: CN51-1206/S; 国际标准刊号 ISSN 1000-1166, 为中国科技核心期刊、《中国期刊网》和《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊。

经四川省新闻出版局川新出报刊(2006)117号文批准, 本刊从2007年改为双月刊。扩刊后, 杂志的办刊宗旨不变, 坚持理论与实用技术相结合、以实用技术为主的方针。主要报道我国沼气厌氧技术研究与新进展; 推广沼气技术在能源、环保和生态建设上的新技术、新成果; 介绍沼气、沼液、沼渣利用的新方法; 探讨沼气建设中的新问题。辟有综述与实验研究、户用沼气池、城镇沼气工程、综合利用(沼气与环保、生态、肥料)、沼气建设管理、其他可再生能源等栏目。读者对象为从事沼气厌氧技术研究、农村能源、

环境保护、卫生、土肥等领域的科研、教学人员、管理干部、沼气技术人员及沼气用户等。

《中国沼气》杂志全国各地邮局均可订阅, 邮发代号 62-164, 2007年国内订价(含邮费)5元/期, 全年30元。请各新老订户注意当地邮局的征订通知, 及时办理订阅手续。如错过订期, 可向本刊编辑部联系邮购, 如需挂号, 每期外加挂号费3元, 全年共48元。

本刊承接广告业务, 为用户提供商品信息服务。

编辑部地址: 四川省成都市人民南路4段13号

邮 编: 610041

开 户 行: 成都商业银行人南支行

帐 号: 150 120 102 061 448 00017

电话(传真): 028-85230681

E-mail: cbso@mail.sc.cninfo.net