

Fe()对活性污泥絮体结构和生物絮凝作用的影响

李久义¹, 吴晓清¹, 陈福泰¹, 朱宝霞², 郭 健¹, 栾兆坤¹ (1. 中国科学院生态环境研究中心水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 中国人民解放军防化工程指挥学院, 北京昌平 102204)

摘要:采用序批式活性污泥法系统研究了 Fe()对活性污泥絮体结构和生物絮凝作用的影响, 结果发现 Fe()降低了污泥沉降指数, 同时也减弱了污泥的生物絮凝作用. 对细胞外高分子(EPS)的电子能谱元素分析表明在 EPS 中发生了阳离子间的交换作用, Fe()置换出 EPS 中一价和二价金属阳离子. 污泥絮体的扫描电镜显示 Fe()使活性污泥絮体颗粒变小变密实, 但是 Fe()与 EPS 之间的作用和含磷沉淀物的生成削弱了污泥颗粒形成较大生物聚集体的能力. Fe()对生物絮凝作用的影响主要是通过架桥机理和藻酸盐理论来实现的, 而电中和不起主要作用.

关键词:活性污泥; 生物絮凝; 沉降性能; 胞外高分子

Effects of Fe() on floc surface properties and bioflocculation of activated sludge

LI Jiuyi¹, WU Xiaoqing¹, CHEN Futai¹, ZHU Baoxia², GUO Jian¹, LUAN Zhaokun¹ (1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085; 2. ICD of People's Liberation Army, Changping)

Abstract: The effects of Fe() on the floc surface properties and bioflocculation of activated sludge were investigated in sequencing batch reactors (SBRs). The results showed that Fe() improved settleability, but deteriorated the bioflocculation of the sludge. The elemental analysis of the extracellular polymeric substances (EPS) by energy dispersive spectrometry (EDS) demonstrated that Fe() had greater affinity to EPS than other cations and this led to ion-exchange in EPS which replaced other cations from within the flocs. Scanning electronic microscopic (SEM) observations suggested Fe() make the flocs smaller and more compact, but the interactions between Fe() and EPS, along with phosphorus containing precipitates, reduced the amount of EPS available for the formation of large aggregates. The role of Fe() in bioflocculation of activated sludge is cation bridging and alginate theory while charge neutralization playing an insignificant part.

Key words: activated sludge; bioflocculation; settleability; extracellular polymeric substances

污水处理中的活性污泥法 is 全世界应用最广泛的生物工程技术. 在活性污泥系统运行过程中, 一个重要的方面是生物固体与被处理废水之间的分离. 生物絮凝作用是指微生物细胞形成絮凝体的过程, 较差的生物絮凝作用通常会导致较差的污泥沉降性和部分悬浮颗粒物被排放到环境中, 另外也可导致污水处理厂本身无法正常运行. 一项关于污泥膨胀的调查表明, 至少有 25 % 的污水处理厂存在污泥沉降性差问题^[1]. 很多研究显示活性污泥絮体的表面性质在污泥沉降和生物絮凝中具有重要作用^[2-7]. 同时, 絮体本身就是微生物细胞、无机颗粒、胞外高分子(EPS)和高价阳离子之间物理化学作用的结果^[3,7-9]. 由于细胞、EPS 和无机颗粒物表面一般都带负电荷, 因此阳离子在活性污泥絮凝和沉降过程中的作用就显得尤为重要.

目前, 对于阳离子在生物絮凝中的作用通常用 3 种理论来解释, 即双电层理论(DLVO)^[10]、

收稿日期:2002-07-03; 修订日期:2002-09-26

基金项目:国家自然科学基金项目(批准号:50178067)

作者简介:李久义(1976—), 男, 博士研究生

二价阳离子的架桥理论(DCB)^[9,11,12]和藻酸盐理论^[3]. 现有的研究多集中在一价和二价阳离子对絮凝作用的影响上,而三价阳离子在活性污泥絮体生物絮凝作用机理方面的研究却鲜有报道. 在废水中通常存在一定浓度的铁离子,而且三价阳离子的混凝作用又是广为人知的. 所以,为了更好地了解活性污泥的絮凝机理和优化固/液分离过程,有必要深入研究三价阳离子对活性污泥系统的影响. 本文通过扫描电子显微镜、电子能谱元素分析、zeta 电位测定和絮体粒径分布测定等方法来研究 Fe()对活性污泥絮体结构的影响,并由此来确定 Fe()在生物絮凝和污泥沉降中的作用.

1 实验材料与方法

1.1 反应器和废水

实验中采用的反应器为 5 个平行的序批式反应器(SBR),这几个 SBR 都放置在 25 的恒温水浴中. 每个反应器的体积为 2 L,并且由 4 个时间继电器控制进水、曝气、沉降和排水 4 个阶段. 废水的水力停留时间(HRT)为 12 h,即进水 10 min、曝气 11 h、沉降 40 min 和排水 10 min. 通过每天排放 200 mL 曝气池混合液来实现 SBR 的固体平均停留时间(SRT)为 10 d. 压缩空气通过曝气石引入 SBR 中,并将溶解氧浓度控制在 3—5 mg/L. 反应器接种污泥(约 2000 mg/L)取自高碑店城市污水处理厂曝气池出口.

实验过程中使用的污水为实际的生活污水,原水取自中科院半导体所生活污水排放口. 污水为当日取样并存放于 4 的恒温室内. 由于取样时间不同,所取废水的污染物指标相差较大:化学需氧量(COD)300—800 mg/L;悬浮固体(SS)90—400 mg/L;总磷(TP)3—11 mg/L;溶解性有机碳(DOC)70—150 mg/L;总氮(TN)15—60 mg/L.

在经过 3 倍于 SRT 的稳定期以后,在进水过程中向 4 个 SBR 反应器(SBR-2 至 SBR-5)中分别加入 16.7,25,50 和 100 mg/L FeCl₃,SBR-1 中不加 Fe()作为参照运行. 在实验中监测如下参数来确定反应器的运行情况:MLSS、SVI、出水 COD、出水 SS 和出水 DOC. 当这些参数在 2 个星期内维持在一个相对稳定的范围内时就可以认为系统达到了稳定状态.

1.2 EPS 的提取和元素分析

本实验采用热提取/溶剂沉淀提取活性污泥中的 EPS. EPS 的提取过程参照 Morgan 等的方法^[13],并稍有修改. 将 100 mL 活性污泥在低速下离心(3000 r/min, 3 min)然后溶解于 50 mL 灭菌的二次蒸馏水中,将混合液置于高压锅内 80 的蒸气中提取 1 h. 将热提取的胞外高分子在 4 下高速离心(10000 r/min, 30 min),然后将离心后的上清液用 0.22 μm 的硝酸纤维膜过滤以去除细胞. 滤液中的 EPS 利用丙酮、乙醇混合溶剂(体积比 3/1)沉淀 12 h,最终通过离心(3000 r/min, 3 min)得到沉淀物. 将沉淀物溶解于 50 mL 灭菌的二次蒸馏水中用于 EPS 元素分析. 取 10 μL 得到的 EPS 溶液滴于电子能谱元素(EDS)分析用的铜网上,于 37 下空气干燥后进行元素测定.

1.3 活性污泥絮体的扫描电镜观察及相关测定

从 SBR 反应器中取出活性污泥絮体在扫描电镜(Model S-570, Hitachi, Japan)下观察絮体的表面结构.

采用 Malvern zeta 电位分析仪(Zetasizer 2000, UK)测定不同 SBR 反应器中活性污泥絮体的 zeta 电位.

采用 Malvern 粒径分布测定仪(Mastersizer 2000, UK)测定不同 SBR 反应器中活性污泥絮体

粒径分布,所得结果用体积百分比表示.

表 1 系统达到稳定状态后 SBR 中活性污泥的性质

Table 1 The proper of activated sludge in SBR reactors under steady state

FeCl ₃ 投加量, mg/L	MLSS, mg/L	MLVSS, mg/L	MLVSS/ MLSS	SVI, mL/g
0	1900 ±150	1480 ±120	0.779	110 ±56
16.7	2650 ±130	1730 ±200	0.653	95 ±46
25.0	2870 ±100	1800 ±140	0.627	88 ±23
50.0	3600 ±180	2000 ±90	0.555	78 ±17
100.0	3850 ±210	1980 ±220	0.514	70 ±11

一个相对稳定的水平. MLVSS/MLSS 的比值从 0.779 下降到 0.514,这表明铁盐的加入使活性污泥中无机物的比重增加,从而使污泥密度与水的密度之间的差异增加. 另外,用 SVI 表示的活性污泥的沉降性能由于铁盐的加入而得到改善.

图 1 表示的是氯化铁的投加对活性污泥沉降性能的影响,从图中我们可以看出 Fe() 的投入降低了活性污泥沉降速度. 所以可以推断:SVI 的下降是由于 MLSS 的增加而不是沉降速度的增加引起的. 由于活性污泥的沉降速度取决于活性污泥的结构、密度和污泥絮体的大小,因此 Fe() 的投加可能引起了絮体结构和尺寸的变化.

2.2 Fe() 对 SBR 反应器出水水质的影响

表 2 显示 Fe() 加入对 SBR 反应器出水水质的影响. 从表中可以看到出水中有机物的含量随着 Fe() 的投加量的增大而降低,这表明 Fe() 能够与反应器内的有机物作用,使这些有机物存在于活性污泥絮体内部,最终导致出水中有机物含量下降. Murthy^[12] 的研究显示 Fe³⁺ 能够将生物降解过程中产生的溶解性蛋白质和碳水化合物保持在活性污泥絮体内,从而降低出水的有机物浓度. 但是,值得注意的是反应器出水的浊度和悬浮固体浓度随着 Fe() 加入却逐步恶化. 当不加入 FeCl₃ 时 SBR 反应器的出水浊度和悬浮固体浓度分别为 6.47 和 22 mg/L;但是当加入 100 mg/L FeCl₃ 时出水中的出水浊度和悬浮固体浓度分别增加到 19.5 和 56 mg/L,这就是说 Fe() 的加入反而降低了活性污泥的生物絮凝作用.

表 2 在稳定状态下 SBR 反应器出水水质

Table 2 The quality of effluents under stable operating conditions

FeCl ₃ 投加量, mg/L	SS, mg/L	浊度, NTU	COD, mg/L	溶解 COD, mg/L	DOC, mg/L
0	22 ±15	6.47	66 ±18	54 ±6	14.3 ±0.8
16.7	27 ±12	10.30	60 ±12	50 ±6	14.0 ±0.8
25.0	36 ±17	11.90	58 ±8	51 ±11	13.3 ±1.0
50.0	44 ±15	13.70	53 ±7	41 ±6	12.8 ±0.7
100.0	56 ±21	19.50	51 ±10	36 ±12	12.0 ±1.3

2 实验结果与讨论

2.1 Fe() 对活性污泥沉降性的影响

表 1 中列出 SBR 反应器达到稳定运行后活性污泥的一些性质. 从表中数据可以看出 MLSS 浓度随着氯化铁投加量的增加而提高,但是 MLVSS 浓度先升高然后保持在一个

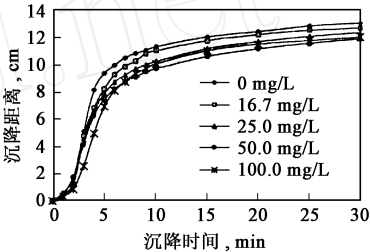


图 1 稳定状态下不同 FeCl₃ 投加量条件下活性污泥的沉降曲线

Fig. 1 The curves of activated sludge settling as a function of FeCl₃ dosage under steady state

2.3 Fe() 对絮体 zeta 电位的影响

在 Fe() 加入后的最初几天内活性污泥的 zeta 电位降低,随着反应器的运行活性污泥的 zeta 电位逐渐升高,然后保持稳定. 图 2 表示在稳定状态下不同 SBR 反应器中活性污泥 zeta 电位与 Fe() 投加量的关系. 如图 2 显示, Fe() 不会将活性污泥的表面电荷降低,也就是说电中和在生物絮凝中并不起重要作用. Pavoni

等^[14]发现由于高分子能够通过静电作用或物理化学作用架桥,表面电荷的降低并不是生物絮凝所必需的.

2.4 Fe()对活性污泥 EPS 中元素的影响

EPS 样品中的元素分析结果列在表 3 中,各种元素的含量以重量百分数表示.从表中数据可以看出所有的 EPS 样品中都含有相当数量的磷(24 %—34 %),而硫、硅和氯等阴离子也出现在部分 EPS 样品中.这些数据与 Cloete 和 Oosthuizen^[15]报道的结果相一致.对 SBR-1 中的污泥来说,Ca²⁺、K⁺ 和 Mg²⁺ 作为这些阴离子的反离子大量存在;随着 Fe()的加入 EPS 中一价和二价阳离子的百分含量逐渐下降,同时 Fe()的含量却增加.这表明由于 EPS 中存在大量带负电的官能团,在 EPS 中存在阳离子的交换作用.尽管前人的研究中提出当一价和二价阳离子同时存在时,在 EPS 中存在离子交换作用,但都没有充分的证明.在本文的研究中利用 EDS 元素分析定量地验证了 EPS 中的阳离子交换作用.

表 3 不同反应器中活性污泥 EPS 中元素分析
Table 3 Elemental analysis of EPS of the activated sludge in SBRs

元素	重量百分比, %				
	EPS-1	EPS-2	EPS-3	EPS-4	EPS-5
Na	8.03	4.52	ND ^a	4.91	3.15
Mg	13.39	10.07	8.86	5.07	4.21
Al	ND ^a	ND ^a	ND ^a	ND ^a	2.10
Si	3.12	ND ^a	ND ^a	1.76	ND ^a
P	27.68	30.10	34.18	27.53	24.21
S	7.58	8.25	11.39	6.40	8.42
Cl	9.38	4.33	ND ^a	10.00	11.57
K	17.86	14.67	11.39	10.44	10.52
Ca	15.18	15.99	17.72	12.88	11.58
Fe	6.70	12.07	16.46	20.79	24.21

^aND-未发现

清楚,细菌细胞整齐排列,它们都附着在 EPS 上;EPS 之间相互结合形成较大的生物聚集体.图 3(c) SBR-2 中的污泥絮体,伸展到絮体颗粒以外的 EPS 的数量与 SBR-1 相比少了许多,微生物细胞的轮廓已经很难辨认,絮体颗粒的表面上覆盖了一层沉淀物;图 3(d)是取自 SBR-5 的活性污泥絮体,污泥颗粒变得更加密实,而且它们之间的界限非常明显,几乎没有 EPS 再能够伸展到颗粒以外.电镜观察还发现大量的含磷沉淀物,它们大都附着在微生物细胞的表面、EPS 上和生物纤维上,这些结果与 He^[17] 等报道的情况相一致;但是一些沉淀物的平均直径达到 100—300 nm 的范围内(图 4)而远远大于 He 报道的 30—60 nm.

结合扫描电镜观察和 EPS 元素分析结果证明,EPS 与 Fe()的亲合力比与其它阳离子的要强,Fe()通过离子交换作用将其它的阳离子从 EPS 中置换出.由于 Fe()具有较高的化合价,每一个 Fe()能够与更多的带负电性的基团结合,这样就使得絮体变得更小更密实.但是,由于能够伸展到污泥颗粒以外的 EPS 的数量大大下降,ESP 的这种伸展作用对形成较大的

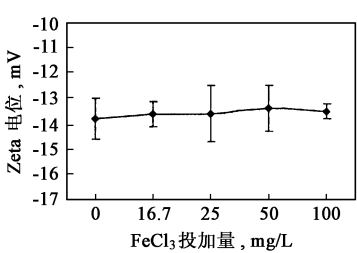


图 2 Zeta 电位与 FeCl₃ 投加量的关系
Fig. 2 Zeta potential of activated sludge flocs as a function of FeCl₃ dosage under steady state

Nielsen 和 Keiding^[16] 在近来的研究中发现,将生长在有 Fe()环境中的活性污泥还原会造成污泥絮体的解体,释放出来的物质大多数为细菌细胞和 EPS.所有这些结果都表明 Fe()会与 EPS 作用,并对生物絮凝有一定的贡献.

2.5 Fe()对活性污泥絮体结构的影响

活性污泥的扫描电镜照片(图 3)显示 Fe()对活性污泥絮体结构造成了很大的影响.图 3(a)和(b)观察到的是 SBR-1 中的活性污泥絮体,这些絮体表现出一种较为松散的结构:单个污泥颗粒^[4]之间的界限不是很明显,EPS 伸展到单个污泥颗粒以外;微生物细胞的轮廓可以很容易分辨

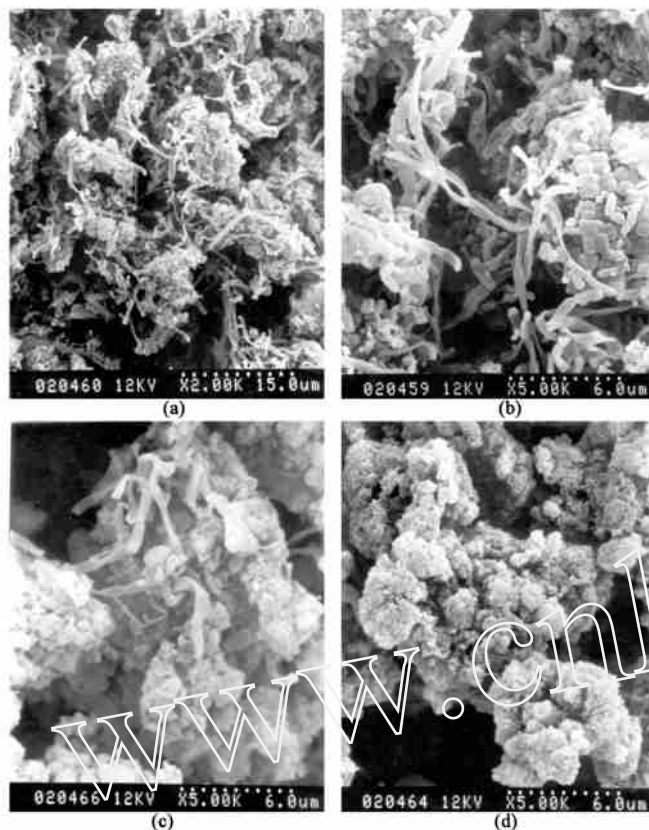


图3 不同 SBR 反应器中活性污泥絮体的扫描电镜照片。(a) SBR-1, 2000 倍;(b) SBR-1,5000 倍;(c) SBR-2,5000 倍;(d) SBR-5, 5000 倍

Fig. 3 The scanning electronic microscopic (SEM) observations of activated sludge flocs in SBRs. (a) SBR-1, magnitude 2000; (b) SBR-1, magnitude 5000; (c) SBR-2, magnitude 5000; (d) SBR-5, magnitude 5000

2.6 Fe()对絮体粒径分布的影响

三价铁离子对不同反应器中活性污泥絮体大小的影响表现在图 5 中。从图中可以很明显地看出,随着 Fe()的加入活性污泥絮体的粒径经历了从大到小的变化过程。对于 SBR-1、SBR-2 和 SBR-5 反应器来说,占絮体总体积百分比最大的粒径范围分别是 141—160 μm 、84—96 μm 和 26—30 μm 。正如前面提到的那样,由于三价铁离子与 EPS 之间的作用以及含磷沉淀减弱了活性污泥颗粒形成大絮体的能力,从而使得那些可以沉淀被去除的絮体所占总絮体的比率下降。这样就造成了随着三价铁离子的加入活性污泥生物絮凝作用的减弱以及反应器出水中悬浮固体浓度的增加。

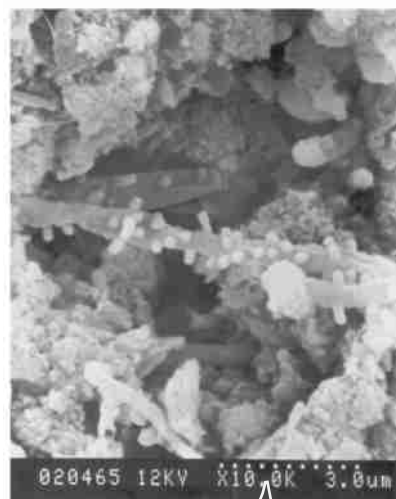


图4 附着在细胞外高分子(EPS)表面上的含磷沉淀物质,10000 倍

Fig. 4 The scanning electronic microscopic (SEM) observation of phosphorus containing precipitates attached to EPS, magnitude 10000

絮凝体是很重要的,因此从形成较大絮凝体的角度来说,Fe()的加入减弱了生物絮凝作用。另外,附着在 EPS 和细胞表面的含磷沉淀物会在一定程度上阻碍 EPS 之间以及 EPS 与细胞之间的相互作用,从而削弱生物絮凝作用。

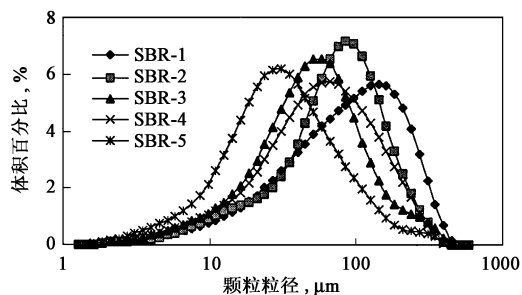


图5 在稳定状态下不同的反应器中活性污泥的粒径分布

Fig. 5 The floc size distribution of activated sludge in SBRs under steady state

3 结论

Fe()的加入改善了活性污泥的沉降性能,研究结果表明 SVI 的降低是由于 MLSS 的增加引起的,而不是由于 Fe()对污泥沉降性能的改善造成的. Fe()的加入对活性污泥 Zeta 电位的影响很小,这说明 Fe()的生物絮凝作用与电位中和没有多大关系. Fe()使 EPS 中 Fe()的含量增加,使一价、二价阳离子在 EPS 中的含量下降,这表明 Fe()与 EPS 的亲合力要强于其它阳离子.但是研究还显示 EPS 中 Ca^{2+} 的含量要明显高于 Mg^{2+} 的含量; K^+ 离子的含量要高于 Na^+ 的含量,表明 EPS 对 Ca^{2+} 、 K^+ 的亲合力分别大于对 Mg^{2+} 、 Na^+ 的亲合力. Fe()使活性污泥颗粒变得更小更密实,但是 Fe()与 EPS 之间的作用以及形成的含磷沉淀物会减弱污泥颗粒生成较大聚集体的能力.

参考文献:

- [1] Pujol J H, Canler J P. Le foisonnement des boues activees: situation du probleme en France[J]. T S M Leau, 1989, 1: 19—24
- [2] Andreadakis A D. Physical and Chemical properties of activated sludge floc[J]. Wat Res, 1993, 27: 1707—1714
- [3] Eriksson L, Alm B. Study of flocculation mechanisms by observing effects of a complexing agent on activated sludge properties[J]. Wat Sci Tech, 1991, 24(7): 21—28
- [4] Eriksson L, Hardin A M. Settling properties of activated sludge related to floc structure[J]. Wat Sci Tech, 1984, 16: 55—68
- [5] Jorand F, Zartaran F, Thomas F, et al. Chemical and structural (2D) linkage between bacteria within activated sludge flocs[J]. Wat Res, 1995, 29: 1639—1647
- [6] Steiner A E, McLaren D A, Forster C F. The nature of activated sludge flocs[J]. Wat Res, 1976, 10: 25—30
- [7] Urbain V, Block J C, Manem J. Bioflocculation in activated sludge: an analytic approach[J]. Wat Res, 1993, 27: 829—838
- [8] Bruus J H, Nielsen P H, Keiding K. On the stability of activated sludge flocs with implications to dewatering[J]. Wat Res, 1992, 26: 1597—1604
- [9] Higgins M, Novak J T. The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludges: laboratory results[J]. Wat Environ Res, 1997, 69: 215—224
- [10] Zita A, Hermansson M. Effects of ionic strength on bacterial adhesion and stability of flocs in a wastewater activated sludge system [J]. Appl Environ Microbiol, 1994, 60: 3041—3048
- [11] Tezuka Y. Cation-dependent flocculation in a *Flavobacterium* species predominant in activated sludge[J]. Appl Microbiol, 1969, 17: 222—226
- [12] Murthy S N, Novak J T, De Haas R D. Monitoring cations to predict and improve activated sludge settling and dewatering properties of industrial wastewaters[J]. Wat Sci Tech, 1998, 38(3): 119—126
- [13] Morgan J W, Forster C F, Evison L. A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges [J]. Wat Res, 1990, 24: 743—750
- [14] Pavoni J L, Tenney M W, Echelberger Jr W F. Bacterial extracellular polymers and biological flocculation[J]. Wat Pollut Control Fed, 1972, 43(3): 414—431
- [15] Cloete T E, Oosthuizen D J. The role of extracellular exopolymers in the removal of phosphorus from activated sludge[J]. Wat Res, 2001 35: 3595—3598
- [16] Nielsen P H, Keiding K. Disintegration of activated sludge flocs in presence of sulfide[J]. Wat Res, 1998, 32: 313—320
- [17] He Q H, Leppard G G, Paige C R, et al. Transmission electron microscopy of a phosphorus on the colloid structure of iron hydroxide [J]. Wat Res, 1996, 30: 1345—1352