聚合铝铁对 A²/O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响

温沁雪¹, 刘爱翠¹, 陈志强¹, 施汉昌², 吕炳南¹

(1. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090; 2. 清华大学环境科学与工程学院, 北京 100084)

摘要: 通过向实验室构建的 A²/O 模型好氧池末端投加聚合铝铁(PAFC)来强化系统的生物除磷, 使得出水总磷达到《城市污水处理厂污染物排放标准 GB 18918-2002》中的一级 A 标准, 并重点分析投加的 PAFC 对 A²/O 系统中活性污泥胞外聚合物(EPS)和活性污泥生物絮凝性能的影响。结果表明, 随着 PAFC 投药量的增加, A²/O 系统活性污泥 EPS 总量变化不大, 但 EPS 组分中蛋白/多糖含量的比值逐渐降低, 由投药前的 3.30 降低至投药后的 2.30; EPS 中金属离子含量逐渐增加, 在厌氧-缺氧-好氧的运行周期内, 各处理单元污泥的 EPS 中金属铝离子含量增加。投加 PAFC 后, 活性污泥颗粒变大, 二沉池出水的 Zeta 电位明显降低, 由投药前 -15.83 mV 降低至 -21.20 mV, 污泥产量增加。因此, 适量投加 PAFC 后, 生物絮凝性能得到改善, 出水中悬浊颗粒减少, 出水水质变好。

关键词: A²/O 工艺; 聚合铝铁; EPS; Zeta 电位; 金属离子

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)04-1278-05

Effect of Polymeric Aluminum-iron on EPS and Bio-flocculation in A²/O System

WEN Qin-xue¹, LIU Ai-cui¹, CHEN Zhi-qiang¹, SHI Han-chang², Lü Bing-nan¹

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Polymeric aluminum-iron (PAFC) was added at the end of aeration tank to enhance phosphorus removal, so that the phosphorus concentration in the effluent could meet the class A standard in municipal sewage treatment plant pollutant discharge standard (GB 18918-2002). The characteristics of extracellular polymer substances (EPS) and bio-flocculation for the activated sludge in the A²/O system were analyzed in the experiment. The results showed that, the gross of EPS varied little with the increase in PAFC dosage, while, the ratio of albumen to polysaccharide declined from 3.30 to 2.30. When the PAFC dosage increased, the concentration of Al³⁺ in EPS increased during the whole anaerobic-anoxic-aerobic cycle. The flocs of activated sludge became larger after PAFC addition, Zeta potential of the effluent dropped significantly from -15.83 mV to -21.20 mV and sludge yield increased. Therefore, bio-flocculation of the activated sludge in the A²/O system improved when a proper amount of PAFC was added, subsequently improve the water quality of the effluent.

Key words: A²/O system; polymeric aluminum-iron(PAFC); extracellular polymer substances(EPS); Zeta potential; metal cation

面对日益严重的水环境污染和水体富营养化的频繁暴发等问题,许多国家和地区制定了更加严格的污水有机物和氮、磷的排放标准^[1]。这就使得很多污水处理厂仅采用生物法脱氮除磷很难满足排放要求。化学强化生物除磷是目前污水处理厂升级改造中普遍采用的除磷方法,此法在充分发挥生物除磷的基础上,投加化学药剂进一步除磷,既可以获得稳定的除磷效果,又可以减少化学药剂的投药量。然而,有关化学药剂对活性污泥系统性能影响的研究非常匮乏,无法从理论上指导实际的应用。

常用的化学除磷药剂为铁盐、铝盐和钙盐。然而,钙盐需要调节 pH 值,铁盐出水有色度。铝盐中的聚合铝铁(PAFC)是新型、优质、高效的无机高分子絮凝剂。近年来,PAFC 作为处理市政污水的除磷药剂引起人们广泛关注,郑怀礼等^[2]在研究聚合铝

铁(PAFC)絮凝剂在处理市政污水时得出,对市政污水,PAFC 具有很好除磷效果,处理后出水总磷在 0.5 mg·L⁻¹以下,并具有很好的除浊效果。PAFC 在实际污水处理厂中也得到了较大应用,无锡市芦村污水处理厂和城北污水处理厂均采用 PAFC 除磷。聚合铝铁具有良好的混凝性能、沉降速度快;无需调节进出水的 pH 值、无色度、对处理设备腐蚀性小;投药量少、成本低廉、可节省处理费用。因此,本试验采用好氧池末端投加聚合铝铁强化生物除磷。

目前,关于化学药剂强化生物除磷药剂投加量及药剂选择方面的研究较多^[3-5],化学强化生物除

收稿日期: 2011-05-25; 修订日期: 2011-07-11
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07313-003, 2009ZX07317-008-01)
作者简介: 温沁雪(1977~),女,博士,副教授,主要研究方向为环境生物技术, E-mail: wqxshelly@263.net

磷方法在实际工程也得到了一定的应用^[6~10]. 但对化学药剂对生物处理系统活性污泥絮凝性能及 EPS 的影响少有研究. 本研究主要通过 A²/O 工艺好氧池末端投加 PAFC 强化生物除磷, 在最佳投加量条件下运行系统, 并分析投加 PAFC 前后, 化学药剂对 A²/O 系统中活性污泥胞外聚合物及生物絮凝性能的影响, 以为化学强化生物除磷技术的实践提供参考.

1 材料与方法

1.1 试验种泥及进水水质

本试验种泥取自哈尔滨市太平污水处理厂 A/O 工艺曝气池; 进水采用一半人工配水一半生活污水, 生活污水取自哈尔滨工业大学二学区生活污水, 人工配水水质为: 蔗糖 0.30 ~ 0.40 g·L⁻¹; 氯化铵 0.10 ~ 0.12 g·L⁻¹; 磷酸二氢钾 0.032 ~ 0.035 g·L⁻¹; 硫酸镁 0.05 g·L⁻¹; 氯化钙 0.05 g·L⁻¹; 碳酸氢钠 0.20 ~ 0.26 g·L⁻¹. 反应器进水水质如表 1 中所示.

表 1 原水水质

Table 1 Quality of raw water

项目	范围	平均值
COD/mg·L ⁻¹	246 ~ 398	373.62
氨氮/mg·L ⁻¹	35 ~ 44	39.40
总氮/mg·L ⁻¹	36 ~ 64	42.77
总磷/mg·L ⁻¹	5 ~ 9	7.00
pH 值	7.0 ~ 7.3	7.14

1.2 试验装置及运行条件

反应器采用有机玻璃制成, 有效容积为 30 L (图 1). 厌氧区、缺氧区和好氧区容积比为 1:1:3. 在厌氧区和缺氧区设置搅拌器, 好氧区底部设置曝

1. 水箱; 2. 蠕动泵; 3. 厌氧区; 4. 缺氧区; 5~7. 好氧区;
8. 搅拌器; 9. 空压机; 10. 沉淀池; 11. 出水; 12. 内回流;
13. 污泥回流; 14. 加药罐; 15. 加药泵

图 1 A²/O 工艺装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of A²/O process

气头. 进、出水及污泥回流由蠕动泵完成. 本试验中污泥回流比为 60%, 硝化液回流比为 200%; 好氧区溶解氧控制在 1.0 ~ 3.0 mg·L⁻¹ 左右, 缺氧区溶解氧控制在 0.5 mg·L⁻¹ 以下; 污泥浓度在 2 500 ~ 3 000 mg·L⁻¹; 泥龄控制在 10 d; 总水力停留时间为 10 h; 运行期间平均温度为 18 ~ 25℃.

试验所用的工艺装置如图 1 所示.

各试验阶段的运行参数及采用的 PAFC 投加量见表 2. 在第 3 周期末, 出水总磷稳定在 0.5 mg·L⁻¹ 以下, 达到了国家规定的一级 A 排放标准.

表 2 各阶段投药量

Table 2 Parameters in each stage of dosing operation in end aeration tank enhanced A²/O System

阶段	投药量(以 Al 计) /mg·L ⁻¹	泥龄 SRT/d	温度 /℃	运行时间 /d
投药前	0	12	25	30
过渡期	1.25	10	25	10
第 1 周期	1.25	10	20	20
第 2 周期	1.61	10	18	20
第 3 周期	1.61	10	18	10

1.3 分析检测方法

1.3.1 EPS 的提取及分析方法

EPS 采用改进热提取法^[11].

取 10 mL 的活性污泥混合液, 在 4 140 r·min⁻¹、4℃ 下离心 10 min, 去掉上清液, 加入林格溶液定容至 10 mL, 在 80℃ 水浴加热 1 h, 取出后在 4 140 r·min⁻¹、4℃ 下离心 10 min, 用 0.45 μm 的滤膜过滤上清液, 所得溶液即为 EPS 溶液. 采用多糖和蛋白的总量来表征 EPS 含量. 其中, 多糖采用苯酚-硫酸法; 蛋白采用 Lowry 蛋白提取试剂盒.

提取的 EPS 浓度用每 g MLVSS 中含有的 EPS 质量(mg) 表示, 即单位为 mg·g⁻¹.

1.3.2 其它测量方法

COD、总氮、总磷、MLSS 和 MLVSS 的分析方法均采用标准方法^[12]. 污泥絮体表面的 Zeta 电位采用采用 Malvern Zeta 电位分析仪 (Zetasizer 2000, UK). 通过扫描电镜 (S-3000N, Hitachi, Japan) 观察活性污泥絮体结构. 金属离子采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, Perkinelmer, USA) 测定, 金属含量用每 g MLVSS 中含有金属质量(mg) 表示, 单位为 mg·g⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 投加 PAFC 对 EPS 含量及组分的影响

胞外聚合物 (extracellular polymeric substance,

EPS) 是活性污泥的主要组成部分,在活性污泥系统中具有重要的生理功能.一方面, EPS 可吸附废水中的有机物与营养物质,通过胞外酶将大分子有机物分解为小分子有机物,为微生物在饥饿期提供碳源并储存能源,协助细胞摄取吸收溶解性成分;另一方面,可保护细菌细胞,抵御杀菌剂和有毒物质对细菌细胞的危害.此外,在生物脱氮除磷工艺中,活性污泥胞外聚合物中也含有相当数量的磷^[13],对除磷有一定的协助作用.

试验中,各运行阶段 A²/O 工艺活性污泥 EPS 的含量及组分变化如图 2 所示.由图 2 可以看出,未投加 PAFC 前, EPS 总量为 144.78 mg·g⁻¹,稳定运行期为 164.06 mg·g⁻¹,第 1 周期~第 3 周期分别为 161.86、127.42 和 140.77 mg·g⁻¹.可见,投药前后 EPS 总量变化不大,投药前和第 3 个周期的 EPS 总量均在 140 mg·g⁻¹左右,但是 EPS 的主要成分蛋白与多糖含量的比值(蛋白/多糖)随着 PAFC 的投药量的增加,其比值逐渐降低,由投药前的 3.30 降低至投药稳定期的 3.13,第 1 周期、第 2 周期和第 3 周期分别为 2.80、2.38 和 2.30.张道勇等^[14]认为生物膜分泌的多糖与水中 Cd 的去除率及生物膜中 Cd 的积累明显正相关,说明生物膜所分泌的多糖对重金属有明显的吸附作用.曹相生等^[15]在研究 Mn²⁺、Mo⁶⁺和 Zn²⁺对活性污泥 SOUR 的影响时,发现 Zn²⁺使 EPS 中多糖含量改变.多糖中的羧基官能团能够直接结合水中的重金属离子^[16].铁和铝都是细胞代谢过程中必不可少的微量元素.作为维持微生物酶系统活性的关键物质,或者作为酶的激活剂来提高酶促反应效率.由于 EPS 中的多糖和蛋白主要是细胞代谢过程中产生的,它的产生必然受到酶活性的控制,而多糖中的羟基能够吸附金属离子.因此,本试验在投加 PAFC 后, Al³⁺ 浓度会影响分泌多糖的酶的活性,进而影响到多糖的分泌量,而蛋白含量较

图 2 投加 PAFC 前后 EPS 含量及组分变化
Fig. 2 Content and components of EPS before and after added polymeric aluminum-iron

投药前略有降低,所以蛋白/多糖比值下降.

2.2 投加 PAFC 对 EPS 中金属铝含量的影响

由于胞外聚合物具有比细菌更大的表面积,并且表面通常带有负电荷,因此 EPS 具有更大的吸附能力.活性污泥胞外聚合物中带负电荷的配合基,如多聚糖、蛋白质等的羧基官能团吸附重金属离子.在活性污泥处理金属离子的过程中,带负电性的 EPS 可与带正电荷的金属离子产生相互作用^[17].

由图 3 可以看出,随着 PAFC 投药量的增加,在厌氧-缺氧-好氧的运行周期内,胞外聚合物中 Al³⁺ 的含量逐渐升高,这是由于本试验是在好氧池末端投加 PAFC,所以好氧段铝离子含量高;而一部分好氧段的污泥混合液会通过硝化液回流进入缺氧段,从而导致缺氧段的 Al³⁺ 含量增加.李久义等^[18]在研究 Fe(III) 对活性污泥絮体结构和生物絮凝作用的影响时认为, EPS 与 Fe³⁺ 的亲合力比一价和二价的阳离子强, Fe³⁺ 可以通过离子交换置换出其它阳离子,由于 Fe³⁺ 具有较高的化合价,每一个 Fe³⁺ 能够与更多的带负电性的基团结合,如果大量投加 Fe³⁺, Fe³⁺ 将会结合更多的负电基团,这样就使得活性污泥中无机物质含量增加,絮体变得更加细碎,导致出水 Zeta 电位升高,出水浊度升高,不利于生物絮凝性能.因此,分析认为,在低浓度投加 PAFC 条件下, EPS 中 Al³⁺ 含量低,有利于污泥沉降性能;当 PAFC 投加量增大时,则 EPS 中 Al³⁺ 含量增大,污泥絮体颗粒更加细碎,不利污泥絮凝性能.

图 3 胞外聚合物中铝离子含量
Fig. 3 Concentration of Al³⁺ in EPS before and after added polymeric aluminum-iron

2.3 投加 PAFC 对 Zeta 电位的影响

Zeta 电位是一个表征分散体系稳定性的重要指标,它代表分散在水中颗粒的有效电荷.任何一种胶体分散在水中均带有电荷.根据同性相斥的原理, Zeta 电位越高,颗粒之间的排斥力越强,则分散在液体之中的颗粒的稳定性越好,越不容易聚集. Pere 等^[19]和 Liao^[20]等的试验已证实, Zeta 电位值增大

表明污泥絮体表面的离子化多聚物较多,与水分子之间的极性作用增强,即亲水性增强。亲水性增强可导致污泥絮体内结合水增多,与水分离的难度增大,沉降速度减慢。Forster^[21]利用处理城市污水和部分医院废水中试处理设备的曝气池活性污泥进行淌度测定,试验发现污泥的平均淌度和 SVI 成正比关系。Zeta 电位越低,吸引力大于排斥力,稳定的胶体体系开始发生凝聚,则胶体越容易沉淀而与水分离,从而使水质得到净化^[22]。

通过本试验得出投加 PAFC 后,出水 Zeta 电位逐渐降低,由投药前的 -15.83 mV 降低至投药后的 -21.20 mV,如图 4 所示。投加 PAFC 后出水 Zeta 电位降低,颗粒间排斥力减小,容易发生凝聚,使得水中悬浮颗粒较少,出水水质较好。分析认为有 2 种可能原因,一方面,据 DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理论,改变电解质溶液中离子的浓度和性质而使电解液中悬浮颗粒的 Zeta 电位降低^[23],本试验向好氧池末端投加 PAFC 增加了电解质中的金属离子浓度,中和悬浮物表面的电荷,降低了 Zeta 电位。另一方面,可能与 EPS 中的组分有关,

蛋白质中含有的氨基基团带正电荷,它能中和来自羧基、磷酸基、羟基和硫酸脂基等基团的负电荷,而多糖带负电荷,因此,随着 EPS 中蛋白/多糖比值降低,多糖含量的增加,Zeta 电位降低。

2.4 投加 PAFC 对活性污泥絮体结构的影响

通过试验观察得知,在好氧池末端投加 PAFC 后,污泥产量明显增加,污泥龄由投药前的 12 d 减少至投药后的 10 d。此现象与 Schmidtke^[24]的研究结论一致,该研究者向污水二级生物处理厂投加铁盐或铝盐试验得出,使出水磷浓度达到 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 相应的污泥总量和体积将分别增加 26% 和 35%。如果要获得更低的出水磷浓度,则污泥产量将出现更明显的增加。在实际工程应用中,若全部采用化学药剂除磷,将会带来大量的剩余污泥,提高后续污泥处理的难度。

通过扫描电镜可以观察到,投加 PAFC 对生物絮凝性能有很大的影响如图 5 所示。投药前,单个污泥颗粒^[25]之间的界限并不明显,活性污泥 EPS 伸展到单个污泥颗粒以外,活性污泥 EPS 形成大的生物絮体,不利于活性污泥的沉降;投药后,EPS 无延伸到污泥颗粒外部,污泥颗粒增大,且更加密实,有利于泥水分离,降低出水浊度。李久义等^[18]在研究 Fe(III) 对活性污泥絮体结构和生物絮凝作用的影响时,向 SBR 反应器中投加 FeCl_3 ,投加量分别为 0、16.70、25、50 和 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,随着投药量的增加,污泥颗粒减小,活性污泥中无机颗粒比重增加,出水浊度增大。可见,大量投加化学药剂除磷可以降低生物絮凝性能。因此,本试验认为在低浓度的 PAFC 投加量下, Al^{3+} 可以增大单个污泥颗粒粒径,污泥絮体更加密实,污泥生物絮凝性能增强,出水浊度降低,但是若大量投加化学药剂则不利于活性污泥沉降,从而影响污水浊度。

图 4 投加 PAFC 前后 Zeta 电位变化

Fig. 4 Zeta potential before and after added polymeric aluminum-iron

图 5 投加 PAFC 前后活性污泥 SEM 图片(×5 000)

Fig. 5 SEM of activated sludge before and after added polymeric aluminum-iron(×5 000)

3 结论

(1) 化学除磷剂 PAFC 的投加对活性污泥的胞外聚合物总量影响不大,但是随着 PAFC 投加量的增加, EPS 中主要成分蛋白/多糖的比例呈现降低的趋势。

(2) 随着 PAFC 投药量的增加,胞外聚合物中金属铝离子逐渐增加,在厌氧-缺氧-好氧的运行周期内,各处理单元中铝离子的含量逐渐升高。在实际工程中,应适量投加化学药剂,避免由于三价金属离子过量而使得活性污泥絮体变细碎,使得出水 Zeta 电位升高,出水浊度增大,不利污泥的生物絮凝性能。

(3) 随着 PAFC 投加量的增加,出水 Zeta 电位逐渐降低,由未投药前的 -15.83 mV 降低至 -21.20 mV,表明投加 PAFC 在一定浓度内,可以改善活性污泥的沉降性能,进而减少出水中悬浮颗粒,改善出水水质。

(4) 随着 PAFC 投加量的增加,污泥产量明显增加,污泥龄由未投药前的 12 d 减少至投药后的 10 d,且活性污泥颗粒明显增大。在实际工程中,过量投加 PAFC 可能会导致污泥中无机物质含量高,污泥活性低,生物絮凝性能不好,从而影响出水水质。

参考文献:

- [1] 王琳娜,朱亮,周明,等. SBR 系统中投加三氯化铁辅助除磷试验研究 [J]. 环境科学与技术, 2009, **32**(8): 80-83.
- [2] 郑怀礼,刘克万,龙腾锐,等. 聚合氯化铝铁(PAFC)絮凝剂污水除磷的研究 [J]. 环境化学, 2005, **24**(6): 693-695.
- [3] 张志斌,周峰,杜明臣,等. 化学同步除磷药剂的优选研究 [J]. 中国给水排水, 2010, **26**(11): 104-106.
- [4] 温沁雪,王官胜,陈志强,等. 聚合铝铁强化 A²/O 系统脱氮除磷研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2010, **42**(6): 945-948.
- [5] Liu A C, Wen Q X, Chen Z Q, *et al.* Effect of polymer ferric sulfate on EPS in A²/O system [A]. In: International Conference on Electric Technology and Civil Engineering [C]. Lushan, China, 2011. 4404-4407.
- [6] 江树志,白莹,周娜,等. 仙女河污水处理厂升级改造中脱氮除磷的中试研究 [J]. 环境保护科学, 2011, **37**(1): 34-37.
- [7] 汪恩. 亚铁盐化学除磷在昆山港东污水处理厂的应用 [J]. 中国给水排水, 2008, **24**(4): 31-34.
- [8] Kortstee G J J, Appeldoorn K J, Bonting C F C, *et al.* Biology of polyphosphate-accumulating bacteria involved in enhanced biological phosphorus removal [J]. FEMS Microbiology Reviews, 1994, **15**(2-3): 137-153.
- [9] Valve M, Rantanen P, Kallio J. Enhancing biological phosphorus removal from municipal wastewater with partial simultaneous precipitation [J]. Water Science & Technology, 2002, **46**(4-5): 249-255.
- [10] 张玲玲,陈立,陈宇,等. 无锡芦村污水处理厂提标改造效果分析 [A]. 见: 中国城镇水务发展国际研讨会暨中国城镇供水排水协会 [C]. 2009. 116-118.
- [11] Houghton J I, Stephenson T. Effect of influent organic content on digested sludge extracellular polymer content and dewaterability [J]. Water Research, 2002, **36**(14): 3620-3628.
- [12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [13] Cloete T E, Oosthuizen D J. The role of extracellular exopolymers in the removal of phosphorus from activated sludge [J]. Water Research, 2001, **35**(15): 3595-3598.
- [14] 张道勇,赵勇胜,潘响亮. 胞外聚合物(EPS)在藻菌生物膜去除污水中 Cd 的作用 [J]. 环境科学研究, 2004, **17**(5): 52-55.
- [15] 曹相生,龙腾锐,孟雪征,等. Mn²⁺、Mo⁶⁺ 和 Zn²⁺ 对活性污泥内胞外聚合物组分的影响 [J]. 环境科学, 2004, **25**(4): 70-73.
- [16] Ford T, Ryan D. Toxic metals in aquatic ecosystems: a microbiological perspective [J]. Environmental Health Perspectives, 1995, **103**(Sup. 1): 25-28.
- [17] Finlayson J C, Liao B, Droppo I G, *et al.* The relationship between the structure of activated sludge flocs and the sorption of hydrophobic pollutants [J]. Water Science & Technology, 1998, **37**(4-5): 353-357.
- [18] 李久义,吴晓清,陈福泰,等. Fe(III)对活性污泥絮体结构和生物絮凝作用的影响 [J]. 环境科学学报, 2003, **23**(5): 582-587.
- [19] Pere J, Alen R, Viikari L, *et al.* Characterization and dewatering of activated sludge from the pulp and paper industry [J]. Water Science & Technology, 1993, **28**(1): 193-201.
- [20] Liao B Q, Allen D G, Droppo I G, *et al.* Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability [J]. Water Research, 2001, **35**(2): 339-350.
- [21] Forster C F. The surface of activated sludge particles in relation to their settling characteristics [J]. Water Research, 1968, **2**(11): 767-776.
- [22] American Society for Testing and Materials, ASTM Standard D 4187-82. Zeta potential of colloids in water and waste water [S]. 1985.
- [23] 王红武,李晓岩,赵庆祥. 活性污泥的表面特性与其沉降脱水性能的关系 [J]. 清华大学学报(自然科学版), 2004, **44**(6): 766-769.
- [24] Schmidke N W. Retrofitting Municipal Wastewater Treatment Plants for Enhanced Biological Phosphorus Removal [M]. Canada: Canviro Consultants Ltd., 1986. 136-159.
- [25] Eriksson L, Hardin A M. Settling properties of activated sludge related to floc structures [J]. Water Science & Technology, 1984, **16**(10-11): 55-68.