

厌氧条件下污泥中金属与有机物 释放规律研究

孙连鹏^{1,2}, 叶斯琴¹, 黄剑明³, 程毅³, 沈瑞芳¹, 崔语涵¹

(1. 中山大学 环境科学与工程学院, 广东, 广州510275; 2. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广东, 广州, 510275; 3. 佛山市水业集团有限公司, 广东, 佛山, 528000)

摘要:建立污泥停留时间为5 d和10 d的两套厌氧反应器系统。通过对比两厌氧反应器污泥中有机物以及金属指标,研究厌氧条件下金属与有机物的释放规律。研究表明,污泥絮体中K、Ca、Mg、Fe、Al五种常见金属在两厌氧反应器中均发生释放作用,且金属的释放规律与蛋白质、溶解性COD的释放规律相一致,Na变化较小,三价金属结合的胞外蛋白质存在离解释放机制。10D的反应系统的厌氧环境相较于5D更加稳定,且污泥浓度有下降趋势,可预期有更好污泥减量的效果。

关键词:厌氧;污泥;金属释放;有机物释放

中图分类号:X103

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2012)03-0005-05

THE RELEASE RULE OF METAL AND ORGANIC MATTER UNDER AN ANEROBIC CONDITION

SUN Lian-peng^{1,2}, YE Si-qin¹, HUANG Jian-ming³, CHENG Yi³, SHEN Rui-fang¹, CUI Yu-han¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangdong, Guangzhou 510275, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangdong, Guangzhou 510275, China; 3. Foshan Water Group, Guangdong, Foshan, 528000, China)

Abstract: Two sets of anaerobic reactors were established as the SRT=5 and SRT=10 separately. Through the comparison of the contents of organics and metal of the sludge in two reactors, the research analyses the release rule of metal and organic matter under anaerobic condition. The results show that 5 kinds of common metal were both released in two anaerobic reactors, and the release rule of protein and sCOD show the same rule. And there is dissociation and release mechanism happened to extracellular protein combined with trivalent metal. The contents of dissolved indexes of 10-day system are higher than 5-day system, which indicates the better effect of sludge reduction in longer SRT system.

Keywords: anaerobic; sludge; metal release; organic matter release

以活性污泥法为主体的城市污水处理工艺在运行的同时会产生大量剩余污泥,剩余污泥的处理处置费用高昂,而且有可能造成严重的二次污

染。实现污泥源头减量化从而减少后续处置工艺和缓解环境压力已经成为环境工程研究的重要课题。

好氧-沉淀-厌氧(OSA)工艺具有良好的污泥减量化效果,且对出水水质影响较小,多项实践结果显示其污泥减量化率在40%~60%之间^[1,2]。目前对

收稿日期:2012-1-16

作者简介:孙连鹏,副教授,博士,1973-8,主要从事水污染控制技术研究。
广东省科技计划项目(2010B020413003),中央高校基本科研业务费专项资金(2010380003161543),佛山市禅城区科技计划项目(2010A1004)资助

OSA 工艺减量化机理存在很多不同的观点,如能量解耦联代谢与能量溢理论^[3]、污泥自身衰退理论^[4]、胞外聚合物金属络合物离解理论^[5]等。无论是利用何种机理对污泥进行减量,厌氧反应器都在其中起了极为关键的作用,因此,研究污泥在厌氧条件下的有机物与金属的释放规律都将对 OSA 工艺的机理研究以及工艺优化起到重要作用。本课题基于 OSA 工艺分别设立 SRT=5 和 SRT=10 两个厌氧反应器,研究厌氧条件下金属与有机物的释放规律。

1 材料和方法

1.1 实验模型建立

建立两个完全混合的污泥厌氧反应器,SRT 分别为 5 天和 10 天,以完全混合的方式运行,每日进/排泥各 1 次,同时测定进出污泥中溶解性 COD(SCOD)、总 COD(TCOD)、可溶性蛋白质、SS、VSS、TS、溶解性金属、总金属等指标的变化,分析有机物和金属的释放规律。实验过程中,室温恒定为 25℃。实验装置示意图见图 1 所示。

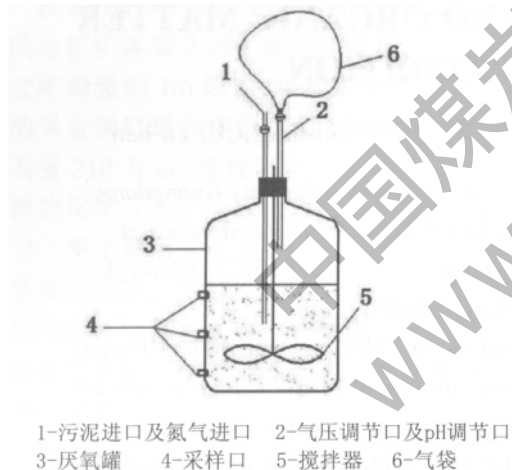


图 1 实验装置示意图

所选用的新鲜污泥取自广州市沥滘污水处理厂二沉池(污水处理工艺为 A/A/O),每周取回新鲜的污泥后置于 4℃ 的冰箱中保存待用实验采用 20 L 的塑料容器作反应器,污泥有效容积为 10 L,反应器启动初期,通入氮气以保证系统处于严格的厌氧状态。反应装置上中下三个部位分设三个出泥口,每次从三个出口平均排泥后混合,确保取样的代表性。采用机械搅拌使反应器处于完全混合状态,反应器顶部连接气袋进行气体的收集。

1.2 检测指标及测定方法

厌氧污泥样品的各项溶解性指标,采用如下步骤进行预处理:将反应器中取出的污泥立即进行 12,000 r/min 离心,离心液通过 0.45 μm 微孔滤膜后按照《水和废水监测分析方法》^[6]测定滤液的各项指标。主要指标和测定方法如表 1 所示。

表 1 主要指标与测定方法

指标	方法
总 COD	微波消解
溶解性 COD	重铬酸钾滴定
金属	OES-ICP 测定
可溶性蛋白质	紫外分光光度法
Fe ²⁺	邻菲罗啉分光光度法
TS VSS/SS	重量法

便于表述方便,此处定义研究中出现的缩略语:“5D 系统”指 SRT 为 5 天的厌氧污泥系统;“10D 系统”指 SRT 为 10 天的厌氧污泥系统;“dx”指实验开始后第 x 天。

2 结果与分析

2.1 污泥浓度变化

通过考察厌氧反应器污泥浓度可以从表观上分析污泥增长与削减情况。由于系统中污泥一直处于完全混合状态,污泥浓度可以由悬浮物浓度 SS 反映,污泥中有机物的变化情况可以用 VSS/SS 的变化来反映。实验过程中两反应器的 SS 和 VSS/SS 的变化情况见图 2 所示。

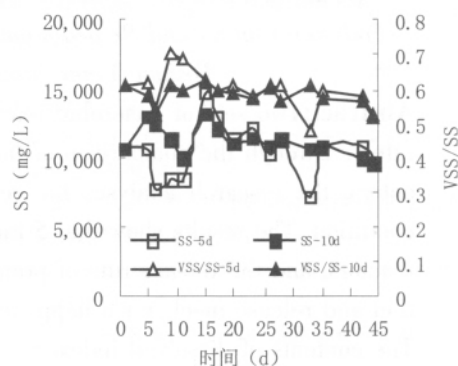


图 2 污泥浓度情况对比

实验启动时,两反应器污泥浓度均为 10 500 mg/L。实验前期 d1-d15,两个厌氧反应器内污泥浓度整体上都呈下降再逐渐增长趋势。由于反应器体积较小,从污水厂取来的新鲜污泥浓度有一定的变动,使得 SS 表现出一定的波动。综合来看两反应器污泥浓度相对稳定,变化幅度小。SS 下降主要因为生物量的降低,底物缺乏和缺氧都会

导致微生物死亡溶胞,生物质分解成可溶性物质,从而导致污泥浓度的降低。

在系统启动初期 5D 反应器的污泥浓度远小于 10D 反应器浓度,5D 反应器污泥浓度总体呈上升趋势,而 10D 反应器浓度基本处于平稳状态。污泥停留时间较长,有利于有机物质的分解消化,促进了污泥的削减^[7]。

由图 2 中也可以看出,两反应器 VSS/TS 比值波动不大,均无明显增长或下降趋势。但总体上说,10D 反应器该值小于 5D 反应器,分别为 0.55 与 0.59,这说明随着泥龄的增长,污泥中微生物种群有老化衰退迹象,10D 反应器污泥中更多的有机物(VSS)通过微生物死亡溶胞作用转化为可溶性物质。

2.2 COD 的变化情况

通过检测污泥可溶性 COD(SCOD)与总 COD(TCOD),研究厌氧反应器对 COD 的去除效果。两反应器污泥 COD 含量变化如图 3 所示。

5D 系统的 SCOD 平均值为 163.18mg/L 略高于 10D 系统的平均值 157.25 mg/L。对于 TCOD,10D 系统明显高于 5D 系统,可见 10D 系统对污泥消解的更多。由于污泥取样和 COD 测定的偶然性较大,因此图 3 的结果波动较大。在运行过程中

出泥 TCOD 没有明显下降,这主要是溶胞作用使细胞中的有机物进入混合液中,同时造成 SCOD 的升高。10D 系统的溶胞作用更强。

2.3 可溶性蛋白质的变化

两系统厌氧反应器中可溶性蛋白质的变化情况如图 4 所示。多项研究表明^[8-10],蛋白质是胞外聚合物(EPS)的主要组成成分,因此测定溶解性蛋白质将有助于了解污泥 EPS 的理解状况。由图 4 可知,5D 系统与 10D 系统污泥中可溶性蛋白质含量均值分别为 137.74 mg/L 与 107.25 mg/L,且两反应器污泥中可溶性蛋白质含量均呈少量的上升趋势,d12 开始 5D 系统污泥中可溶性蛋白质含量高于 10D 系统。说明在厌氧条件下,大量生物质死亡溶解使得溶胞物质进入混合液中,蛋白质发生了释放现象,而较长的反应时间促使更多的有机物被降解成无机物。

2.4 金属释放规律研究

通过分析两系统中六种金属(K、Na、Ca、Mg、Fe、Al)的总含量和溶解态含量的变化情况,研究厌氧条件下的金属释放规律。

2.4.1 金属 K 和 Na 的变化情况

金属 K 和 Na 含量变化情况见图 5 和图 6 所示。

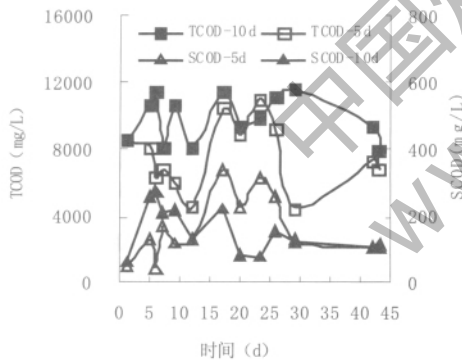


图 3 污泥 COD 变化情况对比

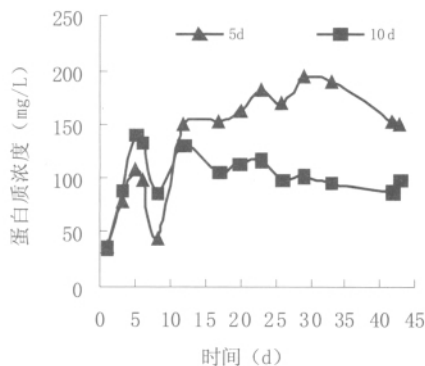


图 4 可溶性蛋白质的变化

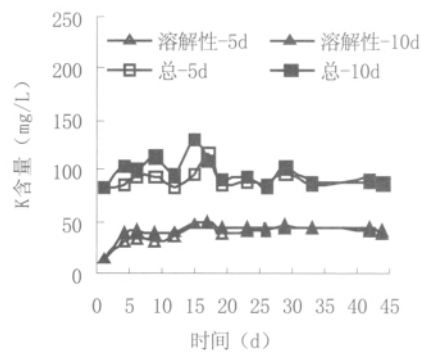


图 5 K 含量变化情况

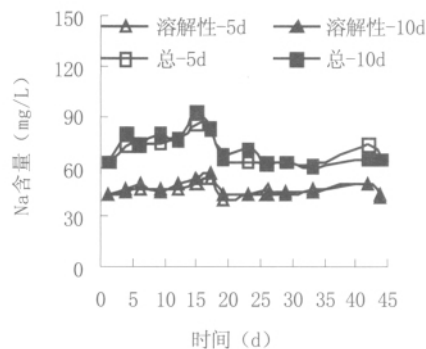


图 6 Na 含量变化情况

从图 5 中可以看出,d1-d15 两厌氧系统中污泥溶解性 K 含量均随着运行时间的增加而急剧上升,10D 系统污泥中溶解性 K 含量略高于 5D 系统,d15 之后溶解性 K 含量值趋于平稳。由于 SCOD 和蛋白质在反应初期急剧上升,且 10D 系统含量更高,可见溶解性 K 含量来源于微生物的溶胞作用。Bakker 等^[11]发现,在厌氧环境中 K 含量的升高可说明其中存在细胞死亡溶解现象,且在 SRT 更长情况下,K⁺作为细胞质重要组成部分,在厌氧情况下随细胞溶解释放出来。两反应器中 K 的总含量也在 d1-d15 期间有增加,反应器运行稳定后趋于平稳且接近原泥总 K 含量 92.12mg/L。

Na 作为常量元素浓度很高。两系统污泥中可溶性 Na 含量均值分别为 45.67 mg/L 和 46.93 mg/L,Na 的总含量均值分别 90.63 mg/L 和 93.87 mg/L,可溶性 Na 含量和总 Na 含量测量结果波动较大,但均值与原泥 Na 含量均值相近。因 Na 与其他生物聚合物的结合沉淀能力差且可自由进出微生物细胞壁、细胞膜,Na 的变化不能反映细胞内外物质的变化。

由此可见,一价金属 K 在厌氧环境下发生了释放现象,使得溶解性金属含量升高。结合图 4 可知,蛋白质的释放伴随着金属的释放,二者释放规

律一致,由此得出蛋白质和金属离子伴随 EPS 的离解而被释放出来。

2.4.2 金属 Ca 和 Mg 含量变化情况

金属 Ca 和 Mg 含量变化情况见图 7 和图 8 所示。

对于可溶性 Ca,5D 系统污泥中含量略高,均值为 60.65 mg/L。两系统内 Ca 总量有逐渐下降趋势,两反应器中均值分别为 354.16 mg/L 和 386.02 mg/L。对于可溶性 Ca 所占百分比比值,两反应器均有明显的上升趋势说明 Ca 在厌氧环境中得到释放。研究表明^[12,13],厌氧反应器中溶解性 TP 会有大幅度增加,其中一部分磷酸盐与厌氧环境中的 Ca²⁺ 结合,形成一系列正磷酸钙盐以及羟基磷灰石(Ca(PO₄)₃OH,HAP)不溶物,形成沉积^[14]。反应中一定数量的 Ca 通过与磷酸根结合沉积在反应器底部累积造成了总 Ca 含量下降,表观显示可溶性 Ca 浓度变化不大。

由图 8 可知,两反应器中可溶性 Mg 含量和 Mg 总量也均在 d1-d15 有明显上升趋势,d15 后趋于平稳,且两反应器内含量相当。

上述实验说明在厌氧条件下,污泥中二价金属 Mg 和 Ca 均发生了释放,而 Novak^[5]认为钙镁结合态的胞外聚合物在好氧环境中容易被释放出

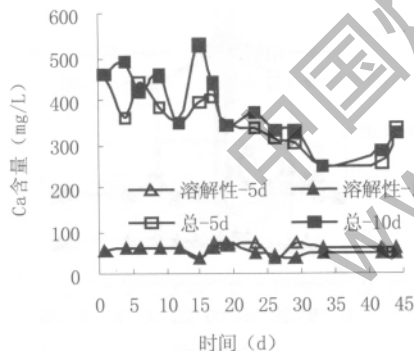


图 7 Ca 含量变化情况

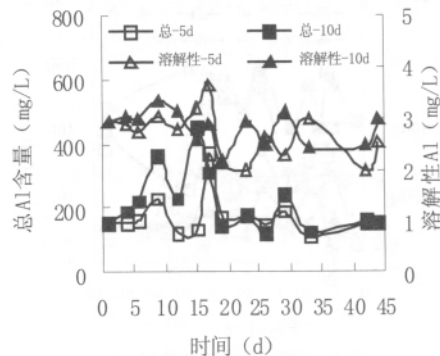


图 9 Al 含量变化情况

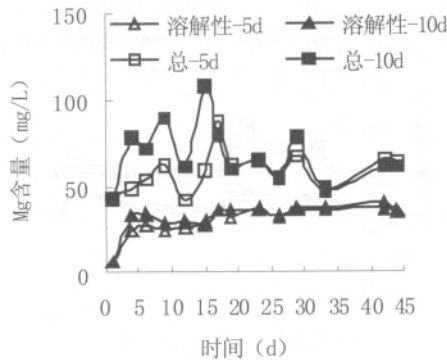


图 8 Mg 含量变化情况

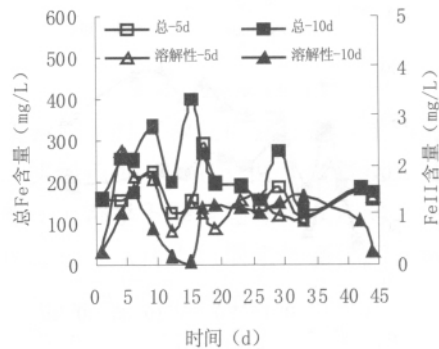


图 10 Fe 含量变化情况

来,这与实验中得出的规律矛盾。

2.4.3 金属 Fe 和 Al 含量变化情况

金属 Fe 和 Al 含量变化情况见图 9 和图 10 所示。

对于 Fe 总量,两系统中含量相差较小。对于二价铁,d1-d5 有明显上升现象,之后下降,保持在比较低的水平。根据金属释放理论,三价铁被还原为二价铁也可以引起金属与胞外聚合物离解。Novak 等在研究污泥厌氧金属释放时发现^[15,16],在厌氧环境下,Fe 会有选择性地与蛋白质结合在一起,并还原为二价 Fe,减弱了 Fe 与 EPS 之间的连接作用,部分 EPS 成为溶解态物质释放到溶液中,这与实验结果是一致的。由图 10 得出,二价 Fe 含量不高,且细胞的溶解没有导致可溶性 Fe 的增加,主要是由于污泥微生物细胞内 Fe 元素含量不高,因 Fe 盐具有较强的絮凝作用,Fe 元素存在于污泥微生物物质聚合物之中,Fe 絮凝后形成螯合物或者难溶解形态,因此溶解性的 Fe 释放水平不高。

两反应器污泥 Al 含量所测定值波动均很大,平均值很接近。Al 在反应器中释放水平很低,因为 Al 盐也有絮凝作用,Al 与 Fe 有相似的释放机理。

3 结论

(1)在 5D 和 10D 的两厌氧系统中,各金属含量的变化趋势很接近,污泥絮体中 K、Ca、Mg、Fe、Al 六种常见金属均有一定量的释放作用发生,且与反应器中蛋白质和溶解性 COD 的释放规律相一致。Na 没有明显的释放规律,二价金属 Mg 和 Ca 有明显的释放现象,实验结果与 Novak 的结论相矛盾。三价金属 Fe 和 Al 结合的胞外蛋白质存在离解释放机制,说明金属释放的同时带来胞外聚合物的离解和释放。

(2)10D 厌氧反应器中可溶性指标含量较污泥停留时间为 5D 厌氧反应器低,主要是释放出来的可溶性有机物在厌氧环境下被降解,污泥停留时间为 10 天时可预期更好的污泥减量效果;厌氧环境中,好氧微生物死亡,溶胞作用使有机物溶于混合液中,使污泥中可溶性指标含量水平升高,如 K⁺和蛋白质;同时 VSS/TS 值不高,说明反应器中存在有机物的厌氧消化作用。

(3)10D 的反应系统的厌氧环境相较于 5D 厌

氧反应器更加稳定,且污泥浓度有下降趋势,实验证明污泥停留时间为 10 天时更有利于减量化工艺系统后续有机物的降解,可预期有更好污泥减量的效果。

参考文献

- [1]Liu Y, Tay J-H. Strategy for minimization of excess sludge production from the activated sludge process[J]. *Biotechnology Advances*, 2001,19:97~107.
- [2]Wei Y, Van Houten R.T. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2003,37: 4453~4467.
- [3]Chudoba P, Morel A, Capdeville B. The case of both energetic uncoupling and metabolic selection of microorganisms in the OSA activated sludge system [J]. *Environmental Technology*, 1992,13:761~770.
- [4]Chen G-H, An K-J. Possible cause of excess sludge reduction in an oxic-settling-anaerobic activated sludge process (OSA process)[J]. *Water Research*, 2003,37:3855~3866.
- [5]Novak J.T., et al. Mechanisms of Floc Destruction during Anaerobic and Aerobic Digestion and the Effect on Conditioning and Dewatering of Biosolids[J]. *Water Research*, 2003,17:3136~3144.
- [6]国家环境保护总局水和废水监测分析方法委员会. 水和废水监测分析方法(第四版). 北京:中国环境科学出版社. 2002.
- [7]牟艳艳,于鑫,郑正,等. 污泥厌氧消化预处理方法研究进展[J]. *中国给水排水*, 2004,20(7):31~33.
- [8]Frolund 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.
- [9]Dignac M F, Urbain V, et al. Chemical description of extracellular polymers: implication on activated sludge floc structure [J]. *Wat. Sci. Tech*, 1998,38(8-9):45~53.
- [10]Bura R, Cheung M, et al. Composition of extracellular polymeric substances in the activated sludge floc matrix [J]. *Wat. Sci Tech*, 1998,37(4~5):325~333.
- [11]Bakker E.P. Alkali cation transport systems in prokaryotes. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press Inc., 1993.
- [12]Maurer M., Boller M. Modeling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal[J]. *Water Science and Technology*, 1999,39(1):147~163.
- [13]CARLSSON H., ASPEGREN H. Calcium phosphate precipitation in biological phosphorus removal systems[J]. *Water Research*, 1997,31(5):1047~1055.
- [14]Nowack B. The behavior of phosphonates in wastewater treatment plants of switzerland[J]. *Water Research*, 1997,32(4):1271~1279.
- [15]Murthy S.N., Novak J.T. Factors affecting floc properties during aerobic digestion: implications for dewatering[J]. *Water Environment Research*, 1999,71:197~202.
- [16]Park C., Abu-Orf M.M., Novak J.T. The role of iron and aluminum in digestion and odor formation[J]. *Water Science and Technology*, 2007,56(9):59~65.