

DOI:10.11918/201809116

铝盐、铁盐对侧流磷回收及生物除磷性能的影响

何黎,南军,祖学卉,刘博涵

(城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学),哈尔滨 150090)

摘要:为研究铝盐、铁盐对厌氧释磷上清液中的磷进行化学回收潜能及对主流系统生物除磷性能造成的影响,设计两组平行运行的SBR反应器,分别以铝盐、铁盐作为侧流除磷药剂,对出水指标、污泥性能和磷回收情况进行分析.结果表明,两个系统的厌氧最大释磷率可以分别达到进水磷量的2.58倍与2.63倍,铝盐与铁盐在一个运行周期平均分别可以回收1.57倍、2.68倍的进水磷资源.整个实验过程中两个系统的COD去除效果均没有发生明显的变化.而由于侧流操作不断剥夺主流系统的磷,导致PAOs的胞内聚磷颗粒合成减少,厌氧释磷率下降,系统生物除磷性能受到抑制.因此,在停止磷的剥夺后,两个系统对TP去除率均明显下降.但由于铝盐对主流系统磷的剥离量较铁盐少,铝盐系统能快速恢复,而铁盐系统所需时间较长.侧流过程中,返回上清液中存在的少量 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 促使两个系统的胞外聚合物质量分数均有明显增加,铝盐系统的胞外聚合物(EPS)质量分数相对侧流之前增加了62.93%,铁盐系统的胞外聚合物增加了94.52%.综上铝盐系统所受的影响较铁盐系统小,磷回收量少,但可以在较短的时间恢复并进行下一次侧流操作,最大化磷资源回收利用,降低时间成本.

关键词:侧流除磷;磷资源回收;化学沉淀;胞内聚磷颗粒;胞外聚合物

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2020)02-0138-09

Effect of aluminum and ferric salts on the recovery of phosphorus in sidestream stripping process and the performance of biological phosphorus removal

HE Li, NAN Jun, ZU Xuehui, LIU Bohan

(Skate Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China)

Abstract: The study investigated the recovery potential of phosphorus from supernatant enriched with phosphorus by aluminum and ferric salts, as well as the effects on the performance of mainstream biological phosphorus systems. Two parallel SBR reactors were designed, which used aluminum and ferric salts as flocculants to illustrate the influence on the performances of wastewater treatment, sludge, and phosphorus recovery. Results indicated that the maximum release rates of phosphorus in anaerobic stage of the two systems could be 2.58 and 2.63 times of the influent phosphorus, and the average recovery contents of the influent phosphorus resources by aluminum and ferric salts in a cycle were 1.57 times and 2.68 times. In addition, the COD removal efficiency was not significantly affected by the stripping treatment. Due to the stripping operation, the intracellular polyphosphate particle content in PAOs decreased, the ability of phosphorus release declined, and the phosphorus removal by microorganism was inhibited. Therefore, the removal rates of phosphorus in the two systems declined after stopping sidestream stripping. Owing to the lower removal rate, the aluminum salt system could be recovered in a shorter time, while the ferric salt need a longer time. In sidestream stripping period, a little residue of Al^{3+} and Fe^{3+} promoted the increase of extracellular polymeric substances produced by microorganism. The contents of EPS in the aluminum salt system and the ferric salt system increased by 62.93% and 94.52%, respectively. In summary, though the content of phosphorus recovery in aluminum salt system was smaller than that of the ferric salt system, the restoration capability was stronger, and the effect on the ability of biological phosphorus removal in mainstream system was less, which were more beneficial for the long-term recovery of phosphorus.

Keywords: phosphorus stripping in sidestream; recovery of phosphorus; chemical precipitate; intracellular polyphosphate particle; extracellular polymeric substance

收稿日期: 2018-09-17

基金项目: 哈尔滨工业大学环境生态研究院任南琪科学家工作室基金(HSCJ201702);“十二五”国家水体污染控制与治理科技重大专项(2014ZX07201-012-2)

作者简介: 何黎(1994—),女,硕士研究生;
南军(1971—),男,博士,教授,博士生导师

通信作者: 南军, nanjun11@163.com

近年来,中国的水体富营养化问题越来越严峻,而城市污水处理厂的氮磷去除以生物法为主,由于其进水通常难以同时满足生物脱氮除磷对碳源的需求,导致系统除磷效率低下.但同时磷在自然界中也是一种不可再生、对于人类生活是一种不可或缺的重要资源^[1].

国内外已经研究了多种侧流除磷工艺,提高除磷效果的同时对污水中的磷进行回收利用. Levin等^[2]开发的 Phostdp 工艺提高了工艺的除磷效果. Mark 教授^[3]在 UCT 工艺基础上充分利用反硝化聚磷菌吸磷作用研发的 BCFS 工艺满足了生物脱氮除磷的双重目标. 吉方英等^[4]为解决侧流过程中聚磷菌与硝化菌在污泥龄上的矛盾而研发了活性污泥外循环生物除磷脱氮工艺(ERP-SBR). 罗彦章等^[5]为了提高磷的可回收量而研发了旁侧化学除磷-SBR 工艺(SCPR-SBR). 黄力彦等^[6]将 ERP-SBR 工艺运用到低碳源污水生物处理中发现,系统碳源不足导致硝化与反硝化失衡,系统的去除率大大降低. 吕景花等^[7]通过模拟不同进水碳源条件下的侧磷回收发现,60 d 持续以侧流比 100% 的条件运行反应器会对生物除磷系统造成不可逆的恶化影响. 目前对于磷的研究已经开始从简单的去除达标转向磷的回收利用. 但侧流过程会对主流生物除磷系统造成一定的影响,导致后期厌氧释磷率下降,从而使得可回收利用磷减少,增加了生物除磷系统崩塌的风险. 因此,探究如何提高侧流除磷工艺的磷回收潜能,并保证整个生物除磷系统的长期稳定运行具有重要意义. 吕景花等的研究表明,长时间的 100% 侧流会导致生物除磷系统中聚磷菌长期处于好氧阶段,聚磷颗粒的合成量不能满足厌氧阶段的需求量,最终导致整个生物除磷系统的崩塌. 因此,探究短时间内 100% 侧流运行工况对生物除磷系统的影响具有重要的实际意义与经济意义. 此外,EPS 作为胞外的一种高分子多聚物是活性污泥中除细胞和水分之外的重要成分,与活性污泥的结构、表面电荷、絮凝性能、沉降性能以及吸附能力密切相关^[8]. 并且有研究表明^[9-10]EPS 对于磷有一定的储存作用. 目前,不少学者已经开始重视侧流磷回收对主流系统生物除磷性能造成的影响,但结合 EPS 中磷质量分数在整个侧流过程中的变化,进一步探究铝盐、铁盐对磷回收潜能及主流生物除磷系统影响机理的较少. 通过本次实验可以进一步完善侧流过程中磷回收与生物除磷性能的内在联系,为后续整个侧流工艺的运行优化提供理论支持.

本实验采用平行运行的两组 SBR 反应器,分别使用常见的化学除磷药剂硫酸铝和氯化铁在厌氧阶段释磷率达到最大时,对其上清液的磷进行剥离回收,通过考察不同时期两个系统的出水指标、污泥性能、聚磷微生物的磷含量,分析两种药剂对主流生物除磷系统造成的影响,以及停止侧流后系统生物除磷性能的恢复情况,进一步确定影响主流系统生物除磷性能的关键影响因子.

1 实验

1.1 反应装置及运行方式

实验装置采用平行的两组由有机玻璃制成的序批式反应器(SBR),并配以定时器. 其以汽泡石作为微孔曝气器,采用鼓风机曝气,气量由转子流量计调节. 反应器的有效容积为 2 L,每天运行 4 个周期,每个周期为 6 h,晚上 22:00 开始第一个周期;其中进水 5 min,厌氧搅拌 1.5 h,曝气 3.5 h,沉淀 40 min,出水 5 min. 充水比为 1/2,通过调节曝气量控制 DO 为 2~4 mg/L, pH 为 6.8~8.0,温度为(20±2)℃,平均 SRT 为 15 d, HRT 为 12 h. 接种污泥取自哈尔滨市文昌污水处理厂的二沉池出口,在实验室内以人工配水培养驯化大约 3 周.

实验一共经历 3 个阶段:第 1 阶段,正常运行;第 2 阶段,进行侧流除磷,在厌氧段释磷率达到最大时,停止搅拌,沉淀 10 min,将反应器中的上清液按照侧流量 100% 的比例,通过人工方式引入到化学沉淀池——体积 2 L 的烧杯,添加化学药剂进行辅助除磷. 具体步骤如下:厌氧释磷上清液进入化学沉淀池的同时,在两个化学沉淀池分别投加铝盐与铁盐,并进行混凝、搅拌. 沉淀操作(设置定时装置,先快搅 10 s 后慢搅 15 min,静沉 30 min),再将上清液人工引回主流系统中;第 3 阶段,停止侧流除磷,进行活性污泥恢复. 侧流时以硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 作为化学除磷药剂的反应器作为本次实验的 1#系统;以氯化铁 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为化学除磷药剂的反应器作为本次实验的 2#系统.

1.2 实验水质

为进行对比分析,本次试验采用模拟城市生活污水的人工配水方式,主要以葡萄糖作为碳源(COD 为 400 mg/L),氯化铵作为氮源(NH_4^+-N 为 20 mg/L),磷酸二氢钾作为磷源(TP 为 10 mg/L),用碳酸氢钠控制配水 pH 为 7.2. 另外配水中加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3 种微量元素以满足微生物生长需要. 根据文献[5,7]确定本次侧流阶段化学除磷药剂,在 1#系统添加硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,其投加比 $n(\text{Al}):n(\text{P})=1.5:1$;2#系统添加 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,投加比 $n(\text{Fe}):n(\text{P})=1.4:1$.

1.3 分析项目及方法

本次试验中的所有水样均经过定性滤纸过滤后测定,水质分析项目采用国家环保总局颁布的标准方法进行测定. 称重用 TG328A 分析天平;pH 利用 pH 计测定(雷磁 PHS-3C 型);DO 利用 HQ30d (HACH, USA)测定;污泥的形态用 Microscope GZ 照相(放大 100 倍,选用 D50 的平均粒径). 活性污

泥的平均粒径与分形维数采用分析软件 Fmax 10 进行计算,具体计算公式参照文献[11].

分形维数计算公式为

$$A \propto P^{D_f} \quad (1)$$

式中: A 为絮体颗粒的投影面积(μm^2), P 为絮体颗粒的周长(μm), D_f 为分形维数.

侧流过程中磷的回收比与回收潜能的计算公式为

$$M = \frac{\rho_q}{\rho_j} \times 100\%, \quad (2)$$

$$Z = \frac{\rho_{\max} \times M}{\rho_c} \times 100\%. \quad (3)$$

式中: M 为磷的回收比(%), ρ_q 为侧流过程中化学药剂去除的磷质量浓度(mg/L), ρ_j 为配制的进水磷质量浓度, Z 为磷的回收潜能(%), $\rho_{\max}$ 为厌氧释磷最大时的磷质量浓度(mg/L), ρ_c 为进水结束时反应器内的磷质量浓度(mg/L).

EPS 的测定方法^[12]:取 10 mL 污泥混合液,以 4 000 r/min 速度离心 10 min,取固体部分加高纯水稀释至约 10 mL,经过 80 °C 水浴加热 1 h 取出后再以 8 000 r/min 速度离心 15 min,此后用 0.45 μm 滤膜进行过滤,上清液使用 25 mL 容量瓶进行定容,待测. EPS 的成分主要包括多糖、蛋白质,其中多糖采用苯酚-硫酸法测定,蛋白质采用 Lowry 法测定.

污泥里的磷测定方法^[13]:取一定量已提取 EPS 后的污泥,自然风干并研磨后,使用 100 目分样筛筛分后,准确称取 0.1 g,精确到 0.000 1 g,小心放入镍坩埚底部,切勿粘在坩埚壁上,加入无水乙醇 3 ~ 4 滴,润湿样品,在样品上平铺 1 g 氢氧化钠.将坩埚(处理大批量样品时,暂时放入大干燥器以防吸潮)放入高温电炉升温加热.当温度升高至 400 °C 左右时,切断电源,暂停 15 min,然后继续升温至 720 °C,并保持 15 min,此后取出冷却.加入约 80 °C 的水 10 mL,待溶块溶解后,将溶液无损失地转入 100 mL 容量瓶中,同时用 3 mol/L 硫酸溶液 10 mL 和水多次洗坩埚,洗液也一并移入该容量瓶,冷却,定容.取无磷定性滤纸过滤后的上清液保存待测,同时做空白实验.处理完的水样采用标准方法测定磷质量浓度,所有实验平行 3 次取平均值.

2 结果与讨论

2.1 对出水水质的影响分析

在整个实验的运行过程中,以每天反应器运行的第 3 个周期出水作为实验测试指标,其余周期不取样.两个 SBR 反应器中,正常运行阶段、侧流磷回收阶段以及停止侧流活性污泥系统恢复阶段对常规指标 COD、TP 的去除情况如下.

COD 的去除情况如图 1 所示.整个实验过程中 COD 的去除效果良好.在 3 个过程中,1#反应器的出水 COD 分别为(18.12 ± 16.28),(7.40 ± 4.32),(1.34 ± 4.48) mg/L ;对应去除率分别为(95.50 ± 3.84),(98.10 ± 1.15),(99.7 ± 1.10)%.在 3 个过程中,2#反应器的出水 COD 分别为(7.35 ± 4.75),(4.55 ± 7.59),(4.48 ± 9.43) mg/L ;对应去除率分别为(98.12 ± 1.12),(98.85 ± 1.99),(98.9 ± 2.21)%.上述数据表明,在 SBR 系统中进行厌氧释磷上清液侧流磷回收处理时,无论添加铁盐还是铝盐,对于 COD 的去除效果均没有造成影响.在 SBR 系统中,大部分 COD 是在厌氧阶段通过微生物的吸附与代谢利用作用而去除的.实际上根据生物除磷理论,这些去除的 COD 并未真正地被降解,而是被聚磷菌吸收转化为 PHB 储存在细胞内^[14-15].本次实验的侧流操作是在厌氧阶段释磷质量浓度达到最大时,即胞内聚磷颗粒分解结束后进行上清液旁引,此时微生物对有机物的利用基本结束.所以,整个实验过程对 COD 的去除效果未产生影响.

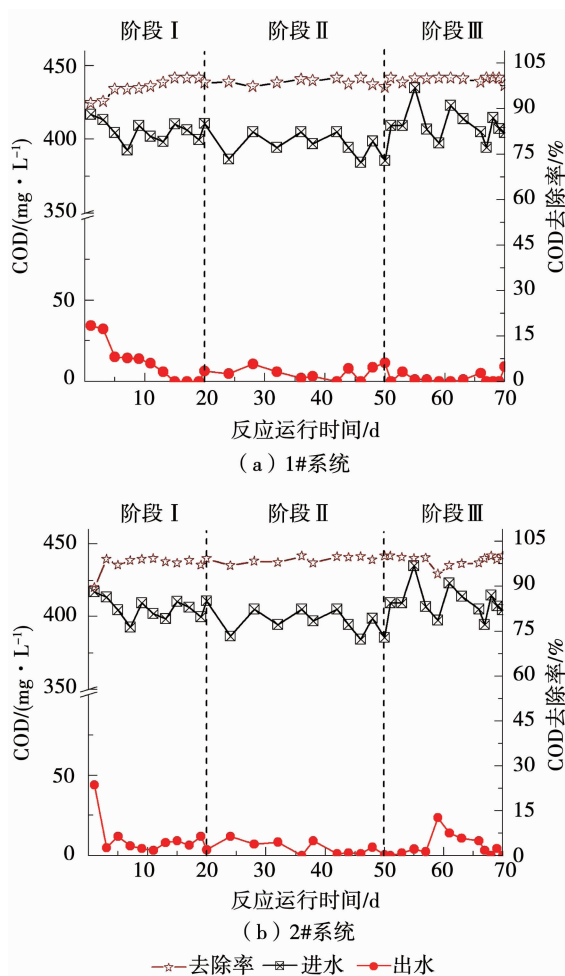


图 1 COD 进出水及去除率变化

Fig. 1 Changes of COD influent and effluent concentration and removal rate

3个阶段中总磷的去除情况如图2所示.在第20~50天进行侧流时,两个系统仍维持较高的除磷效果,且相比侧流之前略有增加.1#系统由 $(95.02 \pm 0.52)\%$ 提高至 $(98.45 \pm 2.46)\%$,2#系统由 $(95.43 \pm 1.20)\%$ 提高至 $(98.75 \pm 2.30)\%$;并且在侧流的30 d内稳定运行,出水磷质量浓度分别由 (0.48 ± 0.05) , (0.44 ± 0.11) mg/L下降至 (0.19 ± 0.13) , (0.12 ± 0.23) mg/L.这表明将富磷上清液旁引进行磷回收有利于改善整个系统除磷效果,这与吕景花等^[16]所提结论一致,污水中的磷负荷通过与除磷药剂发生化学反应而从主流系统中剥离,减轻了主流生物系统需要处理的磷负荷.停止侧流后,主流系统所需处理的磷负荷又会重新恢复至侧流前的水平.因此,前10 d内2个系统的生物除磷效果均出现大幅度波动,从生物学角度来说这是属于正常的生物适应过程.其中,2#系统的波动幅度相比1#系统更大,1#系统的磷去除率由98.6%降至65.0%,2#系统的磷去除率由98.9%降至42.4%.两个系统的出水磷质量浓度分别上升至3.47,5.61 mg/L.但此后两个系统的生物除磷性能均在不断恢复,添加铝盐的1#系统生物除磷能力恢复速度比添加铁盐的2#系统快,在第20天时1#系统的出水磷质量浓度达 (1.29 ± 0.64) mg/L,去除率为 $(86.30 \pm 6.50)\%$;2#系统的磷出水质量浓度为 (4.69 ± 0.92) mg/L,去除率为 $(50.06 \pm 7.80)\%$.造成生物除磷性能恢复状况差别的原因是侧流过程中返回主流系统的上清液中的磷负荷、pH、残余金属离子种类及质量浓度的不同.

根据图3可知,侧流过程中,1#系统与2#系统对于磷的剥离能力不同,返回主流系统的平均磷质量浓度分别为4.17,1.97 mg/L.这是因为铝盐对于磷的去除效果不如铁盐^[17],三氯化铁与水混凝后,水的pH降低幅度高于硫酸铝与水混凝.三氯化铁形成的水解产物所带正电荷密度升高,对水体中带负电荷的杂质进行吸附,中和胶体电荷,降低胶体 ξ 电位.因此,三氯化铁有利于促进胶体脱稳、凝聚和沉淀,发挥除磷性能.所以,侧流阶段1#系统返回主流系统的残余磷质量浓度较2#处理后的高,在后续好氧吸磷时1#系统可用于PAOs胞内聚磷颗粒合成的磷酸盐更多,整个系统的生物除磷性能受到抑制更小,所以恢复速度更快.

2.2 对胞外聚合物的影响

胞外聚合物(EPS)主要是由微生物细胞分泌、细胞裂解以及吸附废水中的有机物构成,因其特别的化学成分和结构组成而成为活性污泥中的一个重要组成部分,其主要成分是多糖、蛋白质^[18].研究表

明,EPS中的蛋白质和多糖质量分数与污泥的理化性能相关.本次实验对1#与2#系统EPS质量分数、组成成分(蛋白质和多糖)进行了检测,其在侧流前、侧流中、侧流后的变化如图4所示.

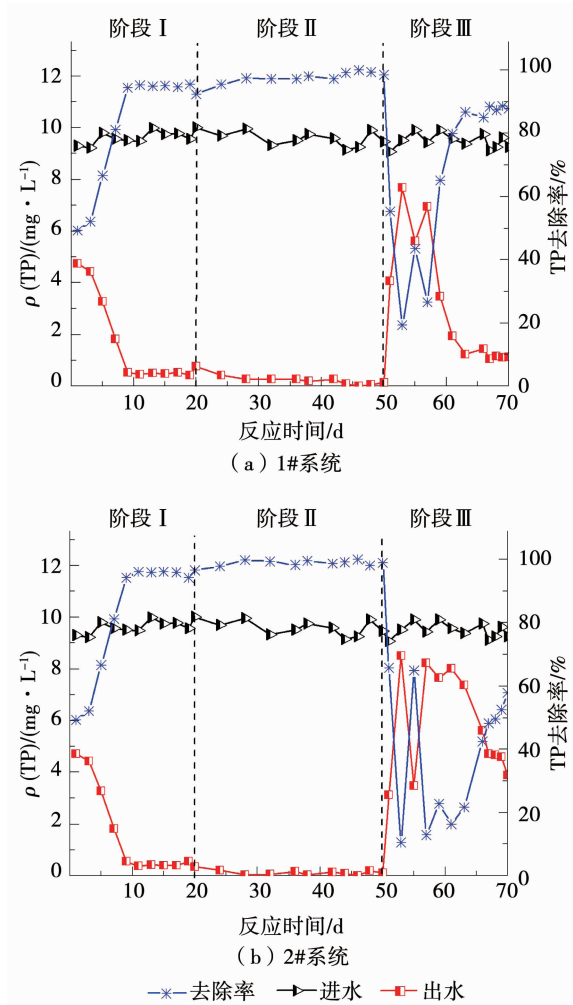


图2 TP进出水质量浓度及去除率变化

Fig. 2 Changes of TP in effluent, influent, and removal rate

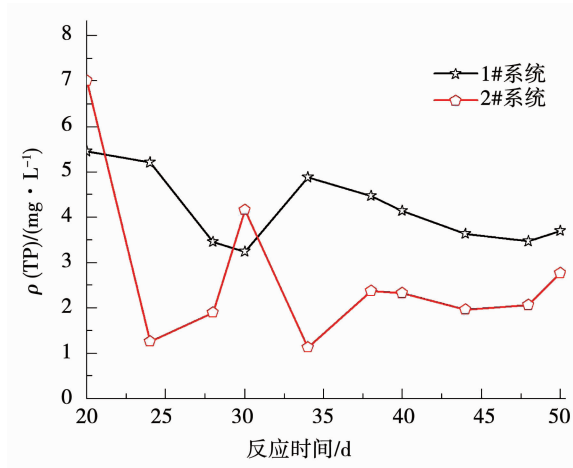


图3 侧流阶段返回主流系统的TP质量浓度变化

Fig. 3 Changes of TP concentration returning to primary flow system in sidestream stripping periods

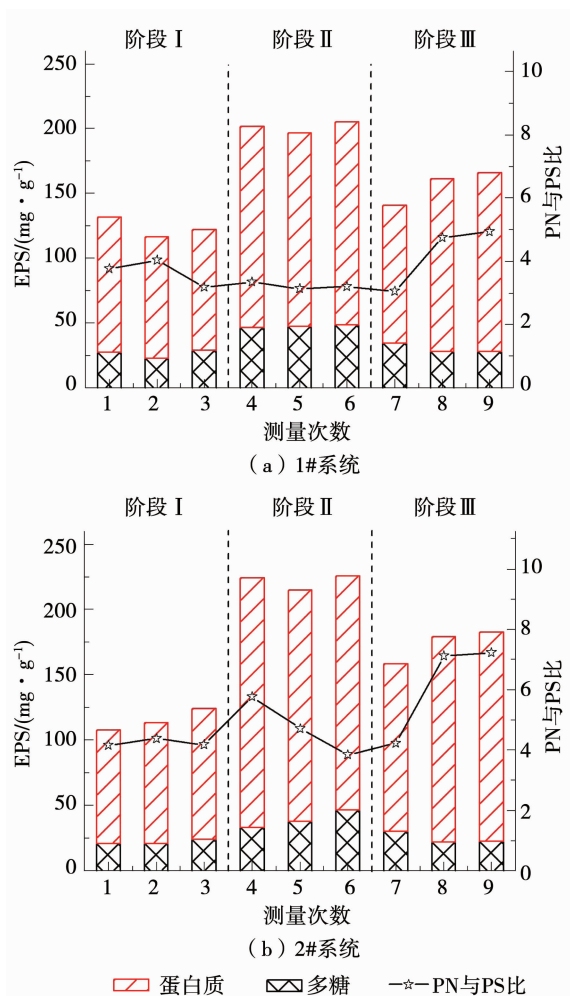


图 4 不同阶段 EPS 各组分质量分数变化

Fig. 4 Changes of the content of EPS components at different periods

分析图 4 可知,在侧流周期内,2 个系统的 EPS 质量分数均有明显的升高,其中 1#系统 EPS 质量分数相对侧流之前增加 62.93%,2#系统增加 94.52%。侧流结束后,EPS 的质量分数减少,并有逐渐恢复到正常水平的趋势。1#系统 3 个阶段的单位 SS 平均 EPS 质量分数分别为 123.46, 201.15, 156.08 mg/g ; 2#系统的 EPS 质量分数分别为 113.98, 221.71, 173.59 mg/g 。Matyja 等^[18-19]的研究可知低浓度的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 会促使污泥中的微生物发生应激反应,提高酶促反应效率,使微生物分泌更多的蛋白质,而蛋白质可以限制 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 扩散以及通过化学反应来延缓或防止毒性物质进入微生物,从而保护活性污泥微生物免受伤害。此外水中的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 能够直接结合多糖中的羧基官能团,进而促进微生物中多糖的分泌^[20]。因此,加入侧流操作后,返回主流系统的残余低浓度金属离子使得污泥系统的 EPS 质量分数明显升高。但铝盐与铁盐不同, Al^{3+} 对于细胞来说是一种环境毒素,而 Fe^{3+} 是微生物新陈代谢所必须的微量元素,其参与微生物

中三羧酸(TCA)循环和氧化磷酸化的代谢过程,并且这两个代谢过程在有氧环境下可以调节 ATP 的产生^[21]。所以,推测认为微生物在短时间暴露于低铝浓度中会产生相应的酶促反应,通过增强细胞分裂的方式增加细胞密度抵抗外界的毒害作用。随着暴露时间增长,铝浓度增加,对微生物的毒害作用增强,对微生物生长产生的抑制作用就会增强负影响效应超过正面影响。Zheng K 等的进一步研究表明^[22],Al 在 1~4 mmol 时,显著增强细胞生长,在 2 mmol 时,细胞密度(OD_{600} 值)达到峰值,比没有 Al 时高约 100%。而对于微生物来说铁的耐受性较铝高,所以,对酶的激活反应持续时间更长,EPS 质量分数增加更多。

除此之外,从图 4 还可以发现 EPS 中蛋白质与多糖的比值(PN 与 PS 比)也发生了变化,畅丹等的研究表明,PN 与 PS 比越大污泥的沉降性和絮凝性越好^[23-25]。1#系统的 PN 与 PS 比在阶段 I、阶段 II 变化趋势较为平缓,未出现明显波动,两个阶段的 PN 与 PS 比分别为 3.66 和 3.23;2#系统的 PN 与 PS 比在侧流初期相对侧流之前增加了 36.15%,这与 Fe^{3+} 对于活性污泥沉降性与絮凝性有一定改善作用的结论一致;但随着侧流的进行,EPS 中多糖的质量分数增加,蛋白质的质量分数减少,导致 PN 与 PS 比又由 5.77 恢复至 3.84。随着侧流的进行,微生物的应激反应降低,酶促反应减少,所以,蛋白质的增加量减少。但系统中增加的 Fe^{3+} 会不断与多糖中带负电的官能团结合,从而促进多糖的分泌。在阶段 III 中 1#与 2#的 PN 与 PS 比相对阶段 I 分别增加了 0.59, 2.99。而 EPS 质量分数分别增加了 32.62, 59.61 mg/g 。其中蛋白质分别增加了 29.05, 55.69 mg/g ,多糖分别增加了 3.566, 2.92 mg/g 。这表明在活性污泥恢复过程中,两个系统蛋白质质量分数相对侧流之前均有所增加,且 2#系统的蛋白质质量分数增加得更多,但两个系统多糖的质量分数均没有较明显变化。因此,认为在活性污泥恢复阶段,2#系统的沉降性与絮凝性略优于 1#系统。

2.3 对活性污泥的絮体结构影响

通过对活性污泥的絮体结构探究可以进一步证明 EPS 质量分数变化对污泥沉降性与絮凝性存在影响。一般活性污泥的絮体都是由不同种类微生物、有机物和无机颗粒等悬浮固体组成的聚集体,外层则由胞外聚合物(EPS)形成的胶状网络结构包围。活性污泥絮体呈高度不规则形状,一般为 0.02~0.2 mm,微具土壤味。其平均粒径随泥龄的延长而逐渐减小,在 97~170 μm ,污泥絮体的分形维数一般在 1.7~2.5^[26]。污泥的絮体结构与污泥的沉降、

浓缩、脱水等性能有关,而生物除磷的实质是在厌氧条件下释磷,好氧条件下过量吸磷,并通过排出剩余污泥完成生物除磷的过程. 因此,活性污泥的沉降性与絮凝性与生物系统的除磷能力密切相关. 根据以往的研究可知活性污泥絮体的粒径分布服从统计规律.

由图 5 可知,对比侧流加入前的污泥粒径,后续系统污泥粒径均有增加,1#系统 3 个阶段的平均粒径分别为 86.90,127.59,108.07 μm ;2#系统 3 个阶段的平均粒径分别为 87.54,133.89,115.12 μm . 李振亮等^[27]的研究表明,在相同的速度梯度下,活性污泥絮体平均粒径与 EPS 质量分数显著正相关,这与本次实验得到的 EPS 变化过程相符. 王红武等^[28]认为,活性污泥的组成及 EPS 的种类和质量分数对污泥的脱水性能起着决定性的作用,随着 EPS 质量分数的增加,污泥的颗粒粒径不断增大,脱水性能变差,这也与本次实验观测到的现象一致. Andreadakis^[29]认为较大的絮体一般结构疏松,沉降性较差,这与本次实验结果不一致,侧流的加入使得系统的沉降性与絮凝性均有明显的提高. 为进一步探究这一原因,对活性污泥的分形维数进行计算,结果如图 6 所示.

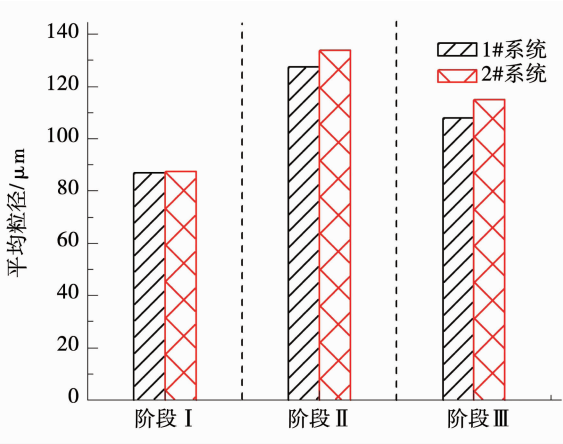


图 5 不同阶段的粒径变化

Fig. 5 Changes of particle size at different periods

分形维数是活性污泥絮体的重要特征之一,表征絮体的密实程度,现有絮凝动力学模型认为,絮体由基本粒子(类似于细胞,1~10 μm ;结构密实,三维分形维数为 3)聚集而成;絮体越大,包含的基本粒子数越多,结构愈松散,分形维数越小^[30].

根据图 6 可知,侧流过程的加入对于分形维数没有明显的影响,而赵敏的研究表明^[31],对于具有相同分形维值的污泥絮体,污泥的沉降性能主要由粒径的大小决定,较大的絮体更利于沉降,因此,整个实验过程中,无论是铁盐还是铝盐对于絮体的密实程度均未造成负面影响.

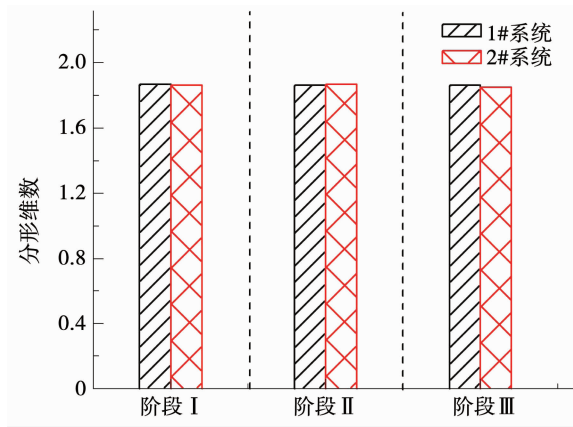


图 6 不同阶段的分形维数变化

Fig. 6 Changes of fractal dimension at different periods

2.4 对磷资源回收潜能的影响

不同药剂对磷的去除能力不同,根据文献研究中的最佳磷去除情况,确定铝盐和铁盐的投加量,以保证磷的稳定回收. 在侧流周期内,投加比 $n(\text{Fe}):n(\text{P}) = 1.4:1$; $n(\text{Al}):n(\text{P}) = 1.5:1$.

如图 7 所示在侧流的 30 d 内,投加铝盐的 1#系统每个周期的回收比为 54%~95%,磷的回收潜能为 122%~200%;而投加铁盐的 2#系统每个周期的回收比为 113%~141%,磷回收潜能为 170%~332%. 2#系统的磷回收量约为 1#系统的 2 倍. 因

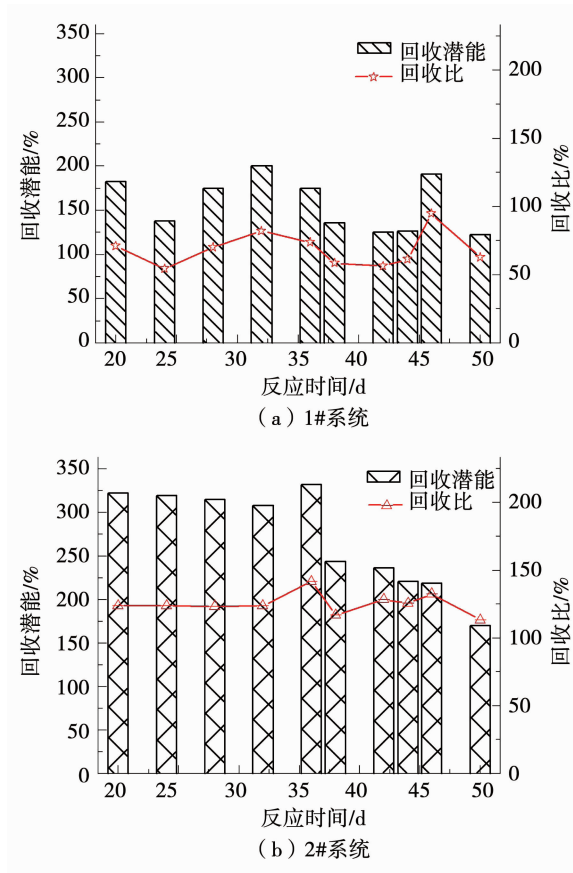


图 7 侧流阶段每日的磷回收量

Fig. 7 Daily phosphorus recovery in sidestream stripping periods

此,铁盐对磷的回收潜能更大,但是对活性污泥造成的影响也更大,结果如图 8 所示.

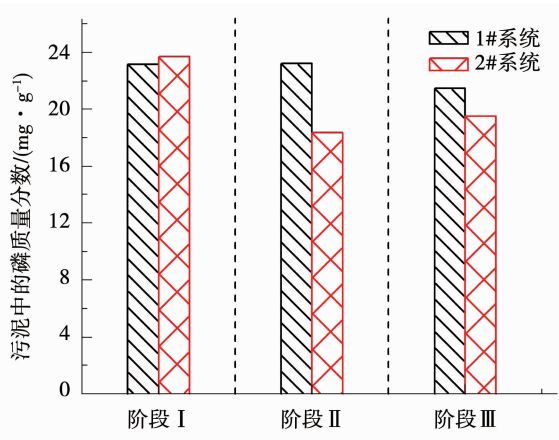


图 8 不同阶段污泥中的磷质量分数

Fig. 8 Contents of phosphorus in sludge and EPS at different periods

已有研究^[32-33]表明,生物除磷系统主要是通过聚磷菌(PAO)在好氧阶段过量吸磷,把大部分磷以多聚磷酸盐的形式贮存在其内部,通过排除剩余污泥的方式来实现磷的去除.污水中的磷主要包含在污泥系统的聚磷菌和 EPS 中,因此,测定经过加热法提取 EPS 后剩余污泥中的磷质量分数可以反映系统聚磷菌的摄磷能力.如图 8 所示,在整个实验过程中 1#系统污泥中磷质量分数没有明显的变化,3 个阶段的质量分数分别为 23.15、23.22、21.49 mg/g,表明 1#系统聚磷菌的摄磷能力没有受到侧流过程磷回收的影响.而 2#系统在阶段 II 时污泥中的磷质量分数相对阶段 I 下降了 22.6%,并在阶段 III 中恢复了 4.9%,其在 3 个阶段分别为 23.72、18.35、19.52 mg/g.以上实验数据说明在侧流时以铝盐作为化学药剂的 1#系统没有对整个主流系统中聚磷菌的摄磷能力产生明显影响;而以铁盐作为化学药剂的 2#系统对聚磷菌的摄磷能力产生一定的抑制作用,但在侧流结束后有逐渐恢复的趋势.

韩玮等^[34]的研究表明 EPS 具有一定的蓄磷能力,可以在好氧阶段初期帮助聚磷菌抵抗高磷负荷带来的冲击,大量吸附液相中的磷酸盐,但在好氧末端 EPS 中的磷质量分数会恢复正常.整个过程主要是通过物理化学和生物化学反应的吸附絮凝作用.为了进一步明确在整个实验过程中聚磷菌聚磷能力和 EPS 蓄磷情况的变化,对 EPS 中的含磷量进行了测定,由图 9 可知,在本次实验过程中,1#系统好氧末端 EPS 中磷质量分数随着侧流的加入而减少了 34.5%,停止侧流后 20 d 恢复了 16.9%.1#系统的单位 SS EPS 磷质量分数在 3 个阶段的平均值分别为 9.42、6.17、7.76 mg/g;根据图 8 可知,1#系统聚

磷菌摄入的磷质量分数在侧流前后并未发生较明显的变化,可以推测在本实验中投加铝盐的 1#系统并未对生物除磷系统造成影响,并且当主流系统的磷负荷降低时,EPS 中的蓄磷量降低.而 2#系统好氧末端的 EPS 磷质量分数随着侧流的加入增加 25.8%,停止侧流 20 d 后恢复了 18.3%.2#系统的 EPS 磷质量分数在 3 个阶段的平均值分别为 9.14、11.50、9.83 mg/g;根据图 8 可知,2#系统聚磷菌的摄磷量在加入侧流后降低.因此,可以推测在本实验中投加铁盐的 2#系统使聚磷菌的活性受到了抑制,对于污水中磷的摄取能力下降,EPS 发挥缓冲作用,增加蓄磷量.停止侧流后聚磷菌的活性又有逐渐恢复的趋势.分析认为在本实验中由于侧流操作减少了返回主流系统的磷负荷,在这种情况下,返回主流系统的磷负荷优先满足聚磷菌的摄磷需求,剩余的磷负荷再由 EPS 吸附储存.这也进一步证实了 EPS 在水中磷负荷发生变化时的调节作用以及蓄磷作用.

为进一步验证该问题,对整个过程的释磷率进行了研究,结果如图 10 所示.

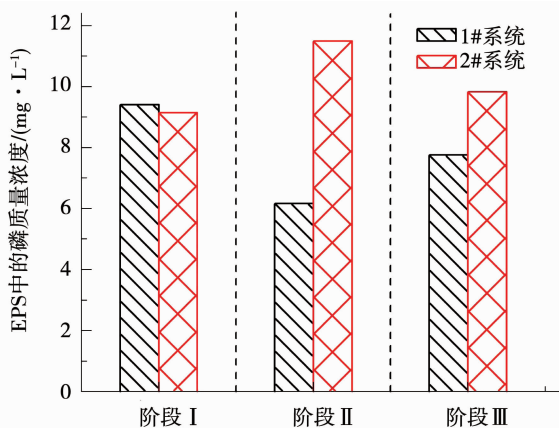


图 9 不同阶段 EPS 中的磷质量浓度

Fig. 9 Contents of phosphorus in EPS at different periods

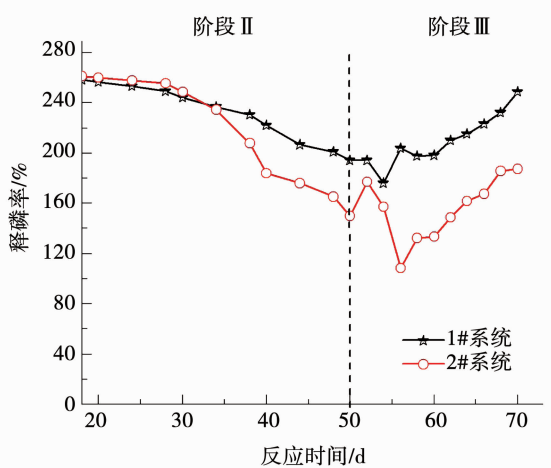


图 10 厌氧段最大释磷率的变化

Fig. 10 Changes of maximum phosphorus release rate in anaerobic phase

在侧流过程中,1#系统的活性污泥释磷率从侧流前的2.584到侧流结束后的1.939,释磷率变化幅度比较小,下降速度慢,表明系统生物除磷性能所受影响较小.2#系统的活性污泥释磷率从侧流前的2.63到侧流结束后的1.57,释磷率变化幅度较大,表明系统生物除磷性能所受影响较大.在侧流结束后的活性污泥恢复期,1#系统20 d左右就基本恢复到侧流前的系统释磷能力,但2#系统在20 d左右只恢复到71.2%.认为随着侧流的进行,大部分的磷均通过化学沉淀而去除,返回到好氧阶段的磷质量浓度少,使得聚磷菌对磷的摄取量不足,导致胞内聚磷颗粒的合成减少,从而造成随后的厌氧段释磷率下降.如果长时间进行侧流操作必然会使聚磷菌的吸磷释磷能力受到抑制,聚磷菌逐渐适应低磷负荷的污水处理环境,致使侧流结束后,需要一定时间来对聚磷菌的吸磷能力进行恢复.而用铝盐进行侧流时,铝盐对磷资源的回收量相对铁盐少,返回主流系统的磷质量浓度较高,满足在好氧阶段聚磷颗粒形成所需磷质量浓度,使得在下一个周期的厌氧阶段释磷受阻小.但在这个过程中上清液中残余的金属离子以及返回上清液的pH环境是否对生物的酶活性造成影响,需要在下一阶段的实验中进一步讨论.

3 结 论

1)对出水而言,无论使用铁盐还是铝盐均对整个实验过程中系统的COD、氨氮、总氮去除效果没有明显的影响,并且在侧流时对TP的去除效果有一定的改善,但结束侧流后总磷的去除率会明显下降,在恢复阶段,以铁盐为侧流药剂的2#系统TP去除率恢复速度较慢,且前10 d的波动较大,而以铝盐为侧流药剂的1#系统,前10 d波动较小,且TP恢复速度快.

2)对污泥性能而言,2个系统的沉降性与絮凝性没有明显的影响,但2#系统侧流结束后的脱水性较差,泥水分离时间变长.

3)对磷资源回收而言,铁盐对于磷的回收潜能是铝盐的2倍,但对系统生物除磷性能造成的影响更大,需要更长时间来恢复.

4)后续研究可以通过控制铁盐的投药量来控制侧流时返回主流系统的磷负荷,使剩余磷质量浓度满足聚磷菌合成胞内聚磷颗粒的阈值,使得厌氧释磷好氧吸磷能力能够维持良性循环,平衡磷资源的回收量与生物除磷能力的保持.

参考文献

[1] IDRIS A. Release and recovery of phosphorus from wastewater

- treatment sludge via struvite precipitation[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2014, 52(28/29/30): 5696
- [2] LEVIN G V. Sewage treatment processes-phostrip process; US patent 3236766[P]. 1996
- [3] 操家顺, 杨雪冬, MARK van L. BCFS—生物除磷新工艺[J]. *中国给水排水*, 2002, 18(3): 23
- CAO Jiashun, YANG Xuedong, MARK van L. BCFS-A new process for biological phosphorus removal[J]. *China Water & Wastewater*, 2002, 18(3): 23. DOI: 10.3321/j.issn:1000-4602.2002.03.006.
- [4] 吉方英. 排除厌氧富磷污水 ERP-SBR 除磷脱氮工艺研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2004
- JI Fangying. Study on removal of phosphorus and nitrogen from anaerobic phosphorus-rich wastewater by ERP-SBR[D]. Chongqing: Chongqing University, 2004. DOI: 10.7666/d.y703296
- [5] 罗彦章. 旁侧化学除磷-SBR 工艺处理小城镇污水的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2011
- LUO Yanzhang. Study on treatment of small town wastewater by side chemical phosphorus removal-SBR process[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011
- [6] 黄力彦, 陈大志, 谭艳来, 等. 低碳氮比对 P-SBR 工艺运行效能影响探究[J]. *工业用水与废水*, 2015, 46(6): 25
- HUANG Liyan, CHEN Dazhi, TAN Yanlai, et al. Affect of low carbon-nitrogen ratio on operation effect of P-SBR process[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2015, 46(6): 25. DOI: 10.3969/j.issn.1009-2455.2015.06.008
- [7] 吕景花. 厌氧释磷上清液侧流化学磷回收对主流生物除磷系统的影响研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2015
- LYU Jinghua. Study on the effect of sidestream chemical recovery from anaerobic release of cley on the phosphorus removal system of mainstream organisms[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2015
- [8] 袁冬琴, 王毅力. 活性污泥胞外聚合物(EPS)的分层组分及其理化性质的变化特征研究[J]. *环境科学*, 2012, 33(10): 3527
- YUAN Dongqin, WANG Yili. Study on the stratification components of extracellular polymeric substances (EPS) in activated sludge and their variation characteristics in physicochemical properties[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2012, 33(10): 3527
- [9] 刘亚男, 赵冰洁, 郭思远, 等. 胞外聚合物对生物除磷效果影响研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2005, 37(5): 625
- LIU Yanan, ZHAO Bingjie, GUO Siyuan, et al. Study on the role of extracellular exopolymers in biological phosphorus removal[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2005, 37(5): 625. DOI: 10.3321/j.issn:0367-6234.2005.05.013
- [10] 周健, 栗静静, 龙腾锐, 等. 胞外聚合物 EPS 在废水生物除磷中的作用[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(9): 1762
- ZHOU Jian, LI Jingjing, LONG Tengrui, et al. Study on the action of extracellular polymeric substances (EPS) in biological phosphorus removal from wastewater[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(9): 1762. DOI: 10.3321/j.issn:0253-2468.2008.09.008
- [11] 王振北. 水处理絮凝工艺强化及颗粒形态控制技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013
- WANG Zhenbei. Research on flocculation process enhanced in water treatment and particle morphology control technology[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013
- [12] 王暄, 季民, 王景峰, 等. 好氧颗粒污泥胞外聚合物提取方法研究[J]. *中国给水排水*, 2005, 21(8): 92
- WANG Xuan, JI Min, WANG Jingfeng, et al. Study on the

- extraction of extracellular polymer from aerobic granular sludge[J]. *China Water & Wastewater*, 2005, 21(8): 92. DOI: 10.3321/j.issn:1000-4602.2005.08.027
- [13] 周旭红, 曹晓辉. 污泥中总磷测定方法的探讨[J]. *浙江化工*, 2005, 36(2): 41
ZHOU Xuhong, CAO Xiaohui. Study on the method of total phosphorus in pollute soil[J]. *Zhejiang Chemical Industry*, 2005, 36(2): 41. DOI: 10.3969/j.issn.1006-4184.2005.02.022
- [14] 徐伟峰, 陈银广, 顾国维, 等. A^2/O 污水处理工艺中基质转化机理研究[J]. *环境科学*, 2006, 27(11): 2230
XU Weifeng, CHEN Yinguang, GU Guowei, et al. Research on substrate transformation mechanism in A^2/O process [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(11): 2230. DOI: 10.3321/j.issn:0250-3301.2006.11.016
- [15] 郭子瑞, 黄龙, 陈志强, 等. 活性污泥合成聚羟基脂肪酸酯工艺过程研究进展[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2016, 48(2): 1
GUO Zirui, HUANG Long, CHEN Zhiqiang, et al. Advances in polyhydroxyalkanoates synthesis by activated sludge[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2016, 48(2): 1. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2016.02.001
- [16] LYU Jinghua, YUAN Linjiang. Effects of chemical phosphate precipitation in the sidestream process on biological phosphorus removal at the anaerobic stage in an anaerobic-aerobic sequencing batch reactor[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(11): 3011
- [17] 邱立平, 马军. 曝气生物滤池铁盐及铝盐化学强化除磷的对比研究[J]. *现代化工*, 2007, 27(增刊1): 162
QIU Liping, MA Jun. Comparative study on chemical enhanced phosphorus removal by iron salt and aluminum salt in biological aerated filter[J]. *Modern Chemicals*, 2007, 27(S1): 162. DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2007.s1.079
- [18] MATYJA K, MALACHOWSKAJUTSZ A, MAZUR A K, et al. Assessment of toxicity using dehydrogenases activity and mathematical modeling[J]. *Ecotoxicology*, 2016, 25(5): 937
- [19] PELLICER N C, DOMINGO F C, MUTLU A G, et al. Critical assessment of extracellular polymeric substances extraction methods from mixed culture biomass[J]. *Water Research*, 2013, 47(15): 5573
- [20] SHENG G P, YU H Q, YUE Z. Factors influencing the production of extracellular polymeric substances by *Rhodopseudomonas acidophila* [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2006, 58(2): 92
- [21] 温沁雪, 刘爱翠, 陈志强, 等. 聚合铝铁对 A_2/O 系统 EPS 及生物絮凝性能的影响[J]. *环境科学*, 2012, 33(4): 1280
WEN Qinxue, LIU Aicui, CHEN Zhiqiang, et al. Effect of polymeric aluminum-iron on EPS and bio-flocculation in A^2/O system[J]. *Environmental Science*, 2012, 33(4): 1280. DOI: 10.13227/j.hjxx.2012.04.045
- [22] ZHENG K, PAN J W, YE L, et al. Programmed cell death-involved aluminum toxicity in yeast alleviated by antiapoptotic members with decreased calcium signals [J]. *Plant Physiology*, 2007, 143(1): 42
- [23] LEMIRE J, MAILLOUX R, AUGER C, et al. *Pseudomonas fluorescens* orchestrates a fine metabolic-balancing act to counter aluminium toxicity [J]. *Environmental Microbiology*, 2010, 12(6): 1384
- [24] WANG H W, DENG H H, MA L M, et al. Influence of operating conditions on extracellular polymeric substances and surface properties of sludge flocs [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(1): 510
- [25] 畅丹, 全攀瑞, 高占尧, 等. A/O 工艺污泥胞外聚合物和微生物疏水性的比较研究[J]. *工业水处理*, 2014, 34(2): 64
CHANG Dan, TONG Panrui, GAO Zhanyao, et al. Comparative study on sludge extracellular polymer and microorganism hydrophobic nature by A/O process [J]. *Industrial Water Treatment*, 2014, 34(2): 64. DOI: 10.3969/j.issn.1005-829X.2014.02.017
- [26] DROPPA I G, LEPPARD G G, FLANNIGAN D T, et al. The freshwater floc: A functional relationship of water and organic and inorganic floc constituents affecting suspended sediment properties [C]//The Interactions between Sediments and Water. Springer Netherlands, 1997: 43
- [27] 李振亮, 卢培利, 曾善文. 活性污泥絮体粒径分布与分形维数的影响因素[J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 3979
LI Zhenliang, LU Peili, ZENG Shanwen. Influencing factors of floc size distribution and fractal dimension of activated sludge [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(10): 3979
- [28] 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): 769
WANG Hongwu, LI Xiaoyan, ZHAO Qingxiang. Surface properties of activated sludge and their effects on settle ability and dewater ability [J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2004, 44(6): 769. DOI: 10.3321/j.issn:1000-0054.2004.06.013
- [29] ANDREADAKIS A D. Physical and chemical-properties of sludge [J]. *Water Research*, 1993, 27: 1707
- [30] MAGGI F. Flocculation dynamics of cohesive sediment [D]. Delft: Delft University of Technology, 2005
- [31] 赵敏. 活性污泥絮体的性状及其沉降性能的探讨[J]. *环境科学与管理*, 2011, 36(5): 110
ZHAO Min. Characteristics and settle-ability of activated sludge flocs[J]. *Environmental Science and Management*, 2011, 36(5): 110. DOI: 10.3969/j.issn.1673-1212.2011.05.026
- [32] 亢涵, 李楠, 任南琪. 低温强化生物除磷反应器中微生物的竞争关系[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2010, 42(6): 881
KANG Han, LI Nan, REN Nanqi. Competition between phosphate-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms and the phosphate removal efficiency in EBPR reactor at low temperature [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2010, 42(6): 881
- [33] 赵乐丹, 王少坡, 吉茸, 等. 强化生物除磷系统中聚磷菌的代谢迁移[J]. *工业水处理*, 2018, 38(1): 10
ZHAO Ledan, WANG Shaopo, JI Rong, et al. Metabolic shift of phosphorus accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems [J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, 38(1): 10
- [34] 韩玮, 袁林江, 柴璐. 胞外聚合物蓄磷能力与生物除磷的关系[J]. *安全与环境学报*, 2012, 12(5): 23
HAN Wei, YUAN Linjiang, CHAI Lu. On the relation between EPS phosphorus-adsorbing tendency and the bio-phosphorus removal [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 12(5): 23. DOI: 10.3969/j.issn.1009-6094.2012.05.005