

铝、镁氯化物对剩余污泥产量的影响

温馨, 孔秀琴, 张凯

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 以污泥表观产率系数 Y_{obs} 作为衡量剩余污泥产量的指标, 通过向序批式活性污泥反应器(SBR)中投加氯化铝($AlCl_3$)、氯化镁($MgCl_2$), 研究了 $AlCl_3$ 、 $MgCl_2$ 对胞外聚合物(EPS)、 Y_{obs} 及 COD 去除率的影响。结果表明, 当 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 浓度低于 10 mg/L 时, 可以促进活性污泥微生物 EPS 的分泌, 这是污泥表观产率系数增加的主要原因。同时发现, 当 $AlCl_3$ 、 $MgCl_2$ 浓度分别低于最大污泥产量对应的浓度(15、10 mg/L)时, 活性污泥反应器内 COD 平均去除率均较高; 当 $AlCl_3$ 、 $MgCl_2$ 浓度均为 5 mg/L 时, COD 去除率均达到最大值, 分别为 90.34% 和 83.64%。综上所述, 控制 $AlCl_3$ 、 $MgCl_2$ 浓度分别低于 15、10 mg/L 时, 可以避开最大污泥表观产率系数区间和微生物受抑制的区间, 取得较好的处理效果, 达到污泥减量化目的。

关键词: 氯化铝; 氯化镁; 污泥系统减量化; 污泥表观产率系数; COD 去除率

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)05-0068-05

Effect of Aluminium Chloride and Magnesium Chloride on Excess Sludge Yield

WEN Xin, KONG Xiu-qin, ZHANG Kai

(School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The sludge apparent yield coefficient Y_{obs} was used as an index to measure the excess sludge yield. Aluminium chloride ($AlCl_3$) and magnesium chloride ($MgCl_2$) were added to a sequencing batch reactor (SBR), and the effects of $AlCl_3$ and $MgCl_2$ on extracellular polymer (EPS), sludge apparent yield coefficient Y_{obs} and COD removal rate were explored. When the concentrations of $AlCl_3$ and $MgCl_2$ were less than 10 mg/L, the secretion of EPS in activated sludge could be promoted, which was the main reason for the increase of sludge apparent yield coefficient. At the same time, the average removal rate of COD by the reactor was higher when the concentrations of $AlCl_3$ and $MgCl_2$ were less than the concentrations corresponding to the maximum sludge yield (15 mg/L and 10 mg/L), respectively. When concentrations of $AlCl_3$ and $MgCl_2$ were 5 mg/L, the maximum removal rates of COD were achieved, which were 90.34% and 83.64%, respectively. Therefore, the maximum sludge apparent yield coefficient interval and microbial inhibition interval could be avoided to achieve better treatment effect and achieve the purpose of sludge reduction when the concentrations of $AlCl_3$ and $MgCl_2$ were controlled to be less than 15 mg/L and 10 mg/L, respectively.

Key words: aluminium chloride; magnesium chloride; sludge reduction; sludge apparent yield coefficient; COD removal rate

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51268034)

通信作者: 孔秀琴 E-mail: xqkong@yeah.net

活性污泥法是目前应用最广泛的废水处理方法,但大量剩余污泥的产生却严重制约了该工艺的可持续发展与应用^[1-3]。因此,如何实现污泥减量化成为了污水处理行业可持续发展首先需要解决的问题。污泥产率系数是衡量生物处理系统中剩余污泥量大小的关键指标,影响该系数的因素很多,如生物处理系统的工艺类型、废水水质、运行温度、微生物种群等,其中许多无机盐类如钙、镁、钠、铁、铝盐等由于是生物酶的抑制剂或激活剂,所以和活性污泥产率系数有高度关联性。杨涛等人^[4]的研究表明,当 Al^{3+} 的投加量 $<0.1\text{ mmol/L}$ 时,会促进胞外聚合物(EPS)的分泌。Li等^[5]的研究表明,当进水 Mg^{2+} 浓度为 10 mg/L 时,可增加好氧颗粒污泥的密度和EPS中多糖含量。大量研究表明,金属离子和污泥产率系数之间有相互联系,虽然金属离子在较高浓度时大部分表现出对活性污泥的抑制作用,但是在一定的低浓度范围内,某些金属离子却能够刺激污泥产率系数的增加,如果找到了它们之间的量比关系,就可以通过改变废水中的金属离子含量促进污泥产率系数的降低,以达到污泥减量化目的。

废水中普遍存在铝、镁离子,有数据表明,天然水体中 Mg^{2+} 较多,主要来源于镁橄榄石等,含量为 $8.5\sim 242\text{ mg/L}$;虽然水体中铝的含量较低,主要来源于土壤等,含量 $\leq 1\text{ mg/L}$,但人们日常生活中使用的铝制品以及普遍使用的净水剂,如聚合氯化铝等铝系混凝剂、絮凝剂都会造成铝污染。所以,铝、镁不可避免地给给水系统进入污水系统。笔者从 $AlCl_3$ 、 $MgCl_2$ 含量对胞外聚合物、污泥表观产率系数 Y_{obs} 及COD去除率的影响入手,探讨投加氯化铝、氯化镁对SBR系统剩余污泥产量的影响。

1 材料与方 法

1.1 试验装置与运行方式

试验设置两个规模相同的SBR模拟反应器,有效容积均为 2 L ,分别加入一定浓度的 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 废水。采用恒温水浴锅控制反应器温度为 $(21\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$,采用曝气泵提供氧气,DO浓度维持在 $(4\pm 1)\text{ mg/L}$,投加 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 的反应器中pH值分别控制在 6.8 ± 0.1 和 7.8 ± 0.1 。每天运行2个周期,每周期分为进水、反应(曝气、搅拌)、沉降、排水排泥及闲置5个阶段,曝气时间为 10 h ,沉降时间为 30 min 。活性污泥取自甘肃省兰州市某生活污水处理厂曝气池,经过驯化后取一定量放于SBR反

应器中。 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 采用梯度投加的方式逐渐提高浓度。SBR试验装置如图1所示。

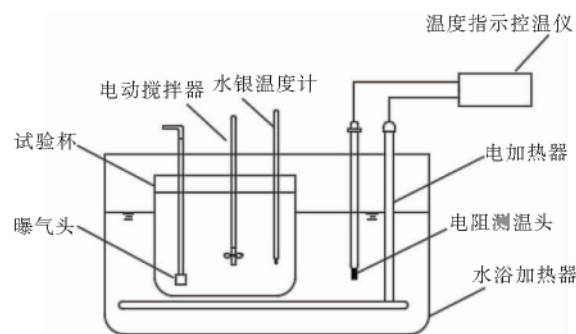


图1 试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

1.2 试验用水

以 $C_6H_{12}O_6$ 为碳源、 NH_4Cl 为氮源、 KH_2PO_4 为磷源配制试验废水,且 $m(\text{COD}) : m(\text{N}) : m(\text{P}) = 100 : 5 : 1$ 。投加 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 的反应器中,进水COD浓度分别为 $516, 542\text{ mg/L}$ 。当投加 $AlCl_3$ 时反应器的运行周期依次为 $12, 14, 14, 12, 14$ 个,对应的 $AlCl_3$ 浓度分别为 $5, 15, 35, 65, 135\text{ mg/L}$ 。当投加 $MgCl_2$ 时反应器的运行周期依次为 $12, 12, 12, 12$ 和 14 个,对应的 $MgCl_2$ 浓度分别为 $5, 10, 15, 20$ 和 30 mg/L 。

1.3 分析项目及方法

MLSS和MLVSS采用重量法测定,COD浓度采用标准重铬酸钾法测定, Al^{3+} 浓度采用Ferron逐时络合比色法测定^[6], Mg^{2+} 浓度采用标准EDTA滴定法测定。EPS以加热法提取,多糖(PS)含量和蛋白质(PN)含量分别采用蒽酮硫酸法和考马斯亮蓝法^[7]测定。污泥表观产率系数 Y_{obs} 参照文献[8-9]进行计算。

2 结果与讨论

2.1 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 对污泥表观产率系数的影响

$AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 对活性污泥体系中表观产率系数 Y_{obs} 的影响如图2所示。由图2(a)可以看出,当 $AlCl_3$ 浓度在 $5\sim 135\text{ mg/L}$ 时, Y_{obs} 呈现先升高后降低的趋势,当 $AlCl_3$ 浓度为 15 mg/L 时, Y_{obs} 达到最大,为 $1.3026\text{ mgMLVSS/mgBOD}$ 。当 $AlCl_3$ 浓度超出 15 mg/L 后,污泥中微生物增殖速率下降,且在 $AlCl_3$ 浓度为 135 mg/L 时 Y_{obs} 降至最低,为 $0.0669\text{ mgMLVSS/mgBOD}$ 。有学者在微生物细胞培养中发现,浓度高于 15 mg/L 的铝可使细胞形态发生变化,

铝一旦进入微生物细胞就可与某些蛋白质结合发生相互影响和作用,从而干扰微生物体内多种生理化学反应,影响微生物的物质代谢,导致其部分功能障碍,微生物活性也随之降低^[10]。

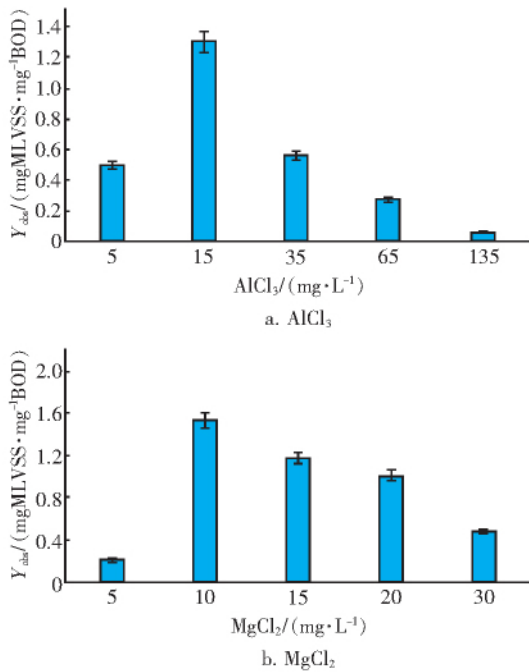


图2 AlCl₃和MgCl₂对Y_{obs}的影响

Fig. 2 Effect of AlCl₃ and MgCl₂ on Y_{obs}

从图2(b)可以看出,当MgCl₂浓度为5~30 mg/L时,Y_{obs}的变化趋势与投加AlCl₃的一致,呈现先升高后降低的趋势,且在MgCl₂浓度为10 mg/L时,Y_{obs}达到最大值,为1.5329 mgMLVSS/mgBOD。Mg²⁺是细胞生长代谢所必需的物质,在糖酵解、呼吸等过程中起着重要作用。有研究表明,Mg²⁺对酶的激活作用范围可能在5~10 mg/L,然后随浓度的增加而下降^[11]。

综上所述,两个反应器中活性污泥的表观产率系数Y_{obs}的变化趋势相同,但达到最大值的浓度不同。AlCl₃浓度在5~15 mg/L和MgCl₂浓度在5~10 mg/L内,对盐浓度有耐受性的微生物适应性增强,表现为Y_{obs}增大,之后随着盐浓度的增大,污泥微生物增殖受到抑制,Y_{obs}下降。

2.2 AlCl₃和MgCl₂浓度对污泥EPS的影响

AlCl₃和MgCl₂浓度对EPS的影响如图3所示。由图3(a)可知,EPS在AlCl₃浓度为15 mg/L时达到最大,为34.25 mg/g(以SS计,下同)。当AlCl₃浓度超过15 mg/L后,EPS开始缓慢下降。可见,低

浓度的AlCl₃能够促进EPS的分泌,但当AlCl₃浓度超过一定值时促进作用会消失^[11-12]。同时还发现,EPS中蛋白质含量始终高于多糖含量,这与Aryal^[13]和Wang^[14]等人的研究结果一致。当AlCl₃浓度在5~15 mg/L之间时,PN和PS都随着AlCl₃浓度的增加而增大,最终表现为EPS的增加。但当AlCl₃浓度由15 mg/L增加到135 mg/L时,蛋白质含量下降,降低了2.88 mg/g,而对应的多糖含量则上升,升高了1.41 mg/g,PN下降显著,两者相消表现为EPS下降,这说明AlCl₃能够通过显著影响蛋白质的分泌来改变EPS含量。EPS的变化规律与Y_{obs}的相同,其最大值所对应的AlCl₃浓度也为15 mg/L。可以证明,Y_{obs}的变化主要是由EPS引起的。

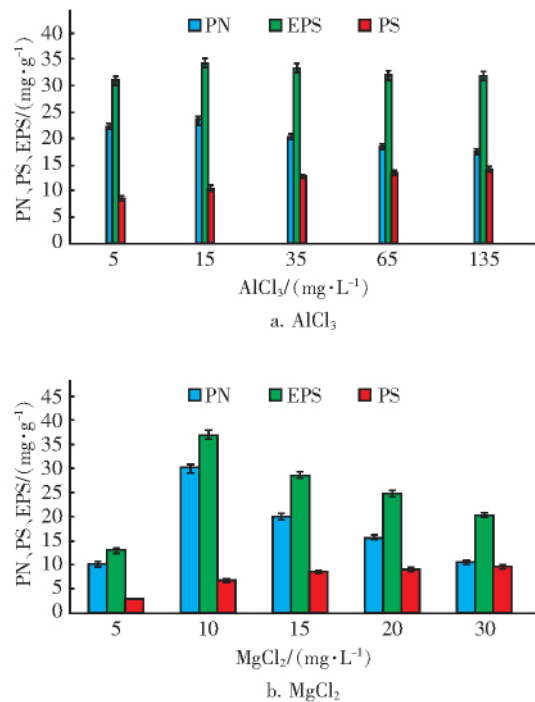


图3 AlCl₃和MgCl₂对EPS的影响

Fig. 3 Effect of AlCl₃ and MgCl₂ on EPS

由图3(b)可知,EPS中PN始终高于PS,当MgCl₂浓度<10 mg/L时,EPS随着MgCl₂浓度的增加而增大,且在MgCl₂浓度为10 mg/L处EPS达到最大值,为36.85 mg/g,其中PN对其增量的贡献较大。当MgCl₂浓度>10 mg/L后,EPS开始下降,当MgCl₂浓度达到30 mg/L时,EPS中PN下降至9.35 mg/g,而多糖浓度变化较小,说明EPS的下降主要是由蛋白质下降引起的,即MgCl₂浓度主要影响EPS中蛋白质的变化,进而影响EPS含量。EPS的

变化规律和 Y_{obs} 的变化规律相同,其最大值所对应的 $MgCl_2$ 浓度也为 10 mg/L,证明 Y_{obs} 的变化主要由 EPS 引起,而 PN 则主导了 EPS 的变化。

综上所述, $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 反应器中, EPS 随盐浓度变化的趋势相同,但 EPS 最大值对应的盐浓度值不同。当 $AlCl_3$ 浓度为 15 mg/L、 $MgCl_2$ 浓度为 10 mg/L 时, EPS 均达到最大值,且此浓度下的污泥表观产率系数 Y_{obs} 也达到最大值。

2.3 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 对 COD 去除率的影响

不同 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 浓度下,反应器出水 COD 的变化如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出,当 $AlCl_3$ 浓度为 15 mg/L 时,即污泥表观产率系数和 EPS 含量达到最大值时, COD 去除率为 86.26%, 处理效果并未达到最佳。而当 $AlCl_3$ 浓度为 5 mg/L 时, COD 去除率却较高,为 90.34%。当 $AlCl_3$ 浓度 > 35 mg/L 后, COD 去除率下降至 77% 左右,表现为微生物活性受抑制。

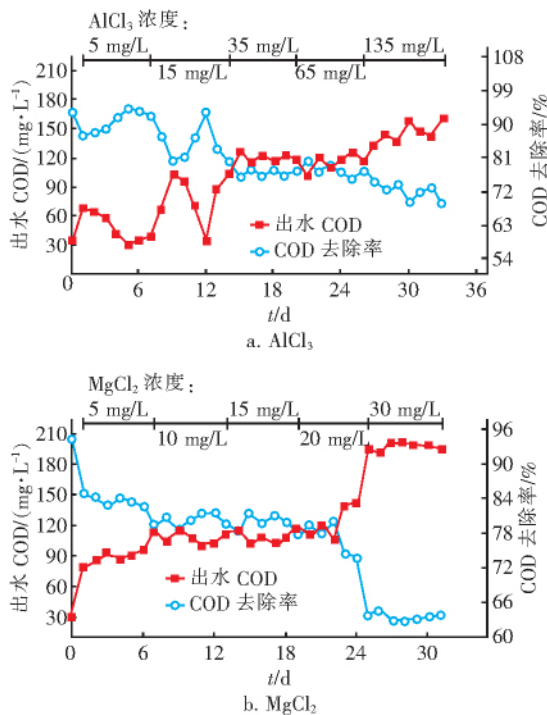


图4 出水 COD 的变化

Fig. 4 Change of effluent COD

由图 4(b) 可知, $MgCl_2$ 反应器具有与 $AlCl_3$ 反应器同样的规律,当 $MgCl_2$ 浓度为 10 mg/L,即 Y_{obs} 和 EPS 均达到最大值时, COD 去除率为 80.2%; 而 $MgCl_2$ 浓度为 5 mg/L 时, COD 去除率为 83.64%; 当 $MgCl_2$ 浓度 > 20 mg/L 后, COD 去除率急剧下降至 63% 左右。这符合生物反应动力学原理,即当 Y_{obs}

较大时,活性污泥微生物增殖快,污泥浓度增大,在进水 COD 浓度不变的条件下,会导致污泥 COD 负荷减小,营养不足,进而使 COD 去除率下降。可以看出,通过控制铝盐和镁盐浓度在合适的范围内,能够避开最大污泥产量区间、防止微生物活性受抑制,并可以使反应器达到较佳的处理效果,从而达到污泥减量的目的。使 $AlCl_3$ 浓度 < 15 mg/L、 $MgCl_2$ 浓度 < 10 mg/L,是控制污泥减量化的关键。

3 结论

① 当 $AlCl_3$ 浓度为 15 mg/L 时, Y_{obs} 达到最大,为 1.302 6 mgMLVSS/mgBOD; 而当 $MgCl_2$ 浓度为 10 mg/L 时, Y_{obs} 达到最大,为 1.532 9 mgMLVSS/mgBOD,说明 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 在此浓度时可以使污泥产量最大。

② 在 $AlCl_3$ 反应器中, EPS 含量在 $AlCl_3$ 浓度为 15 mg/L 时达到最大,为 34.25 mg/g。在 $MgCl_2$ 反应器中,当 $MgCl_2$ 浓度为 10 mg/L 时, EPS 含量达到最大,为 36.85 mg/g。EPS 和污泥表观产率系数 Y_{obs} 的变化保持了同步,说明 Y_{obs} 的变化主要由 EPS 引起,而 EPS 中蛋白质含量的变化则主导了 EPS 的增减。

③ 当 $AlCl_3$ 浓度为 15 mg/L、 $MgCl_2$ 浓度为 10 mg/L 时, COD 去除率较低,而最大 COD 去除率发生在 $AlCl_3$ 和 $MgCl_2$ 均为 5 mg/L 处。可见,控制 $AlCl_3$ 浓度 < 15 mg/L、 $MgCl_2$ 浓度 < 10 mg/L,可以避开最大污泥产量和污泥抑制区间,达到 COD 去除率较大和污泥产量较小的目的。

参考文献:

- [1] Andrews J P, Asaadi M, Clarke B *et al.* Potentially toxic element release by Fenton oxidation of sewage sludge [J]. *Water Sci Technol* 2006, 54(5): 197-205.
- [2] Vaxelaire J, Cézac P. Moisture distribution in activated sludges: a review [J]. *Water Res*, 2004, 38: 2215-2230.
- [3] Wang J L, Wang J Z. Application of radiation technology to sewage sludge processing: A review [J]. *J Hazard Mater* 2007, 143(1/2): 2-7.
- [4] 杨涛,郝学凯,陈宝玉,等. Al^{3+} 对序批式生物膜反应器(SBBR)中污泥脱氢酶活性(DHA)和胞外聚合物(EPS)的影响[J]. *环境科学学报*, 2018, 38(4): 1453-1459.
Yang Tao, Hao Xuekai, Chen Baoyu, *et al.* Effects of

- Al^{3+} on dehydrogenase activity (DHA) and extracellular polymeric substances (EPS) of activated sludge in a sequencing batch biofilm reactor (SBBR) [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 2018, 38(4): 1453 – 1459 (in Chinese).
- [5] Li X M, Liu Q Q, Yang Q, *et al.* Enhanced aerobic sludge granulation in sequencing batch reactor by Mg^{2+} augmentation [J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(1): 64 – 67.
- [6] 赵春禄 张明明 马文林 等. 铝絮凝剂对活性污泥中微生物活性影响研究 [J]. *环境工程*, 2000, 18(5): 28 – 29, 38.
Zhao Chunlu Zhang Mingming Ma Wenlin *et al.* Effect of aluminum flocculant on activity of microbe in activated sludge [J]. *Environmental Engineering*, 2000, 18(5): 28 – 29, 38 (in Chinese).
- [7] Pellicer-Núñez C, Domingo-Félez C, Mutlu A G, *et al.* Critical assessment of extracellular polymeric substances extraction methods from mixed culture biomass [J]. *Water Res* 2013, 47(15): 5564 – 5574.
- [8] 苏瑞. Ca^{2+} 、 Na^{+} 离子与阻垢剂对活性污泥特性的影响研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2017.
Su Rui. The Study on the Effect of Ca^{2+} , Na^{+} Ion and Scale Inhibitor on the Characteristics of Activated Sludge [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [9] 高廷耀 顾国维 周琪. 水污染控制工程 [M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2007.
Gao Tingyao, Gu Guowei, Zhou Qi. *Water Pollution Control Engineering* [M]. 3rd ed. Beijing: Higher Education Press, 2007 (in Chinese).
- [10] 姚诚纯 张寒 张利华 等. 金属离子对好氧活性污泥活性影响的研究现状 [J]. *四川环境*, 2015, 34(3): 131 – 135.
Yao Chengchun, Zhang Han, Zhang Lihua, *et al.* Research progress of metal ions effect on the activity of aerobic activated sludge [J]. *Sichuan Environment*, 2015, 34(3): 131 – 135 (in Chinese).
- [11] Liu Y J, Liu Z, Wang F K, *et al.* Regulation of aerobic granular sludge reformulation after granular sludge broken: effect of poly aluminum chloride (PAC) [J]. *Bioresour Technol*, 2014, 158: 201 – 208.
- [12] 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): 1278 – 1282.
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): 1278 – 1282 (in Chinese).
- [13] Aryal R, Lebegue J, Vigneswaran S, *et al.* Identification and characterisation of biofilm formed on membrane bio-reactor [J]. *Sep Purif Technol*, 2009, 67(1): 86 – 94.
- [14] Wang X M, Li X Y, Huang X. Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (SMBR): Characterisation of the sludge cake and its high filtration resistance [J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 52(3): 439 – 445.



作者简介: 温馨(1993 -) 女, 甘肃天水人, 硕士研究生, 研究方向为污(废)水生物处理技术。

E-mail: homey2016@163.com

收稿日期: 2019 - 08 - 23