

直链烷基苯磺酸钠在厌氧-缺氧-好氧污水处理系统中的迁移转化规律

黄满红^{1,2}, 李咏梅^{1*}, 顾国维¹

(1. 同济大学环境科学与工程学院国家污染控制与资源化重点实验室, 上海 200092; 2. 东华大学环境科学与工程学院, 上海 200051)

摘要:研究了城市污水处理系统对直链烷基苯磺酸钠(LAS)的去除特性.在厌氧-缺氧-好氧条件下,进行了相应的序批式试验,确定了水相和泥相中 LAS 降解的动力学参数,建立了 LAS 在厌氧-缺氧-好氧状态下的去除动力学模型(考虑吸附作用),并对模型预测的结果与实际测量值进行了比较.结果表明,在不同的泥龄下,LAS 在 AAO 系统中去除率达到 99%,出水中只含微量的 LAS($0 \sim 20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$).厌氧池、缺氧池及好氧池 LAS 污泥吸附量分别为 $490 \sim 710$ 、 $280 \sim 390$ 、 $69 \sim 109 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$.序批式动力学降解试验还表明,厌氧去除速率系数 $K_{\text{厌}}$ 、缺氧的去除速率系数 $K_{\text{缺}}$ 与好氧的去除速率常数的比值分别为 0.67 和 0.71,说明在同一污泥系统的厌氧和缺氧条件下,LAS 也能被较好的降解.模型得到的各池混合液出水中 LAS 的浓度模拟结果与实测结果符合较好(误差 $< 8\%$).

关键词:直链烷基苯磺酸钠; AAO 系统; 迁移转化

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)07-1502-05

Transformation of Linear Alkylbenzene Sulphonate in the Anaerobic-Anoxic-Oxic Wastewater Treatment Process

HUANG Man-hong^{1,2}, LI Yong-mei¹, GU Guo-wei¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Abstract: The removal characteristics of linear alkylbenzene sulphonate (LAS) was studied in anaerobic/anoxic/oxic (AAO) municipal wastewater treatment processes. A removal (biological degradation and sorption) model was formulated, and kinetic parameters were evaluated with batch experiments under anaerobic, anoxic, oxic conditions. The resulting model calculations were then compared with sampling campaigns performed on AAO process. The results show that the removal efficiency of LAS in the AAO activated sludge processes is more than 99%. Effluent concentrations vary between 0 and $20 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The concentration of LAS adsorbed by sludge in anaerobic tank, anoxic tank, aerobic tank is $490 \sim 710 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, $280 \sim 390 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ and $69 \sim 109 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ respectively. From the result of biodegradation kinetic tests, it can be concluded that LAS is well biodegraded under anaerobic/anoxic/oxic conditions, and the removal rate of LAS in anaerobic and anoxic conditions accounts for respectively 67% and 71% of that in oxic condition. The model can well forecast the effluent quality of anaerobic/anoxic/oxic tank of the AAO process, and the relative error is less than 8%.

Key words: linear alkylbenzene sulphonate (LAS); anaerobic-anoxic-oxic system; transformation

直链烷基苯磺酸盐(LAS)是一种阴离子表面活性剂,具有良好的去污能力和乳化特性,因而得到广泛的应用,其产量约占世界洗涤总用量的 40%^[1].但同时这也使得 LAS 随着生活污水、生产废水、生活垃圾和工业废渣等废物的排放进入环境,从而成为较为常见的有机污染物,其环境行为与环境效应也受到普遍的关注^[2,3].然而,目前关于 LAS 环境影响的研究主要集中在江河流域及其底泥中 LAS 的迁移转化与去向分析等方面^[4],对其在污水处理过程中的迁移转化规律的研究则相对较少^[5].因此,本实验采用污水处理中常用的厌氧-缺氧-好氧系统(即 AAO 系统),对 LAS 在厌氧、缺氧和好氧 3 种不同环境条件下的降解规律进行了较为深入的研究.

本研究可分为 2 个阶段:首先,研究了 AAO 系统对 LAS 的去除能力与特性,即去除特性研究阶段;然后,通过序批式试验对水相和泥相中 LAS 的降解动力学参数进行测定,并建立了 LAS 在 AAO 系统中的去除动力学模型即动力学模型建立阶段.

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

乙腈(HPLC 级, Merck 公司); 甲醇(HPLC 级,

收稿日期: 2006-08-15; 修订日期: 2006-09-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(50138010, 50578114)

作者简介: 黄满红(1978~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为水污染防治, E-mail: egghmh@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liymy@msn.com

Merck 公司); Supleclean 固相萃取柱(C-18, 500 mg/3 mL, Supleco Co. Bellefonte, USA).

1.2 仪器

Varian 液相色谱仪, 型号 Prostar, 配备: 荧光检测器(美国 Varian 公司)、HP1050 泵系统、色谱柱为岛津 ODS HYPERSIL(C-18, 250 mm × 4.6 mm × 5 μm); 固相萃取装置: Supleco 公司十二管防交叉污染 SPE 装置; 恒温摇床(DKY-II, 上海社科自动化设备有限公司); TOC/TN 分析系统(TOC-Vcpn, 日本 Shimadzu).

1.3 工艺条件

所使用的试验装置如图 1 所示. 所有反应器均由有机玻璃材料制成, 其中厌氧池与缺氧池的有效容积均为 7 L, 好氧池的有效容积为 21 L.

不同研究阶段采用不同性质的进水. 去除特性研究阶段: 进水为取自上海某大型居民小区污水收集

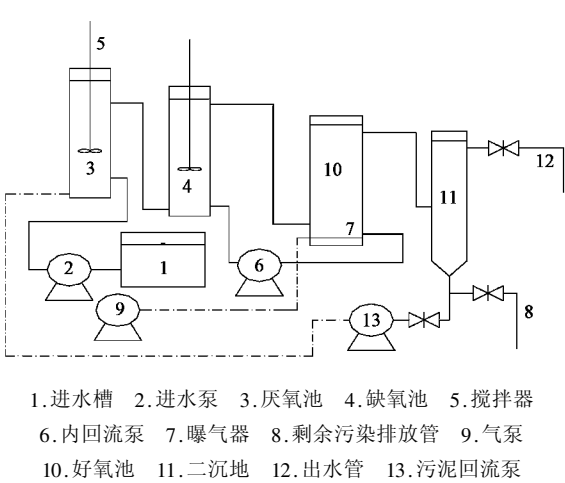


图 1 AAO 工艺试验装置示意

Fig.1 Schematic diagram of AAO system

站的实际污水, 其水质参数如表 1 所示; 动力学模型建立阶段: 进水采用人工配水, 其成分如表 2 所示.

表 1 生活污水主要水质指标/mg·L⁻¹

Table 1 Characteristics of the municipal wastewater/mg·L⁻¹

指标	总 COD	溶解性 COD	TOC	DOC	TN	TP	pH
均值	204 ~ 440	108 ~ 372	40 ~ 138	20 ~ 60	50 ~ 70	4.5 ~ 6.5	7.0 ~ 8.0

表 2 AAO 反应器进水组成/mg·L⁻¹

Table 2 Feed composition of AAO process/mg·L⁻¹

基本物质	浓度	微量物质	浓度
NaAc	75.00	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0.093 7
NaHCO ₃	125.00	H ₃ BO ₃	0.009 4
KH ₂ PO ₄	24.00	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.001 9
NH ₄ Cl	100.00	KI	0.011 2
牛血清白蛋白	125.00	MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.007 5
可溶性淀粉	125.00	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.007 5
KCl	4.17	EDTA	0.624 8
MgSO ₄ ·7H ₂ O	27.50		
无水 CaCl ₂	2.50		
LAS	5.00		

活性污泥取自上海某城市污水厂(AAO 工艺)污泥浓缩池. 由于该系统同样具有脱氮除磷的功能且水质相差不大, 活性污泥驯化时间短, 在 25℃ 的恒温室里, 经过 15 d 左右的培养, 出水各项常规指标达到稳定, 系统 MLSS 达到 3 000 mg/L 左右.

本研究采用 Metcalf 推荐的运行参数^[6], 具体见表 3.

表 3 系统主要运行参数

Table 3 Operational conditions used in AAO process

参数	系统泥龄 SRT/d	污泥回 流比/%	混合液回 流比/%	停留时间比值(厌氧池 /缺氧池/好氧池)
数值	10 ~ 25	100	100	1/1/3

1.4 样品采集与预处理

1.4.1 去除特性研究阶段

(1) 水样预处理 分别取进水、厌氧池上清液、缺氧池上清液、好氧池上清液以及二沉池出水 10、10、30、100、250 mL, 加入 1% ~ 3%(体积分数)的甲醛水溶液(40%, 体积分数); 以 1 ~ 2 mL/min 的上样速度通过 SPE 固相萃取柱(活化条件: 10 mL 甲醇和 10 mL 超纯水); 取 2 mL 甲醇/水(3:7, 体积比)加入柱子, 甲醇溶液全部流出后维持抽空 30 s; 弃去流出液, 接萃取干燥装置, 通纯净氮气 5 min 干燥; 用 5 mL 甲醇洗脱; 洗脱液流过强阴离子交换柱, 用 2 mL 甲醇/37.5% 盐酸(8:2, 体积比)洗脱; 洗脱液经高纯氮气吹干, 用乙腈定容至 1 mL, 供 LC 分析.

(2) 污泥预处理 准确称取一定重量污泥样品(在室温下自然风干)于索式提取器中, 用甲醇提取 24 h; 萃取液经高纯氮气吹干, 用乙腈定容至 100 mL; 然后按水样前处理步骤进行固相萃取.

1.4.2 动力学模型建立阶段

分别取厌氧池混合液、缺氧池混合液、好氧池混合液各 6 L, 并装于 6 个 1 L 广口有盖玻璃瓶中; 置恒温摇床上以 125 r/min 的转速振荡; 按一定的时间间隔取样, 在 3 500 r/min 下离心 15 min, 上清液作为水样, 污泥作为泥样. 其余预处理同 1.4.1.

1.5 LAS 分析条件及定量

HPLC 采用 12.3 g/L 高氯酸钠的水溶液(A)和乙腈(B)为流动相,按开始(30% B + 70% A),10 min (80% B + 20% A)、15 min 时(90% B + 10% A)、20 min 时(95% B + 5% A)的梯度洗脱,流速为 1 mL/min;在激发波长为 232 nm,发射波长为 290 nm 处检测.定量采用外标法.

1.6 其他检测项目

TN、TOC 测定采用 TOC/TN 分析系统;TP、COD、PO₄-P 采用国家标准方法^[7]测定.

2 结果与讨论

2.1 系统运行情况概述

在本研究期间,厌氧池溶解氧浓度维持在 0 ~ 0.35 mg/L 之间,缺氧池溶解氧浓度维持在 0 ~ 0.52 mg/L 之间,好氧池溶解氧浓度维持在 3.28 ~ 5.76 mg/L 之间.系统出水水质与常规污染物去除情况如表 4 所示.

表 4 常规指标去除情况

Table 4 Operational results of process experiment				
指标	SRT = 10 d	SRT = 15 d	SRT = 20 d	SRT = 25 d
出水 TOC 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	9.7	9.5	11.9	10.8
TOC 去除率/%	80.96	82.17	82.70	85.70
出水 COD 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	55.0	54.0	47.0	46.0
COD 去除率/%	85.10	87.18	87.99	88.17
出水 TN 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	20.10	18.40	16.1	16.41
TN 去除率/%	60.46	68.60	70.21	73.73
出水 PO ₄ ³⁻ -P 浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.3	0.6	1.7	2.1
PO ₄ ³⁻ -P 去除率/%	94.00	89.29	50.54	44.95

从表 4 可以看出,COD、TN 和 PO₄-P 出水水质指标达到城镇污水处理厂污染物排放一级 B 标准(GB 18918-2002).这表明本研究系统的除碳和脱氮除磷效率较高,且运行效果保持良好.

2.2 LAS 去除特性的研究

2.2.1 各阶段 LAS 去除效率

不同泥龄时,系统各阶段 LAS 去除情况如表 5 和图 2 所示.

从表 5 和图 2 可以看到,① LAS 在 AAO 系统中去除率达到 99%,基本上全部去除,出水中只含微量的 LAS,其含量在 10 ~ 20 $\mu\text{g/L}$,泥龄的改变对总的去除率影响不大;② 厌氧池、缺氧池以及好氧池 LAS 污泥吸附量在 490 ~ 710、280 ~ 390、69 ~ 109 $\mu\text{g/g}$ 之间变动,各池吸附量依次减少,这可能与系统各池水相中 LAS 浓度依次减少有关;③ 在各个泥龄条件

下,LAS 好氧池去除量 > 缺氧池去除量 > 厌氧池去除量 > 二沉池去除量,其中 LAS 好氧池去除量占总去除量的一半以上,这可能与好氧池停留时间相对较长以及 LAS 在好氧条件下更易于降解等因素有关.

表 5 系统各池 LAS 去除情况

Table 5 Removal characteristics of LAS in each tank of AAO process				
指标	SRT = 10 d	SRT = 15 d	SRT = 20 d	SRT = 25 d
进水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	3 228.20	4 086.69	4 281.37	3 790.73
厌氧出水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	294.60	402.61	386.78	340.54
厌氧污泥吸附/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	681.68	579.24	713.54	493.20
缺氧出水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	99.65	130.77	84.09	95.01
缺氧污泥吸附/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	333.23	340.76	391.70	284.90
好氧出水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	22.53	10.74	11.84	10.72
好氧污泥吸附/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	109.17	86.55	92.56	69.92
回流污泥吸附/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	63.81	52.41	69.09	47.37
出水/ $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	21.84	10.32	11.22	10.05
总的去除率/%	99.22	99.68	99.69	99.70

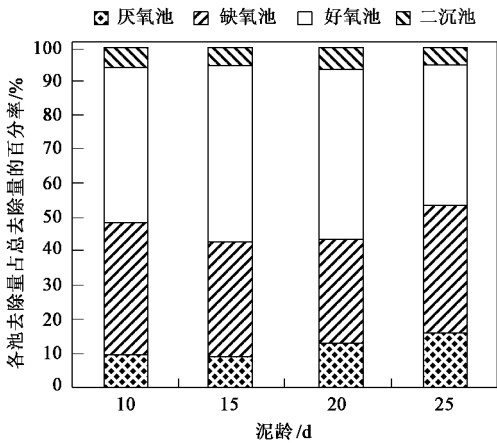


图 2 各池去除量占总去除量的百分比

Fig.2 LAS remove percentages of each tank

2.2.2 LAS 系统物流去向分析

进入 AAO 系统的 LAS 的物流去向包括出水排放、随剩余污泥排放、在系统中积累和生物降解 4 种途径.本研究中,不同物流去向的 LAS 量及其对系统去除率的贡献率如表 6 所示.

从表 6 可以看到,通过生物降解作用去除的 LAS 量占总量的 95% 以上,约 5% 的 LAS 未被降解而逐渐在系统累积;随着泥龄的增大,随剩余污泥排放 LAS 量所占比例逐渐由 0.23% 下降至 0.07%,仅有 0.3% 左右的 LAS 随出水排放至系统外.这表明 LAS 具有良好的可生化性,采用常规的活性污泥系统可取得较高的去除效率.

表 6 系统中 LAS 的物流去向
Table 6 Fate of LAS in the AAO system

指标	SRT = 10 d		SRT = 15 d		SRT = 20 d		SRT = 25 d	
	去除量	贡献率	去除量	贡献率	去除量	贡献率	去除量	贡献率
	$/\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$	%	$/\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$	%	$/\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$	%	$/\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$	%
进入总量	169 480.59	100.00	214 551.14	100.00	224 772.02	100.00	199 013.32	100.00
随出水排放量	1 146.61	0.68	541.80	0.25	589.06	0.26	527.65	0.27
随剩余污泥排放量	392.12	0.23	277.88	0.13	206.36	0.09	138.79	0.07
系统累积量	9 372.61	5.53	11 738.86	5.47	11 769.62	5.24	9 674.28	4.86
生物降解量	158 569.25	93.56	201 992.59	94.15	212 206.98	94.41	188 672.60	94.80

2.3 动力学模型的建立

目前,众多学者一致认为^[8~10], LAS 的好氧生物降解主要包含 3 种作用机理:①通过 ω 氧化作用使烷基链上的末端甲基氧化以及通过 β 或 α 氧化作用使长链分子断开形成短链的磺基苯羧酸;②氧化开裂作用使苯环打开;③脱磺酸过程去除取代的磺酸盐.

关于厌氧条件降解 LAS 的研究相对较少. Denger 等^[11]从城市污水处理厂的厌氧消化池中分离到 1 株拜氏梭菌 *Clostridium beijerinckii* EV4, 他们在严格厌氧的条件下对该菌进行了培养,结果表明,该菌可以利用 LAS 初级降解产物磺基苯丁酸以及甲苯磺酸盐作为唯一硫源生长,并同好氧生物降解途径一样能最终生成蛋氨酸与半胱氨酸等细胞蛋白质.后来 Denger 等^[12]又从城市污水处理厂的厌氧消化池中分离到 1 株菌 *γ -Pro-teobacteria* RZLAS, 该菌不仅可以利用磺基苯丁酸作为唯一硫源生长,同时也可以利用 LAS 中 S 元素参与细胞蛋白物质的合成,在该菌的最终降解产物中没有检测到任何硫化物的存在.

本研究采用国际水污染控制协会的活性污泥 2 号模型^[13],对 LAS 在 AAO 系统的迁移转化过程进行模拟:

$$\begin{aligned} r_h(\text{厌氧}) &= \eta_{\text{Fe}} K \frac{K_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2} + S_{\text{O}_2}} \frac{K_{\text{NO}_3}}{K_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_3}} \\ &\quad \times \frac{S_s}{K_s + S_s} X_H \\ r_h(\text{缺氧}) &= \eta_{\text{NO}_3} K \frac{K_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2} + S_{\text{O}_2}} \frac{K_{\text{NO}_3}}{K_{\text{NO}_3} + S_{\text{NO}_3}} \\ &\quad \times \frac{S_s}{K_s + S_s} X_H \end{aligned}$$

通过测试计算得出 LAS 在厌氧、缺氧和好氧条件下的去除动力学参数如表 7 所示.

表 7 LAS 去除动力学参数¹⁾

Table 7 Remove kinetics parameters of LAS

指标	厌氧	缺氧	好氧
$K_{\text{removal}}/\mu\text{g}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$	167	192	270
$K_s/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	1 416	714	707
η	0.62	0.71	1.00

1)SRT = 15 d

从表 7 可以看到,LAS 在厌氧、缺氧和好氧条件的 η 值分别为 0.62、0.71 和 1.00,均高于 ASM2 的推荐值(η_{Fe} 和 η_{NO_3} 推荐值分别为 0.1 和 0.6).这可能主要是由于污泥回流和混合液回流的作用,使得 AAO 系统各阶段污泥性质较为相似.

用所测得的动力学模型预测 AAO 系统中各阶段的 LAS 去除情况,结果见表 8.从表 8 可以看出,模型预测结果和实测结果误差在 8% 以内,准确度较高.

表 8 模型预测值和实测值的差别¹⁾

Table 8 Difference between prediction and measurement

指标	实际值	模型预测值	相对误差
	$/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	%
厌氧池混合液出水	1 994.35	1 849.78	7.25
缺氧池混合液出水	951.31	1 026.29	7.88
好氧池混合液出水	241.30	245.94	1.92

1)SRT = 15 d

3 结论

(1) LAS 在 AAO 系统中去除率达到 90% 以上,基本上可全部去除.

(2) 通过生物降解作用去除的 LAS 量占总量的 95% 以上,约 5% 的 LAS 未被降解而逐渐在系统累积.

(3) LAS 在 AAO 系统的厌氧、缺氧和好氧阶段的 η 值分别为 0.62、0.71 和 1,均高于 ASM2 的推荐值.

(4) 本研究所建立的去除了动力学模型相对误差在 8% 以内, 准确度较高.

参考文献:

[1] Guo W, Li P J. Environmental behavior and effect of anionic surfactant (LAS)[J]. Journal of Safety and Environment, 2004, **4** (6): 37 ~ 43.

[2] Holt M S, Waters J, Comber M H I, *et al.* AIS/CESIO environmental surfactant monitoring programme. SDIA sewage treatment pilot study on linear alkylbenzene sulphonate (LAS)[J]. Wat Res, 1995, **29**(9): 2063 ~ 2070.

[3] Waters J, Feijtel T G J . Environmental surfactant monitoring programme outcome of five national pilot studies on linear alkylbenzene sulphonate (LAS)[J]. Chemospere, 1995, **30**(10): 1939 ~ 1956.

[4] Peter E, Flavier M E, Paje M L, *et al.* Occurrence and fate of linear and branched alkylbenzenesulfonates and their metabolites in surface waters in the Philippines[J]. The Science of the Total Environment, 2001, **269**(1 ~ 3): 75 ~ 85.

[5] Feijtel T G J, Vits H, Murray-Smith R, *et al.* Fate of LAS in activated sludge wastewater treatment plants: a model verification study[J]. Chemosphere, 1996, **32**(7): 1413 ~ 1426.

[6] Metcalf & Eddy 公司编. 秦裕珩译. 废水工程: 处理与回用 [M]. (第四版). 北京: 化学工业出版社, 2004. 482 ~ 509.

[7] 国家环境保护总局编. 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. 210 ~ 284.

[8] Peter E, Rodrigues S V , Baumann W, *et al.* Incomplete degradation of linear alkylbenzene sulfonate surfactants in Brazilian surface waters and pursuit of their polar metabolites in drinking waters[J]. Science of the Total Environment, 2002, **284**(1 ~ 3): 123 ~ 134.

[9] Matthew J S, Malcolm N J. The biodegradation of surfactants in the environment[J] . Biochimicaet Biophysica Acta , 2000, **1508**(2): 235 ~ 251.

[10] 应启锋, 肖昌松, 纪树兰, 等. 直链烷基苯磺酸盐(LAS) 的生物降解性[J]. 微生物学通报, 2002, **29**(5): 85 ~ 89.

[11] Denger K, Cook A M. Assimilation of sulfur from alkyl- and arylsulfonates by *Clostridium* spp.[J]. Archives of Microbiology, 1997, **167**(2-3): 177 ~ 181.

[12] Denger K, Stackebrandt E, Cook A M. *Desulfonispora thiosulfatigenes* gen. nov., sp. nov., a taurine-fermenting, thiosulfate-producing anaerobic bacterium[J]. International Journal of Systematic Bacteriology, 1999, **49**(4): 1599 ~ 1603

[13] 国际水协废水生物处理设计与运行数学模型课题组编. 张亚雷, 李咏梅译. 活性污泥数学模型 [M]. 上海: 同济大学出版社, 2002. 9 ~ 11.