

氨基苯酚和四氯水杨酰苯胺对活性污泥产率的影响

顿咪娜¹, 裴海燕^{1*}, 胡文容^{1,2}

(1. 山东大学环境科学与工程学院, 济南 250061; 2. 山东省环境科学工程技术研究中心, 济南 250061)

摘要: 对邻氨基苯酚 (AP) 和 3, 3', 4', 5-四氯水杨酰苯胺 (TCS) 对活性污泥产率以及工艺运行效能的影响进行了研究, 分析了这 2 种化学物质污泥减量化效果及对 COD 和氨氮去除率影响程度的差异及原因. 结果表明, AP 和 TCS 都能有效地降低污泥产率, 均可以作为解偶联剂. 与对照组相比, 当 AP 和 TCS 的质量浓度分别为 15 和 1.2 mg/L 时, 污泥减量效果最好, 分别达到 21% 和 52%, 而 COD 去除率仅有轻微下降. TCS 造成氨氮去除率降低约 32% 左右, 而 AP 则对其影响很小. 同时研究了 2 种解偶联剂对污泥脱水性能、沉降性能的影响. 结果显示, 污泥的脱水性能受 2 种解偶联剂影响不大, SVI 值受 TCS 影响而略有升高. 镜检发现, 和对照组相比, 投加解偶联剂的污泥微生物结构发生了变化, 且原生动物和后生动物的种类和数量减少.

关键词: 污泥减量化; 解偶联剂; 邻氨基苯酚; 四氯水杨酰苯胺

中图分类号: X705 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)05-1481-06

Effect of 2-aminophenol and 3, 3', 4', 5-tetrachlorosalicylanilide on Biomass Yield of Activated Sludge

DUN Mi-na¹, PEI Hai-yan¹, HU Wen-rong^{1,2}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250061, China; 2. Shandong Province Engineering Centre on Environmental Science and Technology, Ji'nan 250061, China)

Abstract: The effects of 2-aminophenol and 3, 3', 4', 5-tetrachlorosalicylanilide on biomass yields were studied. The results shows that when AP is 15 mg/L and TCS is 1.2 mg/L, observed growth yields (Y_{obs}) of the sludge are reduced by 21% and 52% with low reduction of COD removal efficiency. Removal rates of ammonia decrease by 32% with TCS but are not affected obviously by AP. The effects of AP and TCS on dewater ability and settle ability of sludge were also investigated. The dewater ability of sludge is not affected by the two uncouplers. The SVI values of sludge with TCS increase slightly. According to microscope observation, the sludge microbe population changes. Meanwhile quantities and kinds of protozoan and metazoan were reduced.

Key words: sludge reduction; uncouplers; 2-aminophenol; 3, 3', 4', 5-tetrachlorosalicylanilide

活性污泥法是目前城市污水处理厂应用最为广泛的生物处理技术, 但该工艺在运行过程中会产生大量的剩余污泥, 其处理成本占到了污水处理厂总运行费用的 25% ~ 65%^[1], 因此如何最大程度地减少污泥产量已成为一个亟待解决的问题. 而常见的污泥减量技术如臭氧氧化、延时曝气等方法, 不仅运行费用高, 操控复杂^[2~5], 而且其本质上属于污泥处理, 而非污泥减量. 如何从源头上降低污泥的产率则是进行污泥减量化的根本途径.

污水处理的目标是将有机物彻底矿化为 CO_2 , 理想的处理工艺是在完成矿化的同时产生最少量的剩余污泥^[6]. 据报道^[7~12], 化学解偶联剂加入到生物处理系统中, 能使得有机物的氧化和细胞内的氧化磷酸化解偶联, 从而减少污泥的产生. 国外有学者研究证明^[11, 13~14]解偶联剂的加入能够使污泥减量化, 其中 Low 等^[11]、Strand 等^[13]、Chen 等^[14]在实验室活性污泥系统中发现, 当三氯酚 (TCP)、对硝基苯酚 (pNP) 和四氯水杨酰苯胺 (TCS) 质量浓度分别为 5、

100、0.8 mg/L 时, 污泥产量分别减少了 50%、50% 和 78%, 而污水的处理效果只降低了 10% ~ 15%, 但国内对活性污泥工艺中添加解偶联剂进行污泥减量化的研究则较少, 蒋小龙等^[6]、陈志英等^[15]研究发现, 2, 4-对硝基苯酚 (DNP) 和间氯酚 (mCP) 可使污泥产量降低 62.39% 和 46.6%, 而对 COD 等只有轻微影响.

目前国内外研究较多的是硝基酚类和氯酚类解偶联剂对污泥产量以及工艺运行效能的影响, 但对污泥其它性能变化的研究较少. 本实验在考察邻氨基苯酚 (AP) 和 3, 3', 4', 5-四氯水杨酰苯胺 (TCS) 污泥减量化效果以及对污水处理效果影响的基础上, 进一步研究了污泥脱水性能以及种群结构的变化,

收稿日期: 2008-07-03; 修订日期: 2008-09-01

基金项目: 中澳合作基金项目 (2006DFA93110); 山东省自然科学基金项目 (Z2006B04); 山东省中青年科学家奖励基金项目 (2006BS08001); 山东省国际合作项目 (鲁科外字 [2005] 114); 山东省环保局项目 (hcyf0602)

作者简介: 顿咪娜 (1983 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制, E-mail: dxiaomi@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: peisdu@yahoo.com.cn

以期为实际应用提供理论指导.

1 材料与方法

1.1 材料和仪器

接种污泥:济南市污水处理一厂二沉池回流活性污泥.实验废水为人工配水,配水成分见表 1.

试剂: AP 为分析纯,购自中国医药(集团)化学试剂公司;TCS 购自加拿大 Acros 公司,纯度 99%;其余试剂纯度均为分析纯.

仪器: 722 光栅分光光度计,101A-0 电热鼓风干燥箱(101A-0 型电热鼓风干燥箱,黄骅市卸甲综合电器厂),TDL-5M 台式大容量冷冻离心机(湖南赛特湘仪离心机仪器公司),HZQ-R 振荡器(东联电子科技有限公司),多探头 319 型 CST 测试仪(Multipurpose Filtration 319, Triton-WRC).

表 1 人工模拟城市污水的组成和浓度¹⁾/mg·L⁻¹
Table 1 Ingredients and concentration of municipal sewage/mg·L⁻¹

成分	质量浓度	成分	质量浓度
淀粉	536	MgSO ₄	132
葡萄糖	400	CaCl ₂	8
蛋白胨	264	KH ₂ PO ₄	97.6
牛肉膏	136	(NH ₄) ₂ SO ₄	224
尿素	16	FeSO ₄	0.6
NaHCO ₃	160	MnSO ₄	12

1)配水平均水质: COD≈1 200 mg/L, 总氮≈220 mg/L, 氨氮≈120 mg/L

1.2 实验方法

用人工废水驯化活性污泥,待污泥驯化成功后,曝气以稳定污泥活性,然后向 250 mL 锥形瓶中分别加入 50 mL 的污泥和人工废水,按照不同 AP 和 TCS 浓度加入一定体积的解偶联剂,最后用蒸馏水补足体积为 120 mL,污泥混合液中污泥浓度维持在1 800 mg/L左右, COD 浓度为 750 mg/L左右,用饱和 NaHCO₃ 调节污泥 pH 值 7.0 左右.锥形瓶在 25℃, 170 r/min^[6,15]的摇床中振荡培养 4 h,静置沉降 1 h,取样测定 MLSS 和 SVI 值,上清液离心测 COD 和氨氮,底泥测定含固率和 CST 值.共做 3 组平行试验(每组平行试验中有 3 个对照组),取平均值作为最终实验结果.

1.3 分析方法

COD 采用重铬酸钾法测定;氨氮采用纳氏试剂光度法^[16];污泥混合液悬浮固体浓度(MLSS)和含固率采用重量法;污泥毛细吸收时间(CST 值)采用 319Multi-CST 型污泥测试仪测定.污泥表观增长系数为:

$$Y_{obs} = \Delta MLSS/\Delta COD$$

2 结果与讨论

2.1 2 种解偶联剂对污泥产率系数 Y_{obs} 的影响

AP 和 TCS 对污泥产率系数影响结果见图 1 和图 2.

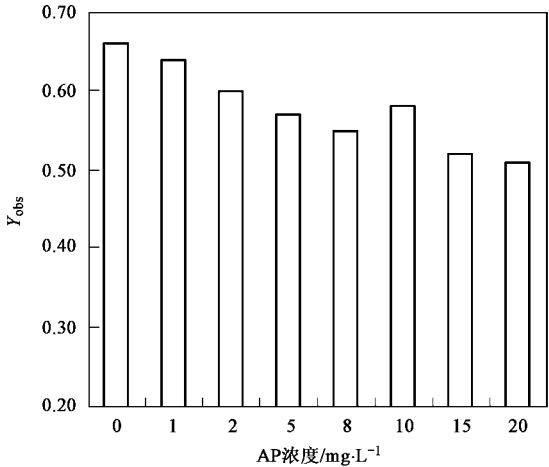


图 1 AP 浓度对污泥增长系数 Y_{obs} 的影响
Fig.1 Effect of AP on observed growth yields

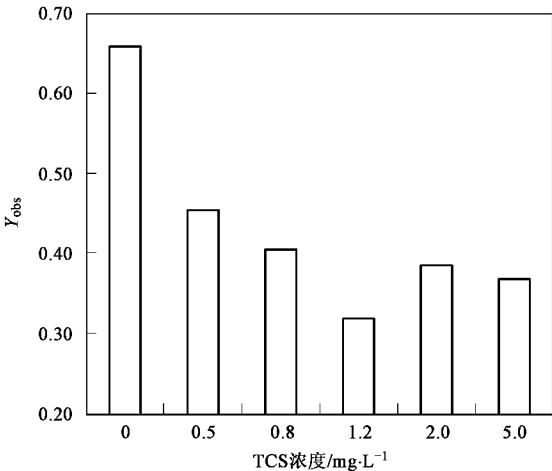


图 2 TCS 浓度对污泥增长系数 Y_{obs} 的影响
Fig.2 Effect of TCS on observed growth yields

由图 1 可知,对照组(未加 AP)污泥增长系数为 0.66,添加解偶联剂后 Y_{obs} 迅速降低,AP 浓度为 8 mg/L 时, Y_{obs} 降为 0.55.继续增加浓度为 10 mg/L 时,增长系数反而有所升高, Y_{obs} 为 0.58. AP 浓度为 15 mg/L 时, Y_{obs} 降为 0.52,考虑到实际工程应用成本问题,再加大 AP 投加量已无实际意义,因此 AP 最佳投加浓度为 15 mg/L,此时污泥产率系数下降 21%.

从图 2 可以看出,污泥的原始增长系数为 0.66, TCS 浓度为 0.8 mg/L 时 Y_{obs} 降为 0.4, 浓度增加为 1.2 mg/L 时, Y_{obs} 降至最低点 0.32, 污泥增长在 TCS 浓度为 2 mg/L 时达到稳定, 对应 Y_{obs} 值为 0.37, 由此确定 1.2 mg/L 为 TCS 污泥减量化的最佳浓度, 对应污泥产率系数下降 52%.

由以上分析可知, AP 和 TCS 都能有效降低污泥产率, 均可作为解偶联剂. 因解偶联剂在污泥混合液中电离出 H^+ , 从而降低了细胞膜两侧的质子梯度, 使得氧化磷酸化和底物的氧化降解解偶联, 细胞分解有机物获得的能量不能完全用于自身的合成, 因此污泥产率得以下降^[17, 18]. 但 AP 浓度由 8 mg/L 增加到 10 mg/L 时, Y_{obs} 不降反升, 原因可能是该浓度下污泥自身新细胞的合成量已很少($\Delta MLSS$), 而此时因解偶联剂加入造成部分敏感细胞死亡, 死亡的这部分微生物可能释放一部分 COD 至水中, ΔCOD 的增加量要大于 MLSS 的减少量, 因此造成 Y_{obs} 值上升^[18].

2.2 AP 和 TCS 对 COD、氨氮去除率的影响

AP 和 TCS 对 COD 和氨氮去除率的影响结果见图 3 和图 4.

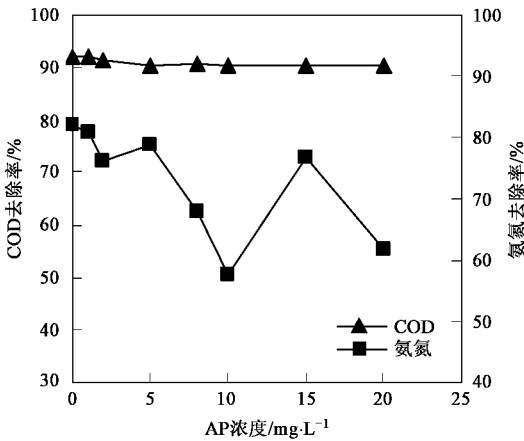


图 3 AP 对 COD 和氨氮去除率的影响

Fig.3 Effect of AP on removal rates of COD and ammonia

由图 3 可以看出, 对照组 COD 去除率为 92%, 加入解偶联剂后, 微生物对 COD 的降解率基本稳定在 91% 左右, 当 AP 浓度为 10 mg/L 时, COD 去除率为 90.4%, 相比对照组下降了不到 2%, 由此可知 AP 在污泥减量化的过程中, COD 的去除率变化不大. 对照组氨氮去除率为 82%, AP 浓度为 2 mg/L 时对应氨氮去除率为 76%, 浓度增加为 10 mg/L 时氨氮去除率降至最低 58%, 而 AP 达到其最佳减量化浓

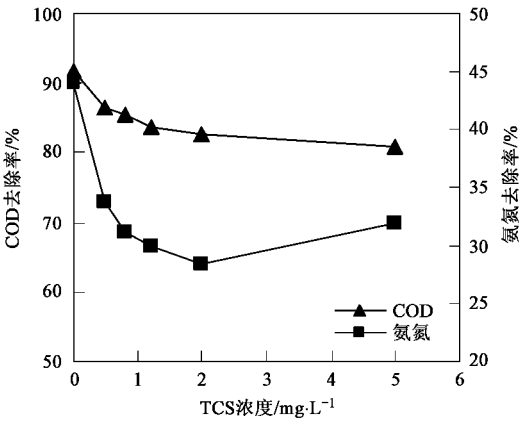


图 4 TCS 对 COD 和氨氮去除率的影响

Fig.4 Effect of TCS on removal rates of COD and ammonia

度 15 mg/L 时氨氮去除率回升为 77%, 比空白下降了 7%.

由图 4 可见, TCS 浓度为 0.5 mg/L 时, COD 降解率由原始的 92% 降为 87%, 投加量为 1.2 mg/L 时, COD 降解率为 84%, 当 TCS 浓度进一步增加为 5 mg/L 时, COD 去除率降至 81%. 虽然 TCS 对 COD 的降解率影响要稍大于 AP, 但在其最佳污泥减量化浓度 1.2 mg/L 时, COD 去除率仅比对照组下降了 8%. 氨氮去除率在 TCS 浓度为 0.5 mg/L 降为 34%, TCS 浓度为 0.8 mg/L 时, 微生物对氨氮的去除率稳定在 30% 左右, 比空白下降 32%.

由以上分析可知, 投加 TCS 的系统 COD 和氨氮去除率降低程度略高于投加 AP 的系统. 一般投加解偶联剂后, 微生物对 COD 的降解及氨氮的去除与微生物自身对解偶联剂的敏感程度有关, 这表明 TCS 作为一种有效的解偶联剂, 污泥对其敏感程度可能大于 AP, 这与其污泥减量化效果优于 AP 的实验结果相一致. 另外 AP 和 TCS 的加入并未导致 COD 去除率的下降, 这表明 2 种解偶联剂使污泥产率系数的降低是由于降低了细胞的合成量而并非是底物的氧化降解量^[19]. TCS 的投加增加了出水氨氮含量, 这可能是由于微生物将未能合成自身细胞的那部分 N 释放到水中所造成的^[11].

2.3 AP 和 TCS 对污泥脱水性能的影响

AP 和 TCS 对污泥脱水性能的影响结果见图 5 和图 6.

由图 5 可以看出, 污泥对照组的含固率为 1.18%, AP 浓度为 2 mg/L 时, 含固率降为 0.96%. 污泥含固率在 AP 浓度为 5 mg/L 时达到稳定, 基本维持在 1% 左右. 污泥的 CST 值表示污泥的渗透性能,

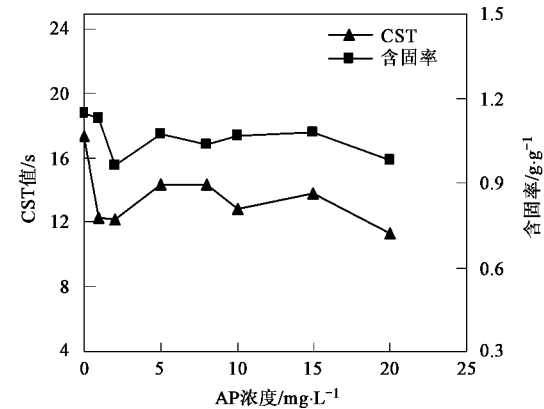


图 5 AP 对 CST 值和含固率的影响
Fig.5 Effect of AP on dewaterability of sludge

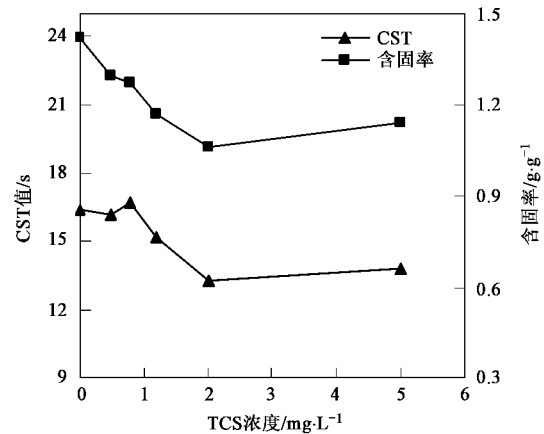


图 6 TCS 对 CST 值和含固率的影响
Fig.6 Effect of TCS on dewaterability of sludge

CST 值越低污泥的渗透性能越好.污泥的原始 CST 值为 17 s,AP 浓度为 2 mg/L 时,对应的 CST 值为 12 s,CST 值在 AP 浓度为 5 mg/L 时达到稳定,保持在 14 s 左右.

由图 6 可知,污泥对照组的含固率为 1.4%,污泥混合液中 TCS 浓度为 1.2 mg/L 时,含固率为 1.2%,TCS 浓度增加为 2 mg/L 时,含固率基本达到稳定,维持在 1.1% 左右.污泥 CST 值在 TCS 浓度为 0.5 ~ 0.8 mg/L 范围内,基本维持在 16.5 s,和空白 17 s 相差不大.TCS 浓度为 1.2 mg/L 时,CST 值为 15 s,继续增加 TCS 浓度,污泥 CST 值浮动在 13 s 左右.

由以上分析可以得出,2 种解偶联剂加入后,污泥的含固率和 CST 对比空白组均变化不大,TCS 对污泥含固率和 CST 值的影响程度略大于 AP,但总体看来 AP 和 TCS 对污泥的脱水性能影响不大.

2.4 AP 和 TCS 对污泥沉降性能的影响

AP 和 TCS 对污泥沉降性能影响实验结果见图 7 和图 8.

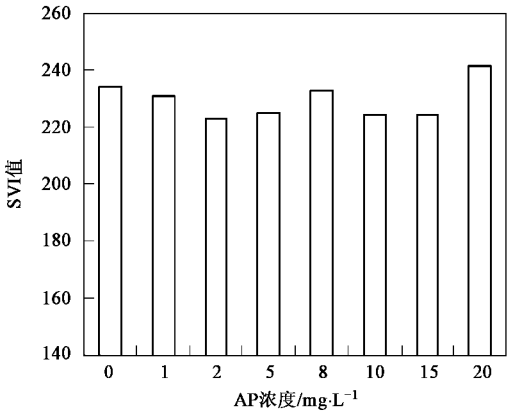


图 7 AP 对污泥 SVI 值的影响
Fig.7 Effect of AP on settleability of sludge

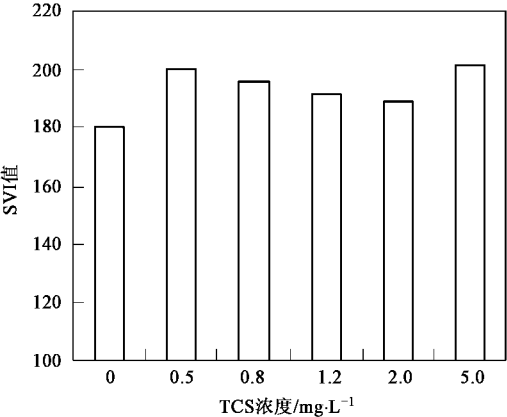


图 8 TCS 对污泥 SVI 值的影响
Fig.8 Effect of TCS on settleability of sludge

由图 7 可知,污泥原始 SVI 值为 234,AP 浓度为 8 mg/L 时,SVI 值为 233,其他 AP 浓度对应的污泥 SVI 值基本稳定在 225 左右,SVI 值受 AP 浓度变化影响不大.由图 8 可以看出,对照组污泥 SVI 值为 180,TCS 浓度为 0.5 mg/L 时,污泥的 SVI 值升高至 200,SVI 值在 TCS 浓度达到 0.8 mg/L 后保持在 190 左右.TCS 浓度为 5 mg/L 时 SVI 值升高到 201,由以上分析可知,TCS 的加入造成污泥 SVI 值略有升高.其原因一方面可能和 TCS 导致的污泥种群结构变化差异有关^[20],另一方面可能是 TCS 的加入使污泥中丝状菌数目增多,从而造成污泥沉降性能略有下降.

2.5 AP 和 TCS 对污泥结构及生物相的影响

图 9 分别为对照组和添加 AP、TCS 污泥的扫描电镜照片.

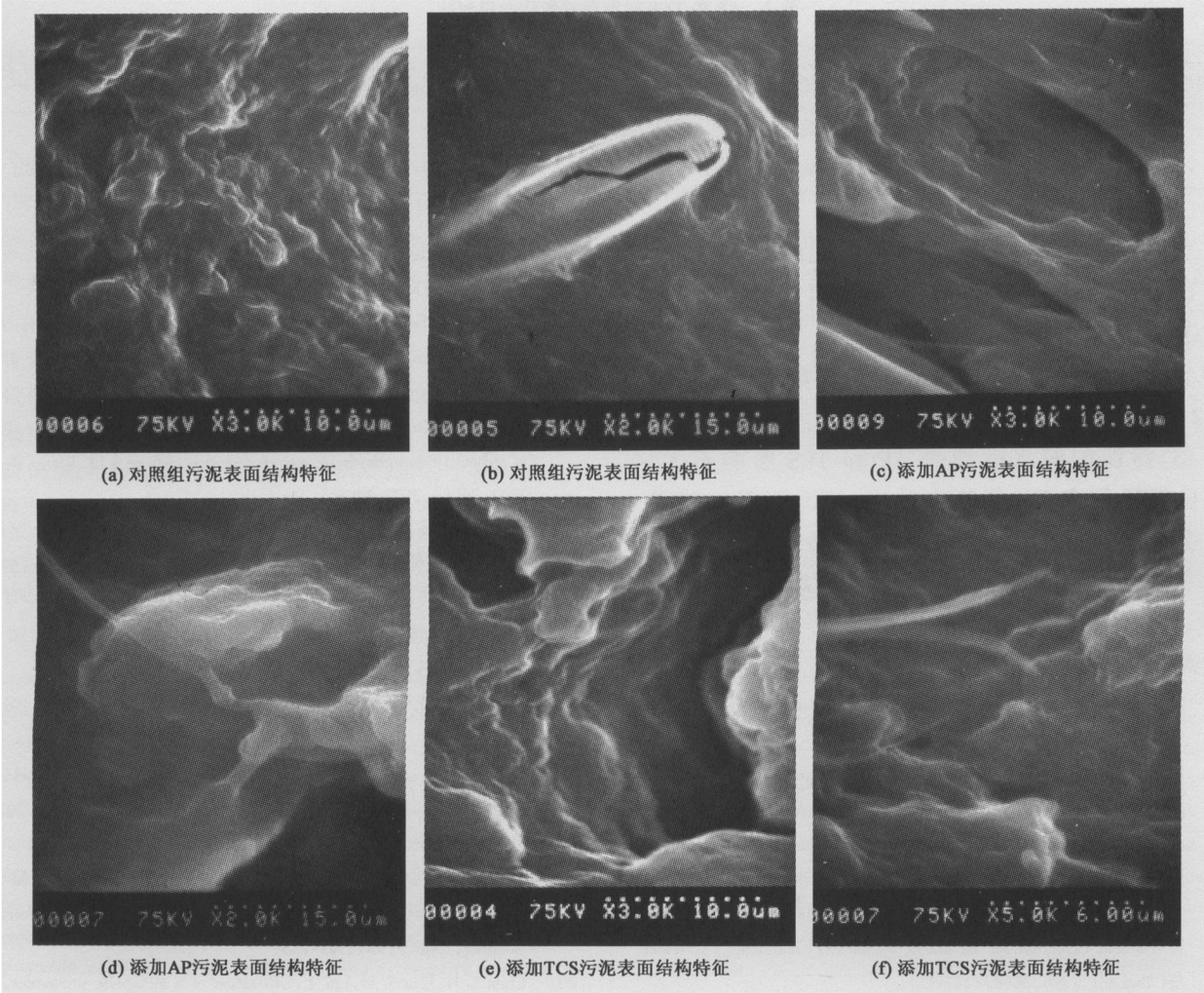


图9 对照系统、添加 AP 和 TCS 的污泥特征

Fig.9 Characteristics of activated sludge and sludge with AP and TCS

图 9(a)显示的对照组污泥表面结合紧密,絮体比较大,菌胶团结构良好,而且污泥表面存在大量的突起,这些突起可能为污泥表面外层的分泌物,有利于细菌之间的相互连接网织,从而形成紧密的絮体结构.而图 9(c)和图 9(e)显示的添加 AP 和 TCS 的污泥絮体间存在大量的空隙,结构明显不如对照组污泥结构紧密.对照组污泥中存在大量的球状菌、杆菌及草履虫等原生动物,偶见藻类等,图 9(b)即为对照组中的藻类.图 9(d)和图 9(f)显示的为添加 AP 和 TCS 后的污泥絮体,外层趋于光滑,突起物和对对照组相比明显减少,且添加 AP 的污泥中存在少量的丝状菌,而添加 TCS 的污泥中丝状菌的数目和对对照组相比明显增多,这可能是导致添加 TCS 后污泥沉降性能下降的一个重要的原因.通过对比还可以发现,添加 AP 和 TCS 后的污泥中原生动物减少,基本无后生动物,由此可以看出解偶联剂的加入导致了污泥种群结构的变化,而原生动物等自身能分

泌促进微生物凝聚的 EPS 物质^[21],EPS 对活性污泥颗粒的形成有着积极的作用^[22],其中起主要作用的是 EPS 中的蛋白质和碳水化合物^[23-25],它们能通过絮凝将细小颗粒凝聚为较大颗粒^[26],因此对活性污泥絮体形成起着很大的作用,这可能是解偶联剂造成污泥沉降性能下降的另一个很重要的原因.

2.6 AP 和 TCS 的污泥减量化效果比较

由表 2 可见,TCS 的污泥减量化效果优于 AP,两者基本都未影响 COD 的去除率,相比 AP 而言,TCS 导致系统氨氮去除率下降幅度稍大,且污泥 SVI 略有升高,但相差并不很大.另一方面从环境的角度考虑,AP 毒性稍大,TCS 基本无毒,已被广泛用作洗发水、肥皂等的配料^[27].

3 结论

(1)AP 和 TCS 均能作为解偶联剂,有效降低污泥的表观产率系数.其最佳投加浓度分别为 15 mg/L

表 2 AP 和 TCS 对污泥减量化效果对比

Table 2 Comparison of sludge reduction effects between AP and TCS

解偶联剂	污泥产率系数	COD 去除率	氨氮去除率	污泥脱水性能	污泥 SVI 值	毒性
AP	降低 21%	未受影响	下降 7%	影响甚微	基本不变	有毒 ^[27]
TCS	降低 52%	未受影响	下降 32%	影响甚微	略有升高	基本无毒 ^[22]

和 1.2 mg/L,污泥表观产率系数下降 21%和 52%。

(2)AP 和 TCS 在污泥减量化的过程中,并未造成 COD 降解率的下降.和对照组相比,AP 未使出水氨氮含量显著增加,但 TCS 导致出水氨氮去除率降低 32%。

(3)污泥的脱水性能受 AP 和 TCS 影响不大,TCS 使得污泥的 SVI 值略有升高,污泥沉降性能受到一定程度影响,和对照系统相比,投加 AP 和 TCS 的污泥孔隙率增大,丝状菌数目增多,原生动物数量减少,基本无后生动物。

参考文献:

[1] Spinosa L. Evolution of sewage sludge regulations in Europe[J]. Water Sci Technol, 2001, **44**(10): 1-8.

[2] Dignac M F, Derenne S, Ginestet P, *et al.* Determination of structure and origin of refractory organic matter in bi-epurated wastewater via spectroscopic methods: comparison of conventional and ozonation treatment[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**(16): 3389-3394.

[3] Kamiya T, Hirotsuji J. New combined system of biological process and intermittent ozonation for advanced wastewater treatment[J]. Water Sci Technol, 1998, **38**(8): 145-153.

[4] Saby S, Djafer M, Chen G H. Feasibility of using a chlorination step to reduce excess sludge in activated sludge process[J]. Water Res, 2002, **36**(3): 656-666.

[5] 梁鹏,黄霞,钱易,等.污泥减量化技术的研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2003, **4**(1): 44-52.

[6] 蒋小龙,叶芬霞.化学解偶联剂对污泥产率的比较研究[J].环境科学研究,2006, **19**(4): 115-118.

[7] Hanstein W G. Uncoupling of phosphorylation[J]. Biochim Biophys Act, 1976, **456**(2): 129-136.

[8] Okey R W, Stensel D H. Uncouplers and activated sludge-the impact on synthesis and respiration[J]. Toxicol Environ Chem, 1993, **40**(3): 235-254.

[9] Bond D R, Russell J B. A role for fructose 1, 6-diphosphate in the ATPase-mediated energy-spilling reaction of *Streptococcus boris*[J]. Apply Environ Microbiol, 1996, **62**(15): 2095-2099.

[10] Mayhew M, Stephenson T. Biomass yield reduction: is biochemical manipulation possible without affecting activated sludge process efficiency? [J]. Water Sci Technol, 1998, **38**(8): 137-144.

[11] Low E W, Chase H A, Milner M G, *et al.* Uncoupling of metabolism to reduce biomass production in the activated sludge process[J]. Water Res, 2000, **34**(12): 3204-3212.

[12] Li Y, Ye F X. Study on control of excess sludge production in activated sludge process by chemical uncoupler[J]. Res Environ Sci, 2006, **19**(3): 88-90.

[13] Strand S E, Harem G N, Stensel H D. Activated sludge yield reduction using chemical uncouplers[J]. Water Environ Res, 1999, **71**(4): 454-458.

[14] Chen G W, Mo H K, Liu Yu. Utilization of a metabolic uncoupler, TCS to reduce sludge growth in activated sludge culture [J]. Water Res, 2002, **36**(8): 2077-2083.

[15] 陈志英,王磊,周琪.高效代谢解偶联剂的筛选及对 SBR 系统综合运行效能的影响[J].环境污染与防治,2006, **28**(8): 575-579.

[16] 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. 211-281.

[17] 沈同.生物化学[M].(第二版).北京:高等教育出版社,1995. 68-73.

[18] Liu Y. Effect of chemical uncoupler on the observed growth yield in batch culture of activated sludge[J]. Wat Res, 2000, **34**(7): 2025-2030.

[19] Chen G W, Yu H Q, Xi P G. Influence of 2, 4-dinitrophenol on the characteristics of activated sludge in batch reactors [J]. Bioresou Technol, 2006, **5**(98): 729-733.

[20] Chen G H, Hau K M, Liu Y. Utilization of a metabolic uncoupler, 3, 3', 4', 5-tetrachlorosalicylanilide (TCS) to reduce sludge growth in activated sludge culture[J]. Water Res, 2002, **36**(8): 2077-2083.

[21] 裴海燕,胡文容,李晶,等.活性污泥与消化污泥的脱水特性及粒径分布[J].环境科学,2007, **28**(11): 243-249.

[22] Jia X S, Furumai H, Fang H H P. Yields of biomass and extracellular polymers in four anaerobic sludges[J]. Environ Technol, 1996, **17**(3): 283-291.

[23] Nielsen P H, Frlund B, Keiding K. Changes in the composition of extracellular polymeric substances in activated sludge during anaerobic storage[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1996, **44**(6): 823-830.

[24] Higgins M J, Novak J T. Characterization of extracellular protein and its role in bioflocculation [J]. Journal of Environmental Engineering, 1997, **123**(5): 479-485.

[25] Bura R, Cheung M, Liao B, *et al.* Composition of extracellular polymeric substances in the activated sludge floc matrix[J]. Water Sci Technol, 1998, **37**(4): 325-333.

[26] Houghton J I, Quamby J, Stephenson T. Municipal wastewater sludge dewaterability and the presence of microbial extracellular polymer[J]. Water Sci Technol, 2001, **44**(2): 373-379.

[27] 胡和平,刘军,罗刚,等.活性污泥工艺中污泥减量化技术研究进展[J].水资源保护,2007, **6**(23): 32-39.