

铝盐应用于污水生物化学协同除磷研究进展

季斌*, 陈威, 樊杰, 王健, 谢世伟, 宋宏娇

(武汉科技大学城市建设学院, 湖北武汉430065)

摘要:从铝盐投加对生物处理系统处理效能以及微生物的影响2个大的方面进行了论述,并对未来的研究方向进行了展望,为铝盐应用于污水生物化学协同除磷的研究提供参考和借鉴。铝盐的投加可以使得污水生物处理系统的总磷去除得到有效的提高,而活性污泥的沉降性能提高、活性降低;铝盐会使得生物处理系统的微生物种群数量减少。未来的研究主要集中在铝盐长期胁迫对生物处理系统的处理效能的影响、微生物群落的具体变化、耐铝菌株的发掘和含铝剩余污泥的处置和回收利用。

关键词:耐铝菌株;协同除磷;强化除磷;微生物群落;生物处理系统

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)05-0030-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.05.007

Research progress on using chemical and biological coordination method to remove phosphorus from wastewater

Ji Bin*, Chen Wei, Fan Jie, Wang Jian, Xie Shi-wei, Song Hong-jiao

(School of Urban Construction, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065, China)

Abstract: This paper discusses the influences exerted by the addition of aluminum salt on both the treatment efficiency of the biological treatment system and the microorganism, and prospects the future research direction, which provides references for the application of aluminum salt in using chemical and biological coordination method to remove phosphorus from wastewater. Addition of aluminum salt can help the biological treatment system to increase efficiently the results of phosphorus removal from wastewater, and improve the settling performance of activated sludge while drop the activity of sludge; Aluminum salt can cause the numbers of microbial community in the biological treatment system to decrease. This paper prospects that future research will focus on the impact of the long-term aluminum salt stress on the treatment performance of biological treatment system, concrete changes in microbial communities, screening of aluminum resistant strains, and the recovery and utilization of surplus sludge containing aluminum.

Key words: aluminum-resistant strain; chemical and biological coordination to remove phosphorus; enhanced phosphorus removal; microbial community; biological treatment system

随着国家环保排放要求的日趋严格,许多污水处理厂需执行《城镇污水处理厂污染物排放标准(GB 18918—2002)》中一级A标准乃至《地表水环境质量标准(GB 3838—2002)》中IV类标准。在实际生产中,由于环境因子(pH、DO和温度)的变化以及产酸菌的竞争作用^[1],仅仅依靠厌氧-好/缺氧环境交替的强化生物除磷(EBPR)法效果很难保持稳定。故在工程实践中开始探索采用化学药剂辅助生物除磷,生物化学协同除磷法(同步沉淀除磷法)采用化学药剂直接投加到生物处理系统,利用化学除磷来辅助生物除磷。该方法无需额外建造池体并且操作方便,常作为现有污水厂升级提标改造的权宜之计。

协同除磷法常采用无机的混凝剂铝盐和铁盐。铁盐的协同除磷效率较铝盐高,关于铁盐协同除磷

的研究也较多。但是铁元素作为浮游植物生长所需的最重要的微量元素之一^[2],易造成水体富营养化;且铁盐具有较强腐蚀性、酸性和色度^[3]。铝是以化合态存在于地壳中最丰富的金属元素,人类对铝矿的开采和利用仅次于铁矿^[4],同时我国是世界上生产和消费氧化铝最大的国家。因此铝盐作为传统的化学除磷药剂之一,应用于富营养化湖泊生态系统的修复和污水生物处理系统协同除磷,具有广泛的应用前景。

1 处理效能及污泥性质的影响

污水处理中常用的铝盐包括聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铝(PAS)、聚合氯化铝铁(PAFC)和硫酸铝钾等。协同除磷的过程中,Al(III)发生水解聚合系列的化学反应形成多种羟基多核聚合物,

收稿日期:2016-09-27;修回日期:2017-03-07

基金项目:湖北省教育厅中青年人才项目(Q20161116);武汉科技大学青年人才项目(2016x033)

作者简介:季斌(1987-),男,博士,讲师,研究方向为废水处理及环境微生物学,通讯联系人,027-68893616,binji@wust.edu.cn。

从而对污染物有强烈吸附作用。PAC 被用来处理稀释的糖浆废水^[5]、屠宰场废水^[6]和高 COD 的乳制品废水^[7]。研究表明,15 mg/L 的硫酸铝投加使得总磷的去除率从 45% 提高到 69%,而有机物和氮的去除不受影响,但 60 mg/L 硫酸铝会使得氨氮去除效率降低^[8]。适量铝盐的投加可以使得污水生物处理系统总磷的去除得到有效提高,而有机物和氮的去除略有提高或者不受影响^[9]。但投加过量会对系统中的微生物造成毒害作用,从而影响生物处理系统的正常运行,严重情况下甚至可能导致生物处理系统濒临崩溃,如 300 mg/L 的氯化铝的投加使得 UASB 的功能受到严重的影响^[10]。

当前的研究主要集中在药剂的种类、投加方式、投加量和活性污泥的性能这几个方面的研究来说明铝盐和生物处理系统的污染物去除效能的关系^[11-12]。另外,pH 是协同除磷需要考虑到的重要因素,Dorea 等^[13]的研究表明,当铝的投加量超过 1 mg/L 的时候,就应该考虑到 pH 的变化对微生物呼吸作用的抑制。对于序批式反应器,投药点宜控制在好氧阶段结束前 PAOs 完成磷的摄取的时候。铝盐的投加使得活性污泥的污泥量增多(MLSS 增大),沉降性能更佳(SVI 减小),活性降低(OUR 和 DHA 降低)^[9]。Ji 等^[9]的研究表明,40 mg/L 的 PAC 投加到 SBR 反应器 3 个月对 DHA 和 OUR 的抑制率分别为 32.1% 和 55.3%。污泥量的增大和沉降性能的提高是因为铝盐水解产物的絮凝作用,絮凝体的增大不利于微生物营养物质的摄取,另外由于铝盐的毒性作用,从而使得污泥的活性降低。Ruan 等^[14]的研究表明,Al(III)可与羟基、氨基、羧基、异氰基以及含硫或者磷的基团发生配位反应,而活性污泥的紧密结合型胞外聚合物(TB-EPS)更易与 Al(III)结合。正是由于这种作用,PAC 亦可以改良污泥的脱水性质,也有报道利用自来水管的铝泥来改善污水厂的剩余污泥的脱水性能^[15]。Ali 等^[16]报道用碱法处理 PACl 协同除磷污泥中的磷元素,可以使得污泥中的 TP 浸出达到 91.7%,有利于磷的回收和再利用。

2 微生物的影响

2.1 菌株的影响

铝元素可以减少钙、锰、铁等微量元素的吸收,从而对有机体产生毒害作用,如铝离子会使胞内钙离子浓度升高,铝与 ATP 的结合能力比镁高 10^7 倍^[17],铝会取代铁从而使得涉及柠檬酸循环和氧化

磷酸化的多种酶的活性降低^[18]。对于动物而言,铝作为神经毒素可导致多种神经退行性疾病^[19],植物根部吸收的溶解性的铝可严重抑制根伸长^[20],而关于铝对微生物的影响研究较少。对微生物而言,铝盐也是很有危害性的。低于 3 mmol/L 的铝离子可严重抑制大肠杆菌 *Escherichia coli* 的生长^[21]。大多数的研究是针对植物动物或者真菌展开的,对于细菌的耐铝研究较少。对于荧光假单胞菌的耐铝性能有了较深刻的认识^[22],*Burkholderia* 属的从酸性沼泽或者土壤中筛选出来的菌株被证实有耐铝能力^[23]。

近年来,已有学者开始研究铝对单株细菌的生长和代谢影响。一些研究者对 *Pseudomonas fluorescens* 的耐铝机制进行了研究,结果发现,*P. fluorescens* 是通过代谢旁路、化学修饰和外流^[24]的方式来抵抗 Al(III) 的侵害。Al(III)使得细胞内活性氧(H_2O_2 和 O_2)的浓度增大且铁元素含量减少。而参加柠檬酸循环(TAC)和电子传递链(ETC)的顺乌头酸酶、延胡索酸酶 A、琥珀酸脱氢酶等均依赖于铁,这使得 NADH 和 ATP 的产量大大减少。通过代谢旁路,*P. fluorescens* 产生大量 NADPH 以减少细胞内活性氧,并通过糖酵解和改良的柠檬酸循环产生 ATP^[25]。除此之外,草酸、草酰乙酸和磷脂酰乙醇胺的分泌增加有助于对 Al(III)的螯合^[25],螯合物可通过渗透压的作用排出细胞。

2.2 微生物群落的影响

在铝盐对微生物群落结构的影响方面,Jorquera 等^[26]研究了生长于高浓度含铝的火山土植物根际细菌群落,发现 2 种铝抗性质粒,而关于铝毒对微生物群落组成的影响表示需要进一步的研究。氨氧化菌(ammonia-oxidizing bacteria, AOB)是生物法脱氮的关键菌类,主要属于 β 变形菌亚纲。0.2 mmol/L 的 Al(III)会抑制氨氧化菌(AOB),这种抑制是可恢复的^[27],但 Al(III)对亚硝酸盐氧化菌(NOB)活性的抑制作用不明显^[28]。而最新研究的成果表明,硝化螺旋菌属(*Nitrospira*)可同时扮演氨氧化菌(AOB)和亚硝酸盐氧化菌(NOB)的角色^[29],因此研究 Al(III)对具体种属的微生物的影响非常必要。变性梯度凝胶电泳(DGGE)定性分析^[12]表明,铝盐的投加会使得反应器内微生物种群数量减少并形成特定的优势菌种,但对于具体微生物的种属也未作鉴定和进一步研究。另外,铝盐的投加可以抑制 *Microthrix parvicella* 等丝状菌的生长从而避免污泥膨胀的发生^[30]。由上可知,关于铝盐对系统微生物

菌群尤其是对具有脱氮除磷功能的菌群组成的影响的研究显得不足。

3 结论和展望

铝盐应用于污水生物化学协同除磷的效果稳定、可操作性强且易于控制,在污水处理行业有广泛的实际工程应用前景。适量铝盐的投加可以使得污水生物处理系统总磷的去除得到有效提高,而有机物和氮的去除略有提高或者不受影响,而活性污泥的污泥量增多,沉降性能提高,活性降低。铝盐的投加会使得生物处理系统的微生物种群数量减少,但能抑制部分丝状菌的生长。今后的研究方向如下。

(1) 由于当前报道的研究对铝盐协同除磷的研究阶段基本上不超过半年,因而需要系统开展铝盐对生物处理系统处理效能长期影响的研究,进一步为工程应用提供佐证。

(2) 尽管 DGGE 研究表明铝盐投加可以使微生物种群数量减少, FISH 的研究表明铝盐可以抑制 AOB 的生长,然而对于具体种属的微生物的影响还不清楚,需要应用基于高通量测序的宏基因组学的手段对氨氧化菌群、亚硝酸氧化菌群、反硝化菌群、聚磷菌群的具体种属的变化进行分析,研究铝盐对 *Nitrospira* 和 *Candidatus Accumulibacter phosphatis* 等脱氮除磷关键功能细菌种属的影响。

(3) 铝盐的投加可以抑制氨氧化过程进而阻碍生物脱氮,而某些菌株如 *Pseudomonas fluorescens* 可以适应一定浓度的铝离子环境同时具有脱氮功能,因此有必要筛选具有耐铝功能的菌株,对其耐铝机理进行分析,并加以工程应用。

(4) 铝盐的投加会使得 MLSS 增大从而导致剩余污泥量的增多,因此需要进一步研究铝盐协同除磷的污泥处置和回收利用的方法。

参考文献

[1] Julien C, Laurent E, Legube B, *et al.* Investigation on the iron-uptake by natural biofilms[J]. *Water Research*, 2014, 50: 212–220.

[2] 王秋阳, 李涛, 王东升, 等. A²/O 污水处理工艺化学强化除磷研究[J]. *环境工程学报*, 2008, 2(11): 1501–1505.

[3] Lopez-Vazquez C M, Hooijmans C M, Brdjanovic D, *et al.* Factors affecting the microbial populations at full-scale enhanced biological phosphorus removal (EBPR) wastewater treatment plants in The Netherlands[J]. *Water Research*, 2008, 42(10/11): 2349–2360.

[4] Cullen J M, Allwood J M. Mapping the global flow of aluminum: From liquid aluminum to end-use goods[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(7): 3057–3064.

[5] Suvilampi J, Lehtomäki A, Rintala J. Comparative study of laborato-

ry-scale thermophilic and mesophilic activated sludge processes [J]. *Water Research*, 2005, 39(5): 741–750.

[6] Al-Mutairi N Z. Coagulant toxicity and effectiveness in a slaughterhouse wastewater treatment plant[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 65(1): 74–83.

[7] Kushwaha J P, Chandra Srivastava V, Mall I D. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies [J]. *Water Research*, 2010, 44(20): 5867–5874.

[8] Zahid W M, El-Shafai S A. Impacts of alum addition on the treatment efficiency of cloth-media MBR[J]. *Desalination*, 2012, 301: 53–58.

[9] Ji B, Yang K, Wang H. Impacts of poly-aluminum chloride addition on activated sludge and the treatment efficiency of SBR[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 54(9): 2376–2381.

[10] Sondhi A, Guha S, Harendranath C S, *et al.* Effect of aluminum (Al³⁺) on granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor treating low-strength synthetic wastewater[J]. *Water Environ Res*, 2010, 82(8): 715–724.

[11] De Haas D W, Wentzel M C, Ekama G A. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal Part 5: Experimental periods using a ferrous-ferric chloride blend[J]. *Water SA*, 2001, 27(2): 117–134.

[12] 王海燕. 生物化学法协同处理城市污水试验研究[D]. 广州: 广州大学, 2011.

[13] Dorea C C, Clarke B A. Effect of aluminium on microbial respiration [J]. *Water Air & Soil Pollution*, 2008, 189(1/2/3/4): 353–358.

[14] Ruan X, Li L, Liu J. Flocculating characteristic of activated sludge flocs: Interaction between Al³⁺ and extracellular polymeric substances[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(5): 916–924.

[15] 刘流. 自来水厂污泥和污水处理厂污泥掺混的脱水性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2015.

[16] Ali T U, Kim D J. Phosphorus extraction and sludge dissolution by acid and alkali treatments of polyaluminum chloride (PAC) treated wastewater sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 217: 233–238.

[17] Pi N A R G N A, Cervantes C. Microbial interactions with aluminum[J]. *Biomaterials*, 1996, 9(3): 311–316.

[18] Mailloux R J, Lemire J, Appanna V D. Hepatic response to aluminum toxicity: Dyslipidemia and liver diseases [J]. *Experimental Cell Research*, 2011, 317(16): 2231–2238.

[19] Bondy S C. Prolonged exposure to low levels of aluminum leads to changes associated with brain aging and neurodegeneration [J]. *Toxicology*, 2014, 315: 1–7.

[20] Matsumoto H. Cell biology of aluminum toxicity and tolerance in higher plants[J]. *International Review of Cytology*, 2000, 200: 1–46.

[21] Auger C, Han S, Appanna V P, *et al.* Metabolic reengineering invoked by microbial systems to decontaminate aluminum: Implications for bioremediation technologies[J]. *Biotechnology Advances*, 2013, 31(2): 266–273.

溶剂热是最普通的化学方法,通常是在较高的温度或者是蒸汽条件下通过分子间的接触来使反应发生, Son 等^[5]用对苯二甲酸与 $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ 在溶剂热条件下反应 24 h 合成了 MOF-5。Zhang 等^[6]用 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、对苯二甲酸和氢氟酸在 493 K 保持 8 h 制备了具有三维空间结构,较好吸附气体的能力,比表面积为 $4\ 824\ m^2/g$ 的 MIL-101 (图 1)。Liang 等^[7]用 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 H_2BDC 在 DMF 作溶剂条件下,在 $150^\circ C$ 的反应釜中 15 h 制备出 MIL-53 (Fe),在光催化作用下能够百分之百地将 Cr(VI) 转换为 Cr(III)。

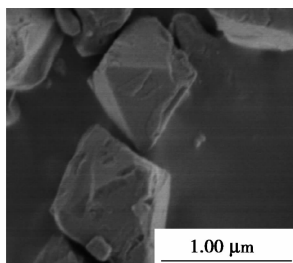


图 1 MIL-101 的扫描电镜图

机械力化学是通过机械的搅拌或者是物质间的碰撞来传递能量使物质间发生反应,机械力化学合成 MOFs 的优点较多,特别好的一个优点是不需要溶剂,绿色环保。Anne 等^[8]在 2008 年曾经报道用 12 种金属盐与 5 种有机酸通过球磨反应,最后通过 XRD 对结构进行确认。Dario 等^[9]报道过用 $Ni(NO_3)_2$ 和 1,10 邻二氮杂菲合成 $[Ni(phen)_3]_2$ 、醋酸银和 $[N(CH_2CH_2)_3N]$ 合成 $Ag[N(CH_2CH_2)_3N]_2[CH_3COO] \cdot 5H_2O$ 聚合物等。Kivanc 等^[10]将均苯三甲酸与 $CuCl_2$ 、 $CoCl_2$ 、 $NiCl_2$ 在去离子水中搅拌,反应 12 h 后合成了如图 2 所示的具有三维空间结构

的 MOFs。

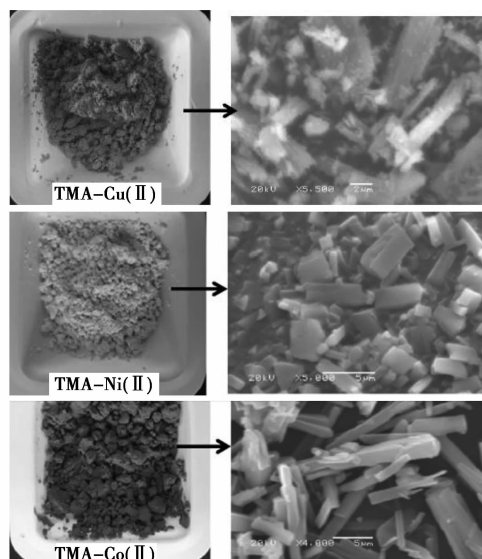


图 2 Cu(II)、Ni(II)、Co(II) 与均苯三甲酸形成的 MOFs 和扫描电镜图

微波辅助合成 MOFs 的报道不多,2011 年 Seo 等^[11]用均苯三甲酸和醋酸铜在 300 W、 $140^\circ C$ 的微波辅助条件下用了 60 min 合成了具有三维结构的孔状化合物 HKUST-1; Anuj 等^[12]利用微波辅助在水溶液中合成了一系列的有机反应并应用于催化相关的领域。

2015 年 Zhang 等^[6]在对 $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和对苯二甲酸超声 20 min 后,再在 493 K 的条件下反应 8 h 合成了 MIL-101 (结构形貌如图 1),再将 MIL-101 和不同比例的 CMK-3 复合成了具有吸收二氧化碳的中孔 3 价铬离子的有机金属框架复合材料。

随着人们生活水平的不断提高以及大量人口的增长,环境和能源等问题已经成为人类需要面临的

(上接第 32 页)

- [22] 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): 1384-1390.
- [23] Kunito T, Owaki M, Ihyo Y, et al. Genera burkholderia and lipomyces are predominant aluminum-resistant microorganisms isolated from acidic forest soils using cycloheximide-amended growth media[J]. *Annals of Microbiology*, 2012, 62(3): 1339-1344.
- [24] Lemire J A, Harrison J J, Turner R J. Antimicrobial activity of metals: Mechanisms, molecular targets and applications[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2013, 11(6): 371-384.
- [25] Auger C, Han S, Appanna V P, et al. Metabolic reengineering invoked by microbial systems to decontaminate aluminium: Implications for bioremediation technologies[J]. *Biotechnology Advances*, 2012, 31(2): 266-273.

- [26] Jorquera M A, Hernández M, Martínez O, et al. Detection of aluminium tolerance plasmids and microbial diversity in the rhizosphere of plants grown in acidic volcanic soil[J]. *European Journal of Soil Biology*, 2010, 46(3/4): 255-263.
- [27] Liu Y, Shi H, Li W, et al. Inhibition of chemical dose in biological phosphorus and nitrogen removal in simultaneous chemical precipitation for phosphorus removal[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(5): 4008-4012.
- [28] 侯艳玲, 刘艳臣, 邱勇, 等. 化学除磷药剂中三价铁铝对生物系统污泥活性影响的研究[J]. *给水排水*, 2010, 36(6): 38-41.
- [29] Daims H, Lebedeva E V, Pjevac P, et al. Complete nitrification by *Nitrospira* bacteria[J]. *Nature*, 2015, 528(7583): 504-509.
- [30] Durban N, Juzan L, Krier J, et al. Control of microthrix parvicella by aluminium salts addition[J]. *Water Science and Technology*, 2016, 73(2): 414-422. ■