

文章编号:1671-6833(2013)05-0109-04

# 三价砷对 SBRs 反应系统中活性污泥的影响研究

王岩, 刘奉滨, 郎龙麒, 万俊锋

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 研究了三价砷 As(III) 对序批式反应器 SBRs 系统中活性污泥的影响. 采用反应器 R1 和 R2(对照 CK) 进行对比试验, 向 R1 中逐渐添加不同浓度的三价砷 As(III), 定期检测两组反应器内活性污泥性状和出水水质. 结果表明, 整个实验过程中 R1 系统对 COD 去除率维持在 90% 左右, 比 R2 系统低大约 5%; 随着三价砷浓度的提高, R1 系统内污泥絮体直径变小且分散, SVI<sub>30</sub> 由原来的 37 mL/g 提高至 97 mL/g, 可能是部分微生物中毒引起絮体分解所致; 与 R2 系统相比, R1 内微生物种类相对单一, 特别在高浓度三价砷(20 mg/L) 条件下, 后生动物消失.

**关键词:** 三价砷; SBRs 系统; 污泥活性; 沉降性能

**中图分类号:** X523 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2013.05.024

## 0 引言

砷(Arsenic, As)是自然界中普遍存在的一种剧毒元素,在地壳、土壤、海水、河水及大气中广泛存在<sup>[1]</sup>,有研究表明长期饮用被砷污染的水会导致慢性砷中毒和癌症等疾病<sup>[2]</sup>.目前,砷污染已经是个全球性问题,关于饮用被砷污染的水而导致中毒的事件在世界各地时有报道<sup>[3]</sup>.

近年来,国内外对砷污染水体的治理研究方法可以分为物化法和生物法.物化法包括:絮凝/过滤、离子交换、石灰软化、液膜分离、电解浮上、萃取和反渗透等<sup>[4-6]</sup>;生物法包括生物膜法和活性污泥法等<sup>[7]</sup>.国内外对于利用活性污泥除砷的研究都有报道,Kasan 和 Lester 等人<sup>[8-9]</sup>研究了活性污泥对重金属吸附的作用机制;许晓路<sup>[10]</sup>研究了活性污泥对砷的去除率以及干污泥对砷的吸附量.必须指出自然水体中砷主要以三价砷和五价砷形态存在,其中三价砷的毒性远远大于五价砷.活性污泥中的某些好氧微生物有可能利用三价砷作为电子供体进行新陈代谢活动,同时将三价砷氧化成毒性较低的五价砷<sup>[11]</sup>,该技术可以作为去除三价砷的预氧化工艺而替代传统的化学氧化工艺<sup>[12-13]</sup>.但是,三价砷作为一种剧毒物质对活性污泥系统的影响却少有报道.因此,本实验的重点是研究不同浓度三价砷对 SBR 活性污泥系统的影响,通过对照实验研究三价砷对活性污泥的宏

观性状以及污泥中微生物新陈代谢的影响,为探索生物除砷的作用途径和机制打下基础.

## 1 实验部分

### 1.1 实验反应装置及运行

反应系统如图 1 所示.

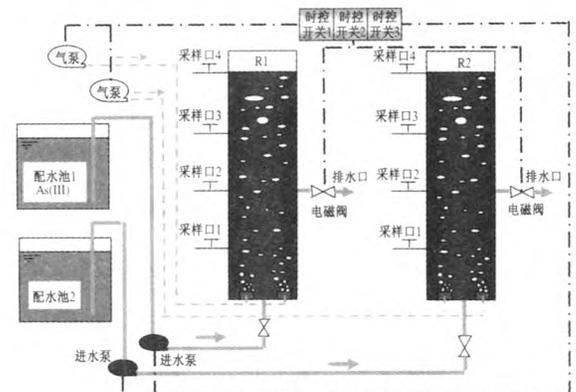


图1 SBRs 反应系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental SBRs system

如图 1 所示,实验装置采用两组反应器 R1 和 R2,工作体积均为 4.6 L,底部装有曝气设备,溶解氧稳定在接近饱和水平.活性污泥取自郑州某污水处理厂好氧反应池,将 3.6 L 的模拟生活污水与 1 L 污泥浓度为 10.48 g/L 的浓缩污泥混合培养,一周后平分置于反应器 R1 和 R2 内.运

收稿日期:2013-04-25;修订日期:2013-07-02

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21107100),郑州市国际科技合作与交流项目(121PPTGG360-9)

作者简介:王岩(1965-),男,河南台前人,郑州大学教授,博导,博士,主要从事环境污染治理与资源化等研究, E-mail:wangyan371@zzu.edu.cn.

行 15 d 后,单独在 R1 进水中加入 2 mg/L 的三价砷;从第 40 d 和第 65 d 起提高进水中的三价砷浓度至 10 mg/L 和 20 mg/L. 整个实验采用序批式反应工艺,单个反应周期为 480 min,每个周期内各反应阶段时间分别为:进水 1 min,曝气 440 min,沉淀 30 min,排水 9 min,为保证污泥泥龄,每天在曝气阶段末期从采样口 2 中排放混合污泥 100 mL,进、出水体积均为反应器工作体积的一半即 2.3 L. 通过时控开关控制曝气设备和进水泵以及排水电磁阀,SBRs 反应系统实现自动化运行.

## 1.2 进水水质

进水水质如表 1 所示,葡萄糖、硫酸铵、磷酸二氢钾分别作为碳源、氮源、磷源. 加入碳酸氢钠调节 pH 值;硫酸镁、硫酸锌、硫酸钙等提供微生物所需的微量元素;亚砷酸钠作为三价砷来源单独加入 R1 反应器.

表 1 进水水质特征

Tab.1 Characteristics of synthetic wastewater

COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\text{NH}_4 - \text{N}/$ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	TP/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH	有机负荷/ ( $\text{kg COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ )
$530 \pm 58$	$37 \pm 4$	$3.0 \pm 0.6$	$6.9 \pm 0.6$	$0.85 \pm 0.15$

## 1.3 测试分析方法

按照国家标准对进出水中的 COD、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、MLSS、 $\text{SVI}_{30}$ 、As 进行测量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 R1 和 R2 系统对 COD 的去除效率对比

R1 和 R2 系统对 COD 的去除如图 2 所示.

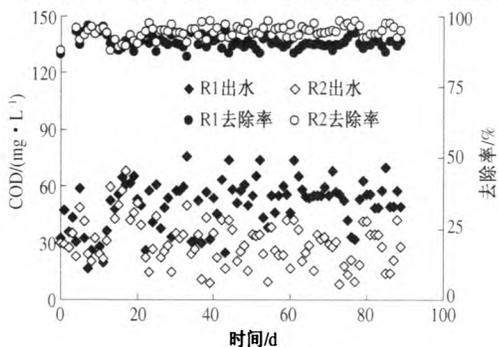


图 2 R1 和 R2 中 COD 降解的变化

Fig.2 Evolution of COD degradation for the two reactors R1 and R2 during the whole experiment

如图 2 所示,系统初期运行 15 d,R1 进水中未加入三价砷,在此阶段两反应器出水中溶解性 COD 保持在 30 mg/L 左右且去除率稳定在 95% 左右,说明 SBR 系统中活性污泥充分降解了进水中易生物降解的有机物.从第 15 d 开始,在 R1 进水中加入浓度为 2 mg/L 的三价砷,R1 出水中的溶解性 COD 从 30 mg/L 提高至 50 mg/L 左右;从第 40 d 和第 65 d 分别提高三价砷浓度至 10 mg/L

和 20 mg/L,出水中溶解性 COD 波动幅度增大,相对于 R2 出水 COD 可以看出,在长期运行过程中 R1 进水中三价砷浓度在 2 ~ 20 mg/L,出水 COD 去除率仍能维持在 90% 以上.

上述结果证实活性污泥在毒性较高的三价砷影响下对废水中易降解的有机物仍能保持较高的降解效率.但是,三价砷加入致使出水 COD 略有提高,这很有可能是毒性较大的三价砷加入促使了微生物分解较多的可溶性微生物产物 SMP 引起的.有研究<sup>[10]</sup>表明,活性污泥对三价砷具有一定的吸附作用,但是在本实验中,R1 出水中砷浓度与进水中砷浓度基本一致,说明 R1 中活性污泥对三价砷的吸附能力有限,达到吸附饱和.在实验末期,R1 反应器出水中砷主要以五价砷形式存在,这说明在长期驯化条件下 R1 系统中存在大量具有生物氧化三价砷的功能微生物.

### 2.2 R1 和 R2 反应器内活性污泥性状对比

#### 2.2.1 不同时期 R1 和 R2 中污泥沉降曲线

图 3 为 R1 和 R2 反应器中污泥沉降曲线.

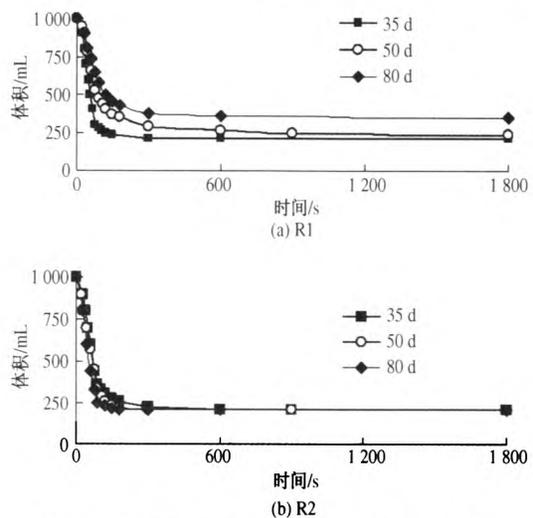


图 3 R1 和 R2 反应器中污泥沉降曲线对比

Fig.3 Comparison of sludge settling curve for R1 and R2

从图 3 可以看出,开始阶段,R1 和 R2 内污泥沉降性能基本一致.随着 R1 中三价砷浓度的提高,污泥沉降性能逐渐变差.第 80 d 时 R1 进水三价砷提高至 20 mg/L 时,污泥沉降性能进一步下降,同时观察到反应器中有大块絮状漂浮污泥.作为对照可以看出 R2 中污泥沉降性能一直保持良好的,反应后期 R2 中出现颗粒化污泥.

#### 2.2.2 三价砷对活性污泥浓度的影响

图 4 为污泥浓度 MLSS 随时间的变化在实验开始阶段反应器 R1 和 R2 中污泥浓度迅速上升并稳定在 4.7 g/L.这是由于进水营养物较丰富从而导致微生物呈现较快生长,污泥浓度迅速增加.第 15 d 起,R1 进水中加入 2 mg/L 三价砷,5 d 后 R1 中污泥浓度增加至 5.1 g/L,而 R2 中污泥浓

度基本不变.这可能由于低浓度三价砷毒性较弱促使微生物分泌解毒物质,促进了污泥对底物的吸附和利用,刺激了微生物的增长.第 40 d 起提高至 10 mg/L, R1 中的污泥量迅速减小,说明高浓度三价砷对微生物产生较大影响,抑制了污泥中微生物的正常生理代谢,而 10 d 后 R1 中污泥浓度又逐渐升高与 R2 中持平,这可以解释为微生物的解毒作用,部分微生物适应了高浓度三价砷.第 65 d 起提高 R1 三价砷浓度至 20 mg/L, R1 中污泥浓度再次减小并经 20 d 后逐渐恢复.从图 4 还可以看出 R1 和 R2 内挥发性悬浮液固体浓度占污泥混合液悬浮固体浓度比值 (MLVSS/MLSS) 在 80% 至 90%,符合传统活性污泥性质.

图 4 为 R1 和 R2 活性污泥浓度变化.

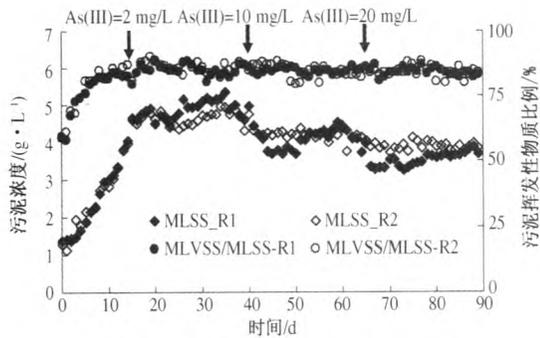


图 4 R1 和 R2 活性污泥浓度变化

Fig. 4 Evolution of MLSS for R1 and R2

2.2.3 三价砷对活性污泥沉降性能的影响

图 5 为 R1 和 R2 反应器中污泥体积指数  $SVI_{30}$  的变化.实验开始阶段,  $SVI_{30}$  接近于 100 mL/g.随着 SBR 反应装置的稳定运行,污泥沉淀性能迅速改善,从第 15 d 开始污泥指数  $SVI_{30}$  接近 30 mL/g,这说明 SBR 反应工艺能够改善和提高活性污泥的沉降性能.当进水三价砷浓度为 2 mg/L 时, R1 中的污泥体积指数没有太大改变.但是,当三价砷浓度提高至 10 mg/L 时, R1 中污泥沉降性能迅速下降,  $SVI_{30}$  增加到 59.0 mL/g; 当三

价砷浓度提高至 20 mg/L 时, R1 中污泥沉降性能继续下降,  $SVI_{30}$  增加到 96.5 mL/g, 反应器中形成的颗粒状污泥絮体大部分解体, 污泥结构松散.这说明在低浓度 ( $[As] = 2 \text{ mg/L}$ ) 的三价砷条件下 SBR 反应器中活性污泥仍然能保持较好的沉降性能,而在较高浓度 ( $[As] = 10, 20 \text{ mg/L}$ ) 的三价砷影响下,活性污泥的沉降性能变差.

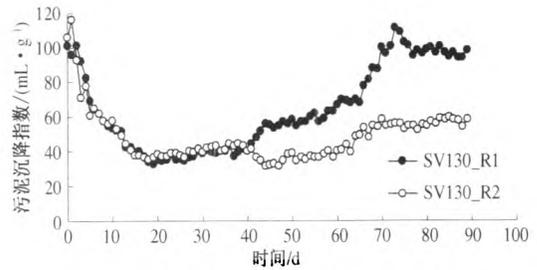


图 5 R1 和 R2 污泥指数  $SVI_{30}$  变化

Fig. 5 Evolution of  $SVI_{30}$  for R1 and R2

2.2.4 三价砷对污泥絮体和微生物的影响

图 6 为光学显微镜下 R1 和 R2 反应器中不同时期活性污泥絮体的性状.第 15 d, R1 和 R2 中污泥颗粒大小和密实程度基本一致.当 R1 中加入 2 mg/L 的三价砷并运行 20 d 后,这时 R1 中絮体颗粒小于 R2, R1 中絮体比较密实.当 R1 进水三价砷浓度为 10 mg/L 并运行 10 d 后(第 50 d), R1 中污泥絮体密度降低,出现大块絮状形态,对照反应器 R2 中出现部分颗粒状污泥, R1 中污泥沉降性能明显差于 R2.当 R1 进水三价砷浓度为 20 mg/L 运行 10 d 后(第 75 d),此时 R1 中污泥出现大量分散絮体,絮体体积大,密度小,沉降性能差.通过显微镜也观察到在反应初期, R1 和 R2 中出现钟虫等不同的原生动物,随着 R1 中三价砷浓度的提高, R1 中原生动物逐渐减少.当提高至 20 mg/L 后运行 30 d, R1 中很难观察到原生动物;图 6 中第 50 d 中反应器 R2 中颗粒状絮体周围出现大量钟虫等原生动物.对照试验充分说明高浓度三价砷致使原生动物难以继续生存.

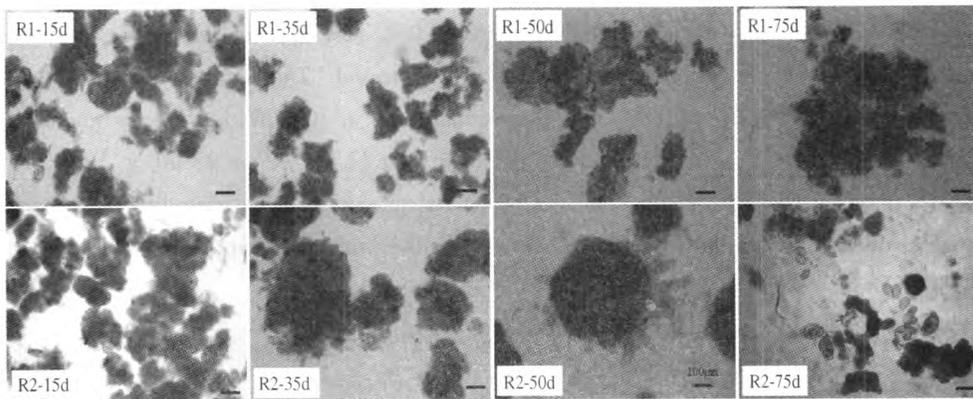


图 6 R1 和 R2 中活性污泥性状演化

Fig. 6 Evolution of Activated sludge character for the two reactors R1 and R2

### 3 结论

(1)三价砷对SBR反应工艺中微生物降解生活污水COD有消极影响,但是活性污泥系统中的微生物具有一定的耐受性和适应性,对易降解有机物仍能保持较好的降解效果;(2)在低浓度三价砷( $[As] < 2 \text{ mg/L}$ )条件下,SBR系统中污泥生长良好并保持较好的沉降性能;而在较高浓度三价砷( $[As] > 10 \text{ mg/L}$ )条件下,微生物生长受到抑制,污泥沉降性能下降;(3)在高浓度三价砷条件下污泥系统中部分原生动物的生长受到明显抑制.未来将在本实验研究结果基础之上通过分子生物技术研究活性污泥系统中抗砷性微生物的特征和种类,寻找具有三价砷氧化能力的功能微生物.

#### 参考文献:

- [1] OREMLAND R S, STOLZ J F. The ecology of arsenic [J]. *Science*, 2003 (300): 939 - 944.
- [2] NG J C, WANG J, SHRAIM A. A global health problem caused by arsenic from natural sources[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(9): 1353 - 1359.
- [3] MANDAL B K, SUZUKI K T. Arsenic round the world: a review [J]. *Talanta*, 2002, 58(1): 201 - 235.
- [4] KORNGOLD E, BELAYEV N, ARONOV L. Removal of arsenic from drinking water by anion exchangers [J]. *Desalination*, 2001, 141(1): 81 - 84.
- [5] KATSOYIANNIS I A, ZOUBOULIS A I. Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption

onto iron-oxide-coated polymeric materials[J]. *Water research*, 2002, 36(20): 5141 - 5155.

- [6] CHUNG J, LI Xiao-hao, RITTMANN B E. Bio-reduction of arsenate using a hydrogen-based membrane bio-film reactor [J]. *Chemosphere*, 2006, 65(1): 24 - 34.
- [7] 苏廷芝, 顾国维. 活性污泥法处理含砷废水初探 [J]. *四川环境*, 2006, 25(4): 68 - 71.
- [8] LESTER J N, STERRITT R M, KIRK P. Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes II. Sludge treatment and disposal [J]. *Science of the Total Environment*, 1983, 30: 45 - 83.
- [9] KASAN H C. The role of waste activated sludge and bacteria in metalion removal from solution [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1993, 23(1): 79 - 117.
- [10] 许晓路. As(Ⅲ)对活性污泥处理城市污水影响的动态模拟研究 [J]. *环境科学学报*, 1995(4): 416 - 422.
- [11] IKE M, MITAZAKI T, YAMAMOTO N, et al. Removal of arsenic from groundwater by arsenite-oxidizing bacteria [J]. *Water Science and Technology*, 2008, 58(5): 1095.
- [12] WAN Jnn-feng, KLEIN J, SIMON S, et al. AsIII oxidation by *Thiomonas arsenivorans* in up-flow fixed-bed reactors coupled to As sequestration onto zero-valent iron-coated sand [J]. *Water Research*, 2010, 44(17): 5098 - 5108.
- [13] 曾艳,唐琳,张明青,等.曝气池活性污泥胞外聚合物对  $Pb^{2+}$  和  $Zn^{2+}$  的吸附研究 [J]. *徐州工程学院学报:自然科学版*, 2011, 26(2): 54 - 57.

### Effect of As(Ⅲ) on Activated Sludge Character in SBRs System

WANG Yan, LIU Feng-Bin, LANG Long-Qi, WAN Jun-Feng

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** This paper studies the effect of As(Ⅲ) on the activated sludge in the sequencing batch reactor system. R1 and R2 (control CK) were installed for contrast test. As(Ⅲ) was increasingly added in R1 and the activated sludge character and effluent quality were termly tested. The results showed that COD removal rate of R1 maintained at ca. 90% which is 5% lower than that of R2. With stepwise augmentation of As(Ⅲ), the flocs became disperse and tiny, SVI30 increased from  $37 \text{ mL g}^{-1}$  to  $97 \text{ mL g}^{-1}$ , which was probably due to the decomposed structure of flocs caused by partial microorganisms poisoning. Compared with R2, the microbiological diversity was relatively simple, especially the protozoa disappeared under the high concentration of As(Ⅲ).

**Key words:** As(Ⅲ); SBRs; activity of activated sludge; settling ability.