

DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.201606089

铝盐在污泥颗粒化进程中的强化作用及其空间分布

李洋媚, 刘永军, 李昱欢, 刘 喆

(西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 西安 710055)

摘 要: 为考察铝盐在好氧颗粒污泥形成过程中的强化作用, 通过在不同 SBR 反应器运行的第 10~16 天分别投加聚合氯化铝(PAC)和硫酸铝的方式来促进颗粒污泥的形成. 探讨不同铝盐混凝剂的投加对颗粒污泥特性的影响, 解析铝元素在污泥成长过程中的质量分数变化和空间分布规律. 结果表明: 铝盐的投加加速了污泥的颗粒化过程, 对成熟颗粒污泥中 EPS 的化学结构有影响; 停止加药后, 投加 PAC 的污泥中铝质量分数在 16~29 d 期间由 30.46% 降至 0.43%, 投加硫酸铝的污泥中铝质量分数由 45.69% 降至 13.29%. 且在投加 PAC 之后, 其水解产物主要分布在污泥絮体的外围, 随着颗粒的成熟, 污泥中铝元素的分布低于检测限; 而硫酸铝经水解聚合后与污泥充分接触, 在整个颗粒均有铝元素分布, 颗粒成熟后主要集中在颗粒的中心位置. 这说明两种铝盐在颗粒污泥形成过程中的作用可能有所差别, PAC 的投加主要是促进污泥 EPS 的分泌, 使微生物聚集; 硫酸铝的投加主要是形成晶核并强化 EPS 的产生, 从而加速颗粒污泥的形成.

关键词: 好氧颗粒污泥; 铝盐; 强化作用; 空间分布; 胞外多聚物(EPS)

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2017)08-0083-07

Enhancing effects and the space distribution of aluminum coagulants in the process of sludge granulation

LI Yangmei, LIU Yongjun, LI Yuhuan, LIU Zhe

(School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: To investigate the effect of aluminum additive on the formation of granular aerobic sludge, PAC and aluminum sulfate were added into different SBR reactors to strengthen the granular sludge during the period of 10th to 16th day, and the chemical characteristics of granules cultivated with different coagulants were analyzed. Meanwhile the content and distribution changes of aluminum in the sludge were evaluated. Experimental results showed that aluminum coagulants additive could significantly accelerate the formation of granules and influence the chemical structure of sludge EPS. Once dosing terminated, the quality of Al in the granules cultivated with PAC decreased from 30.46% to 0.43% during the 16th to 29th day operation. Meanwhile, for the aluminum sulfate enhanced granules, the Al content decreased from 45.69% to 13.29%. Hydrolysis products of PAC mainly distributed in the periphery of flocs and the aluminum content of sludge was eventually below the limit of detection after granulation. However, aluminum sulfate fully contacted with flocs after polymerization and hydrolysis, and then concentrated in the center of granular after maturation. Above results demonstrated that aluminum coagulants played different roles in the granulation process. For PAC, the promotion of EPS secretion enhanced the aerobic granulation and then the microorganism aggregated; while a nucleation is formed after aluminum sulfate additive, leading to an increasing of EPS content.

Keywords: aerobic granular sludge; aluminum salt; enhancement; spatial distribution; extracellular polymeric substances(EPS)

好氧颗粒污泥是在好氧废水处理系统中培养出来的颗粒状微生物自固定形成的特殊活性污泥. 与传统活性污泥相比, 颗粒污泥结构更为密实紧凑、沉降性更好、生物量较高且耐冲击负荷能力更强^[1], 近年来受到广泛关注. 然而, 较长的培养周期在一定

程度上限制了好氧颗粒污泥技术的发展与应用^[2].

研究者发现了一些可以加速污泥颗粒化进程的方法. 在 SBAR (sequencing batch airlift reactor) 中投加 10 mL/L 的絮凝细菌, 可以将颗粒污泥的形成时间由 42 d 缩短至 35 d^[3]. 通过人工添加颗粒活性炭作为载体, 可以促使细菌更容易地吸附在其表面形成核心, 从而减少颗粒化时间^[4]. 另一方面, 研究者发现, Ca²⁺、Mg²⁺ 等金属离子的投加对微生物凝聚体的自固定有积极的作用, 可以有效地加速好氧颗粒污泥的颗粒化^[5]. 同样, Al³⁺ 对好氧污泥颗粒化的进

收稿日期: 2016-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(51178377)

作者简介: 李洋媚(1992—), 女, 硕士研究生;

刘永军(1969—), 男, 教授, 博士生导师

通信作者: 刘永军, liuyongjun@xauat.edu.cn

程也有直接影响。Shi 等^[6]在好氧颗粒污泥的培养过程中投加 Al^{3+} , 使污泥完全颗粒化时间缩短了 33 d。作为常用的铝盐混凝剂, 聚合氯化铝 (poly aluminum chloride, PAC) 和硫酸铝已被广泛地用于水处理领域^[7]。它们在一般条件下可以促进水中微小悬浮物质和胶体物质脱稳、聚集、成长, 所以, 将 PAC 和硫酸铝用于加速初期好氧污泥的颗粒化是可行途径^[8]。但是不同混凝剂在强化造粒过程中所起到的作用是否存在差异仍有待进一步研究与验证。本研究通过在好氧颗粒污泥培养初期投加 PAC 和硫酸铝, 考察不同铝盐强化造粒效能, 并分阶段检测铝元素在颗粒内部的质量分数及分布, 分析成熟颗粒中 EPS 的组分和分布, 以探究不同铝盐混凝剂在颗粒污泥形成过程中的作用。

1 实 验

1.1 实验废水和接种污泥

实验原始污泥来自西安市第五污水处理厂 (A^2/O 工艺) 好氧池的内回流污泥, MLVSS (mixed liquor volatile suspended solids) 为 5.9 g/L, 污泥容积指数为 110 mL/g。

实验用水为人工模拟废水, 采用混合碳源^[9], 其主要成分为: CH_3CH_2OH 298 mg/L, CH_3COONa 390 mg/L, NH_4Cl 167 mg/L, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 25 mg/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 20 mg/L, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 30 mg/L, $KH_2PO_4 \cdot 3H_2O$ 37.5 mg/L, H_3BO_3 0.15 $\mu g/L$, $Na_2Mo_7O_{24} \cdot 2H_2O$ 0.06 $\mu g/L$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.03 $\mu g/L$, $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.12 $\mu g/L$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.12 $\mu g/L$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.15 $\mu g/L$, KI 0.03 $\mu g/L$ 。

在反应器运行的 10~16 d, 每天的前两个周期 (每个运行周期 288 min) 分别向两个反应器一次性投加 PAC 和硫酸铝, PAC 投加量为 75 mL (质量浓度 10.00 g/L), 加药后反应器中 PAC 的质量浓度为 0.312 5 g/L。硫酸铝投加量为 75 mL (质量浓度 19.65 g/L), 加药后反应器中硫酸铝的质量浓度为 0.614 0 g/L。两个反应器内有效铝的当量相同。手动曝气使污泥与铝盐混合均匀, 用 $NaHCO_3$ 溶液将反应器中的 pH 调至 7.0~7.5。

1.2 实验装置及运行条件

实验装置为 3 个双层有机玻璃制成的圆柱形 SBR (sequencing batch reactor), 分别为 R1 (对照组, 不加混凝剂)、R2 (投加 PAC) 和 R3 (投加硫酸铝), 其结构相同。高径比 (H/D) 为 30, 其中, 高度为 1.5 m, 直径为 0.05 m, 有效体积为 2.4 L, 排水比为 50%, 曝气量为 2 L/min。运行周期为 288 min, 其中进水、曝气、排水、沉淀、闲置时间分别为 3, 252, 3, 15 和 15 min。在实验运行的 1~10 d, 将沉淀时间由

15 min 逐渐调整至 5 min。

1.3 分析方法

1.3.1 颗粒污泥的特性

好氧颗粒污泥的 MLVSS 和 SVI 均按标准方法测定^[10]; 污泥的微观形态采用 BX51 奥林巴斯显微镜进行观察; 粒径分布采用 LS230 激光粒径分布仪。

1.3.2 EPS 分析

TOC 表征污泥中 EPS 的总量, 采用岛津 TOC-V 分析仪进行测定。EPS 的提取采用超声 + 加热法^[11-12]; 采用 F-7000 荧光分光光度计对 EPS 进行分析; 采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR IS50) 测定样品, 提取的 EPS 样品于冷冻干燥机处理后, 置于样品台进行测定。

1.3.3 铝元素分析

取 50 mL 污泥混合液经真空泵抽滤后, 在 105 $^{\circ}C$ 烘箱内烘 5 h。烘干后研碎成均匀粉末, 在 X 荧光光谱 (SPECTRO MIDEX) 下测量铝元素的质量分数。好氧颗粒污泥剖面中铝的分布测定采用扫描电镜 (QUINTA-600F) 和能量弥散 X 射线光谱仪 (Inca-IE350) 联用的方法。

2 结果与讨论

2.1 铝盐强化造粒条件下好氧颗粒污泥的污泥特性

反应器运行的第 1 天, 污泥均为结构松散的絮体, 颜色呈深棕色, 其中有大量的丝状菌。在运行的第 10 天分别向 R2、R3 投加 PAC 和硫酸铝进行强化造粒, R1 作为对照组 (不加混凝剂)。在此过程中反应器内污泥形态发生明显变化, 颜色逐渐由深褐色变为浅黄色。污泥外观形态的变化如图 1 所示。强化造粒一周后, R1 的结构比较松散, 颗粒透光性好, 周围有少许丝状菌。而投加 PAC 和硫酸铝的污泥均比较密实, 透光性较差, 且颗粒污泥周围基本没有丝状菌, 说明铝盐的添加会抑制丝状菌的生长。对比 32 天的颗粒污泥, 此时投加混凝剂的污泥已经基本成熟, 且粒径大于对照组。此时 R1、R2、R3 的 MLVSS 分别为 5.2、6.2、7.8 g/L, SVI 分别为 60、45、32 mL/g。说明混凝剂的投加使微生物聚集, 促使污泥具有良好的沉淀性能。

2.2 颗粒成长过程中 EPS 的质量分数变化及分布规律

2.2.1 铝盐强化条件下 EPS 总量的变化

胞外聚合物 (extracellular polymeric substances, EPS) 是附着于细胞表面的复杂高分子不溶性有机物的总称, 这些有机物可以促进细胞间的凝聚和结构的稳定, 对好氧污泥颗粒化起到重要作用。根据 EPS 存在形式, 可以分为溶解性 EPS (soluble EPS,

S-EPS)和结合型 EPS(bound EPS),结合型 EPS 又可分为紧密黏附 EPS(tightly bound EPS,TB-EPS)和松散附着的 EPS(loosely bound EPS, LB-EPS).表 1 为颗粒污泥生长过程中 EPS 总量的变化.

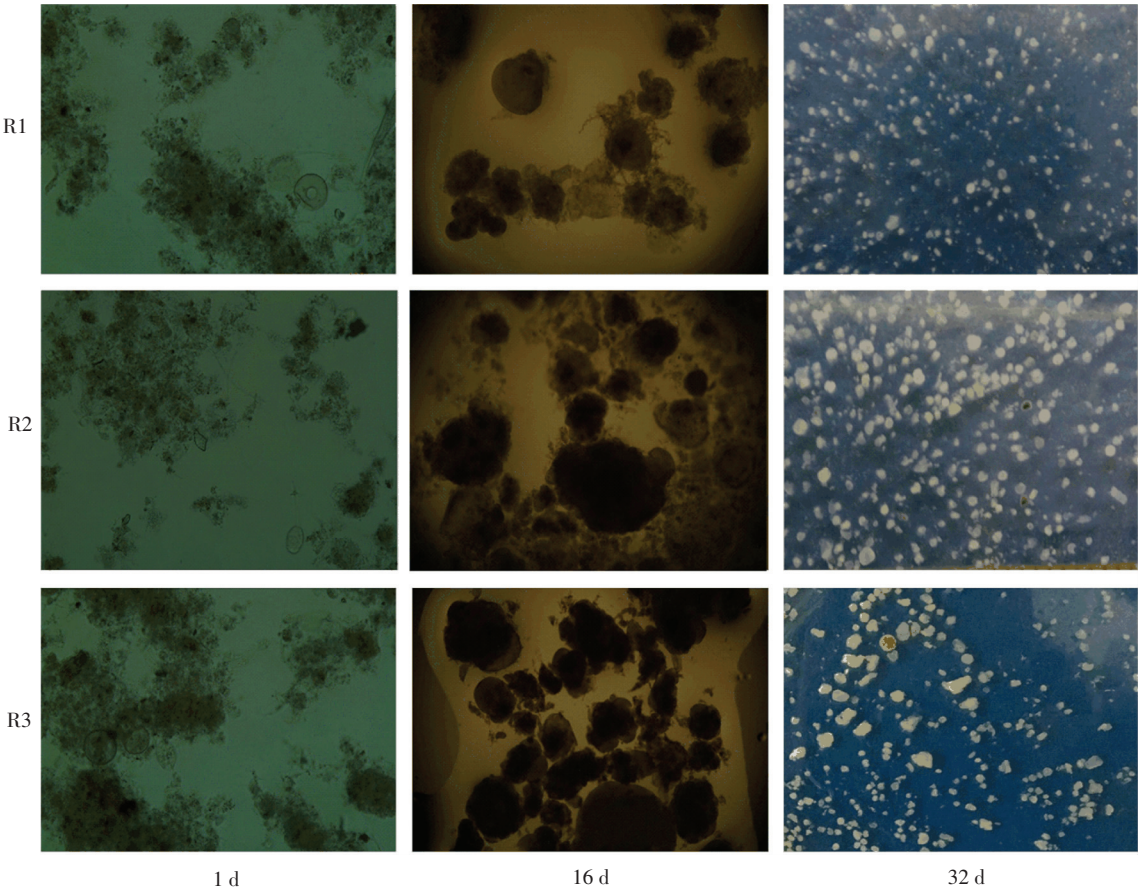


图 1 颗粒污泥形成过程的形态变化

Fig.1 Morphological changes in the formation of granular sludge

表 1 不同培养阶段颗粒污泥 EPS 的总量变化						
Tab.1 Changes of EPS content in granular sludge at the different stages						
培养阶段	LB-EPS			TB-EPS		
	R1	R2	R3	R1	R2	R3
颗粒形成初期(0~7 d)	47.1	44.1	50.0	77.4	88.2	81.7
颗粒成长期(8~25 d)	75.4	92.4	124.5	86.2	108.7	93.8
颗粒成熟期(26~47 d)	66.8	69.3	89.7	74.5	70.3	89.0

由于 S-EPS 总量的变化幅度不大,只分析结合型 EPS.不难发现,在污泥的成长过程中 LB-EPS 和 TB-EPS 的质量分数都呈增加趋势,其中 LB-EPS 的增幅较大.这是因为 TB-EPS 与细胞表面结合较紧,而 LB-EPS 位于 EPS 的外围,比较松散,更容易向周围扩散^[13].此外,PAC 和硫酸铝的投加对此有促进作用.这是由于投加铝盐后,微生物为保护自身细胞免受阳离子渗透压的影响而分泌 EPS^[14].随着污泥的颗粒化,成熟颗粒中 LB-EPS 和 TB-EPS 质量分数均有所降低.R1、R2 和 R3 颗粒中单位

MLVSS LB-EPS 质量分数降至 66.8、69.3 和 89.7 mg/g,分别是颗粒形成初期污泥中 LB-EPS 质量分数的 1.4、1.6 和 1.8 倍.而成熟污泥中 TB-EPS 质量分数和颗粒形成初期污泥中质量分数相差不多.有研究者指出 LB-EPS 对污泥聚集产生积极影响^[15],而混凝剂的投加使成熟颗粒污泥的 LB-EPS 质量分数增幅较大,进而加速了颗粒污泥的形成.

2.2.2 三维荧光图谱分析 EPS 的分布规律

FRI(荧光区域积分法)方法把激发、发射波长所形成的荧光区域分为 5 个区域,A: E_x 为 220~250 nm, E_m 为 280~330 nm;B: E_x 为 220~250 nm, E_m 为 330~380 nm;C: E_x 为 220~250 nm, E_m 为 380~500 nm;D: E_x 为 250~280 nm, E_m 为 280~380 nm;E: E_x 为 280~400 nm, E_m 为 380~500 nm.其中 A、B 类分别为芳香类蛋白质 I、II,C 为富里酸类物质,D 为溶解性微生物代谢产物,E 为腐殖酸类物质^[16-17].成熟颗粒污泥的三维荧光光谱可以作为半定量手段进行相对分析.图 2 显示,R2 和 R3 污泥中 S-EPS 的峰 E 消失,说明混凝剂的投加导致污泥 S-EPS 中峰 E 的荧光强度明显降低.对比 R1、R2 和 R3 污泥中

LB-EPS和TB-EPS,发现峰B、D均被检测到,且只有这两类峰的存在.说明虽然LB-EPS和TB-EPS是分别位于污泥外层和内层的胞外聚合物,但其组分和物质结构基本相同,同时也说明混凝剂的投加未改变结合型EPS的基本组分.从表2可以看出,与R1污泥中LB-EPS和TB-EPS荧光峰位相比,R2污泥的LB-EPS中荧光峰B沿 E_M 方向发生2 nm的红移,这种变化与荧光基团中羰基、羧基、羟基和胺基的增加

有关^[18],R3污泥中LB-EPS的荧光峰B沿 E_M 方向发生2 nm的蓝移,TB-EPS中荧光峰B沿 E_X 和 E_M 方向分别发生5和6 nm蓝移.这种蓝移猜测是R3污泥内部存在硫酸铝的水解产物,吸附了部分芳香环等物质^[19],导致芳香环或共轭集团数量减少^[20].三维图谱中荧光峰位置发生了转移,说明PAC和硫酸铝的投加使好氧颗粒污泥EPS的化学结构改变,且对其结构的影响不同.

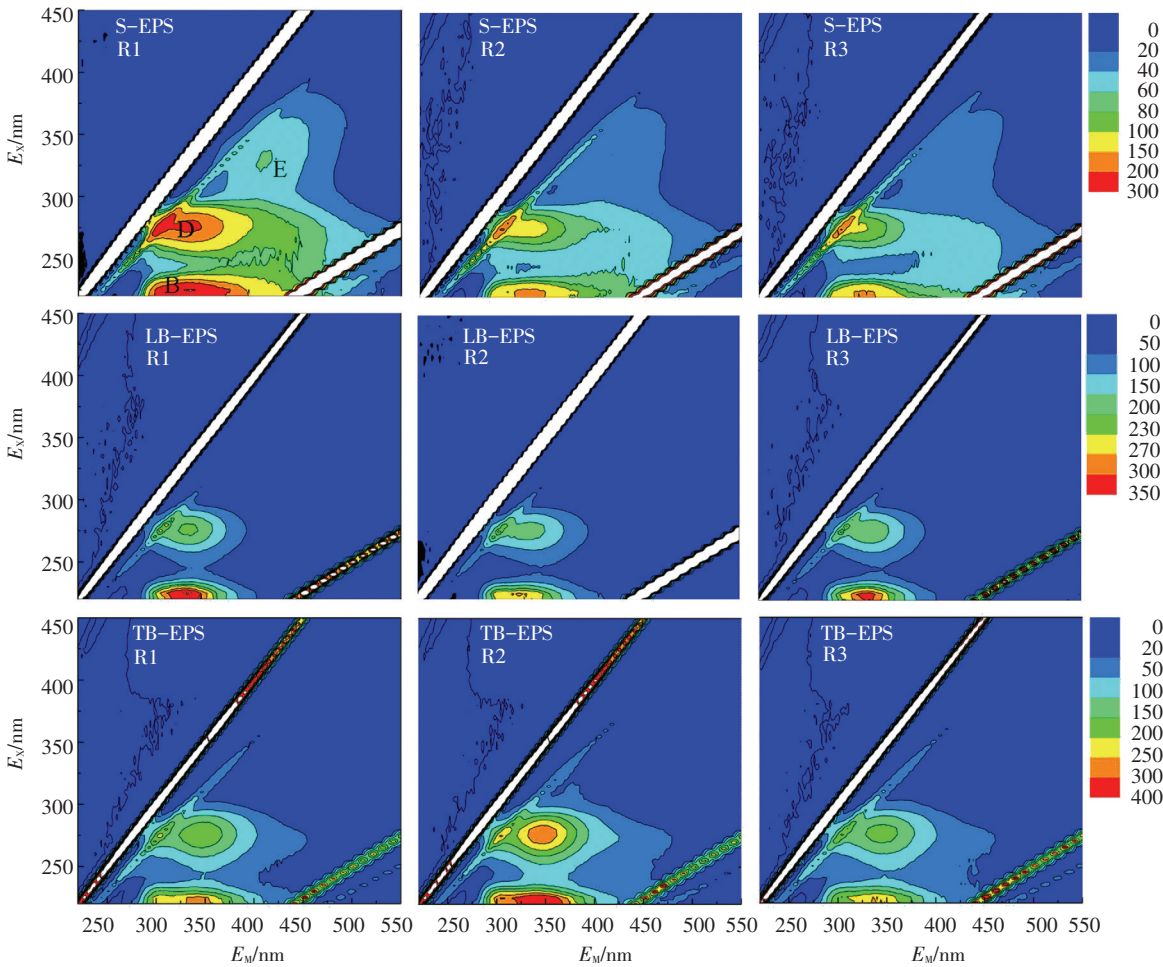


图 2 成熟颗粒污泥中 EPS 三维荧光图

Fig.2 3D-EEM spectra of EPS from granular sludge

表 2 成熟颗粒污泥三维荧光光谱分析结果
Tab.2 Fluorescence spectra parameters of EPS from granular sludge

EPS 形态		峰 B		峰 D		峰 E	
		E_X/E_M	强度	E_X/E_M	强度	E_X/E_M	强度
S-EPS	R1	225/334	302.9	275/304	293.7	330/410	61.39
	R2	225/334	176.5	275/304	218.2	—	—
	R3	225/334	161.9	275/304	208.3	—	—
LB-EPS	R1	225/332	357.1	275/304	249.8	—	—
	R2	225/334	280.8	275/304	243.8	—	—
	R3	225/330	320.2	275/304	243.5	—	—
TB-EPS	R1	225/344	266.0	275/344	194.5	—	—
	R2	225/344	389.3	275/344	288.6	—	—
	R3	220/338	259.9	275/344	175.1	—	—

2.2.3 傅里叶红外图谱分析 EPS 的分布规律

为进一步分析 R1、R2、R3 中好氧颗粒污泥 EPS 各组分的官能团,采用傅里叶红外光谱图(FTIR)分析各形态 EPS,以期明确混凝剂的投加对官能团的影响.

测试结果如图 3 所示.通过对不同波段各形态 EPS 成分的 FTIR 图谱分析认为吸收波段 1 000 ~ 1 200 cm^{-1} 是 C—O 与 O—H 的伸缩振动^[21],指向的是糖类最常见的功能基团,糖类物质对好氧颗粒污泥的形成及稳定起一定作用^[22].波段为 1 200 ~ 1 350 cm^{-1} 所表征的是蛋白质二级结构 Amide III^[23].图 3 中 R1、R2 和 R3 中颗粒污泥的 LB-EPS、

TB-EPS官能团均大致相同,成熟颗粒污泥中LB-EPS在 1 005、1 090 cm^{-1} 以及 1 270 cm^{-1} 处均有吸收峰的存在,且 TB-EPS 在吸收波段 1 090 和 1 280 cm^{-1} 处有吸收峰.蛋白类和糖类化合物在成熟颗粒污泥的 EPS 中均存在,说明 EPS 中这两类物质对好氧颗粒污泥的形成有一定的促进作用,且混凝剂的投加对 EPS 的官能团无明显影响.

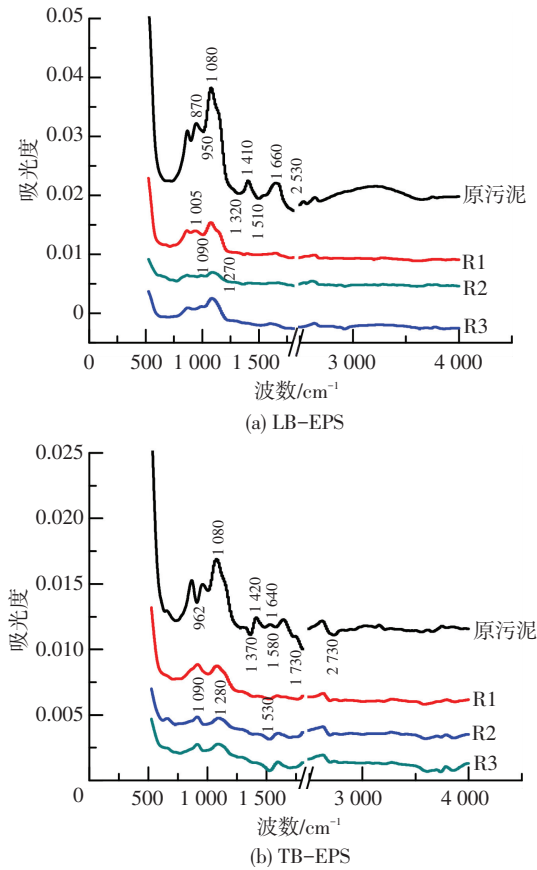


图 3 成熟颗粒污泥中 EPS 红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of EPS from granular sludge

2.3 颗粒污泥中铝元素的质量分数及空间分布

2.3.1 强化造粒条件下铝元素质量分数的变化

用 X 荧光光谱仪测得铝元素的质量(测定范围为元素周期表中 10 号以后的元素,包括铝、钙、磷、硫、铁等),其中,以铝元素在这 5 种元素的质量分数表征其质量分数.反应器运行的第 10~16 天,分别向反应器 R2 和 R3 投加相同铝当量的 PAC 和硫酸铝进行强化造粒.在好氧污泥颗粒化过程中,污泥中铝元素的质量分数如图 4 所示.

在加药阶段,R2 和 R3 污泥内的铝元素质量分数均呈线性增加.停止加药后,R2 和 R3 污泥内的铝元素质量分数均下降.P 和 S 元素的质量分数逐渐回升,这是因为 EPS 中蛋白类物质增多,生物自絮凝在之后的过程中占据主导地位.污泥中 Fe 元素也逐渐增多,这可能是好氧污泥吸收了原水中的 Fe^{2+} ,将一部分 Al 释放出来^[24].而在第 29 天时,R2 污泥中

铝元素的质量分数仅为 0.43%,R3 铝元素的质量分数为 13.29%.停止加药后,R2 的铝质量分数立即下降,这是因为在本次实验条件下,加药结束后部分絮体的结构比较松散,曝气过程中被水流剪切力冲散,成为沉降性较差的悬浮物,在排出期间大量排出,致使铝质量分数大幅下降.而 R3 污泥中铝元素质量分数缓慢下降,猜测是有部分铝元素很好地与污泥结合在一起.且形成的絮体在相同的水力剪切力下较密实、沉降性好,在生物选择过程中排出较少.随着颗粒污泥的成长,铝的质量分数逐渐线性下降.

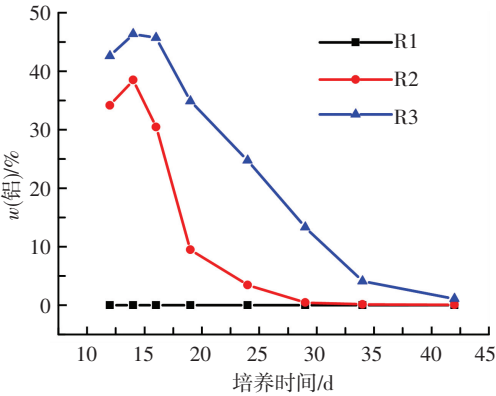


图 4 好氧污泥颗粒化过程中铝元素的质量分数

Fig.4 Changes of aluminum content during aerobic sludge granulation

2.3.2 强化造粒条件下铝元素的空间分布

通过扫描电镜图可以发现,投加混凝剂的污泥剖面凹凸不平.对比 16 d 污泥的扫描电镜图,投加 PAC 的(R2)污泥只有外围有白色沉积物,投加硫酸铝(R3)的污泥整个颗粒几乎布满了结构紧凑的白色沉积物.而 32 d 电镜图,R2 中颗粒污泥的剖面比较平滑,R3 中颗粒的中心有部分白色沉积物.这些白色的物质经能谱分析发现其中含有大量的铝元素(图中红色部分).

图 5 表明,R2 的污泥在投加 PAC 期间(16 d),颗粒污泥的内部铝分布较少,外围有部分铝.这是因为 PAC 聚集结合的絮体比较松散,在排水期间排出,导致铝元素质量分数的大量降低.且污泥聚集体手工切片容易破碎,选择完整切片的污泥可能是已经在加药前初步形成的小颗粒.由于 PAC 水解产生的高价聚合物直接扩散迁移到固液界面,在小颗粒表面发生络合沉淀反应,形成表面覆盖层^[25],所以铝元素大多只分布在颗粒外围.而硫酸铝水解后转化为单体和低聚物与污泥结合,污泥小絮体聚集形成较小的密实颗粒,因此,颗粒的整个剖面都有铝元素.随着污泥的颗粒化,R2 的成熟颗粒(32 d)中铝元素的分布和未加混凝剂的污泥(R1)铝的分布基本相同,红色部分基本低于检测下限.结合 EPS 质量

分数的变化说明本次实验条件下, PAC 的投加可能主要是促进微生物大量分泌 EPS, 通过 EPS 和微生物之间的桥连作用, 从而促进了污泥的颗粒化^[26]. 而 R3 中成熟颗粒污泥的铝元素主要分布在中心, 猜测此微晶核是由铝盐沉淀构成. 两种铝盐的作用机理可能并不相同. 有学者指出 Ca^{2+} 的加入可作为诱导核加速微生物凝聚, 同时在颗粒表面形成胞外多聚

物, 通过架桥作用促进细菌凝聚形成颗粒, 并且颗粒内部的钙盐沉淀为 CaCO_3 ^[27]. 投加硫酸铝也具有相似的功能, 在强化造粒过程中, 由于絮凝作用使污泥内部形成了一个富含铝元素的核心, 且强化污泥中微生物产生了大量的 EPS, 促进快速形成好氧颗粒污泥. 但是 R3 的颗粒污泥中铝盐沉淀的组成部分还有待研究.

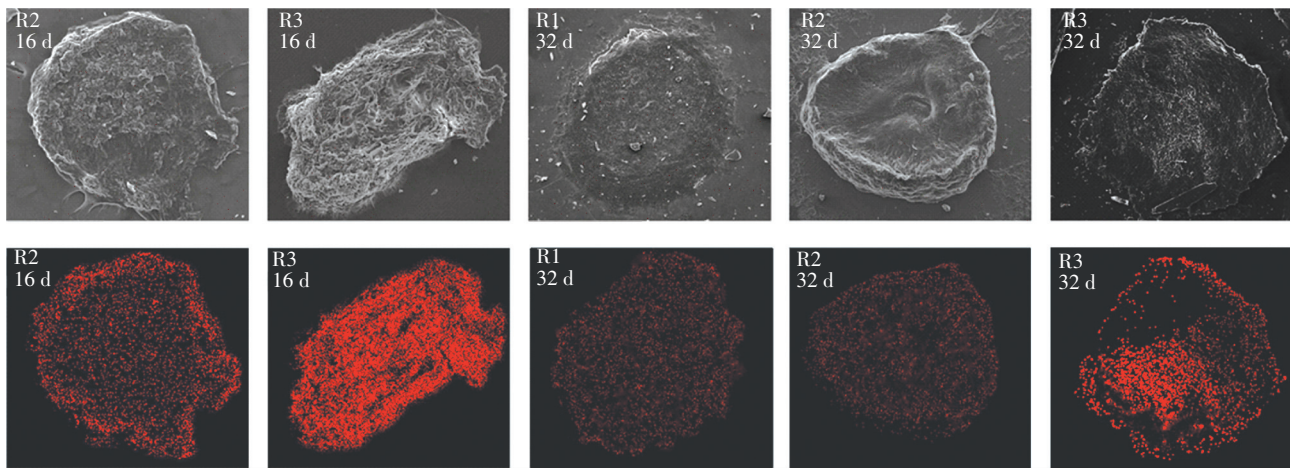


图 5 各时期颗粒污泥剖面铝元素的空间分布

Fig.5 The different spatial distribution of aluminum during the stages of sludge

3 结 论

1) 投加 PAC 和硫酸铝均加速了好氧污泥颗粒化进程, 且投加硫酸铝的效果优于 PAC.

2) 混凝剂的投加促进了成熟期 LB-EPS 总量的增长, 并使污泥中 EPS 的化学结构发生变化.

3) 在 16~29 d 的阶段内, 投加 PAC 的污泥中铝元素的质量分数由 30.46% 降至 0.43%. 而在同时期, 投加硫酸铝的污泥中铝元素的质量分数由 45.69% 降至 13.29%. 反应器运行至第 42 天时, 投加硫酸铝的污泥中铝元素质量分数为 1.09%, 明显高于经 PAC 强化的污泥 (0.02%).

4) 不同铝盐在颗粒污泥形成过程中的作用机理可能有所差别. 其中, PAC 的投加主要是促进 EPS 分泌, 使微生物聚集. 硫酸铝的投加使生物聚集体内部形成了一个富含铝元素的核心, 并促使 EPS 质量分数增多, 从而快速形成好氧颗粒污泥.

参考文献

[1] LIU Xianwei, SHENG Guoping, YU Hanqing, et al. Physicochemical characteristics of microbial granules [J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27 (6): 1061-1070.

[2] PIJUAN M, WERNER U, YUAN Zhiguo. Reducing the startup time of aerobic granular sludge reactors through seeding floccular sludge with crushed aerobic granules [J]. *Water Research*, 2011, 45: 5075-5083.

[3] 宋志伟, 童龙燕, 潘月军, 等. 絮凝细菌投加量对好氧颗粒污泥性能影响的研究 [J]. *环境科学*, 2010, 31 (5): 1263-1268.

SONG Zhiwei, TONG Longyan, PAN Yuejun, et al. Influence of flocculant bacterium on characteristics of aerobic granular sludge [J]. *Environmental Science*, 2010, 31 (5): 1263-1268.

[4] ZHOU Jiaheng, ZHAO Hang, HUA Miao, et al. Granular activated carbon as nucleating agent for aerobic sludge granulation; Effect of GAC size on velocity field differences (GAC versus flocs) and aggregation behavior [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 358-363.

[5] CAO Xiaolei, SHENG Yuxing, CAO Hongbin, et al. Comparison of Mg^{2+} and Ca^{2+} enhancing anaerobic granulation in an expanded granular sludge-bed reactor [J]. *Science China Chemistry*, 2014, 57 (11): 1596-1601.

[6] 时文敬, 王硕, 于水利, 等. 铝离子对低温好氧颗粒污泥颗粒化的强化作用 [J]. *同济大学学报 (自然科学版)*, 2012, 40 (11): 253-374.

SHI Wenxin, WANG Shuo, YU Shuili, et al. Enhanced granulation of aerobic granular sludge by Al^{3+} augmentation at low temperature [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2012, 40 (11): 253-374.

[7] LIN Jrlin, HUANG Chipin, CHIN C J M, et al. The origin of $\text{Al}(\text{OH})_3$ -rich and Al_{13} aggregate flocs composition in PACl coagulation [J]. *Water Research*, 2009, 43 (17): 4285-4295.

[8] LIU Zhe, LIU Yongjun, ZHANG Aining, et al. Study on the process of aerobic granule sludge rapid formation by using the poly aluminum chloride (PAC) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 250: 319-325.

[9] JIANG Helong, TAY J H, LIU Yu, et al. Ca^{2+} augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors [J]. *Biotechnology Letter*, 2003, 25: 95-99.

[10] Editorial Board of China Environmental Protection Agency for Monitoring and Analyzing Methods of Water & Waste Water. Monitoring and analyzing methods of water&waste water [M]. 4th ed. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.

[11] LIU Yongjun, LIU Zhe, WANG Fukun, et al. Regulation of aerobic granular sludge reformulation after granular sludge broken: Effect of poly aluminum chloride (PAC) [J]. Bioresource Technology, 2014, 158: 201–208.

[12] 蒋昺欣, 李军, 马挺. 好氧污泥颗粒化中胞外聚合物(EPS) 的动态变化[J]. 环境科学学报, 2014, 34(5): 1192–1198. JIANG Xuxin, LI Jun, MA Ting. Dynamic changes of EPS in aerobic sludge granulation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(5): 1192–1198.

[13] SHENG Guoping, YU Hanqing, LI Xiaoyan. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review [J]. Biotechnology Advance, 2010, 28: 882–894.

[14] MEHRNIA M R, AZAMI H, SARRAFZDEH M H. Fouling mitigation in membrane bioreactors using multivalent cations [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 109: 90–96.

[15] LIU Xiaomeng, SHENG Guoping, LUO Hongwei, et al. Contribution of extracellular polymeric substances (EPS) to the sludge aggregation [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 4355–4360. DOI: 10. 1021/es9016766.

[16] YU Guanghui, WU Minjie, LUO Yihong, et al. Fluorescence excitation emission spectroscopy with regional integration analysis for assessment of compost maturity [J]. Waste Management, 2011, 31: 1729–1736.

[17] CHAI Xiaoli, LIU Guixian, ZHAO Xin, et al. Fluorescence excitation-emission matrix combined with regional integration analysis to characterize the composition and transformation of humic and fulvic from landfill at different stabilization stages [J]. Waste Management, 2012, 32(3): 438–447.

[18] ZHU Liang, QI Hanying, LV Meile, et al. Component analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during aerobic sludge granulation using FTIR and 3D-EEM technologies [J]. Bioresource Technology, 2012, 124: 455–459.

[19] 周玲玲, 张永吉, 孙丽华, 等. 铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除特性研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1187–1191. ZHOU Lingling, ZHANG Yongji, SUN Lihua, et al. Characteristic of Natural organic matter removal by ferric and aluminum coagulation [J]. Environmental Science, 2008, 29(5): 1187–1191.

[20] SWIETLIK J, DABROWSKA A, RACZYK-STANISLAWIAK U. Reactivity of natural organic matter fractions with chlorine dioxide and ozone [J]. Water Research, 2004, 38(3): 547–558.

[21] TU Liang, SONG Yonghui, YU Huibin, et al. Fractionation and characterization of dissolved extracellular and intracellular products derived from floccular sludge and aerobic granules [J]. Bioresource Technology, 2012, 123: 55–61.

[22] ADAV S S, LEE D J, TAY J H. Extracellular polymeric substances and structural stability of aerobic granule [J]. Water Research, 2008, 42 (6/7): 1644–1650.

[23] BADIREDDY A, RCHELLAM S, GASSMAN P L, et al. Role of extracellular polymeric substances in bioflocculation of activated sludge microorganisms under glucose-controlled conditions [J]. Water Research, 2010, 44: 4505 –4516.

[24] GAI Lihong, WANG Shuguang, GONG Wenxin, et al. Influence of pH and ionic strength on Cu (II) biosorption by aerobic granular sludge and biosorption mechanism [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2008, 83: 806–813.

[25] 黄磊, 方红卫, 王靖宇, 等. 天然石英砂的表面络合模型研究[J]. 环境科学学报, 2014, 34: 1141–1149. HUANG Lei, FANG Hongwei, WANG Jingyu, et al. Surface complexation model for quartz sand particles [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34: 1141–1149.

[26] LIU Zhe, LIU Yongjun, KUSCHK P, et al. Poly aluminum chloride (PAC) enhanced formation of aerobic granules: Coupling process between physicochemical-biochemical effects [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 1127–1135.

[27] REN Tingting, LIU Li, SHENG Guoping, et al. Calcium spatial distribution in aerobic granules and its effects on granule structure, strength and bioactivity [J]. Water Research, 2008, 42: 3343–3352.

(编辑 刘 彤)