



微生物絮凝剂促进厌氧污泥颗粒化及其机制的研究

王劲松, 胡勇有*

华南理工大学造纸与环境工程学院, 广州 510640

摘要:以市政污水消化污泥为种泥,一组投加微生物絮凝剂 MBF21,另一组不投加 MBF21 作为对照,研究了微生物絮凝剂 MBF21 在低浓度下 UASB 反应器启动过程中厌氧污泥颗粒化的作用机理。在为期 102 d 的实验中,对厌氧污泥颗粒的形成期、成长期、成熟期进行了系统的考察。至实验结束时,投加微生物絮凝剂组的厌氧颗粒污泥平均直径比对照组大 0.3 mm,产甲烷活性比对照组高 31% 以上。对厌氧颗粒污泥的扫描电镜及荧光显微照片观察中均发现了大量产甲烷菌。对微生物絮凝剂的红外光谱分析及污泥性能的测定结果确定了微生物絮凝剂促进厌氧污泥颗粒化的作用主要是吸附架桥。

关键词:UASB; 厌氧污泥颗粒化; 微生物絮凝剂; 作用机理

文章编号: 0253-2468(2005)03-0361-06 中图分类号: X703 文献标识码: A

Mechanism of anaerobic granulation enhancement with bio-flocculant

WANG Jinsong, HU Yongyou*

School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640

Abstract: Seeded with municipal anaerobic digested sludge, one (R1) was added with a bio-flocculant MBF21, the other (R2) was the control without any flocculant addition during their start-up of UASB treating low concentration wastewater. And the impact and mechanism of bio-flocculant MBF21 on anaerobic granulation were investigated. As the experiments ended, the granular sludge size from R1 was 0.3 mm larger than that from R2; and the special methanogenic activity (SMA) of granular sludge from R1 was 31% higher than that from R2. The properties of the anaerobic sludge during different period in the experiments were measured with SEM and fluorescence microscope photos. The results confirmed that it was the absorptive bridge between bio-flocculant and anaerobic microbes that enhancing the anaerobic granulation.

Keywords: UASB; anaerobic granulation; bio-flocculant; mechanism

厌氧污泥颗粒化过程可分为 3 个阶段: 小颗粒污泥的形成期、颗粒污泥的成长期和颗粒污泥的成熟期; 其中小颗粒污泥的形成是厌氧污泥颗粒化的关键。小颗粒污泥形成需要一个核心, 该核心可以依靠厌氧微生物自身分泌的胞外多聚物(ECP)与厌氧菌相互作用而自发产生。Schmidt 等发现 ECP 通过改变厌氧菌表面的电荷和架桥作用促使厌氧菌聚集从而导致核心的形成^[1]; Chen 等的研究表明, 随着有机负荷的提高 ECP 含量随之增加, 颗粒粒径相应增加^[2]; 厌氧菌分泌的 ECP 通过自身絮凝作用促进了厌氧污泥颗粒化, 而厌氧微生物自身分泌的胞外多聚物因厌氧菌种类的不同而变化, 其含量受到废水水质、种群结构的影响^[3,4]。这些研究结果表明, 可以寻求能替代或者增强 ECP 作用的物质来促进厌氧污泥颗粒化。考虑到有机高分子絮凝剂在废水处理

中的良好絮凝效果, 有研究者将它们应用到促进厌氧污泥颗粒化技术中。El Mamouni 等研究发现, 合成的高分子聚合物和壳聚糖对厌氧污泥颗粒化都有明显的促进作用, 壳聚糖的促进作用更加显著^[5]; Kalogo 等发现在天然高分子絮凝剂 WEMOS 的吸附中和与架桥作用下促进了厌氧微生物的聚集并产生小核^[6]; 吴允等通过投加膨润土和 PAM 取得了类似的实验结果^[7]。

微生物絮凝剂是一类由微生物产生的有絮凝活性的代谢产物, 可以分为胞外多聚物和胞内多聚物 2 种。与合成的有机高分子絮凝剂相比, 微生物絮凝剂具有两个方面显著的优点: 1) 絮凝效率高, 作用条件粗放; 2) 易被微生物降解, 无毒无害, 安全性高, 无二次污染^[8]。本文采用本研究室研制出的一种新型的微生物絮凝剂 MBF21(属于胞外多聚物)^[9,10],

用于 UASB 反应器处理低浓度废水促进厌氧污泥颗粒化。通过 100 余天的实验,结合相关的红外光谱分析和污泥性状分析,系统地研究了厌氧污泥颗粒化的全过程,揭示了微生物絮凝剂促进厌氧污泥颗粒化的作用机制。

1 材料与方法

1.1 实验装置与材料

实验采用 2 套自行设计的 UASB 反应器,反应器的体积为 5.03 L,反应区内径为 7 cm,反应器总高度为 1.15 m。采用电加热方式,控温在(35±1)℃下运行。处理污水为实验室自配,以葡萄糖为碳源,COD 值为 550 mg·L⁻¹左右;耗氧有机物(以 COD 计)与 N P 的质量比为 300:5:1;同时在进水中投加必要的微量元素;进水 pH 调节在 6.5~7.0。接种污泥取自市政污水厌氧消化污泥,接种量为 11g·L⁻¹。一组投加微生物絮凝剂 MBF21(R1),在配水中连续投加,投加量为 5mL·L⁻¹;一组不投加絮凝剂作为对照(R2)。

1.2 测试方法

COD、SVI、SMA、VSS 的测定采用标准方法^[11];扫描电镜观察见文献^[12];用 Nikon Edipse E600 荧光显微镜在激发波长为 420 nm,发射波长为 460 nm 条件下进行荧光显微拍照;Zeta 电位采用 Zeta Potential

Analyzer 测定;红外光谱图由 WQF-410 傅立叶变换红外光谱仪测定;颗粒平均直径测定见文献^[13];湿污泥密度测定见文献^[14]。

2 结果

2.1 微生物絮凝剂投加量的确定

以接种的絮状厌氧污泥配制成 SS 含量为 6 g·L⁻¹的悬浊液进行烧杯搅拌实验,综合出水浊度 SVI、污泥产甲烷活性和污泥中 VSS 含量,确定了微生物絮凝剂的最佳投量为 5 mL·L⁻¹。其中微生物絮凝剂对应的浓度为 6.2 mg·L⁻¹(具体的分析另文报道)。

2.2 UASB 的启动

本研究通过调节水力负荷逐步提升反应器容积负荷,即当耗氧有机物(以 COD 计)去除率稳定在 80% 左右时才调节进水水力负荷。由图 1 可以看出,UASB 经过 102 d 的运行后,R1 的容积负荷由最初的 0.47 kg·m⁻³·d⁻¹ 提升到 5.90 kg·m⁻³·d⁻¹;R1 的水力停留时间由 29.6 h 降至 2.52 h;R2 的负荷由 0.44 kg·m⁻³·d⁻¹ 提升到 3.62 kg·m⁻³·d⁻¹;R2 的水力停留时间由 31.5 h 降至 3.87 h。R1 中耗氧有机物(以 COD 计)去除率比同一时期 R2 中的耗氧有机物(以 COD 计)去除率要高,容积负荷 OLR 也呈现类似规律。

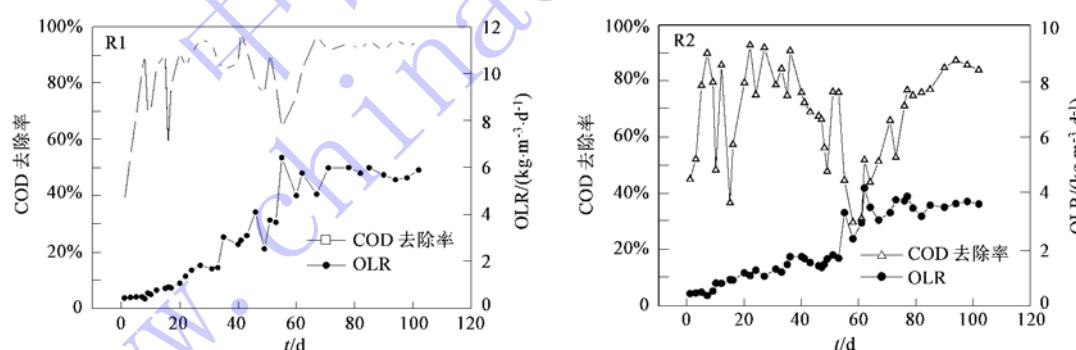


图 1 R1 及 R2 中 COD 去除率及 OLR 随时间变化

Fig. 1 COD removal efficiency and OLR in R1 and R2

2.3 启动过程厌氧污泥性状变化

厌氧污泥的性能可从以下几方面来考察:SVI、MLVSS/MLSS SMA 和颗粒平均直径。图 2、图 3 反映了厌氧污泥 SVI 及 MLVSS/MLSS 随时间的变化;表 1 反映了厌氧污泥的产甲烷活性 Zeta 电位、污泥湿密度以及颗粒污泥直径在不同阶段的变化情况。2 个反应器中的污泥沉降指数 SVI 值有一个先增加后减

少的过程。从图 2 可以看出, R1 中污泥的沉降指数 SVI 值要低于同一时期 R2 中的污泥的沉降指数。污泥中 VSS 含量则呈现逐渐增加的趋势,但 R1 中污泥 VSS 含量均高于同一时期 R2 中污泥 VSS 含量。

与对照组相比,微生物絮凝剂组的厌氧污泥具有更高的生物活性;在实验临近结束时其 SMA 值比对照组的高 30% 以上。相应地,微生物絮凝剂组的

颗粒污泥平均颗粒直径比对照组要大,实验结束时微生物絮凝剂组中颗粒污泥比对照组大0.3 mm。2个反应器中的湿污泥密度以及污泥的Zeta电位相差并不明显。

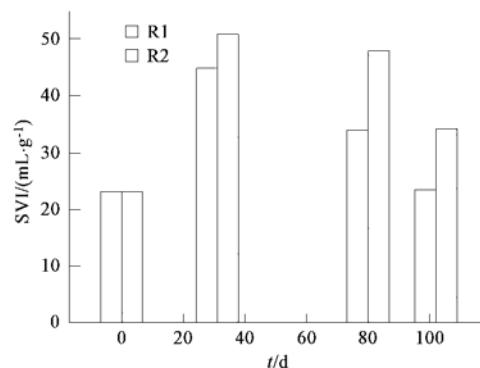


图2 污泥SVI值随时间的变化
Fig. 2 SVI of sludge from two reactors

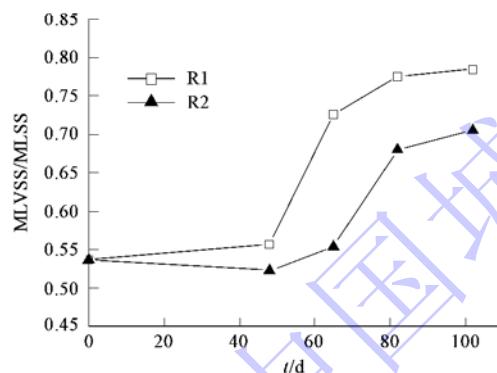


图3 污泥中VSS所占比重随时间的变化
Fig. 3 MLVSS/MLSS of sludge from two reactors

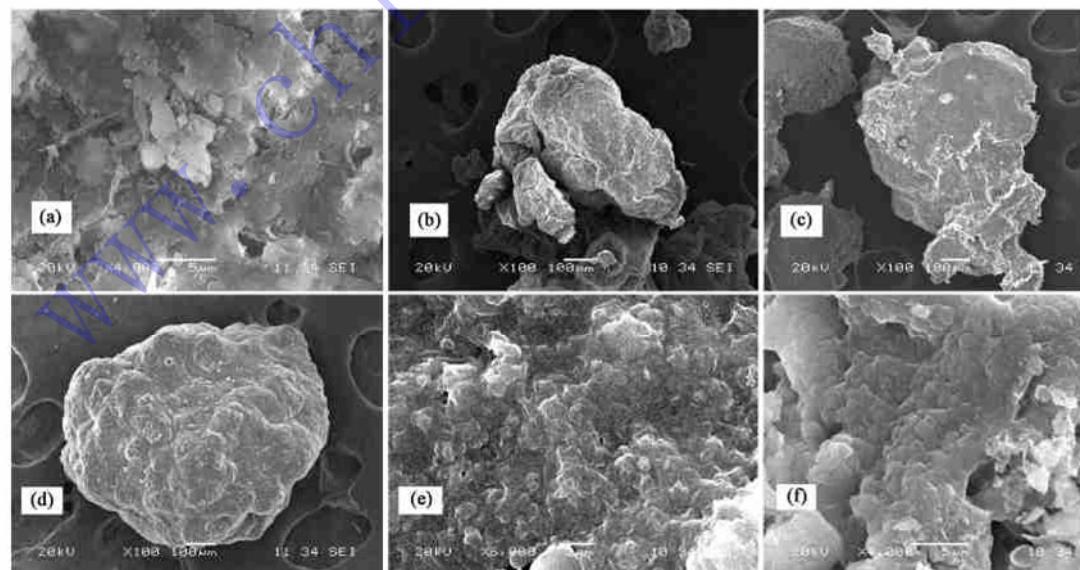


图4 厌氧污泥的扫描电镜照片
Fig. 4 SEM photos of different anaerobic sludge

表1 不同时期厌氧污泥性状变化

Table 1 Comparison of anaerobic sludge's properties during different period

污泥样品编号	Zeta电位/mV	SMA/(kg·kg ⁻¹ ·d ⁻¹)	颗粒平均直径/mm	湿污泥密度/g·cm ⁻³
I a	-23.16±5.56	0.145±0.011	0.18±0.02	1.087±0.009
I b	-24.75±4.78	0.106±0.012	0.15±0.01	1.091±0.012
II a	-16.42±5.21	0.229±0.014	0.58±0.01	1.068±0.011
II b	-25.61±5.14	0.168±0.009	0.24±0.02	1.066±0.008
III a	-16.38±4.05	0.311±0.016	0.89±0.03	1.062±0.007
III b	-24.59±5.48	0.214±0.021	0.57±0.02	1.065±0.008

1) 代码中数字I, II, III代表第I至第III阶段; a代表微生物絮凝剂组, b代表对照组。

2) 表中数据均为UASB反应器的第I至第III阶段平均值。

2.4 微生物相观察

接种的厌氧消化污泥呈灰色絮状(图4a),产甲烷菌含量较低。反应器经过一段时间的运行后,在R1中首先发现小颗粒(图4b),R2中小颗粒的形成比R1晚31d(图4c)。成熟的颗粒污泥多呈椭圆形,颗粒表面比较粗糙,颜色多为黑色,也有部分颗粒为灰色和白色(图4d),电镜扫描中还可发现明显的产气通道。颗粒污泥表面分布各种厌氧菌,主要是杆菌和球菌,很少发现丝状菌(图4e, f),扫描电镜显示R1中颗粒污泥中厌氧菌分布比R2中颗粒污泥更为密集。接种絮状污泥的荧光强度较低(图5a),在实验结束时,R1和R2中的颗粒污泥的荧光强度明显增加(图5b, c),但R1中颗粒污泥荧光强度比R2中颗粒污泥更大。荧光显微照片同样显示了颗粒污泥中产甲烷菌多为杆菌,这与电镜扫描的结果相一致。

图 5 厌氧污泥的荧光显微照片($\times 400$)

((a)接种污泥中产甲烷菌的荧光显微照片; (b)R1 中颗粒污泥产甲烷菌的荧光显微照片;(c)R2 中颗粒污泥产甲烷菌的荧光显微照片)

Fig. 5 Fluorescent photos of different anaerobic sludge

2.5 微生物絮凝剂 MBF21 的红外光谱图

微生物絮凝剂 MBF21 是由一种从活性污泥中筛选出来的霉菌的代谢产物, 经一些化学特征实验证实其为非还原性多糖^[10]. 图 6 是提纯的微生物絮凝剂 MBF21 的红外光谱图.

从该光谱图可以看出: 微生物絮凝剂 MBF21 有糖醛酸的吸收峰(对应的波数为 1632.91 cm^{-1})、 PO_4^{3-} 的吸收峰(对应的波数为 1303.97 cm^{-1}) 和 α -异型糖苷键的吸收峰(对应的波数为 916.17 cm^{-1}), 认为是 α -1,6 键聚合糖, 并且含有羧酸根和磷酸根, 属于弱阴离子型絮凝剂.

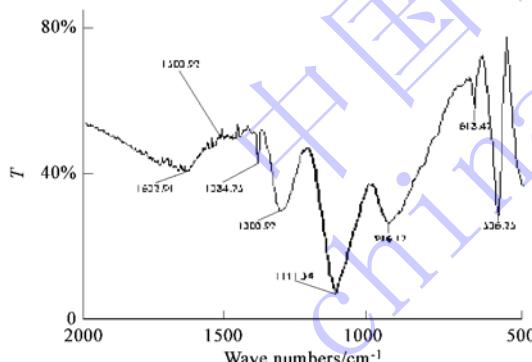


图 6 微生物絮凝剂 MBF21 红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrogram of bio-flocculant MBF21

3 讨论

图 1、图 2 显示在反应器启动初期(启动到 31 d), 耗氧有机物(以 COD 计)去除率较低, 随着厌氧污泥的驯化, 耗氧有机物(以 COD 计)去除率逐渐升高. 在每次提升负荷时, R1 R2 的处理效率均会出现一个波动, 这是由于在负荷突然提升时反应器中厌氧污泥来不及降解的结果. 在颗粒污泥的形成期(32 d 到 82 d), R1 R2 的处理效率高于启动初期的处理

效率, 这说明颗粒污泥的形成有利于有机物的降解. 在颗粒污泥的成长期(83 d 到 102 d), R1 R2 运行逐渐稳定. 此时若继续增加反应器水力负荷, 耗氧有机物(以 COD 计)去除率便会立即下降而且维持在较低的效率水平上, 这是由于过短的水力停留时间已经不足以充分降解有机物所致.

从图 2 可以看出, 在 UASB 的启动初期, SVI 呈现逐渐增加的趋势, 这是因为接种的厌氧污泥中的灰份所占比例较高(达到 45% 以上), 泥污的湿密度较大, 泥污的空隙率较小, 泥污容易沉降; 随着时间的推移, 厌氧微生物得以积累和增殖, 泥污产气使得泥污间空隙增加, 泥污湿密度减少, 因此, 启动初期反应器中应以絮状污泥为主. 在随后的运行时间中, 颗粒污泥开始形成并不断增大, 泥污的 SVI 值不断减少; 但是可以看出 R1 中泥污的 SVI 值下降速度快于 R2 中的泥污, 这是因为 R1 中颗粒化速度更快的缘故.

图 3 反映了 2 个反应器泥污中微生物含量的变化情况. 总的看来, 微生物絮凝剂组中厌氧泥污 VSS 含量大于对照组中厌氧泥污 VSS 含量. 在启动的前 45 d 中, 由于厌氧泥污有一个驯化的过程, 2 个反应器中 VSS 增加都较缓慢; 在后 77 d 中, VSS 增加迅速, 反应器的负荷也相应提升. 到第 102 d, R1 颗粒泥污中 VSS 含量达到 78.4%, 而 R2 中厌氧泥污的 VSS 含量不足 70%. 由此进一步证实, 由于微生物絮凝剂的作用, R1 中积累了更多的厌氧微生物, 导致 VSS 比例升高得更多.

由于湿泥污中所含水分比例很大, 2 个反应器中的湿泥污密度自始至终基本相同, 但都表现为随着反应器运行时间的推移, 湿泥污密度均呈现减少的趋势. 2 个反应器中泥污的 Zeta 电位相差不太明显, 这是因为实验所采用的微生物絮凝剂并不带有强的电荷, 其 Zeta 电位为 -0.65 mV , 是一种弱阴离



子型高分子。2个反应器中的污泥活性随着运行时间的推移逐渐增加,但R1中的污泥活性普遍高于R2中的污泥活性,这是因为R1中颗粒化程度更深的缘故(表1)。

3.2 微生物絮凝剂MBF21促进厌氧污泥颗粒化的机制

综合以上实验结果,微生物絮凝剂促进低浓度污水UASB反应器厌氧污泥颗粒化在颗粒污泥形成速度、颗粒污泥平均直径、产甲烷活性、沉降性能、产甲烷菌分布等方面均表现出明显的促进作用。根据MBF21的化学结构特点以及MBF21是霉菌代谢产生的胞外多聚物的特点^[10,17],结合以前研究者关于ECP在厌氧污泥颗粒化中的作用^[15,16],作者提出如下的促进厌氧污泥颗粒化机制:

1)微生物絮凝剂MBF21中的-COOH、-COO⁻、-OH等基团可与厌氧污泥表面的-H和-OH以氢键结合,-COO⁻离子可与污泥表面的金属阳离子以化学键结合,同时絮凝剂大分子与厌氧菌之间存在着范德华力作用。因此,当微生物絮凝剂MBF21分子和厌氧污泥在相互靠近时,首先是范德华力克服静电斥力,随着距离的缩短,氢键变为主要吸附力,促使絮凝剂分子在厌氧污泥表面产生吸附;同时,微生物絮凝剂MBF21也很有可能和厌氧污泥发生化学吸附。

2)长链的微生物絮凝剂通过自身缠绕形成的空间网络结构为厌氧微生物提供了繁殖场所,厌氧微生物可在其上面不断富集,并形成由发酵性细菌、产酸产氢菌、产甲烷菌组成的微生态集合体。

3)微生物絮凝剂对厌氧微生物细胞的架桥作用促进了厌氧微生物的聚集。

4)在水力负荷的冲击下,沉降性能差的厌氧污泥不断被带出反应器,形成的颗粒污泥部分被冲散,由此产生的颗粒碎屑提供了更多的核心,围绕这些核心可以发展更多的颗粒污泥。

总之,微生物絮凝剂MBF21作为一种胞外多聚物质,其作用机制类似于厌氧菌自身分泌的ECP的作用。如同厌氧菌自身分泌的ECP在厌氧微生物中的联接作用,微生物絮凝剂MBF21对厌氧微生物的吸附架桥作用促进了不同厌氧微生物聚集形成为初级小核。以此小核为中心,厌氧微生物不断增殖,使小核演变成为小颗粒,进而逐渐增大最终实现厌氧污泥颗粒化。正是由于外加的ECP(由微生物絮凝剂提供)与厌氧菌自身分泌的ECP的共同作用,促进

了厌氧污泥的颗粒化。

4 结论

1)在UASB反应器处理低浓度废水的启动运行过程中,投加微生物絮凝剂MBF21会促使其容积负荷更高(比对照组高2.28 kg·m⁻³·d⁻¹)、处理效果更好(耗氧有机物(以COD计)去除率比对照组高5%~10%)。

2)投加微生物絮凝剂MBF21促使厌氧污泥颗粒化速度更快(出现颗粒污泥比对照组早31 d),微生物量积累更多,颗粒污泥粒径更大(比对照组大0.3 mm),颗粒污泥活性更高(比对照组高31%)。

3)微生物絮凝剂MBF21是一种外加的ECP,与厌氧污泥自身分泌的ECP共同作用,通过吸附架桥作用促进了厌氧菌的聚集,加速了厌氧污泥颗粒化进程。

通讯作者简介:胡勇有(1964—),男,博士,教授,博士生导师。华南理工大学环境科学与工程学院副院长。主要研究领域:水污染控制理论与技术,絮凝技术,生物增强技术(生物絮凝,生物吸附,生物载体技术),水体修复,城市污水处理工艺与技术,生物脱氧等。

参考文献(References):

- [1] Schmidt J E, Ahring B K. Extracellular polymers in granular sludge from different upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors[J]. Appl Microbiol Biotech, 1994, 42: 457—462
- [2] Chen J, Lun S Y. Study on mechanism of anaerobic sludge granulation in UASB reactors[J]. Water Sci Tech, 1993, 28: 171—178
- [3] Shen C F, Kosaric N, Blaszczyk R. The effect of selected heavy metals (Ni, Co and Fe) on anaerobic granules and their extracellular polymeric substances (ECP) [J]. Water Res, 1993, 27: 25—33
- [4] Cammarota M C, Sant' Anna Jr G L. Metabolic blocking of exopolysaccharides synthesis: effects on microbial adhesion and biofilm accumulation [J]. Biotech Letters, 1998, 20: 1—4
- [5] El-Mamouni R, Leduc R, Guiot S R. Influence of synthetic and natural polymers on the anaerobic granulation process [J]. Water Sci Tech, 1998, 38: 341—347
- [6] Kalogo Y, Seka A M, Verstraete W. Enhancing the start-up of a UASB reactor treating domestic wastewater by adding a water extract of Moringa oleifera seeds[J]. Appl Microbiol Biotech, 2001, 55: 651—664
- [7] Wu Y, Wang Y H, Wang L S. Granulation in UASB reactor by adding Bentonite and Polyacrylamide [J]. Environment Protection Science, 1997, 23(6): 13—15(in Chinese)
- [8] Chen J, Ren H Q, Du G C, et al. Application and development of en-



- vironmental biotechnology [M]. Beijing, China: Chinese light industry press, 2001: 1—22 (in Chinese)
- [9] Chneg W, Hu Y Y. Research on the characteristics of four bioflocs[lants[J]. Fine Chemicals, 2004, 21(2) : 141 —143 (in Chinese)
- [10] Cheng W, Hu Y Y. Molecular weight and chemical ingredients of four bioflocs[lants[J]. Environmental Chemistry, 2004, 23(2) : 240 —241 (in Chinese)
- [11] He Y L. Anaerobic wastewater treatment [M]. Beijing, China: Chinese light industry press, 1998: 502 —542 (in Chinese)
- [12] Yu H Q, Fang H H P, Tay J H. Enhanced sludge granulation in up-flow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors by aluminum chloride [J]. Chemosphere, 2001, 44: 31 —36
- [13] Harada H, Uemura S, Chen, et al. Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor [J]. Bioresource Tech, 1996, 55: 215 —221
- [14] Zhao Y Z, Zhang H, Tang Y, et al. Studies on the microbiological characters and the mechanism of formation of granular sludges with high activity [J]. Acta Microbiologica Sinica, 1994, 34(1) : 45 —54 (in Chinese)
- [15] Yu L, Xu H L, Fang S F, et al. Mechanisms and models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reacor [J]. Water Res, 2003, 37: 661 —673
- [16] Hulshoff Pol L W, de Castro Lopes S I, Lettinga G, et al. Anaerobic sludge granulation [J]. Water Res, 2004, 38: 1376 —1389
- [17] Cheng W, Huang X W, Hu Y Y. Study on growing factors of four bioflocs[lants producing strains[J]. Journal of South Chian Normal University, 2004(1) : 92 —95

附中文参考文献:

- [7] 吴 允,王育红,王林山.UASB 反应器中加入膨润土和聚丙烯酰胺培养颗粒污泥[J].环境保护科学,1997, 23(6) : 13 —15
- [8] 陈 坚,任洪强,堵国成,等.环境生物技术应用与发展[M].北京:中国轻工业出版社,2001: 1 —22
- [9] 成 文,胡勇有.四种微生物絮凝剂特性的研究[J].精细化工,2004, 21(2) : 141 —143
- [10] 成 文,胡勇有.四种微生物絮凝剂的相对分子量及化学组成[J].环境化学,2004, 23(2) : 240 —241
- [11] 贺延龄.废水的厌氧生物处理(第十版)[M].北京:中国轻工业出版社,1998: 502 —542
- [14] 赵一章,张 辉,唐 一,等.高活性厌氧颗粒污泥微生物特性和形成机理的研究[J].微生物学报,1994, 34(1) : 45 —54
- [17] 成 文,黄晓武,胡勇有.四株微生物絮凝剂产生菌生长条件的研究[J].华南师范大学学报,2004(1) : 92 —95

《环境科学学报》创刊 25 周年纪念光盘出版消息

为庆祝本刊创刊 25 周年,本刊编辑部已与中国学术期刊(光盘版)电子杂志社合作,限量出版《环境科学学报》创刊 25 周年纪念光盘。该光盘将全文收录《环境科学学报》自 1981 年(创刊)至 2004 年共 24 卷所发表的全部论文,具有按“年、期、篇名、关键词、作者、作者单位”进行全文检索的功能。该光盘的出版将为我国环境科学与环境工程领域广大读者随时查阅《环境科学学报》过刊论文带来极大便利。该光盘计划出版 500 套,预计 2005 年 5 月面世,零售价 240 元/套(含邮寄费,本刊作者可享受 8 折优惠,需提供证明文件)。欢迎订购,欢迎垂询。有意订购者请发 E-mail 向本刊编辑部索取《环境科学学报创刊 25 周年纪念光盘定购单》。

联系人:《环境科学学报》编辑部 卜庆杰