

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2016.02.004

淀粉对除磷污泥颗粒化的影响

张杰^{1,2}, 张金库¹, 李冬¹, 吕育锋¹, 范丹¹, 叶丽红¹

(1.水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室(北京工业大学), 100124 北京;
2.城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 150090 哈尔滨)

摘要:为探究淀粉对除磷污泥颗粒化的影响,采用无淀粉添加反应器(1#)和有淀粉添加反应器(2#)进行对比实验.通过电子显微镜、紫外分光光度计、粒径仪研究淀粉对污泥粒径增长、COD及TP去除效果的影响.结果表明,2#仅用24 d就实现颗粒化,比1#节约用时1/4,证实淀粉可加速污泥的颗粒化.其中2#污泥蛋白质质量分数较高,表明淀粉可能会刺激微生物分泌淀粉酶,从而使微生物分泌的EPS中蛋白质质量分数更多,更有利于颗粒的形成.此外,由于2#生物量较高,在好氧段需要更多的氧气,因此,可承受更高的曝气量,从而使颗粒的密实度更高,有利于维持系统稳定运行;TP去除率达95%以上,COD去除率为90%左右,说明30%的进水COD由淀粉提供时不会影响系统的除磷效果,淀粉最终作为有机物被消耗,停止添加淀粉,系统仍能稳定运行.

关键词: 除磷系统;聚磷菌;淀粉;颗粒化;胞外聚合物

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2016)02-0021-06

Influence of starch on the granulation of biological phosphorus removal sludge

ZHANG Jie^{1,2}, ZHANG Jinku¹, LI Dong¹, LÜ Yufeng¹, FAN Dan¹, YE Lihong¹

(1.Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering(Beijing University of Technology), 100124 Beijing, China; 2.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), 150090 Harbin, China)

Abstract: Effect of starch on the granulation of sludge which is rich in PAOs was comparably studied with two reactors: without starch addition(1#), and with starch addition(2#). The granulation of the sludge granulars within the reactors, as well as the removal efficiency of COD, TP was investigated via the using of scanning electron microscopy, ultraviolet spectrophotometer and particle instrument. The granulation was fulfilled in 24 days during the operation of the 2# reactor, and was 25% shorter than that of 1#. A higher content of protein observed from the sludge EPS in the 2# reactor suggested that the existence of starch led to a higher production of amylase, and consequently to a fast granulation. In comparing with 1#, 2# exhibited a higher biomass concentration and need more O₂ in aerobic unit, thus resulted in a denser granule sludge structure, which maintain a stable operation of the reactor. The additive of starch as 30% of the COD in the 2# system showed no negative effect on the bulk removal of phosphorus, with an average TP and COD removal efficiency of 95% and 90% respectively. The efficiency system changed insignificantly even if the starch additive was stopped.

Keywords: EBPR; PAOs; starch; granulation; EPS

除磷颗粒污泥是指聚磷菌占主导并具有良好除磷效果的颗粒污泥^[1-4].彭永臻等^[5]认为除磷过程中需要有交替的厌氧、好氧环境,除磷颗粒污泥的培养与传统的厌氧颗粒污泥或好氧颗粒污泥不尽相同,但除磷污泥的颗粒化也是微生物细胞自凝聚作

用的结果.Wu等^[6-7]采用SBR装置,在交替的厌氧、好氧环境下培养出除磷颗粒污泥,分别用了40和82 d,由阳等^[8]采用先培养好氧颗粒再富集聚磷菌的方法,历经80 d培养出了除磷颗粒污泥.为尽快将除磷颗粒污泥应用于废水处理,需加速除磷污泥的颗粒化.在颗粒污泥形成过程中,微生物之间的黏附、聚集是颗粒形成的基础,若能加快此过程,就有可能加速污泥的颗粒化.Wang等^[9]证实淀粉具有黏性可迅速吸附在絮体表面,在絮体之间起到桥连作用,促进菌胶团的形成.Teh等^[10]利用大米淀粉作为

收稿日期: 2015-06-08.

基金项目: 国家重大科技专项-水专项(2012ZX07202-005).

作者简介: 张杰(1938—),男,博士生导师,中国工程院院士.

李冬(1976—),女,教授,博士生导师.

通信作者: 李冬, lidong2006@bjut.edu.cn.

絮凝剂处理工农业废水,废水中悬浮物的去除率达 86.65%,同时比较了大米淀粉与小麦淀粉、土豆淀粉、玉米淀粉以及明矾絮凝性的差异,得出将 0.38 g/L 的明矾和 0.28 g/L 的大米淀粉混合使用得到的絮凝效果最佳.Pal 等^[11-12]利用改良性淀粉作为助凝剂也获得了良好的絮凝效果.此外,Wang 等^[9]发现淀粉还可以作为碳源,被水解为小分子有机物后可供微生物吸收利用,当淀粉黏附在絮体表面时,可以诱导溶液中游离的微生物向其靠拢,从而得到较大的生物聚集体.由此可见,若向除磷污泥中添加淀粉,淀粉的絮凝性可提升污泥的沉降性能,其黏性可加速微生物的聚集,强化了水力选择压和生物选择压对颗粒化的影响,有可能会加速除磷污泥的颗粒化.在污泥颗粒化过程中还要确保聚磷菌为优势菌种.罗阳等^[13]研究了当淀粉作为唯一碳源时,由于淀粉为结构复杂的有机物,不能被聚磷菌吸收利用,磷的去除率只有 50% 左右.为保证出水水质良好,还需添加易于聚磷菌代谢的短链脂肪酸(乙酸、丙酸等),短链脂肪酸作为主要碳源,淀粉首先起絮凝剂作用,再作为碳源被微生物分解利用.

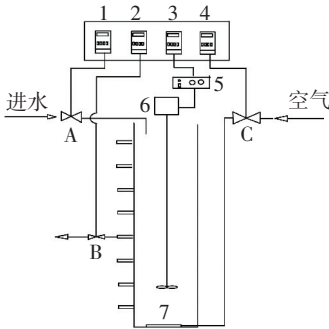
本实验采用两个相同的 SBR 反应器,采用厌氧、好氧交替运行的方式,以淀粉作为唯一变量,采用水力筛选的方法,并在整个实验对比过程中,对其除磷特性、粒径变化、沉降性能进行监测,探讨淀粉在除磷污泥颗粒化过程中的作用.

1 实 验

1.1 实验设备与操作条件

实验采用两个完全相同的 SBR 装置(图 1 所示),材质为有机玻璃,高 55 cm,直径 7 cm,有效

容积 2 L,排水口在反应器中部,使容积交换率为 50%.反应周期为 6 h,其中进水 2 min,厌氧搅拌 120 min,好氧曝气 180 ~ 220 min,沉淀由最初的 40 min 逐渐降到 2 min,其余时间闲置.通过控制沉降时间对接种污泥进行水力筛选,将沉降性差的污泥排出系统,并控制污泥龄为 10 d.实验在室温(20 ℃ 左右)条件下进行,不对温度进行控制;保持进水 pH 在 7.1 ~ 7.5.厌氧段的溶解氧(DO)保持在 0.15 mg/L 以下,考虑到 DO 在颗粒内部的传质速率,在污泥颗粒化过程中,随粒径的增长好氧段曝气量由 0.4 L/min 逐渐升高到 1.2 L/min.



1、2、3、4 分别为进水、排水、搅拌、曝气时序控制器;5、6 为搅拌装置;7 为曝气头;A、B、C 分别为控制进水、排水、曝气电磁阀。

图 1 反应器装置示意

1.2 接种污泥和实验用水

实验接种的污泥为北京市某污水处理厂的普通活性污泥,接种质量浓度为 4 000 mg/L.实验用水采用人工配水(表 1 所示),进水 COD 为 400 mg/L,其中 1#碳源全部采用丙酸钠,2#采用 70% 的丙酸钠和 30% 的淀粉(经小试得出此比例既可提供足够的淀粉,又能得到良好的除磷效果),两个反应器其他指标均相同,同时加入 0.57 mL/L 的营养液(采用 Smolders 等^[14]的配方).

表 1 实验水质情况

反应器	COD/ (mg · L ⁻¹)	ρ(TP)/ (mg · L ⁻¹)	ρ(NH ₄ ⁺ -N)/ (mg · L ⁻¹)	ρ(CaCl ₂)/ (mg · L ⁻¹)	ρ(MgSO ₄)/ (mg · L ⁻¹)	营养液/ (mL · L ⁻¹)
1#	400	8	15	85	170	0.57
2#	400	8	15	85	170	0.57

注:1#COD 由丙酸钠提供,2#COD 由 70% 丙酸钠和 30% 淀粉提供.

1.3 分析方法

DO、pH、温度采用 WTW 便携测定仪测定;COD 采用 COD 快速测定仪测定;总磷(TP)采用钼锑抗分光光度法测定;MLSS 采用重量法测定;胞外聚合物中多糖和蛋白质的测定采用苯酚-硫酸法^[15]和 Bradford 法^[15-16];粒径通过粒度分析仪测定;SVI 的测量采用国标方法^[17].

2 结果与讨论

2.1 颗粒化过程中污泥的沉降特性及生物量变化

两个反应器接种的絮状污泥具有较好的沉降

性,其 SVI 为 120 mL/g,采用不同的进水运行后,两反应器中污泥的沉降性出现了较大差距,如图 2 所示.相比于 1#,2#反应器中污泥的 SVI 在反应初期急剧下降,再缓慢减小,最终维持在 33 mL/g 左右.分析其原因,主要是 2#反应器中添加的淀粉可作为絮凝剂,在絮体与絮体之间起到桥连作用,形成结构更紧凑、体积更大的絮体,大大提高了污泥的沉降性能,从而导致 2#反应器中污泥的 SVI 在反应初期急剧下降,这与 Teh^[10]的结论相符.随着接种的絮状污泥不断颗粒化,污泥在沉降过程中抵抗外界干扰的能力越来越强,淀粉所起到的絮凝效果越来越弱,因此,

在反应中后期污泥的 SVI 变化坡度较缓, 最终两反应器中污泥的沉降性趋于一致。

由图 2 可知, 2# 的污泥质量浓度要高于 1#, 这主要是因为淀粉的添加导致 2# 污泥的沉降性更好, 在相同的水力选择压条件下, 2# 被截留下来的沉降性能良好的污泥更多, 致使 2# 污泥质量浓度偏高; 此外, 根据 Wang 等^[9]的研究结果, 吸附在絮体表面的淀粉作为有机物会诱导溶液中游离的微生物向其靠拢, 也会使其生物量升高。

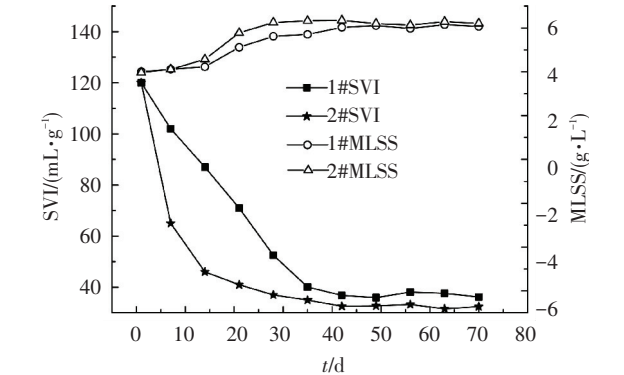


图 2 污泥容积指数及污泥质量浓度变化

2.2 颗粒粒径变化及除磷效果

由图 3 可知, 污泥在接种 1#、2# 反应器后的 8 d 里, 其粒径增长缓慢, 1# 的粒径由开始的 86 μm 下降到 83 μm , 2# 的粒径由开始的 78 μm 增长到 85 μm , 平均增长速率仅为 0.875 $\mu\text{m}/\text{d}$ 。随后粒径开始快速增长, 除磷效果逐渐变好, 1# 经过 30 d 培养, 2# 经 24 d 颗粒平均粒径达 400 μm , 表明污泥的颗粒化完

成^[18]。2# 粒径增长速率明显高于 1#, 第 33 天两者粒径差达到最大值 252 μm , 然后粒径差逐渐变小, 最后趋于一致。

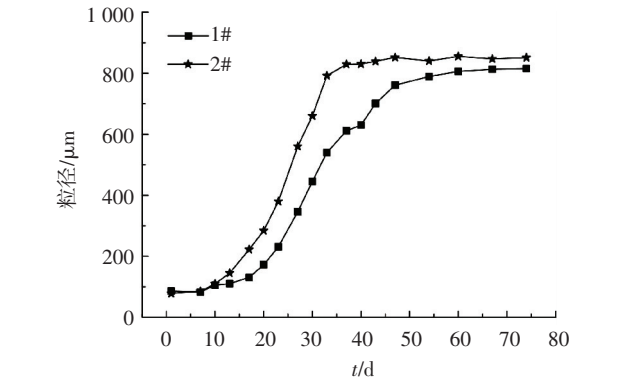


图 3 两反应器粒径变化

分析原因, 认为 1#、2# 都存在一定的适应期, 由于进水水质的差异, 两反应器内聚磷菌对环境的适应能力不尽相同, 导致了前 8 d 两者粒径变化有所差别, 但粒径都没有明显增长。适应期结束以后, 两反应器内粒径开始增长, 且 2# 粒径增长明显比 1# 快, 说明淀粉的投加有助于污泥的颗粒化。综合 SVI 变化分析, 一方面淀粉作为絮凝剂提升絮体的沉降性能, 并在水力剪切力的作用下逐渐颗粒化; 另一方面, 淀粉吸附在颗粒的表面后最终会作为碳源被微生物利用, 从而诱导游离的微生物向颗粒靠拢, 在颗粒内部的微生物不断生长繁殖和外部游离微生物不断加入的共同作用下, 颗粒污泥内的生物量大大提高, 促进颗粒的生长。图 4 为不同时间两反应器内颗粒污泥的对比。

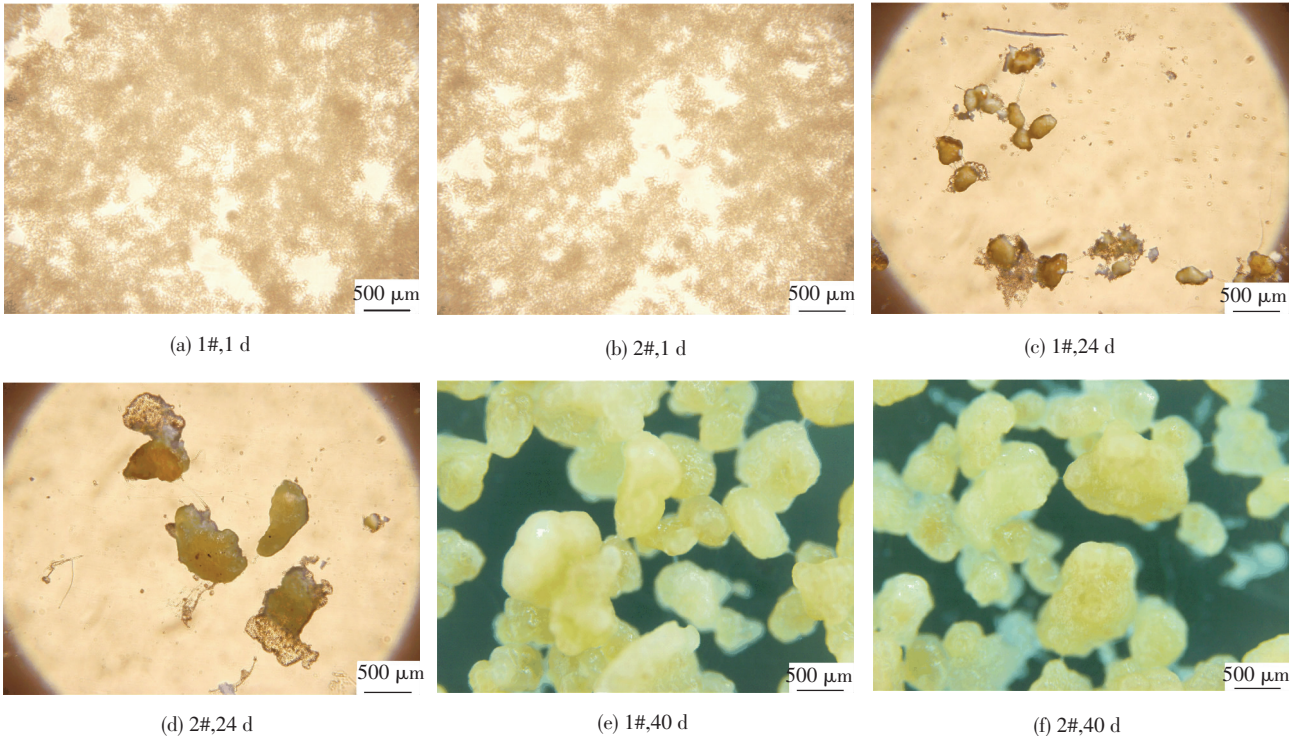


图 4 不同时间两反应器颗粒污泥对比

图 5 为两反应器内 TP 和 COD 的去除效果.可以看出,在适应期,1#、2#在厌氧段只有少量的 COD 被去除,说明聚磷菌所占比例及活性不高,相应的除磷效果不理想,除磷率只有 57.7%左右.渡过适应期后,聚磷菌的活性得到恢复,菌群逐渐增长,在厌氧段去除的 COD 越来越多,出水效果逐渐变好,在第 18 天以后,厌氧段 COD 去除率在 92.3%以上,出水 TP 质量浓度低于 0.5 mg/L,TP 去除率达 95%以上,达到较稳定的去除效果.对比 1#、2#出水 COD,两者都在 40 mg/L 以下且相差不大,表明 2#中添加的淀粉最终作为碳源被微生物分解利用,对比 1#、2#在厌氧段 COD 的变化,1#稍多于 2#,这是由于 1#的碳源全部由利于聚磷菌代谢的丙酸钠提供,而 2#是由 70%的丙酸钠和 30%的淀粉组成,淀粉作为难降解、不能被聚磷菌直接利用的有机物,会抑制聚磷菌的代谢,当淀粉被淀粉酶水解为单糖后,再被微生物吸收,从而导致 1#中 COD 降解快于 2#.由于 2#中淀粉所占比例很小,对聚磷菌的活性影响有限,2#出水 COD、TP 质量浓度略高于 1#,但出水水质良好.待颗粒成熟(粒径不再明显增长,图 3 所示 52 d 以后),逐渐减少 2#淀粉质量分数但进水 COD 仍为 400 mg/L,2#COD、TP 的去除效果依然良好,粒径没有明显波动(图 3、5 所示).综上,淀粉有利于加速除磷污泥的颗粒化,颗粒培养完成后,逐步减少淀粉的投加依然能维持原有除磷系统的稳定运行.

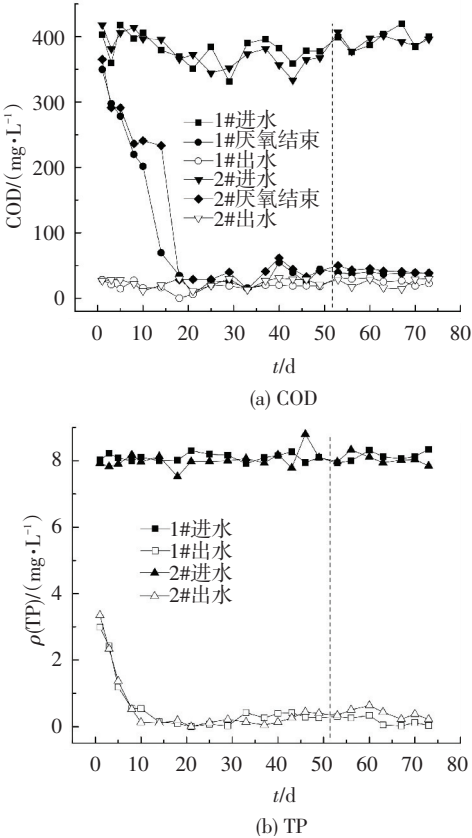


图 5 两反应器内 COD、TP 的变化

2.3 胞外聚合物(EPS)对颗粒化的影响

学术界对于颗粒污泥的形成有诸多假说^[5],其中 EPS 假说得到众多学者的认同,该假说认为 EPS 中多糖(PS)和蛋白质(PN)对颗粒化的影响至关重要.

本实验在周期末取样测量水样中的 EPS 质量分数,由图 6 得知,随着实验进行,1#、2#EPS 总量逐渐升高,其中 PS 质量分数逐渐减少,PN 质量分数相对增多,这与 Liu 等^[19]的观点一致.刘丽等^[20-21]认为,在颗粒形成过程中,PS 起到架桥作用,PN 通过影响污泥的疏水性使污泥更容易聚集,两者对污泥的颗粒化有重要影响.

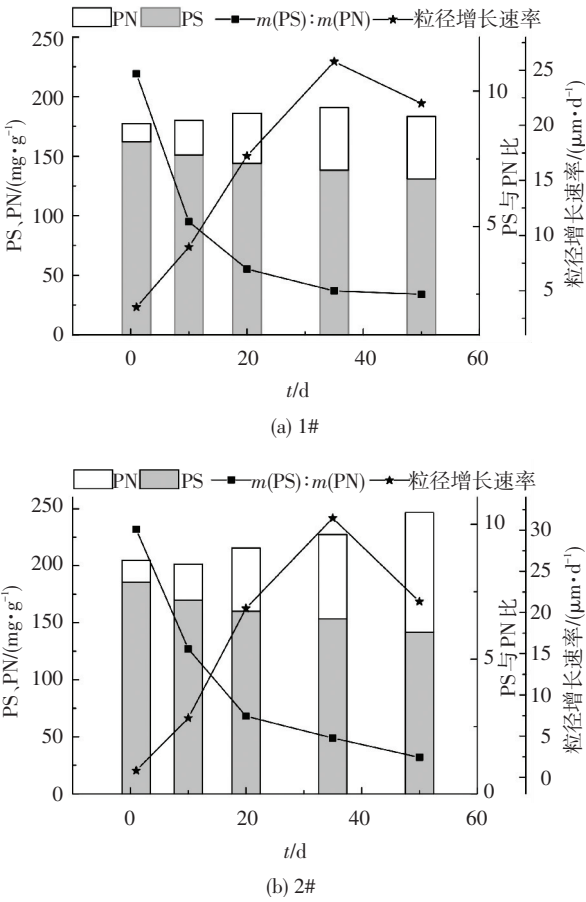


图 6 PS、PN 质量分数与粒径增长速率变化

对比两反应器中 EPS 的质量分数可知(图 6), 2#EPS 质量分数总高于 1#,这是由于 2#中未被完全分解的淀粉使 PS 质量分数较高,淀粉的水解要在淀粉酶的催化下进行,微生物分泌的淀粉酶大都属于胞外酶,在淀粉的刺激下,微生物需分泌足够多的淀粉酶以用来水解淀粉,淀粉酶属于蛋白质,从而使 2#PN 质量分数较高.

由图 6 可知,在第 35 天以后,虽然 2#的 EPS 总量增加,但粒径增长速率不再继续增大,可见颗粒粒径增长速率并不随 EPS 质量分数的升高而无限增大.对粒径增长速率和 PS 与 PN 质量比进行关联性分析(图 7),发现二者之间具有一定的相关性,即粒

径增长速率随 PS 与 PN 质量比的降低而升高,且呈线性相关,其中 1#相关系数高于 2#,主要是因为所测 PS 包含微生物本身分泌的多糖和未被分解的淀粉,2#残留的淀粉对微生物自身分泌的 PS 与 PN 质量比产生干扰,从而导致 PS 与 PN 质量比同粒径增长速率的相关性变差.由于有淀粉的刺激,2#PN 质量分数更高,污泥表面疏水性更强,微生物之间的黏附性更好,同时细菌表面的自由能降低,增强了细胞之间的亲和力^[22],从而促进污泥的颗粒化.经实验检测,在相同的 PS 与 PN 质量比下,2#PS、PN 质量分数均高于 1#,2#粒径增长速率较快,故得到的拟合直线斜率较大(图 7 所示).由此可知,在实验过程中,随着淀粉的添加,不断刺激微生物分泌淀粉酶,导致微生物分泌更多的 PN,从而促进颗粒更快地形成.

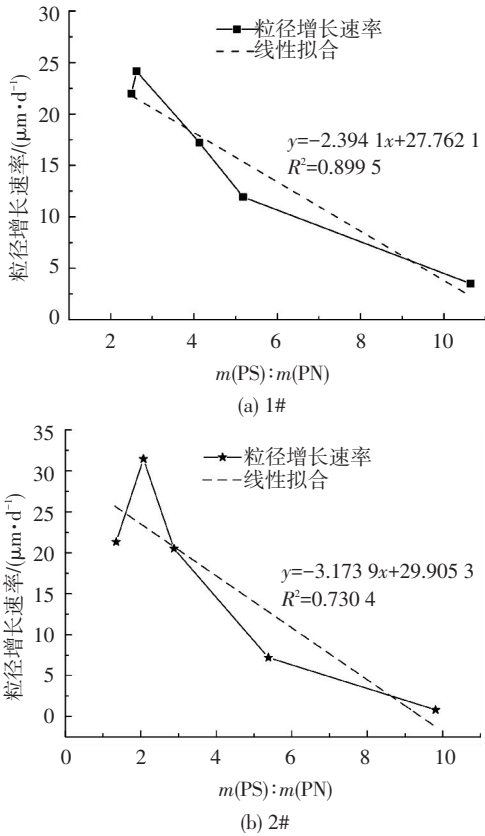


图 7 PS 与 PN 质量比与粒径增长速率关系

2.4 DO 对除磷系统的影响

DO 是影响聚磷菌除磷能力的重要因素,在好氧段聚磷菌以 O_2 为电子受体,将体内储能物质 PHA 氧化,释放的能量用来吸收溶液中的磷酸盐,使污水得到净化.此外,DO 由曝气提供,曝气所产生的水力剪切力对絮体进行挤压、消磨,促进颗粒成型,有助于污泥的颗粒化.采用较高的 DO 可提高颗粒内部氧的传质速率,提高聚磷菌除磷效果,但过高的 DO 会过量消耗聚磷菌体内的 PHA 和糖原,抑制聚磷菌的生长,从而影响系统的除磷效果.图 8 为两反应器在第 31 天一周期内 DO 及 TP 的变化,为准确测定

反应器中的 DO,先将一部分溶液转移到烧杯中,再用 DO 测定仪测量烧杯中的 DO.

由图 8 可知,在厌氧段,2#最大释磷量为 28.33 mg/L ,多于 1#的 20.6 mg/L ,且 2#释磷速率总大于 1#;在好氧段,随着反应的进行,两反应器内 DO 逐渐升高,TP 不断降低,其中 1#DO 升高比 2#快,最终两者 DO 在 5 mg/L 以上.因为进水总 COD 相同,2#30% 的 COD 由淀粉提供,作为难降解的有机物,不利于聚磷菌的代谢,但 2#无论是释磷量还是释磷速率均高于 1#,说明 2#的生物量更高,符合图 2 所示数据;好氧段 2#DO 升高缓慢,是因为 2#厌氧段释放的 TP 多,在好氧段就需要较多的氧气作为电子受体来完成吸磷,从而导致 DO 较低,由此得出 2#可承受更大的曝气量.根据 Morgenroth 等^[23-24]的研究,较大曝气提供的水力剪切力更容易加速污泥的颗粒化,所形成的颗粒密实度更高,从而有利于系统的稳定运行.

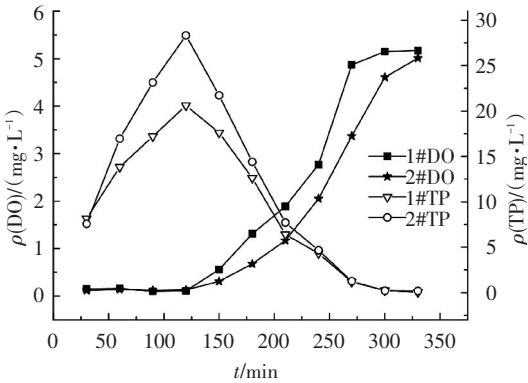


图 8 第 31 天一周期内 DO 和 TP 的变化

3 结 论

- 1) 淀粉可作为絮凝剂加速絮体的聚集,从而形成较大的絮凝体,在水力选择压和生物选择压的共同作用下更容易形成颗粒.
- 2) 采用投加淀粉培养颗粒,在反应初期淀粉起到絮凝剂作用,最终作为碳源被微生物利用,仅用 24 d 时间实现颗粒化,比丙酸钠作为单一碳源培养用时缩短了 1/4;除磷率在 95% 以上,COD 去除率高达 90%,与 1#的 COD、TP 去除能力相似.
- 3) 随着实验进行,淀粉的添加不断刺激微生物分泌淀粉酶,致使 2#PN 质量分数更多,细胞疏水性增强,有利于微生物的聚集,从而促进污泥的颗粒化.
- 4) 有淀粉诱导的颗粒污泥粒径增长速率更快,其生物量更高,可承受更大的曝气,所形成颗粒密实度更高,有利于颗粒的稳定运行.

参考文献

[1] 李锦秀,廖文根. 富营养化综合防治调控指标探讨[J].

- 水资源保护, 2002(2): 4-5.
- [2] 赵丹,任南琪,陈坚,等. 生物除磷技术新工艺及其微生物学原理[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(11): 1460-1462.
- [3] 王强,陈坚,堵国成. 选择压法培育好氧颗粒污泥的实验[J]. 环境科学, 2003, 24(4): 99-104.
- [4] 竺建荣,刘纯新. 好氧颗粒活性污泥的培养及理化特性的研究[J]. 环境科学, 1999, 20(2): 38-41.
- [5] 吴昌永,王然登,彭永臻. 污水处理颗粒污泥技术原理与应用[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2011.
- [6] WU Changyong, PENG Yongzhen, WANG Shuying, et al. Enhanced biological phosphorus removal by granular sludge: from macro-to micro-scale[J]. Water Research, 2010, 44(3): 807-814.
- [7] 刘小英,姜应和,郭超,等. SBR 中除磷颗粒污泥的培养和 A/O 及 A/A/O 颗粒污泥工艺除磷特性研究[J]. 环境科学, 2009, 30(9): 2655-2660.
- [8] 由阳,彭轶,袁志国,等. 富含聚磷菌的好氧颗粒污泥的培养与特性[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2242-2248.
- [9] WANG Binbin, ZHANG Lin, PENG Dangcong, et al. Extended filaments of bulking sludge sink in the floc layer with particulate substrate[J]. Chemosphere, 2013, 93(11): 2725-2731.
- [10] TEH C Y, WU T Y, JUAN J C. Potential use of rice starch in coagulation-flocculation process of agro-industrial wastewater: treatment performance and flocs characterization[J]. Ecological Engineering, 2014, 71: 509-519.
- [11] PAL S, MAL D, SINGU R P. Cationic starch: an effective flocculating agent[J]. Carbohydrate Polymers, 2005, 59(4): 417-423.
- [12] LIU Hongyi, YANG Xiaogang, ZHANG Yong, et al. Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted cellulose from Phyllostachys heterocycla: an efficient and eco-friendly flocculant[J]. Water Research, 2014, 59: 165-171.
- [13] 罗阳,张学洪,张华,等. 不同碳源对 SBR 系统生物强化除磷的影响[J]. 桂林理工大学学报, 2010(4): 595-598.
- [14] SMOLDERS G J F, MEIJ J, LOOSDRECHT M C M, et al. A metabolic model for the biological phosphorus removal process[J]. Water Science and Technology, 1995, 31(2): 79-93.
- [15] ZHANG Bin, SUN Baosheng, JIN Min, et al. Extraction and analysis of extracellular polymeric substances in membrane fouling in submerged MBR [J]. Desalination, 2008, 227(1/2/3): 286-294.
- [16] CEYHAN N, OZDEMIR G. Extracellular polysaccharides produced by cooling water tower biofilm bacteria and their possible degradation [J]. Biofouling, 2008, 24(2): 129-135.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [18] 杨麒. 好氧颗粒污泥快速培养及其去除生物营养物特性的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
- [19] LIU Y, YANG S F, TAY J H. A thermodynamic interpretation of cell hydrophobicity in aerobic granulation [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2004, 3(64): 410-515.
- [20] 刘丽,任婷婷,徐得潜,等. 高强度好氧颗粒污泥的培养及特性研究[J]. 中国环境科学, 2008, 28(4): 360-364.
- [21] 万金宝,朱邦辉. 好氧颗粒污泥中胞外聚合物作用机理的讨论[J]. 江西科学, 2009, 4(28): 360-364.
- [22] LÜ Junping, WANG Yaqin, ZHONG Chen, et al. The effect of quorum sensing and extracellular proteins on the microbial attachment of aerobic granular activated sludge [J]. Bioresource Technology, 2014, 152: 53-58.
- [23] MORGENROTH E, SHERDEN V, LOOSDRECH M. Aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor [J]. Water Research, 1997, 31(12): 3191-3194.
- [24] TAY J H, LIU Q S, LIU Y. The effects of shear force on the formation, structure and metabolism of aerobic granules [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, 59: 332-337.

(编辑 刘 彤)