

废水处理中污泥颗粒化 及生物附着化作用研究

董春娟, 吕炳南

(哈尔滨工业大学 市政与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要:从厌氧反应器启动、驯化、微生物种间协同作用、氢控制方式等几个方面分析了生物膜和污泥颗粒化在提高厌氧污泥活性方面的重要作用;介绍了影响生物膜和颗粒化污泥活性的几个因素,指出有效颗粒污泥和生物膜的形成对促进厌氧生物技术发展、推动厌氧生物技术在废水尤其是难降解废水生物处理方面的应用有重要意义。

关键词:厌氧;生物膜;颗粒污泥;污泥活性

中图分类号:X701

文献标识码:A

文章编号:1672 - 0946(2003)06 - 0674 - 03

Study on effect of attachment and granulation of sludge in anaerobic treatment

DONG Chun-juan, LV Bing-nan

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract:Analyzed the importance of granule and biofilms for increasing anaerobic biomass activity through reactor startup, biomass acclimation, biomass communal synergism, H_2 management options. Introduced several factors affecting granule. And also indicated the signification of efficient granule and biofilms for advancing anaerobic biotechnology development and promoting anaerobic biotechnology application in wastewater treatment, especially in refractory wastewater treatment.

Key words:anaerobic; biofilms; granule; high activity

厌氧污泥高活性主要表现在 2 个方面:(1)对废水中有机物具有良好的吸附凝聚作用;(2)对附着的有机物具有高效的生物转化作用。由于起净化作用的污泥粒子是疏松的絮凝体,表面积很大,有良好的吸附凝聚作用,所以如何使污泥具有高效生物转化能力,是决定厌氧污泥活性的关键。在一定环境条件尤其是营养条件及一定工艺条件下,使厌氧生物固定化,形成颗粒污泥或生物膜,是提高厌氧污泥活性的重要措施。

1 颗粒污泥和生物膜的形成能有效提高厌氧生物活性

1.1 形成颗粒污泥和生物膜有利于启动成功

厌氧处理技术主要优点是细胞合成相当低,污泥量少,厌氧处理产生污泥量是好氧处理 5%~20%。好氧系统氧作电子受体时有更多的自由能被微生物利用,而厌氧处理一般 90%以上 COD 转化为甲烷,甲烷中所含能量不能用于生物合成^[1]。但厌氧处理污泥量少这一主要优点在努力增加反

收稿日期:2003 - 05 - 16.

作者简介:董春娟(1970 -),女,哈尔滨工业大学在读博士,太原大学教师,研究方向:水污染控制。

反应器中污泥总量时,也成为该技术主要缺点.厌氧启动的目的就是培养足够数量的厌氧活性污泥,并将其驯化为具有正常功能的厌氧活性污泥.厌氧启动成功,并运行稳定,需很长时间,为此形成有效的活性污泥是重要的.有效颗粒污泥和生物膜的形成,既保证了反应器高浓度污泥,又保证了稳定高效的有机物转化率.

1.2 形成颗粒污泥和生物膜有利于驯化

厌氧处理技术能降解好氧过程不能降解的许多毒性物质,但必须经过充分驯化.生物体对某些毒性物质表现出惊人的可驯化能力,同样浓度有毒物质对未驯化生物体可能是完全抑制的,而对经过适当驯化的生物体却不会引起活性的下降.经过充分驯化后,某些毒物的 IC_{50} 浓度可能会增加 10 倍^[1].驯化是稳定和有效处理有毒物质废水的关键.但驯化条件必须适当,要驯化成功必须保证有足够生物固体停留时间(SRT),以保证生物体在系统内增殖并占优势地位而且保持足够的生物量.

1.3 形成颗粒污泥和生物膜是种群协同作用的需要

种群协同代谢是指有些污染物不能作为微生物生长的唯一碳源和能源,其降解并不导致微生物的生长和能量的产生,它们只是在微生物利用生长基质时,被微生物产生的酶降解或转化为不完全的氧化产物,这种不完全氧化产物进而可被另一种微生物利用并彻底降解.这种种群协同作用对污染物尤其是难降解或毒性物质的生物降解是非常重要的. Speece^[1]认为密集的厌氧生物体之间存在着这种集群协同作用,从而为厌氧生物体创造出最佳的环境条件.种群协同作用对污染物的降解,尤其是对一些难降解物质的降解是非常重要的.采用生物膜和颗粒污泥的厌氧处理就是利用了这种生物体间的集群协同作用,生物膜和颗粒污泥中厌氧微生物的特殊种群结构减小了代谢物质传递的扩散距离,从而优化了微生物之间的协作.

1.4 颗粒污泥和生物膜是有效的氢控制方式

在标准条件下长链脂肪酸、挥发性脂肪酸、氨基酸和碳氢化合物转化为乙酸和 H_2 的反应在热力学上是不利的,因标准自由能可为正.这样,当 H_2 分压高时,产乙酸和 H_2 的反应将不能进行,只有当 H_2 分压低到 1.01×10^{-2} Pa 或更低时,产乙酸和 H_2 的反应才能进行.这意味着产氢细菌与利用氢的细菌是绝对联系的,只有当利用氢的菌不断消耗 H_2 ,将 H_2 分压降到足够低时,才能保证产乙酸和 H_2 反

应的不断进行^[2].而这只有当产氢细菌和利用氢的细菌相互非常临近时才能有效实现.通常在厌氧颗粒和生物膜中产乙酸菌靠近利用氢的细菌生长,因此氢可以很容易地被消耗掉并使产乙酸过程顺利进行. Kus 和 Weismann 证实在生物膜深处氢浓度可以降到使丙酸盐容易被利用的程度,他们指出在固定床反应器中加入纯氢气并未观察到丙酸盐降解速率的减少,他们报道氢是被生物膜薄层中高浓度利用氢的细菌所消耗,以致生物膜中 H_2 溶解浓度非常低. Schmidt 和 Ahning 发现高温颗粒污泥的解体会使丙酸盐和丁酸盐的降解速率分别下降 35 % 和 25 %. Harper 和 Pohland 认为通过改进气体传递和提供基质与微生物更多的接触机会均能改进氢的生物去除.生物膜或颗粒污泥中甲烷菌转化氢的速率可能很高,在这种密实的生物体中氢浓度可以大大低于液体主流区中氢浓度.

2 影响颗粒污泥和生物膜活性因素

2.1 常量营养

Kinney 等人^[3]报道用以陶瓷球为滤料的生物膜反应器处理甲苯废水时,加入 NH_4Cl ,经过一段时间驯化,能达到高甲苯去除率,然而,第二周去除率很低,添加少量 KNO_3 ,甲苯去除率第一周恢复,第二周又很快降低, Moe 等也观察到类似情况. Morgenroth 等人报道以堆肥为滤料的生物膜反应器处理高浓度的己烷废水,不加入 N 营养时,己烷去除率最高只能达到 80 %,当硝酸盐加入后己烷去除率很快增至 99 % 以上,并且能维持两个月. Palms 报道进料仅为葡萄糖的处理系统中,进水中 TKN/COD 值必须大于细胞合成以及形成氨基酸和多肽所需要的 TKN/COD 值,如果低于这个值,所形成的颗粒污泥会减少. Ahning 等研究发现高温 UASB 反应器启动后 7 个月内没有形成颗粒污泥,然而营养液中逐渐增加 K^+ 、N、P 和 Mg^{2+} 离子浓度之后,有颗粒污泥形成,这表明接种污泥形成颗粒污泥需要一个临界的 K^+ 、N、P 和 Mg^{2+} 离子浓度.

Mg^{2+} 对颗粒污泥的结构和大小的影响很大,当 Mg^{2+} 浓度从 12 mg/L 降至 0 时,颗粒污泥变得疏松,颗粒污泥中优势菌种由甲烷八叠球菌属转化为鬃毛甲烷菌属,当 Mg^{2+} 由 12 mg/L 增至 720 mg/L 时,会引起颗粒污泥的解体 and 单细胞的产生. Kinney^[3]等报道当 Mg^{2+} 质量浓度为 240~720 mg/L 时会改善小试规模高温 UASB 反应器中颗粒污泥的形成,该颗粒污泥主要由甲烷八叠球菌构成,并且

提高了乙酸利用率。

少量 Ca^{2+} 在废水中的存在有利于形成颗粒污泥并提高污泥的沉降性能和增加其机械强度,过高的 Ca^{2+} 导致颗粒污泥中灰分过高,产甲烷活性降低。

2.2 微量营养

Oleszkiewicz 用 3 个 UASB 反应器做处理豌豆废水和冷冻炸薯条废水的对比实验。一个反应器做对照反应器,另一个反应器加入 Ca、P,第三个反应器加入 Fe、Co、Ni。对照反应器和补充了 Ca、P 的反应器的 VSS 由 10 kg/m^3 降至 3 kg/m^3 ,补充了 Fe、Co、Ni 的反应器 VSS 增至 100 kg/m^3 以上,有机负荷率为 $10 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时, COD 的去除率超过 95%。Messa 报道以糖类物质为基础的 UASB 系统运行 70d,加入微量元素的 UASB 系统出水 COD 浓度低于不加入微量元素的 UASB 系统,并且不加入微量元素的 UASB 反应器内颗粒污泥沉降性能不如加入微量元素的 UASB 系统。Speece^[1] 报道补充微量金属离子特别是补充铁、钴、镍和锰离子能促进 UASB 反应器比活性的增加,在处理蔗糖或乙醇的反应器中比活性都能增加至 $2.6 \text{ gCOD}/(\text{gVSS} \cdot \text{d})$ 。Guiot^[4] 发现补充微量金属对利用丙酸盐和 H_2 的微生物活性甚至产酸菌活性均有有利影响。微量元素的补充可以增加所有种群单位质量微生物中活细胞的浓度以及它们的酶活性。

在这里特别要注意生物有效度,螯合和沉淀形式的微量金属是不能满足厌氧微生物需要的,投加未螯合的微量金属的氯化物能得到最大的乙酸利用率,由微生物产生的螯合作用似乎对微量金属的生物有效度起着主要作用。笔者在做厌氧消化过程中对甲烷菌有激活作用的微量元素的筛选和最佳补充量的确定的实验时发现,Fe、Co、Ni、Mn 等微量金属营养元素的化合物只有直接加入反应器才会对甲烷菌产生激活作用^[5]。

2.3 剪切力

高剪切力产生的高紊动会破坏任何一种絮凝体结构,并且需要几周或几个月才能形成这类致密的颗粒污泥。厌氧处理系统污泥产率低,生物体流失是废水厌氧处理所遇到的一个主要问题。Colleran 报道 20 世纪 80 年代建成的工业规模的流化床反应器运行一直没有达到最佳状态,这是由于过高有机负荷把生物体从光滑砂料载体上剥离下来,造成反应器内生物总量一直达不到要求。所以有效厌氧系统更应注意排除高剪力的不利影响。

2.4 滤料

生物固定化的载体有石英砂、煤粒、粒状活性炭、耐火黏土、多孔玻璃珠、离子交换树脂和硅藻土等。Kennedy 和 Droste 发现采用表面粗糙载体的降流式厌氧滤池反应器在启动阶段运行最好,有针刺孔的聚酯表面和耐火黏土碎片上形成生物膜比聚氯乙烯或玻璃表面形成生物膜所需时间短。粒状活性炭外表粗糙,这使它在微生物保护和附着方面优于其他大多数介质。Fox 对砂粒、粒状活性炭、无烟煤 3 种介质表面粗糙度进行研究,指出粒状活性炭反应器中附着生物量是砂粒反应器附着生物量的 3~10 倍,而且在启动阶段,粒状活性炭反应器中生物体累积速度较快。砂粒反应器和无烟煤反应器中由于剪力造成的生物体流失较表面最不规律的粒状活性炭中的生物体流失多 6~20 倍。Yee 等以乙酸作唯一基质,发现与砂粒比较多孔微载体能减少 50% 以上启动时间,当有机负荷率为 $6 \text{ kg TOC}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时多孔微载体保有的生物量是砂粒的 3 倍。

2.5 温度

Cheng 报道中温厌氧反应器中既有附着生长也有悬浮生长的生物体,高温反应器中大部分生物体为附着生长。Souza 报道高温厌氧处理酒糟废水时生物体难以颗粒化,并且形成颗粒污泥也费时,但形成颗粒污泥后,再也没有高温厌氧处理稳定性问题。

2.6 菌种

颗粒污泥表面生物膜的外层中占优势的是水解发酵细菌,内部是甲烷细菌,细菌的这种分布规律是由环境中营养条件决定的。颗粒污泥是一种生物与环境条件相互依托和优化组合的生态粒子,由此构成了颗粒污泥的高活性。人们发现鬃毛甲烷菌属是所有颗粒污泥中关键的结构要素,良好的厌氧颗粒污泥是以丝状的产甲烷丝菌为骨架,与其他微生物一起团粒化而形成的圆形或椭圆型的高活性污泥,因此为保证颗粒污泥丝状产甲烷丝菌骨架的形成,污泥培养初期,应注意保持低乙酸浓度。

2.7 基质

Moosbrugger 发现负荷率为 $65 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,进水 COD 为 $10\,000 \text{ mg/L}$,对应的 COD 去除率为 95% 时,酪蛋白有助于颗粒污泥的形成。Thaveesri 等发现增加蛋白质 COD 取代碳水化合物 COD 会使颗粒污泥性质退化,这种不利影响与蛋白质基质有关而不是与形成的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度有关。Fang 等表明基质的性质决定颗粒污泥的细微结构。碳水化合物为基质时颗粒污泥成层状结构;而谷氨酸为

(下转 684 页)

从表 2 可以看出,OPC's、芦丁、槲皮素对草莓色素均有较强的护色作用,三者对色素降解的抑制作用依大小排列为 OPC's>槲皮素>芦丁.各种氨基酸对色素也有不同程度的护色作用,其中精氨酸、色氨酸和组氨酸的作用比较显著.所以在草莓色素中加入辅色素是提高色素稳定性的有效方法之一.

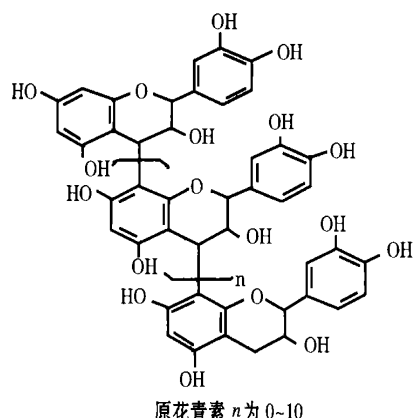


图 4 原花青素结构通式

Figure 4 Structure of OPC's

天然色素褪色、变色的原因很复杂,但主要是空气中的氧在光或热的作用下使其发生氧化降解.据研究表明,黄酮类化合物、单宁类多元酚具有抗氧化作用,可作为天然抗氧化剂.芦丁、槲皮素属于黄酮类化合物,该类物质能使花色苷色素产生红移增色效应;低聚原花青素是多酚类化合物(结构见图 4),该类物质的分子中具有多电子的羟基部分,

8 个酚羟基均与双键共轭,为氢原子的给予体,且芳环上的共轭双键使电子在分子中得到稳定,2 个脂肪族羟基提供了良好的水溶性.正是分子结构的这些特性使其具有良好的抗氧化性^[2].草莓色素与这两类物质发生辅助成色可能正是源于它们的抗氧化性.氨基酸类化合物的辅助成色可能是因为它们与花色苷类色素可以进行络合的原因.

3 结论

- (1) 草莓红色素属于花色苷类色素,对光、热不稳定,适宜在 pH 值小于 4 的酸性食品中使用.
- (2) 低聚原花青素是目前公认的安全性高、抗氧化能力很强的天然抗氧化剂,对草莓红色素具有明显的保护和防腐作用.在花色苷类色素中加入低聚原花青素是色素护色的一种最有效的方法.

参考文献:

- [1] 陈葆新译.加工食品的营养价值手册[M].北京:中国轻工业出版社,1990.
- [2] 吕丽爽.天然抗氧化剂低聚原花青素的研究进展[J].食品科学,2002(2):147-150.
- [3] 吕丽爽,曹 栋.脱脂葡萄籽中低聚原花青素的提取[J].无锡轻工大学学报,2001(2):208-210.
- [4] 张希琴.草莓色素的提取及稳定性研究[J].青岛大学学报,2001(1):66-69.
- [5] 任玉林,李 华,邢贵德,等.天然食用色素—花色苷[J].食品科学,1995(7):22-27.
- [6] 聂 芊,吴 春,李 健.几种天然花色苷色素稳定性的比较与分析[J].哈尔滨商业大学学报:自然科学版,2002,18(5):564-565.

(上接 676 页)

基质时颗粒污泥成均匀结构.

3 结语

厌氧反应器内有效颗粒污泥和生物膜的形成,能使反应器保持高浓度污泥,并能使污泥有足够 SRT,保证反应器启动与驯化成功.另外最重要的是生物膜和颗粒污泥特殊的种群结构优化了微生物之间的协作,从而保证了厌氧污泥的高活性.营养、剪切力、滤料、温度、优势菌种、代谢基质等均能影响生物膜和颗粒污泥的活性,其中营养是非常重要的,尤其是营养的生物有效度更为重要,由微生物产生的螯合作用对微量金属的生物有效度起着主要作用.有效颗粒污泥和生物膜的形成将会有力推动厌氧生物技术的应用,尤其是在工业废水处理

中的应用.

参考文献:

- [1] SPEECE E. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater[M]. Arche Press Pub. 1996.
- [2] LESLIE P. Biological Wastewater Treatment[M]. Marcel Dekker, Inc. 1999.
- [3] KINNEY K A. Biodegradation of vapor phase contaminants. In Bioremediation: Principles and Practice [M]. Technomics Press, Lancaster, PA. 1998,1:601-632.
- [4] GUIOT S R. Nutritional and Environmental Factors Contributing to Microbial Aggregati - on during Upflow Anaerobic Sludge Bed - Filter Reactor Start - up[J]. Anaerobic Digestion, 1988,35:47-53.
- [5] 李亚新,董春娟.激活甲烷菌的微量元素及其补充量的确定[J].环境污染与防治. 2001,3:16-17.