颗粒污泥的风干过程及其结构特征

李志华,张玉蓉,王晓昌

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院,西北水资源与环境生态教育部重点实验室,西安 710055)

摘要:采用 SBR 反应器培养丝状菌颗粒污泥,反应器运行第18、23、27 d 依次出现普通好氧活性污泥黄色颗粒、黑色丝状真菌 颗粒,及具有光滑表面的白色微丝菌颗粒.对出现的以上3种颗粒污泥进行风干实验,分析了不同类型颗粒表面结合自由水 和毛细水的分布特性:丝状菌形成的黑色和白色颗粒表面结合的自由水分别为79%和83%,而传统的以细菌为优势菌群的黄 色颗粒中自由水为64%,表明颗粒表面积、表面开口孔隙以及内部孔隙率由大到小的排序为:白色、黑色和黄色颗粒.根据风 干过程中不同阶段的速率可以推断,白色和黑色的颗粒表面基质交换速度较快,易形成松散的大颗粒,不利于颗粒的稳定.另 外,颗粒切片的图像分析结果也显示丝状菌颗粒孔隙率较黄色的细菌颗粒大.颗粒化的丝状菌具有较高的生物活性,表现出 良好的 COD 降解和脱氮性能.黑色和白色丝状菌颗粒的 SOUR 分别是普通黄色细菌颗粒的 1.29 和 1.26 倍.

关键词:丝状菌;颗粒化;风干速率;污水处理

中图分类号:X703.1 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)08-2353-05

Air Drying Process of Granules and Characteristics of Their Structure

LI Zhi-hua, ZHANG Yu-rong, WANG Xiao-chang

(Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education, School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Filamentous granules were cultivated using a sequencing batch reactor. The yellowish bacteria dominated granules, black fungi dominated granules and *Microthrix parvicella* dominated white smooth granules occurred in the reactor on the day 18, 23 and 27 respectively. Distribution of surface related free water and capillary water were analysis using air drying method. It was found that the surface related free water in the black and white filamentous granules was 79% and 83%, respectively, and that in the conventional bacteria granules were 64%, suggesting that the surface area opening ratio of surface and porosity decreased in the order of white, black and yellowish granules. According to the air drying rate in different phases of granules, it can be inferred that the white and black filamentous granules could rapidly exchange the substrates on the surface and consequently prone to be big and loose, which discourages the stability of granules. Additionally, the section image showed that filamentous granules were more porous than the black bacteria granules. Filamentous granules exhibited encouraging COD and nitrogen removal efficiencies. The black and white filamentous granules showed higher bioactivity with the oxygen up-take rate (SOUR) of 1. 29 and 1. 26 fold of the conventional yellowish granules. **Key words**; filamentous microorganisms; granulation; air drying rate; wastewater treatment

好氧颗粒污泥可认为是污水生物处理系统中微 生物聚集体聚集度(污泥空间上的物理聚集与微生 物种类的聚集)最大的一种污泥形态[1],具有广阔 的应用前景^[2],但难以长期维持稳定是其广泛运用 的瓶颈,其中以丝状菌大量繁殖导致颗粒解体最为 常见.近年来有大量的实验证据显示丝状菌也可以 以聚集度最大的颗粒形态成长.例如,往好氧颗粒污 泥中接种丝状真菌,在低有机负荷 [COD 0.5 $g/(L \cdot d)$]下,丝状真菌颗粒逐渐成为优势种群^[3]; 在高含盐(5%氯化钠)条件下,可形成不同颜色和 不同种群占优势的丝状菌颗粒污泥^[3]: 在较低 pH (pH = 3.0)、葡萄糖为基质的情况下形成丝状菌颗 粒^[4].由此可见,丝状菌以颗粒形态成长的条件较 为广泛. 但丝状菌的大量繁殖到底在何种条件下会 导致颗粒解体[5],在何种条件下自身会以颗粒形态 成长,目前尚不清楚.为此,本研究在实验室条件下, 以常规颗粒污泥培养过程中在不同时间出现的不同 形态的丝状菌颗粒为对象,从含水率、脱水速率、表 面结构以及生物活性等方面比较了这些颗粒的特 性,旨在探讨不同形态或种属丝状菌对颗粒稳定性 影响的内在机制.

- 1 材料与方法
- 1.1 实验装置及流程

实验反应器内径 5 cm,有效容积 2 L,接种污 泥为西安市第四污水厂 A²/O 二沉池回流污泥,污 泥质量浓度为9 316 mg/L.反应器按 SBR 操作模

收稿日期:2010-09-08;修订日期:2010-11-07

基金项目:国家自然科学基金项目(51078303);陕西高校省级重点 实验室科研计划项目(09JS027);长江学者和创新团队发 展计划项目 PCSIRT(IRT0853)

作者简介:李志华(1976~),男,博士,教授,主要研究方向为废水生物处理技术与理论,E-mail;lizhihua@gmail.com

式进行,运行周期4h,其中进水5min,曝气226 min,沉淀4min,排水5min.采用玻璃砂芯从反应 器底部曝气,气体流量为1.2L/min.反应器从底 部进水,中部排水,每周期进水、排水均为1L.反 应器控制温度为(25 ± 1)℃.实验配水以乙酸钠和 葡萄糖以2:1的比例混合作为碳源,氯化铵作为氮 源,磷酸二氢钾作为磷源.使进水COD浓度为600 mg/L, NH_4^+ -N浓度为60mg/L, TP浓度为40 mg/L,进水pH约为6.8.

1.2 测试与分析方法

(1)颗粒粒径、沉速及密度 根据颗粒的大小, 采用尼康 N90i 全自动显微镜和数码相机拍照记录 粒径.颗粒污泥的沉速采用自由沉淀法.颗粒污泥的 密度采用蔗糖梯度溶液法进行测定^[6].

(2)含水率及脱水速率 含水率计算公式为: 含水率 = 1 - W_{dry}/W_{wet},式中,W_{wet}是将颗粒表面水 通过滤纸吸干后所得到的质量,也称为湿重;W_{dry}是 将颗粒放在 105℃烘箱中干燥过夜恒重后得到的质 量,也称为干重.脱水速率计算,将随机抽取的一定 数量的颗粒放在载玻片上,用吸水纸吸干表层水后, 同时放置于干燥器中,每间隔 0.5 h 用 HR-120 电子 分析天平(120 g/0.1 mg)称重,计算颗粒脱水速率.

(3)孔隙率 颗粒经多聚甲醛在 4℃ 固定过夜 后采用 OCT 进行包埋,在 - 20℃ 条件下进行冷冻, 然后切片(MICROM HM 500 O),切片厚度为 50 μm.切片的样品在显微镜下进行观察拍照,使用显 微镜图像计算软件(NIS-Elements AR 3.0)计算颗粒 空洞面积与颗粒断面总面积比值.

(4) COD、NH₄⁺ -N、NO₃⁻ -N等水质分析按国家标 准方法进行^[7].

2 结果与讨论

2.1 好氧颗粒污泥形成过程及丝状菌颗粒化过程

反应器运行 18 d 后,出现大量黄色的普通颗粒 污泥,在运行 23 d 后,反应器内可观察到黑色颗粒, 在随后的 4 d,反应器内出现个别具有光滑表面的白 色颗粒.经显微镜形态和革兰氏、硫粒、奈氏等系列 染色实验鉴定,黑色的颗粒以真菌为主,而白色颗粒 以微丝状菌为主.

在反应器运行 47 d 后, 取反应器混合液 200 mL,对其中所有黑色、白色颗粒进行分析, 而黄色颗粒由于粒径小,数量多,因此随机抽取 500 个颗粒进行分析,以保证结果的可靠性和代表性. 其分析结果如表 1 所示. 可以看出,黑色颗粒粒径最大,白色次之,黄色颗粒粒径最小;黑色和黄色颗粒均有较大的密度,而白色颗粒的密度最小. 以上结果表明,黑色的真菌可形成密实度与普通颗粒污泥相近的颗粒,而白色的微丝菌则难以达到与普通颗粒相同的密度. 尽管如此,由于白色颗粒有较大的粒径,表现出较好的沉淀速度,因此在目前以沉速作为选择压(selective pressure)的条件下,白色微丝菌颗粒仍然可以在系统中被大量保留.

表1 不同颗粒的平均粒径、沉速及密度¹⁾

Table 1 Mean diameter, setting velocity and density of different granules								
颗粒种类	平均粒径/mm	沉速/m·h ⁻¹	密度/g·mL ⁻¹	孔隙率				
黄色	$0.69 \pm 0.18 (n = 500)$	24. 57 \pm 7. 98 ($n = 150$)	1.0080	$0.41 \pm 0.10(n = 14)$				
黑色	4. 326 \pm 1. 98 ($n = 20$)	52. 37 \pm 15. 33 ($n = 20$)	1.0063	0. 52 \pm 0. 06 ($n = 7$)				
白色	2. 045 \pm 1. 13 ($n = 11$)	$30.28 \pm 8.58 (n = 11)$	1.0021	$0.55 \pm 0.14(n = 12)$				

1 5 1 1 5

1)n 为分析样品的数量

2.2 不同颗粒含水率及风干脱水速率比较

白色颗粒与黑色颗粒含水率相近,均为96%, 而黄色颗粒含水率为85%.本研究风干实验是在室 温条件下进行的,所去除的水分均为颗粒污泥内部 非化学作用保留的水分,包括自由水和毛细水^[8]. 风干实验结果表明,3种颗粒的脱水速率均符合含 湿多孔介质干燥特性,即有3个明显的阶段^[9,10]:① 恒速干燥阶段,干燥过程主要在颗粒表面上进行;② 当颗粒表面开始形成干斑时,进入第二阶段,在本阶 段颗粒表面全部被干燥,其干燥过程主要在颗粒内 部孔隙与表面之间进行,干燥速率呈下降趋势;③ 第三阶段的干燥过程主要在颗粒内进行蒸发.因此, 自由水的去除主要在第一、二阶段完成,毛细水的去 除主要在第三阶段完成.由此可计算出,不同颗粒非 化学作用保留水分的比例,如表2所示.按照含湿多 孔介质干燥模型,在风干实验完成第三阶段时,理论 上毛细水全部被去除即风干实验所测得含水率与在 105℃条件下烘干2h后计算结果一致.但在本研究 中发现,白色和黑色丝状菌颗粒污泥基本上接近理 论值,但普通的黄色颗粒离理论值还有一定差距. 由表 2 可以看出,黑色和白色颗粒所含自由水 比例相近,但白色颗粒第 I、II 阶段完成时间更短, 表明白色颗粒表面积、表面开口孔隙以及内部孔隙 率较黑色颗粒大.黄色颗粒所含自由水比例较前述 2 种丝状菌颗粒小,说明黄色颗粒结构最密实、内部 孔隙率最小.这一点与通过颗粒切片后图像分析的 孔隙率数据一致(图 1 与表 1).

另一方面,从比干燥速率来看[图 2(b)],3 种

颗粒的比脱水速率在整个干燥过程中均呈下降趋势. 但黑色、白色以及黄色颗粒分别在 320 ~ 430、 210 ~ 260、225 ~ 285 min 的时间区间出现了一个干燥速率明显放缓的平台, 对照表 2 可以看出, 这些时间区间均处于风干阶段的第Ⅲ阶段即毛细脱水阶段. 平台的出现表明, 在该阶段脱水速率并未因孔道外层阻力逐渐消失而有所提高. 与上述提到的(含湿多孔介质)干燥模型略有区别, 考虑可作为颗粒



(a) 黄色颗粒

(b) 黑色颗粒

(c) 白色颗粒

图1 不同颗粒的切片照片





图 2 不同颗粒的干燥阶段特性

Fig. 2 Air-drying characteristics of different granules

表 2	不同颗粒的干燥阶段及颗粒内自由水与毛细水比例1
-----	-------------------------

Table 2 Air-drying phases and the composition of free and capillary water of different granules

颗粒类型	风	干阶段(起止时间)/m	nin		含水状况/%	
	Ι	Ш	Ш	自由水	毛细水	含水率
黑色颗粒	$0 \sim 100$	100 ~ 340	340 ~490	79	16	95(96)
白色颗粒	$0 \sim 60$	$60 \sim 140$	$140 \sim 280$	83	11	94(96)
黄色颗粒	$0 \sim 100$	100 ~ 225	225 ~ 340	64	14	78(85)

1) 括号中含水率为依据烘干实验获得数据

污泥干燥阶段的划分界限.出现这种现象的原因可 能与颗粒内部 EPS 有关. 正如许多研究提出, 颗粒 内部 EPS 属水合性物质,对污泥脱水有阻碍作用, 尤其是颗粒外部疏松 EPS 对颗粒脱水的影响作用 最明显^[11].一日颗粒孔隙内空气对流干燥与 EPS 含水性之间达到平衡,在脱水曲线上就会呈现速率 不变的平台. 从曲线上看,3 种颗粒比脱水速率出 现平台的时间和平台延续的时间有差别.从出现平 台的时间分析,干燥开始,颗粒外部开口孔隙较多, EPS 对其脱水速率的影响不明显,随着干燥向颗粒 内发展,依次出现第一、第二平台,即 EPS 有分层分 布的特征^[12].从平台延续的时间看,持续时间越 长,说明 EPS 的阻碍作用越大,即 EPS 含量较多.鉴 于以上分析可以推断,黄色颗粒的 EPS 含量最大, 这与笔者前期的研究结果一致^[3]. 以细菌为优势菌 群的黄色颗粒较高的 EPS 也是导致风干实验所测 得含水率与在105℃条件下烘干2h后计算结果相 差最大(表2)的主要原因.

风干速率一方面可以反映来自干孔道的分布及 其大小的阻力,另外一方面也可以反映颗粒由表到 内的物质交换的阻力,而这些因素也往往决定了基 质的由外到内的传递过程.对于溶解性有机物而言, 颗粒自由水含量越高,其与外部的传质阻力越小,颗 粒中的微生物容易获得基质. 若颗粒的毛细水被干 燥速率慢,可认为基质交换存在一定的阻力,对传质 不利.在本实验中,黑色和白色颗粒自由水含量分别 为 79% 和 83%,颗粒能够很好地完成与外部营养物 的置换,有利于颗粒的成长,因此颗粒的粒径较大. 但若基质的交换仅仅在颗粒表面进行,那么意味着 颗粒内外的微生物所处的环境存在严重的差异,容 易导致颗粒内部的空洞化和表面疏松化,这对颗粒 的稳定是不利的.在本实验中.白色颗粒的自由水含 水量较高,其主要在脱水的第一阶段完成,由此推断 颗粒的自由水主要束缚在表面,因此,其颗粒表现为 密度小孔隙率大(表1). 而黑色颗粒的风干过程较 为平缓,表面颗粒内外部的环境差异不如白色颗粒 明显,这对颗粒的稳定有积极的作用,因此其颗粒密 度大、孔隙率小.

2.3 COD、NH⁴₄ -N、NO⁻₃ -N的处理效果和 SOUR 比较

有研究指出丝状菌会导致系统中污泥密实度下降,沉降性能减弱,从而使污泥逐渐从系统中排走,引起大量微生物流失,导致系统水质恶化^[13,14].另一方面,关于丝状菌有较好污水处理效果的报道也很多,如丝状真菌对造纸废水的脱色及纤维素降

解^[15].各种真菌对消化液中不同结构的有机物表现 出了不同的降解特性等.然而,这些丝状菌在形成颗 粒后的特性如何尚不清楚,为此,本实验将3种不同 颗粒分别取出,比较它们对 COD、NH⁺-N、NO⁻-N的 去除效果.分别取曝气结束前一定量的3种颗粒,静 沉后去上清液,利用污泥干重与湿重比近似计算颗 粒质量,分别为:黑色 0.095 g、白色 0.108 g、黄色 0.014 g. 将取出定量的颗粒分别使用 PBS 缓冲液冲 洗 3 次, 加入基质至 100 mL, 使用纯氧曝气. 每隔 10 min 从平行的烧杯中取 5 mL 水样进行稀释后测定. 当测定反硝化速率时,在基质中加入硝酸钠,使 NO₃⁻-N为 60 mg/L,为保证其缺氧环境,当放置 0.5 h后间隔取样,其去除率如图3所示,可以看出,黑 色和白色颗粒在 60 min 内对 COD 去除率达到 70%,且反硝化效果明显,黄色的细菌颗粒 COD 去 除率较低主要是由于实验过程中其污泥量较少所 致.由于 COD 没有完全降解,自养菌的代谢活动受 到异养菌的抑制,从而NH⁺-N的去除效果不能准确 描述. SOUR 实验也表明,3 种颗粒生物活性都很好,



Fig. 3 Pollutant removal characteristics of different granules

黑色颗粒和白色颗粒 SOUR 分别是普通黄色颗粒的 1.29 和 1.26 倍,这可能得益于丝状菌颗粒污泥表 面基质交换阻力较小.

3 结论

(1)通过风干实验,分析了不同类型颗粒表面 结合自由水和毛细水的分布特性:丝状菌形成的黑 色和白色颗粒的表面结合的自由水分别为 79% 和 83%,而传统的细菌为主的黄色颗粒中自由水为 64%,表明颗粒表面积、表面开口孔隙以及内部孔隙 率由大到小的排序为:白色、黑色和黄色颗粒.根据 风干过程中不同阶段的速率可以推断,白色和黑色 的颗粒表面基质交换速度较快,易形成松散的大颗 粒,不利于颗粒的稳定.另外,颗粒切片的图像分析 结果也显示丝状菌孔隙率较黄色的细菌颗粒大.

(2)颗粒化的丝状菌具有较高的生物活性,表 现出良好的 COD 降解和脱氮性能.黑色和白色丝状 菌颗粒的 SOUR 分别是普通黄色细菌颗粒的 1.29 和 1.26 倍,这可能与丝状菌颗粒污泥表面基质交换 阻力较小有关.

参考文献:

- [1] 李志华,刘芳,王晓昌.影响微生物聚集体的聚集度的因素 分析[J].环境科学学报,2010,30(3):456-462.
- [2] 王建龙,张子健,吴伟伟. 好氧颗粒污泥的研究进展[J].环 境科学学报,2009,29(3):449-473.
- [3] Li Z, Zhang T, Li N, et al. Granulation of filamentous microorganisms in a sequencing batch reactor with saline wastewater[J]. Journal of Environmental Sciences, 2010, 22 (1): 62-67.
- [4] Yang S, Li X, Yu H. Formation and characterisation of fungal

and bacterial granules under different feeding alkalinity and pH conditions [J]. Process Biochemistry, 2008, **43**(1): 8-14.

- Liu Y, Liu Q S. Causes and control of filamentous growth in aerobic granular sludge sequencing batch reactors [J]. Biotechnology Advances, 2006, 24(1): 115-127.
- [6] Etterer T, Wilderer P A. Generation and properties of aerobic granular sludge [J]. Water Science and Technology, 2001, 43 (3): 19-26.
- [7] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002.
- [8] 李志华,刘娜,王晓昌,等.采用热重方法分析不同含盐条件下的好氧颗粒特性[J].环境科学学报,2008,28(7): 1284-1287.
- [9] 郑阳,廖传华,黄振仁. 含湿多孔介质的干燥特性[J]. 机电信息,2006,(4):30-33.
- [10] 张浙,杨世铭.多孔介质对流干燥机理及其模型[J].化工 学报,1997,(1):52-59.
- [11] Li X Y, Yang S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge [J]. Water Research, 2007, 41(5): 1022-1030.
- [12] McSwain B S, Irvine R L, Hausner M, et al. Composition and distribution of extracellular polymeric substances in aerobic flocs and granular sludge [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2005, 71(2): 1051-1057.
- [13] Flores-Alsina X, Comas J, Rodriguez-Roda I, et al. Including the effects of filamentous bulking sludge during the simulation of wastewater treatment plants using a risk assessment model [J].
 Water Research, 2009, 43(18): 4527-4538.
- [14] 李志华,张勇,王晓昌.不同有机负荷和含盐量下丝状菌颗 粒污泥的特性[J].中国给水排水,2008,24(21):9-12.
- [15] Malaviya P, Rathore V. Bioremediation of pulp and paper mill effluent by a novel fungal consortium isolated from polluted soil
 [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(18): 3647-3651.