

学校编码: 10384
学号: 20620141151481

分类号_____ 密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

污泥性状、特征与聚羟基烷酸酯 (PHAs) 累积的耦联关系研究

The Correlation between the Characteristics of Activated
Sludge and Polyhydroxyalkanoates (PHAs) accumulation

张 金 凤

指导教师姓名: 王远鹏 教授

企业导师姓名: 石泰山 高级工程师

企业导师单位: 北京博城立新环境科技股份
有限公司厦门分公司

专 业 名 称: 化 学 工 程

论文提交日期: 2017 年 05 月

论文答辩时间: 2017 年 05 月

学位授予日期: 2017 年 月

答辩委员会主席:

评 阅 人:

2017 年 5 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

生物可降解塑料聚羟基烷酸酯 (Polyhydroxyalkanoates, PHAs) 是一种利用污泥中丰富的有机质和微生物种群合成的高附加值产物, 污泥合成 PHAs 作为一种有广阔前景的污泥资源化的方法而越来越受到人们的广泛关注。本文利用活性污泥法探究了污泥在累积 PHAs 的过程中性状指标如污泥粒径、COD、表面电荷、混合液悬浮固体浓度 (Mixed Liquor Suspended Solid, MLSS)、胞外聚合物 (Extracellular Polymeric Substance, EPS) 等的变化, 从而初步建立污泥性状、特征与 PHAs 累积的耦联关系, 为污泥的综合利用和无害化处理提供科学依据和理论基础。本文主要的结果如下:

(1) 在以乙酸钠为底物驯化的活性污泥累积的 PHAs 中只有聚 3-羟基丁酸 (Poly(3-hydroxybutyrate), PHB), 以丙酸钠为底物驯化的活性污泥累积的 PHAs 为聚 3-羟基戊酸 (Poly(3-hydroxyvalerate), PHV), 以混合碳源为底物驯化的活性污泥累积的 PHAs 中有 2 种单体 HB 和 HV。

(2) SBR_{PHB} 、 SBR_{PHV} 和 SBR_{PHBV} (分别表示以乙酸钠、丙酸钠和两者混合为底物驯化污泥生物合成 PHAs 的序批式反应器) 中 MLSS 的含量持续增加。PHAs 累积含量与 MLSS 间呈较为良好的线性正相关, PHAs 与 MLSS 的相关系数 R 值分别为 0.782, 0.480 和 0.489, 三者综合的 PHAs-MLSS 相关系数 $R=0.455$ 。

(3) SBR_{PHB} 的 Zeta 电位基本维持在 -2 mV~0 mV 之间, 变化较为平缓; 而 SBR_{PHV} 中 Zeta 电位基本维持在 -20 mV~-3 mV 之间, 波动范围较大呈现下降趋势; SBR_{PHBV} 则在 -20 mV~-10 mV 之间。

(4) 在 PHAs 累积过程中, 紧密结合型 EPS (Tightly bound EPS, TB-EPS) 中的蛋白和多糖含量均高于松散结合型 EPS (Loosely bound EPS, LB-EPS) 中蛋白和多糖含量。如 SBR_{PHB} 中, LB-EPS 的蛋白和多糖的含量分别为 100~140 mg/L, 20~50 mg/L; 而 TB-EPS 的蛋白和多糖的含量分别为 150~220 mg/L, 60~120 mg/L。PHAs 含量与 EPS 中蛋白质含量没有明显相关关系, 而与 SBR_{PHV} 和 SBR_{PHBV} 中多糖含量存在良好的线性正相关 ($R=0.726$; $R=0.557$), 同时 SBR_{PHV} 和 SBR_{PHBV}

中 EPS 中蛋白质/多糖的比值与累积时间存在较为良好的线性负相关($R = -0.583$; $R = -0.551$)。

(5) 污泥粒径在 20~100 μm 范围内变化。污泥絮体的粒径在 PHAs 累积过程中呈减小趋势,絮体粒径与 PHAs 含量呈线性负相关,与 MLSS 呈较良好的线性负相关。 SBR_{PHB} , SBR_{PHV} 和 SBR_{PHBV} 中, PHAs 与粒径的相关系数 R 分别为-0.580, -0.666 和-0.921; 粒径与 MLSS 的相关系数 R 分别为-0.434, -0.499 和-0.707。即当污泥累积的 PHAs 含量较高时,一般絮体粒径较小, MLSS 较高。

关键词: 活性污泥; 聚羟基烷酸酯; 胞外聚合物; 污泥性状指标; Pearson 分析

Abstract

The biodegradable plastic, PHAs, is a kind of high value-added products synthesized by activated sludge, attracting more and more attention as a promising products. In this study, the sludge properties such as particle size, COD, Zeta, MLSS, EPS in the process of PHAs accumulation were investigated, so as to establish the correlation between the characteristics of activated sludge and the PHAs accumulation. The results were concluded as follow:

(1) The polymer produced from the sludge acclimated was PHB, PHV and PHBV by using sodium acetate, sodium propionate and mixed substrates as the carbon substrate, respectively.

(2) MLSS concentration increased in SBR_{PHB} , SBR_{PHV} and SBR_{PHBV} (fed with sodium acetate, sodium propionate and the two-mixture, respectively). There was a significant positive linear correlation between PHAs and MLSS. The correlation coefficients of PHB, PHV, PHBV and MLSS were 0.782, 0.480 and 0.489, respectively. The combined correlation coefficient was 0.455 between PHAs and MLSS.

(3) The Zeta potential of SBR_{PHB} remained at the range of -2 mV~0 mV, while that of SBR_{PHV} changed smoothly with dropping trend at the range of -20 mV~-3 mV. For SBR_{PHBV} , the Zeta potential was -20 mV~-10 mV.

(4) The content of protein and polysaccharide in TB-EPS (Tightly bound EPS) was higher than that of LB-EPS (Loosely bound EPS). For SBR_{PHB} , the content of protein and polysaccharide in TB-EPS were 100~140 mg/L and 20~50 mg/L respectively, while TB-EPS were 150~220 mg/L and 60~120 mg/L. In the process of PHAs accumulation, the PHAs held no obvious correlation with content of protein in EPS, however, a significant positive linear correlation with content of polysaccharide in SBR_{PHV} and SBR_{PHBV} ($R=0.726$; $R=0.557$) was obtained. In addition, the ratio of protein/polysaccharide in EPS and accumulation time also had obvious linear positive correlation in SBR_{PHV} and SBR_{PHBV} ($R= -0.583$; $R= -0.551$).

(5) The particle size of sludge was in the range of 20~110 μm . The mean particle size of sludge floc showed a decreasing trend in the process of PHAs accumulation. The mean particle size was negatively correlated with the content of PHAs and MLSS.

The correlation coefficients of PHAs and mean particle size were -0.580, -0.666 and -0.921 in SBR_{PHB} , SBR_{PHV} and SBR_{PHBV} , respectively. The correlation coefficients of mean particle size and MLSS were -0.434, -0.499, -0.707, respectively. In a word, the floc size tended to be smaller and the MLSS tended to be higher while the PHAs content was high.

Key word: Activated sludge; Polyhydroxyalkanoates; Extracellular Polymeric Substance (EPS); Index of activated sludge properties; Pearson analysis

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	I
第一章 前言	1
1.1 活性污泥的性状特征与性能的关系	2
1.1.1 活性污泥絮体的结构	2
1.1.2 活性污泥絮体的粒度及其影响因素	3
1.1.3 胞外聚合物（EPS）和表面电荷（Zeta）	5
1.1.4 MLSS 和污泥龄（SRT）	6
1.2 污泥生物合成 PHAs 的研究进展	7
1.2.1 合成工艺.....	8
1.2.2 微生物菌群.....	10
1.3 污泥性状与 PHAs 累积的耦联关系的研究进展	11
1.4 本论文的研究目的、意义与研究内容	13
1.4.1 论文研究目的与意义	13
1.4.2 主要研究内容	13
1.4.3 研究技术路线图	14
第二章 材料和方法	15
2.1 实验仪器与设备	15
2.1.1 实验仪器.....	15
2.1.2 污泥驯化所用的实验装置.....	16
2.2 实验材料和试剂	18
2.3 污泥累积 PHAs 的批次试验设计	19
2.4 测定分析方法	19
2.4.1 COD 的测定	19
2.4.2 TOC 的测定	21
2.4.3 PHAs 的测定	21

2.4.4 混合液悬浮固体浓度 (MLSS) 的测定	22
2.4.5 pH 值、溶解氧 DO 的测定	22
2.4.6 表面电荷 (Zeta) 的测定.....	22
2.4.7 胞外聚合物 (EPS) 中蛋白和总糖含量的测定	22
2.4.8 三维荧光光谱 (3D-EEM) 分析	24
2.4.9 污泥的粒度分析测定	25
2.5 换算及计算方法	25
第三章 PHAs 累积过程中活性污泥的特征与性状.....	26
3.1 引言.....	26
3.2 结果与讨论.....	26
3.2.1 不同底物培养的活性污泥反应器运行情况.....	26
3.2.2 SBR _{PHAs} 中 COD 和 TOC 变化情况	28
3.2.3 SBR _{PHAs} 中 MLSS 变化情况.....	31
3.2.4 SBR _{PHAs} 中 PHAs 变化情况.....	32
3.2.5 PHAs 累积过程中污泥表面电荷 (Zeta) 变化情况.....	33
3.2.6 PHAs 累积过程中 EPS 蛋白和多糖含量变化情况.....	34
3.2.7 SBR _{PHAs} 中三维荧光光谱 (3D-EEM) 表征.....	37
3.2.8 SBR _{PHAs} 中污泥的粒度变化	41
3.3 本章小结.....	42
第四章 PHAs 含量与活性污泥的性状指标的相关性分析	44
4.1 引言.....	44
4.2 结果与讨论.....	44
4.2.1 PHAs 含量与 MLSS 的相关性分析	44
4.2.2 PHAs 含量与 EPS 中总蛋白和总多糖含量的相关性分析	45
4.2.3 污泥絮体粒径与 MLSS 相关性分析	48
4.2.4 PHAs 含量与污泥粒径的相关性分析	49
4.2.5 污泥性状与 PHAs 累积的耦联关系图.....	50
4.3 本章小结.....	52

第五章 结论与展望	53
5.1 主要结论.....	53
5.2 主要创新点.....	54
5.3 建议与展望.....	54
参考文献.....	55
附录.....	65
在读硕士期间研究成果	66
致谢.....	67

厦门大学博硕士论文摘要库

Contents

Abstract (Chinese)	I
Abstract (English)	I
Chapter 1 Preface	1
1.1 Relationship between characteristics and properties of activated sludge	2
1.1.1 Structure of activated sludge floc	2
1.1.2 Particle size of activated sludge floc and its influencing factors	3
1.1.3 EPS and Surface charge (Zeta)	5
1.1.4 MLSS and SRT.....	6
1.2 Current research on production by mixed culture	7
1.2.1 Synthesis technology.....	8
1.2.2 Microbial community	10
1.3 Current research on correlation between sludge characteristics and PHAs accumulation	11
1.4 Main contents, purpose and points of this study	13
1.4.1 Purpose and points.....	13
1.4.2 Main contents.....	13
1.4.3 Technology roadmap	13
Chapter 2 Materials and methods	15
2.1 Instruments and equipments	15
2.1.1 Equipments.....	15
2.1.2 Methods and equipments of activated sludge enrichment	16
2.2 Materials and reagents	18
2.3 Experiments for the synthesis of PHAs	19
2.4 Analytical methods	19
2.4.1 Measurement of COD	19

2.4.2 Measurement of TOC	21
2.4.3 Measurement of PHAs.....	21
2.4.4 Measurement of MLSS	22
2.4.5 Measurement of pH and DO	22
2.4.6 Measurement of Zeta	22
2.4.7 Measurement of protein and polysaccharide in EPS.....	22
2.4.8 Analysis of 3D-EEM	24
2.4.9 Analysis and measurement of particle size of activated sludge floc	25
2.5 Computational methods.....	25
Chapter 3 Characteristics and properties of activated sludge in process of PHAs accumulation.....	26
3.1 Introduction	26
3.2 Results and discussion	26
3.2.1 Operation of reactor with different substrates.....	26
3.2.2 COD and TOC in SBR _{PHAs}	28
3.2.3 MLSS in SBR _{PHAs}	31
3.2.4 PHAs in SBR _{PHAs}	32
3.2.5 Zeta in SBR _{PHAs}	33
3.2.6 Protein and polysaccharide of EPS in SBR _{PHAs}	34
3.2.7 3D-EEM characterization in SBR _{PHAs}	37
3.2.8 Particle size of activated sludge floc in SBR _{PHAs}	41
3.3 Summary	42
Chapter 4 Correlation analysis of PHAs content and activated sludge characteristics in PHAs accumulation.....	44
4.1 Introduction	44
4.2 Results and discussion	44

4.2.1 Correlation analysis of PHAs content and MLSS	44
4.2.2 Correlation analysis of PHAs content and protein and polysaccharide..	45
4.2.3 Correlation analysis of PHAs content and particle size.....	48
4.2.4 Correlation analysis of particle size and MLSS	49
4.2.5 Mechanism of the coupling relation between sludge characteristics and PHAs accumulation	50
4.3 Summary	51
Chapter 5 Conclusions and suggestions	53
5.1 Conclusions	53
5.2 Highlights of this study	53
5.3 Suggestion and prospects	54
References	55
Appendix.....	65
Selected publication and patents	66
Acknowledgement.....	67

第一章 前言

随着全球工业化和城市化的快速发展,工业污水和生活污水的排放量日益增多,污水处理厂污泥产量急剧增加,尤其当今人们对于环境质量的要求和环保意识的不断提高,因此合理有效的污泥处理方式引起了越来越多的人的重视。据统计,2015年我国生活污水污泥产量达3500万吨,预计到2020年,我国的市政污泥产量将达6000~9000万吨。与污泥产量连年递增趋势相背的是长期以来我国普遍存在的污泥有效处理率偏低,有效污泥处理缺口巨大,大量污水处理企业采取直接倾倒或填埋、堆积手段处理污泥,给我们的生活环境和身体健康造成了危害和隐患以及资源的浪费。污泥成分复杂,含有多种微生物、致病虫菌、大量的难降解污染物如重金属、酚醛类,如处理不当,易对环境造成二次污染。同时,污泥中也包含丰富的营养物质,我国的污泥资源化技术潜力巨大,任重而道远。目前污泥资源化利用主要有土地利用、堆肥、制活性炭、建材利用、产沼气、厌氧发酵产酸和微生物合成PHAs等。污泥生物合成PHAs被认为是一条很有发展前景的污泥利用途径,不仅可以代替传统的造成“白色污染”的石油基材料,还可用于药物包埋缓释、手术缝合线、心脏补丁、皮肤组织材料等医药行业、光电化学等高新领域^[1,2],日益受到各国学者的广泛关注和重视^[3,4]。

本课题组在污泥资源化研究方向做了大量的工作。通过优化活性污泥法合成PHAs的工艺条件,分析了合成过程中微生物群落结构,建立了污泥厌氧发酵产酸-污泥合成PHAs的耦合工艺路线;研究了不同种类废弃有机物厌氧产酸过程中产生的挥发性脂肪酸的产量和组成比例;考察了不同底物组成对污泥合成P(HB/HV)的合成效率、合成产物和微生物群落组成的影响;运用活性污泥法合成短链PHAs(scl-PHAs)和长链PHAs(mcl-PHAs)的共混物过程中,探究底物浓度和组成、驯化时间、微生物群落以及PHAs合成之间的相互关系,为污泥资源化及后续研究提供更深入的理论支持^[5-9]。课题组在探究PHAs累积过程中发现活性污泥的性能和性状发生了变化,究竟PHAs累积与污泥性状等指标是否有着密切的关联值得深入研究,因此本文主要探究活性污泥在累积PHAs过程中污泥性状、特征与PHAs累积的耦联关系,进一步探究污泥减量化、资源化的方法和手段,为污泥的综合利用和无害化处理提供科学依据。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库