

高温厌氧颗粒污泥膨胀床中颗粒污泥的性质分析

谢丽^{1,2}, 邹中海^{1,2}, 周琪^{1,2}, 孙佳伟^{1,2}

(1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 联合国环境规划署-同济大学环境与可持续发展学院, 上海 200092)

摘要: 考察了高温(55 ℃)条件下厌氧颗粒污泥膨胀床处理木薯酒精废水的运行特性和颗粒污泥的性质。结果表明, 当进水有机负荷(OLR)在 $15.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时, 化学需氧量(COD)平均去除率为 86.7%, 平均产气量为 $15.1 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 。OLR 最高可达 $24.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, COD 平均去除率为 88.5%, 平均产气量为 $39.9 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$ 。颗粒污泥的颗粒化率随着运行时间的延长逐渐增加, 运行至 260 d, 直径大于 2.00 mm 的颗粒污泥约占 32%。颗粒污泥的有机组分主要是碳、氢和氮, 无机组分主要是硅、磷、钙和铁。颗粒污泥表面的微生物以丝状菌为主, 污泥内核组成可能主要为磷酸钙或碳酸钙等无机质。

关键词: 高温; 厌氧颗粒污泥膨胀床; 木薯酒精废水; 颗粒污泥

中图分类号: X 703

文献标识码: A

Properties of Anaerobic Granular Sludge in a Thermophilic Expanded Granular Sludge Bed Reactor

XIE Li^{1,2}, ZOU Zhonghai^{1,2}, ZHOU Qi^{1,2}, SUN Jiawei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. UNEP - Tongji Institute of Environment for Sustainable Development, Shanghai 200092, China)

Abstract: This study investigates the properties of thermophilic anaerobic granular sludge in an expanded granular sludge bed for cassava ethanol wastewater treatment. Experimental results show that the average chemical oxygen demand (COD) removal efficiency and the average gas production are 86.7% and $15.1 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, respectively, with the influent organic loading rate (OLR) being maintained at $15.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$. Moreover, the OLR can be increased up to $24.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ with the average COD removal efficiency and the average gas production being 88.5% and $33.9 \text{ L} \cdot$

d^{-1} , respectively. With the increase of operation time, the granular ratio of anaerobic sludge increases and the granular sludge with diameter greater than 2.00 mm is 32%. The organic components in granular sludge are mainly C, H and N, and the inorganic components were mainly Si, P, Ca and Fe. The bacillus bacteria are predominant in the acclimation thermophilic sludge and the inner core of sludge is probably composed by the compound of calcium phosphate or calcium carbonate.

Key words: thermophilic temperature; expanded granular sludge bed reactor; cassava ethanol wastewater; granular sludge

生物厌氧发酵技术被广泛应用于高浓度有机工业废水处理。与升流式厌氧污泥床(UASB)相比, 厌氧颗粒污泥膨胀床(EGSB)的高径比要大得多, 微生物厌氧代谢所产生的气体能够以较大的表观流速通过反应器, 保证了颗粒污泥能够以高浓度均匀分布于反应器中, 从而提高了反应的传质速率和微生物浓度^[1-2]。目前国内对 EGSB 的研究多集中于中温条件处理高浓度有机废水, 而对高温条件下 EGSB 的启动、运行以及颗粒污泥性质的研究较少, 而厌氧颗粒污泥是 EGSB 高效运行的基础。因此本研究考察了高温(55 ℃)条件下 EGSB 处理木薯酒精废水的运行特性, 分析了高温条件下 EGSB 中厌氧颗粒污泥的性质, 并与接种的中温颗粒污泥性质进行了对比。

1 材料与方法

1.1 实验废水和接种污泥

木薯酒精废水取自某酒精厂, 废水的各项指标为: 总 $\rho(\text{COD}) = (50.5 \pm 0.4) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶解性 $\rho(\text{COD}) = (25.4 \pm 0.4) \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{TS, total solid}) =$

收稿日期: 2009-07-01

基金项目: 国家科技部中法合作资助项目(2008DFA91000); 水体污染治理科技重大专项资助项目(008ZX07316-002)

作者简介: 谢丽(1976—), 女, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为水污染控制理论与技术. E-mail: sally.xieli@gmail.com

(47.9 ± 0.4) $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\rho(\text{VS, volatile solid}) = (39.4 \pm 0.7)$ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = (4.1 \pm 0.1)$, 温度 > 90 $^{\circ}\text{C}$. 将原水静止沉淀, 取上清液按比例稀释后作为 EGSB 的进水. 接种污泥取自该酒精厂 UASB 的中温颗粒污泥, 污泥中 $\rho(\text{VSS, volatile suspended solid})$, $\rho(\text{SS, suspended solid})$ 以及 pH 值分别为 $42 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 7.5.

1.2 实验装置

EGSB 如图 1 所示. 反应器的有效体积和三相分离器体积分别为 5.0 L 和 2.5 L, 控制温度为 55 $^{\circ}\text{C}$. 内循环水初始循环比为 10 : 1, 稳定运行后调整为 15 : 1. 反应器上升流速主要由循环流量来控制, 初始流速为 $0.40 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$, 稳定运行后调整为 $0.60 \text{ m} \cdot \text{h}^{-1}$.

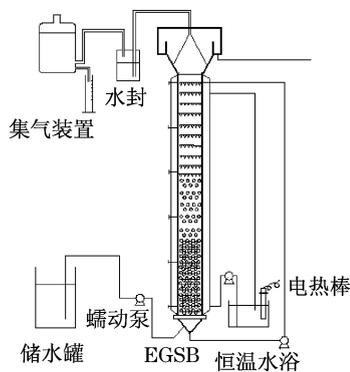


图 1 厌氧颗粒污泥膨胀床反应器

Fig.1 Granular expanded sludge bed reactor

1.3 分析方法

将液体样品在离心机(转速为 $3\ 500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)上离心 10 min, 然后用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤纸过滤. $\rho(\text{COD})$: 重铬酸钾法; 碱度: 电位滴定法; pH 值: 620 型 pH 计(上海英格仪器有限公司); 产气量: 饱和 NaCl 排水集气法; 无机组分: X 射线荧光光谱仪(德国布鲁克公司 SRS3400); 有机组分: 有机元素分析

仪(Elementar, Vario EL III); 粒径分布: 筛分法; 颗粒化率: 取 50 mL 水样两份, 其中一份水样用定量滤纸抽滤、烘干, 另一份用 0.15 mm 标准筛筛分、烘干, 标准筛中的颗粒污泥质量占总污泥质量的百分比即为污泥颗粒化率; 电镜扫描: 电镜扫描仪(Philips XL-30ESEM); 能谱分析: 能量色散 X 射线能谱仪(EDAX 公司 phoenix 型).

2 结果与讨论

2.1 木薯酒精废水高温厌氧产甲烷

原水静止沉淀后取上清液稀释至进水 $\rho(\text{COD}) = 1\ 500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 水力停留时间控制为 1 d, 此时反应器的有机负荷(OLR, organic loading rate)约 $3.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ (以 COD 计). 待系统运行稳定后, 逐步降低废水的稀释比, 提高进水的 OLR. 高温厌氧 EGSB 启动和运行过程中进水 OLR, COD 平均去除率和相应的平均产气量见表 1. 在反应初期, 随着 OLR 的提高, COD 的平均去除率有明显波动, 之后逐步趋于稳定; 随后逐渐提高进水的 OLR, 当进水的 OLR 达到 $15.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, COD 平均去除率为 86.7%, 平均产气量为 $15.1 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, 并且平均产气量随着 OLR 的提高而提高, 两者的变化趋势比较一致. 当进水 OLR 提高到 $24.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时, 反应器仍能正常运行, 此时 COD 平均去除率达到 88.5%, 平均产气量为 $39.9 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, 未出现产气量受抑制的现象, 这表明高温厌氧 EGSB 反应器中厌氧颗粒污泥活性较高, 能适应较高的 OLR 并稳定运行. 在反应器运行的后期, 把进水的 OLR 降低到 $13.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, COD 平均去除率仍能达到 90.0%, 说明高温厌氧 EGSB 对抗 OLR 冲击能力较强, 能够适应不同的进水 OLR.

表 1 厌氧发酵运行过程中的有机负荷、COD 平均去除率和平均产气量

Tab.1 Organic loading rate, the average COD removal efficiency and the average gas production during the anaerobic fermentation process

进水负荷/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)	3.0	5.0	7.0	9.0	11.0	13.0	15.0	20.0	24.0	13.0
运行天数/d	2	24	22	22	23	20	24	10	10	28
COD 平均去除率/%	78.2	73.4	75.5	79.9	80.2	85.7	86.7	87.7	88.5	90.0
平均产气量/($\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$)	—	5.7	7.7	9.4	12.2	14.4	15.1	34.8	39.9	22.5

郭晓燕等^[3]在中温条件(35 $^{\circ}\text{C}$)下用 EGSB 处理米酒废水, 以啤酒厂 UASB 中的颗粒污泥作为接种物, 最高 OLR 达到 $20 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, COD 去除率约为 70%. 本实验的 COD 去除率明显高于 70%, 与张

振家等^[4]在高温条件(55 $^{\circ}\text{C}$)下用 EGSB 处理玉米酒精糟液的生产性实验中得到的结果相近, 在 OLR 达到 $29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时, 可保持 90% 左右的 COD 去除率. 上述实验中 COD 去除率存在较大差别, 可能

是由于温度不同,导致有机物的水解速率、厌氧颗粒污泥中微生物的菌群不同,另外废水的性质也决定了COD的去除效果。

2.2 高温厌氧颗粒污泥的性质分析

2.2.1 物理特性

厌氧颗粒污泥的颗粒化率、粒径分布和沉降速度等是影响EGSB稳定运行的重要因素,也是衡量反应器正常运行的主要参数^[5]。在EGSB中,颗粒污泥对有机物起主要的降解作用,沉淀性能好,能够在反应器内滞留,保持反应器内的生物量维持在高浓度条件下^[6];絮状污泥的沉淀性能较差,导致污泥流失、出水COD偏高等,因此污泥的颗粒化率影响着EGSB的稳定运行。实验中测定了接种污泥,第15、60、260 d的颗粒化率分别为45.4%、55.3%、74.3%、84.8%。随着运行时间的延长,厌氧颗粒污泥的颗粒化率逐渐增加,由于接种污泥为中温厌氧颗粒污泥,所以运行稳定时期的高温厌氧颗粒污泥的颗粒化率更高,比中温厌氧颗粒污泥约增加了86.8%,其中的原因还有待进一步研究,比如胞外多

聚物等对高温厌氧颗粒污泥的颗粒化率的影响。对厌氧颗粒污泥的粒径进行分析,得出了厌氧颗粒污泥的粒径分布,如表2所示。随着反应器的运行,直径大于2.00 mm的颗粒污泥所占比例增长最快,其余直径范围的颗粒污泥所占比例在整个运行周期内总体呈现下降趋势,说明在反应器运行期间,微生物较好地利用了进水中的有机物,颗粒污泥的生长状况良好,同时也说明高温厌氧颗粒污泥中直径大于2.00 mm的颗粒比中温厌氧颗粒污泥的多,第260 d时直径大于2.00 mm的颗粒比例比中温厌氧颗粒污泥的多了10.3%。对第60 d和第260 d的污泥沉降速度进行了计算,从表2可知,直径大于0.15 mm的颗粒污泥的平均沉降速度都大于平均上升流速,第260 d颗粒污泥比第60 d颗粒污泥的平均沉降速度有所上升,说明反应器内颗粒污泥的粒径在培养过程中增大,沉降性能进一步提高,这可以保证颗粒污泥在反应器内有足够的停留时间,增加反应器内的污泥浓度,提高反应器对有机物的去除效果。

表2 不同时期EGSB反应器内颗粒污泥的粒径分布和沉降速度

Tab.2 Granular sludge's particle size distribution and average settling velocity in the EGSB reactor during different time

粒径/mm	粒径比例/%				平均沉降速度/(m·h ⁻¹)	
	接种污泥	第15 d	第60 d	第260 d	第60 d	第260 d
0.15~0.30	27.45	27.17	27.23	23.42	4.87	5.83
0.30~0.45	12.25	10.11	12.57	10.10	7.64	8.21
0.45~0.90	27.23	26.32	18.64	21.01	11.35	14.98
0.90~2.00	18.04	17.92	16.34	13.61	22.47	27.65
>2.00	15.03	18.48	25.32	31.77	41.58	48.02

为了进一步研究颗粒污泥的形态变化,通过扫描电镜对颗粒污泥进行观察。由图2可见,接种污泥表面较为光滑,形状较规则;而长期运行的高温EGSB颗粒污泥则明显破裂、破损较多,表面较为粗糙,形状也发生了不规则的改变。这与冯亮等在实验中用常温厌氧颗粒污泥培养高温厌氧颗粒污泥时观察到的现象相同^[7]。因为在厌氧发酵过程中会释放气体,进水和回流产生的上升水流使反应器内颗粒污泥同时受到水流剪切力、颗粒碰撞摩擦力、泡振力和气泡尾涡混渗力等4种力,这些力的共同作用使得颗粒污泥表面呈现较多裂缝和凹陷。颗粒污泥的表面凹凸不平,使得颗粒污泥的比表面积明显增加,微观水体呈湍流状态,更加有利于泥水接触,从而明显提高传质效果。



a 接种污泥 b 第260 d颗粒污泥

图2 厌氧颗粒污泥扫描电镜图(×45)

Fig.2 Scanning electron microscope picture of anaerobic granular sludge (×45)

2.2.2 化学组分分析

厌氧颗粒污泥中 $\rho(\text{VSS})/\rho(\text{SS})$ 的值反映了微生物活性的变化。VSS主要由细胞和胞外有机物组成,通常情况下VSS占悬浮固体的比例是70%~90%。在高温条件下,颗粒污泥中微生物快速生长,使得反应器能在高OLR的条件下保持良好的COD

去除率.经测定,接种颗粒污泥中 $\rho(\text{VSS})/\rho(\text{SS})$ 为 0.51,在 EGSB 反应器中经高温驯化后,第 60 d 和第 260 d 时其数值分别为 0.76, 0.84, 由 $\rho(\text{VSS})/\rho(\text{SS})$ 的变化可以看出微生物活性有了较大的提高.

通过有机元素分析仪分析了颗粒污泥中各种有机元素占总质量的百分数.实验结果表明,颗粒污泥的有机组分主要是 N, C, H 3 种元素.接种污泥和第 260 d 颗粒污泥中 N, C, H 3 种元素的质量分数分别为 6.56%, 29.82%, 4.87% 和 6.62%, 31.89%, 5.00%. 经过 260 d 的驯化,污泥中有机元素的含量变化不大,其中 C 的含量有少许增加, $w(\text{C})/w(\text{N})$ 由初始时的 4.54 增加到了第 260 d 的 4.82. 一般颗粒污泥中 N, C, H 的质量分数分别为 10.0%, 40.5%, 7.0%, 与本研究中接种污泥和第 260 d 颗粒污泥的测定结果相差不大.

图 3 是经 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定的接种污泥和第 260 d 颗粒污泥无机组分中各化合物的相对含量.测定结果表明,同有机组分类似,接种污泥与第 260 d 颗粒污泥在无机组分的组成和比例上变化不大.前后变化较大的是 Na, 因为在反应器进水中加入了 NaHCO_3 以中和进水的酸度,导致第 260 d 颗粒污泥中钠的含量升高.由图 3 可以看出,构成颗粒污泥主要成分的 4 种无机元素分别是 Si, P, Ca 和 Fe.

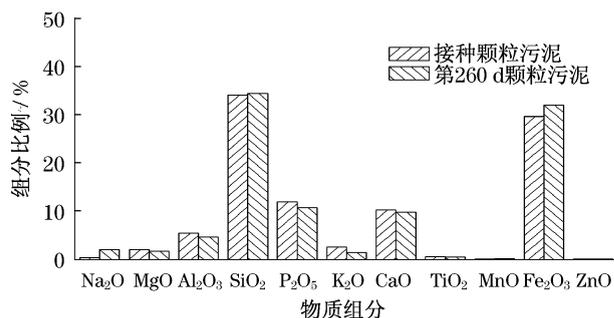


图 3 不同时期颗粒污泥中无机组分的相对含量

Fig.3 Relative amounts of inorganic components in the granular sludge at different time

2.2.3 生物特性与形成机理

为了研究颗粒污泥的形成机理,首先要研究颗粒污泥表面和内核的生物组成.将颗粒污泥剖开,使用电镜扫描对颗粒污泥的剖面进行观察.图 4a 和 4b 分别是运行第 260 d 颗粒污泥的表面和剖面照片.从图中可以看到,颗粒污泥表面的微生物有丝状菌、杆状菌和球状菌,但以丝状菌为主.在厌氧颗粒污泥中广泛存在的成束分散竹节状丝菌,通常认为是产甲

烷丝菌,它的外形像竹节状的圆棍,端头平整,能形成较长的丝状体,直径 $0.4\sim 0.6\ \mu\text{m}$,呈革兰氏阴性.第 260 d 颗粒污泥表面明显皴裂,破损较多,表面较为粗糙,使微生物更有利于同基质接触、吸附、降解和物质交换,颗粒污泥的产甲烷活性也较高.为了定性和定量地研究高温厌氧颗粒污泥中的微生物,需要运用更先进的微生物分析手段才能鉴别.

但是,颗粒污泥的内核中都没有大量的微生物存在,与颗粒污泥表面的情况差异很大.根据颗粒污泥无机组分的分析结果,推测颗粒污泥的内核由 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 类物质或 CaCO_3 类物质等无机质组成.颗粒污泥的形成过程可能是微生物附着于无机颗粒表面逐步生长而成.

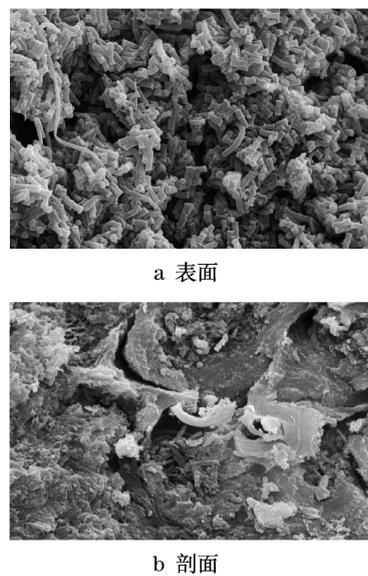


图 4 厌氧颗粒污泥(第 260 d)表面、剖面扫描电镜图片
Fig.4 Electronic microscopic pictures of surface and core of anaerobic granular sludge (260thd)

结合对第 260 d 颗粒污泥表面和内核的能谱分析可知(图 5), Si 和 Fe 主要为颗粒污泥表面的无机组成元素, Ca 和 P 主要为颗粒污泥内核的无机组成元素, Au 主要来自于分析过程中的喷金步骤.木薯酒精生产工艺中会混入大量砂粒,砂粒的主要成分是二氧化硅,推断颗粒污泥中的 Si 元素主要来源于颗粒污泥所吸附的砂砾;测得木薯酒精废水中的铁离子质量浓度约为 $100\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,铁离子可能来源于生产工艺过程中,较高的铁含量可能是由于颗粒污泥吸附了酒精废水中的铁离子;磷酸钙类物质或碳酸钙类物质是形成颗粒污泥无机内核的理想物质,推测 Ca 和 P 可能来源于磷酸钙或碳酸钙.对于高温条件下颗粒污泥的形成机和颗粒污泥的结构模

型至今没有统一的认识,有待进一步研究.

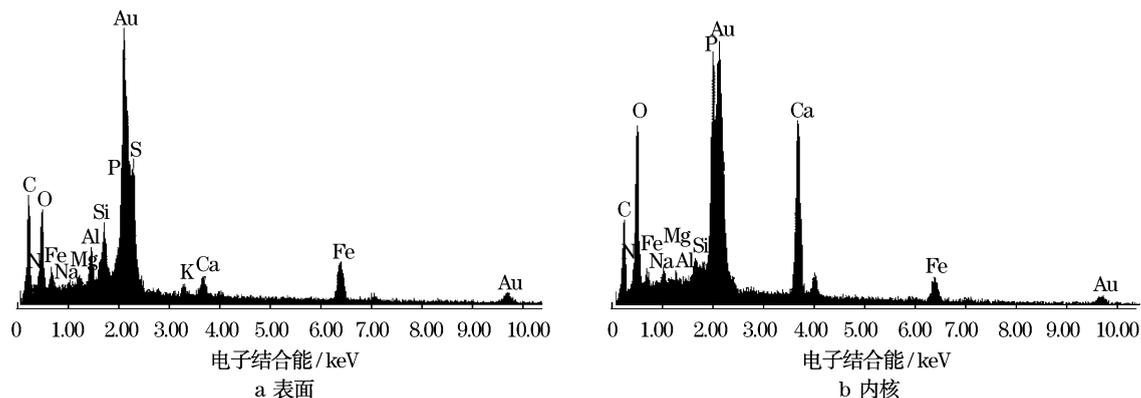


图5 第260 d颗粒污泥能谱图
Fig.5 EDAX of 260th d granular sludge

3 结论

(1) 当进水 OLR 达到 $24.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ 时, 反应器能正常运行, 此时 COD 平均去除率达到 88.5%, 平均产气量为 $39.9 \text{ L} \cdot \text{d}^{-1}$, 未出现产气量受抑制的现象. 在反应器运行的后期, 把进水的 OLR 降低到 $13.0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, COD 平均去除率仍能达到 90.0%, 说明高温厌氧 EGSB 对抗 OLR 冲击能力较强, 能够适应不同的进水 OLR.

(2) 颗粒污泥的颗粒化率随着反应时间的延长逐渐增加, 直径大于 2.00 mm 的颗粒污泥所占比例增长最快. 直径大于 0.15 mm 的颗粒污泥的平均沉降速度都大于平均上升流速.

(3) 颗粒污泥的有机组分主要是 N, C 和 H, 无机组分主要是 Si, P, Ca 和 Fe. 颗粒污泥表面的微生物有丝菌、杆菌和球菌, 以丝状菌为主. 颗粒污泥的内核可能为磷酸钙或碳酸钙等无机质.

参考文献:

[1] Abreu A A, Costa J C, Araya-Kroff P, et al. Quantitative image analysis as a diagnostic tool for identifying structural changes during a revival process of anaerobic granular sludge[J]. *Water Research*, 2007, 41(7): 1473.

[2] Peverea A, Guibauda G, Goina E, et al. Effects of physical-chemical factors on the viscosity evolution of anaerobic granular sludge[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2009, 43(3): 231.

[3] 郭晓燕, 张振家. EGSB 反应器处理米酒废水的启动方法研究[J]. *环境污染与防治*, 2004, 26(2): 107.

GUO Xiaoyan, ZHANG Zhenjia. Study on the starting up of expanded granular sludge bed reactor for treating rice wine wastewater [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2004, 26(2): 107.

[4] 张振家, 周伟丽, 林荣忱. 膨胀颗粒污泥床处理玉米酒精糟液的生产性试验[J]. *环境科学*, 2001, 22(4): 114.

ZHANG Zhenjia, ZHOU Weili, LIN Rongchen. Full-scale experiment on corn-ethanol production wastewater treatment with the thermophilic EGSB reactor[J]. *Environmental Science*, 2001, 22(4): 114.

[5] Costa J C, Moita I, Ferreira E C, et al. Morphology and physiology of anaerobic granular sludge exposed to an organic solvent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/3): 231.

[6] 王妍春, 左剑恶, 肖晶华. EGSB 反应器内厌氧颗粒污泥性质的研究[J]. *中国沼气*, 2002, 20(4): 3.

WHANG Yanchun, ZUO Jian'e, XIAO Jinghua. A study on characteristic of anaerobic granular sludge in an EGSB reactor [J]. *China Biogas*, 2002, 20(4): 3.

[7] 冯亮, 吴静, 陆正禹. 高温厌氧颗粒污泥的培养试验研究[J]. *中国沼气*, 2003, 21(3): 12.

FENG Liang, WU Jing, LU Zhengyu. Study on cultivation of thermophilic anaerobic granular sludge[J]. *China Biogas*, 2003, 21(3): 12.