

河底沉积物培养耐酸产甲烷颗粒污泥的试验研究

凌雪峰,左剑恶^{*},顾夏声 (清华大学环境科学与工程系厌氧生物实验室,北京 100084)

摘要: 利用河底沉积物作为接种污泥,在一个 3.1L 的 EGSB 反应器中进行培养耐酸产甲烷颗粒污泥的试验研究.结果表明,EGSB 反应器在 pH6.0,出水碱度低于 400mg CaCO₃/L,容积负荷 5.3kg COD/(m³·d)的条件下培养出具有良好沉降性能和产甲烷活性的耐酸颗粒污泥.形成耐酸颗粒污泥后,EGSB 反应器在 pH5.8~6.0,进水 COD 3000mg/L,容积负荷 5.2kg COD/(m³·d)的条件下稳定运行 29d, COD 去除率平均为 89.2%,出水总碱度仅为 264.4mg CaCO₃/L,沼气中甲烷的含量约为 56.9%.扫描电镜观察发现颗粒污泥内部存在成簇生长的索氏甲烷丝菌.

关键词: 颗粒污泥;酸性条件;河底沉积物;产甲烷

中图分类号: X522 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2003)06-0587-05

Studies on cultivation of acid-tolerant methanogenic granular sludge using river sediments. LING Xue-feng, ZUO Jian-e, GU Xia-sheng (Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). *China Environmental Science*, 2003,23(6): 587~591

Abstract: Studies on the cultivation of acid-tolerant methanogenic granular sludge in a 3.1L expanded granular sludge bed (EGSB) reactor using river sediments as seed sludge was conducted. In the reactor, acid-tolerant granular sludge with good settling ability and methanogenic activity was cultivated under the conditions of pH 6.0, effluent alkalinity lower than 400mg CaCO₃/L, loading rate 5.3kg COD/(m³·d). Thereafter, under the condition of pH 5.8~6.0, influent COD 3000mg/L and loading rate 5.2kg COD/(m³·d), the reactor operated stably for 29 days with the average COD removal rate of 89.2%, effluent total alkalinity of 264.4mg CaCO₃/L and the methane content of about 56.9% in biogas. Investigated under scanning electronic microscope, many *Methanothrix soehngenii* were found aggregated in cluster in the inner areas of granular sludge.

Key words: granular sludge; acidic condition; river sediments; methanogenesis

厌氧生物处理过程中产甲烷菌生长的最适 pH 值约为 7.0~7.2^[1].在利用厌氧工艺处理有机废水时,需要在进水中投加碱性物质以保证反应器内的 pH 值在中性范围,这不但增加了运行费用,而且还给运行管理带来不便.

有研究^[2,3]表明,在许多自然生境如热泉、湖泊和沼泽中存在着多种耐酸的产甲烷菌.因此,如果能利用自然生境中的耐酸产甲烷菌培养出耐酸的产甲烷颗粒污泥,就可在处理酸性或低碱度有机废水时,将反应器直接控制在酸性条件(如 pH6.0)下运行,可以大幅减少甚至不需要外源碱度,简化运行管理^[4,5].在普通厌氧反应器中设法提高其中耐酸产甲烷菌的比例,也可提高其抵抗酸化的能力,提高运行稳定性^[6].

作者以河底沉积物直接接种运行厌氧反应

器,主要考察和研究河底沉积物能否经过筛选和驯化,通过自固定化技术培养形成耐酸产甲烷颗粒污泥以及厌氧产甲烷过程能否在酸性条件下稳定高效运行.

1 材料与方法

1.1 试验装置与流程

试验装置与工艺流程如图 1 所示,其中 EGSB 反应器的总体积为 3.1L.温度控制在 35±1.接种污泥取自清华大学校河河底沉积物,试验用水为自配水,即在自来水中按 COD_{Cr}:N:P=200:5:1,

收稿日期: 2003-02-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50008009);国家“863”项目(2002 AA601190);高校博士点基金资助项目(9700032)

* 通讯联系人

加入葡萄糖、 NH_4Cl 、 KH_2PO_4 ;此外还加入 150mg/L 的酵母浸膏和微量元素 [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 3.57mg/L; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.44mg/L; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.89mg/L; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.50mg/L; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.81mg/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.13mg/L]. 通过 pH 自动控制系统泵入 1mol/L 的 NaOH 溶液控制反应器内的 pH 值.

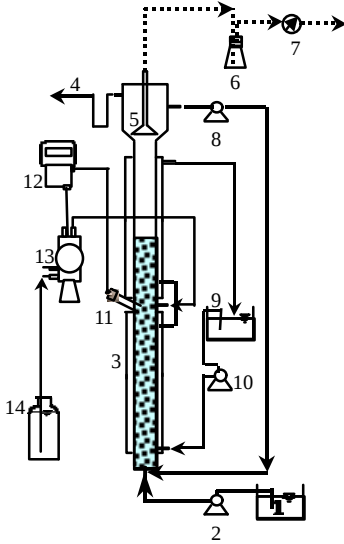


图 1 试验装置与工艺流程

Fig.1 Experimental apparatus and process flow chart

- 1.进水箱 2.进水计量泵 3.EGSB 反应器 4.出水 5.三相分离器
- 6.水封 7.湿式气体流量计 8.回流计量泵 9.水浴锅
- 10.热水循环泵 11.pH 探头 12.pH 在线控制器
- 13.碱液计量泵 14.1mol/L NaOH 溶液贮瓶

1.2 分析项目及测试方法

COD:TL-1A 型污水 COD 速测仪;pH:Orion 828 酸度计;pH 控制:Milton Roy pH 在线控制器系统,总碱度:标准盐酸滴定法^[7],滴定终点 pH 值为 3.8;气体产量:LML-2 型湿式气体流量计(长春仪表总厂);沼气中甲烷含量:气相色谱法,色谱仪为 1490GC-TCD(惠普上海分析仪器有限公司),柱型:2.5m×2mm 不锈钢柱,担体:OV-101,柱温:70,检测器温度:100,进样器温度:100;污泥浓度,VSS/SS:重量法^[7];氧化还原电位(ORP):标准电极法^[7];颗粒污泥粒径分布和沉降速度^[8];扫描电镜照片:委托中国科学院微生物所完成.

2 结果与讨论

2.1 反应器的启动运行

在反应器中加入接种污泥使其浓度为 4.8gVSS/L,尝试在 pH6.0 下直接启动运行.经过 7d 的运行,证明接种河底沉积物的厌氧反应器不能直接在酸性条件下启动运行.因此重新接种,污泥浓度为 4.2gVSS/L,反应器内部水力上升流速控制在 3.0m/h 左右.首先使反应器在接近中性的条件下运行,随着运行效果的逐级提高,再逐级降低其 pH 值.

如图 2,图 3 所示,在 64d 的运行过程中,pH 值从 7.0 分 4 次逐级下降到 6.7;出水碱度也呈逐级下降的趋势,即由 pH7.0 时的 1650mg CaCO_3/L 逐级下降到 pH6.7 时的 820mg/L 左右;反应器的容积负荷则从启动初期的 0.1kg $\text{COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 逐级上升到 8kg $\text{COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$;而反应器对 COD 的去除率则较快地上升到 95%以上,且相对很稳定,由此可知反应器此次启动运行相当成功.启动末期从反应器取出污泥进行观察,发现其形态仍是絮状,观察不到颗粒污泥.

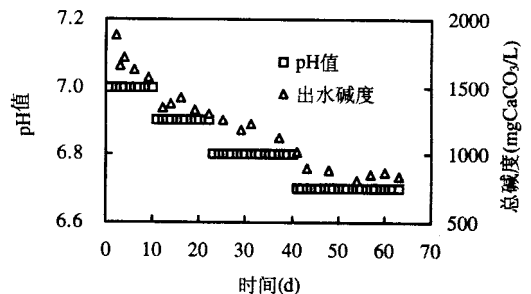


图 2 启动期反应器内的 pH 值和出水碱度

Fig.2 pH values and effluent alkalinites of the reactor during start-up

2.2 反应器在酸性条件下的运行

在完成启动运行后,反应器停止运行 97d,随后重新启动运行.将重新启动运行的第 1d 继续计为运行的第 65d,运行数据见图 4,图 5.由图 4,图 5 可见,反应器在 pH7.4,负荷为 1.3kg $\text{COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 下运行 1d 后即将其 pH 值降低为 6.8 并运行 10d,负荷上升为 2.6kg $\text{COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,COD 去除率基本

在 85%以上;随后 pH 值降低到 6.4,维持运行 4d 后,pH 值下降到 6.2 并维持运行 32d,在此期间,反应器的负荷逐级从 2.6kg COD/(m³·d)上升到 6.9kg COD/(m³·d),而 COD 去除率基本稳定在 90%以上.当反应器运行至第 112d 时,反应器的 pH 值再次下降到 6.0 并运行 29d,在此期间反应器的负荷基本维持在 5.5~6.0kg COD/(m³·d)之间,而 COD 去除率基本稳定在 90%左右.从第 141d 开始,反应器的 pH 值下降到仅为 5.8,在此 pH 值下反应器又稳定运行了 29d,负荷在 5.2~5.5kg COD/(m³·d),COD 平均去除率为 89.2%.

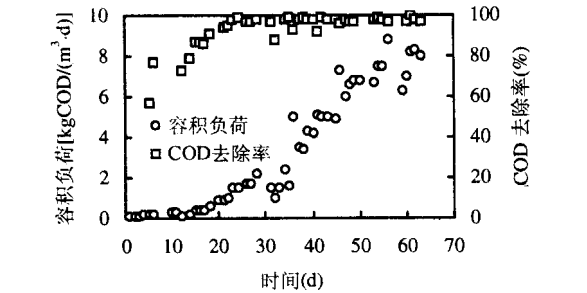


图3 启动期反应器的容积负荷和 COD 去除率
Fig.3 OLRs and COD removal efficiencies of the reactor during start-up

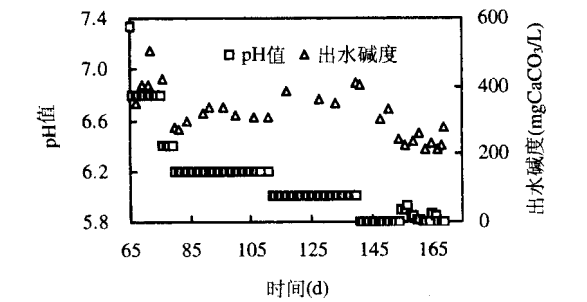


图4 65~169d 反应器的 pH 值与出水碱度
Fig.4 pH values and effluent alkalinities of the reactor from day 65 to 169

从图4还可看出,在整个试验期间,反应器的出水碱度均较低,基本维持在 200~400mg CaCO₃/L 之间,最低时仅为 213mg CaCO₃/L.在试验后期(第 155~169d)甚至无需启动控制系统投加碱液,反应器内 pH 值仍能自动维持在 5.8~6.0 之间.外源碱度的减少,可以节省运行费用.Ferguson^[9]对

造纸工程蒸发器冷凝液废水的碱度需求进行的综合性评价认为,与 pH7.0 的运行方式相比,pH6.6 的运行方式可以节省约 50%的投碱费用.

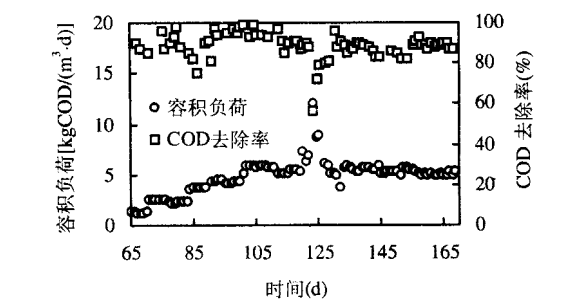


图5 65~169d 反应器的容积负荷与 COD 去除率
Fig.5 OLRs and COD removal efficiencies of the reactor

试验中还发现,反应器内 ORP 随着 pH 值的降低相应升高.在 pH6.8 时,ORP 为 -363mV;到 pH5.8 时,ORP 上升到 -260mV.图 6 给出了试验过程中反应器的沼气产量及沼气中 CH₄、CO₂、H₂ 的含量.随着反应器内 pH 值的降低,沼气中 CH₄ 含量也相应逐级从 pH6.8 时的 70.8%下降到 pH5.8 时的 56.9%;而 CO₂ 含量则逐级升高;沼气中 H₂ 含量一直维持在较低水平,平均仅为 0.6%.反应器在 pH5.8 运行的稳定阶段中,每去除 1gCOD 的甲烷产量为 302.2mL,略低于 350mL 的理论值,这表明酸性条件下运行的 EGSB 反应器内进行的仍是典型的以 CH₄ 和 CO₂ 为终端产物的厌氧消化过程.

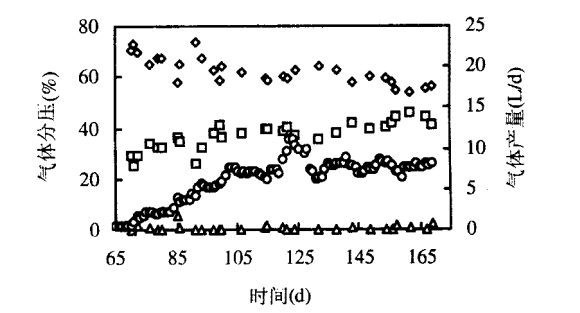


图6 65~169d 反应器的气体产量与气体组成
Fig.6 Gas production and its composition of the reactor from day 65 to 169

CH₄ □ CO₂ △ H₂ ◇ 气体产量

2.3 耐酸颗粒污泥的形成及其性质

2.3.1 反应器内污泥浓度的变化 在启动运行期,即运行的前 64d,反应器在较高 pH 值(6.7~7.0)下运行时,反应器内的污泥浓度及其 VSS/SS 均有较快的增长,污泥浓度从接种时的 4.2gVSS/L 增加到 10.7gVSS/L,而污泥的 VSS/SS 也从接种时的 0.09 上升到 0.64.由于随后反应器停止运行 95d,在重新启动后,其污泥总量下降到 8.0gVSS/L, VSS/SS 也略有下降,为 0.45.此后的 105d 反应器均在酸性条件下运行,污泥 VSS/SS 逐级上升,到试验结束时达到 0.82;但污泥浓度却未能继续上升,到试验结束时仅为 2.7gVSS/L,低于接种污泥浓度.对 102~169d 内出水中流失污泥量的监测,发现此阶段反应器的污泥流失率很高,平均为 0.93gVSS/d.计算出此阶段(pH5.8~6.2)污泥的表观产率系数(Y_{obs})为 0.044gVSS/(gCOD·d),该值较中性条件下的偏低^[10].因此,反应器在较低 pH 值(5.8~6.2)下运行时,污泥浓度的降低是由于以下两个方面的原因,即较高的污泥流失率和较低的污泥产率.关于低 pH 值同时导致较高污泥流失率和较低污泥产率的机理还需要作进一步的研究.

2.3.2 耐酸颗粒污泥的形成及性质 反应器运行至第 119d,第 1 次在反应器底部观察到明显的颗粒污泥.此时反应器的 pH 值为 6.0,负荷为 5.3kg COD/(m³·d), COD 去除率为 90.3%,水力上升流速为 3.0m/h.颗粒污泥呈黑色,外形为不规则的椭球状.多数颗粒污泥的粒径较小,约为 0.5~1.0mm. pH 值为 5.8 的酸性条件下,污泥的颗粒化程度较低,仅为 57.0%.反应器在 pH5.8 的运行阶段,耐酸颗粒污泥具有较好的沉降性能,粒径大于 1.4mm 颗粒的沉降速度平均为 51.8m/h;粒径为 0.9~1.4mm 颗粒的沉降速度平均为 44.5m/h;而粒径为 0.4~0.9mm 颗粒的沉降速度则平均为 27.9m/h.该耐酸颗粒污泥具有很高的产甲烷活性,在 pH5.8 运行的稳定阶段,其比产甲烷活性(SMA)高达 531.2mL CH₄/(gVSS·d),比基质降解速率高达 1.76gCOD/(gVSS·d).

2.3.3 颗粒污泥的微观结构 利用扫描电镜(SEM)对接种污泥和耐酸颗粒污泥的微观结构进行了观察,结果如图 7 所示.

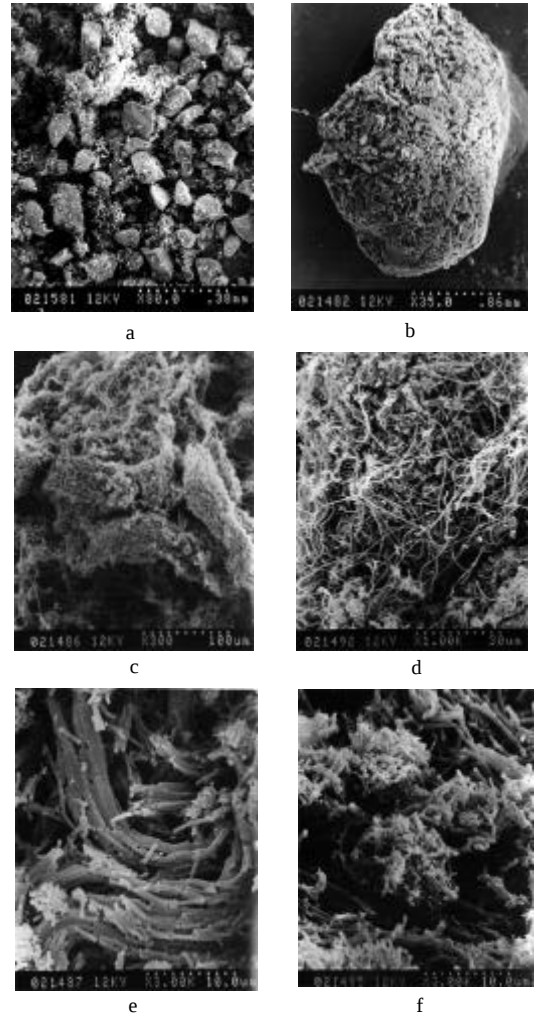


图 7 接种污泥及耐酸颗粒污泥的扫描电镜照片

Fig.7 SEM photos of the seed sludge and acid-tolerant granular sludge

- a 接种河底沉积物 b 颗粒污泥外观 c 颗粒表面小颗粒之间的黏连 d 颗粒表面的丝状菌 e 颗粒污泥中心成簇生长的索氏产甲烷丝菌 f 颗粒污泥内部的索氏产甲烷丝菌、短杆菌和球菌

图 7a 为接种河底沉积物,可见接种污泥中存在粒径为 0.06~0.20mm 的细砾石,很少见到细菌等微生物.图 7b~图 7f 是运行第 142d, pH 值为 5.8

时反应器底部颗粒污泥的 SEM 照片.由图 7b~图 7f 可看出,颗粒污泥的表面不规则(图 7b),较多成团簇状的小颗粒互相黏结,并在黏结处形成孔穴和通道(图 7c).颗粒污泥中的细菌呈明显的分区分布的特点.颗粒表面覆盖着由若干单细胞串联成链而呈长丝状的细菌,很可能是某种发酵细菌.这些丝状结构如同骨架一样缠绕、包裹着更小的颗粒,将较小的微生物聚集体黏附在一起从而形成更大的颗粒(图 7c,图 7d),而这些小颗粒的表面主要是密集的短杆菌和丝状菌.在颗粒污泥中心区域,主要是很纯的端部平齐呈特征性竹节状的索氏甲烷丝菌(*Methanothrix soehngenii*),单细胞长度约为 1.5~2.8 μm ,排列成整齐而密实的结构(图 7e).颗粒内部也观察到索氏甲烷丝菌与其他球形细菌和短杆菌的共生(图 7f),但未见类似甲烷八叠球菌(*Methanosarcina*)的细菌.颗粒污泥内部没有观察到明显的空洞和破裂的现象.

3 结论

3.1 以河底沉积物接种运行一个 3.1L 的 EGSB 反应器,逐级降低反应器内的 pH 值,在 pH6.0,出水碱度低于 400mg CaCO_3/L ,容积负荷为 5.3kg $\text{COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的条件下,培养获得了具有良好沉降性能和高产甲烷活性的耐酸颗粒污泥.

3.2 形成耐酸颗粒污泥后,反应器在 pH5.8,进水 COD 3000mg/L,容积负荷 5.2kg $\text{COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的条件下,COD 的去除率为 89.2%,出水总碱度仅为 264.4mg CaCO_3/L ,沼气中甲烷含量约为 56.9%.EGSB 反应器在 pH5.8~6.2 的范围内共运行 89d,表明厌氧反应器能够在低 pH 值、低碱度下实现稳定的产甲烷过程.

3.3 对耐酸颗粒污泥的 SEM 的观察结果表明,颗粒污泥是由较多细小颗粒通过丝状菌互相黏连而形成的,由颗粒污泥内部可发现成簇生长的索氏产甲烷丝菌.

digestion [J]. Wat. Sci. Technol., 1982,14:749-763.

- [2] Williams R T. Methane production in minnesota peatlands [J]. Appl. Environ. Micro., 1984,6:1266-1271.
- [3] Goodwin S. Ecophysiological adaptations of anaerobic bacteria to low pH: Analysis of anaerobic digestion in acidic bog sediments [J]. Appl. Environ. Micro., 1987,1:57-64.
- [4] Jain S R, Mattiasson B. Acclimatization of methanogenic consortia for low pH biomethanation process [J]. Biotechnology Letter, 1998,20(8):771-775.
- [5] Brummeler E T, Hulshoff P L W, Dolting J, et al. Methano-genesis in an upflow anaerobic sludge blanket reactor at pH 6 on an acetate-propionate mixture [J]. Appl. Environ. Micro., 1985,6: 1472-1477.
- [6] Savant D V, Shouche Y S, Prakash S. *Methanobrevibacter acididurans* sp. nov., a novel methanogen from a sour anaerobic digester [J]. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 2002,52:1081-1087.
- [7] 国家环境保护局.水与废水检测分析方法 [M]. 第 3 版.北京:中国环境科学出版社,1997.
- [8] 左剑恶,王妍春,陈 浩,等.EGSB 反应器内颗粒污泥的特性 [J]. 中国沼气,2002,20(4):3-7.
- [9] Ferguson J F, Brian J E, Benjamin M M. Neutralization in anaerobic treatment of an acidic waste [J]. Water Res., 1984,18(5): 573-580.
- [10] 张自杰.排水工程下册 [M]. 第 4 版.北京:中国建筑工业出版社,2000.589.

作者简介:凌雪峰(1977-),男,江苏盐城人,清华大学环境科学与工程系在读硕士研究生,研究方向为厌氧生物处理技术.发表论文 4 篇.

参考文献:

- [1] Duarte A C, Anderson G K. Inhibition modeling in anaerobic