

厌氧反应器中絮状污泥成核过程研究

周红明, 吴静*, 谢宇铭, 姜洁

(清华大学环境科学与工程系, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084)

摘要: 采用本课题组建立的定量方法研究了中温内循环厌氧反应器中絮状污泥的成核过程. 经过 85 d, 污泥平均粒径由 47.8 μm 增至 96.1 μm , 成核过程基本完成. 成核过程中的污泥平均粒径与成核时间线性相关性显著, 相关系数达到 0.989 3, 污泥粒径的平均增长速率为 0.58 $\mu\text{m}/\text{d}$. 污泥含核率从第 1 d 的 7.6% 增长至第 85 d 的 36.1%. 含核率的增长速率波动较大, 经历了快-慢-较快 3 个阶段. 试验过程中, 污泥 ECP 含量与污泥含核率的增长速率明显正相关, 表明 ECP 可能是污泥成核速率波动的原因. 随成核进行污泥活性呈上升趋势, 而污泥沉降性能的改善并不明显. 上述定量方法以及研究结果均有利于在反应器层面了解污泥颗粒化机制.

关键词: 厌氧反应器; 污泥颗粒化; 絮状污泥成核; 含核率; 胞外多聚物

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)11-3114-05

Nucleation of Flocculent Sludge in Anaerobic Reactor

ZHOU Hong-ming, WU Jing, XIE Yu-ming, JIANG Jie

(State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The nucleation of flocculent sludge as seed in a mesophilic Internal Circulation Anaerobic reactor was investigated with a quantitative method proposed by us in this paper. In the 85th days, the average sludge diameter increased from 47.8 μm to 96.1 μm , which indicated that the nucleation was completed. During this process, the average sludge diameter had a significant linear correlation with the time with coefficient of 0.989 3, the increase rate of average sludge diameter was 0.58 $\mu\text{m}/\text{d}$. Nucleus ratio of sludge increased from 7.6% on the 1st day to 36.1% on the 85th day. The increase rate of the nucleus ratio fluctuated in a wide range, experienced ‘fast-slow-fast’ three stages. During the experiment, the concentration of extra cellular polymers (ECPs) of the sludge was significantly positively correlated with the increase rate of the nucleus ratio, which indicated that ECPs could affect nucleation rate. During nucleation, the bio-activity of the sludge increased, but the improvement of settlement ability was not significant. The above-mentioned quantitative method and results would be useful to understand the sludge granulation mechanism on the level of reactor.

Key words: anaerobic reactor; sludge granulation; nucleation of flocculent sludge; nucleus ratio; ECPs

生物活性高、沉淀性能好的颗粒污泥是内循环厌氧(internal circulation anaerobic, IC)反应器等升流式反应器的核心^[1]. 从颗粒污泥的第一次发现至今已有 30 余年的历史^[2]. 近年来, 国内外学者对颗粒污泥的微观形成机制提出了惰性核模型^[3]、Spaghetti 模型^[4]、选择压模型^[5]、多层结构模型^[6,7]、质子转移-脱水模型^[8,9]和颗粒污泥的多维模型^[10]等, 但在反应器层面和从工程角度, 颗粒化过程的研究很少, 只简单记录颗粒污泥物理性质如粒径和沉速等的变化^[11~13], 未建立起相应的定量研究方法, 颗粒化过程的关键问题即污泥颗粒化程度及颗粒化速率等少有涉及. 工程上污泥颗粒化一直依赖经验, 限制了颗粒化的主要影响因素的确定及关键控制策略的制订, 更无法对过程进行定量预测和控制, 颗粒化工程未能得到充分发展.

本研究利用本课题组建立的颗粒化过程的定量方法对污泥颗粒化进行了分析. Wiegant^[4]和 Chen

等^[14]等众多研究者认为, 污泥颗粒化过程由“成核”和“在核基础上成熟”2 个步骤组成. 作为颗粒化的起点, 成核过程对于颗粒化机制的研究具有特别重要的价值, 而 Spaghetti 理论认为, 成核过程是两步骤中更关键的一步^[4]. 本研究定量分析了以絮状污泥为种泥的污泥颗粒化过程的成核过程.

1 材料与方法

1.1 描述成核过程的定量方法

根据文献^[15]本研究定义粒径 0.1 ~ 0.6 mm 的污泥聚集为核, 粒径 0.6 mm 以上的污泥聚集为颗粒污泥, 污泥由接种至平均粒径生长至 0.1 mm 的过程为成核过程, 平均粒径由 0.1 mm 长至 0.6 mm

收稿日期: 2007-12-13; 修订日期: 2008-03-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(50308013, 50678090); “中法先进研究计划”项目

作者简介: 周红明(1984 ~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为废水厌氧处理, E-mail: zhohm84@gmail.com

* 通讯联系人, E-mail: wu_jing@mail.tsinghua.edu.cn

的过程为核生长过程,而 0.6 mm 以上的生长过程则为在核基础上的颗粒污泥成熟过程。

污泥平均粒径:反映污泥尺寸的参数,采用美国 Malvern 仪器公司的 MASTER-SIZER 激光粒度仪测量.污泥平均粒径的增长速率:即单位时间污泥平均粒径的增值,用于反映核的增长快慢.含核率 (nucleus ratio, NR):定义为污泥中粒径为 0.1~0.6 mm 污泥的体积含率,可以由污泥的粒径分布获得.含核率的增长速率:即单位时间污泥含核率的增值,反映污泥中核总量的增加快慢。

1.2 试验装置

内循环厌氧反应器是目前效率最高的厌氧反应器之一.它依靠沼气在升流管和回流管间产生的密度差在反应器内部形成流体循环.内循环提高了反应区的液相上升流速,加强了废水中有机物和颗粒污泥间的传质,使得处理同类废水时,该反应器的有机负荷达到 UASB 反应器的 2~4 倍^[16].内循环可以稀释进水,故该反应器抗冲击负荷能力较强.由于具有广阔的应用前景,本研究采用内循环厌氧反应器作为试验的主体装置.本试验采用的内循环反应器由有机玻璃制成,有效容积为 2.2 L,高度 1.4 m.保持反应器内的温度(35±1)℃.流程见图 1.

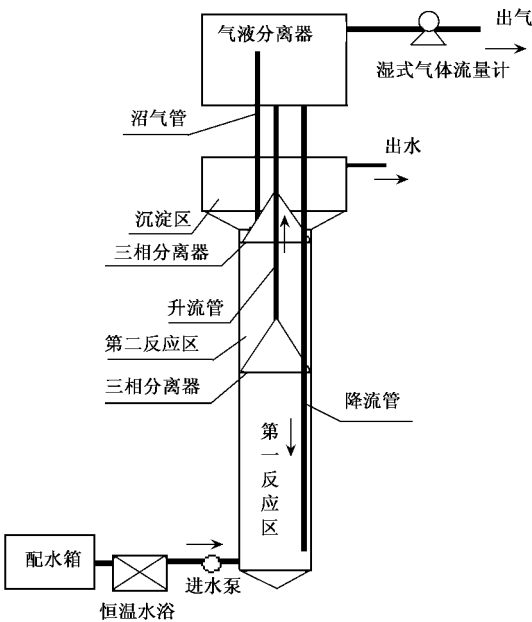


图 1 试验流程示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental process

1.3 试验用水

按 COD:N:P=150:5:1 的比例加入葡萄糖、尿素和磷酸二氢钾,同时加入微量元素 MgCl_2 $5.5 \times$

10^{-4} mol/L, FeSO_4 6×10^{-5} mol/L, NiSO_4 2×10^{-5} mol/L, CoCl_2 2×10^{-6} mol/L, NH_4MoO_3 7×10^{-7} mol/L, ZnSO_4 1.68×10^{-6} mol/L, MnCl_2 5.87×10^{-7} mol/L, CuSO_4 2.5×10^{-7} mol/L 和酵母膏 0.35 mL/L, 并加入碳酸氢钠调节 pH 7.0 左右.

1.4 接种污泥

种泥为高碑店污水处理厂的二级消化池厌氧消化污泥.为了避免种泥中原有可以充当核的大颗粒的干扰,将污泥过筛孔为 0.1 mm 的标准筛,取筛下的絮状污泥接入反应器.接种污泥平均粒径为 47.8 μm ,浓度(以 SS 计)为 6 g/L,污泥的 VSS/SS 为 0.5.

1.5 其它检测方法

COD: YL-1A 型 COD 速测仪测定; SS、VSS: 重量法; 碱度: 溴甲酚绿-甲基红指示剂滴定法; 产气速率: 采用湿式气体流量计测量; 污泥生物活性: 用污泥最大比产甲烷速率表示; 污泥沉降性能: 用污泥 SVI 指数表示; 污泥胞外多聚物 (extra cellular polymers, ECP) 含量: 经 EDTA 提取后, 分别采用蒽酮-硫酸法^[17] 和 Folin-酚法^[18] 对多糖和蛋白质进行测定.

2 结果与讨论

本试验历时 85 d. 试验过程中, 进水水力负荷和污泥负荷 $[\text{COD} \cdot (\text{VSS} \cdot \text{t})^{-1}]$ 分别保持 $0.025 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 $0.35 \text{ kg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1}$ 不变. 图 2、3 描述了试验过程. 50 d 以后, COD 去除率稳定在 95% 以上, 出水碱度 (CaCO_3) 稳定在 1360 mg/L 左右, 反应器实现了稳定运行. 反应器的气相上升流速为 0.22~0.26 m/h, 液相上升流速为 2.10~2.59 m/h.

2.1 成核过程

污泥平均粒径的变化如图 4 所示. 种泥的平均粒径为 47.8 μm , 第 85 d, 污泥的平均粒径达到 96.1

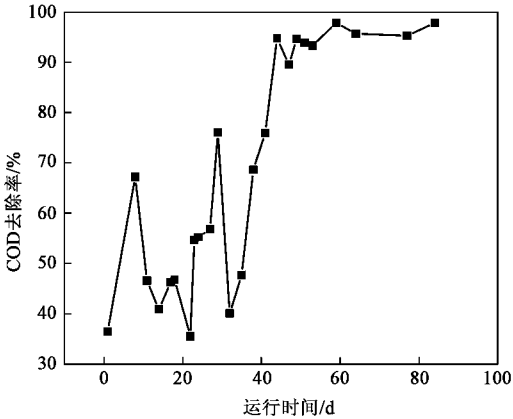


图 2 成核过程的 COD 去除率

Fig.2 COD removal during nucleation

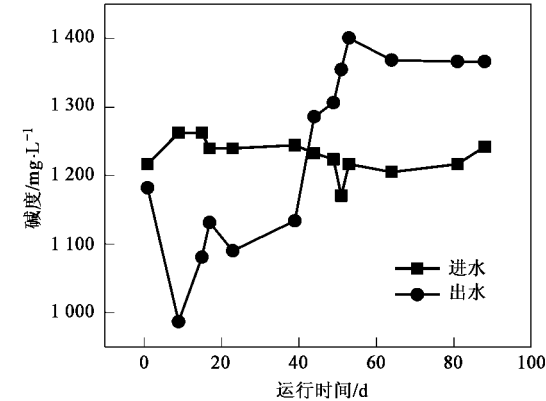


图3 成核过程的进水及出水碱度(以 CaCO₃ 计)

Fig.3 Influent and effluent alkalinity during nucleation

μm ,表明成核过程基本完成.对平均粒径与成核时间进行线性拟合,相关系数为0.989 3[见式(1)],表明在试验条件下,絮状污泥成核过程中,平均粒径的增长是零级反应.污泥平均粒径的增长速率约为 $0.58\ \mu\text{m}/\text{d}$.第 49 d 首次发现了少量颗粒污泥,污泥颗粒化程度^[11]约为 0.35%,以后也有颗粒污泥,但数量和大小未明显增加.

$D = 0.578\ 7t + 47.854\ \ R^2 = 0.989\ 3\ \ (1)$
式中, D 为污泥的平均粒径(μm); t 为运行时间(d).

污泥含核率如图 5 所示.从中可知,在成核过程中,污泥含核率逐渐增长,第 1 d 为 7.7%,第 85 d 成核过程基本完成时,达到 36.1%.污泥含核率的增长速度波动较大(见图 6),前期增长较快,中期有所下降,甚至出现零增长情况,后期又恢复到高速增长阶段.污泥粒径分布及变化如图 7 所示.从中可知,粒径 $< 50\ \mu\text{m}$ 的絮体从第 1 d 的 60.8% 快速降至第 85 d 的 21.5%,而核从第 1 d 的 7.7% 快速增加到第 85 d 的 36.1%,其余范围的污泥含量相对变化较小.

2.2 污泥性质

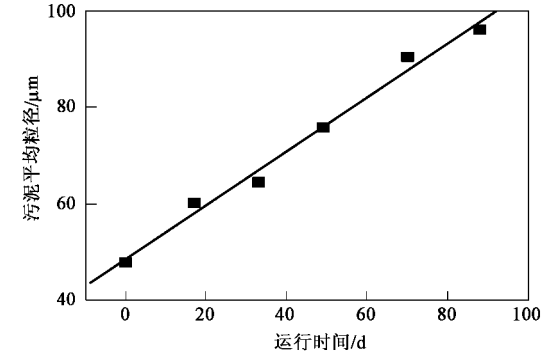


图4 污泥平均粒径

Fig.4 Average sludge diameter

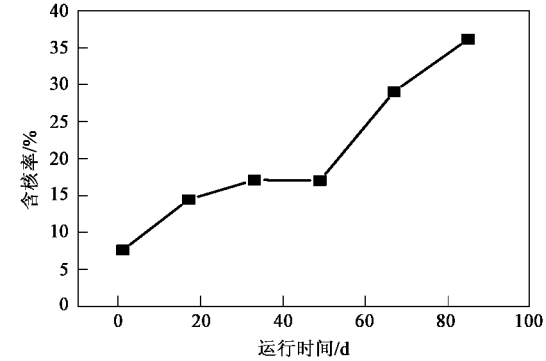


图5 污泥含核率

Fig.5 Nucleus ratio of sludge

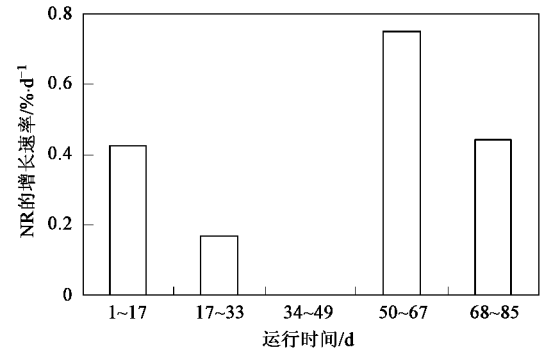


图6 含核率增长速率

Fig.6 Increase rate of nucleus ratio

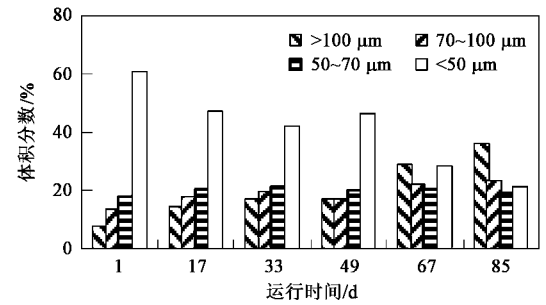


图7 污泥粒径分布

Fig.7 Distribution of sludge diameter

2.2.1 污泥的 ECP

本试验对污泥分泌的 ECP 的主要成分多糖和蛋白质含量进行了测量.图 8 表明,在本试验条件下,ECP 中多糖含量要小于蛋白质含量,多糖与蛋白质含量之比平均值为 0.77,蛋白质含量的变化比较剧烈.

2.2.2 污泥生物活性

成核过程中污泥的最大比产甲烷速率逐渐增大,主要原因有:①随着试验进行,反应器内微生物

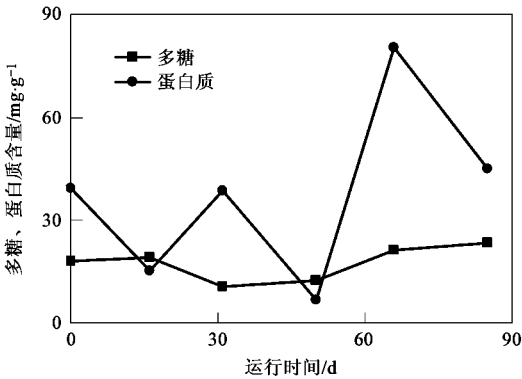


图 8 污泥 ECP 中多糖和蛋白质的含量

Fig.8 Carbohydrate and Protein content in the sludge ECP

与环境相适应;②核的逐渐形成使传质距离缩短,污泥活性逐渐增强.

3 讨论

颗粒化过程的影响因素很复杂.成核过程中污泥的平均直径随时间线性增加,而含核率的变化较复杂:前期增长较快,中期有所下降,甚至出现零增长情况,后期又恢复高速增长.由图 7 可知,在第 49 d, < 50 μm 的污泥含量增多,其余各范围的较大污泥含量均有下降.在本试验中,ECP 中的多糖、蛋白质含量与 NR 的增长速率表现出明显正相关性(见图 9、10),尤其第 49 d 时,VSS 中蛋白质含量骤减至 6.7 mg/g,而污泥 NR 的增长速率也骤减至零.此时颗粒污泥的 ECP 的多糖与蛋白质之比约为 1.8,而 Fang 等^[19]和 Veiga 等^[20]报道,厌氧污泥中多糖与蛋白质的比例一般在 0.2 ~ 0.5 之间.ECP 被认为与颗粒污泥中细菌间的粘附和颗粒强度密切相关^[16,19,21],ECP 尤其是 ECP 中蛋白质含量的减少很可能是 NR 增长速率降低的原因.由于该阶段反应

器运行开始进入稳定阶段,表现为出水碱度比进水明显升高,COD 去除率增大,污泥活性升高,在这个阶段,污泥中微生物组成和活性都发生着重要变化,这可能是 ECP 的分泌降低的主要原因.

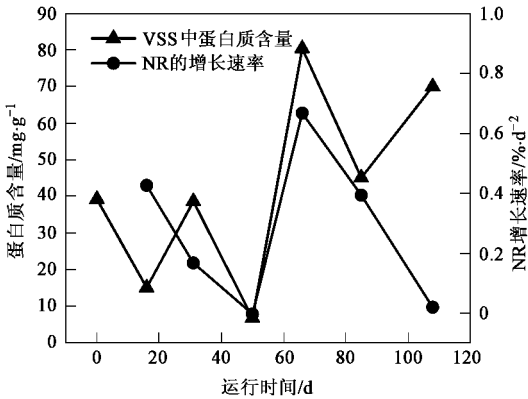


图 10 蛋白质与 NR 的增长速率关系

Fig.10 Relationship between protein and increase rate of nucleus ratio

4 结论

- (1)反应器以 0.35 kg·(kg·d)⁻¹ 负荷启动,并保持不变,50d 左右成功实现了稳定运行.
- (2)经过 85 d,污泥平均粒径由 47.8 μm 增至 96.1 μm,成核过程基本完成.成核过程中,污泥的平均粒径与成核时间线性相关性显著,相关系数达到 0.989 3,污泥平均粒径的增长速率为 0.58 μm/d.成核过程基本完成时,污泥含核率从第 1 d 的 7.6% 增长至 36.1%.含核率的增长速率波动较大,前期较快,在中期有所下降,甚至出现零增长,后期又恢复到高速增长阶段.
- (3)试验过程中,污泥 ECP 含量与污泥含核率的增长速率明显正相关.污泥活性呈整体上升趋势.

参考文献:

[1] 贺延龄.废水的厌氧生物处理 [M].北京:中国轻工业出版社,1998. 2-3.

[2] Lettinga G, Pette K C, de vletter R, *et al.* Anaerobic Treatment of Beet Sugar Wastewater on Semi-technical Scale [M]. The Netherlands Amsterdam: 1977.

[3] Lettinga G, van Velsen A F M, Hobma S W, *et al.* Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological waste water treatment especially for anaerobic treatment [J]. Biotech and Bioeng, 1980, 22(4): 699-734.

[4] Wiegant W M.The ‘spaghetti theory’ on anaerobic sludge formation, or the inevitability of granulation[A]. In: Lettinga G, Zehnder A J B, Grotenhuis J T C, *et al.*, eds. Granular Anaerobic Sludge: Microbiology and Technology [C]. The Netherlands: Pudoc. Wageningen, 1988. 146-152.

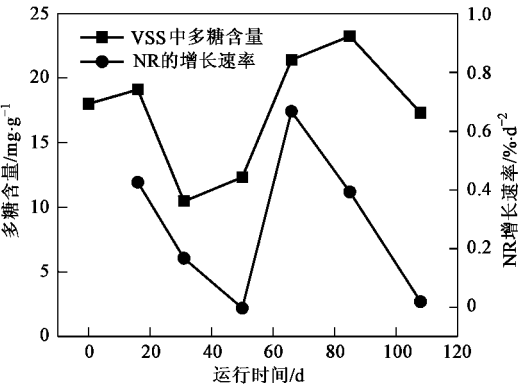


图 9 多糖与 NR 的增长速率关系

Fig.9 Relationship between glucose and increase rate of nucleus ratio

- [5] Hulshoff Pol L W, Heijnekamp K, Lettinga G. The selection pressure as a driving force behind the granulation of anaerobic sludge. *Microbiology and Technology* [M]. The Netherlands: Pudoc. Wageningen, 1988. 153-161.
- [6] MacLeod F A, Guiot S R, Costerton J W. Layered structure of bacterial aggregates produced in an upflow anaerobic sludge bed and filter reactor [J]. *Applied Environmental Microbiology*, 1990, **56** (6): 1598-1607.
- [7] Guiot S R, Pauss A, Costerton J W. A structured model of the anaerobic granules consortium [J]. *Water Sci Technol*, 1992, **25**(7-8): 1-10.
- [8] Teo K C, Xu H L, Tay J H. Molecular mechanism of granulation-II: proton translocating activity [J]. *J Environ Eng*, 2000, **126**(5): 411-418.
- [9] Tay J H, Xu H L, Teo K C. Molecular mechanism of granulation-I: H⁺ translocation-dedhydration theory [J]. *J Environ Eng*, 2000, **126** (5): 411-418.
- [10] Picioreanu C, Batstone D J, van Loosdrecht M C M. Multidimensional modeling of anaerobic granules [J]. *Water Sci Technol*, 2005, **52**(1-2): 501-507.
- [11] Pereboom J H F. Size distribution model for methanogenic granules from full scale UASB and IC reactors [J]. *Water Sci Technol*, 1994, **30**(12): 211-221.
- [12] Pereboom J H F. Strength characterization of microbial granules [J]. *Water Sci Technol*, 1997, **36**(6-7): 141-148.
- [13] El-Mamouni R, Leduc R, Guiot S R. Influence of the starting microbial nucleus type on the anaerobic granulation dynamics [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1997, **47**(2): 189-194.
- [14] Chen J, Lun S Y. Study on mechanism of anaerobic sludge granulation in UASB reactors [J]. *Water Sci Technol*, 1993, **28** (7): 171-180.
- [15] Zheng D, Angenent L T, Raskin L. Monitor granule formation in anaerobic upflow bioreactors using oligonucleotide hybridization probes [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, **94**(3): 458-472.
- [16] Habets L H A, Engelaar A J H, Groeneveld N. Anaerobic treatment of inuline effluent in an Internal Circulation Reactor [J]. *Water Sci Technol*, 1997, **35**(10): 189-197.
- [17] Gaudy A F. Colorimetric determination of protein and carbohydrate [J]. *Ind Water Wastes*, 1962, **7**: 17-22.
- [18] Frølund B, Griebe T, Nielsen P H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 1995, **43**: 755-761.
- [19] Fang H H P, Jia X S. Extraction of extracellular polymer from anaerobic sludges [J]. *Biotechnol Tech*, 1996, **10**(11): 803-808.
- [20] Veiga M C, Mahendra K J, Wu W M, *et al.* Composition and role of extracellular polymers in methanogenic granules [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1997, **63**(2): 403-407.
- [21] Wu J, Lu Z Y, Hu J C, *et al.* Disruption of granules by hydrodynamic force in internal circulation anaerobic reactor [J]. *Water Sci Technol*, 2006, **54**(9): 9-16.