

# 酸性条件下耐酸产甲烷颗粒污泥的培养及特性\*

左剑恶 凌雪峰 顾夏声

(清华大学环境科学与工程系 北京 100084)

**摘要:** 分别采用中性颗粒污泥和河底沉积物接种运行两个颗粒污泥膨胀床(EGSB)反应器,通过逐级降低pH的运行策略,驯化和培养了耐酸产甲烷颗粒污泥,两个EGSB反应器均能在pH5.8~6.2条件下稳定运行,容积负荷可达5.5~7.5 kg COD/(m<sup>3</sup>/d),COD去除率约90%;两种颗粒污泥在低pH值下均能保持较高的产甲烷活性,pH5.5时,仍能保持pH7.0时活性的51.8%和55.6%;还对耐酸颗粒污泥的粒径分布、沉降性能、金属元素含量、微观结构及细菌在颗粒表面和内部的分布等进行了研究。

**关键词:** 耐酸颗粒污泥,厌氧颗粒污泥,低pH条件,产甲烷过程,厌氧生物技术

**中图分类号:** Q93 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2004) 05-0065-06

## A Study on Cultivation of Acid-tolerant Methanogenic Granular Sludge under Low pH Values and its Characteristics

ZUO Jian-E LING Xue-Feng GU Xia-Sheng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract:** Two lab-scale expanded granular sludge bed reactors were operated using granular sludge and river sediments as seed sludge respectively, through gradually lowering down the inner pH values, acid-tolerant methanogenic granular sludge with good methanogenic activity were acquired and formed. Two EGSB reactors could be operated steadily under the condition of pH 5.8~6.2, and their volumetric loading rates were about 5.5~7.5 kg COD/(m<sup>3</sup>/d), the COD removal efficiencies were about 90%. The granular sludges taken from two reactors could maintain relatively higher methanogenic activity under low pH, and the relative activities of the granular could be 51.78% and 55.6% of the value with the condition of pH 7.0 when pH was 5.5. Studies on the diameter distribution, settling velocities, concentrations of different metal elements and microbiological characteristics of these acid-tolerant granular sludges were also conducted.

**Key words:** Acid-tolerant granule, Anaerobic granule, Low pH condition, Methanogenesis, Anaerobic biotechnology

厌氧产甲烷过程的最佳pH值约为7.0~7.2<sup>[1]</sup>。在利用厌氧反应器处理某些有机废水时,需加碱维持反应器内的pH值在上述中性范围,增加了运行费用,给管理带来不便。因此,在偏酸性条件下实现厌氧反应器的长期稳定运行是一个新的研究课题,对拓展厌氧生物处理的应用范围具有积极意义<sup>[2,3]</sup>,但目前相关的研究报道较少<sup>[4,5]</sup>。如何在反应器内培养并保留耐酸产甲烷颗粒污泥,是厌氧工艺在酸性条件下能够稳定运行的关键;对具有特殊耐酸性能的颗粒污泥的理化特性及微生物学特性进行研究也十分必要。

\*国家自然科学基金项目(No.50008009)

国家“863”计划项目(No.2002AA601190)

收稿日期:2003-12-10,修回日期:2004-02-17

# 1 材料与方法

## 1.1 试验装置及流程

采用两套完全相同的试验系统，工艺流程见图1，其中EGSB反应器总体积为3.1 L，反应区为1.92L。1#反应器的接种污泥取自某生产性UASB反应器<sup>[6]</sup>，是颗粒污泥，其VSS/SS为0.57，接种浓度为11.9gVSS/L。2#反应器的接种污泥取自清华大学校河河底<sup>[7]</sup>，VSS/SS为0.09，接种浓度4.2gVSS/L。试验用水为自配水，即在自来水中按CODer:N:P = 200:5:1，加入葡萄糖、NH<sub>4</sub>Cl、KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>；还加入适量酵母浸膏和微量元素<sup>[6,7]</sup>。反应器内的pH值通过pH自控系统控制，温度为35 ± 1℃，水力上升流速控制在3 m/h左右。

## 1.2 分析项目及测试方法

主要分析项目的测试方法或仪器如下：COD：TL-1 A型污水COD速测仪；pH控制：Milton Roy pH在线控制系统，颗粒污泥粒径分布和沉降速度<sup>[8]</sup>；污泥颗粒化程度：粒径大于0.4 mm颗粒污泥的VSS占总污泥VSS的百分比；扫描电镜照片：日立S-570扫描电子显微镜；金属元素含量：等离子发射光谱仪（ICP）；相对比产甲烷活性：以受试污泥在pH7.0时的比产甲烷活性为基准，其在pH6.0和5.5下的比产甲烷活性与基准值的百分比，定义为此pH下的相对比产甲烷活性，记为SMA6.0和SMA5.5。

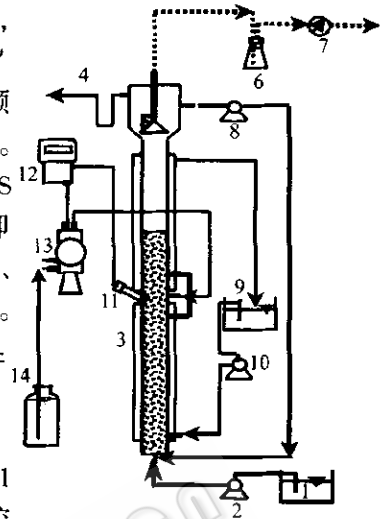


图1 试验装置与工艺流程

- 1 进水箱, 2 进水量泵, 3 FGSB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 1 mol/L NaOH溶液贮瓶

# 2 结果与讨论

## 2.1 耐酸颗粒污泥的培养与获得

2.1.1 耐酸颗粒污泥的培养及反应器在酸性条件下的运行：接种污泥后，两个反应器均首先在中性条件下启动，然后逐级降低其pH值，以驯化筛选耐酸产甲烷细菌并进行耐酸颗粒污泥的驯化和培养。

1#反应器在第170 d时，pH下降到6.4。此后继续降低pH值，每次降幅为0.1单位，运行结果见图2。在pH6.4~6.1的运行阶段，反应器的容积负荷基本维持在5.0 kgCOD/(m<sup>3</sup>/d)左右，COD去除率稳定在95%以上。从第298 d开始，pH最终下降并维持在6.0，反应器运行仍保持稳定：在前23 d内，负荷为5.0 kgCOD/(m<sup>3</sup>/d)时，COD去除率仍约为95%，产气量为5.48 L/d，CH<sub>4</sub>含量57.6%；在第321~345天，负荷提升到7.5 kg/(m<sup>3</sup>/d)，COD去除率平均为91.4%，产气量为9.43L/d，CH<sub>4</sub>含量55.9%。

与1#反应器相比，2#反应器中pH值下降的幅度和速度更大、更快。从图3(a)可知，运行至第65d时，pH值为6.8；而到第78d时，已下降到6.2；运行至第112 d时，pH下降到6.0并持续了29d，此间反应器的负荷基本维持在5.5~6.0 kgCOD/m<sup>3</sup>/d之间，而COD去除率基本稳定在90%左右，见图3(b)。从第141 d开始，pH值进一

步下降到 5.8, 稳定运行了 29 d, 负荷约为在  $5.2 \sim 5.5 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3/\text{d})$ , COD 去除率平均为 89.2%。此后继续降低 pH 到 5.5, COD 去除率略有下降, 约到 83.9%。随后, 将 pH 值调回到 5.8, 反应器的运行恢复到原有水平。

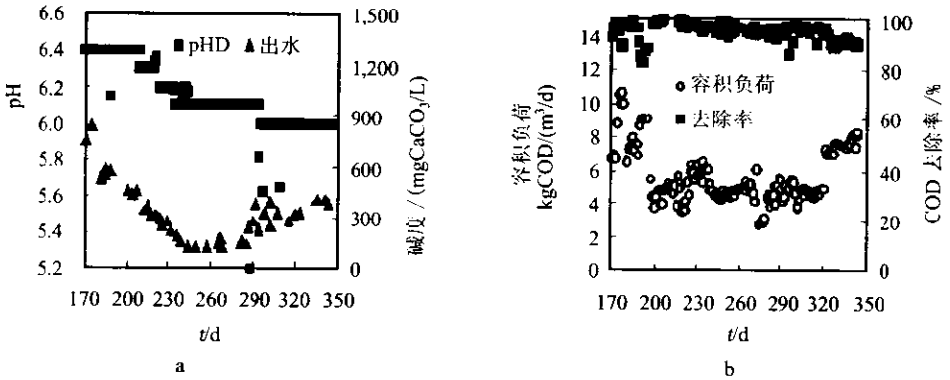


图 2 1<sup>#</sup> EGSB 反应的运行

a pH 值和出水碱度, b 容积负荷和 COD 去除率

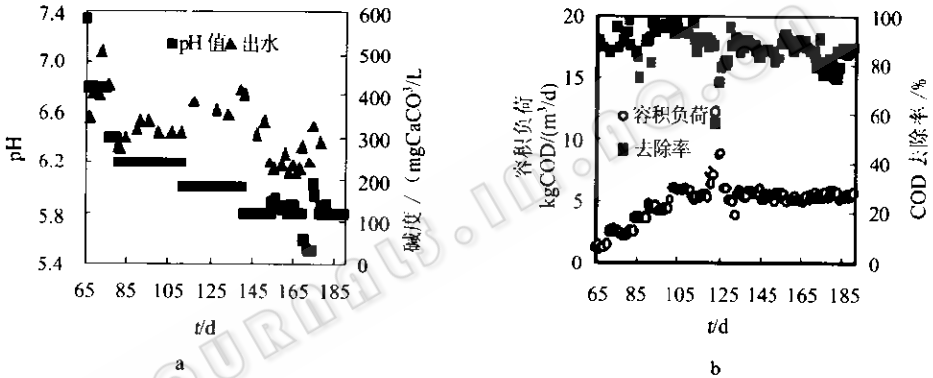


图 3 2<sup>#</sup> EGSB 反应器的运行

a pH 值和出水碱度, b 容积负荷和 COD 去除率

**2.1.2 耐酸颗粒污泥外观:** 虽然接种污泥不同, 但通过逐步降低 pH 值的运行策略, 在两个反应器内均获得了耐酸的产甲烷颗粒污泥。

1<sup>#</sup> 反应器的接种污泥是普通厌氧颗粒污泥, 呈深黑色, 形状均一, 多数呈规则球形。在 pH6.0 的稳定运行阶段, 反应器内的污泥仍是良好的颗粒状, 但在 SEM 下观察可发现, 此时的颗粒表面变得较粗糙, 结构也较松散, 形状呈不规则椭球状 (见图 4b)。图 4c 则给出了反应器在 pH6.0 下运行过程中曾出现的多个粒径约 0.15 mm 的微小颗粒相互粘连而成的  $0.8 \times 1.0 \text{ mm}$  的不规则颗粒, 其中微小颗粒之间是通过丝状菌相互粘连在一起的。图 4c 所示是颗粒污泥形成过程中一种可能的中间阶段。

2<sup>#</sup> 反应器所接种的是非颗粒状的河底污泥, 但当其运行至第 119 d 时, 第一次在观察其底部污泥样品中发现了颗粒污泥的形成。此时, 多数颗粒粒径较小, 约为 0.5 ~ 1.0 mm, 反应器运行状况为: pH6.0, 负荷为  $5.3 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3/\text{d})$ , COD 去除率为 90.3%。对接种河底污泥在 SEM 下观察发现, 其中含有较多粒径为 0.06 mm ~ 0.20 mm 的细沙粒, 很难发现细菌或其他微生物, 见图 5a。当 2<sup>#</sup> 反应器运行至第 142d, pH 值为 5.8 时, 从其底部取出污泥在 SEM 下观察, 发现颗粒表面粗糙, 结构松散, 由许多

团簇状生长的细菌所覆盖，其间还存在较多孔穴和通道，见图5 b~5 d。

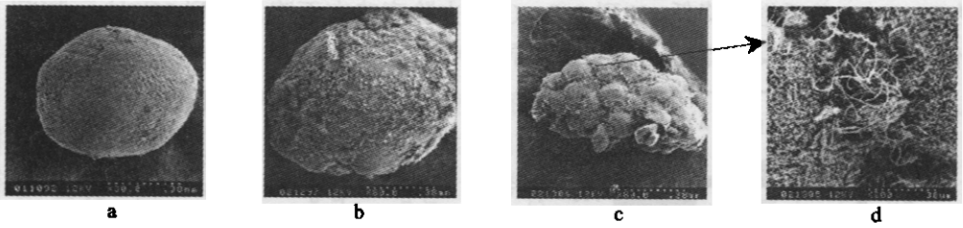


图4 1#反应器内污泥外观

a 接种颗粒污泥 (pH6.8), b 颗粒污泥 (pH6.0),  
c 颗粒聚集体 (pH6.0), d 丝状菌粘结小颗粒 (pH6.0)

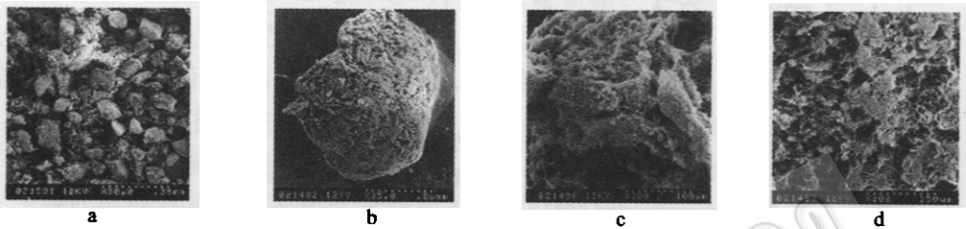


图5 2#反应器内污泥外观

a 接种的河底沉积物 (pH7.7), b 颗粒污泥 (pH5.8), c 颗粒污泥表面 (pH5.8),  
d 颗粒污泥表面 (pH5.8)

## 2.2 耐酸颗粒污泥的性质

**2.2.1 颗粒化程度：**当1#反应器在pH6.4和6.7下运行时，对其颗粒污泥的粒径分布进行了测试，结果发现其粒径分布较接近，计算表明颗粒化程度均在97%以上。但随着pH继续下降，颗粒化程度有较大下降，当pH为6.0时，仅为72.2%。pH5.5时，2#反应器内颗粒污泥的颗粒化程度仅为57.0%。

**2.2.2 沉降性能：**随着pH值下降，1#反应器内颗粒的沉降性能也有下降：pH6.7时，粒径在0.9 mm~1.4 mm范围的颗粒的平均沉速为59.3 m/h；pH6.0时，则平均沉速下降到29.9 m/h。

由于2#反应器的接种污泥为河底沉积物，形成颗粒污泥后VSS/SS较低，为0.74，其沉降性能较好，即使在pH5.5时，粒径大于1.4 mm的颗粒沉速平均为51.8 m/h；粒径0.9 mm~1.4 mm的为44.5 m/h；而0.4 mm~0.9 mm的为27.9 m/h。以上数据与常规中性条件下EGSB反应器内颗粒污泥的沉降性能没有明显差异<sup>[8]</sup>。

**2.2.3 金属元素含量：**对两种耐酸颗粒污泥中的几种主要金属元素进行了测定，并与本实验室内处理相同废水的在中性条件下运行的EGSB反应器进行对比，结果如表1所示。可发现，酸性条件下，颗粒污泥中所含的Ca、Fe、Mg、Al、Zn等元素的含量明显较小，因为在酸性条件下，金属元素易于以离子形式溶解于液相中而被出水带出，而以固体形式沉积于颗粒污泥中的比例会相应下降。

因此，在酸性条件下运行厌氧反应器，可能需要增加微量元素的投加量；但也有研究表明，酸性条件可增加Fe、Mg等金属元素在厌氧反应器中的生物有效性<sup>[9]</sup>。但可肯定，对于某些含高浓度Ca、Mg等硬度离子的废水，在酸性条件下运行厌氧反应器，可减缓其颗粒污泥的钙化现象。

表1 颗粒污泥中金属元素的含量 (mg/gVSS)

金属元素	EGSB 反应器 (pH7.1)	1 <sup>#</sup> 反应器 (pH6.2)	2 <sup>#</sup> 反应器 (pH6.2)
Ca	10.908	4.270	1.119
Fe	10.593	2.544	2.026
Mg	3.953	1.933	0.777
Al	2.139	0.515	0.477
Zn	4.351	0.952	0.373
Ni	0.652	1.993	0.559
Mo	0.467	2.477	0.664
Co	0.320	1.277	0.435

2.2.4 不同 pH 值下的产甲烷活性: 为考察耐酸颗粒污泥在不同 pH 值下的产甲烷活性, 分别对以下四种污泥, 即 1<sup>#</sup> 反应器的接种颗粒污泥 (pH7.2)、本实验室处理同类废水厌氧反应器内的中性颗粒污泥 (pH7.2)、1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 反应器内的耐酸颗粒 (pH6.2), 在 3 个不同 pH 值 7.0、6.0、5.5 下测定了其比产甲烷活性, 结果如图 6 所示。可见, 两种中性颗粒污泥, 低 pH 会导致其活性明显下降, 其 SMA<sub>6.0</sub> 和 SMA<sub>5.5</sub> 分别为 33.7%、36.8% 和 21.4%、6.6%。虽然 pH 值的下降也同样使两种耐酸颗粒污泥活性下降, 但幅度要小很多, 其 SMA<sub>6.0</sub> 分别为 88.8% 和 89.6%, SMA<sub>5.5</sub> 则为 51.8% 和 55.6%。Brummeler<sup>[4]</sup> 在 pH6.0 下启动运行 UASB 反应器所获得的耐酸颗粒污泥, 其 SMA<sub>6.0</sub> 为 34%。

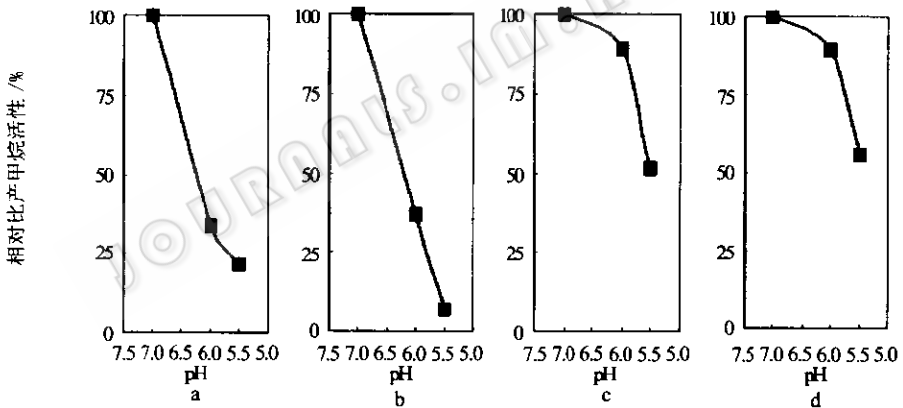


图6 不同 pH 值下颗粒污泥的相对产甲烷活性

a 接种颗粒污泥, b 中性颗粒污泥, c 1<sup>#</sup> 耐酸颗粒污泥, d 2<sup>#</sup> 耐酸颗粒污泥

2.2.5 耐酸颗粒污泥的微生物相: 1<sup>#</sup> 反应器接种的中性颗粒污泥表面主要分布着密集的球菌和杆菌 (图 7 a), 丝状菌较少, 其外观平整。pH6.0 下, 长丝状细菌成为耐酸颗粒污泥表面的优势菌种, 如 1<sup>#</sup> 反应器内颗粒污泥表面覆盖着厚度约 50  $\mu\text{m}$  的丝状菌层, 单个长度约几百  $\mu\text{m}$  (图 7 b), 呈绒毛状, 颗粒表面粗糙。丝状菌形成的颗粒表面增加了颗粒在水流中的阻力, 并可能使颗粒密度减小, 因而导致沉降性能较差。2<sup>#</sup> 反应器内颗粒污泥的表面也覆盖着若干长丝状的细菌 (图 7 c)。

将两种耐酸颗粒污泥从中部剖开, 对其剖面进行观察, 发现丝状菌主要分布在表面和外层, 而在颗粒内部则以短杆菌 (图 7 d) 和产甲烷丝菌 (图 7 e, 图 7 f) 为主。在两种耐酸颗粒污泥的中心区域都分布着成簇生长的类似索氏甲烷丝菌, 其单细胞尺寸约为 0.5  $\mu\text{m}$   $\times$  1.5  $\mu\text{m}$  ~ 2.8  $\mu\text{m}$  (图 7 e, 图 7 f)。

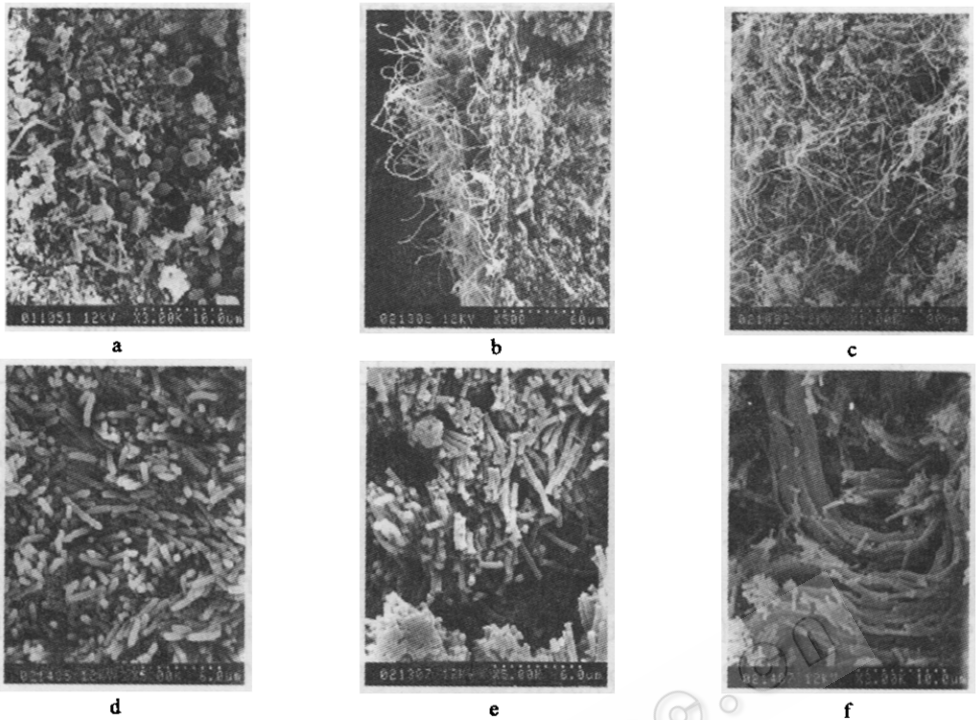


图7 耐酸颗粒污泥表面和内部的细菌

- a R1 接种污泥表面的球菌和杆菌 (pH7.2),      b R1 颗粒污泥外层的丝状菌 (pH6.0),  
 c R2 颗粒污泥表面的丝状菌 (pH5.8),      d R1 颗粒污泥内部的短杆菌 (pH6.0),  
 e R1 颗粒污泥中心的索氏甲烷丝菌 (pH6.0),      f R2 颗粒污泥中心的索氏甲烷丝菌 (pH5.8)

### 3 结论

(1) 分别采用中性颗粒污泥和河底沉积物接种, 通过逐级降低反应器内 pH 值的运行策略, 驯化和培养获得了具有较高产甲烷活性的耐酸颗粒污泥; 形成耐酸性颗粒污泥后, 两个 EGSB 反应器均能在低 pH 下实现稳定的厌氧产甲烷过程;

(2) 在低 pH 条件下, 耐酸颗粒污泥的颗粒化程度、沉降性能及 Ca、Fe、Mg、Al、Zn 等金属元素的含量有明显下降;

(3) 耐酸颗粒污泥在低 pH 下能保持较高产甲烷活性, 其  $SMA_{6.0}$  分别为 88.8% 和 89.6%;  $SMA_{5.5}$  分别为 51.8% 和 55.6%;

(4) 耐酸颗粒污泥内的微生物呈分层分布, 长丝状发酵产酸菌在颗粒外层占优势, 颗粒内部则以短杆菌和产甲烷丝菌为主, 其中产甲烷丝菌主要分布在颗粒中心区域。

### 参考文献

- [1] Duarte A C, Anderson C K. *Wat Sci Tech*, 1982, **14**: 749 ~ 763.
- [2] Savant D V, Shouche Y S, Prakash S. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2002, **52**: 1081 ~ 1087
- [3] Jain S R, Mattiasson B. *Biotechnology Letter*, 1998, **20** (8): 771 ~ 775
- [4] Brummeler E T, Hulshoff P L W, Dolfig J, *et al.* *Applied and Environ Microb*, 1985, June: 1472 ~ 1477.
- [5] Matsumoto A, Sakamoto M, Noike T. *Wat Sci Tech*, 1992, **26** (9 ~ 11): 2453 ~ 2456
- [6] 凌雪峰, 左剑恶, 顾夏声. *环境科学*, 2004, **25** (1): 57 ~ 61
- [7] 凌雪峰, 左剑恶, 顾夏声. *中国环境科学*, 2003, **23** (6): 587 ~ 591
- [8] 左剑恶, 王妍春, 陈浩等. *中国沼气*, 2002, **20** (4): 3 ~ 7.
- [9] Speece R E. 李亚新译. *工业废水的厌氧生物处理技术*. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001.