

一种新型颗粒污泥——无机核颗粒污泥的形成和机理探讨

江 瀚² 王凯军^{1*} 石宪奎² 陈淑祥²

(¹ 北京环境保护科学研究院 北京 100037)

(² 北京科技大学土木与环境工程学院 北京 100083)

摘 要 :在人工配水以葡萄糖为主要基质长期运行的 EGSB 反应器中 ,发现了一种具有特殊结构的新型厌氧颗粒污泥——无机核颗粒污泥。扫描电镜观察 ,其内部形成较大直径、带有清晰微生物自溶痕迹、均匀分布的无机质核心 ,外层则为紧密的微生物所包裹。通过能谱、X 射线衍射分析 ,确定内核无机质为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_2(\text{OH})$ (碳磷灰石) 。根据结构特征 ,提出了无机核颗粒污泥的生长过程模型。进一步分析认为 EGSB 反应器的宏观 pH 值环境和颗粒污泥微观 pH 值环境是形成颗粒污泥无机核的原因。

关键词 :颗粒污泥 无机核 元素成分 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_2(\text{OH})$ 生物成因

中图分类号 :Q938 文献标识码 :A 文章编号 :1001-6209(2005)06-0925-05

随着升流式厌氧反应器(Upflow anaerobic sludge blanket, UASB)的出现和发展 ,人们对厌氧污泥颗粒化的认识和研究逐渐深化。对于颗粒污泥的形成机理及污泥性质 ,各国学者进行了大量的研究。普遍认为颗粒污泥内部主要是由以产甲烷菌为主 ,包括水解发酵菌、产乙酸菌和产甲烷菌等多种厌氧菌互营交错互生的在内微生物菌落组成^[1]。但不同运行环境和运行条件下培养的颗粒污泥的性质也有所不同。在颗粒污泥膨胀床反应器(Expanded Granular Sludge Bed, EGSB)和内循环厌氧反应器(Internal circulation reactor, IC)中高流速条件下培养的颗粒污泥粒径、密度、沉速普遍略高于 UASB 反应器运行条件下培养的颗粒污泥^[2]。也有颗粒污泥内部存在少量的杂质及其他无机质 ,研究表明 ,高温条件下培养的颗粒污泥灰分比中温条件下的高 1.5 倍左右 ,单一基质环境下培养的颗粒污泥比复杂基质条件下培养的颗粒污泥灰分要高^[3]。Herbert 等^[4]曾报道颗粒污泥核心存在无机物的积累 ,但只占颗粒体积的少部分 ,整个颗粒仍以微生物为主。

作者在长期连续运行的 EGSB 反应器中发现了一种新型无机核颗粒污泥 ,其结构特征与所报道的颗粒污泥结构有明显的不同 ,本文通过一系列的分析方法 ,对此种颗粒污泥进行了研究 ,同时进一步探讨了其形成机理。

1 材料和方法

1.1 材料

试验样品取自实验室长期连续运行的 EGSB 反应器颗粒污泥 ,EGSB 反应器体积为 17.1L ,运行过程中进水 COD 浓度变化范围为 2000 ~ 8500mg/L ,反应器有机负荷为 9.7 ~ 41.2kgCOD/(m³·d) ,上升流速范围为 4 ~ 6m/h ,循环比变化范围为 7:1 ~ 11:1 ,反应器温度为 30℃。反应器接种污泥来自山东滨州淀粉厂生产性 UASB 中颗粒污泥 ,SS 为 102g/L ; VSS 为 70.8g/L。

EGSB 反应器运行所用废水以葡萄糖、尿素和磷酸二氢钾为基质按碳:氮:磷为 100:5:1 人工配置而成 ,并按相应比例投加微量元素^[5](表 1) ,及时用 NaHCO₃ 调节 pH 至 7.0 左右。

表 1 厌氧实验用微量元素组成

Table 1 Composition of macro and micronutrients			
Component	Strength in reactor/(mg/L)	Component	Strength in reactor/(mg/L)
CaCl ₂ ·2H ₂ O	10.0	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	15.0	H ₃ BO ₃	0.5
FeCl ₂ ·4H ₂ O	10.0	NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.5
CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.5	ZnCl ₂	0.5
KI	1.0	AlCl ₃ ·6H ₂ O	0.5
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.5	CuCl ₂ ·2H ₂ O	0.5
Na ₂ SeO ₃	0.5		

基金项目 :国家“863 计划”(2002AA601190)

* 通讯作者。86-10-68308002 E-mail :wkj-iep@vip.163.com

作者简介 :江 瀚(1970 -)男 ,博士研究生 ,主要研究方向为废水厌氧生物处理。E-mail :jianghan70@163.com

收稿日期 :2005-02-19 ,修回日期 :2005-06-14

1.2 分析方法

SS 和 VSS 采用重量法^[6] ;污泥湿密度采用比重瓶法^[7] ;沉速采用水柱静沉法^[7]。

颗粒污泥形貌及局部特征 :颗粒污泥→经 2% 戊二醛磷酸缓冲溶液固定→磷酸缓冲冲洗→脱水→临界点干燥→喷金→电子扫描显微镜观察。仪器型号 :FEI-QUANTA200 型扫描电镜 ,扫描电压 :15kV。

颗粒污泥表面、内截面元素分析 :取颗粒污泥 ,105℃烘干→喷碳→能谱仪分析。仪器型号 :英国剑桥公司 S200 能谱仪 ,操作条件 :20kV ,1000CPS ,收样时间 50s ,无标样计算。

内核无机物物相组成 :颗粒污泥多次淘洗去表面微生物→剩中间内核无机质→105℃烘干(平行 600℃灼烧)→研磨制样→X 射线衍射仪分析。仪器型号 :日本理学 D/MAX-RC 粉晶 S200X 射线衍射仪 ;操作条件 :50kV ,Cu 靶。

2 结果

2.1 无机核颗粒污泥的结构

在反应器连续运行第 205 天时(此时进水 COD 浓度较长时间稳定在 8300mg/L 左右 ,COD 去处率为 92% ,反应器有机负荷 40·2kgCOD(m³ · d) ,上升流速 5m/h ,循环比 9:1。)取反应器最底部颗粒污泥进行观察 ,发现一种含有大量无机质的颗粒污泥。此种颗粒污泥和正常的颗粒污泥物理指标上差别较大(表 2) ,通过扫描电镜观察 ,发现其具有特殊的结构特征。

表 2 颗粒污泥特征指标				
Table 2 Characteristics of sludge granular				
Characteristics	SS* (mg/L)	VSS/SS	Sedimentation velocity(m/h)	Wet density (g/mL)
Sample	150	38.52%	135	1.15
References ^[1]	< 120	85%	18 ~ 100	1.03 ~ 1.08

* SS of accumulate sludge.

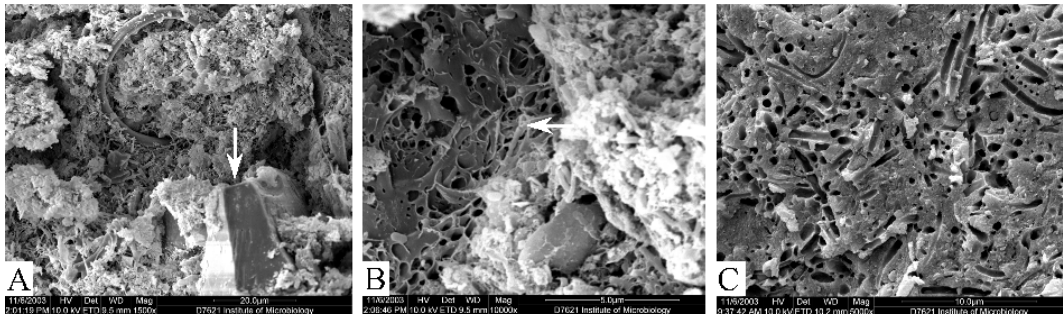


图 2 颗粒污泥内部的无机组成(箭头所指)

Fig.2 Mineral composition in sludge granula(by arrowhead)

A :Sundries packed B :Self-degradation bacterium C :Regular mineralization.

图 1-A 为此种颗粒污泥的剖面照片(右上角为接种污泥对比剖面照片) ,可以看出颗粒污泥椭圆形剖面的半径 2/3 以内处为类似蛋黄的椭圆形致密结构 ,而看似蛋清的外围则为一层相对疏松的结构体。进一步放大可以看到 ,内部致密结构为带有微生物自溶痕迹的无机质 ,图 1-B 中清晰可见微生物自溶留下的孔洞 ,但已无存活微生物 ,外层则全部为微生物体(图 1-D) ;中间过渡层则为微生物与无机质共存区域(图 1-C)。

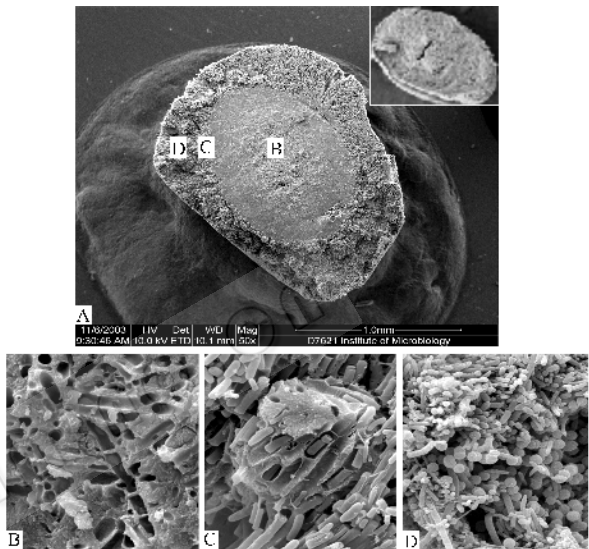


图 1 颗粒污泥剖面电镜照片

Fig.1 SEM micrographs of sludge granular

A :Rofile of sludge granular ;B :Inner granular ;C :Interface ;D :Outer granular .

对于颗粒污泥内部的无机成分已有大量的报道 ,作者在研究中也观察到相关现象 :颗粒污泥内部常常有不同形状的无机杂质 ,见图 2-A(以城市污水处理厂絮状消化污泥接种培养的颗粒污泥) ,这些无机杂质可能是颗粒污泥形成初期包裹进去的 ,很多学者认为无机杂质有利于颗粒污泥最初形成^[8,9] ,颗

粒污泥内部也常常发现不规则局部自溶特征,如图 2-B(污泥样品取自山东淄博淀粉厂),一些研究者认为其为颗粒粒径增大、内部基质传质受限导致微生物营养供应不足所致^[10]。Sekiguchi 等^[11]的研究认为,在较大颗粒污泥核心部分可能积累了衰败细胞和无机物。但并未见本文所见颗粒内部微生物大面积、均匀自溶、无机质积累现象的报道(图 2-C)。

2.2 无机核颗粒污泥的无机成分分析及组相鉴定

为了分析颗粒污泥的元素成分,分别对颗粒污

泥剖面外层(微生物层)剖面内层(无机质层)做能谱分析(F 以下元素检测不出,故文中讨论为 F 以上元素)。结果表明,颗粒污泥剖面微生物层和内部无机区域的元素成分有所不同。图 3 中,颗粒表面及剖面微生物层的主要元素成分以 Ca、P、S、Fe 为主,在此基础上,局部亦有 Si、K(图 3-B)和 Mg(图 3-C)等元素存在,颗粒中心无机核区域元素成分则相对单一,不同点的分析表明,整个无机核区域元素均以 Ca、P 为主(图 4)。

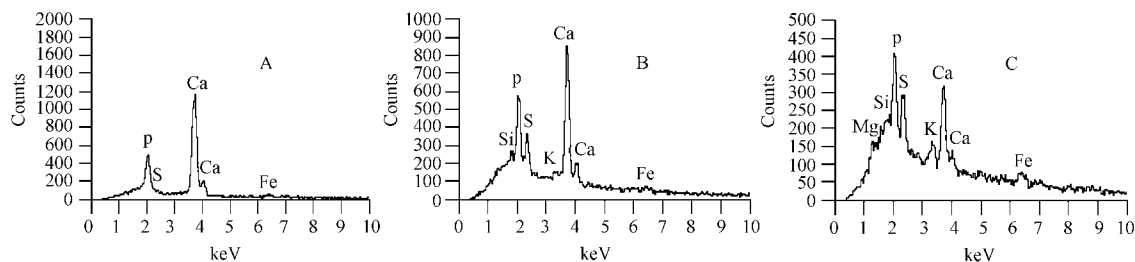


图 3 颗粒微生物层能谱图

Fig.3 Energy spectrum of microorganism in granular

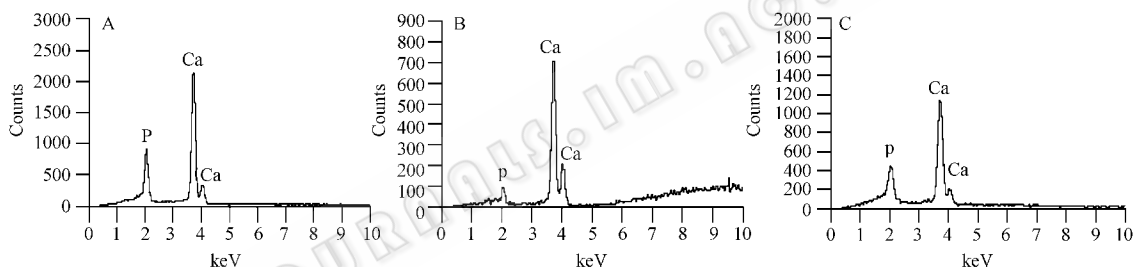


图 4 颗粒中心无机核区域能谱图

Fig.4 Energy spectrum of the mineral in granular core

进一步经 X 射线衍射对内核无机质进行物相组成分析(图 5),确定其结晶化合物分子式为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$,矿物学上称为碳磷灰石。

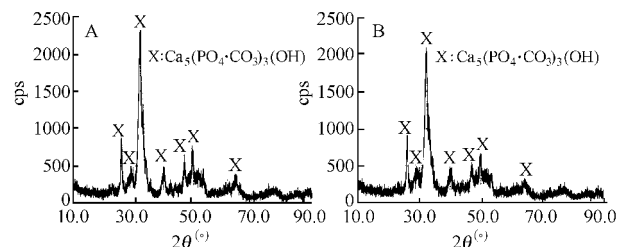


图 5 颗粒中心无机物 X 射线衍射图谱图

Fig.5 X-ray diffraction spectrum of mineral in granular core

A :Dried at 105°C ;B :Burned at 600°C .

2.3 颗粒污泥中磷灰石的稳定性

图 5-A 中图谱背景值较高,这种现象一般为有机物含量过高干扰或低结晶度的组分过高所致。为了判断是否是由于有机物含量过高的原因,进一步

把样品经 600℃灼烧后分析,结果见图 5-B。对比图 5-A 和图 5-B,二者图形基本一致,成分相同且都背景值较高,进而排除了有机物干扰的原因。因此可以证实,颗粒污泥中沉积的碳磷灰石中有大量低结晶度的组分存在。相同化学成分下,低结晶度结构形式的物质和完好晶态结构形式比较更加不稳定,由此可以认为,颗粒污泥中沉积的磷灰石是不稳定的,在改变其形成的环境时可能会解体。

3 无机核颗粒污泥形成机理讨论

3.1 碳磷灰石的成因

颗粒污泥中无机化合物的沉积有相应报道。学者普遍认为,颗粒污泥中无机化合物主要由 CaCO_3 、 FeS 组成。本文试验分析显示,颗粒污泥微生物层的主要矿物元素成分为 Ca、P、S、Fe,推测与微生物共生着 FeS ,这与 Dolfing^[12]的报道较为一致。而碳磷灰石在颗粒污泥中心形成的现象未见报道。

矿物元素在颗粒内沉积往往与影响局部微生物的代谢特征有关,如硫酸盐还原菌存在的区域,有 FeS 沉积物,而在形成 CO_2 的区域则有较多的 CaCO_3 沉积物。磷灰石的形成被认为是复杂的生物、化学作用的共同结果^[13-15]。矿物学中普遍认为磷灰石是在水相中伴随着高密度的微生物死亡过程中形成的^[16],而在 CO_2 浓度较高的环境下则易以碳磷灰石的形式存在^[17]。这种成因学说进一步解释了循环厌氧反应器中碳磷灰石在颗粒污泥中心形成的原因。在 EGSB 反应器中,由于颗粒污泥的存在,颗粒污泥本身及反应器底部保持着较高浓度的微生物浓度,同时由于颗粒污泥的自身结构特征,其内部微生物由于基质传质受限会造成死亡、自溶(较大颗粒特征尤为明显),同时有机物的厌氧消化会产生大量的终产物 CO_2 ,这些都与碳磷灰石的形成特征相符。

3.2 无机核颗粒污泥的形成过程

从对比大量的接种颗粒污泥剖面照片中并未发现无机质颗粒污泥结构,可知此种结构为反应器运行过程中从新形成的。内核含有大量无机物的颗粒污泥的形成存在两种可能:

(1)在接种污泥重新颗粒化的过程中形成的。即微生物最初自身聚集成团或附着在微小惰性物上形成核心,在以此为核心微生物不断附着生长的过程中,体系环境中形成的沉积物也不断沉积颗粒表面,如此,在污泥从新颗粒化的过程中,微生物、无机沉淀物不断共同向外生长。

(2)原颗粒污泥生长、代谢过程中自身改变形成的。即原接种的颗粒污泥在新的运行环境中经过微生物特征转型,转型后的颗粒污泥在特定的环境下在其内部逐步形成沉积物。

第一情况必然会有颗粒形成过程中易附着生长的丝状菌的大量出现,但从颗粒污泥内部微生物自溶痕迹特征来看,并无此现象出现。根据图 1-A、图 1-D 中完整的微生物轮廓特征,作者认为第二情况可能性较大。由此可以进一步推断出,此种特征结构的形成经历如下过程(图 6):

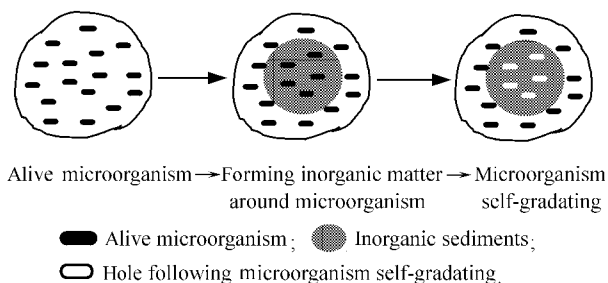


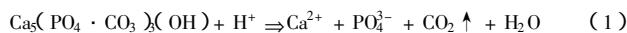
图 6 无机核污泥的形成过程图

Fig. 6 Developing course of granular core

即在微生物存在的情况下,后形成的沉淀物不断沉积在微生物的周围和表面,随着沉积物的生长、加厚,微生物的传质空隙被填满,内部微生物营养得不到供应,进而逐渐死亡、自溶。

3.3 无机核颗粒污泥形成条件

pH 值是厌氧消化体系的主要特征因素,在低 pH 值、酸性条件下, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ 在溶液中存在如下离解平衡:



随着反应产物二氧化碳释放,反应朝易于 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ 离解方向进行;反之,在碱性条件下,反应朝 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ 沉淀方向进行。

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ 在厌氧颗粒污泥中大量积累则进一步体现反应器运行特征和酸碱环境。

3.3.1 反应器宏观环境。在 UASB 中,由于反应器的运行方式接近推流式特征,反应器底部挥发酸浓度较高,导致反应器沿程 pH 值变化较大,特别是在高负荷运行条件下,反应器底部 pH 值呈酸性,而上部接近中性,上下部 pH 值之差较大。从此 pH 值分布特征可以分析出, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ 在颗粒污泥中的沉积不易出现:即使假设在反应器上部相对较高 pH 值环境条件下形成 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ 在颗粒污泥中的沉淀,随之含有 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ 具有较大沉速的颗粒污泥将很快沉积到反应器底部, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ 在底部酸性条件下将重新溶解进入溶液体系,最终随出水排走。

而在 EGSB 运行条件下,由于出水回流的中和、稀释作用,反应器上下部具有较均衡的 pH 值,笔者的多次试验数据表明,在回流比大于 5 时,反应器上、下部 pH 值只差小于 0.3,且易于保持在接近中性的范围^[18]。可见,和 UASB 情况相对比,在 EGSB 运行条件下,如果在反应器的 pH 值环境下颗粒污泥中形成 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ 沉淀,则此特征结构的颗粒污泥易于在反应器底部保持。

3.3.2 颗粒污泥微观环境。研究表明,颗粒污泥是具有自身微生物生态环境特征的结构体^[19,20]。在颗粒外部,以酸性发酵的水解、产酸菌群优势生长,而在颗粒内部,则以碱性发酵的产甲烷菌群优势生长。颗粒污泥不同位置的微生物代谢特征决定了其局部化学环境的不同, pH 值由内向外存在着梯度差,以碱性发酵为主的内部 pH 值高于以酸性发酵为主的外部 pH 值,在高负荷运行状态,高活性颗粒污泥的代谢过程中表现为此特征更为明显^[21]。

pH 值在颗粒污泥内外存在的梯度差,则可以对无机质颗粒污泥的形成作进一步解释。在无机沉淀物的成分以离子态的形式在颗粒污泥中由外向内传

质时,在经历颗粒外层的酸性环境中,仍以离子态形式存在,而在到达颗粒内部,在相对呈碱性环境中,则易形成沉淀,并逐步累积向外生长。但此生长过程并不是无限的,在生长的界面达到相对较低的 pH 值环境时,无机质的溶解和沉淀将达到平衡,沉积生长也将随之停止。这也是我们所看到的颗粒污泥外部保持一定比例的微生物层的原因。

4 结论

EGSB 反应其中发现的无机核颗粒污泥具有特殊的结构特征:颗粒中存在较大半径的无机质内核,外层包裹着微生物层,内核无机质为碳磷灰石,分子式为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$ 。

厌氧颗粒污泥反应器内高的微生物浓度、颗粒污泥内部微生物的死亡和厌氧代谢产物 CO_2 的大量存在是碳磷灰石形成的前提。EGSB 反应器内较均衡的 pH 值分布环境和颗粒污泥由内向外 pH 值着梯度差,是无机核颗粒污泥形成的化学环境条件。

无机核颗粒污泥的形成过程可以推断为:微生物存在→沉淀物在微生物周围和表面沉积→内部微生物死亡、自溶。

致谢 中国科学院微生物研究所电镜室的谢家仪老师帮助进行了颗粒污泥扫描电子显微镜观察,北京科技大学新金属实验室的何建平老师帮助进行了能谱分析、X 射线衍射分析,特此致谢!

参 考 文 献

- [1] Gonzalez-Gil G. Cluster structure of anaerobic aggregates of an expanded granular sludge bed reactor. *Appl Environ Microbiol*, 2001, 67(8):3683-3692.
- [2] 胡纪萃,周孟津,左剑恶,等. 废水厌氧生物处理理论与技术. 北京:中国建筑工业出版社,2003.
- [3] 郭晓磊,胡勇有,高孔荣,等. 厌氧颗粒污泥及其形成机理.

- 给水排水,2000,26(1):33-38.
- [4] Herbert H P Fang, Chui Ho-Kuong, Li Y, et al. Effect of degradation kinetics on the microstructure of anaerobic biogranules. *Wat Sci Tech*, 1995, 32(8):165-172.
- [5] Speece R E. Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters. Tennessee: Vanderbilt University Press, 1996.
- [6] 国家环保局等. 水和废水监测分析方法. 第三版. 北京:中国环境出版社,1989.
- [7] 陈坚,李春生,伦世仪. 二相 UASB 反应器中产酸颗粒污泥和产甲烷颗粒污泥的物理性质和化学性质. 中国环境科学,1993,13(5):30-34.
- [8] Hulshoff Poll L W. The phenomenon of granulation of anaerobic sludge. PhD thesis, Netherlands: Wageningen Agricultural University, 1989.
- [9] 李宗义,王海磊,程彦伟,等. 成熟厌氧颗粒污泥的结构及其特征. 微生物通报,2003,30(3):56-59.
- [10] 赵一章,张辉,唐一,等. 高活性厌氧颗粒污泥微生物学特性和形成机理研究. 微生物学报,1994,34(1):45-54.
- [11] Sekiguchi Y, Kamagata Y, Harada H. Recent advances in methane fermentation technology. *Current Opinion Biotechnology*, 2001, 12(3):277-282.
- [12] Doling J, Griffioen A, Van Neerven A R W, et al. Chemical bacteriological composition of granular methanogenic sludge. *Cnr of Microbiol*, 1985, 31:744-750.
- [13] Пушкинский(苏). 磷灰石·磷灰岩·蓝铁矿. 刘思敬,译. 第一版. 北京:地质出版社,1956.
- [14] 方邨森,任磊夫. 沉积岩石学教程. 北京:地质出版社,1987.
- [15] 何起祥. 沉积岩和沉积矿床. 北京:地质出版社,1978.
- [16] Cronan J. 水下矿产. 王建经,译. 第一版. 北京:科学出版社,1987.
- [17] 徐九华,谢玉玲,李建平,等. 地质学. 北京:冶金工业出版社,2001.
- [18] 江瀚,王凯军,倪文,等. 有机负荷及水力条件对 EGSB 运行效果影响的研究. 环境污染技术与防治,2005,2(11):11-15.
- [19] 竺建荣. 两项 UASB 工艺微生物生态学的研究. 中国沼气,1992,10(2):1-5.
- [20] Lowenthal R E, Kommiller U C, Vanheerden E P. Struvite precipitation in anaerobic treatment systems, proc. South Africa: Capetown. The 7th International Symposia on Anaerobic Digestion, 1994, 498-506.
- [21] George R Z, Frankin R. Anaerobic treatment of chemical and brewery wastewater with a new type of anaerobic reactor. *Wat Sci Tech*, 1996, 34(5~6):375-381.

A new discovery of anaerobic sludge granular with big aera minerals core

JIANG Han² WANG Kai-jun^{1*} SHI Xian-kui² CHEN Shu-xiang²

(¹ China Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing 100037, China)

(² Civil and Environmental Engineering School, University of Beijing Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: A anaerobic sludge granular containing mineral core with a diameter of 1mm was discovered in lab scale expanded granular sludge bed(EGSB) reactor operated only with glucose as substrate. By SEM, the granular was a core packed by compact bacterium, in which minerals distribute equally and there are caves caused by biological self-degradation. By energy spectrum and X-ray, the core is composed of $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$. On the basis of its construction characteristics, the developing mechanism was investigated as well as the developing model of the sludge granular was present, the results shown that the contributing factors influencing mineral core formation are external and internal pH value of sludge granular.

Key words: Sludge granular, Minerals core, Element composition, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4 \cdot \text{CO}_3)_3(\text{OH})$, Biological formation

Foundation item: National Programs for High Technology Research and Development of China(2002AA60119)

* Corresponding author. Tel: 86-10-68308002; E-mail: wkj-iep@vip.163.com

Received date: 02-19-2005