

# 氯苯对 EGSB 反应器内颗粒污泥性质影响的研究\*

左剑恶 肖晶华 王妍春

(清华大学环境科学与工程系 北京 100084)

**摘要:** 采用 EGSB 反应器处理含氯苯有机废水, 主要研究了氯苯对颗粒污泥性质的影响。结果表明: 氯苯对处理葡萄糖自配水的 EGSB 反应器内颗粒污泥中的细菌有较强毒害作用, 连续投加低浓度氯苯 72d 后, 扫描电镜观察可发现颗粒污泥表面和内部细菌均明显受到损害, 停止投加氯苯恢复运行 30d 和 50d 后, 仍可观察到颗粒污泥内部细菌受损害的现象, 且部分颗粒污泥内部存在着明显的空洞; 随着运行时间的延长, 反应器内颗粒污泥的粒径有较大幅度的增大; 但长期接触氯苯导致部分颗粒污泥解体, 使得小粒径污泥增多, 而大粒径污泥相应减少; 氯苯对颗粒污泥的损害还表现在使大粒径颗粒的沉速减小, 甚至导致部分颗粒污泥内部形成空洞而上浮。

**关键词:** EGSB 反应器, 颗粒污泥, 颗粒粒径, 沉速, 厌氧细菌

**中图分类号:** Q93 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2654 (2003) 03-0050-06

## A STUDY ON AFFECTION OF CHLOROBENZENE TO ANAEROBIC GRANULAR SLUDGE IN AN EGSB REACTOR

ZUO Jian-E XIAO Jing-Hua WANG Yan-Chun

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

**Abstract:** In this paper, EGSB reactor was used to treat organic wastewater containing chlorobenzene and a study on affection of chlorobenzene to anaerobic granular sludge was conducted. The results showed that chlorobenzene was harmful to the anaerobic bacteria of the granular sludge in EGSB reactor treating glucose synthetic wastewater. After adding low concentration chlorobenzene continually for 72 days, the obvious damage on the bacteria located on the surface or in the inner part of some granules could be observed under SEM. After stopping adding chlorobenzene and the reactor was recovered to operate for 30 and 50 days, the damage could be observed yet, and furthermore, obvious cavities were observed in the center of some granules. Along with the operation, diameter of the granules in the reactor became larger. But after contacting chlorobenzene for a long time, some of the granules would be disintegrated, resulted in the quantity of the smaller granules increased and that of the larger granules decreased. As the damage of chlorobenzene to the granular sludge, the settling velocity of the large granules was reduced, and even some granules floated in the water because of having cavities inside.

**Key words:** EGSB reactor, Granular sludge, Granule diameter, Settling velocity, Anaerobic bacteria

氯苯是氯代芳香族化合物中的一种, 是染料、药品、农药以及有机合成的中间体, 其毒性较大且难以生物降解, 已被许多国家列为优先控制污染物。国内外对其生物降解情况进行了初步研究<sup>[1-3]</sup>。本文着重研究了氯苯对 EGSB 反应器内颗粒污泥性质的影响, 其中主要包括投加氯苯后颗粒污泥粒径、沉速和内部结构以及细菌生长状况等的影响。

\* 国家技术研究发展计划项目 (“863” 项目) (No. 2002AA601190)  
Project of Chinese National Programs for High Technology Research and Development (No. 2002AA601190)  
教育部留学回国人员科研启动基金资助项目  
清华大学环境科学与工程研究院基础研究基金资助项目  
收稿日期: 2002-06-19, 修回日期: 2002-09-30

# 1 材料与方法

## 1.1 试验装置

试验采用水浴夹套式厌氧反应器, 试验装置及工艺流程如图1所示<sup>[3]</sup>, 有效反应区容积为4.26L, 且所有进、出水管及循环水管为聚四氟乙烯管, 反应器和进水箱均为有机玻璃制成, 目的是防止对废水中氯苯的吸附。

## 1.2 试验用水

采用人工配水, 即在自来水中按 COD:N:P = 200:5:1 加入葡萄糖、尿素和磷酸二氢钾, 控制反应器的 COD 负荷约为  $5.8\text{kgCOD}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 。同时加入氯苯、微量元素和 1g 酵母膏, 并加入适量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  以维持反应器内 pH 为 6.8~7.2。反应器接种颗粒污泥量与反应器有效反应区容积比约为 1:2, 标准运行期间水力停留时间平均为 25.31h。

## 1.3 分析项目

COD 测定: TL-1A 型污水 COD 速测仪;

pH 值: TPX-90ipH 计;

悬浮固体 (SS) 和挥发性悬浮固体 (VSS): 标准重量法<sup>[4]</sup>;

氯苯浓度: 气相色谱顶空法, 气相色谱仪: 1490GC 火焰离子化检测器 (惠普上海分析仪器有限公司); 柱型:  $2\text{m} \times 2\text{mm}$  不锈钢柱, 涂 10% TS-101 (相当于 OV-101) (济南天正精细化工研究所), TS-800 酸洗硅烷化担体, 80~100 目; 柱温:  $150^\circ\text{C}$ ; 检测器温度:  $180^\circ\text{C}$ ; 进样器温度:  $180^\circ\text{C}$ ; 顶空条件: 常压顶空, 顶空体积 40mL, 液体量 10mL, 顶空温度  $70^\circ\text{C}$ , 平衡时间 30min。

污泥粒径分布: 取一定量的污泥, 使其顺序通过孔径分别为 1.4、1.25、1.0、0.8、0.6、0.4 和 0.2 mm 的筛网, 将各筛网所截留的污泥收集、烘干并称重, 即可计算不同粒径范围内的颗粒污泥的质量占污泥总质量的百分比, 由此, 可以得出按质量计算的颗粒污泥的粒径分布;

颗粒污泥沉速: 取量程为 1L 的量筒, 测定其高度, 并注满清水。将用自来水淘洗过的颗粒污泥逐个加入量筒内, 用秒表计量单个颗粒污泥从筒口沉降到筒底所需时间  $t$ , 然后利用公式  $v = H/t$  ( $v$  为沉速,  $H$  为量筒高度,  $t$  为沉淀时间) 计算得出该颗粒污泥的沉速。测试过程中, 在某个粒径范围内一般测定其中 20~30 个任意选取的颗粒污泥进行测试, 取其平均值做为该粒径范围颗粒污泥的沉速;

颗粒污泥的扫描电镜照片: 委托中科院微生物所完成, 基本过程为: 戊二酸固定、临界点脱水、等电点干燥、喷金、电镜观察、照相。

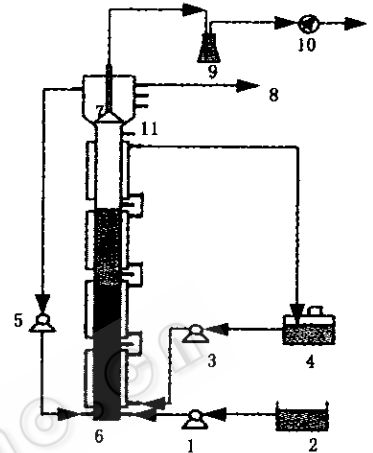


图1 试验装置及工艺流程图

- 1 进水泵, 2 进水箱, 3 热水循环泵, 4 水浴锅, 5 出水循环泵, 6 EGSB 反应器, 7 三相分离器, 8 出水, 9 水封瓶, 10 湿式气体流量计, 11 取样口,

## 2 结果与讨论

### 2.1 EGSB 反应器的运行情况与结果

EGSB 反应器共运行 367d, 其中前 156d, 其进水为未加氯苯的葡萄糖自配废水; 从第 157d 开始, 进水中加入低浓度 ( $< 10 \text{ mg/L}$ ) 氯苯, 但由于未考虑系统中所使用的普通橡胶管等对氯苯具有较强的吸附作用, 使得实际进入反应器的氯苯浓度要远低于  $10 \text{ mg/L}$ 。到第 228d 将系统中所有橡胶管更换为聚四氟乙烯管, 进水箱也改为由有机玻璃制成。因此, 随后的 70d (即第 229 ~ 298d) 为正式的投加氯苯运行期。其间, 进水中氯苯的浓度由  $10 \text{ mg/L}$  左右逐渐提高到约  $50 \text{ mg/L}$ , 运行至第 293d 时, 出水氯苯浓度均低于  $7 \text{ mg/L}$ ; 但到第 294d, 出水氯苯浓度突然增高至  $27.62 \text{ mg/L}$ , 而且在此后连续 5d 中, 出水氯苯浓度均在  $25 \text{ mg/L}$  以上, 同时, 出水 COD 浓度也有所上升, 在三相分离器的上部可观察到絮状污泥的积累。

从第 299d 开始, 停止投加氯苯, 反应器的进水恢复为葡萄糖自配水, 直到第 367d 试验结束, 其间共 69d 的运行可称为恢复运行期。运行至第 321d, 观察到反应器内大量颗粒污泥解体, 较多絮状污泥上升至三相分离器上部; 此后, 每隔 3 ~ 5d 便会会出现一次污泥解体现象。在整个恢复运行期, 出水氯苯浓度在  $3.4 \sim 38.32 \text{ mg/L}$  之间无规律波动<sup>[3]</sup>。

### 2.2 颗粒污泥的粒径变化

在投加氯苯运行期结束时的第 300d, 从反应器底部取出颗粒污泥对其粒径分布进行测试, 结果如图 2 所示。与处理葡萄糖自配水时第 150d 的情况对比, 发现, 此时颗粒污泥的粒径大都在  $3 \text{ mm}$  以上, 最大达到  $5 \sim 6 \text{ mm}$ 。但由于试验所选用的筛网的最大孔径仅为  $1.4 \text{ mm}$ , 因此未能将  $1.4 \text{ mm}$  以上的粒径分布测试清楚。由图可知, 粒径越大的污泥所占重量百分比也越大, 如粒径为  $0.2 \sim 0.4 \text{ mm}$  污泥的重量比仅为  $0.44\%$ , 而粒径大于  $1.4 \text{ mm}$  污泥的重量比则高达  $60.34\%$ 。

图 2 中还给出了停止投加氯苯 50d (即第 348d) 的颗粒污泥的粒径分布, 可以看出, 与第 300d 相比, 此时粒径大于  $1.0 \text{ mm}$  的颗粒污泥所占的比重均有所减小, 而粒径小于  $1.0 \text{ mm}$  的颗粒污泥所占比重则有较大增加。其原因可认为是由于长期接触氯苯后, 部分颗粒污泥受到损害而解体。

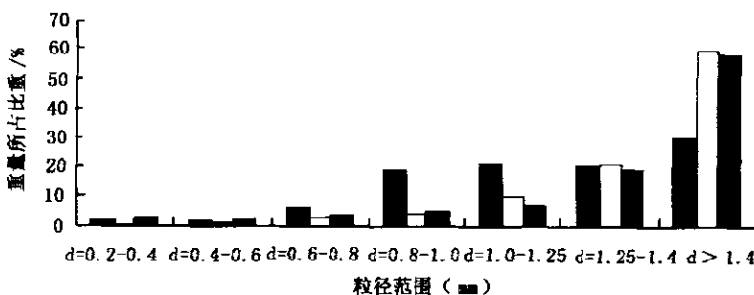


图 2 颗粒污泥粒径变化

■ 第 150d, □ 第 300d, ▨ 第 348d

### 2.3 颗粒污泥的沉速变化

在投加氯苯之前,分4次对EGSB反应器内的颗粒污泥的沉速进行了测试,即运行的第59、101、122和150d,其不同粒径范围内颗粒污泥的平均沉速与相应的平均粒径之间的关系可以用Allen公式来表达<sup>[5]</sup>,假设颗粒污泥的比重为 $1.03\text{g/cm}^3$ 并代入Allen公式计算所得的颗粒沉速以及上述四次测试结果的平均值分别表示在图3中。投加氯苯并运行72d即运行到第300d时,以及停止投加氯苯后运行49d即运行至第348d时,也分别进行了颗粒沉速的测试,其结果也同时表示在图3中。

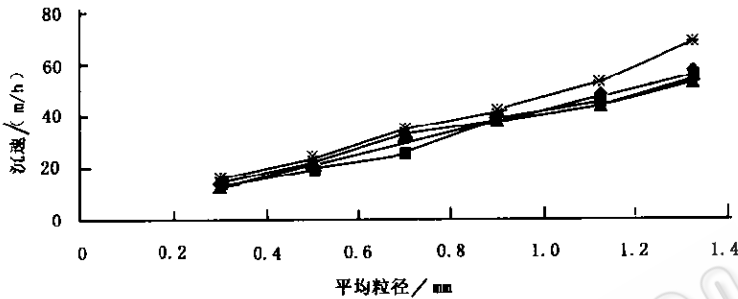


图3 颗粒污泥沉速的变化

◆—计算值, ■—前4次的平均值, ▲—第300d实测值, \*—第348d实测值

表1 不同粒径范围内颗粒污泥在清水中的静沉速 (m/h)

平均粒径 (mm)	0.3	0.5	0.7	0.9	1.125	1.325
公式计算值	12.46	20.77	29.08	37.39	46.74	55.05
前4次的平均值	13.03	19.65	25.49	38.03	44.43	53.49
第300d实测值	14.09	22.29	31.96	36.96	43.31	52.76
第348d实测值	15.65	23.15	34.17	41.12	52.76	68

由图3可知,与投加氯苯之前相比,第300d时,粒径小于 $0.8\text{mm}$ 污泥的沉速均有所增大,与公式计算值更加接近;而粒径大于 $0.8\text{mm}$ 的污泥沉速则稍

有下降,但下降幅度较小(不超过3%)。可知,由于运行时间的延长,小粒径的污泥结构更加紧密,根据Allen公式,其比重有所增加更接近 $1.03\text{g/cm}^3$ <sup>[5]</sup>;而大粒径有可能是由于受到氯苯一定程度的伤害,而导致其比重略有减小,所以其沉速略有下降。

停止投加氯苯后,以葡萄糖废水恢复运行49d后,即第348d时,各粒径范围的颗粒污泥的沉速均有所增大,其中粒径较大的颗粒污泥的沉速增加幅度也较大,如粒径为 $1.2\text{mm} \sim 1.4\text{mm}$ 的颗粒,其沉速增加至 $68\text{m/h}$ 。分析认为,颗粒污泥沉速增大,可能有如下两方面的原因:一方面,一部分粒径较大的颗粒由于受氯苯伤害解体,保留下来的是未受严重损害的颗粒污泥,其比重没有明显下降;另一方面,此时反应器在以葡萄糖为基质的条件下又运行了49d,颗粒污泥的结构变得更加紧密了,比重还有一定增加。但在测量时还发现,同一粒径范围内颗粒污泥的沉速有时相差很大,如粒径为 $1.0\text{mm} \sim 1.25\text{mm}$ 的颗粒,沉速最大的为 $70.15\text{m/h}$ ,最小的仅为 $41.65\text{m/h}$ ,二者相差高达41%,这说明仍然有一些颗粒污泥还未得到恢复,其密实度仍较差。

### 2.4 颗粒污泥内部结构的变化情况

图4显示了运行至第150d时颗粒污泥的情况,可见此时颗粒污泥的表面和内部的细菌都生长良好,表面有大量的丝状菌(类似索氏产甲烷菌),内部则以短杆菌、球菌等为主。颗粒污泥的横剖面也显示出其内部的细菌生长丰满而紧密,未见有明显空洞。

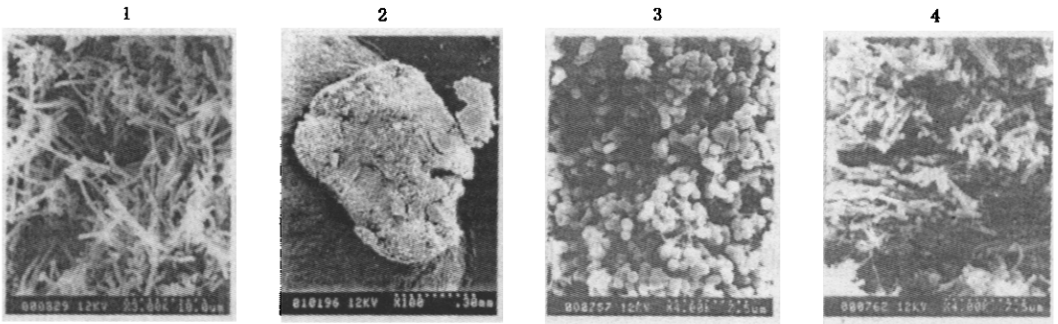


图4 第150d颗粒污泥扫描电镜照片

- 1 颗粒污泥表面 (×3,000),
- 2 颗粒污泥横剖面 (×100),
- 3 颗粒污泥内部 (×4,000),
- 4 颗粒污泥内部 (×4,000)

图5所示为第300d,即投加氯苯后又运行了72d时颗粒污泥的电镜照片,颗粒污泥表面较不规则,有明显的突起和凹陷(图5-1),这与Seghezzi<sup>[6]</sup>的观察结果类似。颗粒表面的细菌仍有明显分区生长的现象<sup>[5]</sup>,且个别细菌的竹节状顶端有破损痕迹(图5-2);在颗粒污泥内部还可发现少量短杆菌,但它们大多已被破坏(图5-4)。分析认为,这可能是由于氯苯对颗粒污泥中的细菌造成了伤害,导致一些细菌特别是颗粒内部的细菌破损。

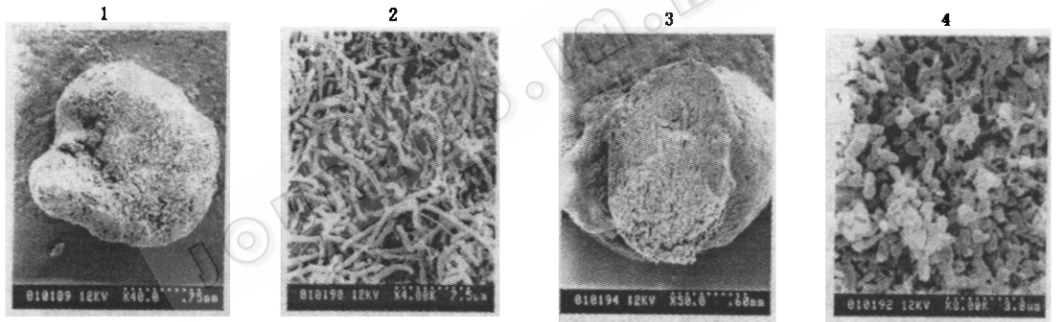


图5 第300d颗粒污泥扫描电镜照片

- 1 颗粒污泥外观 (×40),
- 2 颗粒污泥表面 (×4,000),
- 3 颗粒污泥剖面 (×50),
- 4 颗粒污泥内部 (×8,000)

停止投加氯苯后,运行30d即第327d时,将反应器内解体并上升至三相分离器上部的污泥取出进行电镜观察,如图6所示。可见这些污泥呈胶团状,大小不一,应是颗粒污泥破碎后的残骸(图6-1)。污泥表面的细菌主要是球菌以及一些类似索氏甲烷丝菌的细菌(图6-2),细菌均生长良好,可能是恢复运行过程中的新生细菌。三相分离器上部还有一些粒径较大的颗粒污泥,它们漂浮在水面上。将其剖开后观察,发现其内部已形成明显的空核(图6-3),因此其上浮的原因可能是由于空核中充满沼气。

继续运行25d,即第352d时,又从反应器底部取出颗粒污泥进行观察,结果如图7所示。可见,此时颗粒污泥表面似乎有许多新生细菌出现(图7-1),细菌仍分区分布。将颗粒污泥剖开后,发现有的细菌内部仍有空洞存在(图7-2),且空洞周围存在如图7-3所示的网状结构,可能是细菌死亡后残留的细胞壁等物质,但有的颗粒内部已充满细菌(图7-4),但其细菌表面覆盖着一层粘性物质。

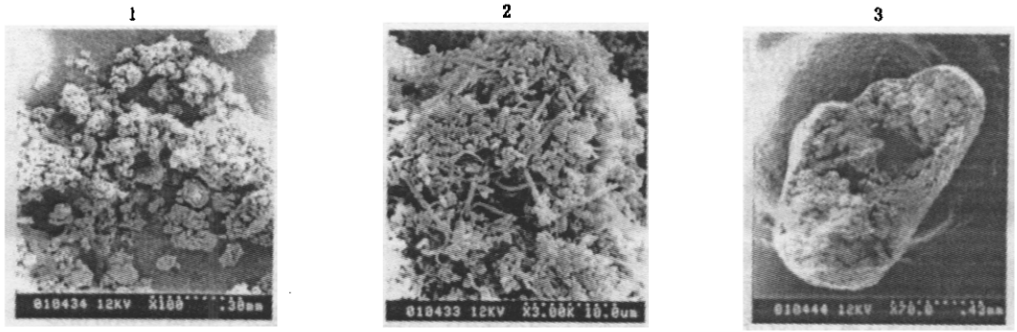


图6 第327d颗粒污泥的扫描电镜照片

1 解体后污泥的外观 ( $\times 100$ ), 2 解体后污泥的表面 ( $\times 3,000$ ), 3 上浮颗粒污泥的剖面 ( $\times 70$ )

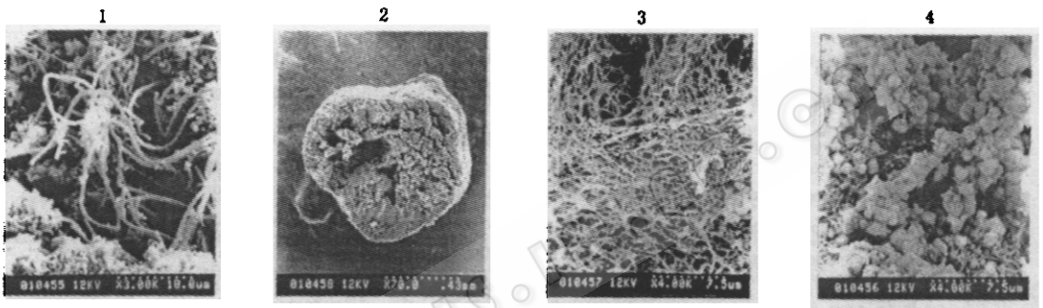


图7 第352d颗粒污泥扫描电镜照片

1 颗粒污泥表面 ( $\times 3,000$ ), 2 颗粒污泥剖面 ( $\times 70$ ),  
3 颗粒污泥内部 ( $\times 4,000$ ), 4 颗粒污泥内部 ( $\times 4,000$ )

### 3 结论

通过以上试验研究以及对颗粒污泥的电镜观察,可以得到如下几点结论:

氯苯对处理葡萄糖自配水的EGSB反应器内颗粒污泥中的细菌有较强的毒害作用,连续投加低浓度氯苯72d后,扫描电镜观察可发现颗粒污泥表面和内部细菌均明显受到损害,且停止投加氯苯恢复运行30d和50d后,仍可观察到颗粒污泥内部细菌受损害的现象,且部分颗粒污泥内部还存在着明显的空洞;

随着运行时间的延长,EGSB反应器内颗粒污泥的粒径有较程度的增大;但长期接触氯苯导致部分颗粒污泥解体,使得小粒径污泥增多,而大粒径污泥相应减少;氯苯对颗粒污泥的损害还表现在使大粒径颗粒的沉速减小,甚至导致部分颗粒污泥内部形成空洞而上浮。

### 参考文献

- [1] 赵忠宪, 黄玉瑶, 高玉荣, 等. 生态学报, 1996, 16 (5): 484~489.
- [2] Gonzalez-Gil R G, Kleerebezem A. Wat Sci Tech, 1999, 40 (8): 195~202.
- [3] 王妍春, 左剑恶, 肖晶华. 环境科学, 2003, 24(2): 116~120.
- [4] 国家环境保护局. 水与废水检测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [5] 王妍春, 左剑恶, 肖晶华. 中国沼气, 2002, 20(4): 3~7.
- [6] Seghezzi. Kinetics and Structure of Anaerobic Granular Sludge from EGSB Reactors [MSc. Thesis]. The Netherlands: Wageningen agricultural university, 1997.