

doi:10.11918/j.issn.0367-6234.2015.08.016

CANON 颗粒污泥高效脱氮及处理生活污水实验研究

李 冬¹, 苏庆岭¹, 梁瑜海¹, 吴 青¹, 张 杰^{1,2}

(1.水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室(北京工业大学), 100124 北京;
2.城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 150090 哈尔滨)

摘 要: 为研究全程自养脱氮(CANON)颗粒污泥高效脱氮及处理生活污水的可行性,应用 SBR 反应器,首先在高氨氮条件下,通过搅拌快速启动 CANON 颗粒污泥,然后通过提高污泥质量浓度短时间内快速提升脱氮效能,最后研究了该工艺在生活污水中应用的可行性.结果表明:CANON 颗粒污泥在 40 d 内成功启动,126 d 颗粒粒径为 760 μm ,负荷达 1.01 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$,多糖与蛋白质比值变化与粒径增长相关;通过外加颗粒污泥,77 d 内总氮去除负荷迅速提高到 3.22 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$;在处理生活污水实验中实现了氮素和有机物的同步去除,可以有效应用于常温生活污水脱氮.

关键词: 全程自养脱氮;颗粒污泥;高效脱氮;生活污水;胞外聚合物;断面上升气速

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2015)08-0079-08

Efficient nitrogen removal from domestic wastewater by CANON granular sludge

LI Dong¹, SU Qingling¹, LIANG Yuhai¹, WU Qing¹, ZHANG Jie^{1,2}

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering (Beijing University of Technology), 100124 Beijing, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), 150090 Harbin, China)

Abstract: The feasibility of CANON granular sludge for efficient nitrogen removal from domestic wastewater was investigated in SBR. Firstly, CANON granular sludge was started by stirring under high ammonia concentration conditions, then granular sludge was increasingly added to improve the performance of nitrogen removal. Finally, the feasibility for domestic wastewater treating was investigated. The results show that CANON granular sludge could start-up within 40 days, the size of granular sludge reached 760 μm and the total nitrogen removal rate reached 1.01 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ within 126 days. A linear relationship between the ratio of polysaccharide and protein and the particle size growth was found. The total nitrogen removal rate increased rapidly to 3.22 $\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ within 77 days by adding granular sludge. Simultaneous removal of nitrogen and COD proved that the CANON granular sludge could be applied as an efficient approach for treating domestic wastewater.

Keywords: CANON; granular sludge; efficient nitrogen removal; domestic wastewater; EPS; section rising gas velocity

全程自养脱氮工艺 (completely autotrophic nitrogen removal over nitrite, CANON)^[1]是近年发展起来的新型脱氮工艺.其原理是在单一反应器内,利用好氧氨氧化细菌 (AOB) 和厌氧氨氧化细菌 (Anammox) 的协同作用,将水中的 NH_4^+-N 直接转变为 N_2 ,该工艺不消耗有机碳源,且能节约 42% 的无机碳源和 63% 的曝气能耗,被认为是最具发展前

景的脱氮工艺.

早期的 CANON 工艺主要通过活性污泥法和生物膜法^[2-3]实现,但活性污泥法负荷低,生物膜法易堵塞且堵塞后脱氮效果急剧变差,限制了该工艺的进一步发展.为解决该技术瓶颈,将颗粒污泥技术应用于 CANON 工艺中^[4-6].颗粒污泥是大量微生物聚集形成的密实聚集体,具有沉降性能好、生物量浓度高、抗冲击能力强等优点,理论上比絮状污泥更有优势.已有研究报道,采用连续流气提反应器培养 CANON 颗粒污泥能获得较高的总氮去除负荷^[4],但运行成本高;采用 SBR 法操作简单易成功,但总氮去除率和去除负荷普遍较低^[5-6],因此,若能采用 SBR 法培养出

收稿日期: 2014-07-20.

基金项目: 国家自然科学基金(51222807);国家科技重大专项-水专项(2012ZX07202-005);北京市长城学者支持计划项目.

作者简介: 李 冬(1976—),女,教授,博士生导师;

张 杰(1938—),男,博士生导师,中国工程院院士.

通信作者: 李 冬, lidong2006@bjut.edu.cn.

高脱氮效能的 CANON 颗粒污泥对该工艺的实际应用有重要意义.此外,CANON 工艺的研究大多是针对高氨氮或者高温废水进行,国内针对常温城市生活污水的研究较少,为此,利用成熟 CANON 颗粒污泥处理城市生活污水值得探讨.本实验研究了高氨氮下启动 CANON 颗粒污泥及获得高脱氮效能的策略,以及利用成熟 CANON 颗粒污泥处理生活污水的可行性.

1 实 验

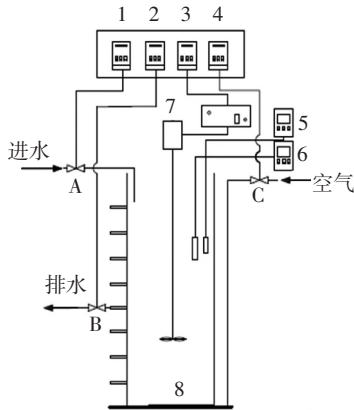
1.1 反应器的搭建

实验采用有机玻璃圆柱形 SBR 反应器(图 1).高 100 cm,内径 9 cm,有效容积 5.4 L,换水比 50%.在反应器壁的垂直方向设置一排间距为 10 cm 的取样口,用以取样和排水.反应器顶端外加机械搅拌设备,搅拌桨杆长 70 cm,自桨杆底端每隔 30 cm 有一直径 6 cm 的四瓣斜角 45°桨叶^[7],底部安装直径为 7 cm 的曝气环进行微孔曝气,由气泵及气体流量计控制曝气强度.反应器外部设有水浴套筒,用以控制反应温度.进水、曝气、排水、搅拌采用时序控制器控制,pH、DO、温度采用在线监测.

1.2 接种污泥与实验用水

接种污泥采用高温高氨氮配水稳定运行的 CANON 生物滤柱反冲洗出的絮状污泥,MLSS 为

5 852 mg/L,初始粒径为 198 μm,接种体积 5 L.实验前期采用人工配水(NH₄⁺-N 质量浓度为 400 mg/L 左右),后期处理某大学生活区污水.人工配水以(NH₄)₂SO₄ 和 NaHCO₃为主要基质,并添加少量KH₂PO₄(0.068 g/L)、MgSO₄·H₂O(0.15 g/L)、CaCl₂(0.068 g/L)及微量元素(1 mL/L).实验共进行 267 d,包括 CANON 颗粒污泥的启动及稳定运行、CANON 颗粒污泥的高效运行和处理生活污水 3 个阶段.实验期间进水水质指标及反应器运行参数见表 1.



1、2、3、4 分别为进水、排水、搅拌、曝气时序控制器;5、6 分别为 pH、DO 测定仪;7—机械搅拌机;8—微孔曝气环;A、B、C 分别为控制进水、排水、曝气的电磁阀

图 1 实验装置示意

表 1 实验期间进水水质指标及反应器运行参数

运行阶段/d	水质	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	碱度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH	DO/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	断面上升气速/ $(\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})$	$t/^\circ\text{C}$
I 1~126	配水	395.65±19.65	1 720±50	7.75±0.10	0.25~0.87	0.018~0.092	31±1
II 127~204	配水	396.95±20.89	1720±50	7.75±0.10	0.30~1.09	0.16~0.34	31±1
III 205~214	配水+生活 污水	35.24±6.55	310±40	7.5±0.10	1.00±0.10	0.34	31±1
215~267	生活污水	42.07±4.46	300±25	7.5±0.10	0.62~1.09	0.13~0.34	23±1

1.3 实验方法

采用间歇运行方式,包括进水阶段(2 min)、反应阶段(反应时间随断面上升气速变化,根据周期实验结果确定)、沉淀阶段(5 min)、排水阶段(2 min).机械搅拌转速为 200 r/min.实验时首先在保证 CANON 工艺稳定运行前

提下快速启动颗粒污泥,此后不断提高断面上升气速,获得高的总氮去除率和总氮去除负荷;然后通过外加 CANON 颗粒污泥的方法,短时间内快速提高总氮去除负荷,外加污泥的性状如表 2 所示;最后引入生活污水,调节断面上升气速,研究对氮素和有机物的同步去除.

表 2 外加颗粒污泥培养环境及性状

反应器尺寸 $D\times H/\text{cm}$	水质	$\rho(\text{NH}_4^+-\text{N})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	碱度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH	$t/^\circ\text{C}$	颗粒粒径/ μm	总氮去除负荷/ $(\text{kg}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{d})^{-1})$
12×100	配水	395.65±19.65	1 720±50	7.75±0.1	31±1	672	0.5±0.03

1.4 分析项目与方法

NH₄⁺-N: 纳氏试剂分光光度法; NO₂⁻-N: N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法; NO₃⁻-N: 紫外分光光度法; COD: 5B-3B 型 COD 测定仪; 碱度: ZDJ-2D 电位滴定仪^[14]; 粒径: Mastersize2000 型激光粒度仪; MLSS、MLVSS: 重量法^[16]; 胞外聚合物(EPS)中多糖和蛋白质: 苯酚-硫酸法和 Bradford

法^[8-10]; DO、pH、 t : 多电极测定仪^[4].

粒径测量方法:将反应器内泥水混合均匀,取 100~200 mL 备用.将激光粒度仪开机预热 15~30 min,之后在进样烧杯内加适量蒸馏水将进样管路系统清洗两次,接着在进样烧杯内加入适量蒸馏水,水量以淹没进样口为宜,调节转速为 1 500 r/min.同时打开测试软件,进行对光和空白背景值校正,然后将先前取出

的污泥混合液摇匀倒入烧杯至遮光度为 10%~20% 为宜,单击“开始”进行粒径测量.为保证测量准确,对每个样品测 3 组平行样.

为了最大限度地提取细胞表面的 EPS,且对细胞不破坏或破坏程度最小,EPS 的提取采用了高速离心-超声波-热提取的物理联合法.首先取泥水混合样品于 10 mL 离心管中,室温下用离心机以 5 000 r/min 离心 15 min,倒掉上清液,加入适量磷酸盐缓冲溶液,将污泥稀释至原体积,之后将污泥摇散后超声处理 3 min,接着 80 ℃ 水浴 30 min(每隔 10 min 摇匀一次),最后用离心机 5 000 r/min 离心 15 min,取上清液测定多糖、蛋白质质量分数,剩余污泥测定 MLSS.

总氮去除负荷、总氮去除率、总氮去除污泥负荷、好氧氨氧化速率(R_{AO})、厌氧氨氧化速率(R_{AN})计算方法^[11]如下:

$$\rho_{\text{进水}}(\text{TN}) = \rho_{\text{进水}}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) + \rho_{\text{进水}}(\text{NO}_2^- - \text{N}) + \rho_{\text{进水}}(\text{NO}_3^- - \text{N}), \tag{1}$$

$$\rho_{\text{出水}}(\text{TN}) = \rho_{\text{出水}}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) + \rho_{\text{出水}}(\text{NO}_2^- - \text{N}) + \rho_{\text{出水}}(\text{NO}_3^- - \text{N}). \tag{2}$$

$$\rho_{\text{进水}}(\Delta\text{TN}) = \rho_{\text{进水}}(\text{TN}) - \rho_{\text{出水}}(\text{TN}), \tag{3}$$

$$\text{总氮去除率}(\%) = \frac{\rho(\Delta\text{TN}) \times 100\%}{\rho_{\text{进水}}(\text{TN})}, \tag{4}$$

$$\text{总氮去除负荷}(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{d}}) = \frac{\rho(\Delta\text{TN}) \times 24}{1\,000 \times t_{\text{HR}}}, \tag{5}$$

$$\text{总氮去除污泥负荷}(\frac{\text{kg}}{\text{kg} \cdot \text{d}}) = \frac{\rho(\Delta\text{TN}) \times 24}{1\,000 \times t_{\text{HR}} \times \rho_{\text{MLSS}}}, \tag{6}$$

$$R_{AO}(\frac{\text{kg}}{\text{kg} \cdot \text{d}}) = \frac{\rho_{\text{进水}}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) - \rho_{\text{出水}}(\text{NH}_4^+ - \text{N}) - (\rho(\Delta\text{TN})/2.04) \times 24}{1\,000 \times t_{\text{HR}} \times \rho_{\text{MLSS}}}, \tag{7}$$

$$R_{AN}(\frac{\text{kg}}{\text{kg} \cdot \text{d}}) = \frac{\rho(\Delta\text{TN}) \times 1.32 \times 24}{1\,000 \times t_{\text{HR}} \times \rho_{\text{MLSS}} \times 2.04}, \tag{8}$$

$$\text{断面上升气速}(\text{cm/s}) = Q_{\text{气}}/S. \tag{9}$$

式中: $\rho_{\text{进水}}(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 、 $\rho_{\text{进水}}(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 、 $\rho_{\text{进水}}(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 分别表示进水氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮质量浓度; $\rho_{\text{出水}}(\text{NH}_4^+ - \text{N})$ 、 $\rho_{\text{出水}}(\text{NO}_2^- - \text{N})$ 、 $\rho_{\text{出水}}(\text{NO}_3^- - \text{N})$ 分别表示出水氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮质量浓度,mg/L; t_{HR} 为水力停留时间,h; ρ_{MLSS} 为固体悬浮物质量浓度,g/L; $Q_{\text{气}}$ 为曝气量, cm^3/s ;S为反应器横截面积, cm^2 .

2 结果与讨论

2.1 CANON 污泥的颗粒化及氮素去除变化

接种污泥为絮状污泥时,Anammox 菌不能像在生物膜系统中受到外部 AOB 菌的保护^[12],溶解氧浓度是影响 CANON 工艺稳定的关键.实验初期,为了维持 CANON 工艺的稳定运行,控制低 DO 质量浓度(0.25 mg/L)^[13],此时断面上升气速为 0.018 cm/s.本阶段控制进水氨氮为 400 mg/L 左右,碱度为 1 700 mg/L 左右,pH 不控制.控制较短沉淀时间能筛选沉淀性能好的污泥,促使颗粒初步形成.

2.1.1 颗粒粒径变化及氮去除效果

相比于其他好氧颗粒污泥,本实验由于上升气流很小,机械搅拌提供污泥颗粒化的主要剪切力,上升气流可以提供部分剪切力,并能提供 AOB 所必需的溶解氧,断面上升气速的增加(0.018~0.092 cm/s)是提高反应器总氮去除负荷的关键.CANON 颗粒污泥的启动及稳定运行阶段粒径变化及氮素去除情况如图 2 所示.

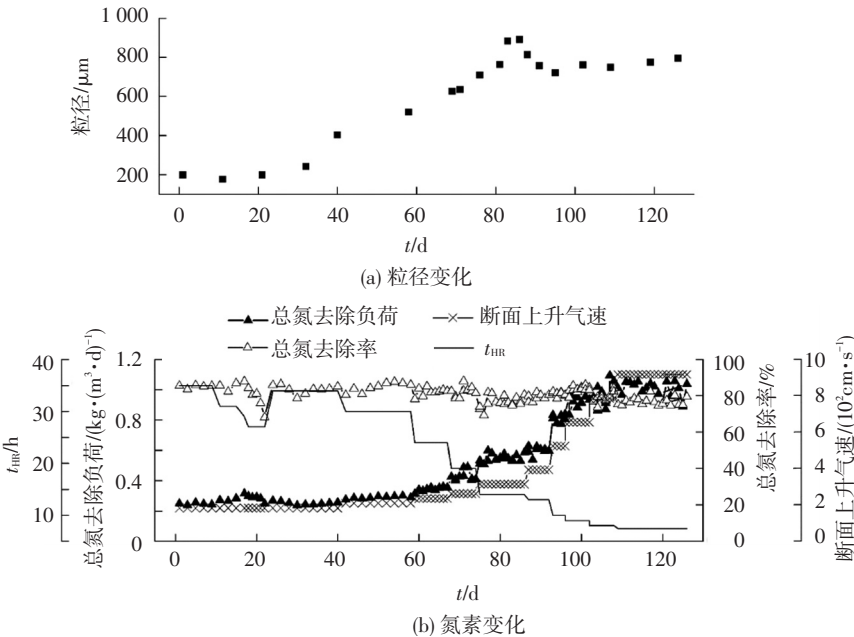


图 2 颗粒增长、稳定期粒径及氮素去除变化

如图 2(a)所示,颗粒粒径在前 6 d 有轻微的减小,至第 19 天恢复至接种时的水平,这是反应器形式改变颗粒破碎再生长的直观反应,此后粒径持续增长,至第 40 天颗粒粒径达 400 μm ,CANON 颗粒污泥成功启动^[14].第 80 天时达最大值 891 μm ,此后粒径逐渐减少,90 d 后稳定在 760 μm 的平均水平. Verawaty 等^[15]在污泥颗粒化研究中也发现,颗粒粒径会随着培养时间改变,最后在“临界粒径”附近波动.随着实验进行,通过不断提高断面上升气流, CANON 颗粒污泥反应器总氮去除负荷由 0.25 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 上升到 1.01 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ (图 2(b)), 获得较高的阶段运行总氮去除率(80.39%).

结合前人研究推测,在水力剪切力刺激下,颗粒分泌更多胞外聚合物,有利于颗粒快速生长.CANON 反应器总氮去除负荷的变化主要由污泥量及其中的 AOB 和 Anammox 菌的活性决定.

2.1.2 粒径增长及脱氮能力影响因素

关于污泥颗粒化,目前学术界较认同的是 EPS 假说,该假说认为 EPS 中蛋白质(PN)和多糖(PS)占主要成分,两者质量分数的多少与颗粒粒径及形态变化有直接关系^[16].

由图 3(a)可以看出,PS 和 PN 总的质量分数呈现先增加(第 1~19 天)后减少(第 20~82 天)再增加

最后趋于稳定(第 83~126 天)的不规则变化趋势,难以准确分析与粒径变化的关系.但分析 PS 与 PN 比与粒径增长速率时发现,在第 82 天前粒径快速增长时,粒径增长速率随着 PS 与 PN 比的减小而增大,二者存在较好的线性负相关关系(图 3(b)).此后,随着颗粒粒径减小(图 2(a)),PS 与 PN 比增大,当粒径稳定在 760 μm 左右时,PS 与 PN 比在 6.0 左右波动.这主要是由于 PS 和 PN 对好氧颗粒形成的影响作用不同,PS 主要起架桥作用,而 PN 主要影响颗粒相对疏水性和表面电荷^[16-17],在颗粒形成期 PN 相对质量分数增加使得相对疏水性增加,降低细胞表面自由能,细菌之间的黏附性能也随之增加^[18].当颗粒形成之后,PS 与 PN 比相对稳定,颗粒粒径不再增长.细胞分泌的 PS 和 PN 质量分数受氮负荷、水流和气流的剪切力、微生物种群等因素的影响,这些因素均会影响颗粒形成和增长,但是由于实验中 HRT、断面上升气流等因素随时间变化,引起负荷、水流和气流的剪切力、微生物种群等因素也随时间变化,无法分析具体是哪种因素影响粒径增长,所以,选择这些因素共同影响的多糖和蛋白质的比值作为表征影响粒径增长的因素.由此可见,在颗粒形成期,粒径增长与 EPS 中蛋白质相对质量分数的增加有关,当颗粒粒径稳定后,多糖与蛋白质比值也在相对稳定范围内波动.

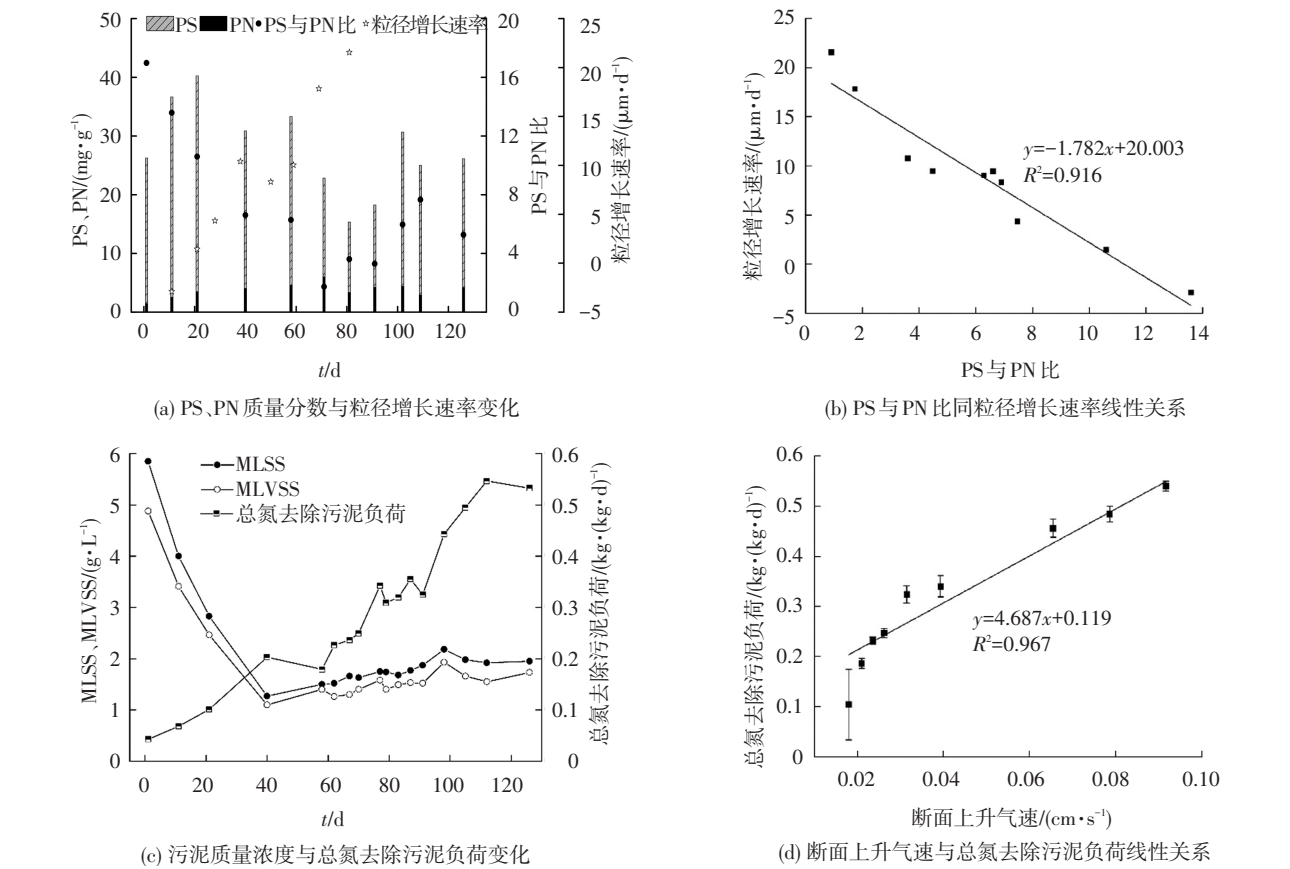


图 3 粒径变化及脱氮效果影响因素

对于脱氮效果变化,由图 3(c)可知,虽然在第 1~34 天污泥质量浓度由 5.85 mg/L 降到 1.27 mg/L,反应器总氮去除污泥负荷却由 0.04 kg/(kg·d) 逐渐提高到 0.20 kg/(kg·d),可见在该阶段随着颗粒的形成污泥活性大幅度提高,抵消了由于污泥流失对总氮去除负荷的负面影响;从第 35 天开始污泥流失变少,在已形成颗粒基础上污泥质量浓度开始缓慢升高,进一步提高了总氮去除负荷。Sliekers 等^[19]在研究中发现氧传质效率是影响 CANON 工艺脱氮效果的关键,系统脱氮效能随耐受的溶解氧质量浓度升高而提高。实验中发现溶解氧(DO)质量浓度由初始的 0.25 mg/L 上升到该阶段结束时的 0.87 mg/L,但体系并未出现过多 NO₂⁻-N 积累(<40 mg/L),ΔTN 与 ΔNO₃⁻-N 比也能维持在 CANON 正常反应值 8.0 上下,比在絮状 CANON 反应器中所得的最适 DO 质量浓度 0.4 mg/L 要高出许多^[20]。说明较高的溶解氧耐受能力能确保 AOB 和 Anammox 菌均能发挥较强的生物活性,有利于提高反应器总氮去除负荷。由图 3(d)可知,随着断面上升气速的提高,总氮去除污泥负荷不断升高,两者存在良好的线性正相关关系,由此可见,在一定范围内通过提高断面上升气速增大供氧量能有效提高总氮去除负荷。

但是,实验最后阶段(第 109~126 天)运行结果显示,在断面上升气速为 0.092 cm/s 时,总氮去除率为 77.92%,相较于第 109 天以前断面上升气速低于 0.079 cm/s 时 80.91% 的总氮去除率有所下降,这主要是由于 NO₂⁻-N 积累达 30~40 mg/L,通过 20 余天稳定仍难以好转,说明通过提高断面上升气速增加供氧量的手段不能进一步提高总氮去除负荷和总氮去除率,欲取得好的脱氮效果必须通过其他方式。

2.2 CANON 颗粒污泥的高效运行及影响因素

为获得较好的脱氮效果,第 127 天向反应器内添加 24.92 g 成熟 CANON 颗粒污泥,添加的成熟颗粒污泥培养环境及性状如表 2 所示。

2.2.1 CANON 颗粒污泥高效脱氮

由于污泥量的增多,第 127 天断面上升气速升高为 0.16 cm/s,此时出水 NO₂⁻-N 质量浓度低于 5 mg/L,说明 Anammox 菌未受抑制。后续逐步增加断面上升气速,缩短反应时间,提高系统脱氮效果。脱氮效果随断面上升气速的变化如图 4 所示。

本阶段颗粒粒径首先从第 127 天的 705.40 μm 下降到第 132 天的 642.41 μm,此后粒径上升并稳定在 723 μm 左右。浊度虽不能直接表示水中各种悬浮物、微生物的质量浓度,但与其存在的数量相关^[21],所以,通过测量出水浊度表征排出反应器的

污泥量变化。从出水浊度可以看出,在 CANON 颗粒污泥稳定运行时,出水浊度在 5.0 NTU 上下波动,第 127 天以后出水浊度明显上升,至第 130 天达到峰值 21.1 NTU,此后逐步下降。这是由于培养外加 CANON 颗粒污泥的 SBR 反应器与本实验反应器不同(高径比为 11.1,搅拌转速为 100 r/min),增加搅拌转速使颗粒污泥部分破碎流出反应器,而后再生长至稳定。由于颗粒粒径在较小范围内变化,颗粒表面 PS 与 PN 比始终在 5.63±0.91 范围内波动,这与 2.1 中所得结论基本一致,CANON 颗粒污泥高效运行阶段粒径能保持基本稳定。

添加 CANON 颗粒污泥后,为不破坏颗粒污泥系统稳定性,通过周期实验发现,第 127 天断面上升气速为 0.16 cm/s 时,Anammox 菌未受抑制,此时反应器总氮去除率和总氮去除负荷分别达 84.09% 和 1.87 kg/(m³·d)(图 4)。后续实验在保证总氮去除率的前提下,通过不断增加断面上升气速的方法提高总氮去除负荷,当断面上升气速提高到 0.34 cm/s 时,平均总氮去除负荷为 3.22 kg/(m³·d),此时总氮去除率仍能达到较高水平(78.02%)。

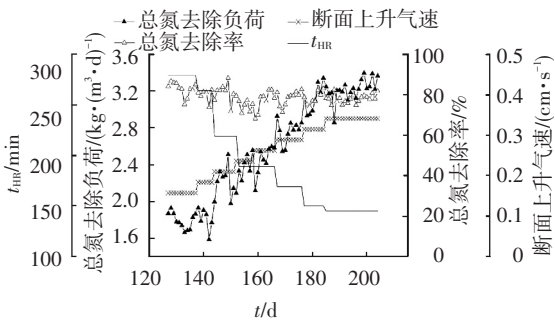
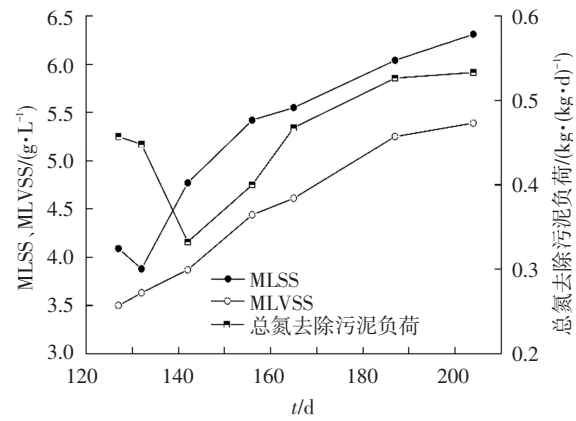


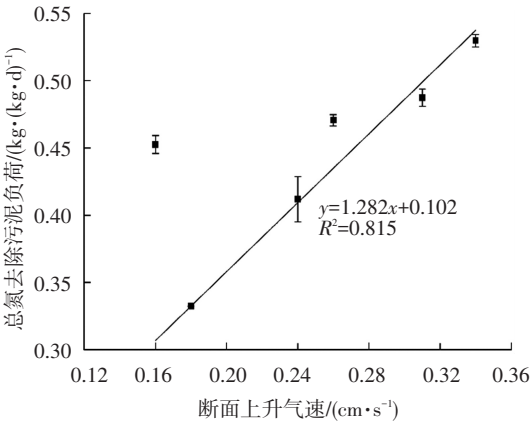
图 4 CANON 颗粒污泥高效运行期氮素去除变化

2.2.2 CANON 颗粒污泥高效脱氮影响因素

由图 5(a)可以看出,开始阶段由于污泥破碎少量流失导致污泥质量浓度下降,同时,由于外加颗粒污泥对新环境存在适应过程,总氮去除污泥负荷大幅度下降,这是第 127~133 天总氮去除负荷持续下降的原因;随后污泥质量浓度持续上升,同时外加污泥适应新环境,总氮去除污泥负荷不断升高,两方面原因使得总氮去除负荷不断上升(图 4),最终达到 3.22 kg/(m³·d)的高水平。对比 2.1 中结果可以看出,两阶段最终总氮去除污泥负荷基本相等,说明在实验条件不变时,影响稳定期总氮去除负荷的关键因素是污泥质量浓度。本实验所达到的总氮去除负荷与普通活性污泥法及已报道的相关 CANON 颗粒污泥工艺^[4-6,22]相比有较大优势,甚至要高于 partial nitrification-anammox 联合工艺^[23],最终能达到较高的总氮去除污泥负荷且能维持较高的污泥质量浓度是取得相对较高的总氮去除负荷的关键。



(a) 污泥质量浓度与总氮去除污泥负荷变化



(b) 断面上升气速与总氮去除污泥负荷线性关系

图 5 CANON 颗粒污泥的高效运行及脱氮效果影响因素

CANON 工艺是 AOB 和 Anammox 菌有机组合的整体, AOB 和 Anammox 菌消耗氮素速率可用 R_{AO} 和 R_{AN} 表示. 由表 3 可知, 第 204 天的 R_{AO} 、 R_{AN} 与第 105 天的基本相等, 而 R_{AO} 要小于第 126 天, 在本实验 2.1 中发现以第 105 天为代表的断面上升气速条件下, 出水 NO_2^- -N 质量浓度约为 20 mg/L, 这与 2.2 结束时出水 NO_2^- -N 质量浓度基本一致, 而以第 126 天为代表的断面上升气速条件下, 由于 R_{AO} 高而 R_{AN} 无法继续提高导致出水 NO_2^- -N 质量浓度达 30~40 mg/L, 说明本实验 2.2 阶段最终断面上升气速 (0.34 cm/s) 是保证总氮去除率和去除负荷较好的条件, 如果继续提高断面上升气速可能会使出水 NO_2^- -N 质量浓度升高, 造成总氮去除率下降. 与实验 2.1 进行对比发现, 断面上升气速与总氮去除污泥负荷相关性变差 (见图 5(b)), 这主要是因为不同于 2.1 中污泥由活性较差的絮状污泥逐步变为活性较好的颗粒污泥, 2.2 中外加颗粒污泥在适应期活性变差, 导致总氮去除污泥负荷先明显下降又逐步升高.

表 3 好氧、厌氧氨氧化速率对比

t/d	$R_{AO}/(\text{kg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1})$	$R_{AN}/(\text{kg} \cdot (\text{kg} \cdot \text{d})^{-1})$
105	0.35	0.32
126	0.39	0.34
204	0.34	0.34

如上文所述, CANON 工艺在高氨氮领域的研究较为成熟, 在处理常温低氨氮复杂水质时, 由于水质条件变化, 容易出现 NOB 菌大量繁殖, 反应器脱氮效果急剧变差的情况, 如果能将 CANON 颗粒污泥应用于生活污水的处理并取得稳定的脱氮效果, 将对 CANON 工艺的工程性应用产生积极影响.

2.3 CANON 颗粒污泥处理生活污水及脱氮路径分析

从第 205 天起将 CANON 颗粒污泥用于处理城市生活污水, 考虑到生活污水水质复杂, 实验前 10 d 采用与生活污水相同氨氮和碱度配水稀释的生活污水作为反应器进水过渡, 215 d 以后进水全部采用生活污水.

2.3.1 生活污水污染物去除效果

由图 6(a) 可知, 随着实验进行, 颗粒污泥粒径总体呈现缓慢上升的趋势, 但变化幅度不大, 这是由于生活污水中有有机物 (COD), 随着实验进行降解 COD 的异养菌以及进行反硝化的反硝化菌会大量增殖, 另外生活污水中大量的悬浮物也会吸附于颗粒表面使粒径变大. 但在本实验高转速搅拌的剪切作用下, 粒径不会出现大幅度增长, 会在相对稳定的粒径范围内波动. EPS 测定结果表明, PS 与 PN 比总体随粒径增大逐渐减小, 变化范围为 6.25~4.66, 这与前文研究结果基本相同, 说明虽然菌群结构发生改变, 但 PS 与 PN 比依然与粒径变化有关系.

以第二阶段结束时的断面上升气速为初始值, 此时反应器出水 NO_2^- -N 质量浓度仅为 4.45 mg/L, 但仅稳定 1 d 后, 出水 NO_2^- -N 质量浓度开始升高, 至第 214 天出水 NO_2^- -N 质量浓度达 12.67 mg/L. 在第 215 天进水变为生活污水后, 出水 NO_2^- -N 质量浓度仍达 10 mg/L 以上, 造成该阶段总氮去除率较低. 原因是进水氨氮质量浓度仅为 40 mg/L 左右, 高断面上升气速时, 水中氨氮来不及扩散进颗粒内部的厌氧氨氧化区即大部分被氧化为 NO_2^- -N, 导致 Anammox 菌所能利用的氨氮减少, 出水 NO_2^- -N 质量浓度较高. 为使出水总氮达标, 第 219 天将断面上升气速减小为 0.13 cm/s, 此时出水亚硝酸盐氮降至 1.49 mg/L, 此后每个断面上升气速稳定数天后再提高. 随着异养好氧菌增多, AOB 接触的氧气变少, 出水 NO_2^- -N 质量浓度低, 保证出水总氮小于 15 mg/L, 总氮去除负荷最终稳定在 1.1 kg/(m³·d) 以上 (图 6(b)). COD 去除方面, 前 2 d 由于吸附作用 COD 有部分去除, 此后随着降解有机物的好氧菌增殖, COD 去除率升高, 出水 COD 降低, 后期出水 COD 始终维持在 50 mg/L 以下, 去除率最终稳定在 60% 左右 (图 6(c)).

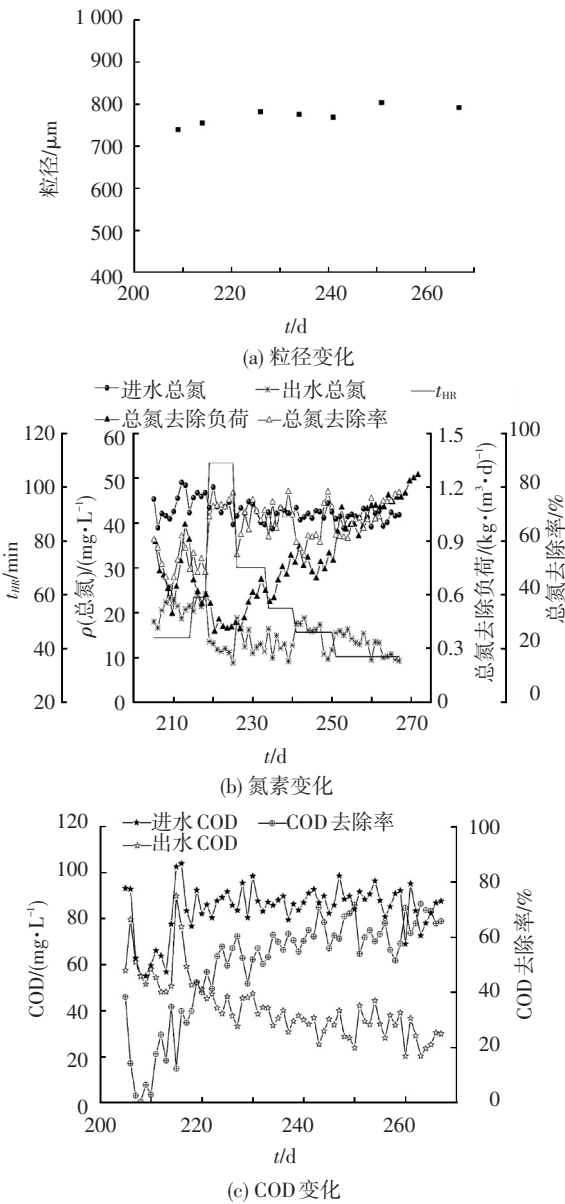


图 6 生活污水污染物去除效果

表 4 不同阶段总氮去除途径

t/d	$\rho_{\text{进水}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$				$\rho_{\text{出水}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$				总氮去除率/%	
	NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N	COD	NH_4^+-N	NO_2^--N	NO_3^--N	COD	亚硝化+厌氧氨氧化	反硝化
205~214	35.15	5.14	3.36	68.35	6.74	8.79	5.31	56.44	50.07	1.90
215~218	41.99	3.14	1.46	91.42	7.66	11.53	2.96	67.59	50.50	3.03
219~225	41.86	1.04	0.70	87.14	6.01	2.57	3.08	45.73	69.96	3.37
226~233	40.25	0.98	1.06	87.80	6.27	4.35	3.31	41.37	65.18	2.79
234~240	40.51	0.48	1.24	85.80	7.20	3.94	1.43	35.85	62.57	7.44
241~250	41.12	0.44	0.62	89.04	7.97	5.45	1.72	31.87	59.16	4.87
251~267	40.15	0.70	0.37	85.89	6.77	3.87	1.16	32.07	62.70	6.28

注:进出水基质质量浓度均为该阶段平均质量浓度。

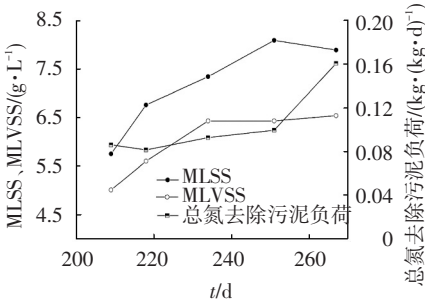


图 7 污泥质量浓度及负荷变化

2.3.2 CANON 颗粒污泥脱氮路径分析

由于颗粒污泥独特的内部厌氧结构,当以含有有机物的生活污水为进水时,氮素去除途径除了亚硝化、厌氧氨氧化外,还有可能包括反硝化.同步亚硝化-厌氧氨氧化-反硝化(SNAD)系统氮素去除计算模型假设^[24]如下:亚硝化过程氧化的 NH_4^+-N 全部转化为 NO_2^--N ;厌氧氨氧化过程消耗的 $\rho(\text{NH}_4^+-\text{N}):\rho(\text{NO}_2^--\text{N})=1:1.32$,同时每消耗 $1\text{ mg/L NH}_4^+-\text{N}$ 生成 $0.26\text{ mg/L NO}_3^--\text{N}$,生成的 NO_3^--N 可用于反硝化;反硝化过程每消耗 $1\text{ mg/L NO}_3^--\text{N}$ 需要消耗 2.86 mg/L 的COD.按该模型计算,不同阶段亚硝化-厌氧氨氧化过程及反硝化过程总氮去除率如表4所示.

由于前期配水均未添加有机物,反硝化菌较少.由表4可知,实验初期(第205~214天),通过反硝化途径贡献的总氮去除率仅为1.90%;第219~225天,由于反应时间较长及反硝化菌增多,总体总氮去除率上升,反硝化贡献的总氮去除率上升到3.37%;实验后期(第234~267天),反硝化贡献的总氮去除率为4.5%~7.5%.反硝化对总氮去除的贡献使得出水总氮质量浓度更容易达到一级A标准.经计算,用于反硝化消耗的COD要远小于总COD去除量,说明反应器中出现了消耗COD的异养菌.

由于剪切作用,CANON颗粒污泥粒径不会出现大幅度增长,但由于异养菌及悬浮物的存在,污泥质量浓度会持续增长.由于降解有机物过程会消耗部分溶解氧,导致直接用于脱氮的溶解氧减少,总氮污泥负荷较本实验前两个阶段在相同断面上升气速条件下大幅度降低(图7).

3 结 论

1)机械搅拌能促使CANON颗粒污泥快速启动及稳定.颗粒形成期,粒径增长与EPS中蛋白质相对质量分数增加有关.当颗粒粒径稳定后,多糖与蛋白质比值也在相对稳定范围内波动;稳定期污泥质量浓度一定时,保证总氮去除率时总氮去除负荷会趋于稳定.

2) 通过外加颗粒污泥能在保证总氮去除率的前提下短时间内快速提高反应器总氮去除负荷,最终能获得较高的总氮去除率(78.02%)和总氮去除负荷 $3.22 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,在自养脱氮领域颇具优势。

3) 低浓度有机物短期不会对粒径变化和Anammox菌活性产生较大影响,PS与PN比与粒径变化相关;处理低氨氮生活污水,反硝化能贡献部分总氮去除,最终能获得出水总氮质量浓度低于 15 mg/L 、COD低于 50 mg/L 的可回用污水,平均总氮去除负荷可达 $1.14 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

参考文献

- [1] THIRD K A, SLIEKERS A O, KUENEN J G, et al. The CANON system (completely autotrophic nitrogen removal over nitrite) under ammonium limitation: interaction and competition between three groups of bacteria [J]. Syst Appl Microbiol, 2001, 24(4): 588-596.
- [2] QIAO S, NISHIYAMA T, FUJII T, et al. Rapid startup and high rate nitrogen removal from anaerobic sludge digester liquor using a SNAP process [J]. Biodegradation, 2012, 23(1): 157-164.
- [3] CHO S, FUJII N, LEE T, et al. Development of a simultaneous partial nitrification and anaerobic ammonia oxidation process in a single reactor [J]. Bioresour Technol, 2011, 102(2): 652-659.
- [4] WANG L, ZHEN P, CHEN T T, et al. Performance of autotrophic nitrogen removal in the granular sludge bed reactor [J]. Bioresour Technol, 2012, 123: 78-85.
- [5] LI X M, XIAO Y, LIAO D X, et al. Granulation of simultaneous partial nitrification and Anammox biomass in one single SBR system [J]. Appl Biochemistry and Biotechnology, 2011, 163(8): 1053-1065.
- [6] JOSE V P, ANUSKA M C, JOSE L C, et al. Microbial community distribution and activity dynamics of granular biomass in a CANON reactor [J]. Water Research, 2010, 44(15): 4359-4370.
- [7] MICHELAN R, ZIMMER T R, RODRIGUES J A D, et al. Effect of impeller type and mechanical agitation on the mass transfer and power consumption aspects of ASBR operation treating synthetic wastewater [J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(3): 1357-1364.
- [8] ZHANG B, SUN B S, JIN M, et al. Extraction and analysis of extracellular polymeric substances in membrane fouling in submerged MBR [J]. Desalination, 2008, 227(1/2/3): 286-294.
- [9] NUR C, GUYEN O. Extracellular polysaccharides produced by cooling water tower biofilm bacteria and their possible degradation [J]. Biofouling, 2008, 24(2): 129-135.
- [10] 严杰能, 许燕滨, 段晓军, 等. 胞外聚合物的提取与特性分析研究进展 [J]. 科技导报, 2009, 27(20): 106-110.
- [11] JOSE V P, FERNANDEZ I, FIGUEROA M, et al. Applications of Anammox based processes to treat anaerobic digester supernatant at room temperature [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(12): 2988-2994.
- [12] HAO X D, HEIJNEN J J, VAN LOOSDRECHT M C M. Sensitivity analysis of a biofilm model describing a one-stage completely autotrophic nitrogen removal (CANON) process [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2002, 77(3): 266-277.
- [13] STROU M, VANGERVERN E, KUENEN J G, et al. Effects of aerobic and microaerobic conditions on anaerobic ammonium-oxidizing (Anammox) sludge [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63(6): 2446-2448.
- [14] 杨麟. 好氧颗粒污泥快速培养及其去除生物营养物特性的研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
- [15] VERAVATY M, STEPHAN T, MAITE P, et al. Breakage and growth towards a stable aerobic granule size during the treatment of wastewater [J]. Water Research, 2013, 47(14): 5338-5349.
- [16] 吴昌永, 王然登, 彭永臻. 污水处理颗粒污泥技术原理与应用 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2011.
- [17] 刘丽, 任婷婷, 徐得潜, 等. 高强度好氧颗粒污泥的培养及特性研究 [J]. 中国环境科学, 2008, 28(4): 360-364.
- [18] SANI S L, SANIN F D, BRYERS J D. Effect of starvation on the adhesive properties of xenobiotic degrading bacteria [J]. Process Biochemistry, 2003, 38(6): 909-914.
- [19] SLIEKERS A O, THIRD K A, ABMA W, et al. CANON and Anammox in a gas-lift reactor [J]. Fems Microbiology Letters, 2018(2): 339-344.
- [20] 李冬, 崔少明, 梁瑜海, 等. 一种序批式全程自养脱氮工艺运行方法: 中国, CN103172170A [P]. 2013-06-26.
- [21] 岳舜琳. 水的浊度问题 [J]. 中国给水排水, 1995, 11(4): 33-35.
- [22] 张肖静, 李冬, 梁瑜海, 等. MBR-CANON 工艺处理生活污水的快速启动及群落变化 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, 46(4): 25-30.
- [23] QIAO S, YAMAMOTO T, MISAKA M, et al. High-rate nitrogen removal from livestock manure digester liquor by combined partial nitritation-anammox process [J]. Biodegradation, 2010, 21(1): 11-20.
- [24] LAN C J, MATHAVA K, WANG C C, et al. Development of simultaneous partial nitrification, anammox and denitrification (SNAD) process in a sequential batch reactor [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(9): 5514-5519.

(编辑 刘 彤)