

DOI:10.11918/202104139

好氧/缺氧交替间歇饥饿 CANON 工艺处理生活污水

李冬¹, 刘名扬¹, 张杰^{1,2}, 任纪元¹

(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), 北京 100124;

2. 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学), 哈尔滨 150090)

摘要: 为探究 CANON 工艺处理实际生活污水的稳定性, 采用 SBR 反应器, 接种实验室稳定运行的 CANON 污泥, 以实际生活污水为进水。实际生活污水水质复杂、含有有机碳源、氨氮含量低, 带来 NOB 和异养菌(如反硝化菌)大量繁殖的问题, 针对这一情况需要改善工艺运行参数, 采用水力筛分好氧/缺氧交替间歇饥饿方式运行反应器。在连续动态实验中, 反应器以 3 d 饥饿和 3 d 恢复为一个周期运行, 在间歇饥饿期间, R1 和 R2 排出的絮状污泥分别采用 1:1 和 2:1 两种曝停比进行好氧/缺氧交替间歇饥饿, 第 50 天时, 两个反应器的自养脱氮贡献率均超过 80%, 而反硝化途径的贡献率小于 1%。采用水力筛分好氧/缺氧交替强化间歇饥饿的方式, 有效地抑制了系统中的 NOB 及反硝化菌。最终氨氮去除率分别稳定在 87.78% 和 94.14%, 总氮去除率则分别达到 75.59% 和 82.07%, 实现了 CANON 工艺处理低氨氮生活污水的稳定运行。生活污水培养的 CANON 污泥颜色较深, 第 50 天时, R1 和 R2 反应器的体积平均粒径分别达 673 和 659 μm , EPS 质量分数受总氮质量浓度和有机碳源等多个因素影响, 保持缓慢增长的趋势。

关键词: 全程自养脱氮; 间歇饥饿; 好氧/缺氧; 亚硝酸盐氧化菌; 生活污水

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2022)08-0011-08

Treatment of domestic sewage by CANON process under alternate oxic/anoxic intermittent starvation

LI Dong¹, LIU Mingyang¹, ZHANG Jie^{1,2}, REN Jiyuan¹

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

Abstract: To explore the stability of the completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) process in the treatment of actual domestic sewage, sequencing batch reactor (SBR) was used to inoculate the CANON sludge that is stably operated in the laboratory, and actual domestic sewage was used as the influent. Actual domestic sewage has complex water quality, contains organic carbon sources, and has low ammonia nitrogen content, which brings about the problem of proliferation of nitrite-oxidizing bacteria (NOB) and heterotrophic bacteria (such as denitrifying bacteria). It is necessary to improve the operating parameters in response to this problem. In this work, the CANON reactor was operated in a hydraulic screening and alternate oxic/anoxic intermittent starvation mode. In continuous dynamic experiment, the reactors ran in a cycle of 3 d starvation and 3 d recovery. During intermittent starvation, two alternate oxic/anoxic ratios (1:1 and 2:1) were adopted for the flocculent sludge discharged by R1 and R2 for oxic/anoxic intermittent starvation. The contribution rate of autotrophic denitrification of both reactors exceeded 80%, while that of the denitrification pathway was less than 1% on the 50th day. The alternate oxygen intensification of intermittent starvation effectively inhibited NOB and denitrifying bacteria in the system. The final ammonia nitrogen removal rate was stabilized at 87.78% and 94.14%, and the total nitrogen removal rate reached 75.59% and 82.07% respectively, which can realize the stable operation of CANON process for domestic sewage treatment with low ammonia nitrogen. The CANON sludge cultured by domestic sewage had a darker color. On the 50th day, the volume average particle size of the R1 and R2 reactors reached 673 and 659 μm respectively. The mass fraction of extracellular polymeric substance (EPS) was affected by multiple factors such as total nitrogen concentration and organic carbon source, and maintained a trend of slow growth.

Keywords: completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON); intermittent starvation; oxic/anoxic; nitrite-oxidizing bacteria (NOB); domestic wastewater

收稿日期: 2021-04-20

基金项目: 北京高校卓越青年科学家计划项目(BJJWZYZJHD1201910005019)

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

发展于 20 世纪 90 年代末的全程自养脱氮工艺 (completely autotrophic nitrogen removal over nitrite, CANON) 被认为是一种经济、高效的脱氮工艺, 具有

大幅节约曝气、无需外加碳源、工艺流程简短且污泥产量少等诸多优势^[1-3]。但在实际运行过程中,亚硝酸盐氧化菌(NO₂⁻)的生长会导致厌氧氨氧化反应缺乏基质,以及总氮去除率下降等问题,因此,CANON 工艺的稳定运行需要抑制 NOB 的活性。CANON 工艺目前主要应用于处理高氨氮污水,包括垃圾渗滤液、污泥硝化液和压滤液、养殖废水、发酵废水等^[4]。应用 CANON 工艺处理低氨氮质量浓度、含有有机物、成分复杂的生活污水存在巨大挑战。生活污水中携带的异养菌和 NOB 大量增殖会影响 CANON 工艺的稳定性。

在之前的研究中^[5],采用水力筛分间歇饥饿 CANON 工艺的运行方式,有效地抑制了 NOB 的活性,实现了 CANON 工艺处理低氨氮污水的稳定运行。水力筛分间歇饥饿是指首先通过不同粒径沉降速率的差异,将部分絮状污泥排出主流反应器外,之后对其进行饥饿操作,抑制其中 NOB 菌的活性,最后将这部分絮状污泥再回流至主流反应器,周期性操作以实现 CANON 工艺的稳定运行。但在上述研究中,反应器进水采用了人工配水,而实际生活污水成分复杂,水质情况波动大,这是人工配水无法准确模拟的,因此,要实现 CANON 工艺在实际生活污水处理工程中的应用仍需进一步研究。

李波茵等^[6]研究了饥饿对两级 SBR 反应器内活性污泥的影响,指出异养菌在 DO 较高的环境中,

新陈代谢较强,随着营养基质的消耗降低,异养菌很快进入内源呼吸期。同时,AOB 的衰减速率对 DO 质量浓度也具有依赖性,较高的 DO 质量浓度导致 AOB 的快速衰减。

综上,在 CANON 工艺中运用间歇饥饿策略,最佳的饥饿条件是厌氧饥饿,此时 AOB 的衰减速率最低,NOB 无法生长。不过丝状菌和异养菌对于好氧饥饿有更强的敏感性,同时会产生 DO 质量浓度的大幅度提高,带来 ANAMMOX 活性降低、NOB 和丝状菌繁殖等问题。基于此,针对实际生活污水,提出水力筛分好氧/缺氧强化间歇饥饿的方式运行反应器,首先探究好氧间歇饥饿期间硝化细菌活性衰减情况。之后根据批次实验的结果,设定合理的运行参数。R1 和 R2 反应器所排出的絮状污泥在间歇饥饿阶段分别采用 1:1 和 2:1 两种曝停比,探究好氧/缺氧交替强化间歇饥饿 CANON 工艺处理实际生活污水的稳定性,以期为 CANON 工艺的工程化应用提供参考。

1 实验

1.1 接种污泥和实验用水

反应器接种污泥取自实验室稳定运行的 CANON 反应器,平均体积粒径为 573 μm,初始污泥质量浓度为 2 143 mg/L。实验采用实际生活污水,取自北京某住宅小区,具体水质情况如表 1 所示。

表 1 生活污水水质

Tab. 1 Water quality of domestic sewage

水质指标	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{NO}_3^- - \text{N}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho(\text{TP}) /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH
取值	40 ~ 60	<0.9	<2.0	150 ~ 295	4.1 ~ 8.2	7.0 ~ 8.0

1.2 实验装置

本研究在连续动态实验中采用 SBR 反应器,反应器由有机玻璃制成,有效容积为 2.0 L,反应器壁的垂直方向每隔 5 cm 设置一个取样口,采用机械搅拌,反应器底部安装曝气盘进行微孔曝气,通过气体流量计控制曝气量。反应器的运行通过时控开关进行控制,容积交换率为 70%。

在间歇饥饿阶段,反应器排出的污泥储存在好氧瓶中进行饥饿操作,好氧瓶由玻璃制成,有效容积 500 mL,内置曝气盘可进行微孔曝气。

1.3 运行参数

本实验分为两个阶段,反应器运行温度为 28 ~ 31 °C。SBR 反应器采用间歇梯度的曝气方式,曝气速率为 30 mL/min。

实验开始时,将反应器进水从人工配水变更为实际生活污水,S1 阶段为适应期,反应器不进行周期性间歇饥饿。同时,在这一阶段进行批次实验,探究好氧饥饿对于 AOB 和 NOB 活性的影响。

在 S2 阶段,开始进行周期性间歇饥饿操作,每一个饥饿周期首先进行水力筛分,反应器停止搅拌和曝气,静置沉淀并计时,之后从 SBR 反应器的出水口排出絮状污泥,洗涤后放置于好氧瓶中,R1 和 R2 所排出的絮状污泥在间歇饥饿阶段分别采用 1:1 和 2:1 两种曝停时间比,置于室温下进行间歇饥饿。此时 SBR 反应器仍保持运行状态。在饥饿期结束后,将排出的这部分污泥回流至 SBR 反应器,进行活性恢复。各阶段具体天数及运行情况如表 2 所示。

表2 各阶段运行情况

Tab.2 Operation status of each stage

阶段	时段	饥饿周期
S1	第1~10天	—
S2	第11~52天	3 d 饥饿 + 3 d 恢复

1.4 常规指标分析

本实验中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 采用纳氏试剂光度法测定; $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 采用 $\text{N} - (1 - \text{萘基}) - \text{乙二胺}$ 光度法测定; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用紫外分光光度法; pH、DO 及温度采用便携式 WTPH/Oxi 340i 测定仪测定; 胞外聚合物 (EPS) 中多糖 (PS) 采用蒽酮硫酸法测定, 蛋白质 (PN) 采用 lowry 法测定, 腐殖酸采用修正的 lowry 法测定; 颗粒污泥的粒径分布采用激光粒度仪 (Malvern Mastersizer2000) 测定; 混合液悬浮固体质量浓度 (MLSS) 和挥发性悬浮固体质量浓度 (MLVSS) 采用标准重量法测定; 其余水质指标的分析方法均采用国标方法。

1.5 功能菌活性分析

在批次试验中, 比氨氧化速率 (specific ammonia nitrogen oxidation rate, R_{SAO}) 和比亚硝酸盐氧化速率 (specific nitrite oxidation rate, R_{SNO}) 的测定方法参照文献^[7], 配水组分见表3, 每个样品设置3个平行样。

表3 活性测定配水组分

Tab.3 Synthetic wastewater composition of batch tests

测定项目	$\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{NO}_2^- - \text{N}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
R_{SAO}	50	0
R_{SNO}	0	50

硝化细菌活性采用指数函数进行拟合, 式(1)为衰减速率拟合方程^[8], 式(2)为活性恢复拟合方程^[9]。

$$b = \frac{\ln\left(\frac{R_0}{R_t}\right)}{t_d} \quad (1)$$

$$r = \frac{\ln\left(\frac{F_0}{F_t}\right)}{t_d} \quad (2)$$

式中: b 为活性衰减速率, d^{-1} ; r 为活性恢复速率, d^{-1} ; R_0 和 R_t 分别为饥饿前后的底物消耗速率, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; F_0 和 F_t 则分别为恢复前后的底物消耗速率, $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$; t_d 为饥饿和活性恢复的时间, d 。

1.6 脱氮路径分析

在 CANON 工艺处理实际生活污水的过程中, 对系统的脱氮路径进行探究。参考 Li 等^[10]提出的分析方法, 式(3)~(5)为根据氮守恒得到的计算公式, 式(6)和(7)分别为 CANON 途径和异养反硝化

(HDB) 途径对于总氮去除的贡献率。

$$\Delta\rho(\text{NH}_4^+) = \left[\frac{i_{\text{NBm}} - i_{\text{NXI}} \times f_1}{(1 - f_1)/2.86} m(\text{NO}_3^-, \text{HDB}) - m(\text{NH}_4^+, \text{CANON}) - \frac{i_{\text{NBm}}}{1/Y_{\text{NOB}}} m(\text{NO}_2^-, \text{NOB}) \right] / V \quad (3)$$

$$\Delta\rho(\text{NO}_2^-) = -m(\text{NO}_2^-, \text{NOB}) / V \quad (4)$$

$$\Delta\rho(\text{NO}_3^-) = \left[-m(\text{NO}_3^-, \text{HDB}) + 0.11m(\text{NH}_4^+, \text{CANON}) + m(\text{NO}_2^-, \text{NOB}) \right] / V \quad (5)$$

$$C_{\text{CANON}} = \frac{0.88m(\text{NH}_4^+, \text{CANON})}{m(\text{TN})} \times 100\% \quad (6)$$

$$C_{\text{HDB}} = \frac{m(\text{NO}_3^-, \text{HDB})}{m(\text{TN})} \times 100\% \quad (7)$$

式中: $m(\text{NH}_4^+, \text{CANON})$ 和 $m(\text{NO}_3^-, \text{HDB})$ 分别为 CANON 对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的消耗量 (mg) 和 HDB 对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的消耗量, mg; C_{CANON} 和 C_{HDB} 为 CANON 和 HDB 途径对于总氮去除的贡献率; i_{NBm} 为生物质 (以 COD 计) 的氮质量分数, 取 0.07 g/g; i_{NXI} 为 X_1 (以 COD 计) 的氮质量分数, 取 0.02 g/g; f_1 为 X_1 的生物量 (以 COD 计) 衰减质量分数, 取 0.1 g/g; Y_{NOB} 为单位氮 NOB 的产量系数 (以 COD 计), 0.041 g/g; X_1 指惰性生物质^[11]。

2 结果与分析

2.1 好氧间歇饥饿对功能菌活性的影响

在前期的研究中^[12], 曾探究了水力筛分之后的絮状污泥经历缺氧间歇饥饿时 AOB 和 NOB 活性衰减的差异。在本研究中, 反应器中进水从人工配水变更为实际生活污水, Duan 等^[13]指出, 生活污水中含有的 NOB 随着进水持续进入反应器中, 破坏了 NOB 的抑制作用, 因此, 面对实际生活污水的处理, 需要强化间歇饥饿对于 NOB 的抑制作用, S1 阶段进行批次实验, 探究了硝化细菌在好氧间歇饥饿下的活性衰减速率。

在实验第 1 天时, 对于 CANON 反应器进行水力筛分, 将 1.5 min 沉降时间后的排泥放置于好氧瓶中进行好氧饥饿, 控制曝气量为 30 mL/min, 持续曝气, 每日测定 AOB 和 NOB 的底物降解速率随饥饿时长的变化, 并进行函数拟合, 同时计算衰减速率。图 1 为好氧饥饿过程中硝化细菌活性的衰减变化。在饥饿之前, 絮状污泥中 AOB 和 NOB 的底物降解速率分别为 0.126 和 0.406 g/(g·d), 相比人工配水阶段, 絮状污泥中的 AOB 活性较为相似, 但 NOB 活性远高于采用人工配水培养阶段, 生活污水的引入导致系统中的 NOB 增多。

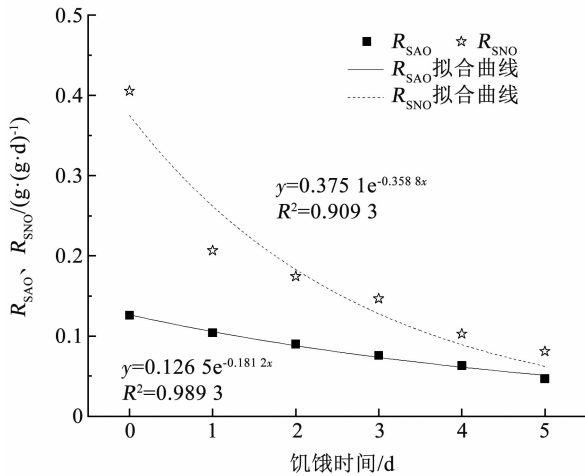


图 1 不同饥饿时间 AOB 和 NOB 的活性变化

Fig. 1 Variation of activity of AOB and NOB at different starvation time

饥饿 1 d 后, NOB 的底物降解速率就下降到了 0.207 g/(g·d), 为饥饿前的 50.94%, 仅通过 1 d 的时间就使 NOB 活性衰减至原先的一半, 此时的衰减速率达 $(0.674 \pm 0.009) \text{ d}^{-1}$, 远大于之前研究中测定的厌氧饥饿时的活性衰减速率 $(0.185 \pm 0.012) \text{ d}^{-1}$ 。而 AOB 在饥饿 1 d 时仍保留着相比饥饿前 82.78% 的活性, 表现出良好的抵抗外界环境变化的能力。饥饿 4 d 时, AOB 的活性基本衰减至饥饿前的 50%, 而 NOB 仅为 25.33%。饥饿第 5 天时, AOB 和 NOB 的底物降解速率分别达 0.047 和 0.081 g/(g·d), NOB 活性仅为饥饿前的 19.97%。

表 4 为好氧间歇饥饿阶段 AOB 和 NOB 的活性衰减速率, 可以看出, 就整个饥饿阶段而言, NOB 的

衰减速率呈现明显的先快后慢趋势, 在第 1 天时, NOB 的活性衰减速率最大, 随后逐渐减小, 第 3 天后趋于稳定, 第 3~5 天的平均衰减速率为 0.335 d^{-1} , 而 AOB 基本保持稳定, 在整个饥饿阶段的平均衰减速率为 0.180 d^{-1} 。郝晓地等^[14]指出, 在好氧饥饿状态下 NOB 衰减速率远大于 AOB 衰减速率, 特别是在衰减开始的初期, 本研究观察到的现象与之类似。

表 4 活性衰减速率

Tab. 4 Decay rate of AOB and NOB

饥饿时间/d	AOB 活性衰减速率/ d^{-1}	NOB 活性衰减速率/ d^{-1}
1	0.189 ± 0.007	0.674 ± 0.009
2	0.168 ± 0.008	0.422 ± 0.011
3	0.169 ± 0.006	0.339 ± 0.003
4	0.173 ± 0.010	0.343 ± 0.008
5	0.199 ± 0.004	0.322 ± 0.009

2.2 脱氮性能分析

反应器接种的污泥来自实验室采用人工配水稳定运行的 CANON 反应器, 实验开始时, 将反应器进水直接改变为生活污水, 相比氨氮质量浓度为 80 mg/L 的人工配水, 实际生活污水的氨氮质量浓度更低, 含有有机碳源, 成分复杂且浓度呈现波动状态。

图 2 为反应器运行过程中进出水氮素质量浓度, 图 3 为两个反应器的脱氮性能, 可以看出, 两个反应器在 S1 阶段均出现脱氮性能下降的情况, R1 和 R2 反应器在 S1 阶段的平均氨氮去除率分别为 56.94% 和 57.31%, 平均总氮去除率分别为 30.11% 和 28.98%。

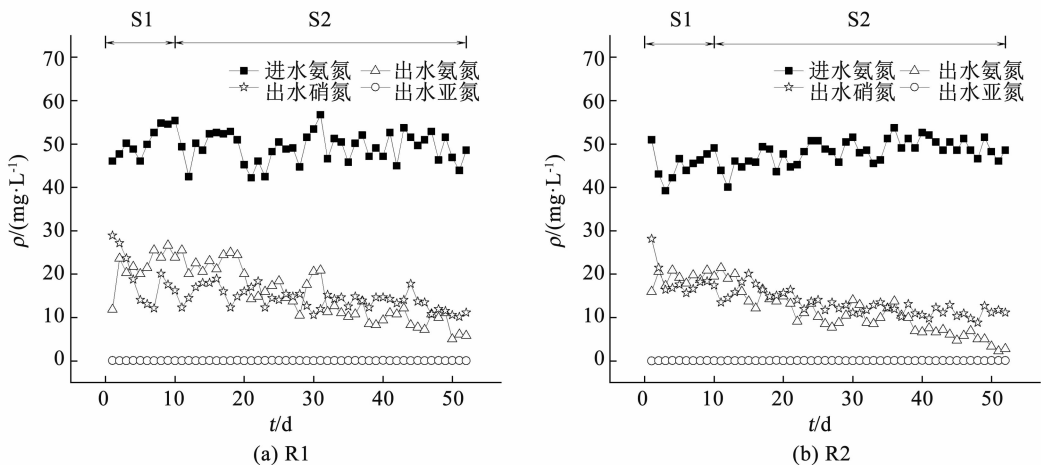


图 2 反应器进、出水氮质量浓度

Fig. 2 Nitrogen concentration of reactor influent and effluent

S1 阶段批次实验的结果表明, 在好氧间歇饥饿期间, AOB 和 NOB 的活性衰减率都较大, Munz 等^[15]也指出, 随着氧气浓度的增加, AOB 的衰减也

会增加, 这对于 CANON 系统是不利的。有研究探究了在不同 DO 条件下 AOB 的活性衰减率^[16], 发现在完全有氧的条件下 AOB 衰减率最高, 完全缺氧的

条件下 AOB 衰减率最低, 而好氧/缺氧条件下 AOB 的衰减率介于两者之间。另有研究指出^[17], AOB 的饱食饥饿特性使其能够经受溶解氧周期性的变化, 逐渐成为优势菌群。因此, 从维持 AOB 活性以及节约曝气成本的角度, 在 S2 阶段采用水力筛分和好

氧/缺氧交替强化间歇饥饿的方式运行反应器, 设置饥饿 3 d 和恢复 3 d 为一个周期, R1 和 R2 反应器所排出的絮状污泥在间歇饥饿阶段曝气流量均为 30 mL/min, 分别设置曝停比为 1:1 和 2:1。

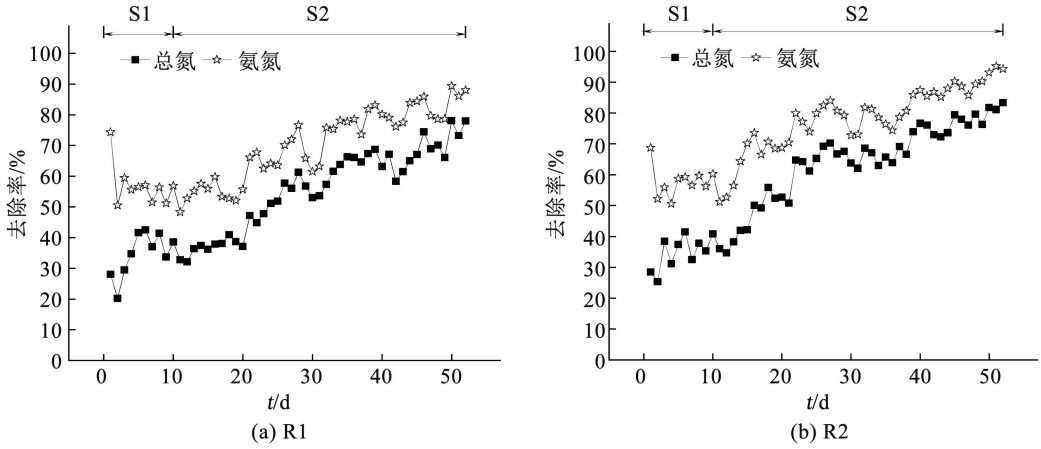


图 3 反应器脱氮性能

Fig. 3 Nitrogen removal performance in reactors

S2 阶段, 开始周期性水力筛分好氧/缺氧交替间歇饥饿的运行, 两个反应器脱氮性能均有所好转, 出水硝氮和氨氮质量浓度呈现波动下降, 在经历了 4 次间歇饥饿之后(第 32 天), R1 和 R2 反应器的出水氨氮质量浓度分别为 11.29 和 8.82 mg/L, 相比 S1 阶段, 有了显著的降低。随着反应的进行, 两个反应器的脱氮性能均呈现上升趋势, 最终, R1 和 R2 反应器的氨氮去除率分别稳定在 87.78% 和 94.14%, 总氮去除率则分别为 75.59% 和 82.07%, R2 反应器的脱氮效果更好一些, 可见, 在间歇饥饿期间采用较长的好氧时间更有利于抑制 NOB 的活

性, 有助于反应器整体性能的提升。

2.3 脱氮路径分析

实际生活污水中含有有机碳源, 同时系统采用间歇曝气的模式运行, 在非曝气阶段就为反硝化菌参与反应提供了可能, 因此, 在这一阶段通过实验探究反应器中氮去除路径。相比 Lan 等^[18]提出的 SNAD 模型, Li 等^[10]给出的计算公式考虑了 NOB 对 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的消耗, 更加符合实际情况。实验对于不同时期 R1 和 R2 反应器中的氮去除途径进行了分析, 结果如表 5 所示。

表 5 总氮去除路径分析

Tab. 5 Analysis of total nitrogen removal path

时间/d	反应器	氮素变化/(mg · L ⁻¹)			总氮去除率/%	
		$\Delta\rho(\text{NH}_4^+ - \text{N})$	$\Delta\rho(\text{NO}_2^- - \text{N})$	$\Delta\rho(\text{NO}_3^- - \text{N})$	自养脱氮	反硝化
10	R1	31.50	0.03	10.16	54.83	11.49
	R2	29.58	0.03	9.58	58.12	12.25
26	R1	34.23	0.06	6.06	65.63	4.21
	R2	40.26	0.04	6.45	76.92	3.60
50	R1	41.91	0.01	5.28	82.74	0.92
	R2	44.92	0	5.47	86.09	0.57

第 10 天时, R1 和 R2 通过自养脱氮途径去除的氮占总氮去除率的比例分别为 54.83% 和 58.12%, 另外分别有 11.49% 和 12.25% 的氮通过反硝化途径被去除, 可以看出, 此时自养脱氮贡献率较低, 而反硝化途径的贡献率较高。何永平^[19]指出, 生活污水的加入引入了大量的好氧异养菌, 抑制了 AOB 的

活性, 使脱氮效率下降, 影响自养系统脱氮性能的稳定。所以, 在采用 CANON 工艺处理生活污水时, 不仅需要抑制 NOB 的活性, 还需要抑制异养菌和反硝化菌的生长繁殖, 才能维持 CANON 工艺的稳定运行。随着水力筛好氧/缺氧交替间歇饥饿的运行, 第 26 天时, R1 和 R2 反应器的自养脱氮贡献率分别

达到了 65.63% 和 79.92%, 而反硝化贡献率下降到了 4.21% 和 3.60%, 反应器中 NOB 和反硝化菌的活性得到了抑制, R2 反应器的自养脱氮贡献率高于 R1, 而反硝化途径贡献率小于 R1, 说明在间歇饥饿阶段较长的好氧饥饿时间, 也有利于反硝化菌等异养菌活性的抑制。实验进行到第 50 天时, 两个反应器的自养脱氮贡献率均超过 80%, 而反硝化途径的贡献率小于 1%, 说明此时反应器中脱氮路径主体为 CANON 反应。

2.4 污泥粒径及形态分析

在 CANON 工艺处理生活污水运行期间, 对污泥的粒径进行了测定, 图 4 为 R1 和 R2 反应器中 CANON 污泥的体积平均粒径变化。实验初期, R1 和 R2 反应器接种来自同一个反应器稳定运行的 CANON 污泥, 此时 R1 和 R2 的体积平均粒径分别为 570 和 576 μm , 两者基本相同。随着反应的进行, 污泥粒径呈现上升趋势, 此时, 由于实际生活污水比人工配水营养物质更丰富, 相比人工配水培养的污泥, 该阶段 CANON 污泥的粒径有一定程度的增长。有研究^[20]指出, 由于生活污水中含有有机物, 异养菌包括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。第 40 天时, 污泥粒径最大, 随后基本保持稳定。

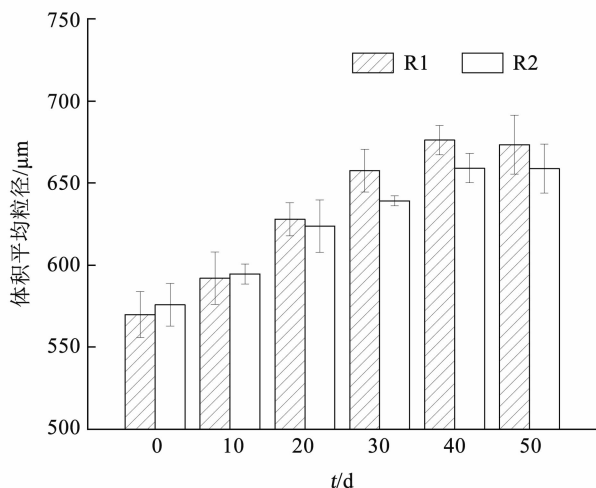


图 4 反应器污泥粒径变化

Fig. 4 Particle size of sludge in reactors

就整个实验阶段来看, R1 反应器中的污泥粒径增长略大于 R2 反应器, 原因为水力筛分好氧/缺氧交替间歇饥饿仅对于排出反应器的絮状污泥进行饥饿, 粒径较大的颗粒污泥仍留存在反应器中。R1 和 R2 反应器在正常运行时的参数设置一致, 因此, 两个反应器中的颗粒污泥生长情况类似, 没有明显的差别。但 R2 反应器在好氧/缺氧交替间歇饥饿阶段有着更长的曝气时间, 好氧瓶中的上升气流对絮

状污泥产生了水力剪切力, 使絮状污泥破碎, 粒径降低, 当这部分絮状污泥回流至 R2 反应器时, 相比 R1 反应器, 整体的体积平均粒径就有所降低。

在处理实际生活污水阶段, 通过显微镜观察反应器中污泥的形态, 图 5 为两个反应器中 CANON 污泥的显微镜照片, 其中, 图 5(a) 为取自 R1 反应器的颗粒污泥, 图 5(b) 为取自 R2 反应器的颗粒污泥。在实验期间, CANON 反应器为絮状污泥和颗粒污泥的混合系统, 有研究指出^[21], 综合应用具有不同结构形式的污泥有利于不同功能细菌之间的协调, 同时可以提高系统的氮去除率。Hubaux 等^[22]也称絮状污泥和颗粒污泥的混合系统相比颗粒污泥系统更常见, 而且即使是占比较少的絮状污泥也会对反应器整体性能产生较大影响。由图 5 可知, R1 和 R2 反应器中的颗粒污泥并未观察到明显的差异。相比人工配水培养的 CANON 污泥, 此阶段的 CANON 污泥颜色偏深, 原因是一方面实际生活污水的引入带来了部分絮状污泥和无机杂质, 导致颗粒污泥表面的沟壑中附着了灰黑色的絮状污泥及无机杂质, 另一方面, 有研究^[23]指出, 人工配水培养的 ANAMMOX 菌的细胞色素中多为 Fe^{2+} , 而采用生活污水培养的则多为 Fe^{3+} , 细胞色素 c 中的 Fe 呈三价态时显深红色^[24], 因此, 处理实际生活污水的 CANON 颗粒污泥颜色深于采用人工配水的处理阶段。

2.5 污泥 EPS 分析

在 CANON 工艺处理实际生活污水期间, 定期对污泥的 EPS 进行测定, 如图 6 所示, 由于反应器接种的污泥是实验室采用人工配水稳定运行的 CANON 污泥, 在 S1 阶段初期, 污泥的 EPS 质量分数就已达较高水平。在这一阶段, 随着反应器的运行, 污泥的 EPS 质量分数总体呈现上升趋势, 原因是进水从人工配水改变为实际生活污水, 基质中含有的有机碳源有利于细菌分泌更多的 EPS。Li 等^[25]也指出, 在一定范围内, 随着 COD 的增加, PN 和 PS 的产量和分布都有所增加。同时观察到虽然 EPS 质量分数呈现上升趋势, 但总体变化较小, 增长幅度不大。另有研究指出^[26], 总氮质量浓度会影响污泥 EPS 的质量分数, 在一定范围内, EPS 及各组分质量分数会随着基质浓度的升高而升高, 而在这一阶段, 反应器进水氨氮质量浓度仅有 50 mg/L 左右, 较低的总氮质量浓度也影响了污泥 EPS 的产生。

比较 R1 和 R2 反应器的 EPS 质量分数可以看出, 两个反应器的变化趋势基本相似, 但 R2 的 EPS 质量分数稍大于 R1。在前文对于粒径的分析中曾提到 R1 反应器的粒径略大于 R2 反应器, 而 EPS 的

质量分数相反,这说明在这一阶段,R1 和 R2 反应器粒径大小存在差异的原因并不是 EPS,而是前文所分析的,R2 反应器在间歇饥饿期曝气时间长造成的絮状污泥粒径减小。水力筛分好氧/缺氧交替饥

饿的操作仅针对部分絮状污泥进行饥饿,颗粒污泥留存在反应器中未受到饥饿的影响,因此,R1 和 R2 反应器表现在 EPS 总量上的差异也较小。

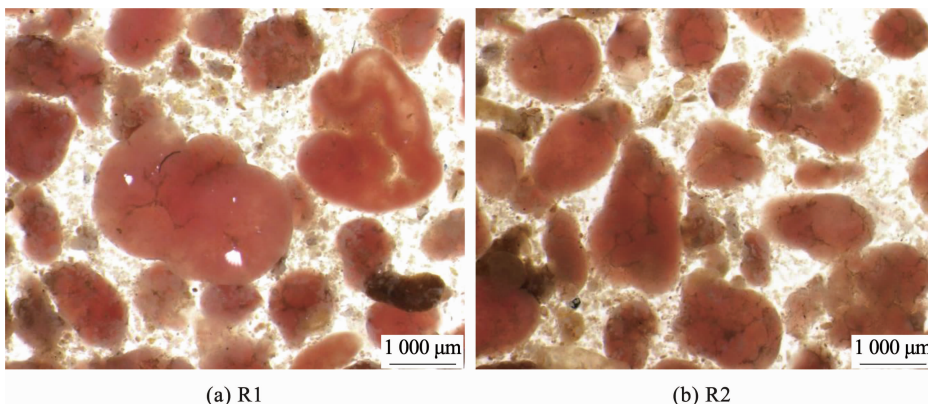


图 5 污泥形态

Fig. 5 Sludge morphology

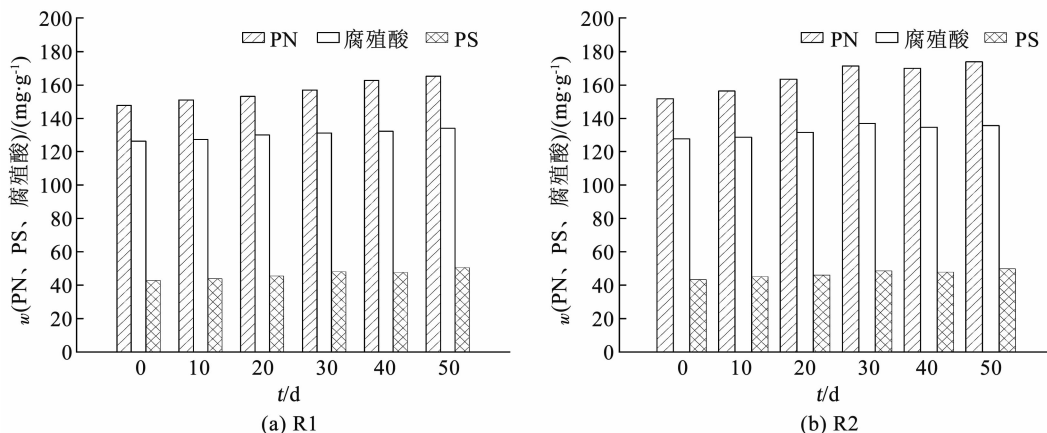


图 6 反应器 EPS 质量分数变化

Fig. 6 Variation of mass fraction of EPS in reactors

在 EPS 中,PN 质量分数最高,其次为腐殖酸,PS 的质量分数较低。Hou 等^[27]也指出,PN 是影响厌氧氨化污泥聚集能力的主要因素。可以看出,水力筛分好氧/缺氧交替间歇饥饿的运行策略对于 CANON 污泥的 EPS 质量分数没有产生明显的不利影响,较高的 PN 质量分数也有助于维持 CANON 颗粒污泥结构的稳定性,以避免处理实际生活污水时,外界不利环境条件对于相关功能菌活性的影响。

3 结 论

1)好氧饥饿中,NOB 的活性衰减率远大于缺氧饥饿,饥饿 1 d 时,NOB 的底物降解速率就下降到 0.207 g/(g·d),饥饿 5 d 时,NOB 活性仅为饥饿前的 19.97%。而 AOB 在饥饿 1 d 时仍保留着相比饥饿前 82.78% 的活性,表现出了良好的抵抗外界环境变化的能力。

2)以 3 d 饥饿和 3 d 恢复为一个周期采用水力筛分好氧/缺氧交替间歇饥饿方式运行反应器,在间歇饥饿期间,R1 和 R2 分别采用 1:1 和 2:1 的曝停比,最终氨氮去除率分别稳定在 87.78% 和 94.14%,总氮去除率分别达到了 75.59% 和 82.07%,实现了 CANON 工艺处理低氨氮生活污水的稳定运行。

3)采用水力筛分好氧/缺氧强化间歇饥饿的方式,有效地抑制了系统中的反硝化菌,稳定运行后期,两个反应器中反硝化脱氮贡献率均小于 1%,反应器脱氮路径主体为 CANON 反应,同时,饥饿阶段较长的好氧时间更有利于 NOB 和反硝化菌的抑制。

4)生活污水培养的 CANON 污泥颜色较深,粒径有一定的增长,R1 和 R2 反应器的平均粒径分别达 673 和 659 μm。EPS 质量分数受总氮质量浓度和有机碳源等多个因素影响,保持缓慢增长的趋势。

参考文献

- [1] WANG Heng, LI Bolin, LI Ye, et al. Sludge ratio affects the start-up performance and functional bacteria distribution of a hybrid CANON system[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128476. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.128476
- [2] 马勇, 彭永臻, 王晓莲, 等. 新型高效反硝化除磷工艺[J]. *环境污染与防治*, 2004, 26(1): 51
MA Yong, PENG Yongzhen, WANG Xiaolian, et al. The new type efficiently denitrifying phosphorus removing process[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2004, 26(1): 51. DOI: 10.3969/j.issn.1001-3865.2004.01.020
- [3] LIANG Yuhai, LI Dong, ZHANG Xiaojing, et al. Stability and nitrite-oxidizing bacteria community structure in different high-rate CANON reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 189. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.10.080
- [4] 刘竹寒, 岳秀, 于广平, 等. 单级全程自养脱氮工艺研究进展[J]. *水处理技术*, 2017, 43(2): 8
LIU Zhuhan, YUE Xiu, YU Guangping, et al. Research progress in single-stage completely autotrophic nitrogen removal over nitrite[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(2): 8. DOI: 10.16796/j.cnki.1000-3770.2017.02.003
- [5] 李冬, 刘名扬, 任纪元, 等. 基于不同污泥量间歇饥饿的 CANON 工艺启动[J]. *中国环境科学*, 2021, 41(8): 3607
LI Dong, LIU Mingyang, REN Jiyuan, et al. Research on CANON process startup based on intermittent starvation of different sludge amount[J]. *China Environmental Science*, 2021, 41(8): 3607. DOI: 10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20210315.002.
- [6] 李波茵, 周北海, 马方曙, 等. 饥饿对两级 SBR 反应器内活性污泥的影响[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(3): 419
LI Boyin, ZHOU Beihai, MA Fangshu, et al. Impact of starvation conditions on activated sludge in two-stage SBR reactor[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2016, 29(3): 419. DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2016.03.14
- [7] 郑照明, 李军, 侯爱月, 等. 城市生活污水 SNAD 生物膜脱氮特性[J]. *中国环境科学*, 2017, 37(4): 1322
ZHENG Zhaoming, LI Jun, HOU Aiyue, et al. Nitrogen removal performance of SNAD biofilm cultured by domestic wastewater[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(4): 1322. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6923.2017.04.016
- [8] SALEM S, MOUSSA M S, VAN LOOSDRECHT M C M. Determination of the decay rate of nitrifying bacteria[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 94(2): 252. DOI: 10.1002/bit.20822
- [9] 李冬, 刘志诚, 徐贵达, 等. 基于间歇饥饿的 SNAD 工艺运行[J]. *环境科学*, 2020, 41(1): 337
LI Dong, LIU Zhicheng, XU Guida, et al. Effects of intermittent starvation on the operation of the SNAD process[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(1): 337. DOI: 10.13227/j.hjcx.201908028
- [10] LI Bolin, WANG Yue, LI Xiang, et al. Comparing the nitrogen removal performance and microbial communities of flocs-granules hybrid and granule-based CANON systems[J]. *The Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134949. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134949
- [11] PENG Lai, NGO H H, GUO W S, et al. A novel mechanistic model for nitrogen removal in algal-bacterial photo sequencing batch reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 267: 502. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.093
- [12] 李冬, 刘名扬, 张杰, 等. 水力筛分间歇饥饿 CANON 工艺参数调控及稳定运行[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2022, 54(2): 1
LI Dong, LIU Mingyang, ZHANG Jie, et al. Optimization and stable operation of CANON process of intermittent starvation based on hydraulic screening[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2022, 54(2): 1. DOI:10.11918/202102040
- [13] DUAN Haoran, LIU Ye, WANG Qilin, et al. Nitrite oxidizing bacteria (NOB) contained in influent deteriorate mainstream NOB suppression by sidestream inactivation[J]. *Water Research*, 2019, 162: 331. DOI: 10.1016/j.watres.2019.07.002
- [14] 郝晓地, 朱景义, 曹秀芹, 等. 硝化细菌 AOB 与 NOB 衰减速率实验测定[J]. *环境科学学报*, 2008, 28(12): 2499
HAO Xiaodi, ZHU Jingyi, CAO Xiuqin, et al. Experimental determination of the decay rate of nitrifying bacteria; AOB and NOB[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2008, 28(12): 2499. DOI: 10.13671/j.hjxxb.2008.12.030
- [15] MUNZ G L, LUBELLO C, OLESZKIEWICZ J A. Modeling the decay of ammonium oxidizing bacteria[J]. *Water Research*, 2011, 45(2): 557. DOI: 10.1016/j.watres.2010.09.022
- [16] TORÀ J A, LAFUENTE J, BAEZA J A, et al. Long-term starvation and subsequent reactivation of a high-rate partial nitrification activated sludge pilot plant[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(21): 9870. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.08.008
- [17] 高春娣, 王惟肖, 李浩, 等. SBR 法交替缺氧好氧模式下短程硝化效率的优化[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(2): 403
GAO Chundi, WANG Weixiao, LI Hao, et al. Optimization of efficiency on partial nitrification under the mode of alternating anoxic/oxic in sequencing batch reactor[J]. *China Environmental Science*, 2015, 35(2): 403
- [18] LAN C J, KUMAR M, 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. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.11.024
- [19] 何永平. MBR 内生活污水的 SNAD 工艺启动及微生物种群特征[D]. 北京: 北京工业大学, 2015
HE Yongping. The start-up of SNAD process and the characterizations of microbial community in MBR[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2015
- [20] 李冬, 苏庆岭, 梁瑜海, 等. CANON 颗粒污泥高效脱氮及处理生活污水实验研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2015, 47(8): 79
LI Dong, SU Qingling, LIANG Yuhai, et al. Efficient nitrogen removal from domestic wastewater by CANON granular sludge[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2015, 47(8): 79. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2015.08.016
- [21] LI Jianwei, LI Jialin, GAO Ruitao, et al. A Critical review of one-stage ANAMMOX processes for treating industrial wastewater: optimization strategies based on key functional microorganisms[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 265: 498. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.013
- [22] HUBAUX N, WELLS G, MORGENROTH E. Impact of coexistence of flocs and biofilm on performance of combined nitrification-anammox granular sludge reactors[J]. *Water Research*, 2015, 68: 127. DOI: 10.1016/j.watres.2014.09.036
- [23] 高梦佳, 王淑莹, 王衫允, 等. 生活污水对成熟厌氧氨氧化颗粒污泥的影响[J]. *化工学报*, 2017, 68(5): 2066
GAO Mengjia, WANG Shuying, WANG Shanyun, et al. Impact of domestic sewage on mature ANAMMOX granular sludge[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(5): 2066. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20161681
- [24] 康达, 郑平, 胡倩怡. 厌氧氨氧化结构体、形态与功能[J]. *化工学报*, 2016, 67(10): 4040
KANG Da, ZHENG Ping, HU Qianyi. Structure, morphology and function of ANAMMOX granular sludge[J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(10): 4040. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20160277
- [25] LI Yuan, HUANG Zhenxing, RUAN Wenquan, et al. ANAMMOX performance, granulation, and microbial response under COD disturbance[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2015, 90(1): 139. DOI: 10.1002/jctb.4298
- [26] 李冬, 田海成, 梁瑜海, 等. 水质条件对厌氧氨氧化颗粒污泥 EPS 含量的影响[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2017, 49(2): 6
LI Dong, TIAN Haicheng, LIANG Yuhai, et al. Effect of water quality of influent on the content of extracellular polymeric substances in anammox granule sludge[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2017, 49(2): 6. DOI: 10.11918/j.issn.0367-6234.2017.02.002
- [27] HOU Xiaolin, LIU Sitong, ZHANG Zuotao. Role of extracellular polymeric substance in determining the high aggregation ability of ANAMMOX sludge[J]. *Water Research*, 2015, 75: 51. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.031