

DOI:10.11918/202204119

采用水力剪切强度优化短程硝化反硝化除磷颗粒污泥性能

李冬¹,高鑫¹,陈昊¹,杨杰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),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:短程硝化反硝化除磷具有氧气消耗量小、碳源需求低以及污泥产量低等优势,但好氧颗粒污泥随着运行因粒径过大容易解体失稳。为解决失稳问题并保证反硝化聚磷菌(denitrifying phosphate accumulating organisms, DPAOs)具备充足的缺氧区,将长期以人工配水培养的颗粒污泥作为种泥,通过优化水力剪切强度调控粒径分布,实现处理生活污水的稳定运行,并探究不同水力剪切强度对颗粒结构的影响。结果表明,具有最优同步脱氮除磷性能且颗粒结构致密的粒径范围为800~1400 μm,通过调控水力剪切强度至1435.2可将这一粒径范围内的颗粒占比提高到53.39%。待颗粒粒径稳定后,出水COD远低于50 mg/L, TN去除率达90%左右,出水TN质量浓度约为4.28 mg/L, TP平均去除率为93.45%,出水TP质量浓度均在0.5 mg/L以下。此外,三维荧光结合平行因子对胞外聚合物的分析表明,提高水力剪切强度能够降低腐殖酸的质量分数并提高蛋白质的占比,有利于优化颗粒沉降性能以及提高致密性。通过优化粒径范围,利用自身缺氧区富集DPAOs并逐渐淘汰亚硝酸盐氧化菌,同时避免了丝状菌膨胀现象,稳定实现了对生活污水的短程硝化反硝化脱氮除磷处理。

关键词:颗粒粒径;水力剪切强度;胞外聚合物;生活污水;短程硝化反硝化除磷

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2023)06-0010-09

Optimization of short-cut nitrification and denitrification phosphorus removal particle sludge based on hydraulic shear strength

LI Dong¹, GAO Xin¹, CHEN Hao¹, YANG Jie¹, ZHANG Jie^{1,2}

(1. Key Laboratory of Beijing 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: Short-cut nitrification and denitrification phosphorus removal has the advantages of low oxygen consumption, low carbon source demand, and low sludge yield, but aerobic granular sludge (AGS) is prone to disintegration and instability due to large particle size. In order to solve the problem of instability and ensure sufficient anoxic zone for denitrifying phosphate accumulating organisms (DPAOs), long-term cultivated granular sludge with artificial water distribution was used as seed sludge, and the particle size distribution was regulated by optimizing hydraulic shear strength, so as to realize the stable operation of domestic sewage treatment and explore the influence of hydraulic shear strength on particle structure. Results showed that the particle size range with optimal simultaneous nitrogen and phosphorus removal performance and dense particle structure was 800–1400 μm. By adjusting the hydraulic shear strength to 1435.2, the proportion of particles in this size range was increased to 53.39%. When the granulation reached stable, the effluent COD concentration was maintained below 50 mg/L, the TN removal rate was about 90%, the effluent TN concentration was 4.28 mg/L, the average removal rate of TP was 93.45%, and the effluent TP concentration was below 0.5 mg/L. In addition, the analysis of extracellular polymeric substances (EPS) by excitation-emission matrix (EEM) combined with parallel factor (PARAFAC) showed that increasing hydraulic shear strength could reduce the content of humic acid and increase the proportion of protein, which was conducive to optimizing particle sedimentation performance and improving compactness. By optimizing the particle size range, the larger anoxic zone of granules could be used to enrich DPAOs and gradually eliminate nitrite oxidizing bacteria, avoiding the expansion of filamentous bacteria, and realizing stable short-cut nitrification, denitrification, nitrogen, and phosphorus removal of domestic sewage.

Keywords: granular diameter; hydraulic shear strength; extracellular polymeric substances; domestic sewage; short-cut nitrification and denitrification phosphorus removal

收稿日期: 2022-04-30; 录用日期: 2022-06-21; 网络首发日期: 2022-09-29

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/23.1235.T.20220927.1202.002.html>

基金项目: 北京高校卓越青年科学家计划(BJJWZYJH01201910005019)

作者简介: 李冬(1976—),女,教授,博士生导师;张杰(1936—),男,博士生导师,中国工程院院士

通信作者: 李冬, lidong2006@bjut.edu.cn

好氧颗粒污泥(aerobic granular sludge, AGS)以其独特的结构优势为各种微生物同时提供了适宜的生长环境,由于溶解氧的渗透深度不同,各种微生物在颗粒污泥内部的分布情况也不同,硝化细菌等好氧微生物主要分布在靠近颗粒表层的好氧区,反硝化聚磷菌(denitrifying phosphate accumulating organisms, DPAOs)等则主要分布在缺氧内核区^[1-2]。因此,作为颗粒的重要评价指标,粒径不仅是颗粒稳定性的重要影响因素,还通过影响底物的扩散深度决定微生物的分布情况,进而对处理性能产生重要影响^[3]。

当粒径较小时,溶解氧(dissolved oxygen, DO)易于穿透颗粒,颗粒内部的缺氧区体积不足,无法为DPAOs提供生存环境,反硝化脱氮除磷性能则会受到限制;当粒径过大至底物和DO无法有效渗透时,由于传质受限的影响,颗粒内部底物受限区微生物的活性下降和衰亡带来了颗粒内部的空腔化^[4],使得颗粒失稳和解体成为了限制AGS应用的一个重要原因,显然,粒径的优化调控成为了AGS实际应用的一个不可忽略的因素。但由于微生物的种类和占比以及污水处理系统的运行模式等方面存在的差异,许多研究得出了明显矛盾的最适粒径范围,如Nguyen等^[5]的研究表明,当DO为常见的2~3 mg/L时,粒径大小为200~1 000 μm的颗粒具有最好的同步脱氮除磷效率。但易名儒等^[6]的研究表明2~3 mm的粒径在系统运行中最为稳定。目前,对于厌氧/好氧/缺氧模式运行下的短程硝化反硝化除磷颗粒污泥的最适粒径范围尚未可知,因此,需要进行进一步的探究。

此外,如果不调控粒径,不同粒径大小的颗粒处于同一DO质量浓度下具有不同渗透情况,展现出不同的处理性能,水厂的处理效率将受到限制。因此,在确定最适粒径范围后,需要人为干预来实现粒径控制。Long等^[7]通过定期将反应器中污泥取出过筛,将适宜粒径范围内的颗粒污泥重新回流来控制粒径,这种操作繁琐复杂的方法在大规模的污水处理厂中显然是不可行的。水力剪切强度作为污泥颗粒强度的影响因素之一,在颗粒污泥的形成过程中对其结构以及物化特性产生了重要的影响,通过调控水力剪切强度可以增大颗粒之间的碰撞频率,

因而有利于实现对粒径的控制。故有研究通过安装带刺型曝气头在曝气的同时不断地切割颗粒污泥^[8],或是采用新型反应器结合旋流器^[9]或漏斗形内部构件以调控水力剪切强度^[10],但由于构型仍较为复杂,且对设备要求较高,在已有污水厂改造等项目里仍然较难应用。曲新月^[11]的研究发现颗粒污泥表面所受平均剪切速率与机械搅拌转速呈正相关,机械搅拌转速对剪切速率的贡献远大于表观气速,因此,通过调节搅拌强度控制剪切强度实现粒径控制,维持颗粒破碎与再生的平衡研究十分重要。

为了实现颗粒污泥稳定高效地处理实际生活污水,首先通过摇床破碎实验和活性批次实验对不同粒径范围的好氧颗粒稳定性和性能进行评价以确定最适粒径范围。随后设置3组不同搅拌强度调控水力剪切强度,探究不同剪切强度对颗粒表面的冲刷作用以及对粒径的间接控制作用,逐渐增加系统内处于最佳粒径范围AGS的比例,探究系统处理实际生活污水的性能以及运行稳定性,并分析水力剪切强度对颗粒结构的影响。

1 实验

1.1 实验装置与运行方法

本实验采用3组有效容积为6 L的亚克力材质序批式活性污泥反应器(sequencing batch reactor, SBR),换水比为2/3。每天运行4个周期,以厌氧/好氧/缺氧模式运行,厌氧/好氧/缺氧时间分别为120、140与80 min。好氧段曝气强度采用4.5 L/(h·L)。通过搅拌转速调控水力剪切强度,具体参数见表1。

表1 反应器运行工况

Tab. 1 Operational conditions of reactors

反应器	搅拌转速/(r·min ⁻¹)	速度梯度 G/s ⁻¹	水力剪切强度 S _{HS}
R1	200	10.19	611.4
R2	300	23.92	1 435.2
R3	400	28.53	1 711.8

1.2 接种污泥与实验用水

以人工配水培养的短程硝化反硝化除磷颗粒污泥作为接种污泥,其MLSS约为3 500 mg/L,以北京某大学家属区生活污水作为进水,水质参数如表2所示。

表2 生活污水水质

Tab. 2 Water quality of domestic sewage

COD/(mg·L ⁻¹)	ρ(NH ₄ ⁺ -N)/(mg·L ⁻¹)	ρ(NO ₂ ⁻ -N)/(mg·L ⁻¹)	ρ(NO ₃ ⁻ -N)/(mg·L ⁻¹)	ρ(TP)/(mg·L ⁻¹)	pH
150~250	50~60	<1	0~2	4~8	7.0~8.0

1.3 分析项目与检测方法

每 2 d 测量一次 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、COD 和 TP, 测定方法参考国家规定标准, 均测定 3 次后取平均值; 颗粒粒径通过激光粒度仪 Malvern2000 进行测定; 多糖测定采用 Lowry 法^[12], 蛋白质测定采用蒽酮硫酸法^[13]。

污泥 EPS 的提取: 取 30 mL 泥水混合物, 常温下 4 000g 离心 10 min, 去掉上清液后加入 70 °C 磷酸盐缓冲液恢复原体积至 30 mL, 涡旋 1 min 使离心管底部污泥完全散开。常温下 4 000g 离心 15 min, 上清液后经 0.45 μm 滤膜过滤收集到的上清液为污泥的 LB - EPS。再用常温缓冲液恢复原体积至 30 mL, 涡旋 1 min, 60 °C 水浴加热 30 min。待样品冷却至接近室温时, 4 °C 下 20 000g 离心 20 min, 上清液后经 0.45 μm 滤膜过滤收集到的上清液为污泥的 TB - EPS。

三维荧光 E_x (激发光谱) 和 E_m (发射光谱) 扫描范围分别为 200 ~ 700 nm、200 ~ 600 nm, 激发/发射波长间隔 10 nm。利用 MATLAB toolbox DOMFluor 对获得的多次三维荧光数据结果进行平行因子法建模, 对 EEM 数据进行对半分析、方差检验和核心一致性诊断验证方法, 明确荧光成分以及数量。

1.4 批次实验

1.4.1 活性实验

采用不同孔径的筛子将颗粒筛分为 > 1 400 μm 、> 800 ~ 1 400 μm 和 800 ~ 300 μm 3 个粒径范围, 对其进行活性批次实验。以氨氧化细菌 (ammonia oxidizing bacteria, AOB) 和亚硝酸氧化细菌 (nitrite oxidizing bacteria, NOB) 的活性反映不同粒径颗粒的硝化能力, 可通过比氨氧化速率 (specific ammonia oxidation rate, R_{SAO}) 和比硝酸盐产生速率 (specific nitrate production rate, R_{SNAP}) 表示。具体操作方法如下: 加入 NH_4Cl 和 NaNO_2 , 使 NH_4^+ 和 NO_2^- 初始质量浓度为 25 和 15 mg/L, 调节 DO 维持在 3.0 mg/L, 控制 pH 为 7.5 ± 0.1 。每隔 30 min 取样至质量浓度不再变化。通过比缺氧吸磷量来反映不同粒径范围中 DPAOs 的反硝化吸磷差异性, 实验方案为投加 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ 使 COD 为 250 mg/L, 厌氧条件下充分释磷, 清洗干净后加入与厌氧末等质量浓度的 KH_2PO_4 , 加入 NaNO_2 使 NO_2^- 初始质量浓度为 20 mg/L, 每 20 min 取样, 直至 PO_4^{3-} 质量浓度达到稳定。

1.4.2 强度实验

取 100 mL 泥水混合物静置于量筒中, 沉淀 1 min 后, 取出底部颗粒污泥并稀释至 100 mL。以 200 r/min 的转速于摇床摇晃 5 min。而后重新倒入

100 mL 的量筒中, 沉降 1 min 后倒出上清液称量其中的污泥质量 (m_1) 和沉降颗粒污泥的质量 (m_2), 污泥完整性系数 (C_1) 按照 $C_1 = m_2 / (m_1 + m_2)$ 计算。颗粒污泥强度可以通过完整性系数来估计, C_1 越大, 表明颗粒强度越高^[14]。

1.5 计算方法

速度梯度计算公式^[15]如下:

$$G = \sqrt{\frac{W_a}{\mu V}}$$

$$W_a = C \frac{\rho \omega^3 Z b R^4}{4}$$

式中: G 为速度梯度, s^{-1} ; W_a 为输入反应器的能量, J/s ; V 为混合物的体积; μ 为水的动态黏度系数; ρ 为水的密度; C 为阻力系数; Z 为桨的数量 ($= 2$); b 为桨的高度 ($= 0.15 \text{ m}$); R 为纵轴到桨叶外缘的距离 ($= 0.05 \text{ m}$); ω 为桨叶的旋转角速度。

水力剪切强度计算公式如下:

$$S_{\text{HS}} = Gt$$

式中: t 为 1 min, G 为上述式子计算的速度梯度。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径范围颗粒污泥短程硝化反硝化除磷性能与颗粒强度

图 1 为不同粒径范围颗粒污泥的短程硝化反硝化除磷性能与强度。溶解氧容易穿透小粒径的颗粒污泥, 导致颗粒内部的缺氧区体积不足, 不利于反硝化聚磷菌的生长富集, 300 ~ 800 μm 粒径范围内颗粒的短程反硝化除磷能力受到限制, 比缺氧吸磷量仅为 5.21 mg/g。同时, 由于 AOB 和 NOB 等微生物对氧气的需求, 最大比氨氧化速率与比硝酸盐产生速率均发生在较小的颗粒中, 分别为 7.4 和 5.9 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。但 NOB 的富集会破坏短程硝化反硝化系统, 转向全程硝化浪费曝气量与碳源。Zhu 等^[16]发现, 去除小粒径的颗粒污泥有利于淘汰掉 NOB; 而粒径处于 > 800 ~ 1 400 μm 内的中等颗粒存在一定的缺氧区, DPAOs 的丰度相对较高, 比缺氧吸磷量为 14.3 mg/g, 且比硝酸盐产生速率降低为 4.3 $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。这是因为以 NO_2^- 为电子受体的反硝化聚磷菌占据优势后, NOB 不易获取 NO_2^- 。此外, 反硝化吸磷形成的羟基磷灰石内核也进一步弥补了因颗粒粒径增大而引起的强度下降, 使得颗粒的稳定性与强度受到了较小的影响^[17]; 但当粒径增加到 > 1 400 μm 时, 大粒径颗粒的强度明显下降至 82%, 这是因为传质受限情况下, 大粒径颗粒内部养分和氧气缺乏, 内核有利于富集厌氧微生物, 内核的 pH 会因厌氧微生物产生酸性化学物质而降低, 好氧颗粒外壳与骨架基质遭到破坏^[18]。其次, 大颗粒中

的营养限制会降低功能性微生物的代谢活性, 导致好氧颗粒内部结构产生中空, 空腔削弱了颗粒的结构稳定性, 使得颗粒在外力作用下破碎解体^[19]。内部微生物代谢活动下降后的老化失活, 也使得颗粒污泥的脱氮除磷性能严重下降, R_{SAO} 和比缺氧吸磷量分别为 $4.5 \text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 、 $7.35 \text{ mg}/\text{g}$ 。综合考虑颗粒污泥的强度与短程硝化反硝化除磷性能, 得出系统最适宜的粒径范围为 $800 \sim 1\,400 \mu\text{m}$ 。

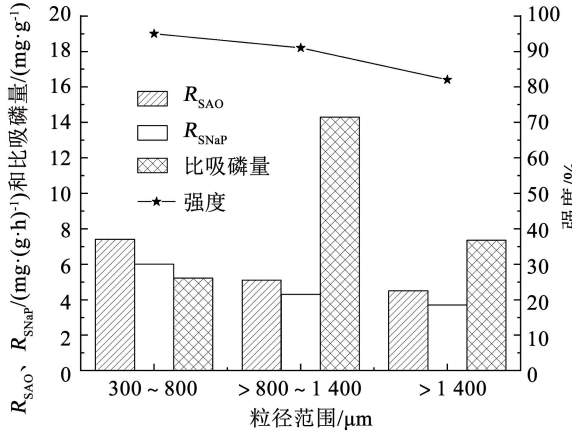


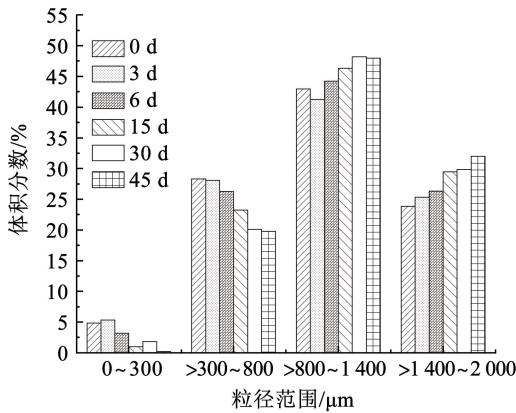
图1 不同粒径范围颗粒污泥活性与强度

Fig. 1 Activity and strength of granular sludge with different particle size range

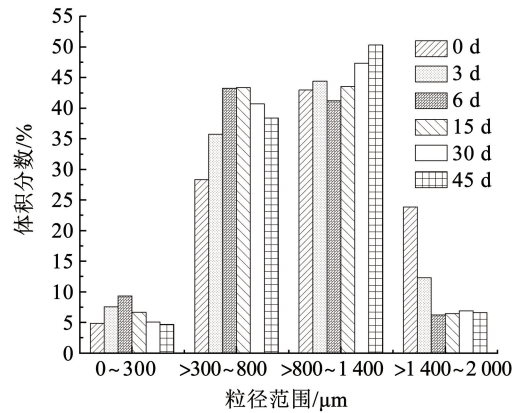
2.2 不同水力剪切强度下颗粒污泥物理特性变化

2.2.1 颗粒粒径变化

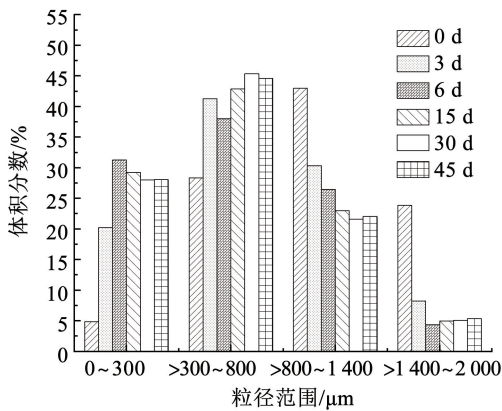
图2(a)~(c)分别为3组反应器运行期间的粒径分布范围变化,图2(d)为第60天的粒径分布。随着系统的运行R1中的颗粒污泥逐渐成熟,粒径整体呈现增大趋势,R1中 $>1\,400 \mu\text{m}$ 的颗粒占比高达27.94%,且沉降性能和强度相对降低,这是由颗粒表面丝状菌的增殖引起的,详细内容将在2.2.2节中进行讨论。R2在运行初期增大水力剪切强度,粒径 $>1\,400 \mu\text{m}$ 的颗粒污泥由于内部老化而破碎,中小粒径范围的颗粒占比上升。后期随着颗粒破碎与再生达到了平衡状态,颗粒粒径略有增加并逐渐稳定,最终 $800 \sim 1\,400 \mu\text{m}$ 内的粒径占比达到了53.39%,为3组反应器中最高。这表明当适应了这一水力剪切强度后,颗粒污泥的破碎模式逐渐从破碎转变为表面侵蚀,防止了絮体重新生长到原始尺寸。R3的粒径分布表明,当颗粒受到较大的剪切强度时,形成了比原始颗粒更小的粒子。这可能是因为原颗粒表面的物质被剪切以及老化颗粒更高的破碎程度,同时水力剪切强度又为释放的物质提供了碰撞的机会,相互黏附形成粒径范围为 $100 \sim 300 \mu\text{m}$



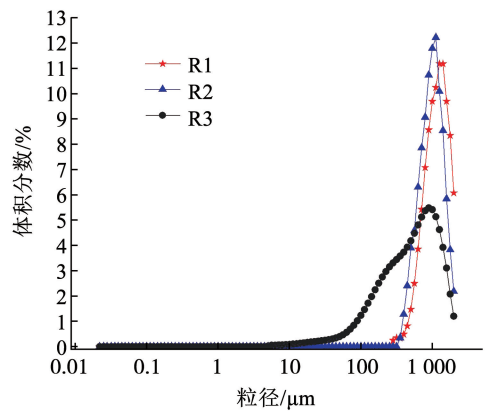
(a) 水力剪切强度为611.4



(b) 水力剪切强度为1435.2



(c) 水力剪切强度为1711.8



(d) 第60天粒径分布

图2 不同阶段颗粒污泥粒径分布

Fig. 2 Particle size distribution of granular sludge in different stages

的新颗粒,导致在图 2(d)中 R3 出现了一个新的峰值,此时粒径 $< 800 \mu\text{m}$ 的颗粒占比达到了 69.04%。因此,调节水力剪切强度为 1 435.2,有利于提高粒径处于 $800 \sim 1\,400 \mu\text{m}$ 的颗粒污泥的占比。

2.2.2 污泥外观变化

污泥随系统运行的外观变化如图 3 所示。接种污泥为运行了 90 d 以上的颗粒污泥,图 3(a)显示老化颗粒污泥内部存在明显的黑色厌氧核,但其仍为表面光滑、形态规则的椭球形。而当通入生活污水后,由于进水 COD 较低且部分难降解而导致碳源缺乏,丝状菌利用外展的细丝和更大的比表面积获得了竞争优势^[20],其中, R1 由于水力剪切强度过小不能产生表面侵蚀作用,存在丝状菌过度生长的现象。同时,由于缺乏水力剪切强度颗粒粒径整体向大粒径范围迁移。R2 则在适宜的水力剪切强度下避免了丝状菌的大量增殖,颗粒形态均匀,边界清晰且致密,拥有良好的沉降性能。R3 中的污泥由于受到了过大的水力剪切强度,出现大量形状不规则的小颗粒,但部分小颗粒具有完整的颗粒结构,而另一部分小颗粒呈现边缘透明的现象,这可能是由它们的形成原因不同导致的,结构完整的小颗粒为原始颗粒表面冲刷下来的物质重新凝聚成的新颗粒,边缘透明的颗粒则为老化颗粒破碎后残存的一部分。此外由于污泥破碎过于严重,碎片沉降性能差引起了反应器生物量的流失使得处理性能也随之恶化。

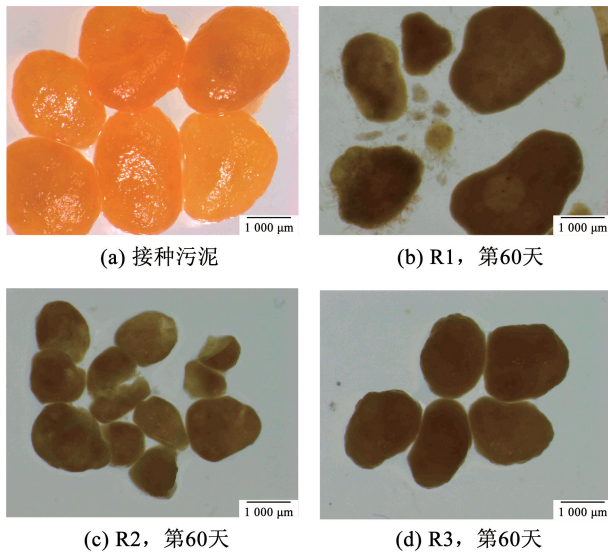


图 3 运行过程中颗粒污泥显微镜照片

Fig. 3 Optical microscopy images of granular sludge during operation

2.3 适宜水力剪切强度对系统的影响

2.3.1 EPS 质量分数变化

胞外多聚物 (extracellular polymer substance, EPS) 在污泥颗粒的形成和稳定中发挥着关键作用,

影响颗粒的结构、沉降性能、表面电荷和絮凝^[21]。在污泥破碎再造粒过程中, EPS 的性质和成分会有所不同, EPS 成分的差异也可能导致微生物特征和颗粒性质的变化。EPS 具有流变性双层结构,结合型胞外多聚物根据其结构形态可分为紧密型胞外多聚物 (TB - EPS) 和松散附着的胞外多聚物 (LB - EPS)^[22-23]。以蛋白质 (protein, PN) 和多糖 (polysaccharide, PS) 的总和间接表征 EPS 总量。图 4(a) 为 LB - EPS 的成分质量分数变化,前期水力剪切强度将 LB - EPS 从颗粒表面剥离,单位 VSS 质量分数明显下降至 13 mg/g ,但随着对水力剪切强度的适应, LB - EPS 的质量分数有所恢复,这是因为微生物会分泌更多的 EPS 来应对不利状况。尽管如此,与未提升水力剪切强度时相比, LB - EPS 的质量分数仍相对较低。研究表明, LB - EPS 质量分数增多对絮凝有负面影响,过多 LB - EPS 会减弱微生物附着能^[24]。因此,高水力剪切强度下 LB - EPS 的相对减少或有利于颗粒污泥形成更稳定的结构。与 LB - EPS 相比, TB - EPS 的质量分数变化较小,维持在较稳定的状态,这是因为适宜的水力剪切强度不会侵蚀到相对更靠内部的 TB - EPS,对颗粒污泥的形成和稳定有着非常重要的作用^[25]。以往的研究已经注意到 TB - EPS 在污泥絮凝中的重要作用^[26-27]。此外,在颗粒粒径达到稳定后, LB - EPS 与 TB - EPS 的质量分数比减小至 0.37,表明 EPS 尤其是 LB - EPS 被去除,这对污泥的沉降性能有较好的提升效果。

EPS 中 PN 和 PS 的质量分数变化也从一定程度上反映了颗粒的稳定程度。PN 中的氨基为正电荷,可以中和羧基和磷酸基的负电荷,从而降低污泥表面净负电荷,促进污泥絮凝造粒,在 AGS 的形成和稳定中发挥了重要作用^[28]。而 PS 能够适应微生物的黏附,对维持颗粒污泥的结构完整性至关重要。在高水力剪切强度的作用下,会形成胞外多糖帮助污泥造粒,作为骨架形成稳定的颗粒结构。在颗粒解体后重新恢复的过程中, PS 质量分数率先增加,填补了颗粒污泥内部的破碎结构, PN 与 PS 质量分数比有所下降,而后 PN 增加的幅度大于 PS, PS 则略微下降, PN 与 PS 质量分数比出现明显上升。因为 PS 是亲水性物质,而 PN 是疏水性物质, PN 与 PS 质量分数比的增加提高了污泥的相对疏水性,从而恢复良好的沉降性能与强度,表征了颗粒污泥结构的重新稳定。

2.3.2 三维荧光及平行因子分析

近年来,在污水处理领域中广泛运用三维荧光检测 (excitation-emission matrix, EEM) 结合平行因子

分析(parallel factor, PARAFAC),将三维荧光检测数据中互相重叠的荧光峰中不同种类的荧光物质识别并分类。结合先前研究^[29-32],根据表 3 所示峰的位置将图 5 标为以下 4 种成分:可溶性微生物副产物、色氨酸或类蛋白、腐殖酸 A、腐殖酸 B。

由图 5 可以明显看出,相较初始接种污泥,增大水力剪切强度后污泥 EPS 被切削引起组分数与荧光强度的减少。随着运行进入稳定期,色氨酸或类蛋白的荧光强度从 4 640.99 增加到 5 381.49,这与上文提到的 PN 质量分数上升污泥沉降性与稳定性提高相吻合。腐植酸作为 EPS 的组分之一主要是高聚合物,官能团带有高负电荷,不利于污泥的絮凝与颗粒化,导致颗粒污泥沉降和活性变差^[33]。接种污泥中腐殖酸的荧光强度高达 3 275.2,但随着高水力剪切强度的施加,腐殖酸荧光强度明显降低。而后腐殖酸指数出现了一定程度的增加,这是因为实际生活污水中含有大量腐殖酸,但在第 60 天腐殖酸的荧光强度和仍仅为 2 074.59,这一变化表明适宜的水力剪切强度有利于降低 EPS 中腐殖酸类物质

的质量分数。由于腐殖酸对微生物代谢具有抑制作用,腐植酸质量分数的降低也意味着更高的颗粒生物活性^[34]。

2.3.3 处理性能及脱氮除磷路径变化

R2 的污泥粒径范围为最佳,对其处理性能进行分析。由图 6(a)可以看出,运行初期出水 COD 较高为 101 mg/L,这是由水力剪切强度将颗粒表面的 EPS 切削到水中以及部分沉降性能差的污泥碎片的出水悬浮固体引起的。其次实际城镇生活污水作为进水基质,可生化性能差难以被微生物降解利用。直到第 30 天系统已适应该水力剪切强度,不再出现严重的破碎现象且已经适应生活污水,出水中 COD 低于 15 mg/L,去除率达 92.57%,此时已符合 GB 18918—2002《城镇污水处理厂污染物排放标准》中的一级 A 标准^[35]。但进水 COD 较低对系统除磷性能产生了明显的影响,TP 去除率仅为 38%左右。而在第 50 天去除了生物活性低的过大老化颗粒污泥后,DPAOs 丰度较高的颗粒污泥占比上升,除磷性能逐渐提高使得最终出水 TP 质量浓度为 0.42 mg/L。

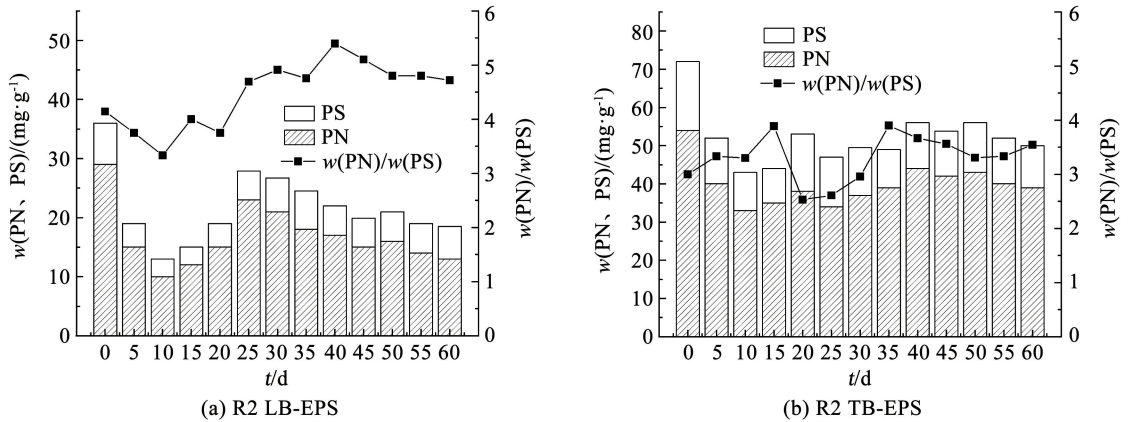


图 4 运行过程中颗粒污泥 EPS 变化

Fig. 4 Variation of EPS of granular sludge during operation

表 3 本研究中建立的 PARAFAC 模型中的物质成分

Tab.3 Components of PARAFAC model developed in this study

成分	激发波长 E_x /nm	发射波长 E_m /nm	物质分类	荧光强度最高峰值
0 d - C1	320	370	微生物产生的可溶副产物	7 768.25
0 d - C2	290	350	色氨酸或类蛋白	5 907.02
0 d - C3	450	526	腐殖酸 A	1 991.49
0 d - C4	360	442	腐殖酸 B	1 283.71
10 d - C1	290	350	色氨酸或类蛋白	4 640.99
10 d - C2	350	438	腐殖酸 B	611.44
10 d - C3	460	528	腐殖酸 A	507.45
60 d - C1	290	350	色氨酸或类蛋白	5 381.49
60 d - C2	310	370	微生物产生的可溶副产物	3 930.72
60 d - C3	460	524	腐殖酸 A	1 103.18
60 d - C4	360	444	腐殖酸 B	971.41

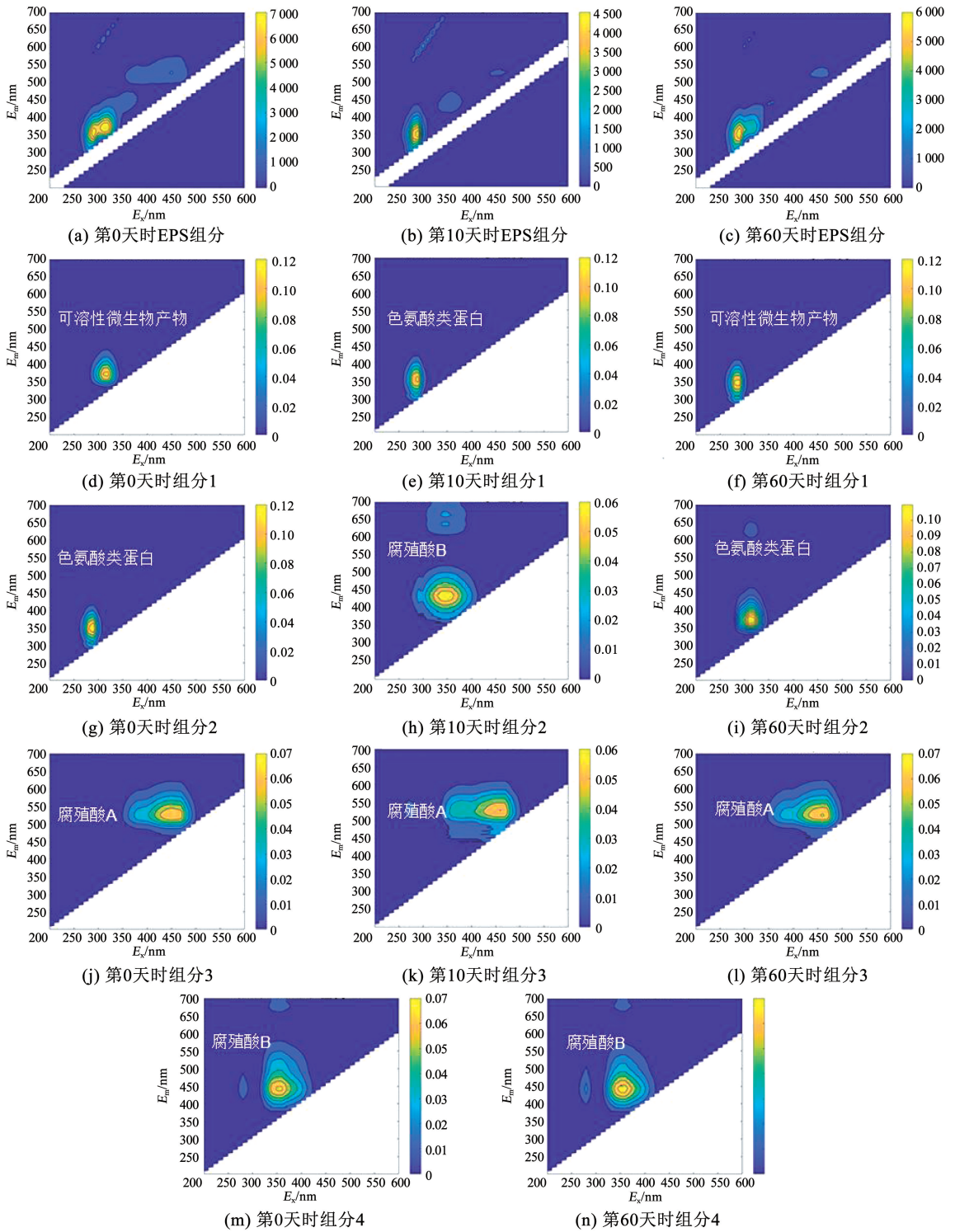


图 5 运行过程中颗粒污泥 EPS 及组分分析

Fig. 5 EPS and component analysis of granular sludge during operation

图 6(b)反映了系统氮去除性能的变化,反硝化菌为异养菌故脱氮性能也受到了一定冲击。同时出水 TN 中存在一定的硝态氮,可能是由于生活污水中携带的 NOB 进入系统中实现了全程硝化。但随着运行过程中富含 NO₂⁻ 型 DPAOs 颗粒污泥占比的增加,NOB 在 NO₂⁻ 的电子竞争中失去优势逐渐被淘汰,出水中 NO₃⁻ 的质量浓度明显降低。系统拥有

良好的短程硝化反硝化脱氮性能,最终出水 TN 质量浓度为 4.28 mg/L,去除率达 90.82%,符合污水处理标准。

图 7(a)与(b)分别为 R2 运行开始和第 60 天的典型周期污染物去除变化,发现污染去除路径存在明显差别。在第 0 天时,好氧末 NO₃⁻ 的质量浓度约为 13.73 mg/L,而 NO₂⁻ 的质量浓度仅为 3.48 mg/L。

这是由较高活性的 NOB 将 NO_2^- 氧化导致的,考虑到 NOB 大多存在于絮状以及小粒径颗粒污泥中,调控颗粒粒径或有利于淘汰 NOB。在粒径优化过后,一方面出现了明显的 NO_2^- 积累和被利用,另一方面

缺氧末的释磷量和出水除磷性能均有所提高。整个脱氮除磷路径中 NO_3^- 没有出现积累,表明反硝化除磷主要以 NO_2^- 作为电子受体。上述结果证实了调控粒径对短程硝化反硝化除磷的优化作用。

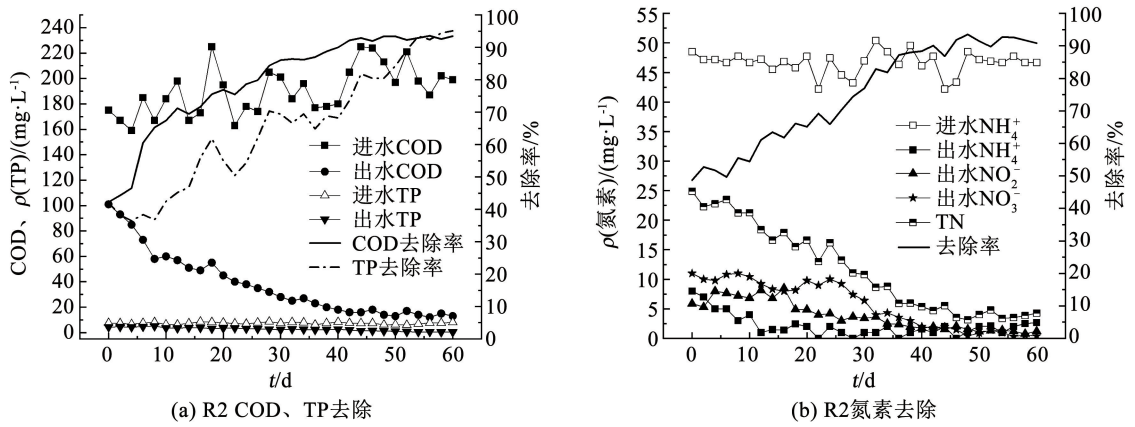


图6 运行过程中 COD、TP 及 N 处理性能变化

Fig. 6 Variation of removal performance for COD, TP, and N during operation

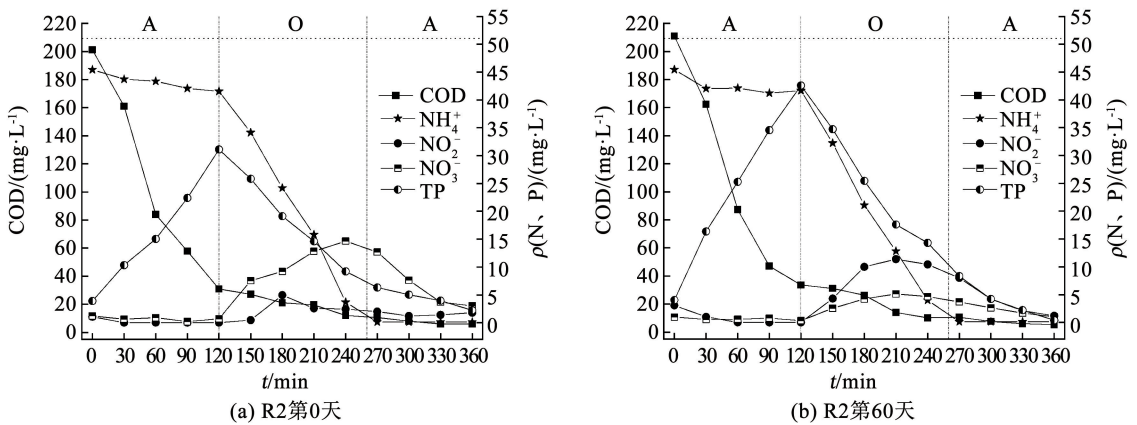


图7 典型周期内 COD、N 和 P 的变化

Fig. 7 Variation of COD, N, and P during typical cycle

3 结论

1) 调控水力剪切强度可作为控制粒径的手段,避免好氧颗粒污泥因传质受限而解体失稳。其中,粒径范围为 $800 \sim 1400 \mu\text{m}$ 的颗粒,拥有足够的缺氧区环境富集了更多 DPAOs,同时具有较高的强度,为采用厌氧/好氧/缺氧工艺运行短程硝化反硝化除磷的最优粒径范围。

2) 3D-EEM 结合 PARAFAC 对颗粒污泥的 EPS 进行分析,进水水质以及水力剪切强度改变影响了 EPS 的组分与质量分数。提高水力剪切强度能降低腐殖酸质量分数,提高蛋白质的质量分数,切削掉 LB-EPS,提高 TB-EPS 占比,均有利于强化污泥颗粒化与稳定性。

3) 通过水力剪切强度调控系统粒径,能够实现处理生活污水时短程硝化反硝化除磷的稳定运行。最终 TN 去除率达 90% 左右,出水 TN 质量浓度仅为 4.28 mg/L , TP 平均去除率达 93.45%,出水 TP 质

量浓度低于 0.5 mg/L ,均符合一级 A 排放标准。

参考文献

- [1] NGUYEN Q B, WEI S, ARMENTA M, et al. Aerobic granular sludge: impact of size distribution on nitrification capacity [J]. Water Research, 2021, 188: 116445. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116445
- [2] DE KREUK M K, HEIJNEN J J, VAN LOOSDRECHT M C M. Simultaneous COD, nitrogen, and phosphate removal by aerobic granular sludge [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2005, 90 (6): 761. DOI: 10.1002/bit.20470
- [3] WINKLER M K H, KLEEREBEZEM R, KUENEN J G, et al. Segregation of biomass in cyclic anaerobic/aerobic granular sludge allows the enrichment of anaerobic ammonium oxidizing bacteria at low temperatures [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (17): 7330. DOI: 10.1021/es201388t
- [4] WINKLER M K H, ETTWIG K F, VANNECKE T P W, et al. Modelling simultaneous anaerobic methane and ammonium removal in a granular sludge reactor [J]. Water Research, 2015, 73: 323. DOI: 10.1016/j.watres.2015.01.039
- [5] NGUYEN Q B, ARMENTA M, CARTER J A, et al. An investigation into the optimal granular sludge size for simultaneous nitrogen and phosphate removal [J]. Water Research, 2021, 198: 117. DOI: 10.1016/j.watres.2021.117119

- [6] 易名儒, 曾玉, 刘永, 等. 不同粒径好氧颗粒污泥的结构稳定性及污染物去除效果[J]. 环境科技, 2021, 34(5): 23
YI Mingru, ZENG Yu, LIU Yong, et al. Structural stability and contaminant removal efficiency of aerobic granular sludge with different particle size[J]. Environmental Science and Technology, 2021, 34(5): 23. DOI: 10.3969/j.issn.1674-4829.2021.05.005
- [7] LONG B, XUAN X, YANG C, et al. Stability of aerobic granular sludge in a pilot scale sequencing batch reactor enhanced by granular particle size control[J]. Chemosphere, 2019, 225: 460. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.03.048
- [8] 杨红刚. 处理皮革废水的好氧污泥颗粒化及粒径控制[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2016
YANG Honggang. Aerobic sludge granulation and particle size control for leather wastewater treatment[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2016
- [9] 李志华, 杨帆, 李胜, 等. 基于新型反应器的好氧颗粒污泥的稳定性控制[J]. 环境科学, 2012, 33(6): 1907
LI Zhihua, YANG Fan, LI Sheng, et al. Stability control of aerobic granular sludge based on novel reactor[J]. Environmental Science, 2012, 33(6): 1907
- [10] ZHOU J, ZHANG Z, ZHAO H, et al. Optimizing granules size distribution for aerobic granular sludge stability: effect of a novel funnel-shaped internals on hydraulic shear stress[J]. Bioresource Technology, 2016, 216: 562. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.05.079
- [11] 曲新月. 低高径比 SBR 中好氧颗粒污泥的培养及形成机理[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2018
QU Xinyue. Cultivation and formation mechanism of aerobic granular sludge in SBR with low aspect ratio[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2018
- [12] FROLUDN B, GRIEBE T, NIELSEN P H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1995, 43(4): 755. DOI: 10.1007/BF00164784
- [13] HONG L, HERBERT H P F. Extraction of extracellular polymeric substances (EPS) of sludges[J]. Journal of Biotechnology, 2002, 95(3): 249. DOI: 10.1016/S0168-1656(02)00025-1
- [14] 王福琨, 刘永军, 宋雪松, 等. 颗粒污泥破碎—再形成过程中微生物胞外聚合物 (EPS) 的变化及其与污泥特性的相关性分析[J]. 环境化学, 2013, 32(12): 2233
WANG Fukun, LIU Yongjun, SONG Xuesong, et al. Changes of microbial extracellular polymer (EPS) during granular sludge crushing and reforming process and its correlation with sludge characteristics[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(12): 2233
- [15] GUO X, ZHANG C, LIU J. Optimal hydraulic shear strength and mechanism of activated sludge floc re-growth after breakage[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019, 176: 202. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2019.01.001
- [16] ZHU Tengyi, XU Bin, WU Jun. Experimental and mathematical simulation study on the effect of granule particle size distribution on partial nitrification in aerobic granular reactor[J]. Biochemical Engineering Journal, 2018, 134: 22. DOI: 10.1016/j.bej.2018.03.004
- [17] 姜鑫艳. 好氧颗粒污泥的老化、恢复及脱氮除磷途径研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021
JIANG Xinyan. Study on aging, recovery, nitrogen and phosphorus removal of aerobic granular sludge[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2021
- [18] ADAV S S, LEE D, LAI J. Potential cause of aerobic granular sludge breakdown at high organic loading rates[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2010, 85(5): 1601. DOI: 10.1007/s00253-009-2317-9
- [19] 周佳恒. 强化好氧污泥反应器污泥颗粒化及稳定运行水力学策略研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2016
ZHOU Jiaheng. Study on hydraulic strategy of sludge granulation and stable operation in enhanced aerobic sludge reactor[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016
- [20] CHUDOBA J, GRAU P, OTTOVA V. Control of activated-sludge filamentous bulking-II. Selection of microorganisms by means of a selector[J]. Water Research, 1973, 7(10): 1389. DOI: 10.1016/0043-1354(73)90113-9
- [21] XU Q, WANG H, WANG Q, et al. Characterization of changes in extracellular polymeric substances and heavy metal speciation of waste activated sludge during typical oxidation solubilization processes[J]. Journal of Environmental Sciences (China), 2019, 80: 146. DOI: 10.1016/j.jes.2018.12.005
- [22] SUDHIR N M, JOHN T N. Effects of potassium ion on sludge settling, dewatering and effluent properties[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(4): 317. DOI: 10.1016/S0273-1223(98)00124-3
- [23] 王红武, 李晓岩, 赵庆祥. 胞外聚合物对活性污泥沉降和絮凝性能的影响研究[J]. 中国安全科学学报, 2003(9): 34
WANG Hongwu, LI Xiaoyan, ZHAO Qingxiang. Effect of extracellular polymer on the sedimentation and flocculation performance of activated sludge[J]. China Safety Science Journal, 2003(9): 34
- [24] LI X Y, YANG S F. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge[J]. Water Research, 2007, 41(5): 1022. DOI: 10.1016/j.watres.2006.06.037
- [25] 田志娟. 胞外多聚物对好氧颗粒污泥形成与结构稳定化的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010
TIAN Zhijuan. Effect of extracellular polymeric substances on the formation and structure stabilization of aerobic granular sludge[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010
- [26] DONG D, SEO D, SEO S, et al. Flocculation of microalgae using extracellular polymeric substances (EPS) extracted from activated sludge[J]. Membrane Water Treatment, 2018, 9(3): 147. DOI: 10.12989/mwt.2018.9.3.147
- [27] GUO X, WANG X, LIU J. Composition analysis of fractions of extracellular polymeric substances from an activated sludge culture and identification of dominant forces affecting microbial aggregation[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1). DOI: 10.1038/srep28391
- [28] DONG J, ZHANG Z, YU Z, et al. Evolution and functional analysis of extracellular polymeric substances during the granulation of aerobic sludge used to treat p-chloroaniline wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 596. DOI: 10.1016/j.cej.2017.07.174
- [29] HAN F, WEI D, NGO H H, et al. Performance, microbial community and fluorescent characteristic of microbial products in a solid-phase denitrification biofilm reactor for WWTP effluent treatment[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 227: 375. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.09.002
- [30] WU J, YANG Q, LUO W, et al. Role of free nitrous acid in the pretreatment of waste activated sludge: extracellular polymeric substances disruption or cells lysis? [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336: 28. DOI: 10.1016/j.cej.2017.11.038
- [31] ZHU L, QI H, LV M, et al. Component analysis of extracellular polymeric substances (EPS) during aerobic sludge granulation using FTIR and 3D-EEM technologies[J]. Bioresource Technology, 2012, 124: 455. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.08.059
- [32] LI Dong, ZHANG Shirui, LI Shuai, et al. Aerobic granular sludge operation and nutrients removal mechanism in a novel configuration reactor combined sequencing batch reactor and continuous-flow reactor[J]. Bioresource Technology, 2019, 292: 122024. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122024
- [33] 李定昌, 王琦, 高景峰, 等. 不同粒径成熟好氧颗粒污泥 EPS 的三维荧光光谱特性[J]. 中国给水排水, 2018, 34(7): 26
LI Dingchang, WANG Qi, GAO Jingfeng, et al. Three-dimensional fluorescence spectrum characteristics of EPS in mature aerobic granular sludge with different particle sizes[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(7): 26
- [34] GUO M, XIAN P, YANG L, et al. Effect of humic acid in leachate on specific methanogenic activity of anaerobic granular sludge[J]. Environmental Technology, 2015, 36(21): 2740. DOI: 10.1080/09593330.2015.1045040
- [35] 国家环境保护总局. 城镇污水处理厂污染物排放标准: GB 18918—2002[S]. 北京: 中国环境出版社, 2002
State Environmental Protection Administration. Discharge standard of pollutants from urban sewage treatment plants: GB 18918—2002[S]. Beijing: China Environment Press, 2002