环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV
HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心
■ 出版 科学出版社

2019
Vol.40 No.12
第40卷 第12期

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第40卷 第12期
2019年12月15日

目 次(卷终)

研究报告

粤港澳大湾区场地污染特征、治理修复与环境管理研究专辑

Eco-Environmental Knowledge Web
环 境 科 学
Environmental Science
第40卷 第12期 2019年12月
Vol. 40, No. 12 Dec., 2019

间歇恒定/梯度曝气对SNAD工艺启动的影响

李冬[1],刘志诚[1],徐贵达[1],李帅[1,2],张杰[1,2]
(1.北京工业大学建筑工程学院,水质科学与水环境恢复工程北京市重点实验室,北京 100124; 2.哈尔滨工业大学环境学院,城市水资源与水环境国家重点实验室,哈尔滨 150090)

摘要:本实验在室温(20℃±3℃)下用2组反应器R1和R2接种厌氧氨氧化污泥,分别采用间歇恒定曝气和间歇梯度曝气方式启动SNAD工艺,研究了两种不同间歇曝气方式对SNAD工艺启动的影响. 结果表明,启动过程中,R2在各阶段恢复稳定所需的时间更短,SNAD的实际启动速度更快;启动成功后R1和R2的特征值$\Delta\rho(TN)/\Delta\rho(NO_3^-\text{-}N)$分别达到6.46和10.34,R2的NOB抑制效果更好;通过周期监测,发现R2的周期DO波动稳定,R1的周期DO整体逐渐提高、周期末达到0.5 mg·L^{-1}以上,分析认为R2中稳定的低DO环境促进了NOB抑制;启动成功后R1和R2反应器内PN/PS值分别达到2.745和2.823,颗粒粒径分别达到365.8 μm和402.1 μm, R2的颗粒稳定性和沉降性更强,粒径增长更快.

关键词:同步短程硝化、厌氧氨氧化耦合反硝化(SNAD);间歇恒定曝气;间歇梯度曝气;亚硝酸盐氧化菌(NOB)
中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2019)12-5438-08 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201906005

Effects of Different Intermittent Aeration Strategies on the Start-up of SNAD Process

LI Dong[1], LIU Zhi-cheng[1], XU Gui-da[1], LI Shuai[1,2], ZHANG Jie[1,2]
(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environment Recovery Engineering, College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: In this experiment, two reactors, R1 and R2, were inoculated with anaerobic ammonium oxide sludge at room temperature (20℃±3℃). R1 employed intermittent constant aeration while R2 employed intermittent gradient aeration to start up the SNAD granular sludge process, to study the effects of different intermittent aeration ways. The results showed that the time for R2 to stabilize the performance in each stage was shorter, and the actual start-up speed was faster; after successful startup, the eigenvalues of R1 and R2 were 6.46 and 10.34, respectively. The suppression effect for NOB is better in R2; the DO fluctuation in a typical cycle was stable in R2 while the DO in R1 gradually rose overall and reached over 0.5 mg·L^{-1} by the end of the cycle. R2 can maintain low DO more stably and inhibit NOB proliferation; after successful startup, the PN/PS values in the R1 and R2 reached 2.745 and 2.823, respectively, and the particle size reached 365.8 μm and 402.1 μm, respectively. The stability and sedimentation of the particles in R2 were stronger and the particle size increased faster.

Key words: simultaneous partial nitrification, ANAMMOX, and denitrification (SNAD); intermittent constant aeration; intermittent gradient aeration; nitrite oxidizing bacteria (NOB)

同步短程硝化、厌氧氨氧化耦合反硝化(simultaneous partial nitrification, ANAMMOX, and denitrification, SNAD)工艺是将亚硝化、厌氧氨氧化和反硝化结合起来的新型脱氮工艺,既解决了传统脱氮工艺能耗高、污泥产量高等问题,也解决了全程自养脱氮工艺出水硝酸盐氮含量高的弊端[1],是近年来生物脱氮研究的重点. 但该工艺面临的主要问题之一是亚硝酸盐氧化菌(nitrite oxidizing bacteria, NOB)易增殖、亚硝化不稳定.

SNAD工艺常采用间歇曝气运行,其原因是AOB能很好地承受溶解氧波动,而NOB对溶解氧波动的适应力较差,间歇曝气中每当从厌氧段变为好氧段时,AOB比NOB能更快恢复活性,从而实现对NOB的抑制[2]. 另外,低DO也是抑制NOB的一个基本因素,研究表明,DO在0.3~0.5 mg·L^{-1}时,亚硝化效果较好[3~5],因此在间歇曝气中要设定合适的曝气量使DO在合适范围内变化. 目前采用的间歇曝气策略均为间歇恒定曝气,即每个曝气阶段的曝气量相同,这种方式运行下,周期DO呈现有规律的波动,但DO波动范围逐渐升高甚至在后期超出NOB的抑制范围. Blum等[6]、Qiu等[7]和李冬等[8]的研究均出现该现象,分析原因在于SBR系统中周期前期AOB底物充足,活性较好,随着反应进行,可利用的基质不断减少,AOB活性下降,耗氧量随之减少,但由于曝气量(即供氧量)恒定,所以系统内溶解氧积累,含量上升. 然而这种周期DO变化趋势不利于NOB的稳定抑制,且会造成后期DO利用率低下. 因此对间歇曝气中的曝气量进行调

收稿日期: 2019-06-01; **修订日期**: 2019-06-25
基金项目: 北京高校卓越青年科学家计划项目(BJJWZYJH01201910005019)
作者简介: 李冬(1976~),女,博士,教授,主要研究方向为污水再生利用,E-mail: lidong2006@bjut.edu.cn

控、使其更贴合耗氧量变化是十分重要的，但目前这方面的研究仍无报道.

本研究针对 SBR 周期中耗氧量逐渐减少这一特性，提出了间歇梯度曝气策略，即调整间歇曝气中的曝气速率，使其随反应进行梯度下降. 本实验采用两组序批式反应器（SBR），对比在间歇恒定曝气和间歇梯度曝气下 SNAD 工艺的启动情况，探讨更合理的曝气方式.

1　材料与方法

1.1　接种污泥

R1 和 R2 反应器各接种 0.8 L 厌氧氨氧化污泥. 厌氧氨氧化污泥来自实验室内稳定运行的 SBR 反应器，污泥浓度为5 000 ~ 6 000 mg·L^{-1}，总氮去除率在 80% 左右.

1.2　实验用水

本实验启动阶段采用人工配水，在进水中添加 $(NH_4)_2SO_4$ 和丙酸钠提供氨氮和 COD，投加 $NaHCO_3$ 提供无机碳源及调整碱度，保持 pH 在 7.0 ~ 8.0. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 40 mg·L^{-1}，K_2HPO_4 40 mg·L^{-1}，$CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 30 mg·L^{-1}，微量元素浓缩液Ⅰ、Ⅱ 1.0 mL·L^{-1}. 微量元素浓缩液Ⅰ的组成（g·L^{-1}）：EDTA 5，$FeSO_4$ 5；微量元素浓缩液Ⅱ的组成（g·L^{-1}）：EDTA 15，H_3BO_4 0.014，$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 0.99，$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.25，$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.43，$NaSeO_4 \cdot 10H_2O$ 0.21，$NaMoO_4 \cdot 2H_2O$ 0.22，$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.24，$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0.19.

1.3　实验装置

本实验采用 2 个相同规格的 SBR 反应器 R1 和 R2，反应器由有机玻璃制成，有效容积为 2L. 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 75%.

1.4　运行策略

本实验设有两个 SBR 反应器 R1 和 R2，每个周期均包括进水（3 min）、反应（根据处理效率调节）、沉淀（10 min）、排水（3 min），温度为室温. R1 和 R2 反应器分别采用间歇恒定曝气和间歇梯度曝气方式，其启动均包括 4 个阶段，各阶段的进水水质及运行参数如表 1 所示.

表 1　各阶段进水水质及运行参数

Table 1　Influent substrate and operating parameters of each stage

阶段	NH_4^+-N /mg·L^{-1}	COD/mg·L^{-1}	反应时间/min	曝气速率/mL·min^{-1}	
				R1	R2
S1（0 ~ 10 d）	70	0	540	20	30→20→10
S2（11 ~ 40 d）	70	0	540	30	40→30→20
S3（41 ~ 60 d）	70	100	540	30	40→30→20
S4（61 ~ 85 d）	70	100	360	30	40→30→20

阶段 S1 为 CANON 启动初期，对厌氧氨氧化污泥进行曝气、富集亚硝化菌，实验初期曝气速率较低. 如图 1 所示分别为 R1 和 R2 的周期运行情况，两者均采用 30 min 曝气-30 min 停曝的间歇曝气方式，但在各个曝气阶段 R1 采用的是 20 mL·min^{-1}的恒定曝气速率，R2 采用的是三级梯度曝气速率，即在 0 ~ 180 min 内的曝气段采用 30 mL·min^{-1}的曝气速率，在 180 ~ 360 min 内的曝气段采用 20 mL·min^{-1}的曝气速率，在 360 ~ 540 min 内的曝气段采用 10 mL·min^{-1}的曝气速率. 阶段 S2 为 CANON 启动后期，随着系统处理性能提升，对 R1 和 R2 的曝气速率均进行了提升，R1 在曝气段的恒定曝气速率由 20 mL·min^{-1}提升至 30 mL·min^{-1}，R2 在曝气段的曝气速率梯度由（30→20→10）mL·min^{-1}转变为（40→30→20）mL·min^{-1}. 阶段 S3 为 SNAD 启动阶段，在进水中添加了 100 mg·L^{-1}的 COD 引入反硝

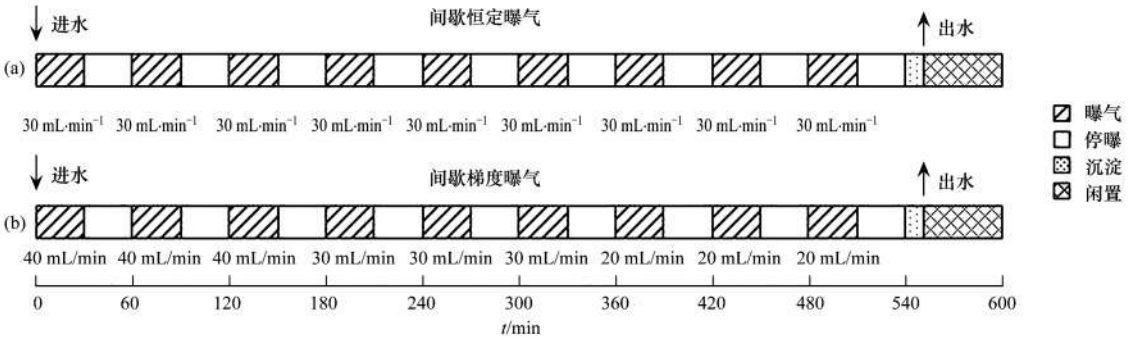

图 1　S1 阶段周期运行示意

Fig. 1　Schematic diagram of operational process of each cycle during period S1

化,去除厌氧氨氧化过程产生的硝氮,进一步提高总氮去除率. 阶段 S4 为 SNAD 处理效率提升阶段,在该阶段将水力停留时间从 540 min 缩短至 360 min,提高了总氮去除负荷,SNAD 处理能力得到提高.

1.5 分析方法

DO、温度、pH 值均采用 WTW 在线测定仪测定;水样分析中 NH_4^+-N 的测定采用纳氏试剂光度法,NO_2^--N采用 *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法,NO_3^--N 采用紫外分光光度法,COD 采用有机物快速测定仪测定;粒径采用 Mastersize2000 型激光粒度仪测定;胞外聚合物(EPS)中蛋白质(PN)采用考马斯亮蓝法测定,多糖(PS)采用苯酚-硫酸比色法测定;混合液悬浮固体浓度(MLSS)、挥发性悬浮固体浓度(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[9].

2 结果与讨论

2.1 SNAD 工艺脱氮性能

R1 和 R2 反应器接种了等量厌氧氨氧化污泥,分别在间歇恒定曝气与间歇梯度曝气策略下启动 SNAD 工艺. 启动过程中 R1 和 R2 反应器进出水氮浓度及总氮去除率变化分别如图 2 和 3 所示. 在 S1 ~ S2 阶段,主要通过曝气逐步富集 AOB,启动 CANON 工艺. 而在 S1 阶段,R1 和 R2 均采用了较低的曝气速率,原因在于实验初期 AOB 含量较少,消耗氧气的能力较弱,防止溶解氧积累对 ANAMMOX 菌产生较大冲击,使其活性下降. 在该阶段 R1 和 R2 的出水氨氮含量整体呈逐步下降的趋势,几乎没有亚氮积累,说明该阶段 AOB 含量逐渐增多,且产生的亚氮能被厌氧氨氧化过程全部利用,因此该阶段的主要限速步骤为亚硝化过程. 在 S1 阶段末,出水氨氮含量的下降速率减慢,运行至第 7 d 时 R1 和 R2 的出水氨氮含量基本达到稳定,分析原因在于经过前期增殖,系统内积累了一定的 AOB 含量,耗氧能力提升,但低曝气速率限制了亚硝化活性的进一步增长.

在 S2 阶段,R1 和 R2 反应器的曝气速率提高,如图 2 和 3 所示,在 S2 初期两反应器均产生了亚氮积累,可能是由于虽然曝气速率提高,但 AOB 菌群增殖需要一定世代时间,系统耗氧速率的提升有一定滞后性,从而使反应器内 DO 含量上升,抑制了 ANAMMOX 菌活性,系统利用亚氮的能力减弱,出现亚氮积累的现象. R1 和 R2 中亚氮积累的现象分别出现在 11 ~ 25 d 及 11 ~ 17 d, R2 的持续时间更短,这表明间歇梯度曝气运行下 ANAMMOX 菌受到的氧冲击更小,活性恢复更快. 随着系统运行,AOB 增殖缓解了氧毒,厌氧氨氧化活性恢复,亚氮积累现象消失,亚硝化和厌氧氨氧化逐渐实现良好的耦合,在第 40 d 时 R1 和 R2 的总氮去除率分别增长至 75.56% 和 82.66%. 另外,在 S2 阶段,R2 的出水硝氮含量普遍低于 R1,第 40 d 时 R1 和 R2 的出水硝氮含量分别为 14.92 mg·L^{-1}和 10.08 mg·L^{-1},这表明 R2 系统中的 NOB 含量更少,间歇梯度曝气方式更有利于亚硝化稳定.

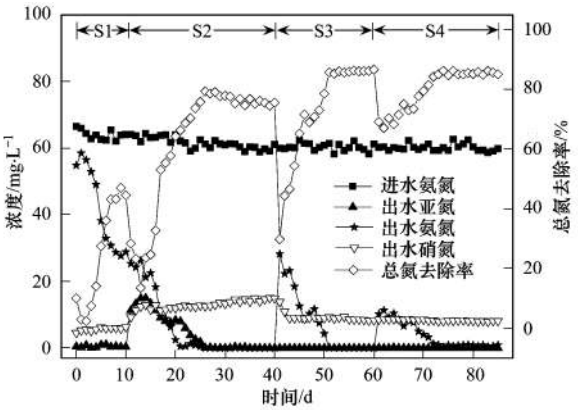

图 2 R1 反应器进出水氮素及总氮去除率

Fig. 2 Nitrogen variations and total nitrogen removal rate of the R1

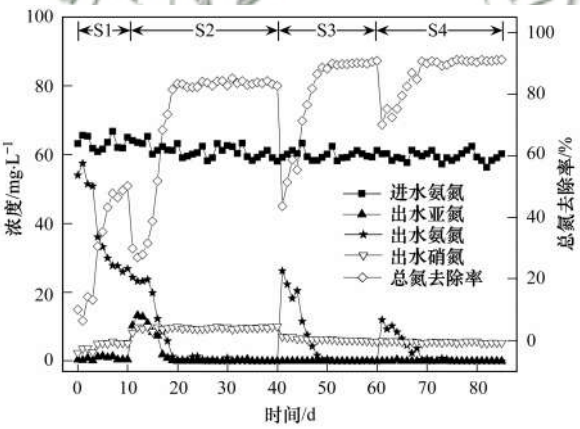

图 3 R2 反应器进出水氮素及总氮去除率

Fig. 3 Nitrogen variations and total nitrogen removal rate of the R2

在 S3 阶段,向配水中添加了 100 mg·L^{-1}的 COD,富集反硝化菌,去除厌氧氨氧化过程产生的硝氮,启动 SNAD 工艺. 如图 4 所示,加入有机碳源后反硝化活性迅速恢复,在第 45 d 时 R1 和 R2 的出水 COD 浓度小于 10 mg·L^{-1},COD 去除率达 90% 左右. 另外,由于反硝化作用,出水硝氮含量迅速下降,在第 43 d,R1 的出水硝氮浓度由上阶段末的 14.92 mg·L^{-1}降至 8.93 mg·L^{-1},R2 的出水硝氮浓度由上阶段末的 10.08 mg·L^{-1}降至 7.03 mg·L^{-1}. 但在 S3 阶段初期,两反应器的出水氨氮含量大幅提高,使 R1 和 R2 的总氮去除率反而显著下降,在第 41 d 由上阶段末的75.56% 和 82.66% 降至 29.80% 和 43.66%,分析其原因是 COD 的存在影响了自养

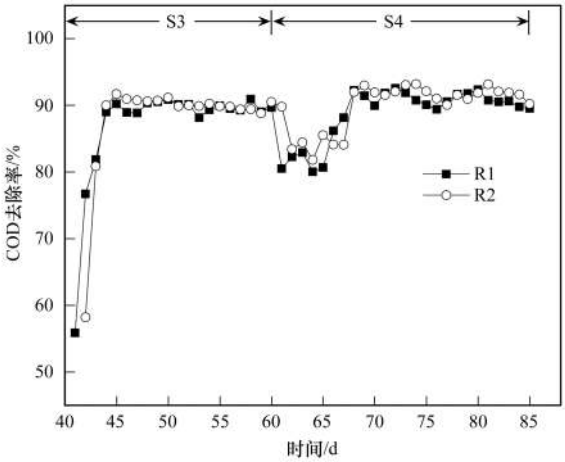

图 4　R1 和 R2 反应器 COD 去除率

Fig. 4　COD removal rate of the two reactors

菌的活性，这与 Wang 等[10]的研究一致，迅速生长的异养菌与 AOB 竞争溶解氧[11]，抑制 AOB 活性，而反硝化菌也会与 ANAMMOX 菌竞争亚硝酸盐（电子受体）和生存空间，显著抑制 ANAMMOX 菌的生长和活性[12]．但由于 ANAMMOX 菌比反硝化菌具有更强的亚氮亲和力[13]，经过一段适应期后，ANAMMOX 菌活性逐渐恢复，R1 和 R2 的出水氨氮含量分别在第 53 d 和第 49 d 重新下降至 1 $mg \cdot L^{-1}$ 以下，且由于反硝化作用的引入使 S3 阶段出水硝氮含量明显下降，因此 R1 和 R2 的总氮去除率分别在第 53 d 和第 49 d 重新上升至 86.12% 和 88.65%，明显高于 S2 阶段末的总氮去除率，因此在 S3 阶段通过引入反硝化作用进一步提高了系统的总氮去除率，启动了 SNAD 工艺．随后两反应器继续运行，在处理效果达到稳定后，进入下一阶段．

在 S4 阶段，将每个周期的反应时间由 9 h 降低至 6 h，阶段初期由于处理时间缩短，出水性能下降，出水氨氮含量增加，但随着系统运行，功能菌的处理效率逐渐提高，总氮去除负荷相应提高，出水氨氮含量重新降至 1 $mg \cdot L^{-1}$ 以下．在第 85 d 时 R1 和 R2 出水总氮含量分别达到 8.89 $mg \cdot L^{-1}$ 和 5.91 $mg \cdot L^{-1}$，满足污水排放 1 级 A 标准，R1 和 R2 的总氮去除率分别达到 85.11% 和 90.10%，R1 和 R2 的总氮去除负荷相应达到 0.203 $kg \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$ 和 0.217 $kg \cdot (m^3 \cdot d)^{-1}$，R2 的处理效果优于 R1．为了利于比较，两反应器控制了同样的启动天数，但对比图 2 和图 3 可知，R2 的实际启动速度比 R1 更快，主要表现在进入新阶段时，R2 重新达到稳定所需要的时间更短，这表明间歇梯度曝气下 ANAMMOX 菌抵抗 DO 冲击和碳负荷冲击的能力更强，SNAD 启动速度更快．另外，比较出水硝氮可知，R1 的出水硝氮含量普遍高于 R2，表明 R2 中 NOB 抑制效果更好，下面通过特征比来进行更直观地表现．

根据 CANON 工艺反应式，总氮去除量［$\Delta\rho$(TN)］和硝态氮产生量［$\Delta\rho(NO_3^-\text{-}N)$］的理论比值为 8[14]，$\Delta\rho(TN)/\Delta\rho(NO_3^-\text{-}N)$ 小于 8，反映了 NOB 有活性，$\Delta\rho(TN)/\Delta\rho(NO_3^-\text{-}N)$ 越小，说明 NOB 活性越高；若 $\Delta\rho(TN)/\Delta\rho(NO_3^-\text{-}N)$ 大于 8，表明出水硝氮减少，反应器内发生反硝化反应[15]．如图 5 所示，S1 阶段，随着 AOB 增殖，AOB 与 ANAMMOX 菌耦合性能逐渐提高，R1 和 R2 的特征值也迅速提高，在第 10 d 时 R1 和 R2 的特征值分别达到 4.51 和 6.37．在 S2 阶段初期，曝气速率提高，AOB 活性提高的同时，NOB 迅速增殖，出水硝氮含量增加，又由于厌氧氨氧化活性受到抑制，总氮去除率降低，因此特征值出现较大幅度的下降．随着反应器运行，硝化菌增殖解除了氧毒，ANAMMOX 菌活性逐渐恢复，特征值重新上升，在第 40 d 时 R1 和 R2 的特征值分别达到了 3.10 和 4.77．综上可知，S1 ~ S2 阶段，总氮去除率整体是上升的，但由于曝气速率增大，出水硝氮含量增长较快，特征值反而略有下降．

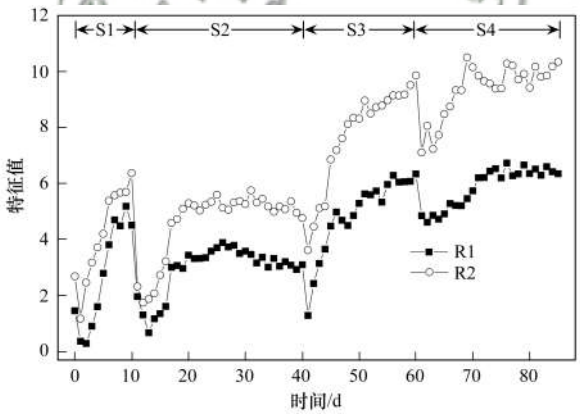

图 5　R1 和 R2 反应器特征值变化

Fig. 5　Characteristic ratio of the two reactors

在 S3 阶段初期，由于添加了有机物对系统内自养菌产生了抑制，总氮去除率下降，但反硝化菌迅速生长，去除部分硝氮，使得特征值只出现小幅下降，且随着系统运行，自养菌活性恢复，特征值逐渐回升，在第 60 d 时 R1 和 R2 的特征值分别达到了 6.52 和 8.91．在 S4 阶段初期，缩短了反应时间，导致处理不彻底，总氮去除率下降，特征值随之下降，但随着功能菌活性和处理效率的提高，出水水质重新满足标准，特征值随之上升，在 S4 阶段末期，R1 和 R2 的特征值分别达到 6.46 和 10.34，这表明在两反应器均已成功启动 SNAD 工艺的情况下，R1 中 NOB 活性较高，影响了亚硝化的稳定性，特征值低于理论值，R2 中 NOB 抑制效果较好，且实现了 CANON 和反硝化的良好耦合，使得特征值高于理

论值.

2.2 典型周期的参数变化

图 6 和 7 分别反映了 R1 和 R2 启动成功后(S4 阶段末)一个典型周期的 pH 及 DO 变化. R1 反应器在第一个曝气阶段(0 ~ 30 min)溶解氧浓度较低,在 0.3 mg·L^{-1}以下,而从第二个曝气阶段开始溶解氧含量明显提高,最后两个曝气阶段(240 ~ 270 min 和 300 ~ 330 min)中溶解氧含量超过了 0.5 mg·L^{-1},分析原因主要有以下两点:①周期初期除碳反应和硝化反应都需要消耗氧气,但大部分有机碳源在初期快速消耗,后续曝气阶段中基本只有硝化反应利用氧气,氧气利用率降低,反应器中溶解氧含量上升;②前期氨氮浓度高,基质充足,AOB 活性较好,但随着反应进行基质浓度降低,AOB 由于缺少底物活性下降,耗氧能力下降,系统中溶解氧积累,溶解氧浓度升高.

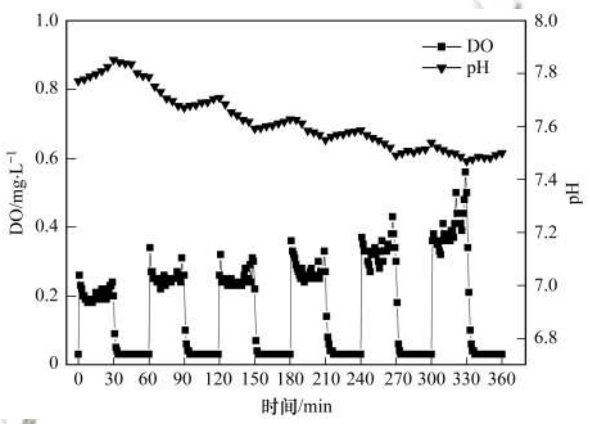

图 6 R1 典型周期的 pH 及 DO 变化

Fig. 6 Variations of pH and DO during a typical cycle of the R1

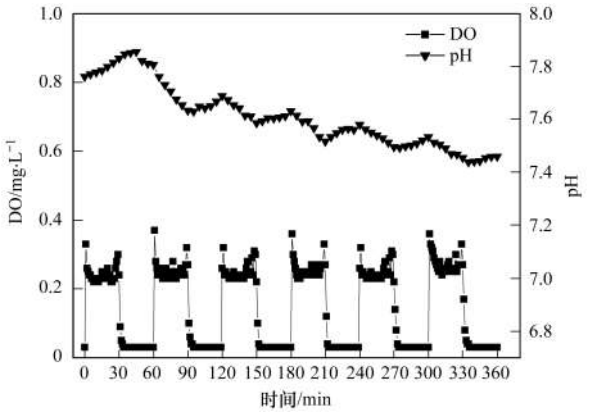

图 7 R2 典型周期的 pH 及 DO 变化

Fig. 7 Variations of pH and DO during a typical cycle of the R2

pH 值的变化也印证了上述分析. 由图 6 可知,R1 在首个曝气阶段(0 ~ 30 min)pH 值升高,分析其原因在于 SBR 系统开始曝气时先进行除碳反应,异养微生物对有机底物分解代谢和合成代谢形成的 CO_2 被吹脱,pH 值不断上升[16]. 在随后的曝气阶段 pH 值均出现下降,停曝阶段则触底上升,由下降转为上升的拐点即为"氨谷点"[17],分析其原因在于此时除碳反应基本结束,曝气过程中以产 H^+、消耗碱度的亚硝化过程为主,停曝过程中以消耗 H^+、产生碱度的厌氧氨氧化和反硝化过程为主. R1 反应器中,周期第 2 ~ 6 个曝气阶段的 pH 下降量分别为 0.116、0.116、0.095、0.078 和 0.070,pH 降幅的大小反映了系统中 AOB 活性的变化[8],因此该结果表明 AOB 活性在周期运行中逐渐下降,验证了前文的分析.

与 R1 相比,R2 的溶解氧变化趋势更加规律,各曝气阶段溶解氧含量比较相近,且稳定维持在 0.4 mg·L^{-1}以下,分析其原因在于 R2 反应器采用了三级阶梯间歇曝气,在前期提供 40 mL·min^{-1}的高曝气速率,既能满足除碳反应所需,也能充分发挥亚硝化活性,在中期调整曝气速率为 30 mL·min^{-1},仅供亚硝化过程所需,在后期提供 20 mL·min^{-1}的低曝气速率,满足了由于底物限制而活性降低的 AOB 菌群的低需氧量,从而控制反应器整个周期的溶解氧含量在一定阈值内,防止 NOB 利用高溶解氧条件迅速增殖.

R2 反应器中,周期第 2 ~ 6 个曝气阶段中的 pH 下降量分别为 0.173、0.102、0.115、0.084 和 0.079,pH 降幅同样逐渐减小,但各阶段 pH 下降量普遍高于 R1,这表明 R2 反应器中亚硝化活性更高,另外,R2 在停曝阶段的 pH 上升量也基本高于 R1,可能是由于亚硝化产物是厌氧氨氧化过程的基质,而 R2 反应器充分发挥了亚硝化活性、产生 NO_2^--N,使厌氧氨氧化速率不受底物限制,厌氧氨氧化活性随之提高. 因此与间歇恒定曝气相比,间歇梯度曝气使供氧量更贴近 SNAD 系统的需氧量,更加充分地发挥了亚硝化和厌氧氨氧化活性.

2.3 不同阶段 EPS 及颗粒粒径变化

胞外聚合物(EPS)主要由蛋白(PN)和多糖(PS)组成,是微生物在其生长过程中分泌的黏性物质,存在于微生物细胞外和生物聚集体内,在促使细胞"凝聚"和"粘合"方面发挥着重要功能[18,19]. 其中,PN 的电负性和疏水性可以促进颗粒的形成和稳定性[20,21];PS 交联结构所产生的凝胶性能可以促进细胞聚集[18,22]. 有研究表明,PN/PS 可以反映颗粒污泥的稳定性,PN/PS 越高,意味着颗粒污泥沉降性能和稳定性能越好[23]. 对厌氧氨氧化系统而言,影响聚集能力的 EPS 是十分重要的参数,其原因在于:①厌氧氨氧化菌生长缓慢是厌氧氨氧化工艺应用的关键限制因素. 而研究表明,ANAMMOX 菌的活性明显依赖于细菌密度,细菌密度越高,生长速度

越快[24,25]；② 固相分离是活性污泥系统的关键问题，特别对于生长缓慢的 ANAMMOX 菌，有效持留反应器内原有微生物是十分重要的，这要求污泥具有良好的聚集性和沉降性；③有研究表明，细菌密度越高，对环境的耐受能力也会增强，这有利于克服厌氧氨氧化工艺应用的另一个限制因素——对环境变化敏感[20]. 本研究对 SNAD 颗粒启动期间的 EPS 及颗粒粒径的变化规律进行了研究.

如图 8 和 9 所示分别为 R1 和 R2 反应器 PN、PS 及 PN/PS 的变化趋势. 在 S1 和 S2 阶段，随 R1 和 R2 反应器运行，微生物活性逐渐提高，PN 及 PS 含量随之逐渐增长，但 PN/PS 值整体呈现下降趋势，分析认为是由于初始接种污泥为厌氧氨氧化污泥，决定其聚集能力的关键成分为 PN[20,26,27]，在 S1 ~ S2 阶段通过曝气在系统中富集 AOB，而决定 AOB 菌群聚集能力的关键成分是 PS[28]，其中 PS 含量通常高于 PN 含量[29,30]，因此 PN/PS 值随着硝化速率增加而降低，这与 Sheng 等[19]的研究结果一致.

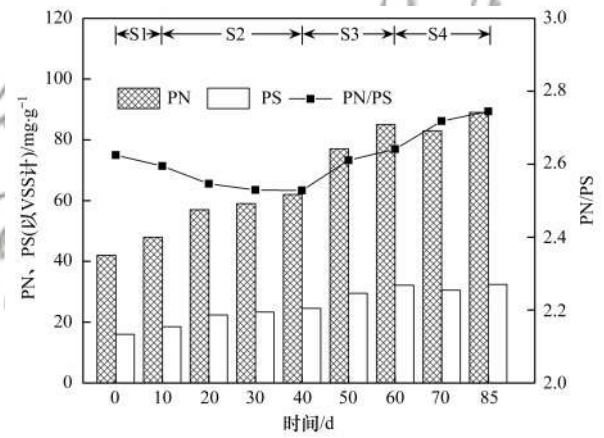

图 8　R1 反应器中 EPS 含量变化

Fig. 8　Variations of the EPS contents in the R1

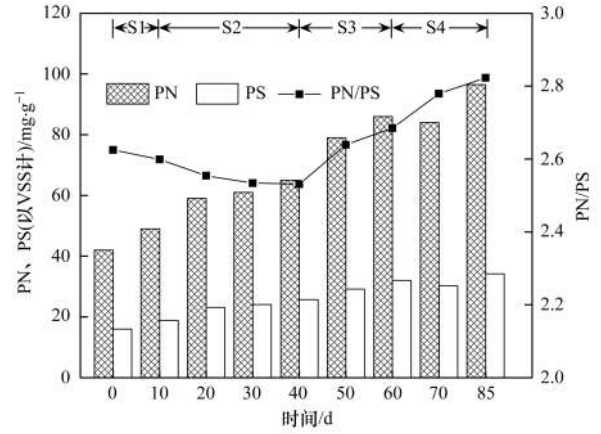

图 9　R2 反应器中 EPS 含量变化

Fig. 9　Variations of the EPS contents in the R2

在 S3 阶段 R1 和 R2 反应器中 PN 和 PS 含量增长较快，PN/PS 值也有较大幅度增长，可能是由于有机物可以促进 EPS 分泌[31]，且反硝化菌的 EPS 可以提高厌氧氨氧化菌活性，促进厌氧氨氧化菌分泌更多的 PN[32]. 在 S4 阶段前期(60 ~ 70 d)，PN 和 PS 的含量略有下降，分析原因是该阶段缩短了反应时间，每天运行的周期数增多，对污泥淘洗的次数随之增加，因此在此期间，污泥浓度略有下降，相应地 EPS 含量也有所降低. 在 S4 阶段后期(70 ~ 85 d)，由于前期沉淀性能不好的污泥基本已排出系统，EPS 含量不再下降，且由于该阶段水力停留时间缩短，污泥的基质负荷提高，底物更加充足，各主要功能菌活性进一步增加，EPS 含量也有较大提高，这与 Chen 等[33]的研究结果一致，其发现随着基质容积负荷增加，EPS 产生速率得到提高. 在 SNAD 工艺稳定运行后，R1 和 R2 的 EPS 含量(以 VSS 计)分别达到 121.45 $mg \cdot g^{-1}$ 和 130.67 $mg \cdot g^{-1}$，PN/PS 值则分别达到 2.745 和 2.823. 通过间歇梯度曝气启动 SNAD 工艺，EPS 含量和 PN/PS 相对处于较高水平，厌氧氨氧化菌活性更高，颗粒稳定性和沉淀性能更强.

如图 10 所示为 R1 和 R2 启动过程中的颗粒粒径变化. R1 和 R2 起始接种的厌氧氨氧化污泥粒径分别为 213.7 μm 和 210.2 μm，基本处于相同水平. 在 S1 阶段两反应器的颗粒粒径均有所下降，分析原因在于 S1 阶段提供了曝气，污泥颗粒经过曝气吹脱粒径下降. S2 阶段前期(10 ~ 20 d)由于曝气量的提高，颗粒粒径继续下降，且下降速度更快. 但 S2 阶段后期(20 ~ 40 d)两者的颗粒粒径开始上升，可能是由于经过前期吹脱污泥粒径变小，但是颗粒污泥更加密实，有利于减少较高 DO 对 ANAMMOX 菌的冲击[34]，ANAMMOX 菌逐渐恢复活性，另外由于吹脱下来的絮状污泥的存在，提高了系统内菌种对 DO 的利用率[8]，进一步促进了 AOB 的增殖，系统内生物量增加，EPS 分泌量也随功能菌活性提升而增加，因此污泥颗粒粒径开始上升. 在第 40 d 时 R1

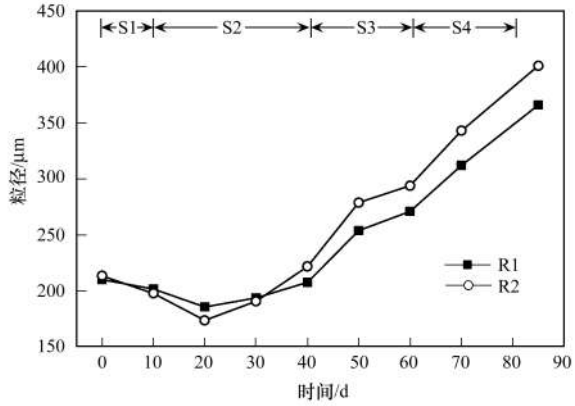

图 10　R1 和 R2 反应器中污泥平均颗粒粒径

Fig. 10　Mean particle size of the sludge of the two reactors

和 R2 的颗粒粒径分别达到 208.4 μm 和 221.7 μm，这表明间歇梯度曝气运行更有利于功能菌发挥活性，促进粒径增长. 在 S3 阶段前期，污泥粒径有较大幅度的提升，可能是由于进水中添加了有机物，有研究表明[20]，适量有机物可以为细菌提供生长所需的营养物质，促进细胞分泌胞外聚合物，加快污泥颗粒化. 在 S4 阶段，颗粒粒径同样显著增长，可能是由于缩短了水力停留时间，系统淘洗次数增加，排除了更多沉降性能差的絮状污泥和小颗粒，因此污泥的平均粒径增加. 启动成功后 R1 和 R2 的颗粒粒径分别达到 365.8 μm 和 402.1 μm，通过间歇梯度曝气启动 SNAD 工艺时粒径增长速率更快，颗粒粒径更大.

3 结论

(1)同样的运行天数下，R2 在各个阶段恢复稳定所需的时间更短，表明间歇梯度曝气下 ANAMMOX 菌抵抗 DO 冲击和碳负荷冲击的能力更强，SNAD 启动速度更快.

(2)启动过程中 R2 的特征值 $\Delta\rho(TN)/\Delta\rho(NO_3^-\text{-}N)$ 普遍高于 R1，且成功启动后 R1 和 R2 的特征值分别达到 6.46 和 10.34，表明 R1 中 NOB 活性较高，使特征值低于理论值，R2 中 NOB 抑制效果较好，且实现了 CANON 和反硝化的良好耦合，使特征值高于理论值.

(3)R2 的周期 DO 波动稳定，而 R1 的周期 DO 整体逐渐提高，周期末达到 0.5 $mg\cdot L^{-1}$ 以上，表明间歇梯度曝气有利于控制稳定的低 DO 环境，抑制 NOB.

(4)SNAD 成功启动后 R1 和 R2 反应器内 PN/PS 值分别达到 2.745 和 2.823，颗粒粒径分别达到 365.8 μm 和 402.1 μm，表明间歇梯度曝气下颗粒的稳定性和沉降性更强，粒径增长更快.

参考文献：

[1] Chen H H, Liu S T, Yang F L, *et al*. The development of simultaneous partial nitrification, ANAMMOX and denitrification (SNAD) process in a single reactor for nitrogen removal[J]. Bioresource Technology, 2009, **100**(4): 1548-1554.

[2] Peng D C, Bernet N, Delgenes J P, *et al*. Effects of oxygen supply methods on the performance of a sequencing batch reactor for high ammonium nitrification [J]. Water Environment Research, 2000, **72**(2): 195-200.

[3] 李冬, 陶晓晓, 李占, 等. 常温 SBR 亚硝化快速启动及优化试验研究[J]. 环境科学, 2011, **32**(6): 1653-1659.
Li D, Tao X X, Li Z, *et al*. Research on the rapid start-up and optimization of parameters for nitrosation at room temperature [J]. Environmental Science, 2011, **32**(6): 1653-1659.

[4] Li X M, Xiao Y, Liao D X, *et al*. Granulation of simultaneous partial nitrification and anammox biomass in one single SBR system[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2011, **163**(8): 1053-1065.

[5] Hanaki K, Wantawin C, Ohgaki S. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended-growth reactor [J]. Water Research, 1990, **24**(3): 297-302.

[6] Blum J M, Jensen M M, Smets B F. Nitrous oxide production in intermittently aerated Partial Nitritation-Anammox reactor: oxic N_2O production dominates and relates with ammonia removal rate [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **335**: 458-466.

[7] Qiu S K, Hu Y S, Liu R, *et al*. Start up of partial nitritation-anammox process using intermittently aerated sequencing batch reactor: Performance and microbial community dynamics [J]. Science of the Total Environment, 2019, **647**: 1188-1198.

[8] 李冬, 高雪健, 张杰, 等. 不同曝气密度对 CANON 工艺启动的影响[J]. 环境科学, 2019, **40**(2): 829-836.
Li D, Gao X J, Zhang J, *et al*. Effect of aeration density on start-up of CANON process[J]. Environmental Science, 2019, **40**(2): 829-836.

[9] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[10] Wang D, Wang G W, Yang F L, *et al*. Treatment of municipal sewage with low carbon-to-nitrogen ratio via simultaneous partial nitrification, anaerobic ammonia oxidation, and denitrification (SNAD) in a non-woven rotating biological contactor [J]. Chemosphere, 2018, **208**: 854-861.

[11] Jenni S, Vlaeminck S E, Morgenroth E, *et al*. Successful application of nitritation/anammox to wastewater with elevated organic carbon to ammonia ratios[J]. Water Research, 2014, **49**: 316-326.

[12] Wang G, Xu X C, Gong Z, *et al*. Study of simultaneous partial nitrification, ANAMMOX and denitrification (SNAD) process in an intermittent aeration membrane bioreactor [J]. Process Biochemistry, 2016, **51**(5): 632-641.

[13] Ahn Y H. Sustainable nitrogen elimination biotechnologies: a review[J]. Process Biochemistry, 2006, **41**(8): 1709-1721.

[14] 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]. Systematic and Applied Microbiology, 2001, **24**(4): 588-596.

[15] 胡石, 甘一萍, 张树军, 等. 一体化全程自养脱氮(CANON)工艺的效能及污泥特性[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(1): 111-117.
Hu S, Gan Y P, Zhang S J, *et al*. Performance and sludge characteristics of the CANON process[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(1): 111-117.

[16] 张敏, 姜滢, 温婧玉, 等. 环境温度下 SBR 实现稳定部分亚硝化研究[J]. 中国环境科学, 2018, **38**(12): 4509-4515.
Zhang M, Jiang Y, Wen J Y, *et al*. Achieving stable partial nitrification in SBR at ambient temperature [J]. China Environmental Science, 2018, **38**(12): 4509-4515.

[17] 孙洪伟, 尤永军, 赵华南, 等. 游离氨对硝化菌活性的抑制及可逆性影响[J]. 中国环境科学, 2015, **35**(1): 95-100.
Sun H W, You Y J, Zhao H L, *et al*. Inhibitory effect of free ammonia on the activity of nitrifying bacteria and recoverability [J]. China Environmental Science, 2015, **35**(1): 95-100.

[18] Flemming H C, Wingender J. The biofilm matrix[J]. Nature Reviews Microbiology, 2010, **8**(9): 623-633.

[19] Sheng G P, Yu H Q, Li X Y. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: a review[J]. Biotechnology Advances, 2010, **28**(6):

882-894.

[20] Hou X L, Liu S T, Zhang Z T. Role of extracellular polymeric substance in determining the high aggregation ability of anammox sludge[J]. Water Research, 2015, **75**(15): 51-62.

[21] Laspidou C S, Rittmann B E. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass[J]. Water Research, 2002, **36**(11): 2711-2720.

[22] Tay J H, Liu Q S, Liu Y. The role of cellular polysaccharides in the formation and stability of aerobic granules[J]. Letters in Applied Microbiology, 2001, **33**(3): 222-226.

[23] Sanin 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.

[24] Lu H F, Zheng P, Ji Q X, *et al*. The structure, density and settlability of anammox granular sludge in high-rate reactors[J]. Bioresource Technology, 2012, **123**: 312-317.

[25] Ni S Q, Lee P H, Fessehaie A, *et al*. Enrichment and biofilm formation of anammox bacteria in a non-woven membrane reactor [J]. Bioresource Technology, 2010, **101**(6): 1792-1799.

[26] Tang C J, Zheng P, Wang C H, *et al*. Performance of high-loaded ANAMMOX UASB reactors containing granular sludge [J]. Water Research, 2011, **45**(1): 135-144.

[27] Jiang T, Zhang H, Qiang H, *et al*. Start-up of the anammox process and membrane fouling analysis in a novel rotating membrane bioreactor[J]. Desalination, 2013, **311**: 46-53.

[28] Jemaat Z, Suárez-Ojeda M E, Pérez J, *et al*. Partial nitritation and *o*-cresol removal with aerobic granular biomass in a continuous airlift reactor[J]. Water Research, 2014, **48**: 354-362.

[29] Shen L W, Yao Y, Meng F G. Reactor performance and microbial ecology of a nitritation membrane bioreactor [J]. Journal of Membrane Science, 2014, **462**: 139-146.

[30] Zhang Z J, Chen S H, Wang S M, *et al*. Characterization of extracellular polymeric substances from biofilm in the process of starting-up a partial nitrification process under salt stress[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2011, **89**(5): 1563-1571.

[31] Miao L, Zhang Q, Wang S Y, *et al*. Characterization of EPS compositions and microbial community in an Anammox SBBR system treating landfill leachate[J]. Bioresource Technology, 2018, **249**: 108-116.

[32] 李惠娟, 彭党聪, 陈国燕, 等. ANAMMOX 的快速启动及 EPS 在 ANAMMOX 颗粒污泥中的空间分布[J]. 环境科学, 2017, **38**(7): 2931-2940.
Li H J, Peng D C, Chen G Y, *et al*. Fast start-up of ANAMMOX and the spatial distribution of EPS in ANAMMOX granules[J]. Environmental Science, 2017, **38**(7): 2931-2940.

[33] Chen T T, Zheng P, Li D S. Growth and metabolism characteristics of anaerobic ammonium-oxidizing bacteria aggregates[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, **97**(12): 5575-5583.

[34] 李冬, 崔少明, 梁瑜海, 等. 溶解氧对序批式全程自养脱氮工艺运行的影响[J]. 中国环境科学, 2014, **34**(5): 1131-1138.
Li D, Cui S M, Liang Y H, *et al*. The effect of dissolved oxygen on running CANON process in sequencing batch reactor[J]. China Environmental Science, 2014, **34**(5): 1131-1138.

HUANJING KEXUE Vol. 40 No. 12
Environmental Science (monthly) Dec. 15, 2019

CONTENTS