

提高 SBR 好氧颗粒污泥脱氮除磷性能的策略调控

李 冬^{1*},李 悅¹,杨敬畏³,李雨朦¹,张 杰^{1,2} (1.北京工业大学,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,城市水资源与水环境国家重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150090; 3.北京市市政工程设计研究总院有限公司,北京 100086)

摘要: 室温下接种成熟好氧颗粒污泥于 SBR 反应器中,以实际生活污水为进水基质,采用梯度进水联合优化 A/O/A 时间配比策略以期提高污泥的脱氮除磷效果。结果表明,缺氧时间由 0.5h 延长至 1.5h 时,能同时保证脱氮除磷高效进行。此时 A/O/A 时间比为 1:1.6:1,平均 TN 去除率提高至 81.27%,平均 TP 去除率保持 90%以上,平均 COD 去除率保持在 85%以上。同时,同步硝化反硝化(SND)率降低至 25.24%,缺氧吸磷比例由 0.43%上升至 2.81%,进而说明此 A/O/A 时间比下反硝化糖菌(DGAOs)的反硝化作用对脱氮的贡献增加。缺氧时间延长至 2h,A/O/A 时间比为 3:5:4 时,过度缺氧导致微生物内源呼吸和丝状菌繁殖,平均 TN、TP 去除率降低至 51.48%、72.46%。缺氧时间为 1.5h 时,MLSS 为 3501mg/L 较低,但 MLVSS/MLSS(f)升高至 0.95,说明淘洗掉了非功能菌,使脱氮除磷功能菌大量生长。随缺氧时间延长至 1.5h,即 A/O/A 时间比为 1:1.6:1,PN/PS 增加至 6.89,故颗粒稳定性不断增强,在 1h 以内缺氧时间延长对 LB-EPS 影响更大且对 EPS 含量影响不大,超过 1h 则对 TB-EPS 影响更大且 EPS 增加至 126.16mg/g,继续延长缺氧时间至 2h 时,由于微生物内源呼吸大量死亡释放出 PN、PS,故 EPS 含量增加至 479.92mg/g。

关键词: SBR; AGS; A/O/A 时间比; LB-EPS; TB-EPS; 脱氮除磷路径

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2022)10-4581-07

Strategy regulation to improve the nitrogen and phosphorus removal performance of SBR aerobic granular sludge. LI Dong^{1*}, LI Yue¹, YANG Jing-wei³, LI Yu-meng¹, 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; 3.Beijing Municipal Engineering Design and Research Institute Co. Ltd., Beijing 100086, China). *China Environmental Science*, 2022,42(10): 4581~4587

Abstract: Mature aerobic granular sludge was inoculated into the SBR reactor at room temperature, and the actual domestic sewage was used as the influent matrix, and the A/O/A time ratio strategy was combined with gradient feeding to improve the denitrification and phosphorus removal effect of the sludge. When the anoxic time was extended from 0.5h to 1.5h, the efficient denitrification and phosphorus removal can be ensured at the same time. At this time, the A/O/A time ratio was 1:1.6:1 which made the average TN increase to 81.27%, the average TP removal rate to above 90%, and the average COD removal rate to above 85%. Meanwhile, the simultaneous nitrification and denitrification (SND) rate decreased to 25.24%, and the ratio of anoxic and phosphorus uptake increased from 0.43% to 2.81%, which further indicated that the denitrification contribution of denitrifying sugar bacteria (DGAOs) to denitrification increased at this A/O/A time ratio. When the anoxic time was extended to 2h and the A/O/A time ratio was 3:5:4, excessive hypoxia led to the endogenous respiration of microorganisms and the reproduction of filamentous bacteria. The average removal rates of TN and TP decreased to 51.48% and 72.46%, respectively. When the anoxic time was 1.5h, the MLSS was 3501mg/L which was lower but the MLVSS/MLSS(f) increased to 0.95, indicating that the non-functional bacteria were washed away. The bacteria with nitrogen and phosphorus removal functions can grow in large quantities. With an extension of the anoxic time to 1.5h (or the A/O/A time ratio is 1:1.6:1), the PN/PS increases to 6.89, so the stability of the particles was continuously enhanced. The extension of the hypoxia time to within 1h had a greater impact on LB-EPS and EPS but little effect on TB-EPS. The hypoxia time more than 1h had a greater effect on TB-EPS and can make EPS increase to 126.16mg/g. When the hypoxia time was extended to 2h, the EPS content increased to 479.92mg/g due to the massive death of microbes that intake PN and PS released from endogenous respiration of microorganisms.

Key words: SBR; AGS; anoxic time; LB-EPS; TB-EPS; nitrogen and phosphorus removal path

好氧颗粒污泥工艺处理实际生活污水时,通常会出现反硝化碳源不足出水硝酸盐氮(NO_3^- -N)较高的问题^[1],往往需要额外添加外碳源因此增加运行费用^[2],而且 NO_3^- -N 存在会抑制厌氧释磷进而影响

收稿日期: 2022-01-25

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

* 责任作者, 教授, lidong2006@bjut.edu.cn

除磷效果^[1].李冬等^[3]提出了一种在慢速进水的前段施加短时间快速进水的梯度进水方式,根据反应器体积以及前后2种速度的进水体积相同,设置为进水前3min快速进水,后30min慢速进水.这种进水方式形成了非平衡生长环境,微生物在这种环境下更倾向于将碳源吸收并储存在体内以适应变化的环境,从而提高了好氧颗粒污泥的内碳源储存能力,并促进了聚磷菌(PAOs)和聚糖菌(GAOs)等内碳源储存细菌的生长富集,在无需额外添加碳源的情况下提高了内源反硝化效率,并实现了较高效的同步脱氮除磷.但先前研究使用的是人工配水,碳源成分单一且水质稳定.当使用生活污水时,碳源成分复杂且水质不稳定,PAOs可以比GAOs更有效地竞争丙酸,并且能更迅速地在吸收丙酸和乙酸之间切换,因此更适应生活污水碳源成分的复杂多变^[4-5],故水质条件多变且复杂时会影响GAOs的生长富集.然而GAOs能在缺氧条件下利用厌氧段储存的内碳源进行内源反硝化,并实现较高的反硝化脱氮效率^[6],因此当梯度进水下的好氧颗粒污泥工艺处理实际生活污水时,需要优化运行参数创造适宜的缺氧条件以强化GAOs的反硝化脱氮功能.缺氧时间较短可能反硝化进行不完全,延长缺氧时间可提高脱氮效果,但过度缺氧不仅不能强化脱氮,反而导致微生物内源呼吸并二次释磷^[7-8].另外,适当延长缺氧时间能使可溶性微生物副产物(SMP)成为反硝化碳源强化脱氮^[9].

需要注意的是,改变缺氧时间的同时,在总水力停留时间不变的情况下,好氧时间和厌氧时间也随之改变.厌氧时间的长短关系到释磷效果、有机物的降解程度及PHAs存储.聚磷菌释放磷的效果及其降解有机物程度,从而影响系统的除磷情况,而其在厌氧段磷的释放量与厌氧时间有关,在一定范围内,厌氧时间越长,释磷量越大.但并非厌氧时间越长,除磷效果越好.根据不同的磷释放过程,厌氧释磷可分为两部分:有效释磷和无效释磷.厌氧时间越长,无效释磷量可能性越大,但对污泥吸磷能力起抑制作用.SNEDPR过程的厌氧时间确定是以充分的有效释磷及相应COD降解为控制标准.另外,好氧时间的长短则关系到硝化过程是否能充分进行,从而影响同步硝化内源反硝化过程.因此,缺氧时间的改变会影响厌氧/好氧/缺氧时间配比,从而对系统产生不同

的影响.但前人相关研究大多集中于处理人工配水、活性污泥系统、膜生物反应器等^[10-11],对于梯度进水下的好氧颗粒污泥系统处理生活污水未见报道.本研究探究通过改变缺氧反应时间形成的A/O/A时间比,对梯度进水下好氧颗粒污泥系统处理生活污水时的反硝化脱氮效果和系统性能等的影响.

1 材料与方法

1.1 实验装置与运行参数

采用有机玻璃制成的SBR反应器,采用梯度进水方式,进水前3min以较高速度进水,后30min以较低速度进水,前后2种速度的进水体积相同.有效容积为6L,换水比为2/3,高50cm,直径14cm,共运行4个阶段.各阶段水温依次为:阶段I为23℃,阶段II为23℃,阶段III为18℃,阶段IV为18℃.每个阶段采用同一组SBR反应器,每天运行4个周期,厌氧-好氧-缺氧交替运行,每周期360min.具体参数见表1.

表1 反应器运行工况

Table 1 Operational conditions of the reactor

运行阶段	运行天数(d)	进水(min)	厌氧(min)	好氧(min)	缺氧(min)	沉淀(min)	出水(min)
阶段I	1~32	33	135	189	30	1	5
阶段II	33~64	33	120	174	60	1	5
阶段III	65~92	33	105	157	90	3	5
阶段IV	93~112	33	90	142	120	3	5

1.2 接种污泥与实验用水

接种污泥是实验室梯度进水厌氧-好氧运行方式下培养成熟的好氧颗粒污泥,污泥浓度为5575mg/L,实验用水是北京工业大学某家属区生活污水,COD、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、TP浓度分别为200~300,40~55,0~2,0~1,5~8mg/L.

1.3 分析及计算方法

COD和TP测定采用SB-3B型COD多参数快速测定仪,NH₄⁺-N测定采用纳氏试剂光度法,NO₂⁻-N测定采用N-(1-萘基)-乙二胺光度法,NO₃⁻-N测定采用紫外分光光度法^[12].MLSS按照称重法测定.颗粒粒径采用Mastersize2000型激光粒度仪测定(Mastersizer2000, UK).

1.4 EPS提取方法

胞外聚合物(EPS)按照改良的热提取方法提取^[13],首先在室温下取30mL颗粒污泥于50mL取样

管在 4000g 的作用力下离心 10min, 脱水后, 颗粒污泥混合物用缓冲液定容至 30mL。悬浮液在 4000g 作用力下再次离心 15min, 去除上清液。随后, 用上述缓冲溶液重新定容至 30mL。将颗粒污泥悬浮液在水浴中加热至 60℃, 30min, 每隔 10min 摆动 1 次, 再将颗粒污泥混合物在 20000g 和 4℃ 下离心 20min。进行 3 次样品平行测试。EPS 中蛋白质(PN)采用 Lowry 法测定, 多糖(PS)采用葱酮硫酸法测定^[14-15]。

1.5 同步硝化反硝化(SND)率和 COD_{in}

SND 率(%)为好氧阶段的氮损失^[16], 通过将 NO_x-N 反硝化量除以 NH₄⁺-N 去除量来计算, 见公式(1), 计算忽略了 N 同化对 NH₄⁺-N 或 NO_x-N 去除的贡献。厌氧段有机碳源的消耗量主要包括两部分:一部分是异养菌外源反硝化去除的 COD, 另一部分是 PAOs 和 GAOs 储存为内碳源的 COD(COD_u), 见公式(2)。COD_{in} 指厌氧段内碳源储存量占总消耗 COD 的比例^[17], 见公式(3)。

$$\text{SND} = \left(1 - \frac{\text{NH}_{4,\text{e}}^+ + \text{NO}_{2,\text{e}}^- + \text{NO}_{3,\text{e}}^-}{\text{NH}_{4,\text{i}}^+ - \text{NH}_{4,\text{e}}^+} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{COD}_u = \Delta \text{COD} - 1.71 \Delta \text{NO}_2^- - 2.86 \Delta \text{NO}_3^- \quad (2)$$

$$\text{COD}_{\text{in}} = \frac{\text{COD}_u}{\Delta \text{COD}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: NH_{4,i}⁺ 是厌氧末 NH₄⁺-N 浓度, mg/L; NH_{4,e}⁺ 是好氧末 NH₄⁺-N 浓度, mg/L; NO_{2,e}⁻ 和 NO_{3,e}⁻ 是好氧末 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 浓度, mg/L; ΔCOD、ΔNO₂⁻ 和 ΔNO₃⁻ 为厌氧段浓度变化量, mg/L; COD_u 为内碳源储存量, mg/L, 1.71 和 2.86 分别为单位质量浓度的 NO₂⁻-N 和 NO₃⁻-N 反硝化消耗的 COD, mg/mg。

2 结果与讨论

2.1 不同 A/O/A 时间配比下脱氮除磷性能变化

2.1.1 COD 和 TP 去除性能变化 如图 1a 所示, 阶段 I ~ III 出水 COD 平均去除率均在 85% 以上, COD 去除效果良好。大部分 COD 都在厌氧段被转化为内碳源储存起来, 平均内碳源储存量(COD_u) 分别为 206.59, 204.35, 207.77mg/L, 内碳源储存性能良好。阶段 I 由于好氧颗粒污泥未适应人工配水转为生活污水环境, 在 1~15d COD 去除效果较差, 平均去除率为 79%, 内碳源储存量也有所下降, 但运行 15d 左右逐渐适应并趋于稳定, 去除率达到 90% 左右。阶段 IV 由于过度缺氧致使部分微生物内源呼吸

发生污泥解体, 丝状菌繁殖, COD_u 降低至 178.97mg/L, 但出水 COD 并不高, 是因为 COD 在好氧段被丝状菌利用。上述实验结果表明, 在 1.5h 内随着缺氧时间延长, 即所形成的厌氧/好氧/缺氧(A/O/A)时间比由约 4.5:6:1 变为约 2:3:1 时, 对系统的 COD 去除性能及内碳源储存性能影响较小, 继续延长至 2h 时, 此 A/O/A 时间比(约为 3:5:4)下, COD 去除性能和内碳源储存性能恶化。

如图 1b 所示, 随缺氧时间延长, 除磷效果和平均厌氧释磷量(PRA)都逐渐降低, TP 平均去除率由 98.39% 降低至 72.46%, PRA 由 29.27mg/L 降低至 16.67mg/L。其中阶段 I ~ III 除磷效果无显著变化, 阶段 IV 效果恶化, 其出水 TP 浓度高于好氧末, 说明缺氧段存在二次释磷。阶段 I 除磷效果最好且 PRA 最高, 阶段 II 相对于上阶段略有下降。阶段 III 变化较小, 但其 PRA 低于阶段 II, 说明缺氧时间超过 1.5h, 会对厌氧段 PRA 产生较明显的减弱效果, 可能是因为在此 A/O/A 时间比(1:1.6:1)下厌氧时间较阶段 I 明显缩短所致^[18]。上述实验结果表明, 在 1.5h 内随缺氧时间延长, 所形成的 A/O/A 时间比由约 4.5:6:1 变为约 2:3:1 时, 系统 TP 去除率变化不明显但略有降低, 继续延长至 2h 即 A/O/A 时间比变为 3:5:4 时, 因为缺氧段二次释磷使除磷效果恶化。在 1h 内随缺氧时间延长, 系统厌氧段 PRA 变化不大但略有下降, 缺氧时间超过 1.5h 时, 对 PRA 有显著影响, PRA 开始明显下降。

2.1.2 不同 A/O/A 时间配比下氮素去除性能变化 如图 1c、d 所示, 阶段 I ~ III 出水氮素以 NO₃⁻-N 为主, 阶段 IV 硝化不完全因而以 NH₄⁺-N 为主。4 个阶段平均出水 NO₃⁻-N 浓度均低于 0.5mg/L, 说明所有阶段均无 NO₂⁻-N 积累。阶段 I ~ II 的 NH₄⁺-N 去除效果变化不大, 由 96.21% 降低至 93.14% 但均具有良好的去除性能。说明在 1.0h 内随缺氧时间延长, NH₄⁺-N 去除效果所受影响较小且去除效果良好, 缺氧时间继续延长至 1.5h 时开始出现明显变化, 降低至 91.80%, 是因为在此 A/O/A 时间比(1:1.6:1)下好氧时间明显缩短影响完全硝化过程所致, 但 NH₄⁺-N 去除效果仍良好。随着缺氧时间由 0.5h 延长至 1.5h, 出水平均 NO₃⁻-N 浓度和 TN 浓度由 6.97, 16.54mg/L 降低至 4.69, 8.64mg/L, 因而脱氮效果逐渐提高, 平均 TN 去除率为 71.56%、77.60%、81.27%, 是因为适当

延长的缺氧时间所形成的 A/O/A 时间比为反硝化细菌和反硝化 GAOs 创造了良好的生长和作用环

境^[11],而缺氧时间为 2h 时的 A/O/A 时间比下,由于过度缺氧微生物发生内源呼吸而死亡,脱氮效果恶化。

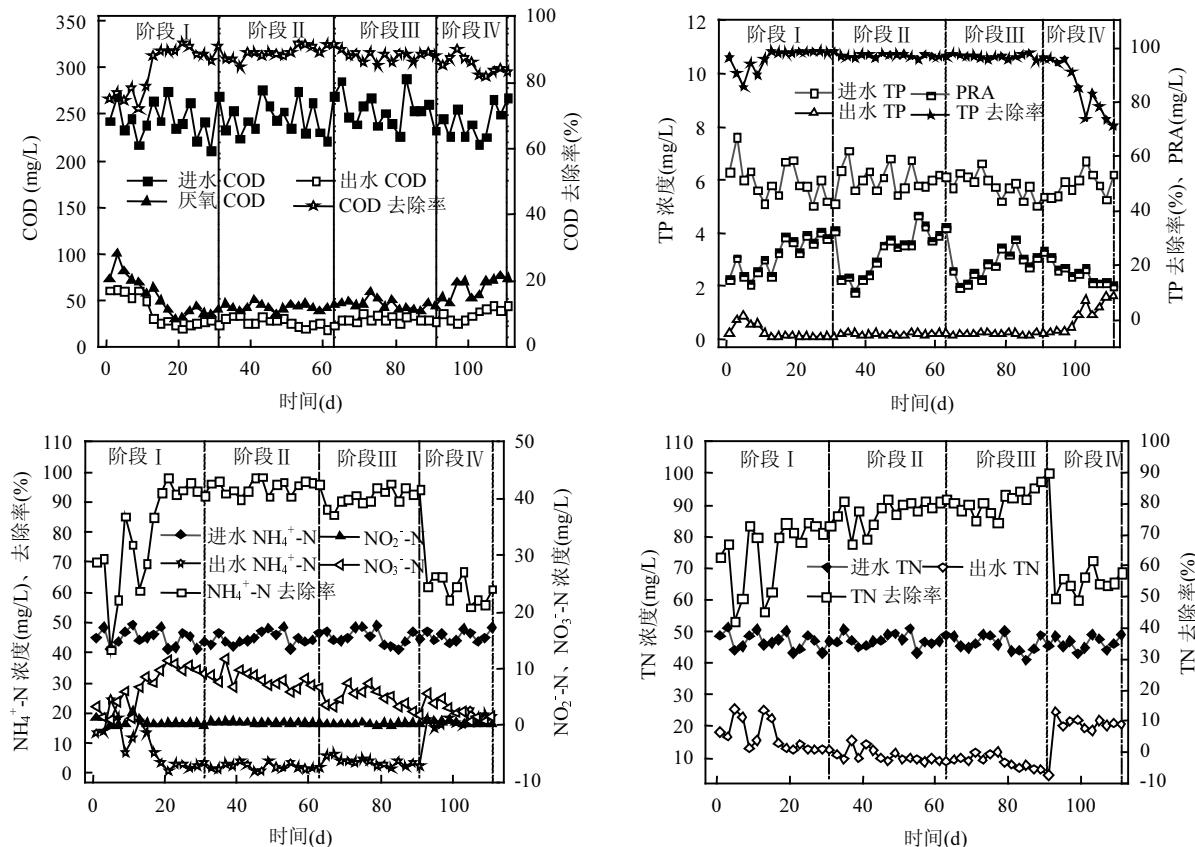


图 1 运行过程中 COD(a),TP(b),NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N(c),TN(d)浓度变化情况

Fig.1 Variation of COD(a), TP(b), NH₄⁺-N、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N(c), TN(d) concentration during the process

2.1.3 不同 A/O/A 时间配比下脱氮除磷机制 如表 2 所示,缺氧时间为 0.5h 时(A/O/A 时间比为(4.5:3:1),PRA 最高 TP 去除效果最好,但其 COD_{in} 为 97.80% 并非最高,说明其厌氧段外碳源更多地被 PAOs 储存并用于后续除磷过程,除磷以好氧吸磷为主,好氧和缺氧除磷的比例分别为 99.57%、0.43%;同时其脱氮效果较差,可能因为此时的 A/O/A 时间比下,厌氧时间较长充分利用外碳源释磷^[19],从而限制缺氧反硝化的可用碳源^[20],降低脱氮效果;其 SND 率为 36.84%,说明系统存在同步硝化反硝化^[21]对脱氮做出贡献。缺氧时间延长至 1.0 时,A/O/A 时间比变为 2:3:1,TP 去除率和 PRA 都降低但 COD_{in} 升高至 98.76%,因为此时间比下厌氧时间缩短,PAOs 储存的内碳源减少,同时缺氧时间延长有利于 GAOs 储存内碳源,从而有更多内碳源用于 GAOs 反硝化^[22],脱氮效果也逐渐提高,SND 率也提高至 39.56%,说明同步硝化反硝化和缺氧段反硝化同时对脱氮效果

的提高做出贡献,先前研究也得到了相似结果^[23],该阶段除磷仍以好氧吸磷为主,缺氧吸磷比例略有提高,好氧和缺氧吸磷的比例分别为 99.08%、0.92%。缺氧时间延长至 1.5h 时,PRA 继续降低但 COD_{in} 升高至 99.20%,说明此时间比(1:1.6:1)下厌氧时间减少对 PAOs 储存内碳源有更大影响,而延长的缺氧时间创造了利于 DGAOs 生长和进行反硝化作用的条件^[11],有更多外碳源被 DGAOs 储存用于缺氧反硝化除氮,因此脱氮效果进一步提高^[24];值得注意的是其缺氧吸磷比例明显上升至 2.81%,说明此 A/O/A 时间比下由于好氧时间过短影响了好氧吸磷,同时可能因为适量硝酸盐的存在刺激了 PAOs 的缺氧反硝化除磷作用^[22],这也有助于去除一部分 NO_x-N 提高脱氮效率,但其 SND 率降低至 25.24%,说明此阶段对提高脱氮效果做出贡献的,主要是 DGAOs 和 PAOs 在缺氧条件下进行的反硝化脱氮和反硝化除磷作用^[25];该阶段除磷仍以好氧吸磷为主,且 TP 去除效

果保持稳定,说明该阶段比前 2 个阶段更能平衡好脱氮和除磷的关系,保证二者都能高效进行。缺氧时间延长至 2h 时,由于过度缺氧微生物发生内源呼吸大量死亡且丝状菌繁殖,缺氧段发生了二次释磷,脱氮除磷效果恶化,平均 TN、TP 去除率降低至 51.48%、72.46%。因此,适当延长缺氧时间形成的 A/O/A 时间比,对梯度进水的好氧颗粒污泥系统处理生活污水时的脱氮除磷性能和污染物去处机制表现出显著影响,缺氧时间延长至 1.5h 即 A/O/A 时间比约为 1:1.6:1,能更好地平衡脱氮和除磷之间的关系,使二者都能高效进行。这一结论与前人研究结果相一致^[26]。4 个阶段的 SND 率都相对较低,说明改变 A/O/A 时间比无法彻底改善好氧颗粒污泥实际运行中 SND 受到限制的现状,其他研究也得到了相似结果^[22]。

表 2 运行过程中 COD_u、COD_{in}、SND、吸磷量变化情况

Table 2 Variation of COD_u, COD_{in}, SND rate and phosphorus absorption during the procession of operation

阶段	COD _u (mg/L)	COD _{in} (%)	SND 率 (%)	好氧吸磷 量(mg/L)	缺氧吸磷 量(mg/L)
I (1~32d)	206.59	97.80	36.84	23.80	0.11
II(33~64d)	204.35	98.76	39.56	24.65	0.20
III(65~92d)	207.77	99.20	25.24	19.73	0.54
IV(93~112d)	178.97	96.51	15.68	15.55	0.22

2.2 不同 A/O/A 时间配比下污泥特性变化

2.2.1 污泥浓度及沉降性能的变化 如表 3 所示,接种颗粒污泥的 MLSS 为 5575mg/L,污泥容积指数(SVI)为 26。4 个阶段的 MLSS 分别为 4328, 5500, 3501, 3398mg/L, SVI 值为 15, 18, 13, 20mL/g。可以看出各阶段 MLSS 变化较大,阶段 I 的下降可能由于系统不适应新环境导致部分颗粒解体,随出水淘洗掉了不适应环境的微生物,剩余部分重新凝聚成颗粒。阶段 2 上升且 f 值也相应从 0.89 上升至 0.93,说明阶段 2 的微生物已经适应新环境,且 1h 的缺氧时间形成的 A/O/A 配比 2:3:1,适合大部分微生物生长。阶段 3 再次明显下降,但 f 增加到了 0.95,结合 2.1 的结果可知此阶段具有良好的污染物去除性能,其 MLSS 下降是由于在缺氧时间为 1.5h,A/O/A 配比为 1:1.6:1 的条件下,系统淘洗掉大量非功能菌并保留更多脱氮除磷功能菌。阶段 4 的 MLSS 并无明显变化,但其 f 值降低至 0.28,是因为过度缺氧(2h)导致微生

物内源呼吸并大量死亡,系统中剩余无机质含量过高。同时,阶段 I ~ III 颗粒都具有良好的沉降性能和凝聚性,但阶段 4 由于絮状污泥较多和丝状菌繁殖,沉降性能较差。上述实验结果表明,通过改变缺氧时间形成合适的 A/O/A 时间比(本实验中为 1:1.6:1),能够通过淘洗非功能菌的方式富集脱氮除磷功能菌,尤其是缺氧段的反硝化脱氮功能菌。此结论与前人研究一致^[11]。

表 3 运行过程中 MLSS、MLVSS、SVI 和 f (MLVSS/MLSS) 变化情况

Table 3 Variation of MLSS,MLVSS,SVI and f (MLVSS/MLSS) during the procession of operation

阶段	MLSS (mg/L)	MLVSS (mg/L)	SVI (mg/L)	f (MLVSS/ MLSS)值
接种污泥	5575	5029	26	0.9
I (32d)	4328	3847	15	0.89
II(64d)	5500	5107	18	0.93
III(92d)	3501	3332	13	0.95
IV(112d)	3398	938	20	0.28

2.2.2 EPS 分析 如表 3 所示,接种污泥的 EPS 含量为 97.38mg/g,4 个阶段的 EPS 含量差别较大,分别为 36.64, 36.42, 126.16, 479.92mg/g,其中阶段 4 由于过度延长缺氧时间,A/O/A 时间比为 3:5:4,微生物在缺氧段发生内源呼吸,微生物细胞死亡或自溶,细胞内的有机物释放到胞外,造成蛋白质(PN)和多糖(PS)含量增多^[23]。在不同阶段下,无论是 LB-EPS 还是 TB-EPS,基本上 PN 含量较 PS 更高,4 个阶段的 PN/PS 分布于 3~7 之间。阶段 I 的 LB-EPS、TB-EPS 含量都较接种污泥降低,分别降低了 16.4mg/g 即接种污泥的 77.83%、44.33mg/g(58.09%),可能是因为刚转为生活污水可利用外碳源明显减少,基质不足时部分 EPS 作为微生物的营养物被消耗掉,从而导致其 EPS 总量下降^[24],且 LB-EPS 对这种变化更敏感。阶段 2 的含量变化不大,LB-EPS 增加了 1.74mg/g 即阶段 I 的 37.26%,TB-EPS 减少了 1.97mg/g(6.16%),可知缺氧时间由 0.5 延长至 1h 时,A/O/A 时间比发生了变化,LB-EPS 对此变化更敏感。阶段 2 的 PN 增加 PS 减少,PN/PS 由 4 增加到 5.74,而 PN 比 PS 更易与金属离子发生静电作用而键合,较高的 PN 含量有助于增强颗粒表面疏水性、改善污泥沉降性能,有助于颗粒污泥的稳定^[25~26],因此缺氧时间为 1h

时的 A/O/A 时间比(约 2:3:1)提高了颗粒稳定性.在阶段 3 中,LB-EPS、TB-EPS 含量均显著上升,分别增加了 4.07, 85.68mg/g, 即上阶段的 63.50%、285.50%.可知缺氧时间超过 1h 时继续延长,A/O/A 时间比中厌氧好氧时间相对减少,TB-EPS 对于此变化更加敏感.该阶段 PN/PS (6.89)最高,颗粒稳定性进一步提高.值得注意的是 PS 增加了 10.59mg/g,

GAOs 的显著特点是可以进行糖类的累积^[23]. 故 PS 增加可能与某些 GAOs 的代谢死亡有关,但前文 2.1 所示阶段 3 的脱氮功能并未受影响,因此死亡的可能是一部分不具备反硝化功能的 GAOs 而不是 DGAOs.此外,TB-EPS 的 PN/PS 值(平均值约为 4.93)低于 LB-EPS(平均值约为 8.41),这意味着 LB-EPS 对于总 EPS 中的 PN/PS 值的增加发挥主要作用.

表 4 运行过程中 EPS 变化情况

Table 4 Variation of EPS during the procession of operation

阶段	TB-PN (mg/g)	TB-PS (mg/g)	LB-PN (mg/g)	LB-PS (mg/g)	TB-EPS (mg/g)	LB-EPS (mg/g)	PN (mg/g)	PS (mg/g)	EPS (mg/g)	PN/PS
接种	50.19	26.12	15.11	5.96	76.31	21.07	65.30	32.08	97.38	2.04
I (32d)	25.07	6.91	4.24	0.42	31.98	4.67	29.31	7.33	36.64	4.00
II (64d)	25.43	4.58	5.58	0.82	30.01	6.41	31.02	5.40	36.42	5.74
III(92d)	100.77	14.91	9.40	1.08	115.68	10.48	110.16	15.99	126.16	6.89
IV(112d)	354.23	94	28.18	3.51	448.23	31.69	382.41	97.52	479.92	3.92

注:TB-PN 为紧密结合型胞外聚合物中的蛋白质含量;TB-PS 为紧密结合型胞外聚合物中的多糖含量;LB-PN 为松散结合型胞外聚合物中的蛋白质含量;LB-PS 为松散结合型胞外聚合物的多糖含量;TB-EPS 为紧密结合型胞外聚合物含量;LB-EPS 为松散结合型胞外聚合物含量.

3 结论

3.1 以生活污水为进水基质的梯度进水 AOA-SBR 系统,通过梯度进水联合优化 A/O/A 时间配比,得到了提高脱氮除磷性能的最佳策略.缺氧时间由 0.5h 延长至 1.5h,使 A/O/A 时间比由 4.5:3:1 变为 1:1.6:1 时,脱氮效率逐渐升高至 81.27%,脱氮以 GAOs 反硝化为主,包括部分 SND(25.24%) 和 DPAOs 反硝化;TP 去除率在 95% 以上,除磷以好氧吸磷为主,缺氧吸磷比例逐渐升高至 2.81%;COD 平均去除率保持 85% 以上.缺氧时间继续延长至 2h 使 A/O/A 时间比变为 3:5:4 时,污泥解体丝状菌繁殖效果恶化.

3.2 在 1.5h 内随缺氧时间延长,MLVSS/MLSS 由 0.89 增加至 0.95.缺氧时间为 1.5h 时形成的 A/O/A 时间比为 1:1.6:1,此条件下可以将非功能菌淘洗出系统.而 A/O/A 时间比为 3:5:4 时,MLVSS/MLSS 降低为 0.28,大量微生物死亡,无机质含量高.

3.3 在 1h 内随缺氧时间延长,LB-EPS 对 A/O/A 时间比的变化比 TB-EPS 更敏感,EPS 含量变化不大.缺氧时间超过 1h 后,改变 A/O/A 时间比对 TB-EPS 的影响更显著,EPS 含量显著提高至 126.16mg/g.在 A/O/A 时间比为 1:1.6:1 时(缺氧时间 1.5h),PN/PS 由

4.00 增加至 6.89,颗粒稳定性增强.A/O/A 时间比为 3:5:4 时(缺氧时间为 2h),微生物因过度缺氧导致内源呼吸而大量死亡,细胞释放 PN、PS 至混合液,因而 EPS 含量增加至 479.92mg/g.

参考文献:

- [1] Baeza J A, Gabriel D, Lafuente J. Effect of internal recycle on the nitrogen removal efficiency of an anaerobic/anoxic/oxic (A^2/O) wastewater treatment plant(WWTP) [J]. Process Biochemistry, 2004, 39(11):1615–1624.
- [2] 李洪静,陈银广,顾国维.丙酸的加入对厌氧-低氧同时生物除磷脱氮系统的影响 [J]. 环境科学, 2007,28(8):1681–1686.
Li H J, Chen Y G, Gu G W. Addition of propionic acid on simultaneous biological phosphorus and nitrogen removal in anaerobic-low dissolved oxygen system [J]. Environmental Science, 2007,28(8):1681–1686.
- [3] 李冬,李悦,李雨朦,等.梯度进水下好氧颗粒污泥同步硝化内源反硝化脱氮除磷研究 [J]. 中国环境科学, 2022,42(3):1113–1119.
Li D, Li Y, Li Y M, et al. Study on simultaneous nitrification and endogenous denitrification for nitrogen and phosphorus removal by aerobic granular sludge under gradient feeding [J]. China Environmental Science, 2022,42(3):1113–1119.
- [4] Pijuan M, Saundar A M. Enhanced biological phosphorus removal in a sequencing batch reactor using propionate as the sole carbon source [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2004,(85):56–67.
- [5] Oehmen A, Saunders A M, Vives M T, et al. Competition between polyphosphate and glycogen accumulating organisms in enhanced biological phosphorus removal systems with acetate and propionate as carbon sources [J]. Journal of Biotechnology, 2006,123(1):22–32.
- [6] Straka M K W A. New directions in biological nitrogen removal and

- recovery from wastewater [J]. Environmental Biotechnology, 2018,57: 50–55.
- [7] Wang X, Zeng R J, Dai Y, et al. The denitrification capability of cluster Idefluviococcus vanus-related glycogen-accumulating organisms [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2008,99(6):1329–1336.
- [8] 张可方,张朝升,罗思音,等. SBR 短程同步硝化反硝化耦合除磷的研究 [J]. 中国给水排水, 2010,26(7):65–67.
- Zhang K F, Zhang C S, Luo S Y, et al. Coupling of short-cut simultaneous nitrification and denitrification with denitrifying phosphorus removal in SBR [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(7):65–67.
- [9] Zhang X, Sun Y, Ma F, et al. In-situ utilization of soluble microbial product (SMP) cooperated with enhancing SMP-dependent denitrification in aerobic-anoxic sequencing batch reactor [J]. Science of the Total Environment, 2019,693:133558.
- [10] Zhao W, Huang Y, Wang M, et al. Post-endogenous denitrification and phosphorus removal in an alternating anaerobic/oxic/anoxic (AOA) system treating low carbon/nitrogen (C/N) domestic wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,339:450–458.
- [11] Brown P, Ong S K, Lee Y. Influence of anoxic and anaerobic hydraulic retention time on biological nitrogen and phosphorus removal in a membrane bioreactor [J]. Desalination, 2011,270(1–3): 227–232.
- [12] 季强.水质检测与分析 [M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2015.
- Ji Q. Water quality testing and analysis [M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2015.
- [13] 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):1022–1030.
- [14] Frolund B, Griebel T, Nielsen P H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix [J]. Applied Microbiology And Biotechnology, 1995,43(4):755–761.
- [15] Loewus F A. Improvement in anthrone method for determination of carbohydrates [J]. Analytical Chemistry, 1952,24(1):219.
- [16] 于德爽,袁梦飞,王晓霞,等.厌氧/好氧 SPNDPR 系统实现低 C/N 城市污水同步脱氮除磷的优化运行 [J]. 环境科学, 2018,39(11):5065–5073.
- Yu D S, Yuan M F, Wang X X, et al. Simultaneous nitrogen and phosphorus removal characteristics of an anaerobic /aerobic operated SPNDPR system treating low C /N urban sewage [J]. Environment Sience, 2018,9(11):065–5073.
- [17] Wang X, Wang S, Xue T, et al. Treating low carbon/nitrogen (C/N) wastewater in simultaneous nitrification-endogenous denitrification and phosphorous removal (SNDPR) systems by strengthening anaerobic intracellular carbon storage [J]. Water Research, 2015,77: 191–200.
- [18] 张玉君,李冬,王歆鑫,等.间歇梯度曝气下首段延时厌氧强化好氧颗粒污泥脱氮除磷 [J]. 环境科学, 2021,42(7):3405–3412.
- Zhang Y J, Li D, Wang X X, et al. First Extended Anaerobic Phase Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal by Aerobic Granular Sludge Under Intermittent Gradient Aeration [J]. Environment Sience, 2021,42(7):3405–3412.
- [19] 李冬,刘博,王文琪,等.除磷颗粒诱导的同步短程硝化反硝化除磷颗粒污泥工艺 [J]. 环境科学, 2020,41(2):867–875.
- Li D, Liu B, Wang W Q, et al. Simultaneous short-cut nitrification-denitrification phosphorus removal granules Induced by phosphorus removal granules [J]. Environment Sience, 2020,41(2):867–875.
- [20] 戴娴,彭永臻,王晓霞,等.不同厌氧时间对富集聚磷菌的 SNDPR 系统处理性能的影响 [J]. 中国环境科学, 2016,36(1):92–99.
- Peng Y Z, Wang X X, Wang S Y. Effect of different anaerobic time on the nutrient removal in simultaneous nitrification-denitrification and phosphorus removal (SNDPR) systems enriched with phosphorus accumulating organisms [J]. China Environmental Science, 2016,36(1): 92–99.
- [21] 彭赵旭,左金龙,彭永臻.同步硝化反硝化影响因素研究 [J]. 给水排水, 2009,5(35):167–171.
- Peng Z X, Peng Y Z, Zuo J L. Study of influence factors on simultaneous nitrification and denitrification [J]. Water & Wastewater Engineering, 2009,5(35):167–171.
- [22] 张建华,王淑莹,张森,等.不同反应时间内碳源转化对反硝化除磷的影响 [J]. 中国环境科学, 2017,37(3):989–997.
- Zhang J H, Wang S Y, Zhang M, et al. Effect of conversion of internal carbon source on denitrifying phosphorus removal under different reaction time [J]. China Environmental Science, 2017,37(3):989–997.
- [23] Layera M, Villodres M G, Hernandez A, et al. Limited simultaneous nitrification-denitrification (SND) in aerobic granular sludge systems treating municipal wastewater: Mechanisms and practical implications [J]. Water Research X, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.wroa.2020.100048>.
- [24] Liu G, Xu X Y, Zhu L, et al. Biological nutrient removal in a continuous anaerobic-aerobic-anoxic process treating synthetic domestic wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2013,22(1): 223–229.
- [25] Zhang M, Peng Y Z, Wang C, et al. Optimization denitrifying phosphorus removal at different hydraulic retention times in a novel anaerobic anoxic oxic-biological contact oxidation process [J]. Biochemical Engineering Journal, 2016,106(15):26–36.
- [26] Brown P, Ong S K, Lee Y W. Influence of anoxic and anaerobic hydraulic retention time on biological nitrogen and phosphorus removal in a membrane bioreactor [J]. Desalination, 2011,270(1–3): 227–232.
- [27] 刘小英,赵红梅,彭党聪,等.SBR 中生物除磷颗粒污泥的反硝化聚磷研究 [J]. 环境科学, 2008,29(8):2254–2259.
- Liu X Y, Zhao H M, Peng D C, et al. Denitrifying phosphate uptake of biological phosphorous removal granular sludgein SBR [J]. Environmental Science, 2008,29(8):2254–2259.
- [28] 胡德秀,张艳,朱玲,等.污泥厌氧过程中磷释放与 SMP 特性研究 [J]. 中国环境科学, 2018,38(8):2974–2980.
- Zhang Y, Zhu L, Xiong J L, et al. Characteristics of phosphorus released and soluble microbial products in anaerobic conditions of sludge [J]. China Environmental Science, 2018,38(8):2974–2980.
- [29] 罗曦,雷中方,张振亚,等.好氧/厌氧污泥胞外聚合物(EPS)的提取方法研究 [J]. 环境科学学报, 2005,25(12):52–57.
- Luo X, Lei Z F, Zhang Z Y, et al. Study on the extraction of extracellular polymeric substances (EPS) from aerobic/anaerobic sludges [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005,25(12):52–57.
- [30] Zhu L, Lv M, Dai X, et al. Role and significance of extracellular polymeric substances on the property of aerobic granule [J]. Bioresource Technology, 2012,107:46–54.
- [31] Li D, Lv Y, Zeng H, et al. Startup and long term operation of enhanced biological phosphorus removal in continuous-flow reactor with granules [J]. Bioresource Technology, 2016,212:92–99.

作者简介: 李冬(1976-),女,辽宁丹东人,教授,博士,主要研究方向为水环境恢复理论及关键技术.发表论文 200 余篇.