

论述与研究

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.23.001

反硝化颗粒污泥培养及工艺快速启动

王朝朝^{1,2,3}, 马骏^{1,2,3}, 殷春雨^{1,2,3}, 武新娟^{1,2,3}, 朱书浩^{1,2,3}, 李思敏^{1,2,3}

(1. 河北省水污染控制与水生态修复技术创新中心, 河北 邯郸 056038; 2. 邯郸市水利利用技术重点实验室, 河北 邯郸 056038; 3. 河北工程大学 能源与环境工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要: 在 UASB 反应器中接种絮状活性污泥, 通过调节进水底物浓度、提高上升流速等方式培养并富集反硝化颗粒污泥。经过 45 d 的运行快速培养出边缘清晰、白色且粒径均匀的反硝化颗粒污泥。在反硝化颗粒污泥形成后, 总氮去除负荷 (NRR) 及碳去除负荷 (CRR) 分别达到 0.65 和 1.97 kg/(m³·d), NO₃⁻-N 与 COD 最大比降解速率分别为 68.90 和 182.63 mg/(gMLSS·d), 表明反硝化颗粒污泥工艺具有较好的脱氮除碳性能。在反硝化颗粒污泥培养的过程中, ΔCOD/ΔNO₃⁻-N 均值为 3.35, 始终大于理论值 2.86。胞外聚合物 (EPS) 中蛋白质、多糖的含量及比值也逐渐增加, 使微生物呈疏水性。三维荧光光谱 (3D-EEM) 分析表明, 色氨酸及酪氨酸等蛋白质类物质在加速反硝化颗粒污泥形成过程中起到重要作用。

关键词: 反硝化颗粒污泥; UASB 反应器; 脱氮性能; 理化特性

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)23-0001-08

Cultivation and Fast Start-up of Denitrifying Granular Sludge

WANG Zhao-zhao^{1,2,3}, MA Jun^{1,2,3}, YIN Chun-yu^{1,2,3}, WU Xin-juan^{1,2,3},
ZHU Shu-hao^{1,2,3}, LI Si-min^{1,2,3}

(1. Hebei Technology Innovation Center of Water Pollution Control and Water Ecological Remediation, Handan 056038, China; 2. Handan Key Laboratory of Water Utilization Technology, Handan 056038, China; 3. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: In the UASB reactor, flocculent activated sludge was inoculated to enhance the enrichment of denitrifying granular sludge by adjusting the substrate concentration and increasing the ascending flow rate. After 45 d operation, denitrifying granular sludge featured with clear edges, milky white and uniform particle size was rapidly cultivated. After the formation of denitrifying granular sludge, the total nitrogen removal load (NRR) and carbon removal load (CRR) reached 0.65 kg/(m³·d) and 1.97 kg/(m³·d), respectively, and the maximum specific degradation rates of NO₃⁻-N and COD were 68.90 mg/(gMLSS·d) and 182.63 mg/(gMLSS·d), respectively, indicating that the denitrifying granular sludge process exhibited a good nitrogen and carbon removal performance. In the process of

denitrification granular sludge cultivation, the average value of $\Delta\text{COD}/\Delta\text{NO}_3^- - \text{N}$ ratio was 3.35, which was always higher than the theoretical value of 2.86. The contents of protein (PN) and polysaccharide (PS) in extracellular polymer substance (EPS), and PN/PS ratio also increased gradually, which made the microorganisms to exhibit hydrophobic. At the same time, three-dimensional fluorescence spectrum (3D-EEM) analysis results showed that tryptophan, tyrosine and other proteins played important roles in accelerating the formation of denitrifying granular sludge.

Key words: denitrifying granular sludge; UASB reactor; nitrogen removal performance; physical and chemical properties

我国含氮废水的排放量及其浓度随着工农业的发展以及人民生活水平的提高而不断上升,其中的氮主要以氨氮、硝态氮及有机氮三种形式存在,在有氧环境中硝酸盐是非常稳定的含氮化合物。此外,我国地下水中的硝酸盐含量普遍较高,如刘博等人^[1]对吉林市浅层地下水水质进行调研,发现硝酸盐最高含量可达到 150.02 mg/L。这些含氮废水若不经妥善处理会影响到地表水及地下水环境,甚至威胁到人类健康。

生物反硝化法利用微生物将硝态氮还原为氮气,因具有效果稳定且经济高效等特点,被广泛用于处理含硝酸盐的废水。与普遍采用活性污泥法的传统生物反硝化工艺相比,反硝化颗粒污泥工艺具有较高的生物量、较强的抗冲击负荷能力以及占地面积小等优点。此外,与絮状污泥相比,反硝化颗粒污泥抵抗外界不利环境(如含重金属^[2]、酚类^[3]等硝酸盐废水)的能力更强,因此反硝化颗粒污泥工艺具有更广泛的应用前景。据报道^[4-6],培养条件及接种污泥是反硝化颗粒污泥反应器启动时间的重要因素。Zhang 等人^[7]的研究表明,较高的剪切力有利于快速形成结构紧密的颗粒污泥。Takahiro 等人^[8]在 USB 反应器中接种厌氧颗粒污泥,以乙酸钠为碳源,经过 15 d 培养出直径达 3.8 mm 的反硝化颗粒污泥。然而颗粒污泥不易获得,且以絮状污泥为接种污泥快速培养反硝化颗粒污泥的研究相对较少。因此用絮状污泥培养反硝化颗粒污泥并探究其工艺特性,对反硝化颗粒污泥工艺的推广及应用具有重要意义。

鉴于此,以絮状污泥为接种污泥,通过调节 UASB 反应器进水碳、氮负荷及上升流速,以实现反硝化颗粒污泥的快速培养,并考察其脱氮除碳性能,为反硝化颗粒污泥工艺的快速启动提供理论依据和技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验进水及接种污泥

试验进水由人工配制而成,以无水乙酸钠(CH_3COONa)为碳源、硝酸钾(KNO_3)为氮源,两者按 4:1 的比例添加,整个过程中将 KNO_3 的浓度控制在 30 ~ 150 mg/L。除此之外,试验进水中还包括微生物生长所需要的 Ca^{2+} 及微量元素等成分,整个运行过程中 Ca^{2+} 浓度为 120 mg/L,微量元素 I、II 均按 1 mL/L 添加。微量元素 I 包括 KHCO_3 、 KH_2PO_4 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 FeSO_4 , 含量分别为 1.25、0.025、0.3、0.2、0.006 25 g/L;微量元素 II 包括 EDTA、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 含量分别为 15、0.43、0.22、0.24、0.99、0.25、0.19、0.21、0.014、0.05 g/L。以取自北方某污水处理厂 T 型氧化沟的活性污泥(呈现结构松散的深褐色)为接种污泥,经自来水反复淘洗后加入反应器中,接种污泥量为 3 L,污泥浓度(MLSS)为 3 700 mg/L。

1.2 试验装置及运行方式

试验装置如图 1 所示。

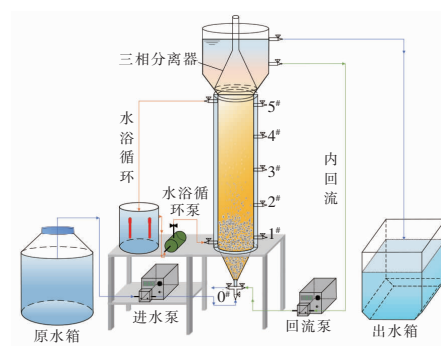


图 1 UASB 反应器

Fig. 1 Schematic diagram of UASB reactor

UASB 主反应器有效容积为 10 L,分为反应区、

沉淀区及三相分离器,沿不同高度设置5个取样口。人工合成废水经进水泵从反应器底部进入,出水依靠重力排出。通过水浴循环系统将反应器内温度控制在 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。内回流系统提供上升流速与水力剪切力,促进颗粒污泥快速形成。此外,通过投加 NaHCO_3 调节进水pH值在7.0~7.5之间。

1.3 分析项目及方法

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、COD分别采用纳氏试剂分光光度法、N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法、紫外分光光度法、快速消解法检测,TN浓度为 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度之和。采用多参数水质监测仪检测DO及pH值。

功能菌活性分析方法:每阶段末从反应器中取250 mL泥水混合物,用去离子水反复清洗以去除残留基质,倒入血清瓶中并投加底物 CH_3COONa 及 KNO_3 。每隔一定时间从血清瓶中取5 mL混合液,经 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤后测定 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 及COD浓度,取样结束后测定MLSS,计算得到COD、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 比降解速率及 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 比积累速率,进而用来表征反硝化功能菌的活性。

污泥粒径分布测定及颗粒化率计算:从反应器中取一定量的污泥样品,经去离子水反复冲洗后,缓慢倒入垂直放置的筛网中,筛网孔径自下而上分别为0.5、1.0、1.5、2.0 mm,将每个筛网及底盘上收集到的污泥经滤纸过滤、烘干后称其质量;做三组平行试验取其平均值。研究中将粒径 $\geq 0.5\ \text{mm}$ 的颗粒定义为培养成功的反硝化颗粒污泥,该部分污泥质量与污泥总质量的比值即为污泥颗粒化率。

EPS提取及测定:从各取样口中取出等量泥水混合液,混匀后倒入离心管中,在 4°C 、4 000 r/min的条件下离心5 min,弃去上清液,用去离子水补充至原体积,以热提取法提取EPS^[9],分别用苯酚-硫酸法、考马斯亮蓝法测定EPS中的多糖(PS)及蛋白质(PN)含量^[10]。

三维荧光光谱(3D-EEM)分析:EPS提取液通过三维荧光光谱仪进行测定,发射波长(Em)范围为250~650 nm,激发波长(Ex)范围为200~600 nm,均以10 nm为增量进行扫描,扫描速度为60 000 nm/min,采用Origin 8.0软件做其等高线图。

1.4 试验方法

由于接种污泥为絮状污泥,为避免反应器运行初期接种污泥大量流失,将整个反应过程分两步:间歇进水(阶段I~IV)及连续进水(阶段V~VIII)。间歇进水即周期性进水,每周期共24 h,其中:进水2 h,反应20 h,沉淀及排水2 h。后改为连续进水,进水流量及水力停留时间分别为32 mL/min和5.21 h并保持不变。当 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率达到95%以上且稳定运行后,通过增大换水比(从47.67%增大到66.70%)、梯度增加进水 KNO_3 及 CH_3COONa 浓度(增幅分别为20~50 mg/L和80~200 mg/L)、缩短水力停留时间(从24 h缩短至5.21 h)等方式提高反应器内的氮、碳负荷,进入下一阶段。此外,还需要根据反应器内的污泥形态,通过调节回流比的方式提高反应器内的上升流速以增大剪切力,加速反硝化颗粒污泥的形成。各阶段反应器的运行参数如表1所示。

表1 各阶段反硝化颗粒污泥反应器运行参数

Tab. 1 Operating parameters of denitrifying granular sludge reactor at each stage

阶段	$\text{NO}_3^- - \text{N}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\text{Ca}^{2+}/$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	上升流速/ ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	换水 比/%	回流 比/%	氮容积负荷(NLR)/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$)
I	30	120	120	2.85	47.67	—	0.03
II	30	120	120	2.85	66.70	—	0.034
III	50	200	120	2.85	47.67	—	0.04
IV	50	200	120	2.85	66.70	—	0.05
V	50	200	120	3.07	—	83	0.22
VI	80	320	120	3.07	—	83	0.36
VII	100	400	120	3.07	—	83	0.43
VIII	150	600	120	4.28	—	94	0.67

2 结果与讨论

2.1 反硝化颗粒污泥的驯化培养及快速形成

接种污泥为结构松散的深褐色絮状污泥,经过

阶段I~IV(上升流速为2.85 m/h)的驯化培养后逐渐变为沙化污泥。阶段I:反应器内仅产生少量微小气泡,在该阶段末污泥形态与接种污泥相比没

有太大变化。阶段Ⅱ:增大换水比,部分污泥因黏附气泡而上浮。由于从反应器底部进水,营养物充足、无机质含量高,底部污泥颜色最先变为褐色。阶段Ⅲ:气泡量增多,团状污泥夹杂着气泡频繁上浮,导致部分污泥流失。此时反应器内污泥的颜色变为黑色,这是由于污泥已经完全适应这种环境,进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在底部就已经完全被去除,反应器中上部呈厌氧状态,使反应器内污泥又变为黑色。在阶段Ⅳ的第20天,反应器底部出现黑色和白色的沙化污泥,粒径在 $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$ 之间,其为反硝化颗粒污泥的初始状态。

阶段Ⅴ~Ⅷ改为连续进水,同时调整回流比以强化富集反硝化菌,最终形成反硝化颗粒污泥。Valdel 等人^[11]研究表明,提高上升流速会加快颗粒污泥的形成,因此在第Ⅴ阶段将上升流速及回流比分别提高至 3.07 m/h 、 83% 。由于形成了沉降性相对较好、较为密实的沙化污泥,气体剪切与水力剪切作用都不足以搅动污泥床,明显观察到反应器内部的沟流现象。在阶段Ⅵ,反应器内产气量增加,再加上回流产生的水力剪切力,基本可以使泥水均匀混合,沟流现象及污泥上浮现象均有所减弱。此时反应器内形成浅黄色和白色颗粒污泥。在阶段Ⅶ,反应器底部浅黄色及白色的颗粒污泥增多,但此时颗粒污泥的硬度不高,仍需要进一步提高上升流速,加大水力剪切力,对污泥进一步淘洗。在阶段Ⅷ,增大进水底物浓度并将上升流速及回流比分别提高至 4.28 m/h 、 94% 。该阶段形成大量白色反硝化颗粒污泥,其粒径大多在 $1.0 \sim 2.0 \text{ mm}$ 之间,这与 Jin 等^[12]的研究结果一致。反硝化颗粒污泥内部为黑色或白色的沙化污泥,外部由白色松散物质包裹。这与王怡等^[13]用含有高浓度的 Fe、Co 为进水底物培养成的颗粒污泥颜色不同,表明颗粒污泥颜色与进水底物成分有关。

此外, Ca^{2+} 在污泥颗粒化过程中发挥了重要作用。有研究表明^[14], Ca^{2+} 能够中和细菌表面的负电荷,减少细胞间的静电斥力,同时与 EPS 相结合构成微生物聚集生长的骨架,有利于快速形成结构致密、形状规则的颗粒污泥。适当的 Ca^{2+} 浓度是促进高活性颗粒污泥形成的关键因素。当 Ca^{2+} 浓度为 120 mg/L 时,获得大尺寸和快速沉降的反硝化颗粒污泥^[11],浓度过高则会抑制生物活性,因此本研究中将 Ca^{2+} 浓度控制在 120 mg/L 。

2.2 反硝化性能

2.2.1 反硝化脱氮除碳性能

各阶段对碳和氮的去除效果见图2。

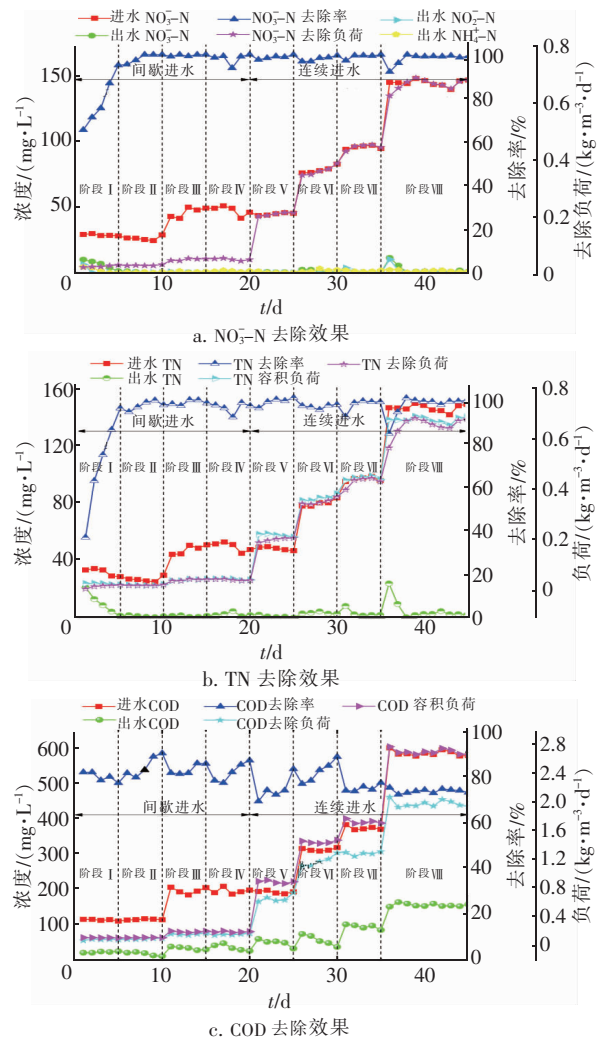


图2 各阶段对碳、氮的去除效果

Fig. 2 Removal effect of carbon and nitrogen at each stage

第Ⅰ阶段进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、COD 浓度分别为 30 、 120 mg/L , 平均氮容积负荷 (NLR) 及碳容积负荷 (CLR) 分别为 0.03 、 $0.11 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。经过 5 d 的运行, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率达到 95.17% , 基本没有亚硝态氮积累, COD 去除率保持在 75% 以上, TN 去除率达到 90% 以上, 氮去除负荷 (NRR) 及碳去除负荷 (CRR) 分别达到 0.02 、 $0.09 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。刘晓宇等^[15]则观察到反应器启动初期, 出水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度高于进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的现象。证明经过此阶段驯化后, 污泥逐渐适应这种环境, 反硝化活性有一定程度提高。阶段Ⅱ~Ⅳ通过增大进水底物浓度或换水比的方式缓慢提高进水底物负荷。出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓

度低于 1 mg/L , $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率一直保持在 95% 以上,最高达 100%, COD 去除率稳定在 80% 左右, NRR 及 CRR 分别达到 0.05 、 $0.16 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。

从间歇进水变为连续进水,进水底物浓度不变,但 HRT 缩短至 5.2 h ,上升流速调至 3.07 m/h , NLR 从 $0.05 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 急剧增加至 $0.22 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,运行 2 d 后 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率很快又恢复至 95% 以上。说明沙化污泥形成后,污泥具有很强的反硝化活性,其抗底物冲击负荷能力也增强。阶段 V ~ VII,其他运行条件保持不变,仅增加进水底物浓度, NRR 及 CRR 分别增大至 0.43 、 $1.28 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。阶段 VIII, NLR、CLR 分别提高至 0.67 、 $2.69 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,在初期出水 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 及 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度分别上升至 11.43 、 10.16 mg/L ,运行 2 d 后两者均降至 2 mg/L 以下。上升流速提高至 4.28 m/h ,增加剪切力促进了颗粒污泥的形成并降低了污泥传质阻力,使污泥脱氮除碳性能提高。最终 NRR、CRR 分别达到 0.65 、 $1.97 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,表明形成的反硝化颗粒污泥有较好的脱氮除碳性能。

2.2.2 启动过程中化学计量学关系

图 3 所示为实际消耗 C/N 值与理论比值 2.86 的比较。以乙酸钠为碳源,假如不考虑细胞的合成,即碳源仅用于将硝态氮还原为氮气时,根据化学计量式得理论 C/N 值为 2.86^[16]。然而在颗粒污泥形成的过程中,不可避免地存在微生物新细胞的合成,因此实际消耗 C/N 值应高于理论值^[17]。

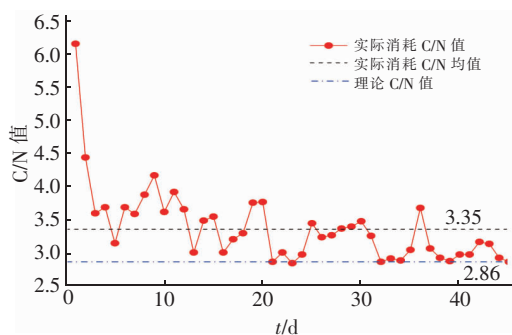


图 3 实际消耗 C/N 值的变化

Fig. 3 Change of C/N ratio of actual consumption

为使反应器长期稳定运行,在整个反硝化颗粒污泥培养的过程中控制进水 $\text{CH}_3\text{COONa}/\text{KNO}_3$ 值为 4。由图 3 可知,在反硝化颗粒污泥的培养过程中, C/N 值处于波动状态,实际消耗的 C/N 均值为 3.35,而席振华^[18]以甲醇为碳源培养反硝化颗粒污

泥时,实际消耗 C/N 均值为 3.6,这种差异可能是由原水中碳源种类不同而导致的。1 ~ 20 d, C/N 相对较高,这是由于反应器启动初期,碳源除用于进行反硝化外,还用于合成细胞^[19]。20 ~ 45 d, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率仍保持在 95% 以上,但此时 C/N 值相对较低,一部分原因是碳源充足,与 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 进行完全反硝化后,多余的碳源随出水流出;另一部分原因是在剪切力的作用下,部分微生物随出水流出, COD 去除量相对降低。

2.2.3 反硝化功能菌的活性

在阶段 I ~ IV, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 COD 的比降解速率分别从 41.81 、 $105.78 \text{ mg}/(\text{gMLSS} \cdot \text{d})$ 增至 62.31 和 $168.28 \text{ mg}/(\text{gMLSS} \cdot \text{d})$,说明该过程中反硝化功能菌的活性不断增强;在阶段 V ~ VIII,沙化污泥逐渐颗粒化, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 与 COD 的比降解速率分别由 68.90 、 $182.63 \text{ mg}/(\text{gMLSS} \cdot \text{d})$ 变为 64.30 、 $169.18 \text{ mg}/(\text{gMLSS} \cdot \text{d})$,略呈下降趋势(见图 4),这是由于污泥颗粒化导致其传质能力受限,这与李金诗^[20]的研究结果一致。

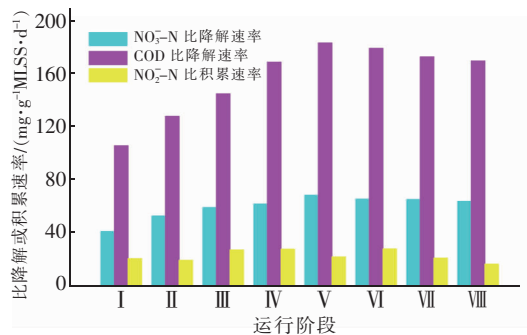


图 4 污泥颗粒化过程中反硝化功能菌活性的变化

Fig. 4 Activity changes of denitrifying bacteria during sludge granulation

2.3 颗粒污泥理化特性

2.3.1 污泥粒径

反应器内最初接种的絮状污泥经过 45 d 成功培养出反硝化颗粒污泥,污泥颗粒化率为 88.62%。反硝化颗粒污泥粒径分布测定结果显示, $1.0 \sim 1.5 \text{ mm}$ 所占比例最高为 34.69%,然后是粒径为 $0.5 \sim 1.0$ 、 $1.5 \sim 2.0 \text{ mm}$ 的颗粒,占比分别为 19.25% 和 26.32%,而粒径 $\leq 0.5 \text{ mm}$ 和 $\geq 2.0 \text{ mm}$ 的颗粒相对较少,分别占 11.38% 和 8.36%。由此可见,培养的反硝化颗粒污泥尺寸相对均匀,大多在 $1.0 \sim 2.0 \text{ mm}$,占 61.01%,这与赵红梅^[21]的研究结果类似。

相反粒径较大的颗粒污泥传质效果较差,颗粒可能会由于微生物快速生长、内部营养不足而裂解^[22]。

2.3.2 MLSS 及 SVI

与絮状污泥相比,颗粒污泥在生物量与沉降性两方面具有无法比拟的优势。颗粒污泥反应器内 MLSS 较高,相比于絮状污泥,其抗污染物冲击负荷的能力更强,这是颗粒污泥能够在高容积负荷、低污泥浓度下长期稳定运行的关键。在污泥颗粒化的过程中,通过控制回流比调节上升流速,对反应器内沉降性能差的絮状污泥进行淘洗筛选,反应器内污泥浓度仍逐步上升,最终增加至 10 980 mg/L (见图 5),这是由于:①污泥生长量大于随出水淘洗掉的污泥量;②反应器内碳、氮负荷的不断提高,促使微生物生长繁殖。由此可见增大水力剪切力或提高进水底物浓度均有利于 MLSS 的提高。污泥沉降比 (SV) 及 SVI 常用于反映污泥沉降性,但后者可以更好地反映污泥松散程度和凝聚性。Xue 等^[23]认为在较高的水力剪切力下更易形成结构密实、沉降性好、SVI 值较低的颗粒污泥。图 5 显示整个运行过程中 SVI 值由 45.34 mL/g 下降至 13.66 mL/g,这与刘思琪等^[24]研究中 SVI 值的变化趋势相一致。

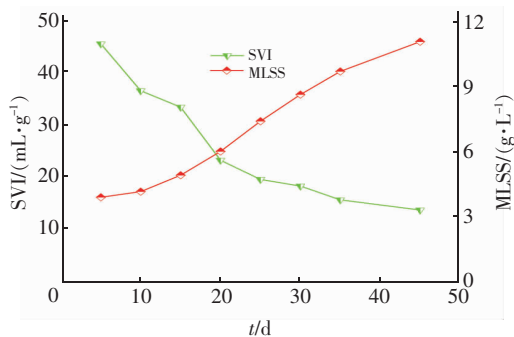


图5 污泥颗粒化过程中 MLSS 及 SVI 的变化

Fig.5 Changes of MLSS and SVI during sludge granulation

2.4 EPS 组分变化及3D-EEM 分析

2.4.1 EPS 组分变化

EPS 是污泥表面特性变化的关键因素,直接影响颗粒污泥的稳定性。Li 等^[25]研究表明 EPS 会利用自身含有的 OH^- 、 COO^- 与阳离子产生静电结合作用,从而促进微生物间的黏附聚集,加速颗粒污泥形成。EPS 中 PS (属亲水性物质) 和 PN (属疏水性物质) 等组分的变化也会影响到颗粒污泥的形成。如图 6 所示,在污泥颗粒化过程中,EPS 及其主要成分 (PS、PN) 的含量均呈现升高趋势,分别从 18.07、

8.02、10.05 mg/g 增至 31.07、10.98、20.09 mg/g; PN/PS 值由 1.25 逐渐提高至 1.83,疏水性 PN 所占比例较高,表明颗粒化过程中污泥表面疏水性增强,进而引发细胞聚集现象,加速颗粒污泥形成。由于第 VI 阶段进水碳、氮负荷的大幅度提升,微生物为抵抗外界环境的压力而释放出大量的 EPS。Li 等^[26]也得出相同的结论,无论是抵抗外界环境的变化还是加速颗粒污泥的形成,EPS 均起到关键作用。

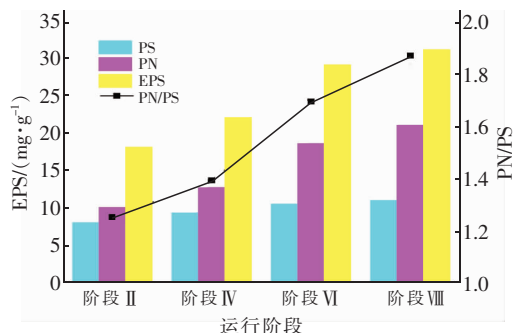


图6 不同阶段 EPS 中 PS 和 PN 含量变化

Fig.6 Changes of PS and PN contents in EPS at different stages

2.4.2 3D-EEM 分析

在污泥颗粒化过程中 3D-EEM 中主要存在两个较明显的特征荧光峰,即 Peak A ($\text{Ex}/\text{Em} = 220 \sim 240/300 \sim 350 \text{ nm}$) 和 Peak B ($\text{Ex}/\text{Em} = 270 \sim 290/300 \sim 350 \text{ nm}$),分别代表酪氨酸和色氨酸类物质,荧光强度分别由 3 961、3 860 AU/(mg·L) 增加至 9 739、8 667 AU/(mg·L),两者均为类蛋白质峰,这与 Zhu 等^[27]研究结果相类似。同时观察到 A、B 两种荧光峰发生一定程度的蓝移和红移,这可能是由于污泥颗粒化过程中官能团种类有所改变^[28]。以上结果再次证实 EPS 中主要成分为疏水性的 PN,其含量的增加有助于微生物的生长繁殖,加速颗粒污泥的形成。

3 结论

① 在 UASB 反应器内接种絮状污泥,将温度及 Ca^{2+} 浓度分别控制在 $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、120 mg/L,进水氮、碳负荷分别由 0.03、0.11 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 逐步提高至 0.67、2.69 $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,上升流速由 2.85 m/h 提高至 4.28 m/h 以增大反应器内剪切力,运行 45 d 后成功培养出白色的反硝化颗粒污泥,实现了反硝化颗粒污泥工艺的快速启动。

② 反硝化颗粒污泥形成后, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 及 COD

去除率分别维持在95%、70%以上,NRR和CRR分别达到0.65、1.97 kg/(m³·d),NO₃⁻-N与COD比降解速率分别为64.30、169.18 mg/(gMLSS·d),表明所培养出的反硝化颗粒污泥具有较好的脱氮除碳性能。

③ 随着进水氮、碳负荷增加,MLSS值由3 700 mg/L逐步提高为10 980 mg/L,EPS含量由18.07 mg/g增加至31.07 mg/g,PN/PS值由1.25上升至1.83,且EPS中色氨酸、酪氨酸等荧光强度呈现增加趋势,这些因素均促使反硝化颗粒污泥快速形成。

参考文献:

- [1] 刘博,肖长来,梁秀娟,等. 吉林市城区浅层地下水污染源识别及空间分布[J]. 中国环境科学,2015,35(2):457-464.
LIU Bo, XIAO Changlai, LIANG Xiujuan, *et al.* Identification and spatial distribution of shallow groundwater pollution sources in Jilin City[J]. China Environmental Science, 2015, 35(2): 457-464 (in Chinese).
- [2] MIAO Y, ZHANG X X, JIA S Y, *et al.* Comprehensive analyses of functional bacteria and genes in a denitrifying EGSB reactor under Cd(II) stress[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2018, 102(19): 8551-8560.
- [3] MIAO Y, WANG Z, LIAO R H, *et al.* Assessment of phenol effect on microbial community structure and function in an anaerobic denitrifying process treating high concentration nitrate wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 757-763.
- [4] CHEN Z G, WANG X J, CHEN X Z, *et al.* Rapid start-up and performance of denitrifying granular sludge in an upflow sludge blanket (USB) reactor treating high concentration nitrite wastewater[J]. Biodegradation, 2018, 29: 543-555.
- [5] 张立楠,黄思浓,兰鑫,等. 自养硝化颗粒污泥的干式储存及恢复[J]. 中国给水排水,2021,37(5):1-9.
ZHANG Linan, HUANG Sinong, LAN Xin, *et al.* Dry storage and recovery of autotrophic nitrifying granular sludge[J]. China Water & Wastewater, 2021, 37(5): 1-9 (in Chinese).
- [6] HOSSEINI M, SAHRAEI E, KHOSHFEETRAT A B, *et al.* Nitrate and nitrite removal using a continuous heterotrophic denitrifying granular sludge bioreactor[J]. Chemical Engineering & Technology, 2013, 36(12): 2101-2107.
- [7] ZHANG X Y, WANG B B, HAN Q Q, *et al.* Effects of shear force on formation and properties of anoxic granular sludge in SBR[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2013, 7(6): 896-905.
- [8] TAKAHIRO W, WILASINEE K, TAKANORI O, *et al.* Formation of denitrifying granules in an upflow sludge blanket reactor with municipal sewage and sodium nitrate feeding[J]. Environmental Technology & Innovation, 2020, 19: 54-65.
- [9] LIANG Z W, LI W H, YANG S Y, *et al.* Extraction and structural characteristics of extracellular polymeric substances (EPS), pellets in autotrophic nitrifying biofilm and activated sludge[J]. Chemosphere, 2010, 81(5): 626-632.
- [10] ADAV S S, LEE D J. Extraction of extracellular polymeric substances from aerobic granule with compact interior structure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 154(1/3): 1120-1126.
- [11] VALDEL A, BUYS B, CAMPOS J L, *et al.* Optimizing upflow velocity and calcium precipitation in denitrifying granular systems[J]. Process Biochemistry, 2015, 50(10): 1656-1661.
- [12] JIN X, FENG W, LIU G, *et al.* A key cultivation technology for denitrifying granular sludge[J]. Process Biochemistry, 2012, 47(7): 1122-1128.
- [13] 王怡,彭党聪. 反硝化颗粒污泥研究[J]. 环境科学与技术,2004,27(1):15-17.
WANG Yi, PENG Dangcong. Study on denitrifying granular sludge[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 27(1): 15-17 (in Chinese).
- [14] 刘绍根,孙菁,徐锐. Ca²⁺、Mg²⁺对好氧污泥快速颗粒化的影响研究[J]. 环境科学学报,2015,35(1): 168-176.
LIU Shaogen, SUN Jing, XU Rui. Effect of Ca²⁺ and Mg²⁺ on the rapid granulation of aerobic sludge[J]. Journal of Environmental Sciences, 2015, 35(1): 168-176 (in Chinese).
- [15] 刘晓宇,郭延凯,马志远,等. 硝酸盐反硝化颗粒污泥的快速培养与理化特性[J]. 环境工程学报,2016,10(3):1300-1304.
LIU Xiaoyu, GUO Yankai, MA Zhiyuan, *et al.* Nitrate denitrification granular sludge rapid culture and physical and chemical characteristics[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(3): 1300-1304 (in Chinese).

- [16] 曹相生,钱栋,孟雪征. 乙酸钠为碳源时的污水反硝化规律研究[J]. 中国给水排水,2011,27(21):76-79.
CAO Xiangsheng, QIAN Dong, MENG Xuezheng. Study on the law of denitrification of wastewater with sodium acetate as carbon source [J]. China Water & Wastewater,2011,27(21):76-79(in Chinese).
- [17] MOHAN T V K, NANCHARAI AH Y V, VENUGOPALAN V P, *et al.* Effect of C/N ratio on denitrification of high-strength nitrate wastewater in anoxic granular sludge sequencing batch reactors [J]. Ecological Engineering,2016,91:441-448.
- [18] 席振华. USB反硝化颗粒污泥的培养、运行特性及形成机理研究[D]. 石家庄:河北科技大学,2015.
XI Zhenhua. Operation Characteristic and Formation Mechanism of Denitrifying Granules in USB Reactor [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology,2015(in Chinese).
- [19] LEW B, STIEF P, BELIAVSKI M, *et al.* Characterization of denitrifying granular sludge with and without the addition of external carbon source [J]. Bioresource Technology,2012,124:413-420.
- [20] 李金诗. 不同碳源、C/N比对系统反硝化影响研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2011.
LI Jinshi. Study on the Influence of Different Carbon Sources and C/N Ratio on Denitrification System [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2011 (in Chinese).
- [21] 赵红梅. 缺氧颗粒污泥的培养及反硝化特性研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2011.
ZHAO Hongmei. Cultivation of Anoxic Granular Sludge and Denitrification Characteristics [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2011 (in Chinese).
- [22] WANG F, JIN X B, YANG S S, *et al.* A control strategy for promoting the stability of denitrifying granular sludge in upflow sludge blankets [J]. Environmental Technology,2014,35(1/4):52-59.
- [23] XUE Y Q, GUO J B, LIAN J, *et al.* Effects of a higher hydraulic shear force on denitrification granulation in upflow anoxic sludge blanket reactors [J]. Biochemical Engineering Journal,2016,105(1):136-143.
- [24] 刘思琪,刘怀英,周俊兆,等. 反硝化颗粒污泥反应器的启动试验研究[J]. 中国给水排水,2013,29(17):63-66.
LIU Siqi, LIU Huaiying, ZHOU Junzhao, *et al.* Experimental study on start-up of denitrifying granular sludge reactor [J]. China Water & Wastewater,2013,29(17):63-66(in Chinese).
- [25] LI X M, LIU Q Q, YANG Q, *et al.* Enhanced aerobic sludge granulation in sequencing batch reactor by Mg^{2+} augmentation [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(1):64-67.
- [26] LI W, ZHENG P, WANG L, *et al.* Physical characteristics and formation mechanism of denitrifying granular sludge in high-load reactor [J]. Bioresource Technology,2013,142:683-687.
- [27] ZHU L, ZHOU J H, LV M L, *et al.* Specific component comparison of extracellular polymeric substances (EPS) in flocs and granular sludge using EEM and SDS-PAGE [J]. Chemosphere,2015,121:26-32.
- [28] 王晓慧,刘永军,刘喆,等. 用三维荧光和红外技术分析好氧颗粒污泥形成初期胞外聚合物的变化[J]. 环境化学,2016,35(1):125-132.
WANG Xiaohui, LIU Yongjun, LIU Zhe, *et al.* Analysis of the changes of extracellular polymer in aerobic granular sludge by three-dimensional fluorescence and infrared technology [J]. Environmental Chemistry, 2016,35(1):125-132(in Chinese).

作者简介:王朝朝(1985-),男,河北邯郸人,博士,副教授,研究方向为污水处理及其资源化。

E-mail:W-Z-Z@163.com

收稿日期:2021-04-30

修回日期:2021-05-14

(编辑:李德强)