

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.07.003

低碳城市污水脱氮工艺中硝化颗粒污泥的培养

张余健¹, 杨一宸¹, 马斌¹, 委燕²

(1. 海南大学 海南省农林环境过程与生态调控重点实验室, 海南 海口 570228; 2. 海南大学 南海海洋资源利用国家重点实验室, 海南 海口 570228)

摘要: 为了实现低碳城市污水高效深度脱氮,构建短程反硝化/厌氧氨氧化+硝化颗粒污泥脱氮工艺,研究硝化颗粒污泥的培养策略。结果表明,采用上向流污泥床(USB)反应器以序批式运行,并逐步缩短沉淀时间,成功培养出了硝化颗粒污泥,其中90.52%的污泥颗粒粒径>0.5 mm;颗粒污泥的沉降速度随着粒径的增大而增大,0.5~0.9 mm粒径的颗粒污泥平均沉降速度为15.66 m/h。颗粒污泥形成后,USB反应器的氨氮容积去除速率达到1.31 g/(L·d)。短程反硝化厌氧氨氧化+硝化颗粒污泥工艺的脱氮性能分析结果表明,该工艺脱氮效率高、有机碳源需求量低,适合处理低碳城市污水并实现深度脱氮。

关键词: 低碳城市污水; 短程反硝化; 厌氧氨氧化; 硝化颗粒污泥

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)07-0017-06

Cultivation of Nitrifying Granular Sludge in Low-carbon Municipal Wastewater Nitrogen Removal Process

ZHANG Yu-jian¹, YANG Yi-chen¹, MA Bin¹, WEI Yan²

(1. Key Laboratory of Agro-Forestry Environmental Processes and Ecological Regulation of Hainan Province, Hainan University, Haikou 570228, China; 2. State Key Laboratory of Marine Resource Utilization in South China Sea, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: To achieve efficient and advanced nitrogen removal of low-carbon municipal wastewater, this paper established a process consisting of partial denitrification/Anammox and nitrifying granular sludge (PDA-N), and investigated the cultivation of nitrifying granular sludge. The up-flow sludge bed (USB) reactor was run in sequential batch mode and the settling time was gradually shortened. Nitrifying granular sludge was thus successfully cultivated, and 90.52% of the nitrifying granular sludge had a particle size greater than 0.5 mm. The settling velocity of granular sludge increased with the increase of particle size, and the average settling velocity of particles with particle size of 0.5–0.9 mm was 15.66 m/h. After the formation of granular sludge, the volumetric removal rate of ammonia nitrogen in the USB reached 1.31 g/(L·d). The PDA-N process had high nitrogen removal efficiency and low demand for organic carbon sources, which was suitable for advanced nitrogen removal of low-carbon municipal wastewater.

基金项目: 海南省基础与应用基础研究计划(自然科学领域)高层次人才项目(2019RC017); 国家自然科学基金资助项目(51868015)

通信作者: 委燕 E-mail: 598802451@qq.com

Key words: low-carbon municipal wastewater; partial denitrification; Anammox; nitrifying granular sludge

城市污水厌氧氨氧化脱氮技术可大幅节省有机碳源和曝气能耗,有望使城市污水处理由能量消耗转变为能量自给^[1]。目前在城市污水的短程硝化/厌氧氨氧化(PNA)脱氮中仍难以稳定实现短程硝化^[2],而城市污水短程反硝化/厌氧氨氧化(PDA)脱氮则相对比较稳定^[3-4]。基于颗粒污泥具有生物量大、沉淀性能好、耐负荷冲击等优势^[5-7],笔者提出采用两个上向流污泥床(USB)反应器串联处理城市污水的新工艺,即PDA-N工艺,其中第1个USB反应器用作PDA颗粒污泥反应器,第2个USB反应器用作硝化颗粒污泥反应器^[6]。该工艺兼具PDA和颗粒污泥的优势,有望实现城市污水高效深度脱氮,同时降低工艺占地面积。

前期研究中,在USB反应器中已经成功培养出PDA颗粒污泥,其平均粒径为1.92 mm^[6];在SBR反应器中,通过逐步降低沉淀时间培养出的PDA颗粒污泥粒径>0.2 mm的占86.16%^[7]。要实现PDA-N工艺的应用,还需要在USB反应器中培养出硝化颗粒污泥。硝化颗粒污泥是一种富集氨氧化菌和亚硝酸盐氧化菌的好氧颗粒污泥,影响其形成的因素包括:水力选择压、生物选择压及钙镁金属离子等^[8]。目前好氧颗粒污泥的研究与应用主要集中在SBR反应器,连续流反应器好氧颗粒污泥的培养研究相对较少^[9]。根据已有研究推断,采用USB反应器以SBR形式运行,通过逐步降低沉淀时间,应该可以形成硝化颗粒污泥。与投加颗粒污泥以及钙镁离子等强化颗粒污泥形成的方法相比,该方法更方便实施且无需投加药剂,成本较低。

为了推动PDA-N工艺的应用,笔者研究了利用USB反应器以SBR形式运行,通过逐步降低沉淀时间培养硝化颗粒污泥的可行性,进而考察其粒径分布、沉淀性能和硝化性能。同时,根据本研究结果和前期研究的PDA颗粒污泥特性,分析PDA-N工艺处理低碳城市污水的可行性及其特点。

1 材料与方法

1.1 试验装置及运行方案

试验装置为有机玻璃材质的USB反应器,包括反应区和沉淀区,其中反应区的直径为5 cm、高为

50 cm。USB反应器总容积为2.0 L,培养硝化颗粒污泥所用的有效容积为1.2 L,以序批式运行,换水率为50%;采用蠕动泵控制进水和排水;底部设有曝气装置,曝气量为0.06 m³/h,控制溶解氧(DO)在2.0 mg/L以上;试验温度为22~32 ℃。

整个试验共运行389个周期,分两个阶段。第1阶段(1~148周期)为硝化颗粒污泥培养阶段,通过逐步缩短沉淀时间提高选择压,沉淀时间由10 min(1~12周期)逐步降为8(13~28周期)、6(29~44周期)和4(45~148周期) min;该阶段每天运行4个周期,每个周期运行时间为360 min,其中进水10 min(进水量为0.6 L)、曝气279~345 min、沉淀4~10 min、排水1 min、闲置0~60 min。第2阶段(149~389周期)为负荷提高阶段,通过逐步缩短反应时间提高负荷,对应的周期运行时间依次设置为360(149~152周期)、180(153~200周期)、160(201~236周期)、120(237~276周期)和90(276~389周期) min;每个周期进水10 min(进水量为0.6 L)、曝气75~345 min、沉淀4 min、排水1 min,不设闲置期。

1.2 接种污泥与试验用水

接种污泥取自海口市白沙门污水处理厂,污泥混合液悬浮固体(MLSS)浓度为7 367 mg/L,污泥容积指数(SVI)为58 mL/g。试验用水为模拟污水,具体水质如下:COD为340.7~438.7 mg/L, NH₄⁺-N为171.1~207.8 mg/L, NO₂⁻-N为0.02~0.46 mg/L, NO₃⁻-N为0.02~1.61 mg/L,温度为23.3~29.5 ℃, pH为7.84~8.71,此外通过添加KH₂PO₄为微生物提供营养物质磷,对应的PO₄³⁻-P浓度为36 mg/L。

1.3 分析项目与方法

COD采用快速消解分光光度仪测定;NH₄⁺-N、NO₂⁻-N和NO₃⁻-N分别采用纳氏试剂分光光度法、N-(1-萘基)-乙二胺比色法和麝香草酚分光光度法测定;MLSS采用滤纸称重法测定;pH和DO浓度采用WTW Multi 3620多参数水质分析仪测定;好氧硝化颗粒污泥的粒径采用湿式筛分法测定,不锈钢标准筛孔径分别为0.2、0.5、0.9、1.5、2.0 mm。将不同粒径的颗粒污泥分别置于1 L量筒中自由沉淀,在颗粒污泥到达量筒底部以上20 cm处开始计时,

记录沉淀时间,并计算颗粒污泥的沉降速度。

2 结果与讨论

2.1 硝化颗粒污泥的形成

初期接种污泥呈絮体状,如图1(a)所示;随着沉淀时间由第1周期的10 min逐步缩短至第57周期的4 min,反应器内出现了粒径较小的颗粒污泥,如图1(b)所示;沉淀时间缩短为4 min后运行88个周期,即在第141周期时出现了较大粒径的颗粒污泥,颗粒化效果明显,如图1(c)所示;至整个试验结束即第389周期(第60天)时,颗粒污泥数量增多、粒径增大,颗粒污泥占污泥总量的比例更大,如图1(d)所示。综上,通过逐步缩短沉淀时间提高选择压,经过60 d成功培养出了硝化颗粒污泥。沈娜等^[10]接种城市污水处理厂的活性污泥,采用传统的逐步提高负荷方法经过147 d培养出了硝化颗粒污泥,而通过进水碳氮负荷交替变化方法可将硝化颗粒污泥培养时间减至70 d左右。相比之下,本研究的硝化颗粒污泥培养时间稍有缩短。若接种好氧颗粒污泥,则有可能将硝化颗粒污泥培养时间缩短至36 d^[11]。

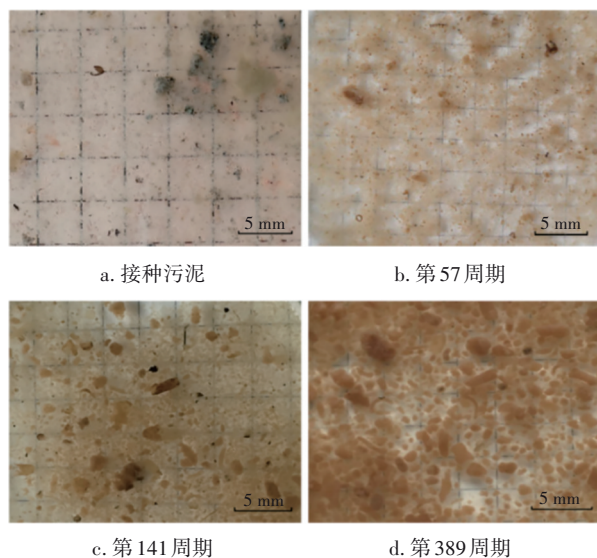


图1 硝化颗粒污泥培养过程中的形态变化

Fig.1 Morphology change of nitrifying granular sludge during cultivation

为了了解硝化颗粒污泥的粒径分布,采用湿式筛分法对第389周期的硝化颗粒污泥进行筛分,并对筛分粒径范围分别为0~0.2、0.2~0.5、0.5~0.9、0.9~1.5、1.5~2.0、>2.0 mm的颗粒污泥质量百分比进行统计,结果分别为2.67%、6.81%、42.98%、

32.14%、10.00%、5.40%。硝化颗粒污泥粒径主要分布在0.5~0.9 mm与0.9~1.5 mm范围内,粒径>0.5 mm的硝化颗粒污泥占90.52%。刘文如等^[11]培养硝化颗粒污泥粒径主要分布在0.21~0.45 mm,其比例为67.57%;而沈娜等^[10]通过进水碳氮负荷交替变化培养的硝化颗粒污泥平均粒径为1.8 mm。颗粒污泥粒径并非越大越好,如对于处理城市污水的厌氧氨氧化颗粒污泥,粒径在0.5~0.9 mm范围时污泥活性最高,粒径再增大其活性反而降低;当颗粒半径超过运行条件下底物的最大传质距离时,颗粒污泥内部会出现底物不足的情况,导致菌群无法发挥作用,使得其活性降低^[12]。

随着粒径的增大,硝化颗粒污泥的沉降速度不断增加,如图2所示。0.5~0.9 mm的颗粒污泥平均沉降速度为15.66 m/h,而超过2.0 mm的颗粒污泥平均沉降速度则高达56.69 m/h,这与UASB中培养的厌氧产甲烷颗粒污泥和厌氧氨氧化颗粒污泥的沉降速度(13.32~237.60 m/h)一致^[5,13],而显著高于文献报道的絮状活性污泥沉降速度(6.12~15.12 m/h)^[14]。本研究培养的硝化颗粒污泥有良好的沉降性能,所以后续将USB反应器由序批式运行改为连续流运行时,可避免污泥流失。这说明先以序批式运行USB反应器来培养颗粒污泥的方案可行。

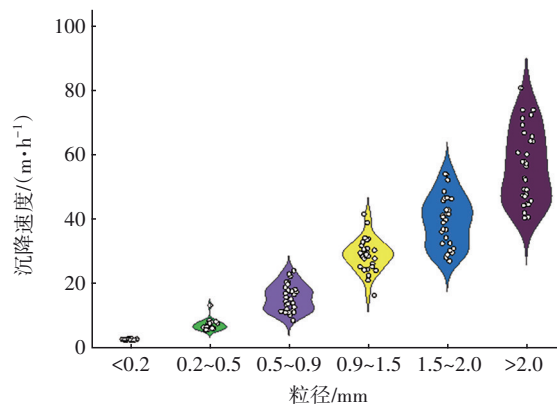


图2 硝化颗粒污泥的沉降速度

Fig.2 Settling velocity of nitrifying granular sludge

2.2 硝化颗粒污泥形成过程的硝化性能

第1阶段前期(1~108周期),反应器平均出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为38.87 mg/L,氨氧化反应不完全,同时出水 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度较低,平均为6.68 mg/L,而平均出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度高达95.24 mg/L,存在明显的亚硝酸盐积累,如图3所示。在第73周期,前190 min内 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度逐渐降至43.39 mg/L, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度逐渐

升高至 95.64 mg/L, 而 NO_3^- -N 浓度基本不变; 与此同时 pH 降至 7.02; 之后氮浓度变化很小, 硝化反应基本停止, 如图 4(a) 所示。彭永臻等^[15]发现当 pH < 6.60 时, 氨氧化反应基本停止。第一阶段反应器出水 pH 基本都低于 6.60, 这主要是因为进水碱度不足, 而在氨氧化过程中会消耗碱度导致 pH 下降, 因而无法将 pH 维持在 7.0 以上。

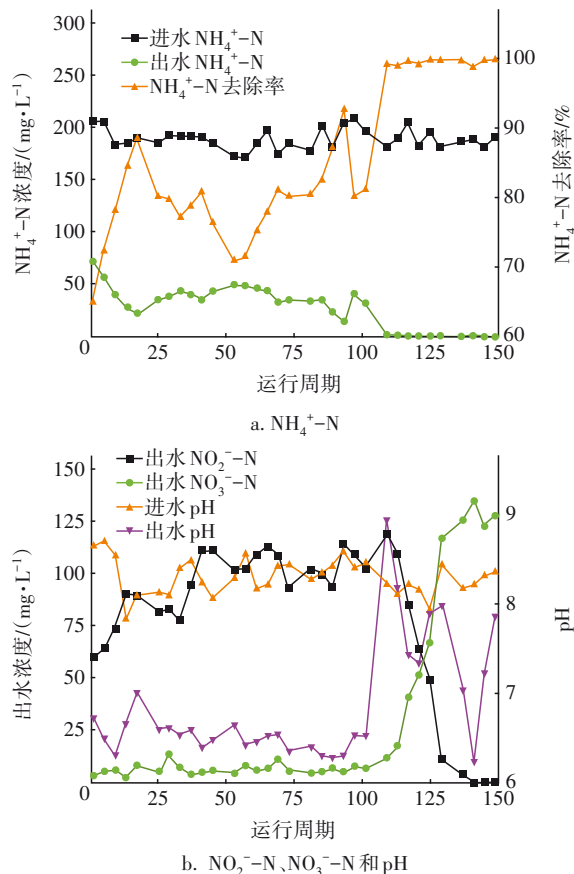


图3 硝化颗粒污泥培养过程中进出水氮浓度及pH的变化

Fig.3 Variation of nitrogen concentration and pH in influent and effluent during cultivation of nitrifying granular sludge

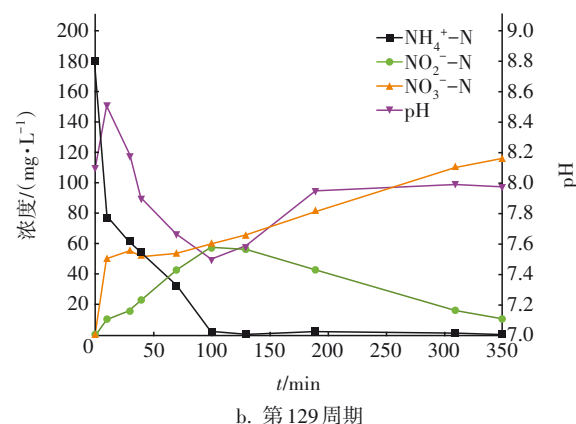
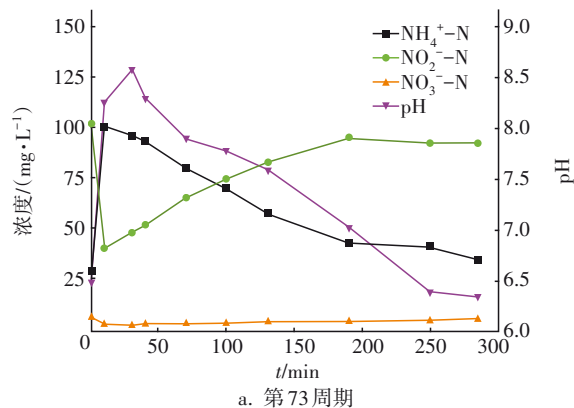


图4 典型周期内 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 以及 pH 的变化
Fig.4 Variation of NH_4^+ -N, NO_2^- -N, NO_3^- -N and pH in typical cycles

第1阶段后期(109~148周期),为了提高氨氧化性能、改善硝化效果,从第109周期开始投加碳酸氢钠来提高进水碱度,从而将出水 pH 提升至 6.60 以上,出水 NH_4^+ -N 浓度立即降为 1.53 mg/L, NH_4^+ -N 去除率升至 99.2%;与此同时,出水 NO_2^- -N 浓度逐渐降低,出水 NO_3^- -N 浓度逐渐升高;到第141周期即第1阶段接近结束时,反应器出水 NO_2^- -N 浓度降至 0.15 mg/L,出水 NO_3^- -N 浓度提高至 134.9 mg/L,亚硝酸盐积累消失。如图 4(b) 所示,在第129周期,前 100 min 内 NH_4^+ -N 浓度逐渐降至 1.83 mg/L, NO_2^- -N 浓度逐渐升至 58.44 mg/L,而 NO_3^- -N 浓度变化不大,基本维持在 51.02~60.20 mg/L, pH 降至 7.50;此后 NO_2^- -N 浓度开始降低,而 NO_3^- -N 浓度开始逐渐升高,同时 pH 开始升高,这是因为亚硝酸盐氧化过程不消耗碱度,同时继续曝气使水中二氧化碳被吹脱出去,最终呈现出 pH 的升高;至 350 min 反应结束时,出水 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 浓度分别为 0.31、11.20 和 117.3 mg/L。因此短程硝化消失的原因是氨氮被完全氧化之后仍然曝气,使积累的亚硝酸盐被氧化为 NO_3^- -N。若控制反应时间在 100 min 时停止运行,则仍可保持 NO_2^- -N 的积累;在实际情况下可通过在线监测 pH 来实现上述效果,即在 pH 出现拐点时结束曝气,就可避免 NO_2^- -N 继续氧化为 NO_3^- -N,从而实现短程硝化。

2.3 硝化颗粒污泥硝化速率的提升

为了提高硝化颗粒污泥反应器的硝化效率,在第2阶段逐步缩短反应时间提高进水负荷,考察硝化颗粒污泥的氨氮容积去除速率变化。第149周期时,周期运行时间为 360 min,氨氮容积去除速率已

为0.51 g/(L·d);第261周期时,周期运行时间降至120 min,出水 NH_4^+-N 浓度为0.31 mg/L,氨氮容积去除速率升至1.31 g/(L·d);第293周期时,周期运行时间继续降至90 min,出水 NH_4^+-N 浓度升至53.01 mg/L,导致氨氮容积去除速率下降至0.92 g/(L·d);第389周期时,颗粒污泥的氨氮容积去除速率继续升至1.28 g/(L·d)。硝化颗粒污泥工艺的氨氮容积去除速率明显高于传统活性污泥法和MBBR生物膜法[0.11~0.21 g/(L·d)]^[16-17],这说明通过形成颗粒污泥可提高反应器的硝化效率,缩短水力停留时间(HRT),减少污水处理厂生化池容积,进而降低工程基建费用。

2.4 PDA-N工艺高效脱氮性能分析

以上研究结果表明,利用USB反应器以SBR方式运行可以培养出硝化颗粒污泥,且其氨氮容积去除速率可达到1.31 g/(L·d)。同时前期研究表明,UASB中可培养出短程反硝化厌氧氨氧化颗粒污泥,其总氮容积去除速率为0.81 g/(L·d)^[6]。以上述结果作为参数,根据短程反硝化厌氧氨氧化反应式和硝化反应式[分别见式(1)和式(2)],对基于颗粒污泥的短程反硝化厌氧氨氧化+硝化组合工艺的脱氮特性进行分析,如图5所示,其中硝化液回流比以200%计,1 mg CH_3COOH 按1.08 mg COD折算,进水 NH_4^+-N 浓度以三亚市亚龙湾污水处理厂二期工程设计值30.00 mg/L计^[18]。

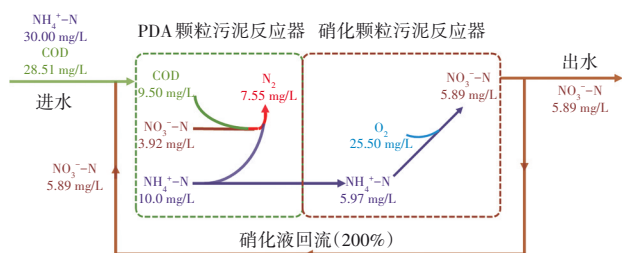
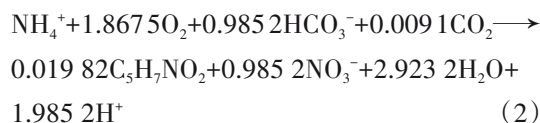
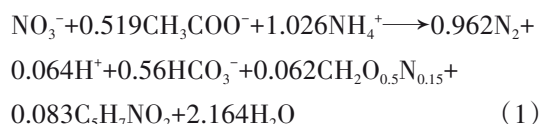


图5 PDA-N工艺脱氮性能分析

Fig.5 Nitrogen removal performance analysis of PDA-N process

PDA颗粒污泥反应器和硝化颗粒污泥反应器的HRT计算结果分别为0.71 h和0.33 h,而三亚市亚龙湾污水处理厂二期工程缺氧区和好氧硝化区的HRT分别为4.0 h和12.7 h。可以看出,PDA-N颗粒污泥系统与传统工艺相比,缺氧区和好氧区的HRT分别降低了82%和97%,因此该工艺的基建费用可以大幅降低。在硝化液回流比为200%、进水COD/ NH_4^+-N 为0.95的条件下,PDA-N工艺出水 NO_3^--N 浓度为5.89 mg/L,因此该工艺适合处理低碳污水并实现深度脱氮。

3 结论

USB反应器采用SBR方式运行,沉淀时间由10 min逐步降为4 min,成功培养出了硝化颗粒污泥,其粒径集中在0.5~0.9 mm。该颗粒污泥的沉降速度随着粒径的增大而增大,0.5~0.9 mm粒径的颗粒污泥平均沉降速度为15.66 m/h。该颗粒污泥的硝化速率较高,其氨氮容积去除速率可以达到1.31 g/(L·d)。基于颗粒污泥的PDA-N工艺水力停留时间短、脱氮效率高、碳源需求量低,适合处理低碳城市污水并实现深度脱氮。

参考文献:

- [1] KARTAL B, KUENEN J G, VAN LOOSDRECHT M C M. Sewage treatment with Anammox [J]. Science, 2010, 328(5979): 702-703.
- [2] MA B, WANG S Y, CAO S B, et al. Biological nitrogen removal from sewage via anammox: recent advances [J]. Bioresource Technology, 2016, 200: 981-990.
- [3] MA B, XU X X, WEI Y, et al. Recent advances in controlling denitrification for achieving denitrification/anammox in mainstream wastewater treatment plants [J]. Bioresource Technology, 2020, 299: 122697.
- [4] MA B, QIAN W T, YUAN C S, et al. Achieving mainstream nitrogen removal through coupling anammox with denitrification [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(15): 8405-8413.
- [5] MA B, PENG Y Z, ZHANG S J, et al. Performance of anammox UASB reactor treating low strength wastewater under moderate and low temperatures [J]. Bioresource Technology, 2013, 129: 606-611.
- [6] XU X X, MA B, LU W K, et al. Effective nitrogen removal in a granule-based partial-denitrification/anammox reactor treating low C/N sewage [J].

- Bioresource Technology, 2020, 297: 122467.
- [7] 马斌, 许鑫鑫, 高茂鸿, 等. 基于短程反硝化厌氧氨氧化的低碳源城市污水深度脱氮特性[J]. 环境科学, 2020, 41(3): 1377-1383.
- MA Bin, XU Xinxin, GAO Maohong, *et al.* Advanced nitrogen removal characteristics of low carbon source municipal wastewater treatment via partial-denitrification coupled with ANAMMOX [J]. Environmental Science, 2020, 41(3): 1377-1383 (in Chinese).
- [8] 龙焙, 程媛媛, 朱易春, 等. 好氧颗粒污泥的快速培养研究进展[J]. 中国给水排水, 2018, 34(2): 31-36.
- LONG Bei, CHENG Yuanyuan, ZHU Yichun, *et al.* Research progress on rapid cultivation of aerobic granular sludge[J]. China Water & Wastewater, 2018, 34(2): 31-36 (in Chinese).
- [9] LIU W L, WU Y, ZHANG S J, *et al.* Successful granulation and microbial differentiation of activated sludge in anaerobic/anoxic/aerobic (A^2O) reactor with two-zone sedimentation tank treating municipal sewage [J]. Water Research, 2020, 178: 115825.
- [10] 沈娜, 杨昌柱, 濮文虹, 等. 负荷交替法快速培养好氧硝化颗粒污泥的研究[J]. 环境科学, 2013, 34(4): 1464-1471.
- SHEN Na, YANG Changzhu, PU Wenhong, *et al.* Rapid cultivation of aerobic nitrifying granular sludge with alternate loading method [J]. Environmental Science, 2013, 34(4): 1464-1471 (in Chinese).
- [11] 刘文如, 沈耀良. 硝化颗粒污泥的快速培养及其硝化特性分析[J]. 环境工程学报, 2013, 7(11): 4346-4354.
- LIU Wenru, SHEN Yaoliang. Rapid cultivation and nitrification characteristics analysis of nitrifying granules in sequencing batch reactor [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(11): 4346-4354 (in Chinese).
- [12] ZHU G B, WANG S Y, MA B, *et al.* Anammox granular sludge in low-ammonium sewage treatment: not bigger size driving better performance [J]. Water Research, 2018, 142: 147-158.
- [13] MU Y, YU H Q, WANG G. Permeabilities of anaerobic CH_4 -producing granules[J]. Water Research, 2006, 40(9): 1811-1815.
- [14] LI X Y, YUAN Y. Collision frequencies of microbial aggregates with small particles by differential sedimentation [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(3): 387-393.
- [15] 彭永臻, 李璐凯, 李夕耀, 等. 不同pH值及碱性物质对短程硝化的影响[J]. 北京工业大学学报, 2017, 43(10): 1554-1562.
- PENG Yongzhen, LI Lukai, LI Xiyao, *et al.* Influence of pH and alkaline substances on shortcut nitrification [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2017, 43(10): 1554-1562 (in Chinese).
- [16] 颜家保, 夏明桂, 杨贵方, 等. 活性污泥A/O工艺去除炼油废水中氨氮的研究[J]. 武汉科技大学学报(自然科学版), 2002, 25(4): 354-356.
- YAN Jiabao, XIA Minggui, YANG Guifang, *et al.* Study on the activated sludge A/O process for degradation of ammonical nitrogen in the refinery sewage [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2002, 25(4): 354-356 (in Chinese).
- [17] 黄青, 周家中, 吴迪, 等. Bardenpho镶嵌MBBR工艺用于北方某污水厂抗冲击性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(6): 1698-1704.
- HUANG Qing, ZHOU Jiazhong, WU Di, *et al.* Shock-loading resistance of Bardenpho-embedded MBBR process in a WWTP of northern China [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(6): 1698-1704 (in Chinese).
- [18] 王建西. PTA²O强化脱氮除磷工艺用于亚龙湾污水处理厂二期工程[J]. 中国给水排水, 2019, 35(16): 48-52.
- WANG Jianxi. Application of PTA²O enhanced nitrogen and phosphorus removal process in second phase project of Yalong Bay Sewage Treatment Plant [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(16): 48-52 (in Chinese).

作者简介: 张余健(2000—), 男, 安徽安庆人, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理与资源化。

E-mail: zhangyujian22@mails.ucas.ac.cn

收稿日期: 2021-08-11

修回日期: 2021-09-26

(编辑: 刘贵春)