

## 短程硝化—反硝化生物脱氮与反硝化聚磷基础研究

专 业: 环境工程

博 士 生: 张 小 玲

指导教师: 王 志 盈 教授

### 摘 要

氮、磷是造成水体富营养化的主要原因,而传统脱氮除磷工艺普遍存在工艺流程较长,占地面积大、基建投资高等缺点。人们积极展开新型除磷脱氮理论及工艺的研究,其中短程硝化—反硝化脱氮、反硝化聚磷以及同步硝化反硝化工艺具有节约能源、减少污泥量和占地面积等优点,受到广泛地关注。本文对附着生长式(生物紊动床)和悬浮生长式(SBR)生物反应系统内的短程硝化—反硝化、悬浮生长式反应系统(SBR)内反硝化聚磷及同步硝化反硝化进行基础研究。主要研究成果如下。

(1) 在填充轻质载体的生物紊动床内,温度为 $25^{\circ}\text{C}$ 左右, pH 为 $7.2\sim 8.0$ , 进水氨氮浓度为 $300\text{mg/L}$ 的条件下,将 DO 降低到 $0.5\sim 1.0\text{mg/L}$ ,经过 30d 后,系统内形成了稳定的短程硝化,亚硝酸积累率稳定在 80%以上,氨氮去除率在 90%以上。此时,亚硝酸菌的数量比高溶解氧时增加约 4 倍,而硝酸菌的数量减少约 40%,亚硝酸菌在生物膜上成为优势菌群;导致氨氮和亚硝酸氮氧化速率严重不匹配,氨和亚硝酸氧化速率分别为 $1.5\text{kgN/m}^3\cdot\text{d}$ 和 $0.02\text{kgN/m}^3\cdot\text{d}$ 。证实了低溶解氧下附着生长生物反应系统中短程硝化是通过生物膜上两类硝化菌的竞争选择后促使两类菌的数量比例和活性发生了改变所致。

(2) 在生物紊动床内有机物对低溶解氧下短程硝化过程的影响研究表明: DO= $0.5\sim 1.0\text{mg/L}$ 、TOC $>100\text{mg/L}$  (TOC/N=1:3)的条件下,短程硝化过程受到破坏。低溶解氧下异养菌和硝化菌之间也存在着动力学选择过程,硝化菌由于竞争不到氧,活性受到影响,数量大大减少。

(3) 在 SBR 内,温度为 $25^{\circ}\text{C}$ 左右, pH 为 $7.5\sim 8.5$ ,进水氨氮浓度为 $300\text{mg/L}$ 的条件下,控制溶解浓度为 $0.3\sim 0.5\text{mg/L}$ 也能实现短程硝化。SBR 周期内低、高溶解氧交替环境是实现短程硝化的控制条件,合理的高溶解氧时间段是维持亚硝酸积累稳定性的保证,亚硝酸的饱食—饥饿特性是该条件下短程硝化实现的生物学基础。游离氨对亚硝酸的积累起到一定促进作用,实现短程硝化的温度和泥龄范围较大,在温度为 $21\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、泥龄为 $15\sim 40\text{d}$ 的范围内都可以实现稳定的短程硝化。

(4) 在 SBR 内研究了溶解氧和有机碳源的投加方式对同步硝化反硝化效果的影响。低溶解氧下的同步硝化反硝化发生的机理应归结于微环境理论。有机碳源的投加方式对同步硝化反硝化效果影响显著。当采用半连续碳源投加方式时, 在进水氨氮浓度为 300mg/L、投加 COD 总浓度为 600mg/L 的条件下 TN 去除率达到 80% 以上。

(5) 在进水 COD 浓度为 350mg/L, 温度为 25℃, pH 为 7.0~7.5 的条件下, 在 SBR 内进行基质及环境条件对反硝化聚磷的影响特性试验。试验结果表明, 反硝化聚磷速率随着硝酸盐浓度的增加而增加, 而当硝酸盐浓度大于 20mg/L 时, 反硝化聚磷速率与 20mg/L 的反硝化聚磷速率差别不大, 而反硝化聚磷效果会因为硝酸盐残留而受到影响; 在相同的硝酸盐浓度下, 反硝化聚磷效果随着缺氧时间的延长而增加; 缺氧段后维持一定的好氧时段有利于反应器污泥的沉淀和反硝化聚磷效果的稳定。

(6) 以亚硝酸为电子受体的反硝化聚磷的诱导试验表明, 污泥经过驯化诱导是可以以亚硝酸为电子受体聚磷的, 亚硝酸的投加方式对反硝化聚磷菌的诱导时间和最终的聚磷效果影响很大。采用连续投加亚硝酸方式时, 经过 23 天的驯化培养, 缺氧段最大聚磷速率达到 10.44mgP/gSS · h。

(7) 在 SBR 内温度为 25℃, pH 为 7.0~7.5 的条件下研究了反硝化聚磷颗粒污泥的培养过程、理化特性及颗粒污泥降解污染物的能力。研究表明, 颗粒污泥的形成是 COD 负荷、水流剪力、HRT 以及沉淀时间共同作用的结果。颗粒粒径范围为 50~900 μm, 颗粒污泥含水率在 96.78%~98.14% 之间, 颗粒污泥比重为 1.002~1.006。污泥沉降性能极好, SVI 在 25mL/g~40mL/g 之间。由于颗粒污泥的形成 SBR 的 COD 去除负荷及脱氮除磷能力大大提高。有机物去除负荷 1.496kgCOD/m<sup>3</sup>·d, 硝酸盐及磷酸盐的去除分别为 0.21 kgN/m<sup>3</sup>·d 和 0.06kgP/m<sup>3</sup>·d。

关键词: 短程硝化—反硝化 反硝化聚磷 同步硝化反硝化 附着生长式生物反应系统  
悬浮生长式生物反应系统 低溶解氧 生物紊动床 SBR

论文类型: 应用基础研究

# **Fundamental study of short-cut nitrification-denitrification biological nitrogen removal and denitrifying phosphorus removal**

**Specialty:** Environmental Engineering

**Author:** Zhang Xiaoling

**Advisor:** Prof. Wang Zhiying

## **ABSTRACT**

Biological nutrient removal processes were introduced into wastewater treatment because nitrogen and phosphorus induced eutrophication of closed water bodies. However conventional biological nutrient removal processes exist some problems such as system complex, large footprint, high investment, and etc. Short-cut nitrification-denitrification, simultaneous nitrification-denitrification and denitrifying phosphorus removal are novel biological nutrient removal technologies. The processes have many advantages, such as high efficiency, energy saving and less sludge etc. So these new technologies are being paid more and more attention by environmental engineering experts.

In this paper, short-cut nitrification-denitrification was studied in the attached growth system (Biological Turbulent Bed Reactor, BTBR) and suspended growth system (Sequencing Batch Reactor, SBR), respectively. In addition, simultaneous nitrification-denitrification and denitrifying phosphorus removal were studied in SBR reactor. From the experiments I get the main conclusions as follows.

(1) In a BTBR, DO concentration was controlled between 0.5 and 1.0mg/L and 300mg/L of ammonium nitrogen was filled, the 80% of nitrite could be reached stably; 90% of ammonium was removed at 25°C, the value of pH 7.2~8.0. The MPN test showed that ammonium oxidizers had dominated in the biofilm at the end of dynamic selection under low DO concentration.

(2) The effect of organic carbon concentration on short-cut nitrification was also studied in BTBR. The results showed that nitrification system was destroyed with DO=0.5~1.0mg/L, TOC >100mg/L and TOC/N=1:3, because nitrifiers couldn't compete for DO with heterotrophic bacteria.

(3) The alternation of low DO concentration and high DO concentration was the key factor for a successful short-cut nitrification in an SBR. Ammonium oxidizers had feast-famine abilities,

so it could endure the fluctuation of DO and survived in the reactor, but nitrite oxidizers did not.

(4) Effects of DO concentration and feed mode of organic carbon on simultaneous nitrification-denitrification were studied. The aerobic zone and anoxic zone coexisted in a floc, so nitrification and denitrification took place simultaneously at low DO. Feed mode of organic carbon influenced the efficiency of nitrogen removal. 80% of nitrogen removal efficiency could be reached at 300 mg/L of ammonium nitrogen and 600mg/L of COD using batch feed mode .

(5) Nitrate concentration was one of the factors affecting the denitrifying phosphorus removal. Generally, a higher Nitrate concentration benefits denitrifying phosphorus removal. But when the Nitrate-nitrogen concentration was enhanced over 20mg/L, the phosphorus removal efficiency couldn't be improved. At the same Nitrate concentration, denitrifying phosphorus removal efficiency could be promoted with the increase of anoxic time. In order to keep steady phosphorous removal efficiency and sludge settle ability, an aerobic stage should be added following anoxic stage.

(6) Nitrite can be used as electron acceptor in denitrifying phosphorus removal. Feed mode of nitrite had significant influence on denitrifying phosphorus removal. Anoxic phosphorus assimilation rate could be reached 10.44mgP/gSS·h after 23 days with continues feed mode.

(7) Sludge granular with denitrifying phosphorus removal activity was cultivated In an SBR. The effects of different operational conditions on formation of granular were studied such as COD loading, settling time, HRT and shear force. The dimension of granular was between 50  $\mu$  m and 900  $\mu$  m, . Its water content was at 96.78% ~98.14%, specific gravity 1.022~1.006, SVI of sludge 25~40mL/g, COD removal loading could be reached to 1.496kgCOD/m<sup>3</sup>·d, nitrogen and phosphorus removal loading could be reached to 0.21 kgN/m<sup>3</sup>·d and 0.06kgP /m<sup>3</sup>·d respectively.

**Key words:** short-cut nitrification-denitrification; denitrifying phosphorus removal;  
simultaneous nitrification-denitrification; the attached growth system;  
the suspended growth system; low DO; BTBR; SBR.

**Type of thesis:** Applied Fundamental Research

## 声 明

本人郑重声明我所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含本人或其他人在其它单位已申请学位或为其它用途使用过的成果。与我一同工作的同志对本研究所做的所有贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了致谢。

申请学位论文与资料若有不实之处,本人承担一切相关责任。

论文作者签名: 张 小 玲

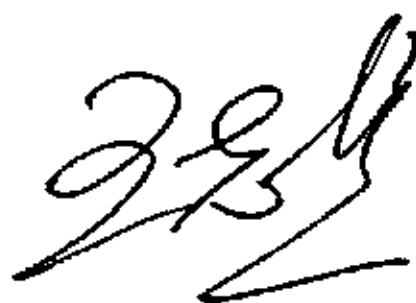
日期: 2004年5月28日

## 关于论文使用授权的说明

本人完全了解西安建筑科技大学有关保留、使用学位论文的规定,即:学校有权保留送交论文的复印件,允许论文被查阅和借阅;学校可以公布论文的全部或部分内容,可以采用影印、缩印或者其它复制手段保存论文。

(保密的论文在论文解密后应遵守此规定)

论文作者签名: 张 小 玲

导师签名: 

日期: 24/2004.5

注: 请将此页附在论文首页。

## 1 文献调查与分析

从世界范围看,进入 20 世纪 70 年代和 80 年代以来,随着水体富营养化问题的日益突出,水质指标系统不断严格化的趋势使废水脱氮除磷问题成为水污染控制中广泛关注的热点。随着研究工作的进行,脱氮除磷的生物学原理的认识不断深入,诞生了许多生物脱氮除磷新工艺,推动了生物脱氮除磷技术的发展,促进了废水生物处理技术的革新与改进。在查阅了大量国内外文献的基础上,本章首先介绍了传统生物脱氮除磷原理及依据传统理论建立的传统脱氮除磷工艺;其次重点介绍了三种新型的生物脱氮除磷工艺—短程硝化工艺、同步硝化反硝化工艺和反硝化聚磷工艺,对这三种工艺的原理、国内外研究进展及目前的研究热点进行了深入分析。

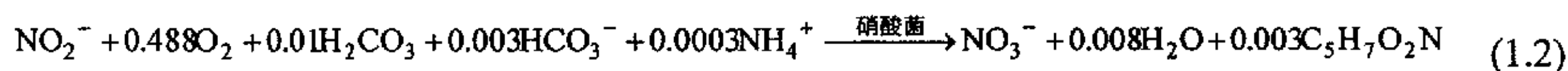
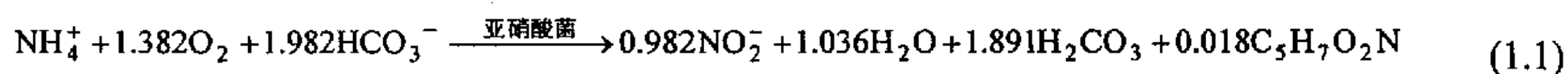
### 1.1 传统生物脱氮除磷理论

#### 1.1.1 生物脱氮的基本原理

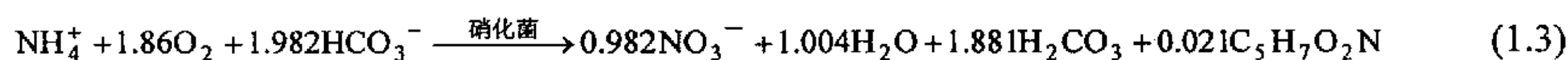
废水中的氮主要主要以有机氮(胺基、氨基、硝基化合物及其它有机含氮化合物)和无机氮(氨、亚硝酸盐、硝酸盐等)两种形态存在。有机氮通过氨化作用转化为氨氮。很多细菌、放线菌和真菌都具有氨化的能力,称为氨化菌。氨化过程在生物处理过程中很容易实现。生物脱氮过程主要由硝化和反硝化两个过程完成。

##### 1.1.1.1 硝化反应

硝化反应是指由硝化菌将氨氮氧化成硝酸盐的过程,这个过程必须在好氧条件下才能进行。硝化菌为自养菌,它们以  $\text{CO}_2$  为碳源,通过氧化氨获得能量。硝化过程可分为两个阶段,分别由亚硝酸菌和硝酸菌完成,第一步是由亚硝酸菌(Nitrosomonas)将氨氧化为亚硝酸盐,亚硝酸菌包括亚硝酸盐单胞菌属和亚硝酸盐球菌属等;第二步是由硝酸菌(Nitrobacter)将亚硝酸盐进一步氧化为硝酸盐,硝酸菌包括硝酸盐杆菌属、螺旋菌属和球菌属等。亚硝酸菌和硝酸菌统称为硝化菌,这类菌利用无机碳化合物如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_2$  作碳源,从无机物的氧化中获取能量。两步反应均需在有氧条件下进行,反应式可表示为:



总反应式:



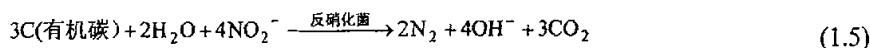
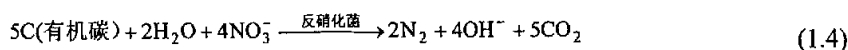
硝化反应消耗碱, 其数值为  $7.14\text{gCaCO}_3/\text{gNH}_4^+-\text{N}$ 。硝酸菌和亚硝酸菌的生理及动力学特征总结如下:

表 1-1 亚硝酸菌和硝酸菌的生理及动力学特征

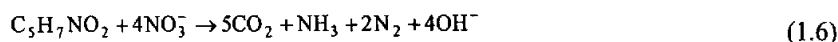
项 目	亚硝酸菌	硝酸菌
细胞形状	椭球或棒状	椭球或棒状
细胞尺寸	$1.0\mu\text{m}\times 1.5\mu\text{m}$	$0.5\mu\text{m}\times 1.0\mu\text{m}$
革兰氏染色	阴性	阴性
世代周期/h	8~36	12~59
自养性	专性	专性
需氧性	严格好氧	严格好氧
最大比生长速率 $\mu_m/\text{h}^{-1}$	0.04~0.08	0.02~0.06
产率系数 $Y/(\text{mg 细胞}/\text{mg 基质})$	0.04~0.13	0.02~0.07
饱和常数 $K_s/(\text{mg/L})$	0.6~3.6	0.3~1.7

### 1.1.1.2 反硝化反应

反硝化由一群异养微生物完成, 主要是将硝酸盐或亚硝酸盐还原成为氮气或氮氧化物, 反应在无分子氧状态下进行。反硝化细菌包括假单胞菌属、反硝化杆菌属、螺旋菌属和无色杆菌等。它们多是兼性的, 在溶解氧极低的环境下可以利用硝酸盐中的氧作为电子受体, 有机物作为电子供体提供能量并得到稳定化。反硝化过程产生部分碱度, 为  $3.47\text{gCaCO}_3/\text{gNO}_3^--\text{N}$ 。有机物作为电子供体被氧化而提供能量, 将硝酸盐或亚硝酸盐还原为氮气, 反应方程式为:



反硝化反应一般以有机物为碳源和电子供体, 但是, 当反应体系中缺乏有机物时, 无有机物如  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等也可作为反硝化反应的电子供体, 微生物还可以通过消耗自身细胞进行内源反硝化, 反应式可表示为:



其中,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$  代表反硝化微生物的细胞组成。

### 1.1.2 生物除磷的基本原理

废水中磷的存在形态取决于废水的类型, 最常见的是磷酸盐 ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HPO}_4^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ )、聚磷酸盐和有机磷。在常规二级污水处理中, 有机物的生物降解伴随着微生物菌体的合成, 磷作为生物的生长元素也成为生物污泥的组分, 从水中去除。微生物正常生长时, 活性污泥含量一般为干重的 1.5%~2.3%, 通过剩余污泥排放可获得 10~30% 的除磷效果。

污水除磷技术的发展起源于生物超量吸磷现象的发现。污水生物除磷就是利用微生物

吸收的磷量超过微生物正常生长所需要的磷量的现象，通过生物处理系统设计或系统运行方式的改变，使细胞含磷量相当高的细菌体在系统的基质竞争中取得优势。在所有传统的污水生物除磷工艺中都包含厌氧操作和好氧操作，使剩余污泥的磷含量达到污泥干重的 3%~7%，出水磷含量明显下降。

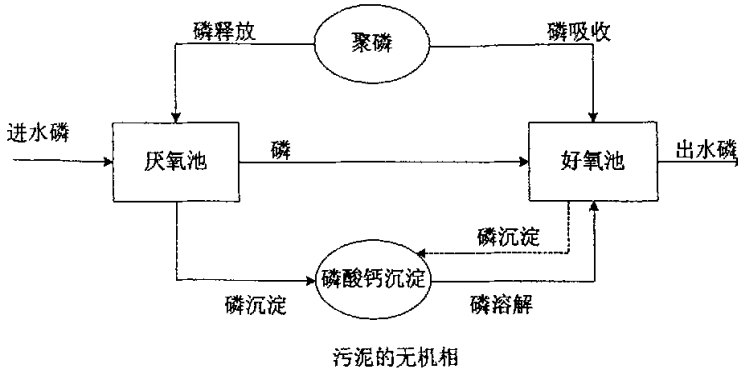


图 1-1 生物除磷系统中磷的循环与累积模式

生物除磷的基本原理可见图 1-1，图 1-1 表明，当某些细菌交替地处在厌氧条件与好氧条件时，它们能在厌氧条件下吸收低分子的有机物(如脂肪酸)转化成聚羟基烷酸盐 (polyhydroxyalkanoates, PHA<sub>S</sub>) 储存，同时降解聚磷酸盐释放正磷酸盐。在随后的好氧条件下，这些细菌营好氧生长，利用储存的 PHA<sub>S</sub> 作为碳源和能源，摄取正磷酸并以聚磷酸盐的形式储存起来，此类细菌称为聚磷菌 (polyphosphate accumulation organisms, PAO<sub>S</sub>)。由于系统必须经常排放污泥，被 PAO<sub>S</sub> 过量摄取的磷也将随之排除系统，因而可获得相当好的除磷效果。其中在厌氧阶段 PHA<sub>S</sub> 是还原性物质，其形成需要能量，其能量来源有两种不同的观点即产生了关于生物除磷原理的两种模式：一是所谓 Comeau-Wentzel 模式，认为还原能来自乙酰辅酶 A (acetyl-CoA) 经三羧酸循环的部分氧化；二是所谓 Mino 模式，认为还原能来自细胞体内糖原 (glycogen) 的分解。目前还不清楚哪一种模式更通用。

### 1.1.3 几种典型的生物脱氮除磷工艺

#### 1.1.3.1 改良 Ludzack-Ettinger (MLE) 工艺

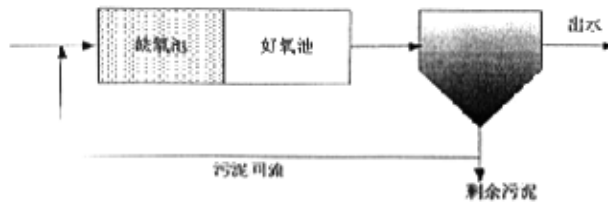


图 1-2 改良 Ludzack-Ettinger (MLE) 工艺



改良 Ludzack-Ettinger (MLE) 工艺 (图 1-2) 是一种有回流的前置反硝化生物脱氮系统, 其中前置反硝化在缺氧 (anoxic) 条件下运行, 利用废水本身的 BOD, 同时反硝化过程产生的碱度, 在其后的硝化过程被充分利用; 含氮有机物的氨化和氨氮的硝化在好氧条件下运行, 因此, 该工艺也称为缺氧/好氧 (A/O) 生物脱氮流程。

### 1.1.3.2 厌氧-好氧 (A/O) 工艺

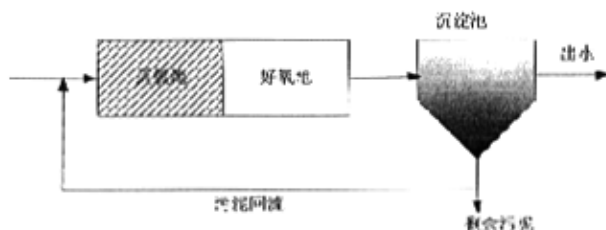


图 1-3 厌氧-好氧 (A/O) 工艺

厌氧-好氧 (anaerobic/aerobic, A/O) 工艺, 又称没有硝化的 A/O 工艺 (图 1-3), 是最简单的生物除磷工艺。系统中污水和污泥顺次厌氧和好氧交替循环流动。厌氧/好氧工艺强调进水与回流污泥混合后维持厌氧区的严格厌氧状态, 避免厌氧区硝酸的存在, 进入厌氧区第一格硝态氮浓度要低于  $0.3\text{mg/L}$ , 最好是  $0.2\text{mg/L}$  以下。系统厌氧区的存在不仅有利于聚磷菌的选择性增值, 而且能够抑制丝状菌的生长。活性污泥活性高、密实、沉淀性好。污泥含磷量可以达到生物体干重的 6%。工艺的典型设计停留时间为厌氧区  $0.5\sim 1.0\text{h}$ , 好氧区  $1.5\sim 2.5\text{h}$ ,  $\text{MLSS}2000\sim 4000\text{mg/L}$ 。

### 1.1.3.3 $\text{A}^2/\text{O}$ 脱氮除磷工艺

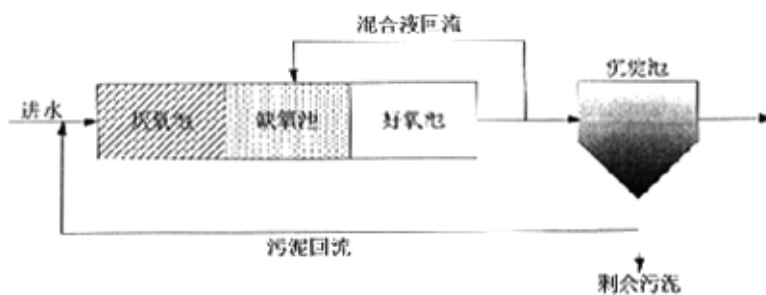


图 1-4  $\text{A}^2/\text{O}$  脱氮除磷工艺

如图 1-4 所示, 在厌氧-好氧 (A/O) 工艺的厌氧池之后增加一个缺氧池, 并将沉淀池污泥回流到厌氧池, 则形成典型的厌氧-缺氧-好氧即  $\text{A}^2/\text{O}$  工艺。改工艺的总停留时间与

A/O 工艺基本相同，具有同时除磷脱氮功能。在实际运行中，高负荷运行状态可取得良好的除磷效果。设计停留时间为缺氧区 0.5~1.0h，好氧区 3.5~6.0h。混合液回流比为 100%~400%，污泥回流比为 10%~50%。

#### 1.1.3.4 UCT 脱氮除磷工艺

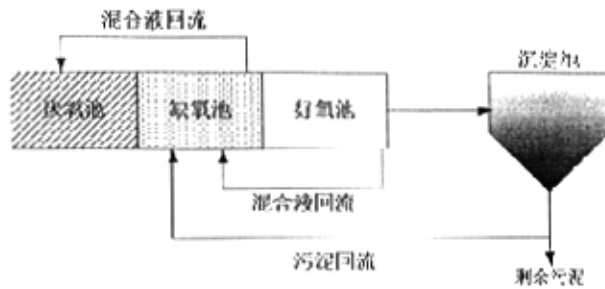


图 1-5 UCT 脱氮除磷工艺

UCT 脱氮除磷工艺如图 1-5 所示。此工艺与  $A^2/O$  工艺的区别在于沉淀污泥不是回流到厌氧池，而是回流到缺氧池。这样可以防止硝态氮进入厌氧区，破坏厌氧池的厌氧状态而影响系统的除磷效率，增加了从缺氧池到厌氧池的混合液回流，可以提高系统抗冲击负荷的能力。

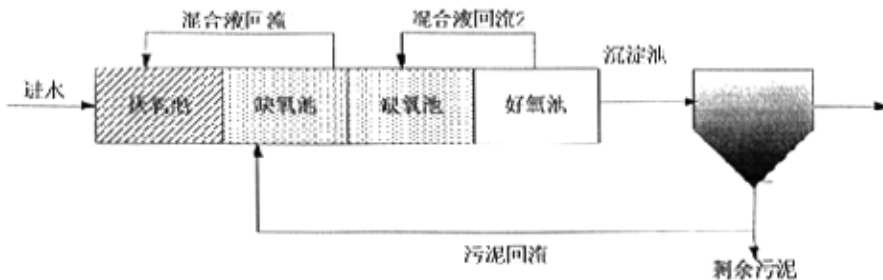


图 1-6 UCT 脱氮除磷工艺

改良 UCT 工艺见图 1-6。系统在厌氧池和好氧池之间再增加一个缺氧池。系统中包括两个内回流。一个是从好氧池至第二缺氧池的内回流，另一个是第一缺氧池至厌氧池的内回流。这种工艺可以减少进入厌氧池的硝态氮。第二缺氧池对由好氧池回流的硝态氮进行反硝化。可以通过提高好氧池至第二缺氧池的混合液回流比提高系统的脱氮能力，通过从第一缺氧池的回流减少硝态氮对厌氧池除磷功能的干扰。

### 1.1.3.5 VIP 脱氮除磷工艺

VIP 工艺流程与 UCT 工艺相同，也是单级活性污泥系统，可以同时去除废水中的氮和磷，它们的区别在于以下两点：

- ① VIP 工艺中厌氧、缺氧、好氧反应器分别由两个或多个完全混合的单池构成，可以提高磷的吸收和释放速率。
- ② 与 UCT 工艺相比，VIP 工艺的泥龄短，负荷高、运行速率高，污泥中活性生物的比例增加，除磷效率较高。其设计泥龄为 5~10d，UCT 的泥龄通常为 13~25d。

### 1.1.3.6 Bardepho 脱氮除磷工艺

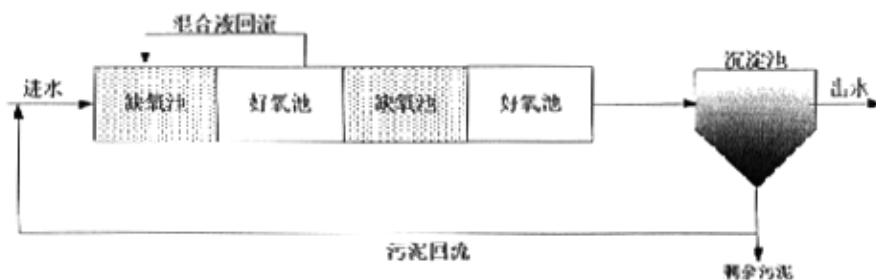


图 1-7(a) 四段 Bardepho 工艺

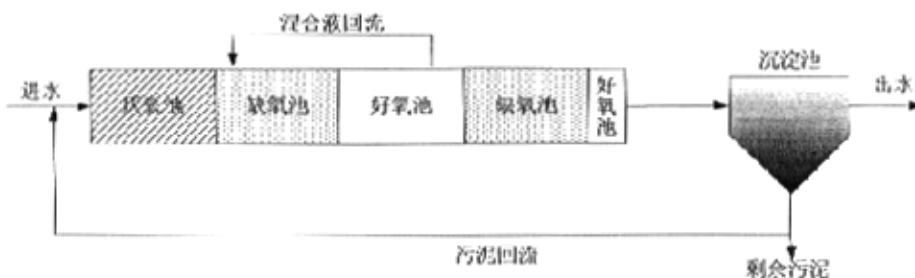


图 1-7(b) 五段 Bardepho 工艺

图 1-7 是 Bardepho 工艺的示意图，由 Barnard 于 1973 年提出。系统在 MLE 工艺的好氧池后再增加一个缺氧池和一个好氧池，成为四段 Bardepho 工艺（图 1-7(a)）。在四段 Bardepho 工艺的前端再增加一个厌氧池，即成为五段 Bardepho 工艺（图 1-7(b)）。所增加的厌氧池使五段 Bardepho 工艺具有脱氮除磷功能。无除磷要求时工艺前端的厌氧池可作为生物选择器，抑制丝状菌的繁殖。五段 Bardepho 工艺的泥龄设计值一般是在 10~20d。一般在低负荷条件下运行，以提高脱氮效率。

## 1.1.3.7 Phostrip 工艺

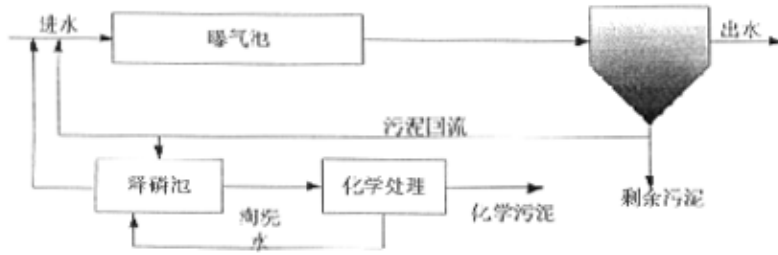


图 1-8 Phostrip 工艺

图 1-8 所示为 Phostrip 工艺。该工艺于 1965 年由 Levin 提出。优点是出水总磷浓度低于  $1\text{mg/L}$ ，受进水有机物浓度干扰较小。此外，大部分磷以石灰污泥的形式沉淀除去，污泥后续处置比高磷剩余污泥容易。分流到厌氧释磷池的侧流流量是进水流量的  $10\sim 30\%$ 。污泥在释磷池的平均停留时间为  $5\sim 20\text{h}$ ，一般为  $8\sim 12\text{h}$ 。

## 1.1.3.8 SBR 脱氮除磷工艺

SBR 脱氮除磷工艺一般分为 7 个工序过程，即进水、厌氧搅拌阶段、好氧曝气阶段、缺氧搅拌阶段、沉淀、排水和闲置，见图 1-9。在 SBR 反应器内可以灵活的实现厌氧、缺氧和好氧环境，是一个理想的脱氮除磷反应器。但 SBR 工艺也存在残留硝酸盐对厌氧环境的影响的问题。

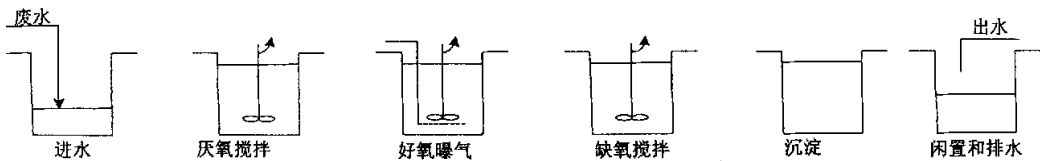


图 1-9 SBR 脱氮除磷工艺

上述的这些工艺中，改良 Ludzack-Ettinger (MLE) 工艺是单独的脱氮工艺，厌氧-好氧 (A/O) 工艺和 Phostrip 工艺只具有除磷功能，其它工艺都是既具有脱氮功能又具有除磷能力的工艺。这些工艺在污水除磷脱氮方面起到了很大的作用，但也存在一些明显的缺点。如工艺流程较长，占地面积较大，基建投资高；由于硝化菌群增值速率较慢，世代周期较长，在系统中难以维持较高的生物浓度，从而造成系统总水力停留时间较长，有机负荷较低，需要较大的曝气池，增加了基建投资和运行费用；有时硝化过程中产生的酸度需要投加碱度中和，不仅增加了处理费用，而且还可能造成二次污染；为维持较高的脱氮效果，必须同时进行污泥回流和加大混合液回流比，这样增加动力消耗及运行费用等。这些

缺点大大制约了传统污水生物脱氮除磷工艺的广泛应用。

## 1.2 生物脱氮除磷理论的发展

近年来,国内外正在研究污水脱氮除磷的新工艺和新方法,其中最典型的是污水生物处理的短程硝化反硝化工艺、同步硝化反硝化工艺和反硝化聚磷工艺。这些新理论、新工艺、新方法还不完善,各国的环境工程方面的专家正在竞相从各方面展开深入的研究。

### 1.2.1 短程硝化反硝化理论

#### 1.2.1.1 短程硝化理论的提出

长期以来,无论是在废水生物脱氮理论上还是在工程实践中,都一直认为废水生物脱氮就必须使  $\text{NH}_4^+$  经历典型的硝化和反硝化过程才能被完全去除,这条途径也可以称为全程(或完全)硝化—反硝化生物脱氮。实质上,硝化过程的两步反应是由两类菌分别完成的,这两类菌在生理特征上也有明显的差别,是可以分开的。对于反硝化过程,无论是  $\text{NO}_2^-$  还是  $\text{NO}_3^-$  都可以做电子最终受体。因而整个生物脱氮过程可以通过  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$  这样的途径完成。所谓短程生物脱氮就是将硝化过程控制在  $\text{NO}_2^-$  阶段而终止,随后进行反硝化。

传统生物脱氮之所以将氨完全氧化成硝酸盐后再进行反硝化,主要基于以下几方面原因:①如果硝化不完全,形成的亚硝酸盐产物  $\text{HNO}_2$  是“三致”物质,对受纳水体和人是 不安全的,所以尽量避免出现  $\text{HNO}_2$ ;② $\text{HNO}_2$  具有一定好氧性,影响出水 COD 和受纳水体的 DO;③氨自然生物氧化过程中,  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^-$  可释 242.8~351.7kJ/mol 的能量,亚硝酸菌有效利用能量的 1/4~1/5;氧化  $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$  释放能量为 64.5~87.5 kJ/mol 的能量,硝酸菌有效利用能量的 1/4~1/5。要达到相同的能量,硝化菌氧化  $\text{NO}_2^-$  量必须达到氧化  $\text{NH}_4^+$  量的 4~5 倍,因而在稳态下不会有  $\text{HNO}_2$  积累。④亚硝酸菌和硝酸菌虽是两类独立的细菌,但在开放体系中这两类菌普遍存在,并生活在一起,彼此有利,因此难以单独存在。⑤氨氧化为亚硝酸盐的速率较亚硝酸盐氧化为硝酸盐的速率慢,在  $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$  过程中,亚硝酸盐的形成是限速步骤,所以通常硝化产物为硝酸盐,亚硝酸盐浓度很低。

起初人们认为,出现亚硝酸盐积累是有害的。为了减少亚硝酸盐的积累,许多研究人员进行了控制其积累的工艺条件的研究工作。后来人们开始把注意力放在通过亚硝化—反硝化缩短脱氮过程的研究上,这种工艺的潜在优势在于:①节省 25% 的硝化曝气量;②节省 40% 的反硝化碳源;③减少 50% 的污泥生成量④缩短反应时间,相应反应器容积减少。因此短程硝化—反硝化成为废水生物脱氮的一个研究热点。

### 1.2.1.2 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>积累的影响因素

由于废水生物处理反应器均为开放的非纯种培养系统，如何控制硝化停止在 HNO<sub>2</sub> 阶段是实现短程生物脱氮的关键。传统硝化过程是由亚硝酸菌和硝酸菌协同完成的，由于这两类细菌在开放的生态系统中形成较为紧密的互生关系，将氨氧化为硝酸，因此完全的亚硝化是不可能的。短程硝化的标志是稳定且较高的 HNO<sub>2</sub> 积累即亚硝化率较高(至少大于 50%以上)。影响亚硝酸积累的因素主要有温度、pH、氨浓度、氮负荷、DO、有害物质及泥龄。

●温度。生物硝化反应在 4~45℃内均可进行，适宜温度为 20~35℃，一般低于 15℃硝化速率降低，并且低温对硝化产物及两类硝化菌活性影响也不同。12~14℃下活性污泥中硝酸菌活性受到严重抑制，出现 HNO<sub>2</sub> 积累。15~30℃范围内，硝化过程中形成的亚硝酸可完全被氧化成硝酸。温度超过 30℃后会出现 HNO<sub>2</sub> 积累。

●pH 值。随着硝化的进行，硝化过程产生的酸使废水 pH 不断下降。亚硝酸菌要求的最适 pH 在 7~8.5 之间，硝酸菌为 6~7.5。反应器中 pH 低于 7 则整个硝化反应会受到抑制。pH 升高到 8 以上，则 HNO<sub>2</sub> 浓度升高，硝化产物中亚硝酸比例增加，出现 HNO<sub>2</sub> 积累。

●NH<sub>3</sub> 浓度与氮负荷。废水中氨随 pH 不同分别以分子态和离子态形式存在。分子态游离氨 (FA) 对硝化作用有明显的抑制作用，硝酸菌属比亚硝酸菌属 (硝化过程中常见的两个菌属) 更易受到 FA 的抑制，0.6mg/l 的 FA 几乎就可以全部抑制亚硝酸菌的活性，从而使氧化受阻，出现积累。只有当 FA 达到 5mg/l 以上时才会对亚硝酸菌活性产生影响，当达到 40mg/l 才会严重抑制亚硝酸的形成。PH 升高，FA 浓度增大，造成 HNO<sub>2</sub> 积累。另外氨氮负荷过高时，在系统初期有于繁殖较快的亚硝酸菌的增长，使亚硝酸产生量大于氧化量出现 HNO<sub>2</sub> 积累。进水负荷过大所造成的 HNO<sub>2</sub> 积累也与水中总氨氮中浓度有关，冲击负荷也会造成 HNO<sub>2</sub> 积累。

●DO 亚硝酸菌和硝酸菌均是绝对好氧菌，在生物膜和活性污泥反应器中当膜的厚度和污泥颗粒的尺度较大时，形成氧扩散梯度。一般认为至少应使 DO 在 0.5mg/l 以上时才能很好地进行硝化作用，否则硝化作用会受到抑制。

●有害物质。硝化菌对环境较为敏感。废水中酚、氰及重金属离子等有害物质对硝化过程有明显抑制作用。相对于亚硝酸菌，硝酸菌对环境适应性慢，因而在接触有害物质的初期会受抑制，出现 HNO<sub>2</sub> 积累。

●泥龄。亚硝酸菌的世代期较硝酸菌短，在悬浮处理系统中若泥龄介于硝酸菌和亚硝酸菌的最小停留时间之间时，系统中的硝酸菌会逐渐被“淘汰”掉，使亚硝酸菌成为系中优势硝化菌，硝化产物以 HNO<sub>2</sub> 为主。

### 1.2.1.3 短程硝化理论的研究进展

虽然很多因素会导致硝化过程中亚硝酸积累,但目前对此现象的理论解释还不充分,认识有所不同,长久稳定地维持  $\text{HNO}_2$  积累的途径还有待探索。国内外学者对短程硝化的研究主要集中在三个方面:①游离氨抑制造成的  $\text{HNO}_2$  积累;②通过巧妙控制反应器温度和泥龄,淘汰硝酸菌实现  $\text{HNO}_2$  积累(SHARON);③降低反应器内的溶解氧浓度实现  $\text{HNO}_2$  积累。

#### ① 选择抑制理论

早在 1975 年,Voet 就发现  $\text{NO}_2^-$  在硝化过程积累的现象,并首先提出了短程硝化——反硝化的概念<sup>[1]</sup>,随后 Sauter, Sutherson 等先后进行了一些试验<sup>[2, 3]</sup>。1984 普度大学的 Alleman 根据 Anthonisen 的间歇试验结果提出了选择抑制理论<sup>[4, 5]</sup>,其核心是根据硝化菌对游离氨的敏感度不同(硝酸菌的抑制浓度为  $0.1\sim 1.0\text{mg/l}$ ;亚硝酸菌的抑制浓度为  $10\sim 150\text{mg/l}$ ),控制混合菌群对游离氨的接触浓度,使其高于硝酸菌的抑制浓度,低于亚硝酸菌的抑制浓度,则硝酸菌被抑制,亚硝酸菌正常增殖和氧化,从而获得  $\text{NO}_2^-$  的积累。为了证明选择抑制,加拿大不列颠大学的 Mavinic<sup>[6]</sup>等利用 4 个完全混合式反应器串联,组成推流式连续活性污泥系统,在第一个反应器中维持游离氨浓度  $1\sim 10\text{mg/l}$ ,当混合菌群通过第一个反应器时,硝酸菌被抑制,而亚硝酸菌在其后的反应器中正常工作,证明了选择性抑制在短期内可维持出水  $\text{NO}_2^-/\text{N}/(\text{NO}_2^-/\text{N} + \text{NO}_3^-/\text{N})$  在  $50\sim 70\%$ ,但长期接触(50 天后),硝化菌逐渐适应。出水  $\text{NO}_2^-/\text{N}/(\text{NO}_2^-/\text{N} + \text{NO}_3^-/\text{N})$  在逐渐下降,而且硝酸菌对高浓度游离氨的适应性是不可逆转的,即使提高游离氨浓度,  $\text{NO}_2^-/\text{N}$  比率也不增加。其后又采用缩短污泥龄(从 33 天缩短到 6 天),效果并不明显。Joanna<sup>[7]</sup>在试验中通过控制反应器 pH 值为 8,使混合液中游离氨浓度保持在  $1\sim 6\text{mgNH}_3/\text{L}$  同时游离亚硝酸浓度不超过  $0.04\text{mgHNO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下,实现了短程硝化,并且积累了  $300\text{mgNO}_2^-/\text{N}/\text{L}$  以上的亚硝酸盐氮,硝化速率大约为  $0.06\text{gN}/(\text{gMLSS} \cdot \text{d})$ 。因此,较高的进水氨氮浓度和 pH 值是造成游离氨存在的主要原因,其中 pH 值是引起硝酸菌活性抑制的决定因素。Fzd-Polanco 等<sup>[8]</sup>应用上向流生物曝气滤池研究了亚硝酸盐积累现象,尤其是在没有游离氨抑制条件下,开展了温度、pH 值和氨氮浓度对亚硝酸盐积累的影响。试验结果表明游离氨抑制效果极大的依赖于反应体系内的 pH 值、温度和氨氮浓度。在相同的比游离氨浓度下,不同的温度、pH 值和氨氮浓度产生不同的亚硝酸盐积累量。当不存在游离氨抑制、pH 值和温度较低时,高氨浓度对亚硝酸菌的活性有促进作用,使得系统内产生亚硝酸盐积累。

大量试验结果证明:控制反应器内的游离氨浓度在一定范围(高于硝酸菌的抑制浓度,低于亚硝酸菌的抑制浓度),可获得亚硝酸积累;硝酸菌对高游离氨浓度具有不可逆转的适应性造成了亚硝酸积累的不稳定性。游离氨浓度与反应体系内的 pH 值、温度和氨氮浓度

有关, 其中 pH 变化对游离氨浓度的影响最为显著。所以当考虑采用游离氨抑制实现短程硝化时, 在方法上应注意控制反应器内的 pH 保持在较高的水平, 在工艺运行时应注意硝酸菌对高游离氨的适应性, 采取换泥或其它措施, 以维持亚硝酸稳定的积累。

## ② SHARON 工艺

进入九十年代后, 欧洲对氮的排放要求更为严格, 特别是许多研究者建议对城市污水二级处理系统中污泥消化上清液单独处理 (其氮负荷占城市污水总氮负荷的 20~30%)。该废水的特点是高氨氮、低碳源, 短程硝化—反硝化的研究再次进入高潮, 其中最具代表性的是法国应用科学研究所的 Capdivil、荷兰拉德尔夫特大学的 Loodritch 等<sup>[8-10]</sup>在欧共体环境科学技术的支持下分别对  $\text{NO}_2^-$  在活性污泥、固定床以及三相流化床的积累途径和可行性进行了研究, 特别是 Mulder 发明 SHARON 工艺<sup>[11]</sup>使硝化系统中  $\text{NO}_2^-$  的积累可接近 100%, 并且已经应用于荷兰 Rotterdam 和 Utrecht 两座城市污水二级处理厂的消化液单独生物脱氮处理, SHARON<sup>[12, 13]</sup>工艺的核心是利用高温下 (30~35℃), 亚硝酸菌的最小停留时间小于硝酸菌这一固有特性, 控制系统的污泥龄介于硝酸菌和亚硝酸菌最小停留时间之间, 则硝酸菌被自然淘汰。从而维持稳定的亚硝酸积累, 证明了短程硝化—反硝化的可能性, 实际上, Fdz-Polanco<sup>[8]</sup>、Capdivil<sup>[9]</sup>都曾经就温度对亚硝酸积累的影响进行过研究, 发现升温有利于  $\text{NO}_2^-$  的积累, 只是一般认为升温对实际工程并无意义。而 Mulder 则是利用消化池上清液本身温度较高这种特性而获得试验的成功。但 SHARON 工艺的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  出水不能达到完全氧化 (主要是污泥龄太小), 在冬季仍需加温。

此外国内对利用高温下硝酸菌和亚硝酸菌的生长速率不同结合排泥实现短程硝化也展开了一些研究。王淑莹等<sup>[14-16]</sup>通过控制反应器内水温在 30~32℃ 成功实现了短程硝化反硝化生物脱氮工艺, 并在试验中系统考察了温度变化对短程硝化反硝化的影响。结果表明, 温度维持在 30℃ 得到的短程硝化, 当在常温下 (19.5~23.5℃) 运行 50 个周期时, 硝化类型发生逆转, 由短程硝化完全转化为全程硝化。而后, 逐渐升温, 硝化类型又逐渐转变为短程硝化。当温度达到 28~29℃ 时, 硝化类型为稳定的亚硝酸型硝化, 硝化反应结束时  $\text{NO}_2^--\text{N}/\text{NO}_x-\text{N}$  平均维持在 82.2%~83.5%, 并且得出短程硝化的临界温度为 28~29℃。

蒙爱红等<sup>[17]</sup>以自行配制的高氨氮废水为进水, 以普通活性污泥为种泥, 在温度为 35℃、CSTR 反应器平均 DO 浓度为 0.5~2.5 mg/L 和 pH 值为 7.0~7.8 的条件下连续运行, 在无污泥回流的情况下从第 26 天开始出现  $\text{NO}_2^--\text{N}$  浓度超过浓度  $\text{NO}_3^--\text{N}$ , 成功实现短程硝化。从工艺运行第 73 天开始, 出水中检测不出硝酸盐氮浓度, 在增加了连续污泥回流的情况下, 反应器出水中仍一直检测不到硝酸盐氮, 当进水氨氮容积负荷达  $1.2\text{kgNH}_4^+-\text{N}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  时, 氨氮去除率仍保持在 95% 以上。扫描电镜的观察结果表明污泥中的细菌以短杆菌和球菌为主, 短杆菌可能是 *Nitrosomonas*, 球菌可能是 *Nitrosococcus*。有



无回流的运行试验结果表明泥龄的长短并不影响短程硝化的实现。

### ③ 溶解氧控制理论

溶解氧是影响硝化过程的重要因素之一,不少研究者对此影响进行了研究,包括混合菌群(活性污泥、生物膜)和纯种菌群,但其出发点大多是考察溶解氧对整个硝化进程的影响,以及如何提高硝化效率。比利时 Gent 微生物生态实验室研究开发的 OLAND 工艺(Oxygen Limited Autotrophic Nitrification Denitrification)的技术关键就是控制溶解氧浓度,使硝化过程仅进行到氨氧化为亚硝酸盐阶段<sup>[18]</sup>。研究表明,OLAND 工艺就是利用了硝酸菌和亚硝酸菌动力学特性上的差异,实现了淘汰硝酸菌,使亚硝酸盐大量积累。Hanaki<sup>[19]</sup>利用恒化器对低浓度溶解氧(0.5mg/l)下亚硝酸菌和硝酸菌的相互作用关系进行研究,发现出水  $\text{NO}_2^-$  大量积累,并认为低溶解氧抑制了硝化进程(抑制了硝酸菌)。Lannbroek 等<sup>[20]</sup>研究纯种的 nitrosomonas 和 nitrobacter 混合菌群(两者都是污水处理中硝化污泥中最常见的属)在低浓度溶解氧在低溶解氧下的增殖及氧化规律。发现  $\text{NO}_2^-$  大量积累,其原因主要是 nitrosomonas 对溶解氧的亲合力优于 nitrobacter。但由于低浓度溶解氧下,活性污泥易解体,因此这一研究结果并未引起重视。Garrido 等在研究空气提升三相生物流化床的硝化特性时,发现当溶解氧浓度在 1~2mg/l 时,出水的  $\text{NO}_2^-$  比率高达 50%,且相当稳定,但 Garrido 等主要是研究高效反应器,对如何提高出水的  $\text{NO}_2^-$  比率并未进行深入研究。Ruiz 等<sup>[21]</sup>以人工配制高氨氮废水作为处理对象进行了溶解氧浓度对短程硝化的影响试验。试验结果表明,当溶解氧浓度从 5.7mg/L 降低到 1.7mg/L 时,没有发生短程硝化现象,硝化类型仍属于全程硝化。但是,当溶解氧浓度降低到  $1.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,反应系统内开始出现亚硝酸盐积累,并且随着溶解氧浓度的继续降低,亚硝酸盐积累量逐渐增加,当溶解氧浓度降低至 0.7mg/L 时,亚硝酸盐积累量达到最大值(大于 65%);同时此期间氨氮的去除率没有受影响,始终大于 98%。然而,当溶解氧浓度降低到 0.5 mg/L 时,氨氮去除率受到影响,当曝气结束时,在出水中检出未硝化的氨氮。彭党聪等在中法合作项目«硝化——反硝化生物脱氮技术研究中»采用完全混合式反应器,在生物膜中也发现低浓度 DO 抑制了硝化现象,在 0.5~1.0mg/l 溶解氧下,当进水  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度为 250mg/l 时, $\text{NH}_4^+-\text{N}$  被完全氧化(出水浓度低于 5mg/l),且  $\text{NO}_2^-$  的积累高达 90%以上( $\text{NO}_2^--\text{N}/(\text{NO}_2^--\text{N}+\text{NO}_3^--\text{N})$ ),经过 120 天的连续运行,出水  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  无明显变化,活性检测结果表明 80%的氧化发生在生物膜上,表明了低浓度溶解氧下生物膜系统可得到持久、稳定的  $\text{NO}_2^-$  积累。

综上所述,短程硝化反硝化工艺以其独特的优点受到国内外水处理专家的重视,并成为污水生物处理领域研究的热点。但由于其控制条件苛刻以及短程硝化易向全程硝化等缺点,短程硝化的研究大都还处在试验室的研究阶段。对不同工艺的短程硝化的控制条件还有待进一步的研究。

#### 1.2.1.4 高浓度氨氮废水与短程硝化反硝化

据报道, 2001 年我国海域发生赤潮高达 77 次, 比 2000 年增加 49 次, 氨氮是污染的主要原因之一, 特别是高浓度氨氮废水造成的污染。因此经济有效的控制高浓度氨氮废水污染成为当前环保工作者研究的重要课题。高浓度氨氮废水来源多, 排放量大, 如炼油、化肥、无机化工、铁合成、玻璃制造、肉类加工和饲料生产等工业部门排放的高浓度氨氮废水, 以及动物排泄和垃圾渗滤液等。对于高浓度氨氮的处理国内常采用氨吹脱, 工艺成熟, 吹脱效率高, 运行稳定、但动力消耗大, 塔壁易结垢, 在寒冷季节效率会下降, 而且如果吹脱到大气中易造成二次污染; 化学沉淀法简单, 效率高, 但投加药剂量大, 必须找一种高效价廉无污染的药剂, 沉淀物既可做肥料, 又可做耐火砖。

研究表明高浓度氨氮废水对生物活性有抑制作用, 所以强化生物预处理很重要。高浓度氨氮废水一般先采用物化法或化学法把氨氮降低到一定水平 (100~400mg/L), 然后采用生物法将氨氮浓度降低到达标排放的标准。生物脱氮技术应用比较广泛, 但常规生物处理高浓度氨氮废水有很大困难, 一方面为了使微生物正常生长, 必须增加回流比来稀释原废水; 另一方面, 不仅硝化过程需要大量氧气, 而且反硝化需要大量的碳源, 一般认为 COD/TKN 至少为 9<sup>[22]</sup>。

而短程硝化反硝化与传统硝化反硝化工艺相比的两个显著优点就是节约硝化阶段约 25% 的需氧量, 节省反硝化阶段约 40% 的碳源。这对于焦化、石化、化肥以及垃圾渗滤液等高氨氮、低碳源废水的生物处理的成本将是极大的降低, 因此研究短程硝化工艺具有重要意义。

#### 1.2.1.5 短程硝化反硝化存在的问题

短程硝化反硝化目前还存在许多问题有待于解决:

- 短程硝化的标志是稳定且较高的亚硝酸积累 (大于 50%), 影响亚硝酸积累的因素很多, 主要有温度、pH 值、氨浓度、DO、有害物质及泥龄, 但目前对此现象的理论解释还不充分, 认识有所不同, 长久稳定地维持亚硝酸积累的途径有待于进一步研究。
- 短程硝化的本质是利用微生物动力学特性固有的差异而实现两类菌的动态竞争与选择的结果, 但诸如活性污泥的沉降性能和污泥膨胀, 低溶氧下同步硝化反硝化等问题仍有待于进一步的研究和完善。
- 不同反应器形式与控制因素的合理结合, 即选择有利的反应器形式并辅以合理的控制条件及运行方式实现稳定的短程硝化是当今的一个研究热点。

## 1.2.2 同步硝化反硝化理论

目前国内外水处理研究者发现在生物转盘、SBR、氧化沟、CAST、传统活性污泥法等工艺中硝化和反硝化反应能同时发生,即存在同时硝化反硝化现象<sup>[45-48]</sup>。对同步硝化反硝化的理论机制研究主要集中在微生物学、生物化学和物理学等方面。

### 1.2.2.1 同步硝化反硝化机理的研究进展

#### (1) 好氧反硝化菌作用机理

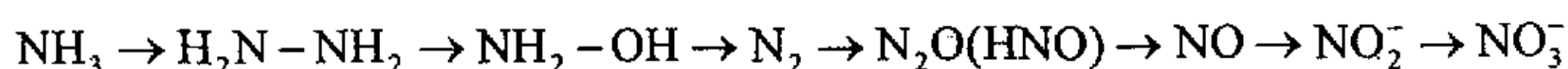
20世纪80年代后期以来,在生物脱氮生物学研究方面有了很大进展。人们曾多次观察到在没有明显缺氧段的活性污泥法中存在脱氮现象,并发现了好氧反硝化菌:*Pseudomonas spp.*, *Alcaligenes faecalis*, *Thiosphaera Pantotropha*, 这些好氧反硝化菌同时也是异养硝化菌,而传统硝化菌是化能自养菌。因此,这类细菌能够直接在好养条件下把氨转化为气态产物。

好氧反硝化菌的初始基质究竟是亚硝酸盐还是硝酸盐可以通过比较电子转移平衡来确定。氨氧化为亚硝酸盐产生2个电子,亚硝酸盐氧化成硝酸盐也产生2个电子,完全的亚硝酸盐还原需要3个电子,而完全的硝酸盐还原需要5个电子。因此,当亚硝酸盐被完全还原时,氧化氨产生的最大可能因数为 $0.67\text{N-mol N}_2 \cdot \text{N-mol}^{-1}\text{NH}_3$ ,而对于硝酸盐,这一因数为0.4,所以亚硝酸盐为好氧反硝化的初始基质<sup>[49]</sup>。

#### (2) 中间产物理论

好氧反硝化所呈现出的最大特征是好氧阶段总氮的损失。一方面,这一现象可由存在的好氧反硝化菌的微生物学理论予以解释;另一方面,从生物化学途径中产生的中间产物,也能够解释一部分总氮损失的原因。

关于硝化作用的生物化学机制的研究,目前已初步搞清楚是按以下途径进行:



在这个过程中,至少有三个中间产物 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{NO}$ 能以气体形式产生。其中硝化、反硝化过程均可以产生中间产物 $\text{N}_2\text{O}$ 和 $\text{NO}$ ,而且其比例可高达氮去除率的10%以上。另有研究表明,在亚硝酸细菌的作用下,氨的氧化过程也可能产生 $\text{N}_2\text{O}$ ,美国哈佛大学的Gereau等利用亚硝化单胞菌进行的纯培养试验表明,低溶解氧明显降低了 $\text{NO}_2^-$ 的产量,相反, $\text{N}_2\text{O}$ 的产生量却增加了,从0.3%上升到约10%。较多的研究表明,在好氧硝化过程中,如果碳氮比值较低,DO较低或SRT较小,都能导致 $\text{N}_2\text{O}$ 释放量增大;而且好氧反硝化会产生比缺氧反硝化时更多的 $\text{N}_2\text{O}$ 中间产物<sup>[50]</sup>。

本研究通过控制溶解氧实现短程硝化的另一个特征就是保持反应器内的溶解氧浓度

很低。根据前面的论述，在此低溶解氧浓度下，系统很可能产生了中间产物  $N_2O$ ，而使好氧阶段出现总氮损失现象。

### (3) 微环境理论

微环境理论则是从物理学角度对同步硝化反硝化机理进行解释。该理论考虑活性污泥和生物膜的微环境中各种物质(如 DO、有机物等)的传递与变化，各类微生物的代谢活动及其相互作用，以及微环境的物理、化学和生物条件或状态的改变等。微环境理论认为：由于氧扩散的限制，使得在微生物絮体内产生 DO 梯度，即从外向内，溶解氧浓度逐渐下降(如图 3-17)。在微生物絮体的外表面，溶解氧浓度较高，等于反应器内混合液的溶解氧浓度；外表面主要以好氧硝化菌为主，在此发生硝化反应。进入絮体内部，氧传递受阻，并且由于絮体外部氧的大量消耗，使得在微生物絮体内产生缺氧区，此区内反硝化菌占优势，并进行反硝化反应。因此，微生物絮体内的缺氧环境是形成同步硝化反硝化的主要原因，而缺氧环境的形成又依赖于水中溶解氧浓度的大小及生物絮体的结构。因此，控制反应器内溶解氧浓度及微生物的絮体结构对能否进行同步硝化反硝化及其发生的程度至关重要<sup>[51]</sup>。

#### 1.2.2.2 同步硝化反硝化的影响因素

##### (1) 溶解氧浓度对同步硝化反硝化效果的影响

由于氧扩散的限制，在微生物絮体内产生溶解氧梯度，也就形成不同的微生物环境。微生物絮体的外表面溶解氧浓度较高，该区域微生物存在于好氧微生物环境中，微生物以好氧菌、硝化菌为主，反应主要是碳化和硝化；而在微生物絮体内部，氧传递受阻及外部大量消耗导致溶解氧浓度降低形成缺氧环境，反硝化菌占优势，反应以反硝化为主。微生物絮体中好氧、缺氧微环境的存在是形成同时硝化反硝化的主要原因，而缺氧环境的形成有赖于溶解氧浓度的高低。溶解氧浓度增加对硝化反应有利，提高了溶解氧对生物絮体的穿透能力，因此可以提高硝化反应速率。对反硝化过程来讲，在低浓度溶解氧的情况下微生物絮体中缺氧环境占主导地位，好氧微环境所占的比例小，在好氧微环境中发生硝化反应形成的硝酸盐和亚硝酸盐能在缺氧环境中基本被完全利用。随着溶解氧浓度的提高，缺氧微环境比例下降好氧微环境比例上升，当两种微环境达到平衡时（即在好氧微环境中由于硝化反应产生的硝酸盐和亚硝酸盐恰好能在缺氧环境被反硝化利用）TN 的去除率达到最佳。而溶解进一步提高后，溶解氧浓度增加使得溶解氧对生物絮体的穿透能力也增大，好氧微环境和缺氧微环境的平衡被打破，微环境中好氧环境所占的比例提高，因而在好氧微环境中发生硝化反应产生的亚硝酸盐和硝酸盐也大幅度上升，反硝化反应由于微环境中缺氧微环境的比例的下降而显著减弱。

## (2) 有机负荷对同步硝化反硝化效果的影响

有机碳源作为异养好氧细菌和反硝化过程的电子供体,起着非常重要的作用。它是细菌代谢必需的物质和能量来源,是反硝化反应得以进行的必备条件,缺乏碳源会导致反硝化过程受阻,同时也会抑制异养菌的细菌增值。因此在实际的反硝化装置中,常常要加入甲醇等物质作为碳源补充。对于同时硝化反硝化系统,由于有氧环境与缺氧环境的一体化以及硝化和反硝化反应的同时发生,使得有机碳源对整个反应体系的影响尤为严重。

有机物浓度过高,异养菌活动旺盛,抑制硝化反应,硝化反应不充分必然会影响反硝化效果;有机物浓度过低,有机物大量消耗,不能提供反硝化所需碳源,同样同时硝化反硝化效果也不好。

## (3) 污泥絮体结构对同步硝化反硝化效果的影响

根据微环境理论,微环境中存在缺氧环境对同时硝化反硝化起着尤为重要的作用,污泥颗粒的粒径越大就越易形成缺氧环境。在发生同时硝化反硝化的工艺中,研究者发现其中的污泥颗粒粒径在  $50\sim 110\mu\text{m}$  之间,确实比其它工艺中污泥颗粒粒径大,污泥颗粒粒径越小,在相同溶解氧浓度下同时硝化反硝化效果就越差,因为此时污泥微环境中缺氧微环境所占比例小,反硝化进行得不完全。

### 1.2.3 反硝化聚磷理论

近年来,有关在生物除磷脱氮工艺中发现缺氧吸磷现象的报道很多,1987年,中国市政工程华北设计院在的中试研究中观测到缺氧区出现反硝化吸磷脱氮现象<sup>[23]</sup>;2000年,青岛建筑工程学院的张波和同济大学的高廷耀在常规  $A^2/O$  工艺的试验中发现缺氧吸磷现象<sup>[24]</sup>;1996年,荷兰 Delft 大学的 T.KUBA 等人在采用改良 UCT 工艺的污水处理厂的活性污泥中,发现了反硝化聚磷菌(Denitrifying Phosphorus Accumulation Organisms, DNPAO<sub>S</sub>)<sup>[25]</sup>;1995年,挪威科学技术大学的 K. STGAARD 等人对 UCT 污水处理厂进行研究,发现缺氧区除磷量占整个处理系统除磷量的 30%<sup>[26]</sup>。

#### 1.2.3.1 反硝化除磷的研究进展

##### ● 微生物学的研究

Osborn 和 Nicolls (1977) 在硝酸盐异化还原过程中观测到磷的快速吸收现象,这表明某些反硝化菌也能够超量吸磷<sup>[27]</sup>。Lotter (1985) 观测到了生物除磷系统中假单胞菌属和气单胞菌属的增长情况,他们发现这类细菌和不动细菌属的某些细菌能在生物脱氮系统的缺氧区完成反硝化反应<sup>[28]</sup>。Hascoet(1985)报导,如果有较高浓度的基质存在,不动细菌在缺氧区可吸磷<sup>[29]</sup>。

国内学者吉芳英对 A<sub>2</sub>NSBR（一种新型的双泥反硝化除磷工艺）系统中微生物的组成进行了研究，研究表明：主要起反硝化聚磷脱氮作用的假单胞菌、莫拉氏菌属、肠杆菌科细菌和气单胞菌属占细菌总数的 66.6%，主要起发酵产酸的细菌占细菌总数的 28.1%，不能反硝化脱氮，主要起好氧除磷作用的细菌占 12.1%。即反硝化聚磷菌占全部聚磷菌总数的 84.3%<sup>[30]</sup>。

微生物学的研究表明，聚磷菌确实存在一部分反硝化聚磷菌。

### ● 反硝化聚磷试验研究

1978 年，Osborn 和 Nicolls 从一个正常运行的生物除磷系统的厌氧段取出活性污泥进行间歇试验。污泥分成两部分：一个曝气，一个加入硝酸盐。结果表明污泥在好氧及缺氧条件下都表现出吸磷，但缺氧吸磷速率明显小于好氧吸磷速率<sup>[27]</sup>。1987 年，Veekke 利用厌氧/缺氧 SBR 系统研究了硝酸盐能否作电子受体吸磷的问题<sup>[31]</sup>。结果表明，厌氧释磷结束后在没有分子氧的条件下硝酸盐可以起到同氧气相同的作用，而且通过厌氧/缺氧好氧环境的诱导可以在反应器内增殖出以硝酸盐作为电子受体的优势菌群——DNPAO<sub>S</sub>。1993 年荷兰 Delft 大学的 Kuba<sup>[32]</sup>在试验中发现：在厌氧/缺氧交替的运行条件下，易富集一类兼有反硝化和除磷作用的兼性厌氧微生物，该微生物能够利用氧气或硝酸盐作为电子受体，且其基于胞内 PHB 和糖原的生物代谢作用与传统 A/O 法中的聚磷菌（PAO<sub>S</sub>）相似。1997 年，kuba 和 Loosdrecht<sup>[33]</sup>的生产性规模的生物除磷脱氮研究表明，当微生物依次经过厌氧/缺氧/好氧三阶段后，约 50%的聚磷菌既能利用氧气又能利用硝酸盐作为电子受体来聚磷。即 DNPAO<sub>S</sub>的除磷效果相当于总聚磷菌的 50%左右。

### 1.2.3.2 反硝化聚磷工艺的发展

反硝化聚磷工艺分为单级工艺和双级工艺。在单级工艺中，DNPAO<sub>S</sub>细菌、硝化细菌及非聚磷异养菌同时存在于悬浮增长的混合液中或生物膜反应器中，顺序经历厌氧/缺氧/好氧三种环境。最具代表性的是 BCFS 工艺。在双级工艺中，硝化细菌独立于 DNPAO<sub>S</sub>而单独存在于某一反应器中。双级工艺主要有 DEPHANOX 和 A<sub>2</sub>NSBR 等。

### ● BCFS 工艺

BCFS 工艺实际上是 UCT 工艺的一种变型。虽然是 UCT 的设计原理仅仅是基于对 PAO<sub>S</sub>所需环境条件的工程强化，但实践中发现该工艺中存在着不少的 DNPAO<sub>S</sub>细菌<sup>[26, 32]</sup>。为了最大程度地从工艺角度创造 DNPAO<sub>S</sub>的富集条件，荷兰的 Delft 工业大学研发出一种改进工艺——BCFS<sup>[34, 35]</sup>，工艺流程见图 1-10。BCFS 工艺较 UCT 工艺增加了两个反应池。第一个介于 UCT 工艺的厌氧和缺氧池之间(即接触池)，回流污泥和来自厌氧池的混合液在

池中充分混合以吸附剩余 COD。另外,因接触池是缺氧的,所以来自回流污泥中的硝酸盐氮能被迅速反硝化脱除,在这种情况下丝状菌生长非常缓慢,能有效地防止污泥膨胀。增加的第二个反应池是混合池,介于 UCT 工艺的缺氧池与好氧池之间,目的是形成低氧环境以获得同时硝化和反硝化,从而保证出水含有较低的总氮浓度。混合池的增设除保证硝化和反硝化分别在好氧池和混合池中以各自最大反应速率进行外,它还能保证污泥充分再生(好氧池)时不影响硝酸盐氮的有效去除(混合池)。因为污泥的再生程度能通过调节好氧池的曝气强度控制,保证低负荷时污泥(磷细菌)中 PHB 与糖原的最低含量,这意味着可保持较好的磷酸盐去除率。独立设置混合池和好氧池的益处有:① 最大程度地保证污泥再生而不影响反硝化或除磷;② 容易控制 SVI 值;③ 最大程度地利用 DNPAO<sub>5</sub> 以获得最少的污泥产量;④ 负荷高时可通过额外曝气使系统运行稳定;⑤ 负荷低时可通过减少曝气使系统运行稳定;⑥ 通过氧化还原电位和 DO 在线监测可方便地进行过程控制并保证运行稳定。这些也正是 BCFS 工艺的优点所在。然而,在以下两种情况下磷的去除效果不佳:①为满足硝化而使污泥龄过长;②进水中 COD/P 的比值过低。

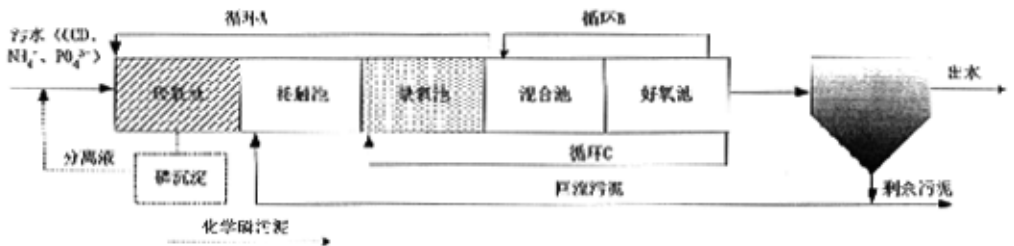


图 1-10 BCFS 工艺流程

### ● 生物膜反硝化除磷脱氮工艺

1994 年, Kern-Jespersen<sup>[36]</sup>对生物膜法反硝化聚磷进行了研究,在生物膜反应器中通过厌氧/缺氧交替环境也能富集培养出 DNPAO<sub>5</sub>,厌氧释磷阶段每吸收 1mgHAC 可释放 0.52mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 缺氧阶段每还原 1mg 可吸收 2.0mgPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P。污泥中的磷酸盐含量达到 8~10%。2000 年, Falkentoft<sup>[37]</sup>等进行了生物滤池反硝化除磷的小试试验,获得了很好的反硝化除磷效果。

### ● Dephanox 工艺

Wanner<sup>[38]</sup>在 1992 年率先开发出第一个以厌氧污泥中 PHB 为反硝化碳源的工艺,取得了良好的除磷脱氮效果。之后据此提出了具有硝化和反硝化除磷双泥回流系统的 Dephanox 除磷脱氮工艺,如图 1-11 所示。

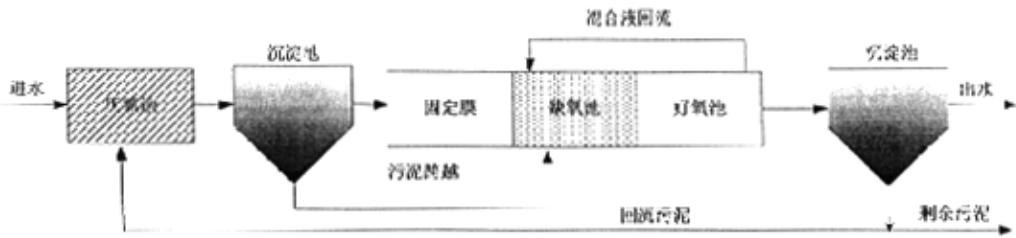


图 1-11 Dephanox 工艺流程

回流污泥完成在厌氧池中的放磷和 PHA 的储备后在一中间沉淀池中进行泥水分离。分离后的上清液直接进入随后的固定膜反应池中进行硝化；被沉淀的污泥跨越固定膜反应池进入一缺氧的悬浮生长反应池内同时完成硝化和摄磷，然后再进入曝气池再生污泥(氧化细胞内残余的 PHAs)，使其在下一循环中发挥最大的放磷和 PHA 储备能力。此工艺具有能耗低、污泥产量低且 COD 消耗量低的特点。反硝化除磷污泥在厌氧区吸收有机物合成 PHAs 后，经泥水分离不经过好氧阶段直接进入缺氧区，聚磷菌体内的 PHAs 未被消耗，全部用于反硝化摄磷，保证了反硝化所需的碳源。供氧仅用于硝化和反硝化除磷后剩余有机物的氧化，从而减少了曝气量。这种工艺布置经证实对脱氮除磷的有机基质的利用是非常有效的，它解决了反硝化菌和聚磷有机物对有机基质的竞争问题，同时也解决了活性污泥中典型的世代时间短的有机营养菌大大超过世代时间长的硝化细菌的问题。其最大的优点是使附在生物膜上的敏感的好氧性硝化细菌不暴露在缺氧条件下，而传统的活性污泥系统则做不到这一点<sup>[39-40]</sup>。

大量研究表明，缺氧条件下磷的去除效率低于好氧条件下的效率，而且磷的去除效果很大程度上取决于缺氧段硝酸盐的浓度。当缺氧段硝酸盐量不充足时磷的过量摄取受到限制，而硝酸盐量富余时硝酸盐又会随回流污泥进入厌氧段，干扰磷的释放和聚磷菌 PHB 的合成。实际应用时进水中氮和磷的比例是很难恰好满足缺氧摄磷的要求，这就给系统的控制带来了困难<sup>[41]</sup>。

### ● A<sub>2</sub>NSBR 工艺

A<sub>2</sub>NSBR 工艺是一种新型的双泥反硝化除磷工艺，由 A<sub>2</sub>O-SBR 反应器和 N-SBR 反应器组成。A<sub>2</sub>O-SBR 的主要功能是去除 COD 和反硝化除磷脱氮；N-SBR 反应器主要起硝化作用。这两个反应器的活性污泥是完全分开的，只将各自沉淀后的上清液相互交换。整个工艺流程如图 1-12 所示。



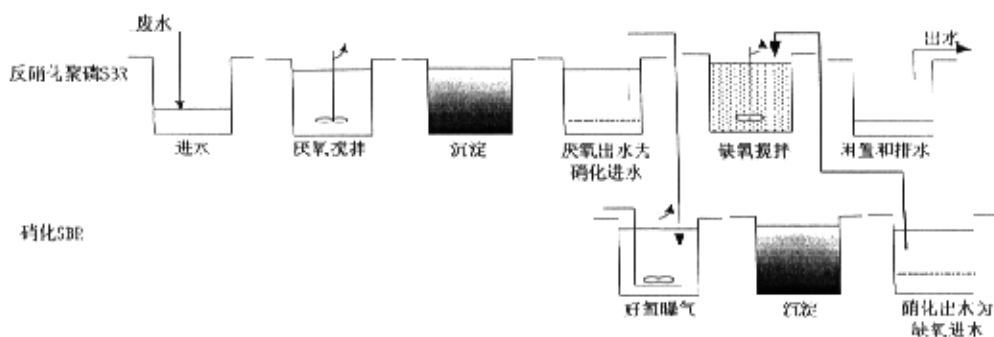
图 1-12 A<sub>2</sub>NSBR 工艺流程

图 1-12 A<sub>2</sub>NSBR 工艺流程经化学计量表明,在 N/P 比最优的情况下(N/P 值为 7),它比传统的好氧脱氮除磷工艺节省 50% 的 COD,除磷效率接近 100%,脱氮效率约为 90%。另外其耗氧量和污泥产量可分别减少约 30% 和 50%,还可节省能耗和污泥处理费用。污泥的 SVI 为 80~90mL/g,沉降性能良好,不易发生污泥膨胀<sup>[42]</sup>。另外 A<sub>2</sub>NSBR 工艺和 Dephanox 工艺一样,可分别控制硝化菌和异养菌(聚磷菌和反硝化菌)的泥龄,解决了异养菌和硝化菌的泥龄之争,有利于反硝化脱氮除磷与硝化的各自优化。其脱氮效率不高的原因是有一部分 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>未经硝化直接和 DNPAO<sub>5</sub> 污泥一起进入了缺氧段,无法完成反硝化过程,从而使出水中含有部分的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>。和单级工艺相比,双级工艺采用后置反硝化而不是前置反硝化,可以避免从好氧池向缺氧池大量回流污泥,从理论上来说可以达到 100% 的除磷效率。

### 1.2.3.3 反硝化除磷工艺的优点及亟待解决的问题

无论是生物脱氮还是生物除磷都需要污水中的有机物。污水中可用于生物脱氮和除磷的快速可利用有机物(Readily biodegradable COD, RBCOD)不足是制约氮磷去除的主要因素之一<sup>[43, 44]</sup>。近年来无论是在试验研究还是在污水处理实践中都发现有反硝化聚磷(Denitrifying phosphorus accumulation, DNPA)的现象。利用 DNPA 同步脱氮除磷可以同时硝酸盐还原和微生物超量摄磷过程合二为一:只消耗相当于单独生物脱氮或除磷所需的有机物量,即可达到氮和磷的同步去除,为改善有机物不足造成的脱氮除磷效率低下提供了一条出路。它不但可以提高 C/N 和 C/P 比低下时的 N、P 去除效率,而且工艺流程也可以缩短、一些环节可以合并减少构筑物。

此外利用硝酸盐代替氧气作为吸收磷酸盐的电子受体,节省了曝气量。反硝化过程和除磷过程由一类菌完成,可以减少污泥产量。

反硝化除磷工艺亟待解决的问题有以下几点:

● 基质条件（磷酸盐浓度、硝酸盐浓度）环境条件（反应器的厌氧、缺氧、好氧停留时间）对反硝化聚磷的影响，研究这些因素的变化对反硝化除磷微生物摄磷的影响，既可确定反硝化除磷工艺的最佳工艺条件，又可在理论上深入的探讨一些问题，便于指导工程实践。

● 缺氧聚磷速率和效率比较低，如何提高缺氧条件下磷的去除效率是反硝化聚磷研究的一个关键问题。

● 受进水水质等条件的影响反硝化聚磷效果不稳定，如何提高反硝化聚磷的稳定性或采用何种措施避免反硝化聚磷效果不稳定对系统处理效率的影响。

把短程硝化过程和反硝化聚磷过程结合在一起就构成了短程硝化反硝化聚磷工艺（硝化进行到  $\text{NO}_2^-$  即行终止，接着以  $\text{NO}_2^-$  为电子受体进行反硝化同时吸磷）。它具有短程硝化和反硝化聚磷两者的优点。既可大幅度节省需氧量又能减少有机碳源，还可以减少剩余污泥量和反应器的有效容积；这不仅可以提高城市污水的生物脱氮除磷效率，而且对含有高浓度氨氮又缺少有机物的工业废水处理更具有意义和实用价值。

### 1.3 课题的研究背景

#### 1.3.1 课题来源

本课题所研究的是自然科学基金资助项目《低浓度溶解氧下硝化菌在生物膜中的动力学选择规律研究》（59878042）和自然科学基金资助项目《反硝化聚磷的环境诱导与调控研究》（50138020）的部分内容。

#### 1.3.2 课题研究的目的是和内容

(1) 利用生物紊动床，在低溶解氧下研究亚硝酸菌积累的特点及硝化菌群在生物膜内的选择竞争机制和有机物浓度对亚硝酸积累的影响及异养菌对硝化菌影响的规律。探求生物膜反应器实现短程硝化工艺的控制条件，试验结果验证了生物膜内亚硝酸菌和硝酸菌在低浓度溶解氧（ $0.5\sim 1.0\text{mg/L}$ ）下的动力学选择机制，为生物膜短程硝化工艺提供了技术参数及运转经验。

(2) 利用 SBR 反应器，在低溶解氧下研究活性污泥系统短程硝化的特点及控制条件，研究低溶解氧下氨氮及有机物的去除规律及污泥特征的变化。探求低溶解氧下活性污泥法的短程硝化的规律和条件。

(3) 利用 SBR 反应器研究了研究反硝化聚磷的影响因素，探求基质及环境条件对反硝化聚磷菌增殖的诱导调控作用，为反硝化聚磷脱氮除磷工艺的应用奠定试验基础。研究以

NO<sub>2</sub><sup>-</sup>为基质的反硝化聚磷的诱导特点。

(4) 研究溶解氧浓度和有机碳源投加方式对同步硝化反硝化效果的影响。

(5) 研究各种条件下生物污泥的特性，特别研究了反硝化聚磷颗粒污泥的培养过程，物理化学特性及 COD 去除及脱氮除磷能力。

## 参考文献

1. Voet J. P., et al. Removal of nitrogen from highly nitrogenous wastewater[J]. JWPCF, 1975(47):394-398.
2. Sauter L.J. and Alleman J. E. A streamlined approach to biological nitrogen removal r[J]. ASCE special conference in Environ. Eng. New York, 1980, 296-306.
3. Sutherson S. et al. Inhibition of nitrite oxidation during nitrification: some observations[J], Water Pollution. res. J can. 1986 Vol.21:257-266.
4. Alleman J. E. Elevated nitrite occurrence in biological wastewater treatment system[J]. Wat.Sci. Tech., 1984, 17: 409-419.
5. Anthonisen A.C., Laoehr R.C. et al. Inhibition of nitrification: by ammonia and nitrous acid[J]. JWPCF, 1976(48):835-750.
6. Turk O, Mavinic DC, Maintaining nitrite build-up in a system activated to free ammonia[J]. Water Research, 1989, 23(22):1383-1388.
7. Joanna surmacz-Gorska, Andrej Cichon, Komelusz Miksch. Nitrogen removal from wastewater with high ammonia nitrogen concentration via shorter nitrification and denitrification[J]. Wat.Sci.Tech.1997, 36 (10) :73-78.
8. Fdz-Polanc o F., Villaverde S. and P.A.Garcia. Temperature Effect on Nitrifying Bacteria Activity in Biofilters: Activation and Free Ammonia Inhibition[J]. Wat.Sci.Tech.1994, 30 (11): 121-130.
9. Rosls J.L., Mauret M. Rahmani H., Nguyen K.M., Capadeville B. Population dynamics and nitrite build-up in activated sludge and biofilm process for nitrogen removal[J]. Wat. Sci. Tech., 29(7):43-51.
10. Garrido J.M., van Benthum W.A.J., van Loosdrecht M.C.M., Heijnen Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor[J]. Biotechnol.Bioeng, 53:168-178.
11. C.Hellinga, A. A. J. C. Schellen, J. W. Mulder et al. The SHARON Process: An innovative method for nitrogen removal from ammonium-rich wastewater[J]. Wat.Sci.Tech. 1998, 37(9):135-142
12. J. W. Mulder, M.C.M.van Loosdrecht, C.Hellinga and R.van Kempen. Full-scale application of the SHARON process for treatment of rejection water of digested sludge dewatering[J]. Wat.Sci.Tech. 2001,

- 43(11):127-134.
13. van Kempen R Mulder J. W. Uijterlinde C.A et al. Overview: Full scale Experience of the SHARON Process for Treatment of Rejection Water of Digested Sludge Dewatering[J]. Wat.Sci.Tech.2001, 44 (1) :145-152
  14. 王淑莹, 曾薇, 董文艺, 杜红, 陈韬. SBR 法短程硝化及过程控制研究[J].中国给水排水, 2002, 18 (10) :1-5.
  15. 高景峰, 彭永臻, 王淑莹. 温度对亚硝酸型硝化/反硝化的影响[J].高技术通讯.2002, 12(12): 88-93.
  16. 曾薇, 王淑莹, 彭永臻, 陈韬. 供氧方式对 SBR 法硝化过程控制的影响[J].环境化学.2002, 21 (6) :571-575.
  17. 蒙爱红, 左剑恶, 杨洋.高浓度氨氮废水的短程硝化研究[J].中国给水排水.2002, 18 (11) :43-45
  18. Verstraete W. Philips S. Nitrification-Denitrification processes and technologies in new contexts. Environmental Pollution[J]. 1998, 37(9):135-142.
  19. Hanaki K. Wantawin C., Ohgaki. S. Nitrification at Low Level of dissolved oxygen with and without Loading in a Suspended Growth Reactor[J]. Wat.Res.1990,24 (3) :297-302.
  20. Laanbroek H.J. Gerards S. Competition for Limiting amounts of oxygen between nitrosomonas europaea and Nitrobacteria Winogradskyi Grown in Mixed Continuous Cultures[J].Arch.Microbiology.1993, 159:453-459.
  21. Ruiz G. Jeison D. Chamy R. Nitrification with high nitrite accumulation for treatment of wastewater with high ammonia concentration[J]. Wat. Res. 2003, 37(6):1371-1377.
  22. 仝武刚, 王继徽, 刘大鹏.高浓度氨氮废水的处理现状与发展[J]. 工业水处理 2002, Vol.22(9):9-11.
  23. 中国市政工程华北设计研究院.泰安市污水处理试验研究报告[M].天津, 1989.
  24. 张波, 高廷耀 倒置 A2/O 工艺的原理与特点研究[J]. 中国给水排水 2000, Vol.16(7):11-15.
  25. Kuba T. Van Loosdrecht M.C.M Occurrence of denitrifying phosphorus removal bacteria in modified UCT-type wastewater treatment plants[J]. Wat. Res. 1997, 31(46):777-786.
  26. K.stgaard et al. Anoxic biological phosphorus removal in a full-scale UCT process[J]. Wat. Res. 1997, 31(11):2719-2726.
  27. Osborn D.W. and Nicholls H. A. Optimization of the activated sludge process for the biological removal of phosphorus[J]. Prog. Wat. Technol. 1978, 10:261-277.
  28. Lotter L.H. The role of bacterial phosphate metabolism in enhanced phosphorus removal from the activated sludge process[J]. Wat.Sci.Tech.2001, 17 (11): 127-138.
  29. Hascoet M.C. and Florentz M. Influence of nitrates on biological phosphorus removal from wastewater[J]. Wat.S.A. 1985, 11:1-8.
  30. 罗宁, 罗固源, 吉芳英, 张德纯.新型双泥反硝化除磷脱氮系统中微生物的组成[J]. 给水排水, 2003,

Vol.29(33):33-35.

31. Vlekke G.J.F.M., Comeau Y. and Oldham W.K. Biological phosphate removal from wastewater with oxygen or nitrate in sequencing batch reactors[J]. *Environ. Technol. Lett.* 1988, 9:791-796.
32. Kuba T., Smolders G., van Loosdrecht M.C.M. and Heijnen J.J. Biological phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor[J]. *Wat.Sci.Tech.*1993, vol27(5/6): 241-252.
33. Kuba T., Wachameister A. van Loosdrecht M.C.M. Effect of nitrate on phosphorus release in biological phosphorus removal system[J]. *Wat.Sci.Tech.*1994, Vol30(6): 263-269.
34. 操家顺, 杨雪冬.Mark van Loosdrecht. BCFS—生物除磷新工艺[J]. *中国给水排水*, 2002, Vol.18(3):23-26.
35. 郝晓地, 汪慧贞.Mark van Loosdrecht.可持续除磷脱氮工艺[J]. *给水排水*, 2002, 28(9): 7-9.
36. Jens Peter. Keren-Jespersen. Mogens Henze. et al. Biological phosphorus release and uptake under alternation anaerobic and anoxic in a fixed-film reactor[J]. *Wat.Res.* 1993, Vol. 27(4):617-624.
37. Falkentoft C. The significance of zonation in a denitrifying phosphorus removing biofilm[J]. *Wat. Res.* 1999, Vol.33; 3303-3310.
38. sorm R. Wanner J. Scltarelli R. et al. Verification of anoxic phosphate uptake as the main biochemical mechanism of the “Dephanox” process[J]. *Wat. Sci.tech.*1997, vol.35(10):87-94.
39. Bortone G.Saltarelli R.Alonso V. Wanner J. Tilche A. et al. Biological anoxic phosphorus removal-the Dephanox proces[J]. *Wat. Sci.tech.*1996, vol.34(1-2):119-128.
40. Bortone G. Marsili Libelli S. Tilche A. et al. Anoxic phosphate uptake in the Dephanox process[J]. *Wat. Sci.tech.*1999, vol.40(4-5):177-185.
41. 黄翔峰, 李春鞠, 陈树斌. 城市污水生物脱氮除磷技术的发展[J]. *中国沼气*, 2000, 18(4):9-15.
42. 罗宁, 罗固源, 吉芳英等. 新型双泥生物反硝化除磷脱氮工艺[J]. *中国给水排水*, 2002, 18(9):4-7.
43. Kuba T, van Loosdrecht M.C.M, Heijnen J.J. Phosphorus and nitrogen removal with minimal COD requirement by integration of denitrifying dephosphatation and nitrification in a two-sludge system [J]. *Wat. Sci. Technol.*, 1996, 30(7): 1702-1710.
44. Wang JC, Park JK. Effect of wastewater composition on microbial populations in biological phosphorus removal processes[J]. *Wat. Sci. Technol.*, 1998, 38(1):159-166.
45. Hyungseok YOO, Kyu-hong Ahn, Hyung-Jib Lee Nitrogen removal from synthetic wastewater by simultaneous nitrification and denitrification via nitrite in an intermittently-aerated reactor[J]. *Wat. Res.* Vol33(1)145-154.
46. Klangduen Pochana and Jürg Keller. Study of Factors Affecting Simultaneous Nitrification and Denitrification[J]. *Wat.Sci.Tech.*1999, 36(9): 61-68.
47. Elisabeth V. Simultaneous nitrification and denitrification in bench-scale sequencing batch reactors[J].

- Wat.Res. 1996Vol.30(2):277-284.
48. Collivignarelli C. and Bertanza G. Simultaneous Nitrification- Denitrification Processes in Activated Sludge Plants: Performance and Applicability. [J] Wat.Sci.Tech.1999, 40(4-5):187-194
49. 郑平. 生物脱氮技术的研究进展. 环境污染与防治[J].1997, 19 (4) :25-28.
50. 吕锡武. 同时硝化和反硝化的理论和实践.环境化学[J].2002, 21 (6): 564-570.
51. 周少奇, 周吉安, 范家明.同时硝化反硝化生物脱氮技术研究进展, 环境科学与技术[J].2002, (2):38-44.

## 2 附着生长式生物反应系统内短程硝化选择过程的研究

### 2.1 前言

短程硝化反硝化过程是氨氧化为亚硝酸盐后直接反硝化的过程，省去了硝酸盐的生成和还原。与传统生物脱氮过程相比具有节约供氧量、节省反硝化碳源需求量、减少剩余污泥量和减小反应器容积等优点。当前，短程硝化反硝化理论及工艺已成为污水处理领域的一个研究热点。

生物脱氮问题在城市生活污水和工业废水中普遍存在，而短程硝化反硝化的研究多集中在高浓度氨氮废水处理中，其原因有两点，一是水处理工程师们在高浓度氨氮废水中经常观察到亚硝酸积累的现象，二是应用短程硝化反硝化处理高浓度氨氮废水过程中，优势才明显。所以本章选择高浓度氨氮条件下紊动床内的短程硝化过程作为研究内容之一。

硝化反应是一个好氧反应，氧化  $1\text{g NH}_4^+\text{-N}$  为  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  需要  $4.57\text{gO}_2$ ，而氧化  $1\text{gCOD}$  只需要  $1\text{gO}_2$ 。在高氨废水处理中，供气系统将是基建投资及运行费用的重要组成部分。已有研究表明，低溶解氧下发生了亚硝酸积累的现象。所以本章选择低溶解氧下紊动床内的短程硝化过程作为研究的另一内容。

而本章选择附着生长型反应系统作为反应器，原因在于①硝化菌对环境条件比较敏感，而附着生长系统微生物的生长环境稳定，适合硝化菌生长；②据报道，低溶解氧下活性污泥系统易发生污泥膨胀，而生物膜系统很少发生污泥膨胀。

生物膜反应器近年来得到较多的研究与应用，与活性污泥相比，其操作简单、剩余污泥量少，抗冲击负荷能力强，但传统的生物膜反应器（生物滤池、生物转盘和淹没生物滤池）存在两个缺点：一个是需要庞大体积的填料或盘片面积，以保证反应器内有足够数量的微生物，完成废水的处理；另一个是填料易堵塞<sup>[1]</sup>。70年代以来，流化生物膜反应器开始应用于废水处理领域，表现出极大的优势，称之为高效生物膜系统。流化生物膜反应器主要有三种型式：传统的液体式流化床、气体式流化床以及紊动气体流化床<sup>[2]</sup>。

本章采用附着生长式生物反应器—生物紊动床（BioLogical TurbuLent Bed Reactor,简称 BTBR），首先研究了低溶解氧下短程硝化过程以及硝酸菌和亚硝酸菌在生物膜内的竞争选择过程，其次考察了有机物对硝化的影响及异养菌对硝化菌的影响。

### 2.2 研究目标与内容

#### 2.2.1 研究目标

(1) 通过试验探讨生物膜内亚硝酸菌和硝酸菌在低浓度溶解氧（ $0.5\sim 1.0\text{mg/L}$ ）下的

选择增殖规律及条件，最大限度实现亚硝酸积累，实现附着生长型生物反应系统的短程硝化。

(2) 探讨有机物存在时异养菌与硝化菌选择演变规律及其选择机制，为高氨氮低碳源废水的高效率低能耗处理提供理论基础。

## 2.2.2 研究内容

(1) 人工模拟高氨废水，利用生物紊动床进行连续动态试验，探讨附着生长型系统内实现亚硝酸积累的条件和特点。

(2) 在非稳态和稳态下研究生物膜内由于动力学选择而产生的亚硝酸菌和硝酸菌数量及活性的变化。

(3) 有机物浓度对溶解氧充足及低溶解氧两种条件下硝化的影响，探求有机物对硝化过程的影响机理。

(4) 不同基质条件下系统内异养菌与硝化菌选择之间的特点及变化规律。

## 2.3 试验方法

### 2.3.1 试验装置及材料

生物紊动床是 20 世纪 90 年代初发展起来的一种生物膜处理的新技术。它起源于法国，V.LaZarova 和 J.Manem 对它作了比较多的研究<sup>[3,4]</sup>，其特点是采用低密度载体，以气体作为提升动力，既保留了生物流化床反应器去除效率高、硝化效率高、没有堵塞问题、传质条件好和污泥量少等众多优点，又具有结构设计简单、运行管理方便独特优点。对当今废水流量增大、可用土地面积减少、出水水质标准提高的现实具有重要意义。紊动床床体有三个基本特征：

(1) 床体由上部的反应区和下部的沉淀区组成，废水由反应器顶部进入，流经反应区和沉淀区；

(2) 反应区分成两个区域：紊动床中心部分的气泡提升与外壁处的载体回流，即内部的升流区（气体、液体及载体在此范围内上升）和外部的降流区（生物载体在此范围内下降）；

(3) 使用低密度载体，可以克服流化床动力消耗大的缺点。

紊动床采用有机玻璃管，内径 12cm，高 44.6cm，有效容积 3L，曝气头在距反应器底部 80mm 处，因此整个反应器分为两部分：反应区和沉淀区。整个试验系统（如图 2-1 所示）包括：配水箱、进水蠕动泵、紊动床床体、溶解氧自动控制系统、压缩机。整个系统位于恒温室内（温度为 25℃）。载体（shell）是一种中空壳状无机盐颗粒，比表面积 4500m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>，真密度为 0.69Kg/L，表观密度为 0.41Kg/L。载体在反应器内的填充比为 0.25~0.3。



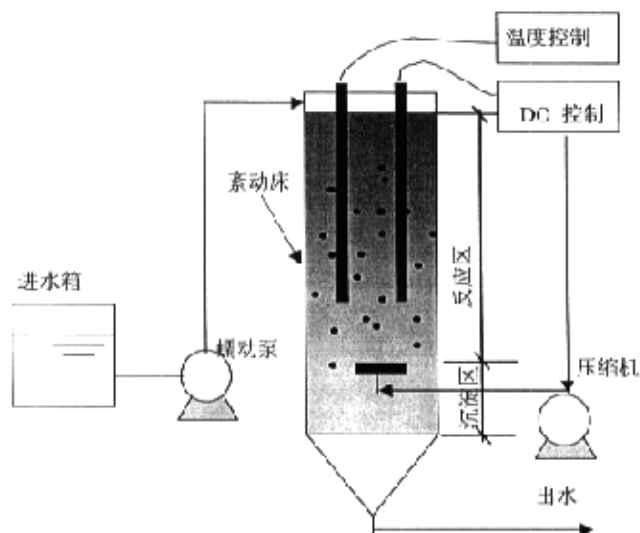


图 2-1 试验装置系统图

### 2.3.2 试验水质

本试验采用人工模拟高氨低碳废水，其组成为： $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 和微量元素，其中N:P控制在(10~20):1，其中 $\text{NaHCO}_3$ 一方面作为自养菌的碳源，另一方面起到调节反应器内pH的作用。试验进水水质及微量元素组成分别见表2-1、2-2。

表 2-1 试验进水水质

化合物	浓度 (mg/L)	成分	浓度 (mg/L)
$\text{NH}_4\text{Cl}$	280-320 (以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 计, 污泥驯化期除外)	$\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$	1-3 (以 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 计)
$\text{NaHCO}_3$	12g/g $\text{NH}_4^+\text{-N}$	微量元素	0.1mL/L 废水
$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0 (研究纯硝化选择过程), 113.4~1134 (研究有机物对硝化的影响)		

表 2-2 微量元素组成表

化合物	浓度 (g/L)	化合物	浓度 (g/L)	化合物	浓度 (g/L)
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.34	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25.07	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.03
$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.015	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.112	$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.0025

## 2.3.3 分析项目和方方法

表 2-3 分析项目和方方法

分析项目	分析方方法	分析项目	分析方方法
TOC	5000TOC 仪	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	钠氏试剂分光光度法
MLSS/MLVSS	重量法	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	N-(1-萘基)乙二胺分光光度法
SV <sub>30</sub>	100mL 量筒	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	紫外分光光度法
DO	MetLer-ToLedo 4100 型在线 DO 监 控仪	pH	pH 测定仪
细菌计数	MPN 法	生物相	显微镜观察法

## 2.3.4 紊动床的运行条件及控制参数

表 2-4 紊动床的运行条件及控制参数

进水量 (L/h)	HRT (h)	温度 (°C)	pH	曝气量 (L/h)	DO(mg/L)
0.58	5	25~28	7.5~8.0	32	2.0~0.5

## 2.4 试验结果与分析

## 2.4.1 生物紊动床的启动

## 2.4.1.1 污泥驯化

污泥取自城市二级处理厂二沉池，污泥颜色发黑，有 H<sub>2</sub>S 的臭味。首先将取来的污泥反复淘洗，去掉上层漂浮物和下层大块沉积物，留下颗粒细小的污泥；然后空曝若干小时，利用内源呼吸作用，使异养菌自身消耗并去掉有毒物质；最后，把污泥倒入一塑料桶中进行间歇培养。由于普通活性污泥以异养菌为主，硝化菌数量极少，必须要进行驯化培养，才能满足系统正常硝化的需要。另外，硝化菌为高度好氧菌，专性化能自养，生长缓慢，产率低，对环境条件反应敏感，所以驯化培养的时候要特别注意控制反应条件（温度、pH、DO 等）。间歇培养污泥的具体做法是：称取一定质量的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、和相应质量的 P、Mg、Fe、Cu、Ca、Zn 以及微量的 Mo 等，溶于一定体积的自来水，倒入塑料桶中。用 NaHCO<sub>3</sub> 控制 pH 在 7~8，温度维持在 25~30°C 之间。连续曝气，每隔一天换一次水。排水时，停止曝气，污泥沉淀后，倒出上清液的三分之二，换以新配制的水。经过七、八天后，桶内 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度有所上升，反应前后 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度有所不同，说明桶内硝化细菌活性显著提高。

之后,不断提高进水的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度,最初几天里污泥的活性较低,出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和进水基本接近。随着系统的运行,污泥的硝化能力逐渐提高,虽然进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度逐渐提高,但出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度逐渐下降。大约 23 以后,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除负荷达到  $0.6\text{kg}\cdot\text{N}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ , 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  稳定在  $8\text{mg}/\text{L}$  以下,去除率大于 97%。此时污泥浓度 (MLVSS) 为  $2100\text{mg}/\text{L}$ , 污泥沉降比为 20%, SVI 为  $95\text{mL}/\text{g}$ 。污泥外观颜色转为棕褐色,在显微镜下,可观察到污泥絮体密实,菌胶团透明度高,原生动物较多,主要为钟虫和累枝虫。这说明污泥的培养驯化过程结束。

#### 2.4.1.2 载体挂膜

所谓载体挂膜就是将培养好的污泥移入反应器中,使菌胶团和少量的细菌截留附着在载体表面,这些固着的微生物将摄取废水中的营养物质,进行新陈代谢等生命活动,并在载体表面生长繁殖,逐渐形成薄的胶质粘膜。随着时间的推移,微生物不断增长,从载体表面向外扩展,逐步覆盖已形成的膜层,进而形成成熟的生物膜。

从生物膜的形成过程可知,载体上的生物膜是微生物生长繁殖的结果。硝化细菌 99% 以上都藏在污泥絮体内<sup>[5]</sup>,伴随着污泥絮体的存在而存在。为此,首先要把含有硝化菌的菌胶团破碎,使其形成极小的菌胶团甚至又少量的硝化菌游离出来,利用硝化菌的强烈亲和作用依附到载体上,逐渐生长繁殖,由很少的胶质粘膜逐步形成成熟的生物膜。

具体操作过程如下:将培养好的污泥倒入烧杯内,加入少量玻璃珠,放在搅拌装置上高速旋转,以打碎污泥絮体。静沉一段时间后,取菌悬液加入反应器,同时加入氮源、磷源和微量元素,调节 pH 至 7.5~8.0。维持紊动床内水温在  $25\sim 30^\circ\text{C}$ ,启动紊动床。整个挂膜共分两个阶段进行。

●静态挂膜期间,不连续进出水,定时向床内投加一些营养物质,连续曝气。静态生物挂膜主要起生物接种作用,即将接种污泥加入反应器,为部分污泥截留附着在载体表面并在其上繁殖增长创造适宜的条件。床内氨氮浓度随时间的变化情况如图 2-2。期间运行到 48 小时重新添加氮源。从图中可以看出,经过 72 小时的曝气,反应器内氨氮浓度明显下降。在显微镜下仔细观察,发现有的载体还是光秃秃的,还有的载体的表面附着了薄薄的一层带粘性的微生物薄膜,即生物膜,这使载体的颜色略微变黄;混合液中有大量游离的细菌和原生动物。

●为了加快载体表面上的硝化菌生长繁殖,促进生物膜增长,紊动床开始连续进水和出水。运行期间,进水氨氮维持在  $50\sim 60\text{mg}/\text{L}$ ,并根据氨氮的降解情况逐步缩短水力停留时间(由 12 小时到 5 小时),出水氨氮浓度降至  $5\text{mg}/\text{L}$  以下(见图 2-3)。此外经镜检,发现载体表面上有少量的菌胶团,载体表面的生物膜变厚、载体颜色变深,同时有少量的钟

虫附着在生物膜表面。此时标志挂膜完成，系统挂膜成功。

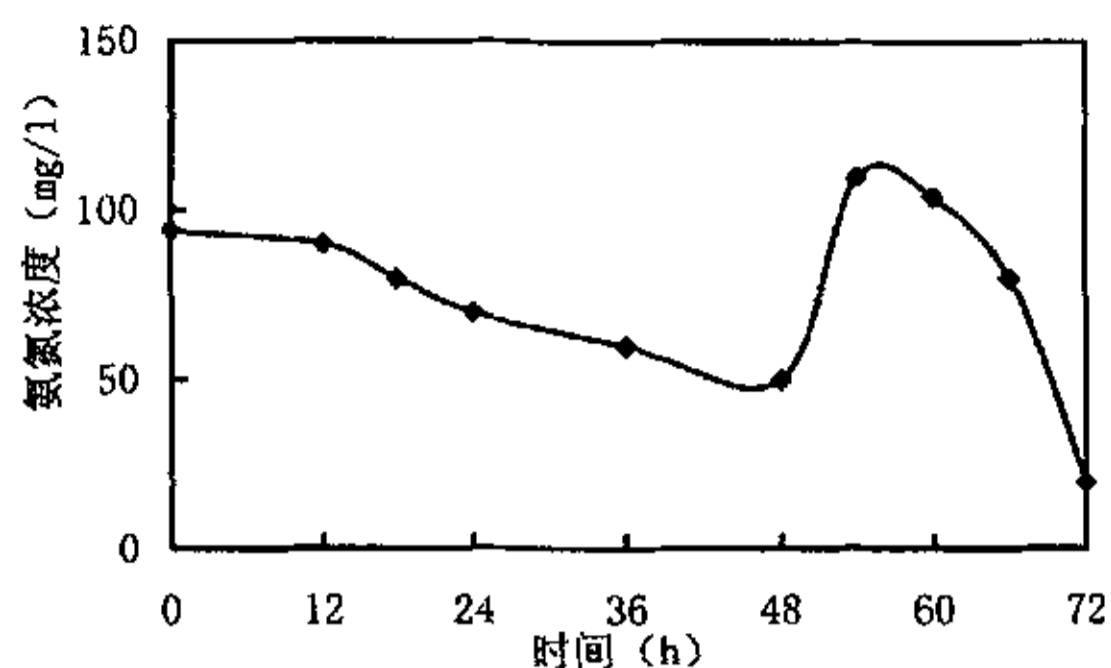


图 2-2 静态挂膜氨氮浓度的变化

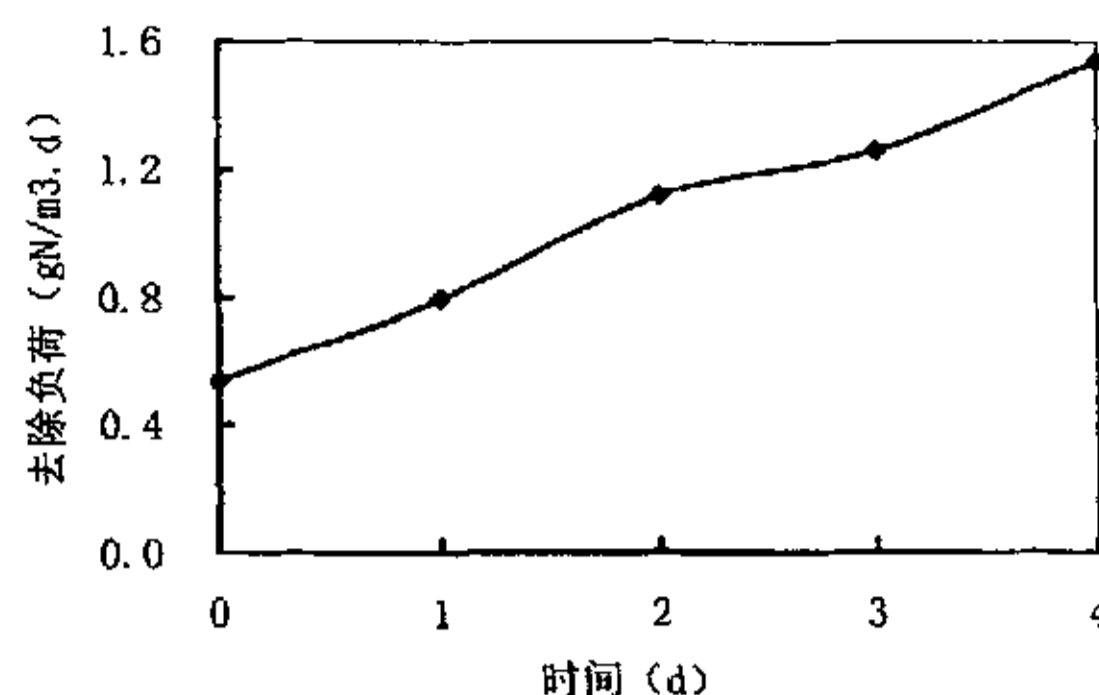


图 2-3 连续挂膜阶段氨氮去除负荷变化曲线

#### 2.4.2 紊动床内全程硝化的建立

控制紊动床内的环境条件在硝化菌生长繁殖最适宜的范围内，pH7~8，温度 25℃，溶解氧充足。目的在于在紊动床内尽快建立全程硝化状态（氨氧化为硝酸盐）。

不断提高系统的进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度，其它所需营养物质按比例增加。紊动床内的硝化情况见图 2-4。由 2-4 图可知：反应器运行初期，当进水浓度  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  从 50mg/L 增加到 200mg/L 时，出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度很低，在 0~10mg/L 范围内，系统对  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率高达 97%。由于该时期相当于载体完成挂膜后的后续培养期， $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度提高幅度不大，故系统运行较稳定。但出水中的  $\text{NO}_2^-$  浓度（以 N 计）达 52~68mg/L，占硝化产物的 57%~78% 左右。表明部分  $\text{NO}_2^-$  未得到氧化，出现  $\text{NO}_2^-$  积累。因挂膜所用菌种是具备完全硝化能力的活性污泥，挂膜运行初期出现不完全硝化可能是由于挂膜后硝酸菌对新环境适应能力差，而且生长率较低，在生物膜上增殖相对亚硝酸菌滞后，硝酸菌活性与亚硝酸菌活性不能匹配所致。随后尽管进水浓度仍在缓慢增加，但出水中  $\text{NO}_2^-$  浓度开始下降， $\text{NO}_3^-$  继续升高，出水中  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  积累率降至 10%，表明生物膜中硝酸菌已经过适应和繁殖，硝酸菌活性与亚硝酸菌相匹配，使进水中的氨顺序氧化为硝酸。进水氨氮浓度提高，全程硝化建立的过程实质上是一个硝酸菌和亚硝酸菌增殖，氧化能力不断增强的过程。

经过一个月左右的驯化培养，紊动床内实现了稳定的全程硝化过程。载体上的生物膜肉眼可见，此时紊动床的容积负荷达到  $0.94\text{kgN/m}^3\cdot\text{d}$ ，氨和亚硝酸的氧化速率大约为  $0.94\text{kgN/m}^3\cdot\text{d}$ 。

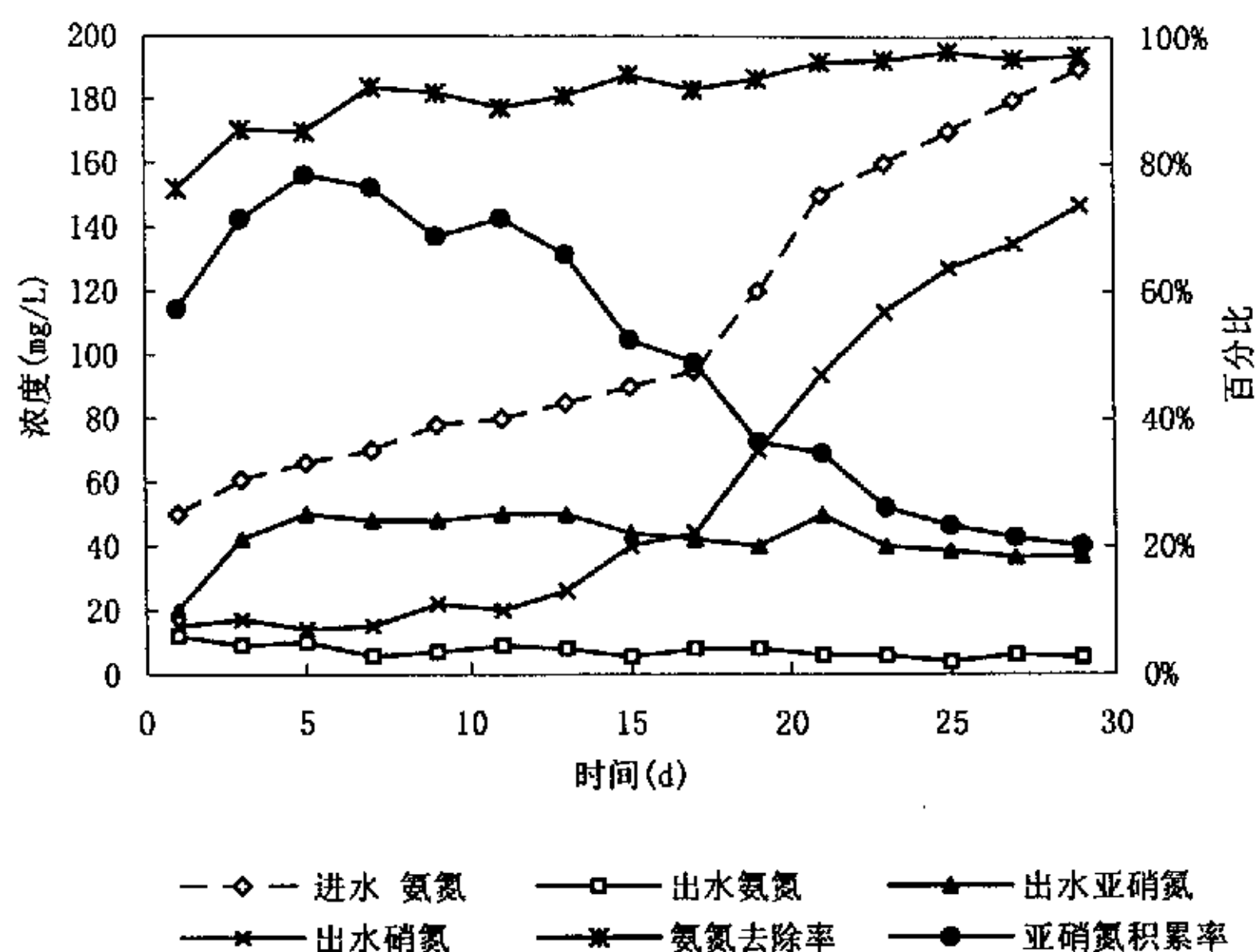


图 2-4 紊动床内全程硝化过程的建立

### 2.4.3 高浓度氨氮条件下紊动床内短程硝化过程的特性试验

#### 2.4.3.1 高浓度氨下的紊动床内短程硝化过程及其稳定性

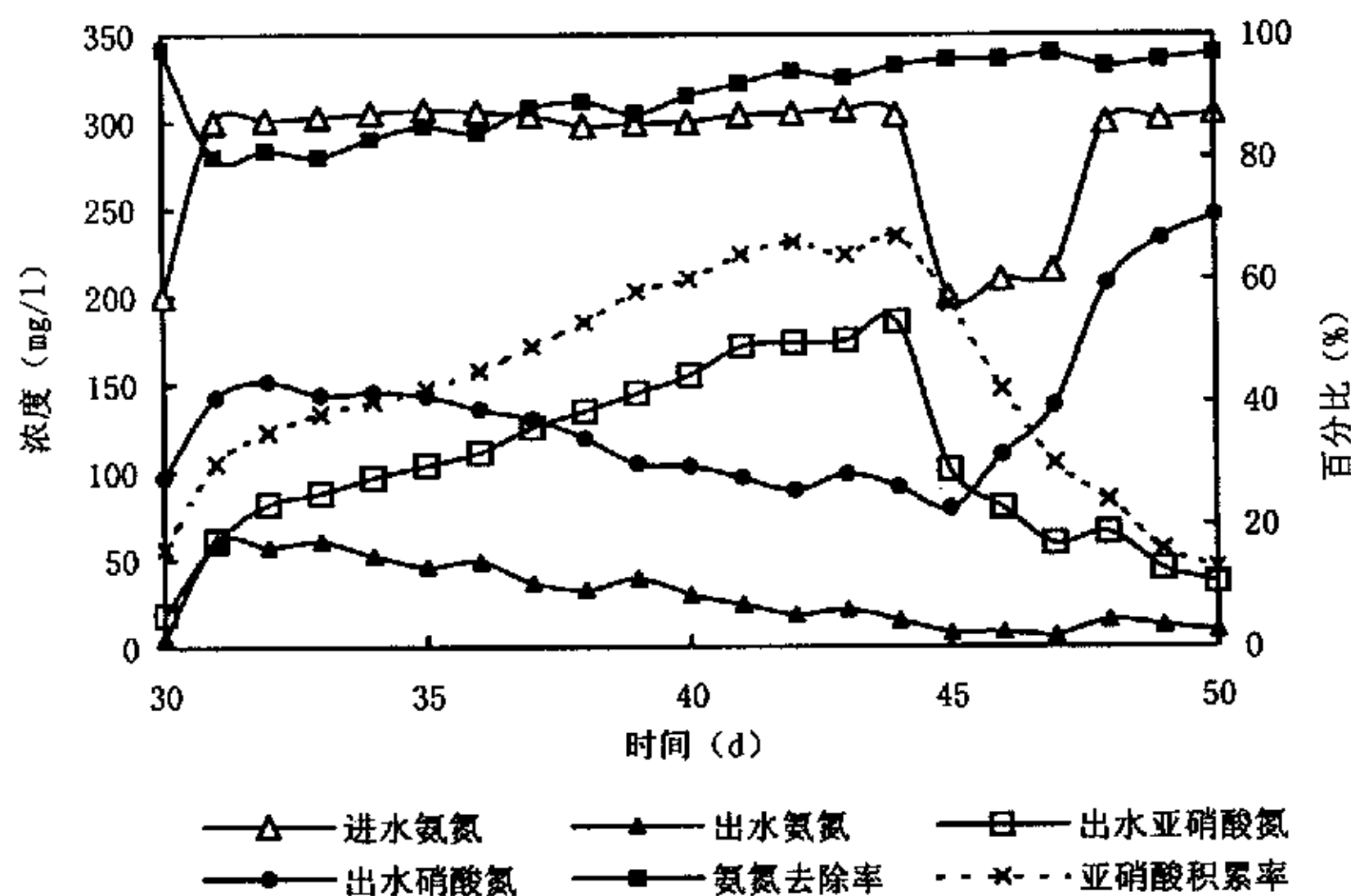


图 2-5 高浓度氨条件下紊动床内短程硝化过程及其稳定性

高浓度氨下的紊动床内短程硝化过程及其稳定性试验见图 2-5。反应器运行 29 天后，把进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度由  $200\text{mg/L}$  迅速提高到  $300\text{mg/L}$ ，系统受到冲击，由图 2-5 看出， $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率立即下降到 80%，出水中的  $\text{NO}_2^-$  浓度再次上升。维持进水浓度在  $300\text{mg/L}$  左右，发现生物膜逐渐适应，去除率回升，但  $\text{NO}_3^-$  浓度仍下降。随着进水浓度的进一步提高，这

一现象更加明显，出水  $\text{NO}_2^-$ -N 比例达到 67%。这与文献<sup>[6,7]</sup>所报道的结果基本一致。

试验运行到 42 天时，由于出水管受堵，一部分载体从反应器内流失掉，载体上的生物膜也由于受到冲击发生了脱落。为了弥补损失的生物量，尽快恢复硝化菌的活性，运行过程中，一方面补充反应器内载体量，另一方面降低投配负荷（降低进水  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度和延长水力停留时间）。从图 2-5 看出，在系统恢复期间， $\text{NO}_3^-$ -N 浓度不断上升， $\text{NO}_2^-$ -N 浓度持续下降。当进水  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度恢复到 300mg/L 时，系统中亚硝酸氮积累率下降到 15%，与前期同样条件下 67% 的积累率相比，下降了许多。如图 2-5 所示。从上述现象，我们可以看出硝酸菌对游离氨产生了适应性。当系统进水浓度减小，氨氮负荷降低以后，游离氨的浓度也随之减小，因此游离氨对硝酸菌的抑制作用大为减弱。在这有利的环境条件下，硝酸菌迅速恢复了已有的活性，进一步繁殖和增长。由于前期已承受高浓度游离氨的冲击，硝酸菌对游离氨的抑制作用产生了一定程度的抵抗性，即适应性，故经过一段运行时间后，系统虽然恢复了原来的进水浓度，但亚硝酸氮积累率却没有上升反而下降了许多。

1976 年，Athonisen 在研究游离氨对硝酸菌的抑制浓度试验中<sup>[8]</sup>，就曾经提出硝酸菌对游离氨的适应性会影响游离氨的抑制浓度大小的观点。Sutherson(1982)采用序批式反应器研究短程硝化脱氮技术<sup>[9]</sup>时，指出由于硝酸菌对游离氨产生了适应性，不可能在系统中长期稳定地维持高浓度的  $\text{NO}_2^-$ -N，而且这种适应性是不可逆转的。我们在武钢焦化厂高氨废水生物脱氮的研究中，也发现了硝酸菌对高浓度氨氮的适应的现象。由于硝酸菌对游离氨的适应性，以及这种适应性的不可逆转性造成了高浓度氨条件下的亚硝化过程的不稳定性。

#### 2.4.3.2 进水氨氮浓度对氨及亚硝酸氧化速率的影响

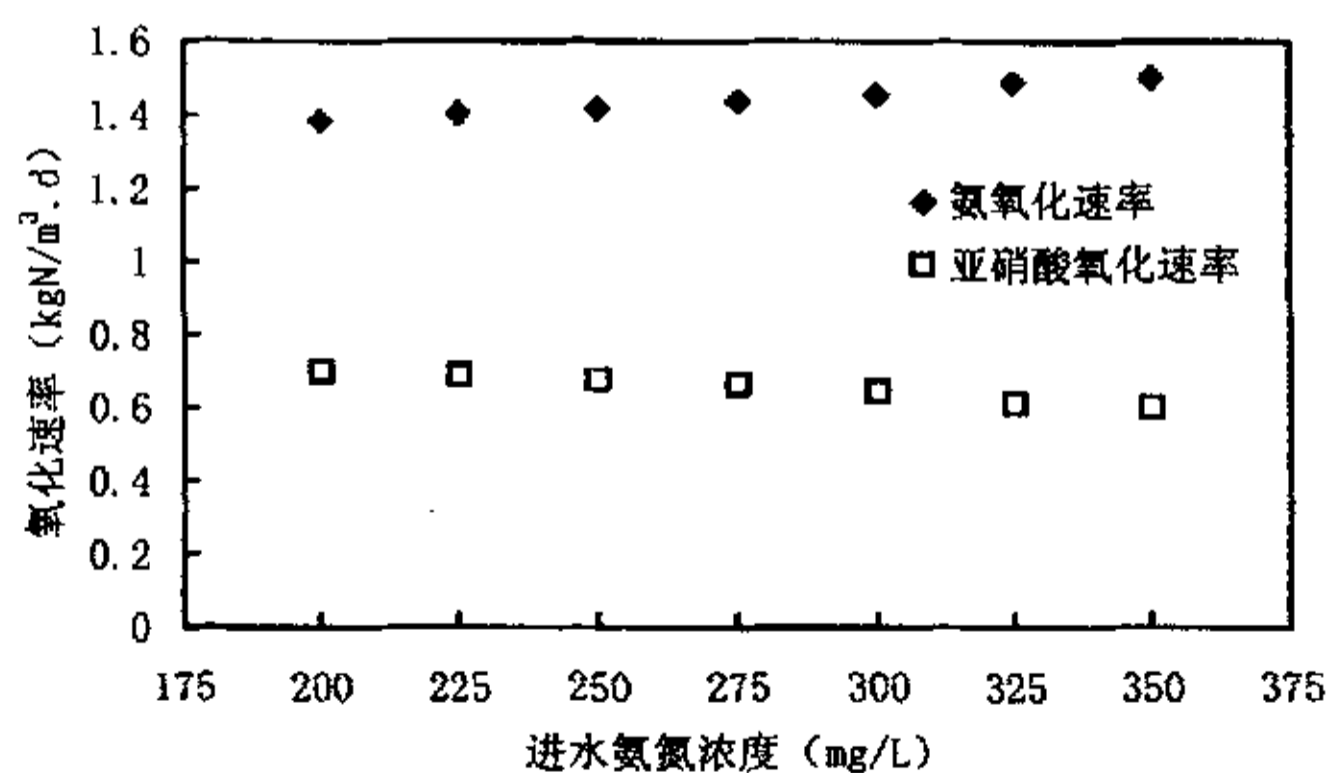


图 2-6 氨氮及亚硝酸氧化速率与进水氨氮浓度的关系

维持紊动床中 DO 在 2.0mg/L 左右，不同进水氨氮浓度条件下测定氨及亚硝酸的氧化

速率, 结果如图 2-6 所示。图 2-6 表明, 进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  提高到 250mg/L 以上后, 亚硝酸菌对氨氮的氧化速率大致呈线性增加, 而硝酸菌的氧化速率随  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度的提高呈下降趋势。说明进水中高浓度氨抑制了硝酸菌活性, 而亚硝酸菌活性并未受到明显影响, 所以  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率还很高, 但由于高氨浓度下亚硝酸菌的优先增殖以及硝酸菌活性被抑制导致了亚硝酸积累。

#### 2.4.3.3 高浓度氨氮条件下紊动床内亚硝酸积累及其稳定性的机理分析

有一些研究表明, 亚硝酸菌和硝酸菌对游离氨的敏感度不同, 硝酸菌容易受到游离氨的抑制。游离氨对硝酸菌的抑制浓度为 0.1~1.0mg/L, 对亚硝酸菌的抑制浓度为 10~150mg/L。当游离氨超过了两类菌群的抑制浓度时, 则整个硝化系统受到抑制, 游离氨进一步增加则导致硝化系统的去除率极大降低。如果游离氨的浓度高于硝酸菌的抑制浓度, 而低于亚硝酸菌的抑制浓度时, 则亚硝酸菌能够正常增殖和氧化, 而硝酸菌被抑制, 就会发生亚硝酸积累。反应器内的游离氨浓度与反应器内的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度、pH 值及温度有关。游离氨的浓度可由 2-1 式计算:

$$[\text{NH}_3]_{\text{free}} = \frac{17}{14} \cdot \frac{[\text{NH}_4^+ - \text{N}] \cdot 10^{\text{pH}}}{\exp\left(\frac{6334}{273+T}\right) + 10^{\text{pH}}} \quad (2-1)$$

在图 2-5 的试验过程中, 分别检测了反应器的温度及 pH 值。因为紊动床是连续流完全混合反应器, 所以出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度就是反应器内的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度。将  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度、反应器的温度及 pH 值代入式 2-1, 可以求得反应器内游离浓度。游离浓度与亚硝酸积累率的变化如图 2-7 所示。

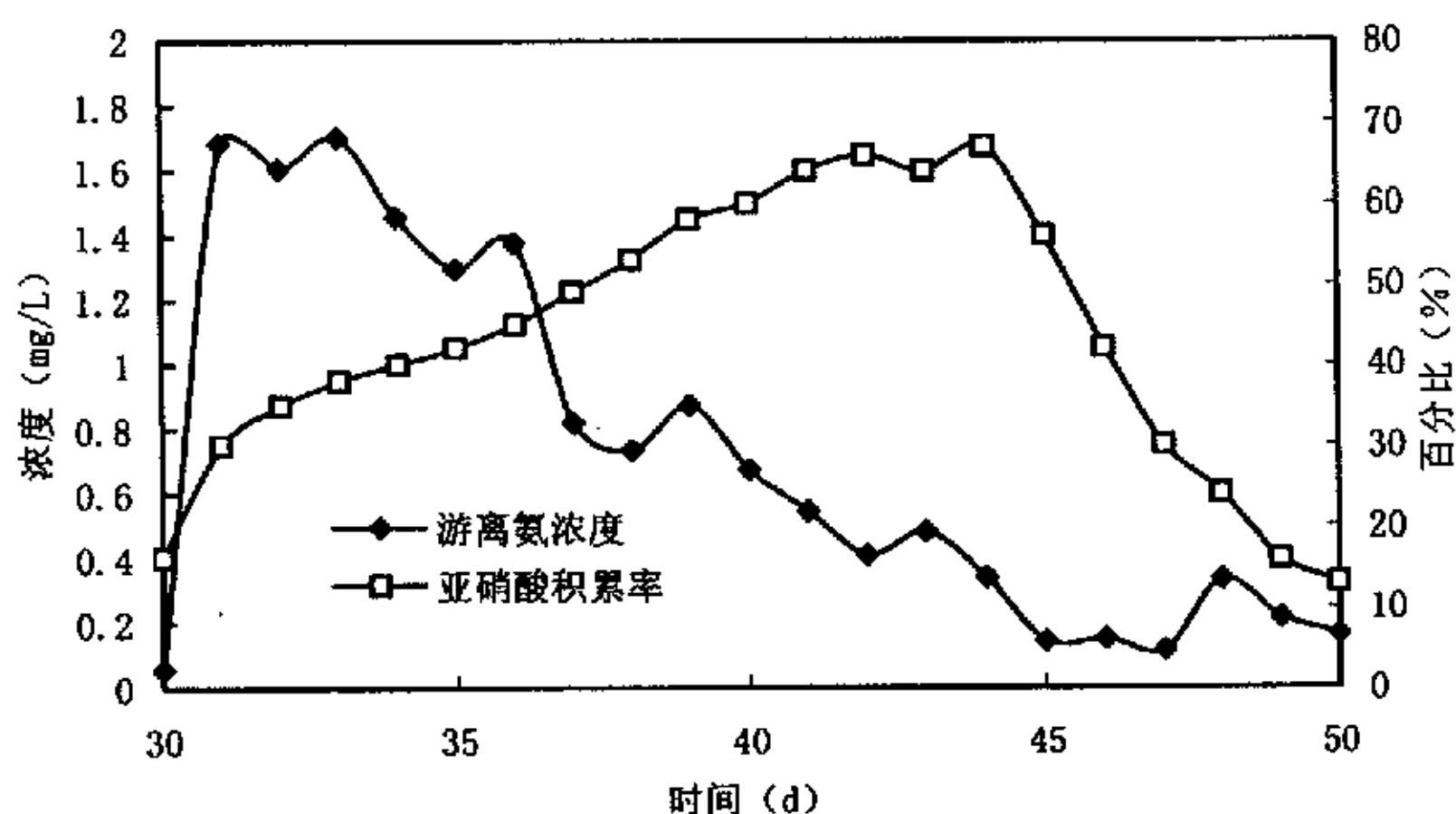


图 2-7 游离氨浓度与亚硝酸积累率的关系

由图 2-7 可知, 当把进水氨氮浓度由进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度由 200mg/L 提高到 300mg/L 的

当天, 由于反应器去除氨氮能力的限制, 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度及 pH 值都有所增加, 导致游离氨浓度由 0.0569mg/L 增加到 1.6869mg/L。在事故发生前游离氨浓度在 1.6869mg/L~0.483 mg/L 之间, 处在只抑制亚硝酸菌的阈值内, 所以出现了亚硝酸积累现象。

而降低  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度再恢复条件下, 亚硝酸积累率持续下降不能恢复的现象表明, 高浓度氨条件下形成的短程硝化不稳定。研究资料表明硝酸菌对游离氨的适应性及其不可逆转性是高游离氨条件下短程硝化不稳定的原因。硝酸菌对游离氨适应性的产生则是反映了微生物界普遍存在的规律。

#### 2.4.3.4 小结

(1) 高浓度氨条件下在紊动床内实现了短程硝化过程, 亚硝酸积累率在 60% 左右。

(2) 高浓度氨条件下, 形成的短程硝化不稳定。氨氮浓度降低再升高后, 亚硝酸积累率不能恢复。高浓度氨条件下的亚硝化过程的不稳定性的原因在于硝酸菌对游离氨抑制具有适应性, 而且这种适应性不可逆转。

(3) 将游离氨作为运行参数, 工程上不大容易实现, 因为实际工程中废水的水质、水量变化范围大, 控制反应器内的游离氨浓度是比较困难的。

#### 2.4.4 低溶解氧条件下紊动床内短程硝化过程的特性试验

在污水处理系统中, 供气量是一个重要的设计参数, 因为曝气系统能量消耗在整个能源费用中占有相当大的比重。供给充足的氧气固然能保证良好的硝化作用, 但这样不经济。所以了解溶解氧对硝化的影响是十分有意义的。硝化系统是一个混合微生物体系, 生长着两类自养菌, 它们虽然利用的营养物质不同, 在这一方面不存在竞争, 但两者对氧和生长空间却要求相同。溶解氧充足时, 两者的增殖代谢不会受到溶解氧的限制, 在数量上达到平衡 (在常规的硝化系统中硝酸菌与亚硝酸菌的数量之比为 3:1)<sup>[10]</sup>, 协同完成整个硝化过程, 把  $\text{NH}_4^+$  转化成  $\text{NO}_3^-$ 。当溶解氧降低到一定的程度, 即溶解氧成为限制基质, 由于对氧的利用能力不同, 两类硝化菌之间将发生竞争与动力学选择过程。本试验将探讨低浓度溶解氧下两类硝化菌的动力学选择过程以及由此造成的亚硝酸积累的特点和稳定性。

##### 2.4.4.1 理论基础

Chudoba<sup>[11]</sup>在研究活性污泥丝状膨胀问题时, 发现很多场合下, 低浓度基质 (特别是完全混合反应器) 时, 活性污泥易发生丝状性膨胀。为了解释这种现象, Chudoba 提出了动力学选择的概念, 认为污泥中丝状菌 (filamentous bacteria) 和菌胶团 (floc-forming bacteria) 为同一动力学增长模式 (图 2-8), 但动力学常数不同。因此, 在竞争利用同一基质时存在着自然选择。在基质浓度很低时, 丝状菌的增殖优于菌胶团, 竞争的结果是丝状



菌过剩污泥膨胀，在高浓度基质下，则相反。由于丝状菌种类较多，引起污泥膨胀的外在因素也较多，动力学选择理论在当时并未被重视。八十年代后，随着生物技术的发展，证明各种丝状污泥膨胀都可归结为某些细菌异常增殖所造成的，动力学选择理论作为活性污泥膨胀的同一理论被广泛接受下来。在活性污泥特别是完全混合式活性污泥废水处理工艺中广泛采用选择池（回流污泥首先与高浓度进水接触），已成为控制活性污泥丝状菌膨胀的主要措施之一，就是基于动力学选择理论。

在混合微生物体系中，不同微生物如果需要相同的营养或呼吸的最终受体时，微生物的增长量取决于它对基质的利用能力，存在着竞争。对基质利用能力强的（即具有动力学优势着）增殖快，生长量大。在生物膜生长中也存在着类似的规律。Wanner<sup>[12]</sup>的生物膜增长模型表明在异养菌（碳氧化菌）和自养菌（硝化菌）共存时，由于两者增长速率的差异，两者之间存在着空间竞争，其结果是在表面膜中生长的主要是异养菌（图 2-9）。实质上异养菌和自养菌之间的竞争过程就是动力学选择的过程。

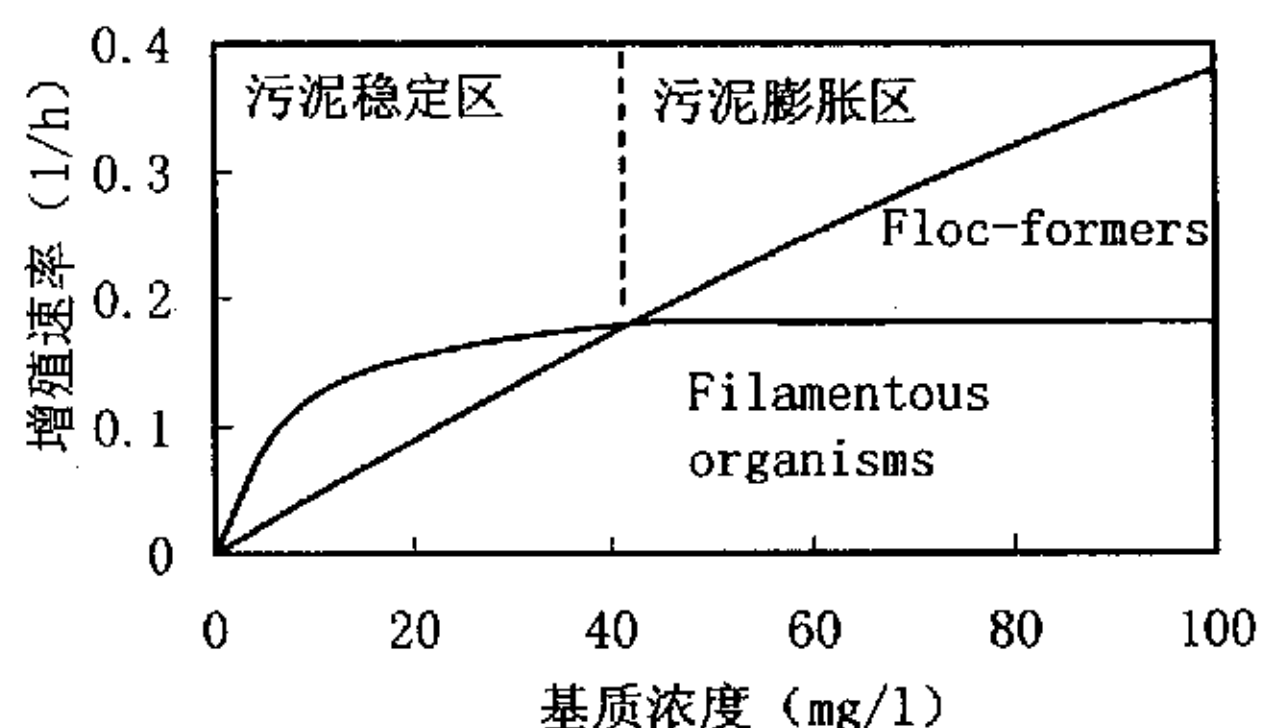


图 2-8 Chubodoba 动力学选择理论模式

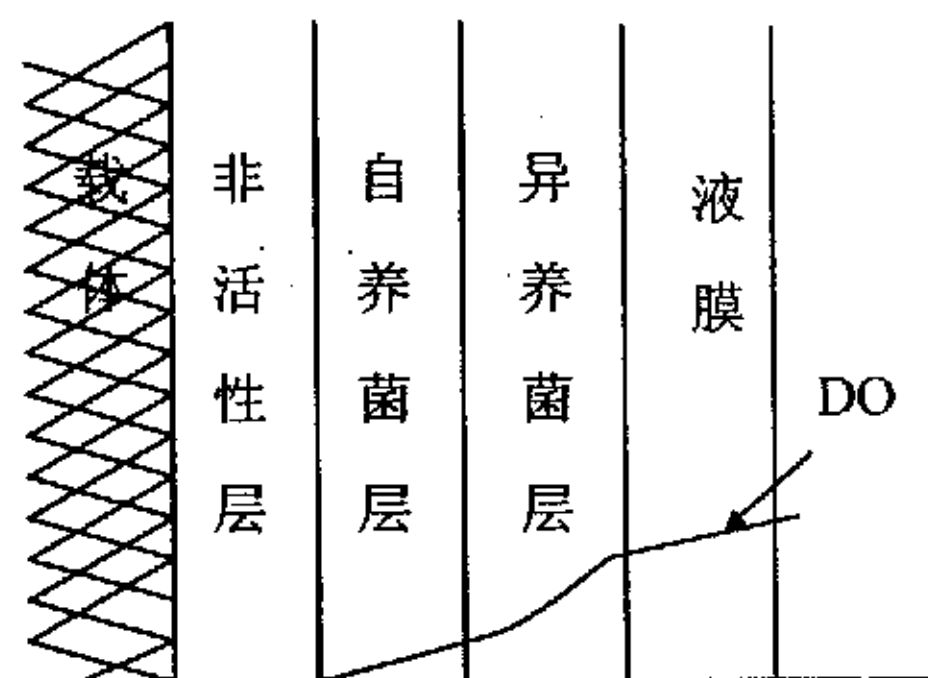


图 2-9 Wanner 生物膜模型及 DO 浓度的变化

虽然亚硝酸菌和硝酸菌利用的营养物不同，在这一方面不存在竞争，但两者对氧和生存空间却要相同，两者增殖速率的差异造成空间分布的不同。大量的研究表明，硝化菌与溶解氧之间的关系符合 Monod 增长动力学模式：

$$\text{亚硝酸菌} \quad \mu_1 = \frac{\mu_{m1} S_{N1}}{k_{N1} + S_{N1}} \cdot \frac{S_o}{k_{o1} + S_o} \quad k_{o1}=0.2\sim 0.4\text{mg/L} \quad (2-2)$$

$$\text{硝酸菌} \quad \mu_2 = \frac{\mu_{m2} S_{N2}}{k_{N2} + S_{N2}} \cdot \frac{S_o}{k_{o2} + S_o} \quad k_{o2}=1.2\sim 1.5\text{mg/L} \quad (2-3)$$

尽管目前各报道之间的运行时间和硝酸菌最大增殖速率（ $\mu_m$ ）和氮饱和常数（ $k_N$ ）差异较大（Wiesmann 等），但对氧饱和常数（ $k_O$ ）的报道却十分接近。由于亚硝酸菌的氧

饱和常数小于硝酸菌的，所以在稳定的硝化系统中，当溶解氧降低时，两者之间将发生竞争与动力学选择。

由图 2-10 可见，当溶解氧浓度为 0.5mg/L 时，亚硝酸菌的增殖速率为正常速率的 60%，而硝酸菌则小于 30%。因此，正常溶解氧下，纯硝化过程建立的亚硝酸菌和硝酸菌在生物膜内的平衡关系被打破，表面膜中亚硝酸菌的比例增加，而这种增加（膜的增长）又造成内部更低的溶解氧，动力学选择更为剧烈；选择结果是表面膜中几乎被亚硝酸菌所占据，从而可获得稳定的亚硝化。当表面膜全部被亚硝酸菌所覆盖，溶解氧的扩散和消耗仅在表面层中， $\text{NO}_2^-$  的积累应该可达到 100%。而实际上，由于生物膜的不均匀分布，表面膜的脱落，溶解氧在某些生物膜中扩散可到达硝酸菌层，一小部分硝酸菌仍能获得溶解氧，从而使出水仍可能有部分  $\text{NO}_3^-$ ，但其比例有限，出水  $\text{NO}_2^-$  积累率可达 90% 以上。

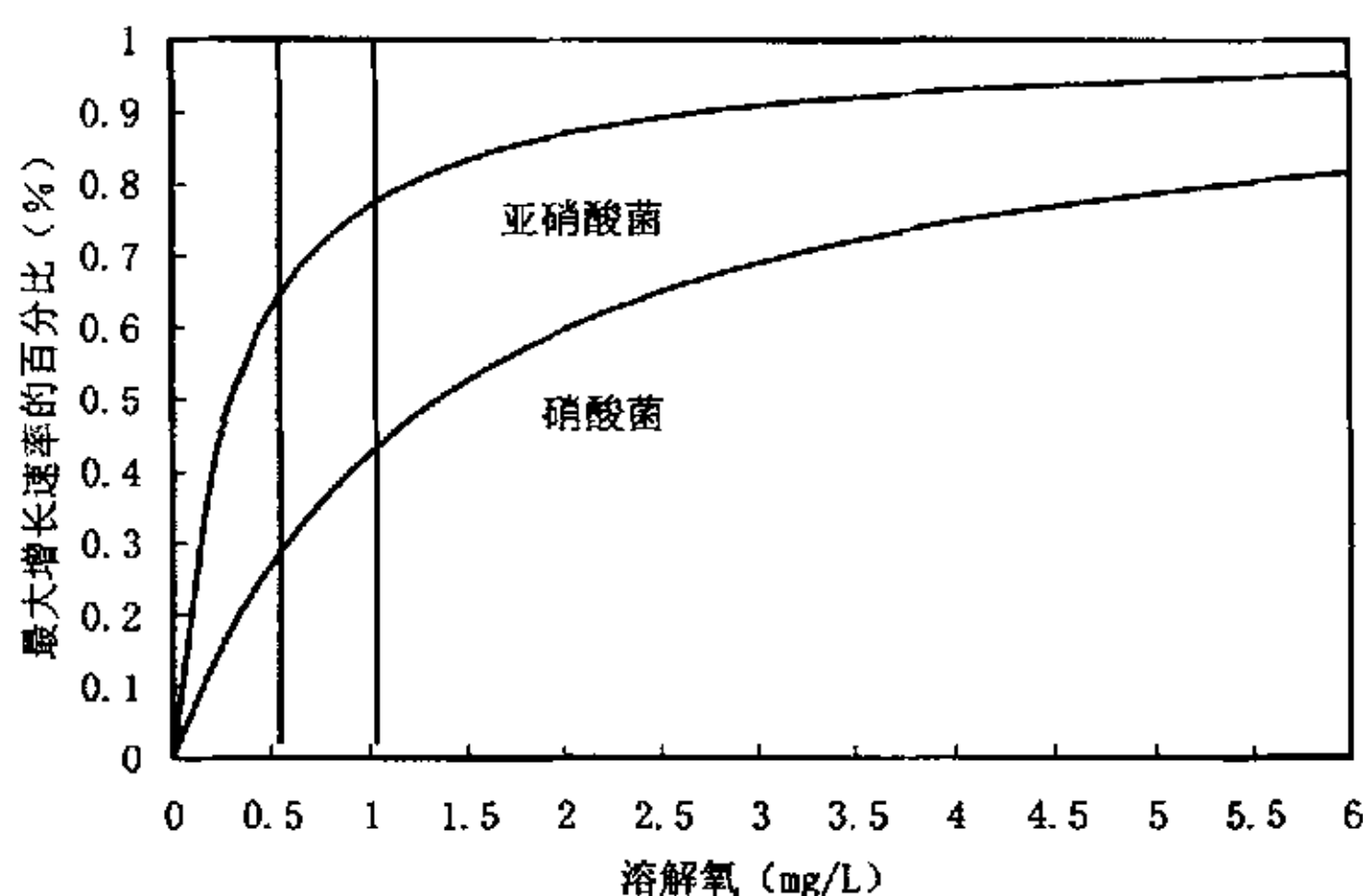


图 2-10 硝化菌的正常增殖速率与溶氧限制下的增长速率关系

#### 2.4.4.2 低溶解氧浓度条件下紊动床内短程硝化过程及其稳定性

##### (1) 低溶解氧下紊动床内短程硝化的选择过程

在紊动床内高氨浓度条件下短程硝化过程研究的后期，由于硝酸菌对游离氨抑制的适应性，出水中亚硝酸积累率不断下降，短程硝化又转化为全程硝化。此时，进水的氨氮基本上完全转化为硝酸盐氮，硝酸盐负荷达到  $1.4\text{kgN}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ；出水  $\text{NH}_4^+-\text{N} < 5\text{mg/L}$ 。维持进水  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度在  $300\text{mg/L}$  左右和总供气量为  $100\text{L/h}$  条件下，不断减少空气供应量，相应增加纯氮气供应量，降低紊动床中溶解氧浓度，溶解氧的变化情况如图 2-11 所示。紊动床内的硝化情况如图 2-12 所示。由图 2-12 可见硝化过程对溶解氧减少很敏感。当  $\text{DO} = 2.0\text{mg/L}$ ，出水中亚硝酸  $13.9\text{mg/L}$ ，硝酸  $248.4\text{mg/L}$ ，亚硝酸仅占硝态氮的 5.3%。降低反应器中溶解氧后，出水中亚硝酸明显上升。溶解氧降低过程中氨氮去除率及出水中亚硝酸的积累率见

图 2-13。根据亚硝酸积累情况，整个短程硝化选择过程可分为选择期（非稳定期）和稳定期两个阶段，选择期又分为前期和后期。

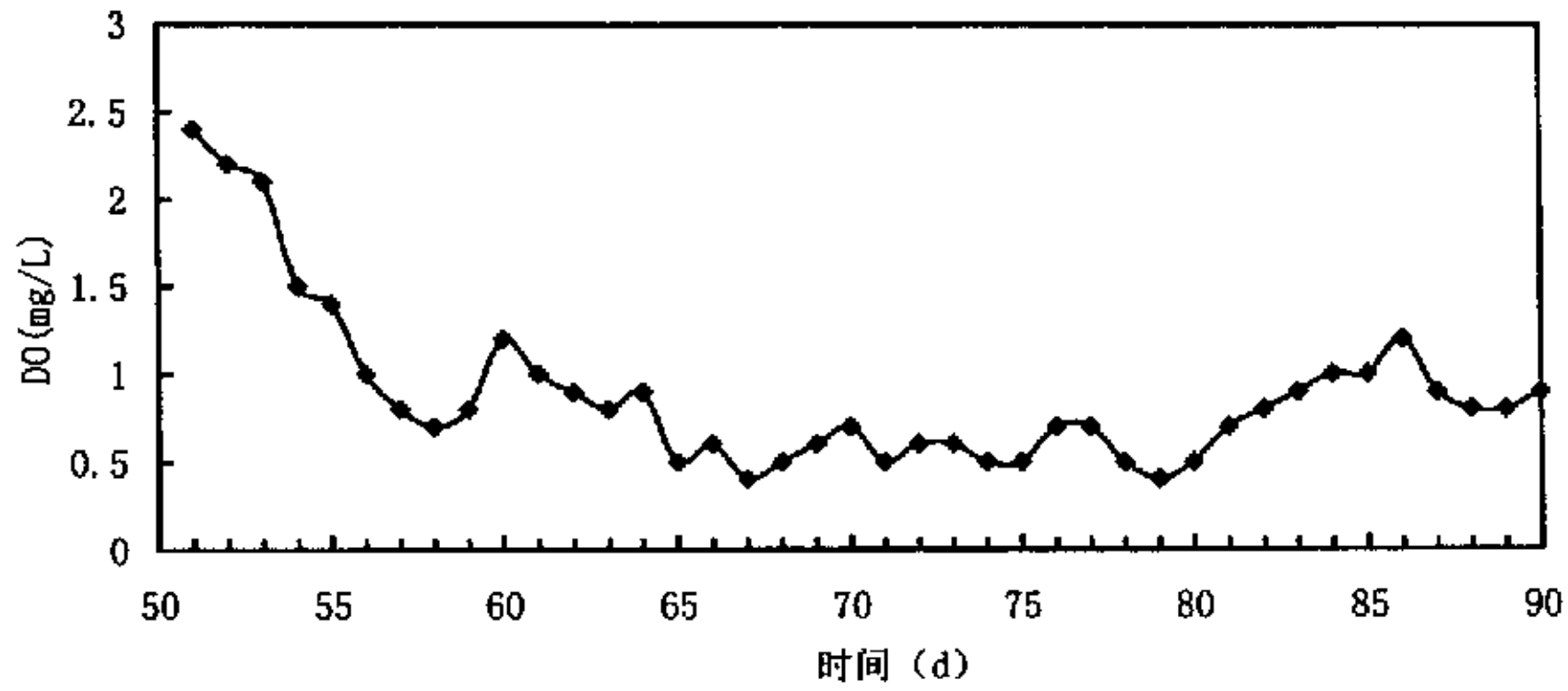


图 2-11 溶解氧的变化曲线

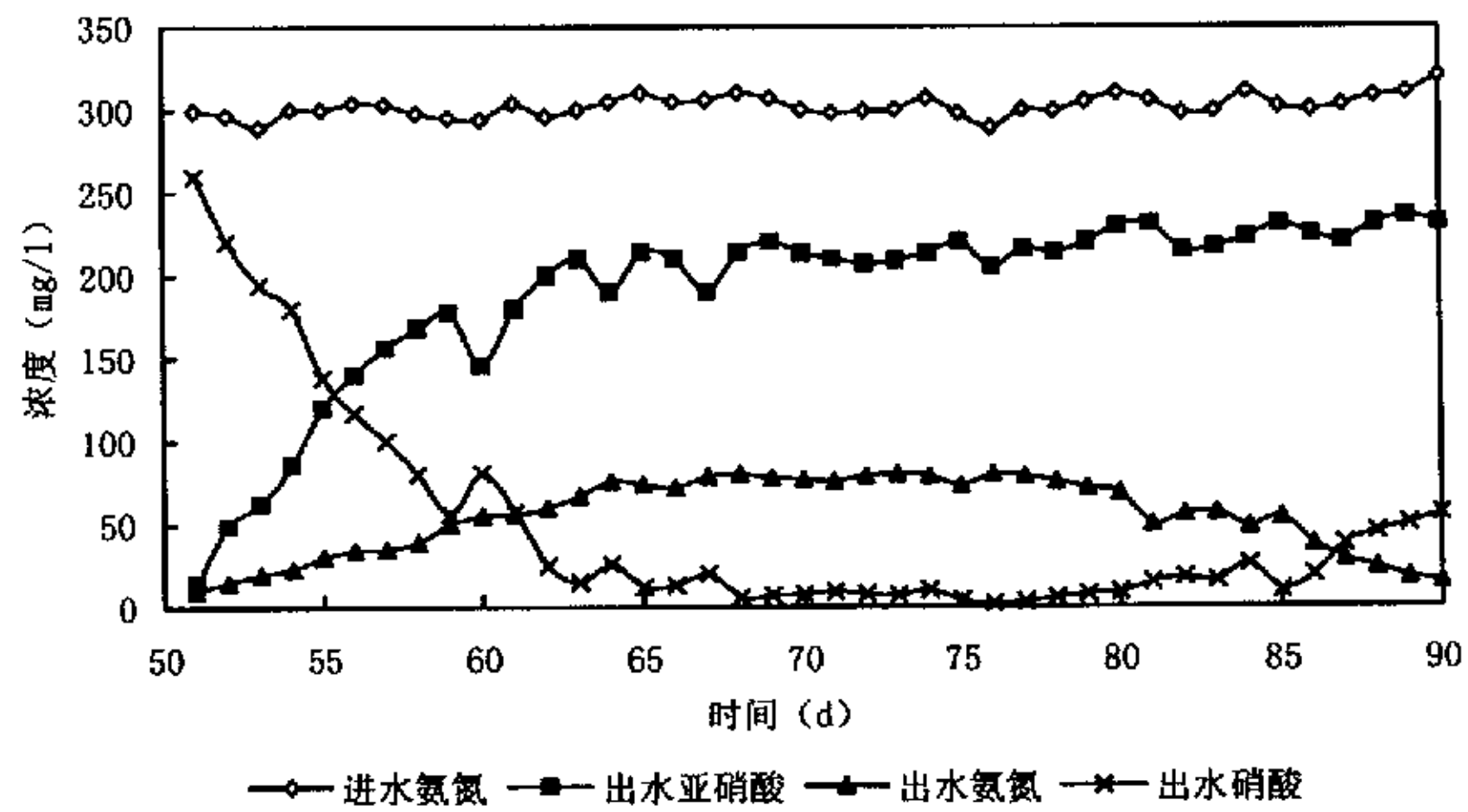


图 2-12 低溶解氧下紊动床内短程硝化的选择过程

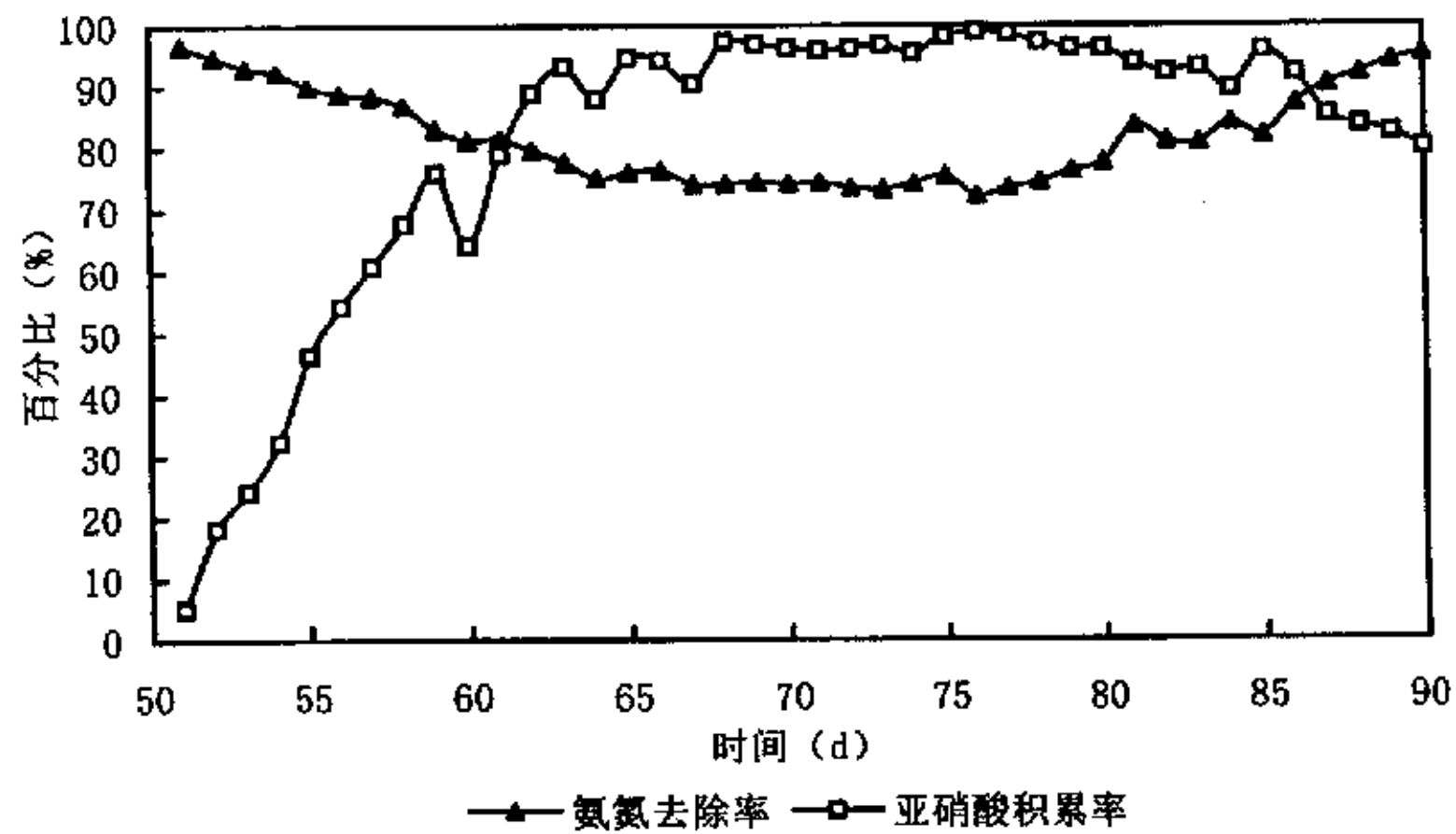


图 2-13 低溶解氧下紊动床内的氨氮去除率和亚硝酸积累率的变化

### ① 选择前期

从 2-13 图看出, 溶解氧降低到小于 1.0mg/L 后,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的去除率由原来的 90% 以上下降到 80% 左右, 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度也上升到 30~75mg/L 之间, 出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度也迅速上升, 到第九天时, 出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度已高达 177.5mg/L。随着时间的延续, 出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度及其积累率继续升高。但期间  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  积累率的波动幅度也很大。这主要是由于试验操作过程中造成的偏差。例如, 由于曝气系统的故障造成溶解氧短时间或局部的溶解氧增大、进水量的减少, 都会使得  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度升高。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度成锯齿状波动。表明这一时期, 由于溶解氧浓度的降低, 导致了硝酸菌与亚硝酸菌对氧的争夺。在 Monod 模式中, 氨的氧饱和常数 (0.2~0.4mg $\text{O}_2$ /L) 小于亚硝酸的氧饱和常数(1.2~1.5 mg $\text{O}_2$ /L), 即亚硝酸菌对氧的亲合力大于硝酸菌<sup>[13]</sup>, 在有限基质 ( $\text{O}_2$ ) 下, 硝酸菌得不到足够的氧去氧化转化来的亚硝酸, 所以出现  $\text{NO}_2^-$  积累。但是亚硝化选择刚开始, 硝酸菌在生物膜表面仍占据一定的比例, 对溶解氧仍有一定的竞争力。所以  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  会出现波动。

### ② 选择后期

为了进一步加剧亚硝化的选择过程, 试验进行到十五天以后, 将溶解氧进一步降低到 0.5mg/L, 亚硝酸积累率进一步上升到 90% 以上, 此时出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度高达 80mg/L,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率降低至 78%(见图 2-13), 说明低溶解氧同时对氨氧化有一定影响。另外, 试验中观察到紊动床底部沉积了厚厚的一层污泥, 出水也变得浑浊, 镜检污泥, 发现有光秃的载体, 说明生物膜大量脱落, 有利于生物膜的更新, 加快了生物膜表面的亚硝酸菌选择进程。

### ③ 稳定期

30 天后, 出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度能够稳定在 230~250mg/L, 亚硝氮积累率达到 82~86%。表明亚硝化选择过程基本稳定, 系统运行进入稳定期。该时期, 紊动床中脱落的生物膜明显减少, 出水水质变清, 生物膜性状良好。此时略微加大曝气量, 使 DO 提高到 0.8~1.0mg/L, 则  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率恢复到 90% 以上, 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  能稳定在 15mg/L 左右。之后, 保持进水水质和运行条件不变, 紊动床连续运转两个月。系统亚硝化情况良好, 亚硝氮积累率基本维持在 80% 以上。

试验结果表明, 低溶解氧 (0.5~1.0mg/L) 下氨氧化受到一定影响而亚硝酸氧化受到抑制, 从而造成了  $\text{NO}_2^-$  的积累,  $\text{NO}_3^-$  减少。在进水为 300mg/L 时, 出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度高达 265mg/L (相当于进水的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的 88%)。生物膜中微生物测定结果表明, 降低溶解氧前生物膜中亚硝酸菌和硝酸菌分别为  $1 \times 10^{10}$  个/mL 和  $3 \times 10^8$  个/mL; 当溶解氧降低到 0.5mg/L 以下, 30 天后, 系统中稳定积累亚硝酸时, 生物膜中上述两类细菌数量分别为  $5 \times 10^{10}$  个

/mL 和  $1.8 \times 10^9$  个/mL, 可见亚硝酸菌在低溶解氧下由于氧化基质充足与硝酸菌相比数量有所增加, 其数量优势弥补了低溶解氧对氨氧化造成速率下降的影响<sup>[14]</sup>, 导致在低溶解氧下, 系统对氨氮仍有较高的去除率。而硝酸菌由于得不到充足的氧化速率, 有些菌体在长期基质 ( $O_2$ ) 匮乏的条件下, 死亡分解。所以, 其数量减少较为明显, 加之氧化速率的下降, 所以大量的  $NO_2^-$  没能被及时氧化为  $NO_3^-$  而流出反应器。即产生亚硝酸积累。

## (2) 低溶解氧下亚硝酸积累稳定性的探讨

为了进一步验证低溶解氧下短程硝化过程的稳定性, 在低溶解氧下紊动床内短程硝化过程建立起来以后, 我们分别考察氨氮浓度变化及溶解氧浓度变化对系统氨氮氧化及亚硝酸积累率的影响。

●控制  $DO 0.5 \sim 1.0 \text{ mg/L}$ , 其它控制参数不变, 逐步降低系统的进水  $NH_4^+-N$  浓度, 由图 2-14 知: 随着进水  $NH_4^+-N$  浓度的降低, 出水  $NH_4^+-N$  浓度随之下降 (降至  $10 \text{ mg/L}$  以下), 出水亚硝酸氮浓度也随之下降低 (从  $230 \text{ mg/L}$  降到  $150 \text{ mg/L}$ ), 出水硝酸氮浓度基本不变 (大约  $50 \text{ mg/L}$ )。氨氮去除率比以前有所升高 (高达  $95\%$ ), 由于亚硝酸氮浓度降低而硝酸氮浓度基本不变, 所以亚硝酸积累率从  $84\%$  下降至  $76\%$ 。硝酸氮的浓度并没有因  $NH_4^+-N$  浓度的降低而提高, 证实本试验中低溶解氧是维持系统内亚硝酸积累的关键因素而与进水氨氮浓度无关。

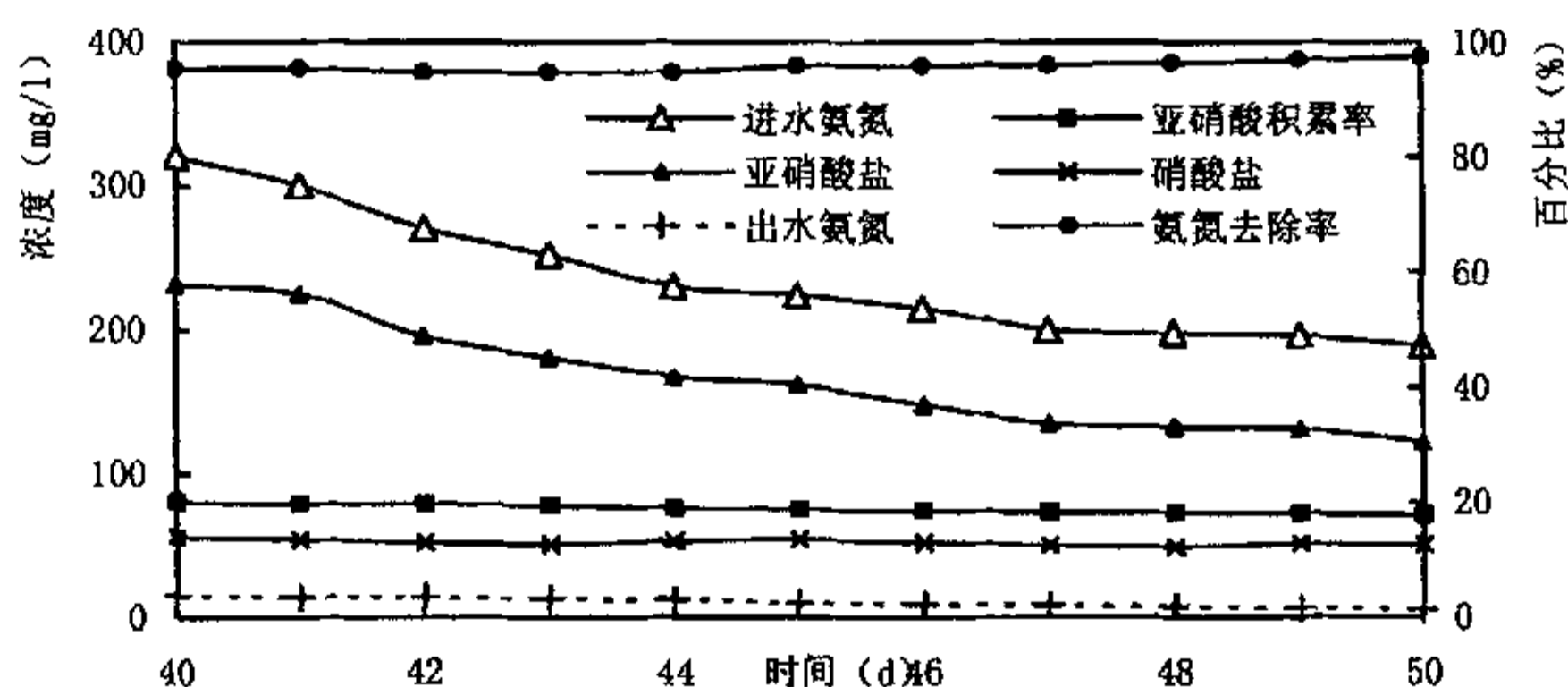


图 2-14 低溶解氧下降低进水氨氮浓度对硝化的影响

●保持进水  $NH_4^+-N$  浓度和其它运行条件不变, 加大紊动床的曝气量, 把其内的溶解氧提高到  $2.0 \text{ mg/L}$ 。系统内硝化情况的变化如图 2-15 所示。出水中的硝酸氮浓度迅速上升, 四天后, 几乎所有的  $NH_4^+-N$  均转化为硝酸氮。这个结果可帮助我们推断生物膜中的结构 (图 2-9)。生物膜中的硝酸菌可能存活在生物膜的里层, 而亚硝酸菌占据了生物膜的外层, 这样, 在低溶解氧状态下, 几乎所有的溶解氧均被外层的亚硝酸菌所利用, 而处在内层的硝酸菌得不到充足的氧, 活性受到抑制, 从而造成了亚硝酸的积累。但是当反应器内的溶

解氧水平恢复到 2.0mg/L 后, 氧得以扩散到生物膜内层, 此时硝酸菌可以得到充足的溶解氧, 这样全程硝化得以恢复。然后, 把溶解氧再次降低到 0.5~1.0mg/L 范围内, 出水中的亚硝酸氮又迅速增加, 七天后, 出水中亚硝酸氮的积累率接近 80%。与亚硝酸氮选择阶段 (大约用了 28 天) 相比, 快得多。而且出水中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度基本上维持在较低的水平。这说明, 由于溶解氧升高的时间比较短, 硝酸菌没有获得足够的时间生长到生物膜的表面, 亚硝酸菌依然占据着生物膜表面。因此, 溶解氧升高又降低后, 系统马上恢复到亚硝化状态。

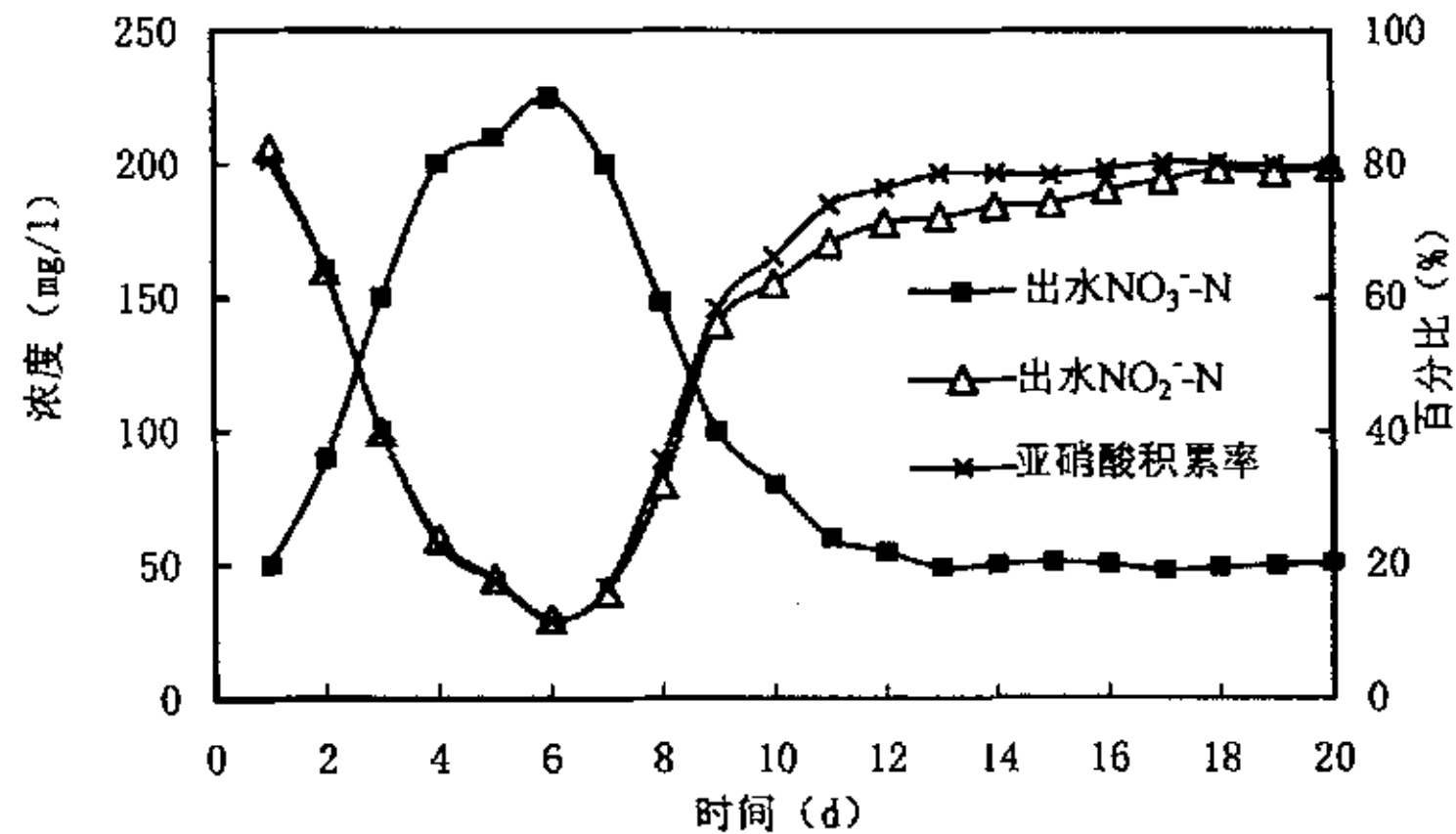


图 2-15 溶解氧变化对亚硝化过程的影响

#### 2.4.4.3 低溶解氧下紊动床内短程硝化选择过程及其稳定性的机理分析

硝化菌的氧饱和常数较高, 所以溶解氧变化对硝化反应的影响很大, 选择前期的数据表明, 降低溶解氧后, 硝酸菌和亚硝酸菌的活性和氧化能力都受到了影响。表现为出水的氨氮及亚硝酸盐氮浓度的增加。但硝酸菌和亚硝酸菌的氧饱和常数有细微的差别, 亚硝酸菌的氧饱和常数较小, 表明它与氧的亲合力较大, 所以其氧化速率受低溶解氧影响较小, 而硝酸菌的氧化速率受到较大影响。即低溶解氧下造成了生物膜内两类菌氧化速率的变化。利用间歇试验的方法分别测得短程硝化选择过程达到稳定时氨氮及亚硝酸的氧化速率分别为  $1.5\text{kgN/m}^3\cdot\text{d}$  和  $0.02\text{kgN/m}^3\cdot\text{d}$ 。

生物膜竞争模型的研究结果表明, 当两类微生物竞争同一种基质时, 他们必然竞争生物膜内的生长空间。在本研究中由于溶解氧浓度的降低造成硝酸菌和亚硝酸菌对氧的竞争, 从而导致了它们在生物膜内的空间位置的不同。一般生长快的微生物占据生物膜的表面, 所以在低溶解氧降低的过程中发生着硝化菌和亚硝酸菌在生物膜内空间分布的变化, 即亚硝酸菌越来越多的占据生物膜的表面而硝酸菌则逐渐生长到生物膜的内层。而且在生物膜中基质是通过扩散进入生物膜内的, 由于扩散阻力的限制, 内层的溶解氧浓度更低, 则硝酸菌的活性更低。即低溶解氧下造成了生物膜内两类菌空间分布的变化。

低溶解氧降低前后生物膜内的硝酸菌和亚硝酸菌数量变化, 溶解氧降低后亚硝酸菌数量增加 4 倍, 而硝酸菌数量减少 40%。即低溶解氧条件造成了生物膜内两类菌数量比例的变化。

综述, 低溶解氧条件下, 亚硝酸氧化速率降低的程度大于氨的氧化速率、亚硝酸菌占据了生物膜的表面接受到较多的溶解氧以及低溶解氧下亚硝酸菌数量增加而硝酸菌数量减少等原因造成了紊动床内的亚硝酸积累。而且因为两类菌在动力学上固有的差异, 加上生物膜内菌群分布的变化以及两类菌数量比例的变化, 所以低溶解氧下紊动床内的亚硝酸积累具有长久稳定性。

#### 2.4.4.4 小结

(1) 在进水氨氮浓度为 300mg/L, 将溶解氧降低到 0.5~1.0mg/L, 经过 30d 的动力学选择过程, 系统内亚硝酸积累率稳定在 80%以上, 氨氮去除率 90%以上。

(2) 降低氨氮浓度及升高溶解氧对低溶解氧下形成的短程硝化都没有影响, 表明低溶解氧下系统的短程硝化具有长久的稳定性。

(3) 低溶解氧, 由于硝酸菌和亚硝酸菌对溶解氧利用的动力学固有差异, 造成硝酸菌氧化速率与氨氧化速率不匹配 (氨和亚硝酸的氧化速率分别为:  $1.5\text{kgN/m}^3\cdot\text{d}$  和  $0.02\text{kgN/m}^3\cdot\text{d}$ ), 所以出现了亚硝酸积累现象。而由此带来的两类菌在生物膜内空间分布的变化以及两类菌数量比例的变化是形成较高比例的亚硝酸积累率以及长久稳定的短程硝化的原因。

#### 2.4.5 紊动床内有机物对硝化过程的影响

有机物和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  是废水中常见的两类污染物, 根据微生物对水中这两类污染物的氧化和利用重点不同, 认为水中有机物的降解主要是由异养菌所为, 水中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  的降解主要是硝化菌所致<sup>[15]</sup>。目前应用的生物脱氮系统多为单级活性污泥工艺, 即有机物的氧化作用与硝化作用在同一反应器中进行, 前者对后者的影响很大。为保证硝化过程的顺利进行, 设计中往往采用较低的有机物负荷 ( $0.3\text{kg}(\text{BOD}_5)/\text{kg}(\text{MLVSS})\cdot\text{d}$ )<sup>[16]</sup>, 这样极大限制了系统的脱氮能力。所以有机物对硝化作用的影响是一个亟待研究的重要课题。

表 2-5 硝化细菌与好氧异养菌增殖比较<sup>[18]</sup>

菌种	30°C最大增长速率 ( $\text{h}^{-1}$ )	细胞产率系数	世代周期 (h)
亚硝酸菌	0.04~0.08	0.02~0.06	8~36
硝酸菌	0.04~0.13	0.02~0.07	12~15
异养菌	0.3~0.5	0.5~0.7	2.31~8.69

硝化细菌与好氧异养菌相比,生长速率较慢,细胞产率较低(见表 2-5)。理论上,只要保证足够长的固体平均停留时间,有机物的去除和硝化可在一个反应器内同时发生。但有研究表明(BaLakrishnan and Eckenfelder,1970; Downing et al., 1964),即使污泥龄足够大,通常高有机物负荷仍会使硝化效率下降。对于这一现象的解释很多,并且存在着争议。根据硝化菌的自养特性,有人认为是有机物或异养菌代谢产生的中间产物对硝化作用的毒性影响(Hockenbury and Grady,1977;Sharma and Ahlert,1977)<sup>[17,18]</sup>。但从众多的研究和实践中发现,有机物(非有毒有机物)对硝化作用并无特定的毒性作用<sup>[19,20]</sup>。而且从理论上分析,有机物氧化分解产生的 CO<sub>2</sub> 能提供硝化作用所需的 CO<sub>2</sub>,反而有利于硝化作用的进行。所以不可能是有机物本身对硝化有抑制作用。还有人认为异养氧化菌与硝化菌相比,对环境变化的忍耐性好,生长率高,在反应器中极易占优势。尤其当系统中含有有机物浓度较高时,异养菌大量生长,从而使处理系统中的硝化菌比率过低,减弱硝化作用。为此许多研究认为<sup>[21]</sup>,活性污泥停留时间(SRT 或泥龄)和进水中的 C/N 比是影响硝化的重要因素,当前者大于一定值时,后者的影响作用将随之减小。也就是说,保证系统中硝化菌有足够长的生长时间,并保持有一定的比例,才能保证硝化作用的顺利进行。然而在实际工程中,并不是只要保证足够长的泥龄就能使硝化工艺良好运行。即异养菌优势说仅反映了事物的表现,其优势生长的本质特性并没有反映出来。

本试验的目的是研究在不同溶解氧条件下(溶解氧充分或溶解氧水平较低)有机物浓度对 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 积累的影响特性,探讨有机物对硝化、亚硝化过程的影响机理和反应器中硝化菌与异养菌相互利用和竞争的关系。

#### 2.4.5.1 溶解氧充分条件下有机物对硝化作用的影响

本试验采用人工配制的低碳高氮模拟废水,其组成为: CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O、NH<sub>4</sub>Cl、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、NaHCO<sub>3</sub> 和微量元素(组成如表 2-1、2-2 所示),试验运行条件及参数见表 2-4。此外进水有机物浓度(CH<sub>3</sub>COONa·3H<sub>2</sub>O)随试验内容而定,乙酸钠先配成 10g/L,再将该溶液稀释成所需浓度的进水,进水氨氮维持在 300mg/L 左右, NH<sub>4</sub>Cl 先配成浓溶液(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度 40g/L)再将该溶液稀释成所需浓度的进水,依然保证废水中 N:P 控制在 (10~20): 1, 碱度按 12gNaHCO<sub>3</sub>/gNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 比例配制,微量元素按 0.1mL/L 废水的比例投加(微量元素溶液组成见表 2-2)。

##### (1) 低有机物浓度与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率的关系

维持进水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度在 300mg/L 左右,反应器内溶解氧充足(DO≥2mg/L),有机物浓度从 2mgTOC/L(相当于 4.67mgCOD/L)逐渐增加到 20mgTOC/L(相当于 46.7mgCOD/L)。从图 2-16 看出,紊动床对有机物的去除率呈逐渐上升趋势,但去除率不



高,当有机物浓度增加到 20mgTOC/L,有机物去除率才达到 40%。Okabe<sup>[24]</sup>在研究生物膜组成发现:即使反应器中不存在有机物,生物膜中的优势种群依然是异养菌,只是活性很低。据此推断本试验过程中,随着进水中有机物浓度的增加,紊动床中现存的异养菌活性逐渐增强并生长繁殖起来,所以有机物的去除率逐渐提高,但由于有机物浓度较低,异养菌的生长繁殖不能很快进行,从而对水中有机物的氧化降解率较低,表现为有机物去除率不断上升但去除率不高。在此过程中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率基本稳定,而且出水中硝态氮以  $\text{NO}_3^-$  为主 (200~250mg/L) 说明低浓度有机物条件下,硝化菌的硝化能力基本不受异养菌的影响,反应器内进行着正常的硝化 ( $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ )。

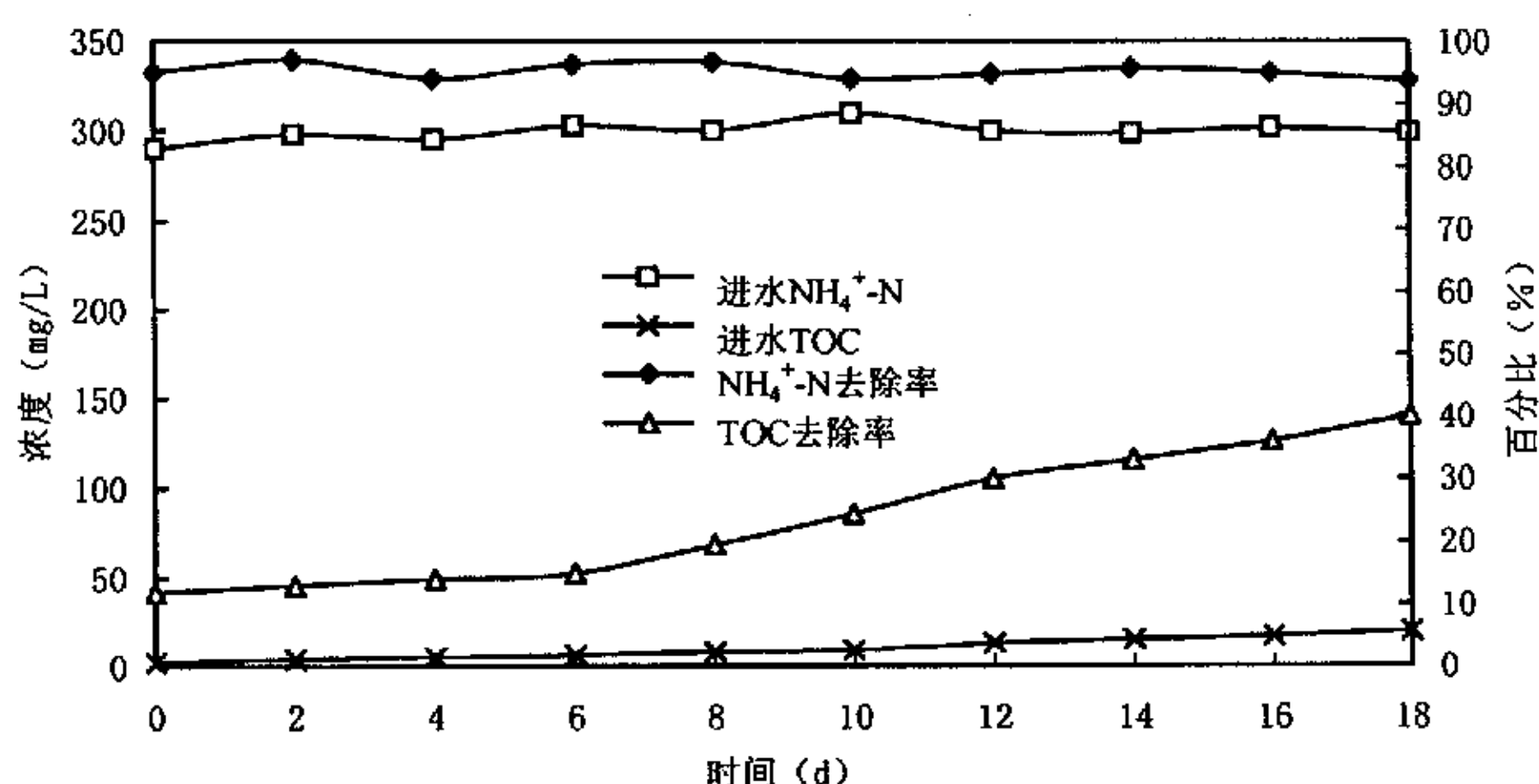
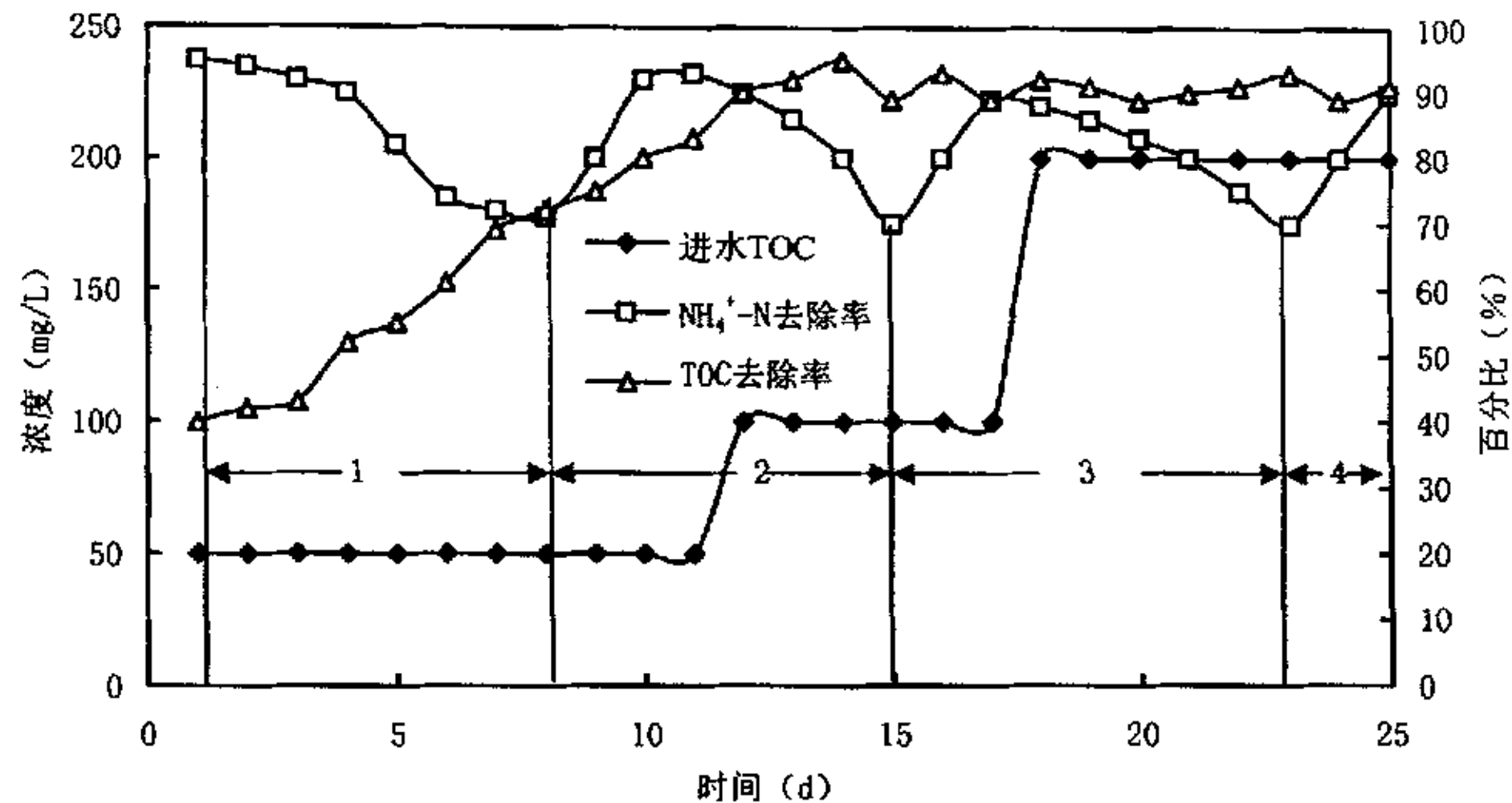


图 2-16 低有机物浓度对有机物去除率、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率的影响 ( $\text{DO}=2\text{mg/L}$ )

## (2) 高有机物浓度对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 降解的影响

进水中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度保持不变 (300mg/L), 有机物浓度增加到 50mgTOC/L (116.67mgCOD/L) 后, 有机物去除率在第 24 天达到 80%以上, 而  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率由此开始下降, 在第 32 天时下降 70%。此时加大紊动床的供氧量, 提高水中溶解氧的浓度, 随后几天有机物去除率基本不变, 但  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率恢复到 90%左右。再依次提高进水有机物的浓度至 100mgTOC/L、200mgTOC/L (233.33mgCOD/L、466.67mgCOD/L),  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率分别再次降到 70%时, 立即提高水中的溶解氧, 有机物的去除率和  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率的变化如图 2-17 所示。图 2-17 表明, 高有机物浓度对氨氧化有抑制作用 (表现为  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率的下降), 而提高溶解氧能减弱有机物对氨氧化的影响 (表现为  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率的恢复)。

图 2-17 高有机物浓度对有机物去除率、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率的影响

### (3) 溶解氧充分条件下有机物对硝化作用影响机理的探讨

在同时发生硝化反应和有机物降解过程的反应器内，硝化菌和异养菌相互利用和竞争。

异养菌存在于纯硝化系统中的事实表明自养菌的有机细胞物质可部分作为异养菌的基质<sup>[22]</sup>，使得异养菌有了较多的电子供体，得以生存。同时异养菌代谢产生的 CO<sub>2</sub> 可为自养菌所利用。这是异养菌和硝化菌相互利用的一面。

另一方面，异养菌和硝化菌会同时争夺水中的氧气、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 及其它营养物质。有研究报告<sup>[23]</sup>，异养菌对氨的同化作用速率远大于硝化菌对氨的氧化，而且随着有机物的增加，硝化作用的氨饱和常数也随之增加（TOC=0mg/L 时，K=1.0mg/L；TOC=429mg/L 时，K=7.2mg/L）。这说明当有机物存在时，异养菌阻碍了硝化菌与氨的接触，从而使氨氧化受到抑制。但由于本试验 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度比较高，有机物对硝化的这一影响在此并不是主要的。异养菌和硝化菌还会同时争夺水中的氧，在有机物浓度较低时，由于水中的氧较充分，能同时供给硝化菌和异养菌的最大需要，这时两菌之间不会有明显的竞争，表现在微生物对水中的有机物和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的去除率基本保持稳定（如图 2-16 所示）。

随着水中有机物浓度的进一步增加（50mg/L TOC~200mg/L TOC），由于异养菌的生长繁殖速度加快，异养菌首先利用水中的氧，在溶解氧较为丰富的条件下大量繁殖，同时由于生物膜的增厚也阻碍了氧向生物膜内层的传递。而硝化菌是一种严格的好氧菌，当水中溶解氧不足或氧透过膜到达硝化菌表面的传递速度下降时，硝化菌吸取水中溶解氧的能力比异养菌要差，这些都限制了硝化菌的生长繁殖，使硝化反应受到影响，从而使 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率下降。提高溶解氧后，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 去除率恢复的现象正好验证了有机物对硝化影响，本质上是异养菌争夺了硝化菌维持正常生长繁殖所需的氧，而使硝化菌由于缺氧活性受到

抑制。

#### 2.4.5.2 低溶解氧条件下紊动床内有机物对硝化作用的影响

前面章节的研究结果表明,低溶解氧条件下,由于亚硝酸菌和硝酸菌的硝化速率严重不匹配(当溶解氧浓度为 $0.5\text{mg/L}$ 时,亚硝酸菌的增殖速率为正常的 $60\%$ ,而硝酸菌的增殖速率为正常速率的 $30\%$ )造成了系统中亚硝氮持久稳定的积累。又据上一节的研究,有机物存在于系统内,异养菌的生长繁殖速度快,对氧的争夺能力强于硝化菌,异养菌首先利用水中的氧,在溶解氧较为丰富的条件下大量繁殖,会对硝化作用产生抑制,表现为 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 去除率的下降。本节将讨论溶解氧和有机物对硝化的综合影响。

依然采用人工配制的低碳高氨废水(组成及浓度见表2-1),微量元素溶液组成见表2-2,试验运行条件及控制参数见表2-4。进水 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 浓度不变,水力停留时间不变,控制曝气系统使紊动床内溶解氧维持 $0.5\sim 1.0\text{mg/L}$ 。向紊动床内不断加入有机物(乙酸钠)。

##### (1) 低溶解氧条件下有机物对氨氧化的影响

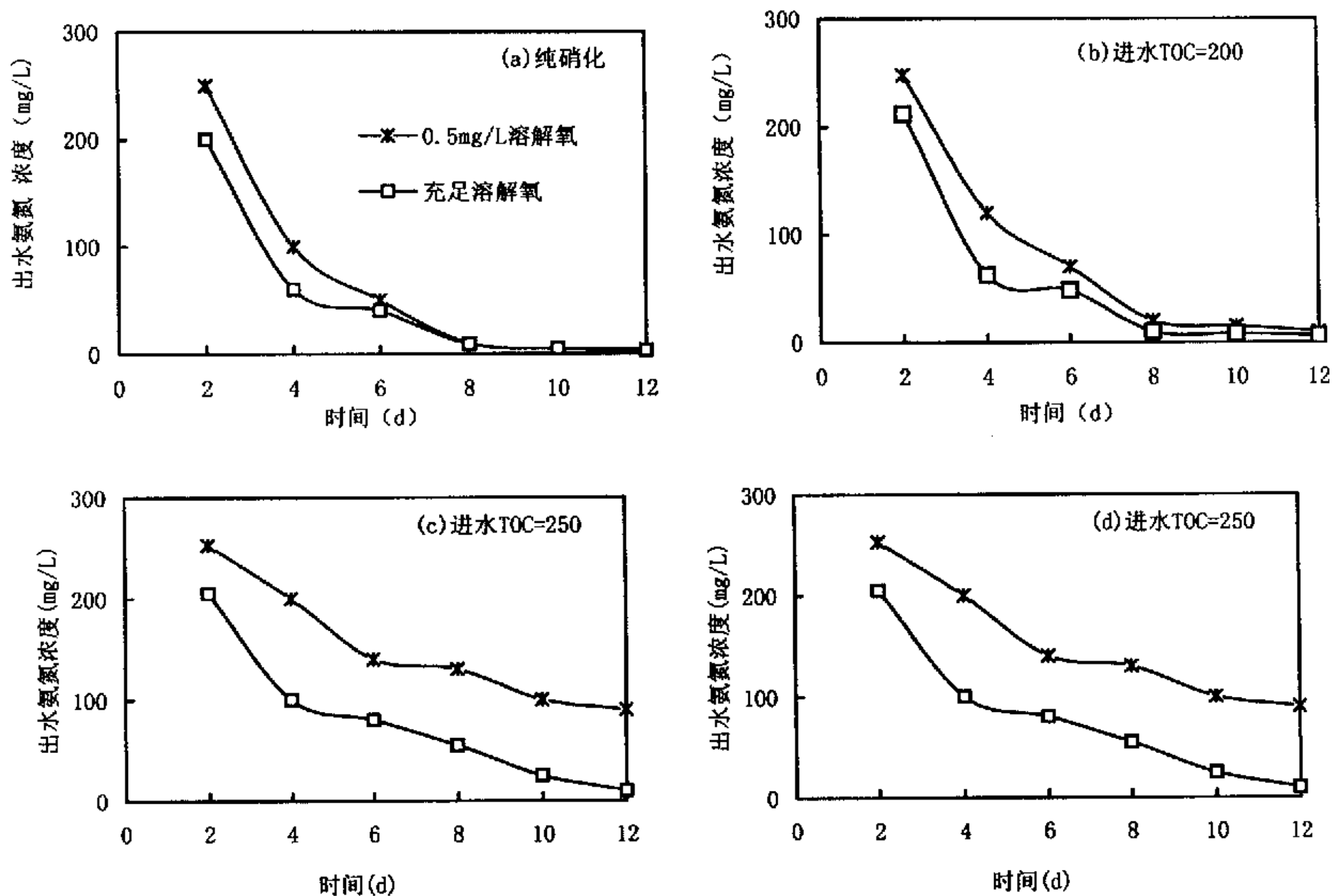


图 2-18 溶解氧充分与低溶解氧两种情况下不同有机物浓度对出水 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 的影响(a~d 图中的图例标识相同)

图 2-18 表示了溶解氧充分与低溶解氧两种情况下,有机物对氨氧化的影响。出水 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 浓度的高低直接反应了系统硝化状态的好坏。出水 $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 浓度越高,表明系统

硝化能力越差。从图 2-18 (a)看出, 纯硝化状态下, 即使溶解氧水平降到 0.5~1.0mg/L, 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度也能保持在 5mg/L 左右, 氨氧化百分数达到 90%以上。说明低溶解氧对纯硝化系统的硝化能力(把氨态的氮转化成硝态的氮)没有影响。

图 2-18 (b)到图 2-18 (d)表明, 低溶解氧下, 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度随着进水有机物浓度的增加而增加, 这是由于异养菌的活动对氨氧化产生了抑制 (Hanak et al.,1990)。当 TOC 浓度小于 20mg/L 时, 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度也能保持在 5mg/L 左右。说明虽然溶解氧水平较低, 但由于有机物浓度也较低, 异养菌活性不强, 系统中溶解氧能同时满足异养菌和硝化菌的需要, 表现为  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度比较低。但当进水 TOC 提高到 100mg/L 时, 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度升高到 100mg/L,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率为 66.7% (见图 2-18(c)), 当进水 TOC 为 200mg/L 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度高达 180mg/L,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率仅为 40% (如图 2-18(d)所示)。这组试验结果表明低溶解氧加强了异养菌对硝化菌的抑制作用。

(2) 低溶解氧条件下紊动床内有机物对  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  积累的影响

如前所述, 低溶解氧下亚硝酸的不完全氧化, 使  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  得以积累。当加入有机物时, 由于氨氧化受到抑制, 水中的  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度下降, 同时  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  浓度也随之下落。见图 2-19, 当进水有机物浓度为 100mgTOC/L, 最终, 出水  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  浓度降为 14mg/L,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  浓度降为 0.1mg/L, 系统的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  去除率仅为 4.9%说明此时系统的硝化能力受到严重的破坏。 $\text{NO}_2^-\text{-N}$  积累率 ( $\text{NO}_2^-\text{-N}/(\text{NO}_2^-\text{-N}+\text{NO}_3^-\text{-N})$ ) 变化不明显是因为计算式中分子分母变化相差不大的结果。此时  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  积累率已不能作为亚硝化过程稳定性的指数。低溶解氧下, 硝酸菌由于得不到足够的氧, 活性受到抑制, 其硝化速率不能与亚硝酸菌相匹配, 当向系统中加入有机物的量较大且持续一定时间后, 异养菌的生长繁殖较快, 对氧的争夺能力大于硝化菌, 它们首先利用了水中的溶解氧, 那么硝酸菌和亚硝酸菌同时受到抑制, 表现为出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度剧增。

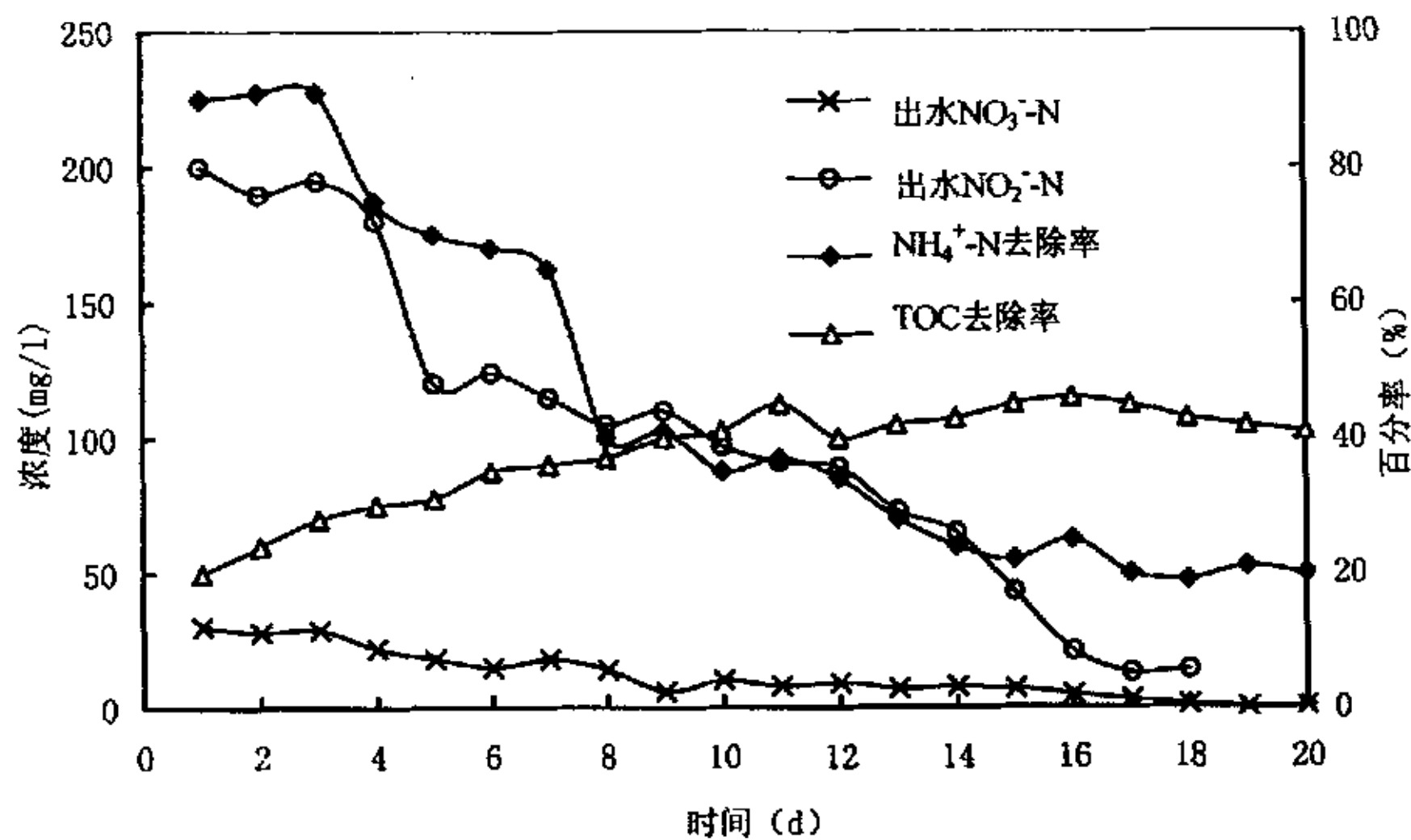


图 2-19 低溶解氧下有机物对短程硝化过程的影响

### 2.4.5.3 小结

(1) 有机物对硝化的影响: TOC 为 200mg/L(C/N=1: 1.5)时, 只要保证硝化菌有良好的生长环境(温度适宜, pH 值适合, DO 充足), 并有充足的氨供给, 硝化作用即不受影响。

(2) DO 和有机物对硝化的综合影响: 低 DO 和高有机物浓度将会相互加强对硝化作用的影响。由于好氧异养微生物的比增殖速率(30℃时为  $0.3\sim 0.5\text{h}^{-1}$ )远大于自养硝化微生物的比增殖速率(30℃时为  $0.085\text{h}^{-1}$ ), 因而异养菌对水中 DO 的争夺强于硝化菌, 故在 DO 不足时硝化菌的生长繁殖受到抑制。细菌计数的结果是亚硝酸菌和硝酸菌的数量分别减少了约 99.5%和 99.9%, 硝化系统的硝化能力受到严重破坏, 因此在实现高氨、低碳源废水亚硝化—反硝化工艺的开发研究中深入开展异养菌和硝化自养菌生长竞争关系的研究, 具有重要意义。

### 2.4.6 紊动床内生物学特性研究

紊动床运行过程中, 氨氮去除率、亚硝酸积累率、有机物去除率的变化归根结底是生物膜上各类细菌数量变化的体现。所以在运行的每个阶段运行的稳定期我们都对紊动床内微生物的特性进行了观察, 对生物膜内硝酸菌、亚硝酸菌及异养菌进行了细菌计数试验。

#### 2.4.6.1 紊动床运行过程中各类细菌数量的变化

(1) 各类细菌的计数方法如下<sup>[24]</sup>:

平板菌落计数法: 它是根据在固体培养基上所生长的菌落计数, 每一个菌落是由一个单细胞繁殖而成, 为肉眼可见的细菌群体。根据菌落数可以计算出待测菌液中活菌数量。

液体稀释法 (MPN 法): 由于某些生物在琼脂平板上不易生长, 故不适用平板菌落计数, 但在液体培养基中生长易于检查。因此根据某些稀释菌液接种培养后所生长微生物的试管数, 用统计数学方法计算出原样品的含菌量, 此法也称最或然计数或最大可能数量法, 简称 MPN 法。

异养菌采用平板菌落计数法, 接种培养 (培养基为营养琼脂培养基, 其成分见表 2-6) 24 个小时后, 进行计数。计数结果见表 2-6。

表 2-6 营养琼脂培养基成分

牛肉膏	蛋白胨	琼脂	NaCl	水	pH
1.5~2.5g	5g	10g	2.5g	500mL	边加热边调至 7.6

亚硝酸菌和硝酸菌采用液体稀释法 (MPN 法), 本试验为四管计数法, 即每个稀释倍数的试管有四只。使用的培养基为亚硝酸菌富集培养基和硝酸菌富集培养基, 其成分如表 2-7 和 2-8。

表 2-7 亚硝酸菌富集培养基成分

NH <sub>4</sub> CL	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	CaCL <sub>2</sub>	5%NaCO <sub>3</sub>
0.8g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L	调节溶液 pH 值为 8.0

表 2-8 硝酸菌富集培养基成分

NaNO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	CaCL <sub>2</sub>	5%NaCO <sub>3</sub>
0.75g/L	0.5g/L	0.5g/L	0.5g/L	调节溶液 pH 值为 8.0

整个计数过程包括以下步骤：制备培养基-灭菌-接种-恒温培养-计数。培养基的制备见《环境工程微生物检验手册》。培养基和蒸馏水采用湿热灭菌（121℃灭菌 20 分钟），试验过程中使用的所有玻璃器皿采用干热灭菌（160~170℃灭菌两小时）。接种在无菌室中操作。

(2) 各类细菌计数的结果

硝化系统运行过程中总共进行了四次细菌计数试验，分别在系统运行四个阶段的稳定期：1.溶解氧充分入流中无有机物，系统进入稳定的全程硝化状态；2.溶解氧充分入流中投加有机物达到 200mgTOC/L；3.低溶解氧且入流中无有机物，系统进入稳定的亚硝化状态；4.低溶解氧入流有有机物。表 2-9 的 1~4 号样分别对应上述的四个阶段，5 号样为空对照。计数结果见表 2-9。

表 2-9 硝化细菌 MPN 计数结果

样品稀释度	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-11</sup>	10 <sup>-12</sup>
亚硝酸菌阳性管	1	4	4	4	4	4	4	1	0	0
	2	4	4	4	4	4	3	3	0	0
	3	4	4	4	4	4	4	3	2	0
	4	4	4	4	4	2	0	0	0	0
	5	0	0		0	0	0	0	0	0
硝酸菌阳性管	1	4	4	4	4	4	2	1	0	0
	2	4	4	4	4	4	2	4	0	0
	3	4	4	4	4	4	2	0	0	0
	4	4	4	4	4	4	3	3	0	0
	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0

根据 2-9 中出现的硝化菌阳性管数，查 MPN 指数表得出菌近似值，并按照下式可计算出原菌液的菌种的最大可能数。如 1 号样亚硝酸菌数量： $40 \times 10^8 = 4 \times 10^9$  个 / mL (MPN 指数表查得菌近似值为 40)，然后根据取样量和稀释倍数可换算出每毫升菌悬液中得亚硝

酸菌数量:

$$4 \times 10^9 \times 25/10 = 1 \times 10^{10} \text{ 个}$$

按照同样得方法可计算出其它样品中的硝化细菌的数量, 其结果如表 2-10 所示。

表 2-10 紊动床内各类细菌的浓度

运行状态	溶解氧充分, 入流无有机物	溶解氧充分, 入流加有物	低溶解氧, 入流无有机物	低溶解氧, 入流加有机物
亚硝酸菌(个 / mL)	$1 \times 10^{10}$	$7.5 \times 10^9$	$5 \times 10^{10}$	$2.4 \times 10^8$
硝酸菌(个 / mL)	$3 \times 10^9$	$5.3 \times 10^8$	$1.8 \times 10^9$	$8 \times 10^5$
异养菌(个 / mL)	—	$4.8 \times 10^{10}$	—	$2.7 \times 10^9$

比较表 2-10 的数据我们可以得到以下结果:

(1) 当溶解氧充分且无有机物时, 亚硝酸菌的数量为  $1 \times 10^{10}$  个/mL, 硝酸菌的数量为  $3 \times 10^9$  个/mL; 加入有机物后, 异养菌数量增加到  $4.8 \times 10^{10}$  个/mL, 亚硝酸菌的数量减少为  $7.5 \times 10^9$  个/mL, 比没有加有机物时减少了 1/4, 硝酸菌的数量减少为  $5.3 \times 10^8$  个/mL, 比没有加有机物时减少了 4/5。说明异养菌的增殖会抑制自养菌的活性, 使其数量减少。但自养菌的数量还足以维持正常的硝化。

(2) 当低溶解氧且无有机物时, 亚硝酸菌的数量为  $5 \times 10^{10}$  个/mL, 硝酸菌的数量为  $1.8 \times 10^9$  个/mL; 加入有机物后, 异养菌数量增加到  $2.7 \times 10^9$  个/mL, 亚硝酸菌的数量剧减为  $2.4 \times 10^8$  个/mL, 仅为无有机物时的 0.5%; 硝酸菌的数量也仅  $8 \times 10^5$  个为无有机物时的 0.1%。以上数据说明, 低溶解氧下生物硝化更易受有机物的影响。

(3) 当溶解氧充分且无有机物时, 亚硝酸菌的数量为  $1 \times 10^{10}$  个/mL, 硝酸菌的数量为  $3 \times 10^9$  个/mL。降低溶解氧至 0.5~1mg/L 时, 亚硝酸菌的数量增至  $5 \times 10^{10}$  个/mL, 为溶解氧充分时的 5 倍; 硝酸菌的数量减少为  $1.8 \times 10^9$  个/mL, 约为溶解氧充分时的 40%。表明低溶解氧状态下, 亚硝酸菌能够继续繁殖和增长; 硝酸菌则由于对溶解氧的竞争能力远小于亚硝酸菌, 其正常的代谢过程受到严重抑制。

生物膜上微生物种群及数量的变化与出水 N 的形态变化相吻合。

#### 2.4.6.2 紊动床内生物膜性状及原生、后生动物的变化

系统运行过程中, 我们还观察了紊动床内生物膜的变化情况。经镜检发现生物膜逐渐变厚, 当生物膜达到一定厚度时, 可在出水中观察到脱落的生物膜。脱落的生物膜比重大于 1。紊动床中的载体, 其颜色均匀一致, 这反映了紊动床完全混合的流态特性。挂膜初期, 载体颜色呈浅黄色。取样在显微镜下观察, 未能看到明显的生物膜, 但将载体碾碎后,

可以看到少量菌胶团，呈浅棕色。该阶段看不见原生动物。负荷增长期，紊动床内的载体颜色明显变深，呈米黄色，镜检可观察到载体表面生长着一层生物膜，膜上菌胶团呈棕黄色透明状，并靠分枝连成一大片。膜上面生长着许多原生动物，主要为钟虫、累枝虫，也有部分活动型原生动物，如豆形虫、盖虫。生物膜性状极好时，还可观察到少量轮虫等后生动物。低溶解氧运行前后、有机物加入运行前后的生物膜性状和生物量见表 2-11。

表 2-11 污泥特征及生物相

运行状态 比较项目	溶解氧充分， 入流无有机物	溶解氧充分， 入流加有物	低溶解氧， 入流无有机物	低溶解氧， 入流加有有机物
生物膜性状	生物膜呈棕黄色透明状，有大量原生动物（钟虫、累枝虫等）。	液相出现污泥絮体，原生动物个体肥大、活跃、数量多。	原生动物数量明显减少。孢囊大量出现，可观察到许多钟虫或累枝虫的断柄或空柄。	液相出现少量污泥絮体，原生动物个体瘦小，不活跃数量明显减少。
生物膜量 (g/L)	2.7	4.0	2.5	3.5

从上表可看出溶解氧降低后，生物膜上原生动物明显减少，孢囊大量出现，可观察到许多钟虫或累枝虫的断柄或空柄。这说明由于溶解氧的限制，原生动物不能适应而遭淘汰。有机物加入后，液相污泥出现絮体。这是由于异养菌的大量繁殖，有些细菌生长在液相中。溶解氧充分且入流中含有有机物时，紊动床中生物相最丰富的时候，原生动物个体肥大、活跃、数量多。另外，原生动物的活性和系统的硝化活性相一致，即当硝化效果好时，原生动物数量多、种类多、活跃；当硝化效果差时，原生动物个体瘦小、不活跃，有的缩为孢囊数量明显减少。

## 2.5 本章小结

(1) 在附着生长型反应系统内研究了高浓度氨氮及低溶解氧两种条件下短程硝化过程及其稳定性。试验结果表明，高浓度氨氮条件下，实现了短程硝化，出水中亚硝酸的积累率在 60% 左右，降低氨氮浓度再升高氨氮浓度的过程中，亚硝酸积累率持续下降，表明高氨浓度下形成的短程硝化不稳定；低溶解氧 (0.5~1.0mg/L) 条件下，经过将近一个月的动力学选择过程，可形成稳定长久的短程硝化，出水中的亚硝酸积累率达到 80% 以上。即使降低进水氨氮浓度或暂时升高溶解氧都不会影响低溶解氧下短程硝化的稳定性。

(2) 高氨浓度下，亚硝酸积累不稳定是由于硝酸菌对游离氨抑制的适应性及其适应性的不可逆转性造成的；低溶解氧下，较高浓度且稳定的亚硝酸积累的原因是利用了硝酸菌和亚硝酸菌在动力学上的差异以及这种差异造成的两类菌在生物膜内的空间分布以及两类菌数量比例的变化造成的。即低溶解氧下亚硝酸氧化速率与氨氧化速率不匹配（氨和亚硝酸的氧化速率分别为： $1.5\text{kgN/m}^3\cdot\text{d}$  和  $0.02\text{kgN/m}^3\cdot\text{d}$ ），使得亚硝酸积累。亚硝酸菌逐渐占



据了生物膜的表面而硝酸菌生长在生物膜的内层，加剧了低溶解氧对硝酸菌氧化速率的限制，而细菌计数结果表明，低溶解氧下，亚硝酸菌数量增加 4 倍，而硝酸菌数量减少约 40 %。所以生物膜内形成的亚硝酸积累具有长久稳定性。

(3) 有机物对紊动床内硝化过程的影响试验结果表明，在温度适宜，pH 值适合，DO 充足，氨供给充足的条件下，有机物对生物膜内的硝化作用没有不良影响。而低溶解氧下，异养菌对水中 DO 的争夺强于硝化菌，故在 DO 不足时硝化菌的生长繁殖受到限制。细菌计数的结果是亚硝酸菌和硝酸菌的数量分别减少了约 99.5%和 99.9%，硝化系统的硝化能力受到严重破坏。

(4) 紊动床内微生物学的特性研究表明，生物膜在增长的过程中，生物膜内的生物种类发生了演变过程。特别是有机物加入紊动床后，极大丰富了紊动床内的微生物的种类。在紊动床内短程硝化过程及有机物对硝化过程的影响研究过程中，生物膜内各类细菌数量发生了相应的变化。说明生物反应受发生该反应的微生物特性制约。

## 参考文献

1. Barnes D., Bliss P.J. Biological control of nitrogen in wastewater treatment[M].
2. 王建龙, 文湘华 编著.现代环境生物技术[M], 清华大学出版社, 2000.
3. Lazarova V., and Mannem j. An innovovative process for wastewater treatment: The circulating Floating Bead Reactor[J]. Wat. Sci. Tech. 1996,34(9):89-99.
4. Lazarova V., Nogueira R.,and MannemJ. Control of nitrificstion efficiency in a new biofilm reactor[J]. Wat. Sci. Tech. 1996,36(1):31-41.
5. 章非娟: 生物脱氮技术[M], 中国环境出版社, 1992.
6. Voet J. P., et al. Removal of nitrogen from highly nitrogenous wastewater[J]. JWPCF, 1975(47):394-398.
7. Turk O, Mavinic DC, Maintaining nitrite build-up in a system activated to free ammonia[J]. Water Research, 1989, 23(22):1383-1388.
8. Anthonisen A.C., Laoehr R.C. et al. Inhibition of nitrification: by ammonia and nitrous acid[J]. JWPCF, 1976(48):835-750.
9. Sutherson S. et al. Inhibition of nitrite oxidation during nitrification: some observations[J], Water Pollution .res.J can., 1986 Vol.21:257-266.
10. 张希衡等, 废水厌氧生物处理[M]. 中国环境科学出版社, 北京 1996.
11. Chudoba. Control of activated sludge filamentous bulking-2: selection of microganisms by means of a selector[J]. Wat.Res. 1976, Vol 7:1389-1406.
12. Wanner O., gujer W. A multispecies biofilm mode[J]. Biotech.Bioeng.1986 Vol28: 314-328.
13. Laanbroek H.J. Gerards S. Competition for Limiting amounts of oxygen between nitrosomanas europaea

- and Nitrobacteria Winogradskyi Grown in Mixed Continuous Cultures. Arch. Microbiology[J]. 1993, 159: 453-459.
14. Hanaki K., Wantawin C., Ohgaki. S. Nitrification at Low Level of dissolved oxygen with and without Loading in a Suspended Growth Reactor[J]. Wat. Res. 1990, 24 (3): 297-302.
  15. van Benthum W.A.J., van Loosdrecht M.D.M. Heijnen J.J. Control of heterotrophic layer formation on nitrification on nitrifying biofilm in a biofilms airlift suspension reactor[J]. Biotech. Bioeng. 1997 Vol. 53: 397-405.
  16. 赵旭涛等, 硝化作用特性分析及讨论, 环境科学研究[J], 1995, Vol. 8(1): 18-21.
  17. 钱易, 现代废水处理新技术[M], 中国科学技术出版社, 北京, 1992.
  18. Hockenbury M.R., Grady C.P.L. Inhibition of nitrification effects of selected organic compounds[J]. J. WPCF, 1977, 49(7): 768-777.
  19. Sharma B., Ahlert r.C. Nitrification and nitrogen removal[J]. Wat. Res. 1977, 11(9): 897-925.
  20. Jones P.H., Sabra H.M. Effect systems solids retention time(SSRT or sludge age) on nitrogen removal from activated sludge systems[J]. Wat. Pollut. Control. 1980, 79(1): 106-116.
  21. Okabe s., Oozawa Y., Hirata K and Watabe Y. Relationship between population dynamics of nitrifiers in biofilms reactor performance at various C:N ratios[J]. Wat. Res. 1996, 30 (7): 1563-1572.
  22. B.E. Rittman. The nonsteady-state biofilm Process for and advanced organic removal[J]. J. WPCF 1984 Vol. 56(7): 874-880.
  23. Hanaki K. The activity of Heterotrophs on Nitrification in a suspended growth reactor[J]. Wat. Res. 1990, 24 (3): 289-296.
  24. 俞毓馨等, 环境工程微生物检验手册[M], 中国环境科学出版社, 北京, 1990.

### 3 悬浮生长式生物反应系统内的短程硝化研究

#### 3.1 前言

活性污泥法是一种应用广泛具有发展潜能的污水处理技术。国内外 90% 以上的城市污水和工业废水都采用活性污泥法处理。传统活性污泥法主要处理目标是水中的有机物和悬浮固体。随着氮、磷问题造成的环境问题的日益突出,水处理工程师们开始对传统的活性污泥法进行改造,以提高氮、磷的去除效果。其中主要以 A/O 法和 A<sup>2</sup>/O 法工艺为主。这些工艺起到了一定的脱氮除磷效果,但同时也曝露出一些问题。如硝化细菌生长速率慢需要较大的硝化池、反硝化需要添加碳源以及混合液回流需要消耗动力等。这些促使人们去研究开发新工艺和新方法。其中短程硝化—反硝化工艺的优势为人们所关注,研究活性污泥系统内短程硝化的实现条件及特点具有重要的实用价值。

在活性污泥系统内实现短程硝化反硝化的成功例子并不多见,因为活性污泥系统运行比较复杂,各种环境条件相互制约,污泥膨胀、有机负荷过高等原因容易造成硝化细菌流失,我们首先选择在附着生长生物反应系统内研究短程硝化也是基于这一点考虑。附着生长生物反应系统中短程硝化过程的研究结果表明,短程硝化可以实现,而且可以维持。但如前所述目前大部分污水都采用活性污泥法工艺,所以必须研究在悬浮生长生物反应系统中短程硝化的实现条件及特点,为活性污泥法的改造提供试验及理论基础。

活性污泥法中,反应器中的溶解氧(DO)是重要的运行参数,一些试验及运行经验表明,低溶解氧条件会促进丝状菌生长,破坏污泥絮体的沉降性能;不利于胞外多聚物的产生,对絮体形成有消极影响;低溶解氧还会使得硝化作用明显降低<sup>[1]</sup>,因而一般要求曝气池中 DO 不低于 2mg/L。但近来的研究表明,低溶解氧条件下,微生物有超出以往的活动特点。在溶解氧为 0.5mg/L 时,好氧性细菌的呼吸速率并不因缺氧而受到影响<sup>[2]</sup>;硝化细菌中的亚硝化细菌不仅不受到抑制,在数量上还有明显增加(见前一章的研究结果)。低溶解氧条件下运行的一些反应器中,还产生了很多令人关注的新现象,如污泥颗粒化<sup>[3]</sup>、短程硝化<sup>[4,5]</sup>、同时硝化和反硝化<sup>[6,7]</sup>及自养细菌反硝化<sup>[8,9]</sup>等等。这些现象的发现为活性污泥法开拓了新的思路,同时也揭示了低溶解下活性污泥法的研究价值。本研究选择溶解氧作为实现短程硝化的控制因素,研究控制溶解氧实现短程硝化的特点及影响因素。还研究了低溶解氧条件下活性污泥微生物学特性和污泥沉降性能的变化,探求低溶解氧与污泥膨胀的关系。

序批式反应器(SBR)这一术语来自反应器操作的顺序特性,包括进水、处理排放等几个步骤,所有操作都在一个反应器中完成。序批式反应器内的基质浓度在一个周期内随反

应时间的变化而变化。在进料结束时, 反应器内的基质浓度达到最大值, 然后随着反应的进行逐渐减小。与此相对应, 反应器内的微生物的基质利用速率也随着时间的变化而变化。那么 SBR 就有两种供氧模式: 非固定的供氧模式和固定的供氧模式。所谓非固定供氧模式就是氧的供给速率与微生物的基质利用速率相同, 并维持溶解氧浓度 2~3mg/L, 在此种情况下, 氧的供给速率要随时间的变化而变化; 而固定供氧方式则是在一个周期内维持固定的氧供给速率, 在此种情况下, 进料和反应阶段, 氧的供给速率小于生物的基质利用速率, 反应器内的 DO 浓度很低(接近于零), 氧的传递速率及利用速率较高; 在反应后期则相反, 氧的供给速率大于微生物的消耗速率, 反应器内的 DO 维持在较高的水平, 使微生物过量的内源呼吸, 从而为下一周期获得较高的基质吸纳能力和氧化速率做准备。由于固定氧供给模式具有投资小、氧的传递速率高、运行费用低等优点而被广泛采用。

本章以序批式反应器为对象, 研究悬浮生长式生物反应系统的短程硝化问题。

## 3.2 研究目标与内容

### 3.2.1 研究目标

- (1) 探讨 SBR 内短程硝化的控制条件及影响因素, 为低能耗处理高氨废水提供试验基础。
- (2) 探讨 SBR 内低溶解氧下污泥的生物学特性及污泥没有产生丝状菌膨胀的原因。

### 3.2.2 研究内容

- (1) 研究 SBR 内短程硝化的实现过程, 分析 SBR 内高氨硝化的特征
- (2) 研究 SBR 内实现短程硝化的机理及实现稳定的短程硝化的控制因素
- (3) 研究游离氨、泥龄以及有机物浓度对 SBR 内短程硝化的影响
- (4) 研究 SBR 内的生物学特性和污泥沉降性能的变化

## 3.3 试验方法

### 3.3.1 试验装置

SBR 实验装置系统见图 3-1, SBR 反应器总容积为 5L, 有效容积 4L。SBR 的进水、曝气、沉淀、排水等操作程序自动控制, 由加热器温度控制仪控制反应器内温度, 采用 DO 探头和 pH 计在线监测反应器内的 DO 和 pH。反应器的顶端设有一个取样口, 底部有排泥孔, 图中未表示。采用鼓风曝气, 转子流量计调节曝气量。

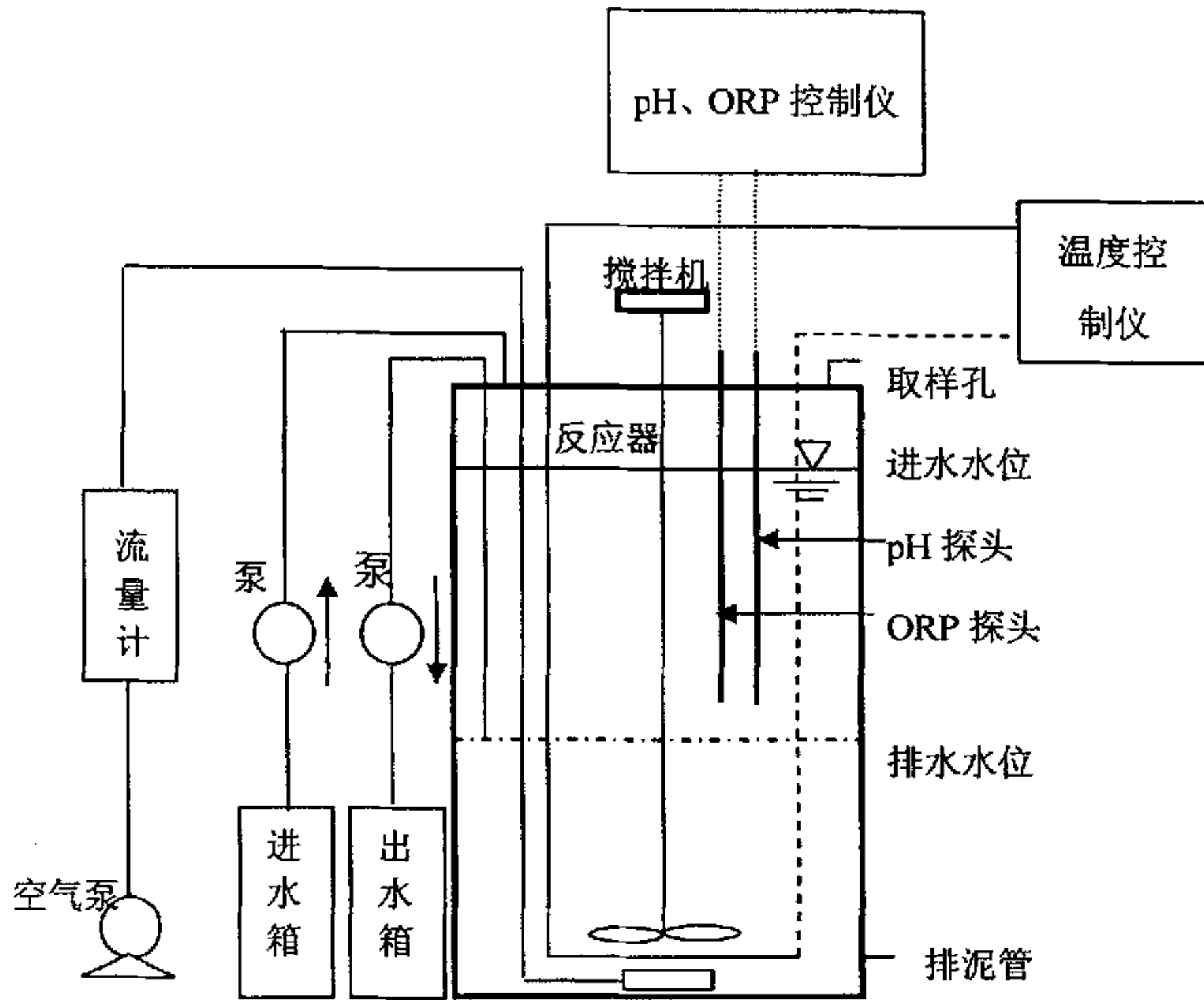


图 3-1 SBR 试验装置系统图

### 3.3.2 试验水质

本试验采用人工模拟高氨低碳废水，其组成为： $\text{NH}_4\text{NHCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和微量元素，其中  $\text{NaHCO}_3$  一方面作为自养菌的碳源，另一方面起到调节反应器内 pH 的作用。试验进水水质如表 3-1 所示，微量元素组成见表 2-2。

表 3-1 试验水质

化合物	浓度 (mg/L)	成分	浓度 (mg/L)
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	50~300(以 N 的浓度计)	$\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$	1-6 (以 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 计)
$\text{NaHCO}_3$	3~6g/g $\text{NH}_4^+\text{-N}$	微量元素	0.1mL/L 废水
$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100~900 (以 COD 计)		

### 3.3.3 分析方法

COD, 重铬酸钾法; 其余同第二章。

### 3.3.4 SBR 的运行条件及运行周期设计

SBR 采用瞬时进水方式，所有基质在 SBR 周期开始时一次加入。采用固定曝气量供氧方式，曝气量大小由转子流量计调节，曝气时间由 DO 的反馈信息在线控制。温度控制

在 25, pH 为 7.5~8.5。

进水(5min)、缺氧反硝化(搅拌不曝气, 30min)、硝化(搅拌曝气、265min)、沉淀(既不曝气也不搅拌, 30min)、排水和闲置(30min)。

硝化前 30min 的缺氧搅拌的作用: 利用进水的 COD 进行反硝化、抑制丝状菌的生长<sup>[10]</sup>、提高反应器内的 pH 值从而减少加入的碱度。

### 3.4 试验结果与分析

#### 3.4.1 SBR 内短程硝化的实现特点及其高氨短程硝化的特征

##### 3.4.1.1 SBR 内短程硝化的实现过程

控制 SBR 内温度在 25℃ 左右, pH 在 7.5~8.5, 曝气量为 70~80mg/L。本试验接种污泥是某污水二级处理厂氧化沟污泥, 把接种污泥移入 SBR 反应器后, SBR 首先在进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度较低(50~80mg/L)的条件下运行一个月, 然后在  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度较高(200~260mg/L)的条件下运行 20d。反应器内  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  化阶段 DO 浓度的平均值随运行天数的变化见图 3-2。SBR 进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  和出水中  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的变化如图 3-3 所示。

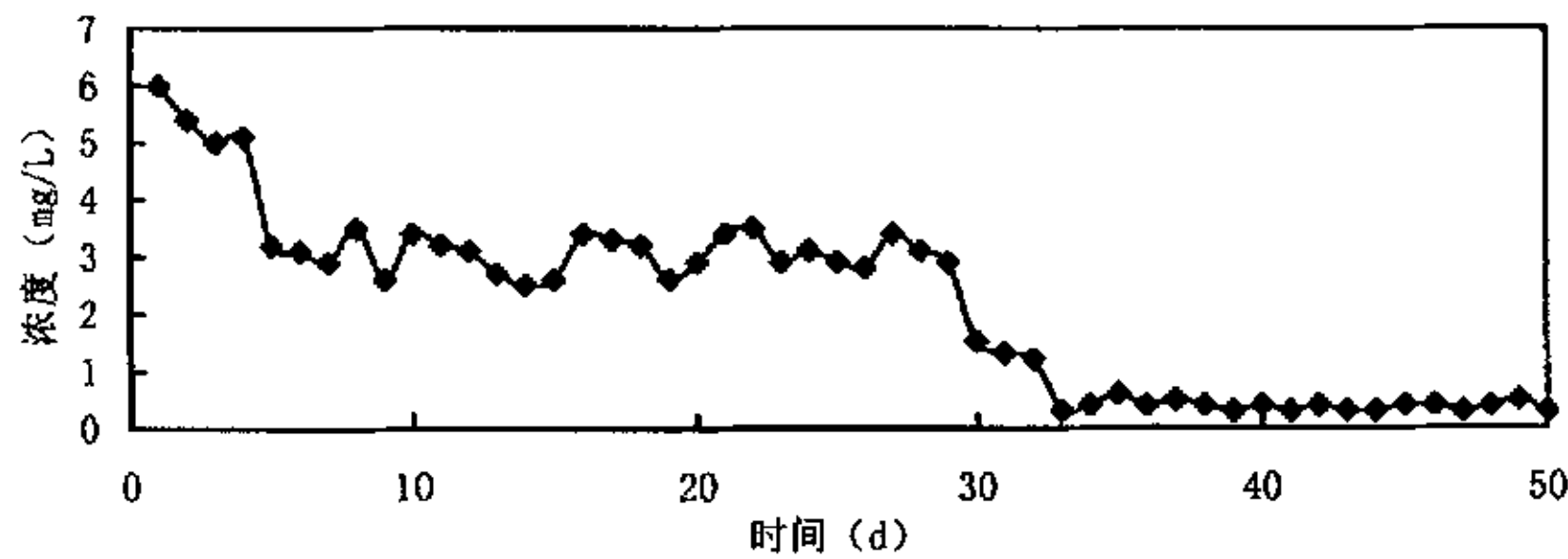


图 3-2 SBR 内反应过程中溶解氧浓度平均值的变化

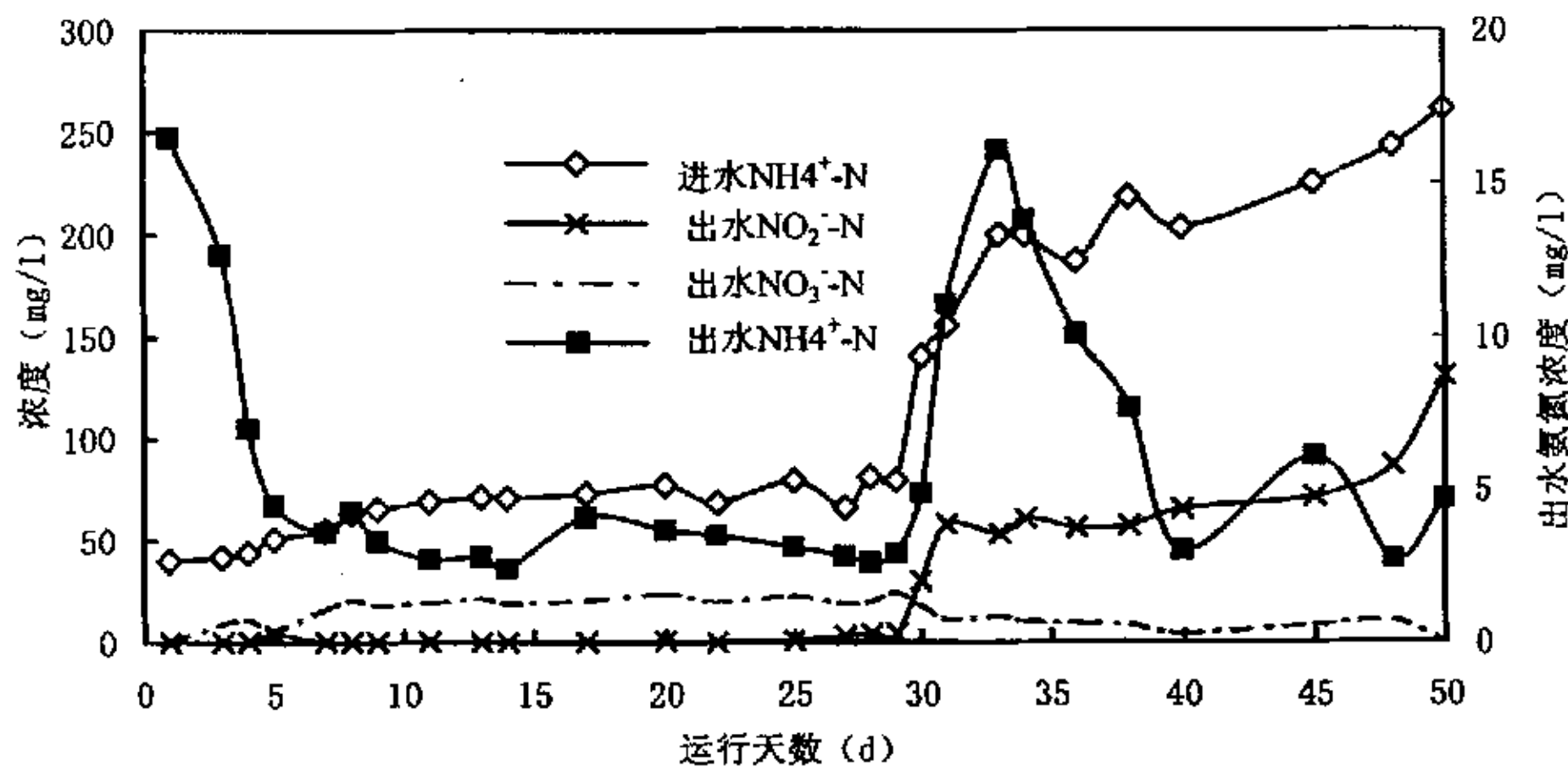


图 3-3 SBR 进水氨氮和出水中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮的变化

由图 3-2 和图 3-3 可知, SBR 运行的最初几天里, 污泥的活性较低, 出水中的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度较高, 供气量大于氧气的利用速率, 所以反应器内溶解氧浓度很高, 在 5mg/L~6mg/L

之间。由于污泥本身具有硝化能力，经过 10d 的驯化培养，系统的硝化能力明显增强，出水中  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度在 20mg/L 以上，占到出水三氮物质之和的 80% 左右。随着系统的运行，污泥的硝化能力逐渐提高，虽然进水  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度逐渐提高，但出水  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度逐渐下降，稳定在 5mg/l 以下， $\text{NH}_4^+$ -N 去除率在 96% 以上。此时反应器内的溶解氧浓度在硝化反应阶段大约为 2~3mg/L，亚硝酸菌和硝酸菌都没有达到最大氧化速率，所以  $\text{NH}_4^+$  被氧化成为  $\text{NO}_2^-$  后继而转化为  $\text{NO}_3^-$ ，出水产物以硝酸盐为主，反应器内发生的是全程硝化过程。当进水氨氮浓度从 80mg/l 提高到 140mg/L 时，出水氨氮浓度明显增加，说明反应器受到硝化菌数量的限制，不能将 140mg/L 的氨氮完全转化，又经过 10d 的驯化，随着硝酸菌数量增加，出水氨氮浓度再次降低到 5mg/l 以下，氨氮转化率达到 97% 以上，反应器内的污泥培养为具有高氨硝化能力的污泥。当进水氨氮浓度从 80mg/l 提高到 140mg/L 时，SBR 内溶解氧浓度迅速下降到 0.3mg/L，亚硝酸盐积累率立刻上升为 63%，当进水氨氮浓度大于 200mg/L 时，SBR 内溶解氧水平在 0.3~0.5mg/L 的范围内，出水中亚硝酸积累率在 80% 以上。

根据 SBR 的运行特点，我们选择不同进水浓度条件下 SBR 某一运行周期，在不同的时间点从反应器的同一位置取混合液，经过滤后，检测  $\text{NH}_4^+$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N 及  $\text{NO}_3^-$ -N。图 3-4、图 3-5 是分别是进水  $\text{NH}_4^+$ -N 浓度为 50mg/L 和 230mg/L 时一个代表性周期内各物质浓度的变化曲线。

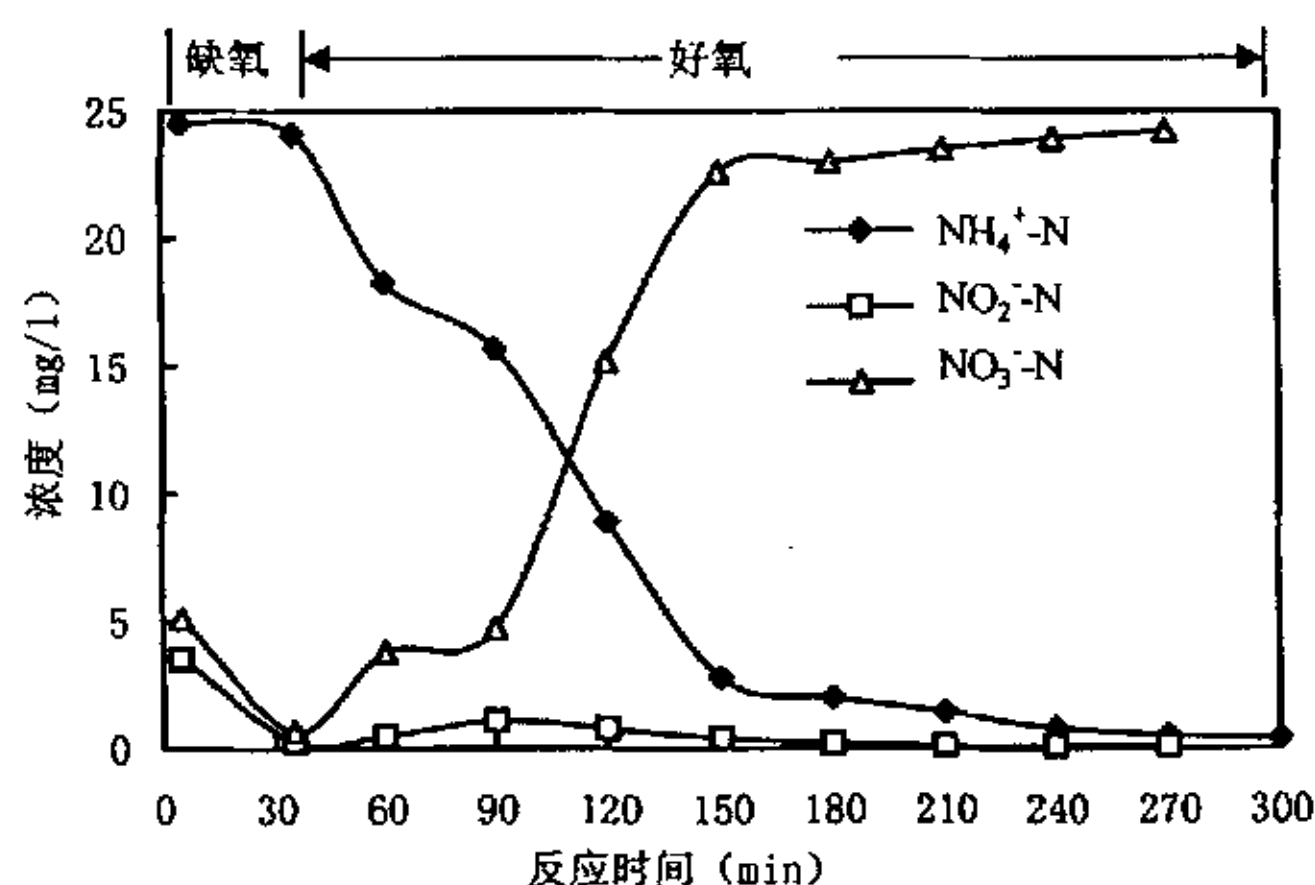


图 3-4 SBR 内的全程硝化情况 ( $[\text{NH}_4^+ \text{-N}]_{\text{in}} = 50\text{mg/L}$ ,  $[\text{COD}]_{\text{in}} = 100\text{mg/L}$ )

从图 3-4 可看出，缺氧阶段硝酸盐氮和亚硝酸盐氮被还原，而氨氮浓度略有下降，可认为是同化作用的结果。在好氧段，氨氮浓度的减少与硝酸盐氮浓度的增加有较好的相关性， $\text{NO}_2^-$ -N 浓度始终在 1.1mg/L 以下，说明系统内的硝酸菌和亚硝酸菌的数量和氧化能力处于平衡状态， $\text{NH}_4^+$  顺利氧化为  $\text{NO}_3^-$ ，没有  $\text{NO}_2^-$  积累。

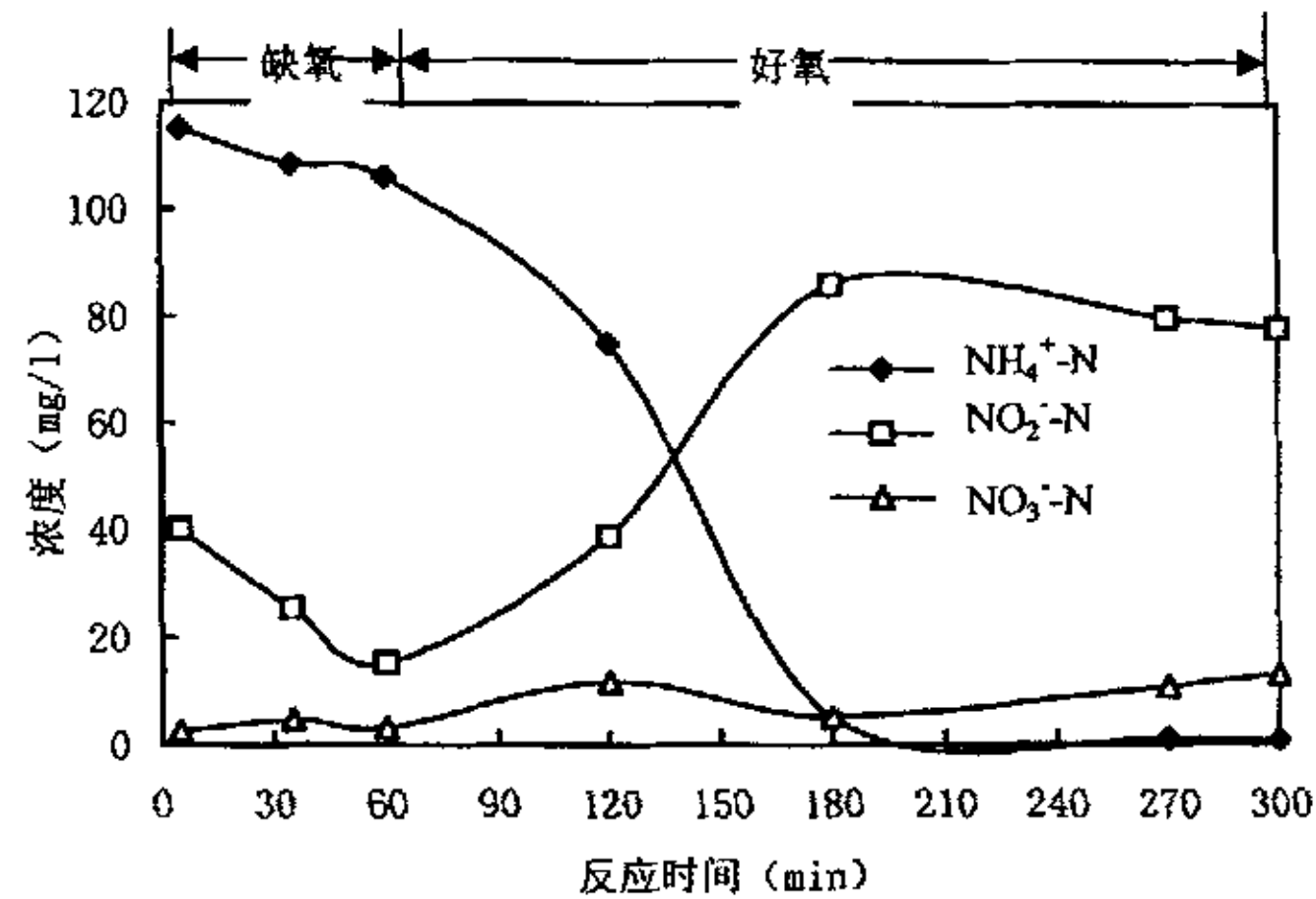


图 3-5 SBR 内短程硝化情况(  $[\text{NH}_4^+\text{-N}]_{\text{in}}=230\text{mg/L}$ ,  $[\text{COD}]_{\text{in}}=100\text{mg/L}$ )

图 3-5 表明, 缺氧段由于 C/N 值偏低( $\text{COD}/\text{NO}_x\text{-N}=1:1$ ), 反硝化进行得不彻底(只有 62.5% 的亚硝酸盐氮被还原); 而好氧段在氨氮浓度下降的同时亚硝酸盐氮浓度不断上升, 硝酸盐氮浓度却始终在 20mg/L 以下。比较图 3-4 和图 3-5 可知, 在反应器其他条件不变的情况下, 当进水氨氮浓度为 50~80mg/L 时, 反应器内亚硝酸菌和硝酸菌都没有达到最大氧化速率, 所以氨被氧化为亚硝酸后继而转化为硝酸, 出水产物以硝酸为主; 当进水氨氮浓度为 200~260mg/L 时, 由于反应器内需氧量增加了大约三倍, 而供氧量不变, 反应器内 DO 水平显著下降(0.2~0.6mg/L), DO 成为细菌生长代谢的限制因素而且反应器内游离氨浓度在好氧段的始端就高达 12.5mg/L, 即 SBR 处于低溶解氧和高游离氨的状态, 这两个条件, 都对硝酸菌较为不利。在低 DO 和高游离氨双重抑制作用下, 亚硝酸氧化速率受到严重抑制, 加上氨氧化菌对氧的亲合力较大, 而对游离氨的敏感度较小, 所以氨氧化速率受到的影响较小, 使反应器内的氨被氧化为亚硝酸后不能进一步转化为硝酸, 亚硝酸成为主要的硝化产物, 即实现了短程硝化。

通过固定曝气量, 不断提高进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度的方法实现了短程硝化。分析表明, 进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度提高造成反应器内溶解氧水平下降以及游离氨浓度升高是短程硝化实现的原因。第二章的研究结果表明单独靠游离氨抑制实现的短程硝化, 亚硝酸积累率不高而且不稳定。所以初步分析认为 SBR 内实现的短程硝化主要是因为  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度提高, 供气量不足, SBR 内的低溶解氧环境造成的。但 SBR 短程硝化的形成机理、稳定性、污泥的生物学特性及其它参数的控制范围都有待进一步研究。

#### 3.4.1.2 SBR 内高氨硝化的特征及分析

SBR 采用曝气量恒定的供氧方式(曝气量为 70~80mg/L)。图 3-6 是一个 SBR 周期内进水和曝气反应期含氮化合物的浓度变化情况, 由图 3-6 可知在进水期氨氮浓度迅速上升到 150mg/L 左右, 进入反应后  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度先是随着反应的进行呈直线下降趋势(在 5~180min



时段), 而后缓慢下降(在 180~240min 时段), 最后基本保持不变(在 240~300min 时段)。这是序批式反应器内物质浓度变化的典型特征。它反应了氨氧化反应遵循 Monod 方程。即氨氮浓度大于 15mg/L 时, 氨氧化反应属零级反应, 反应速率与反应物浓度无关, 反应以最大反应速率进行; 当氨氮浓度小于 15mg/L 以后, 氨氧化转为一级反应, 反应速率受到氨氮浓度的限制而越来越小。即反应器内微生物的基质利用速率随着时间的变化而变化, 而供氧速率不变, 则反应器内的 DO 浓度必定发生变化。反应器内的 DO 和 pH 值的变化如图 3-7 所示。

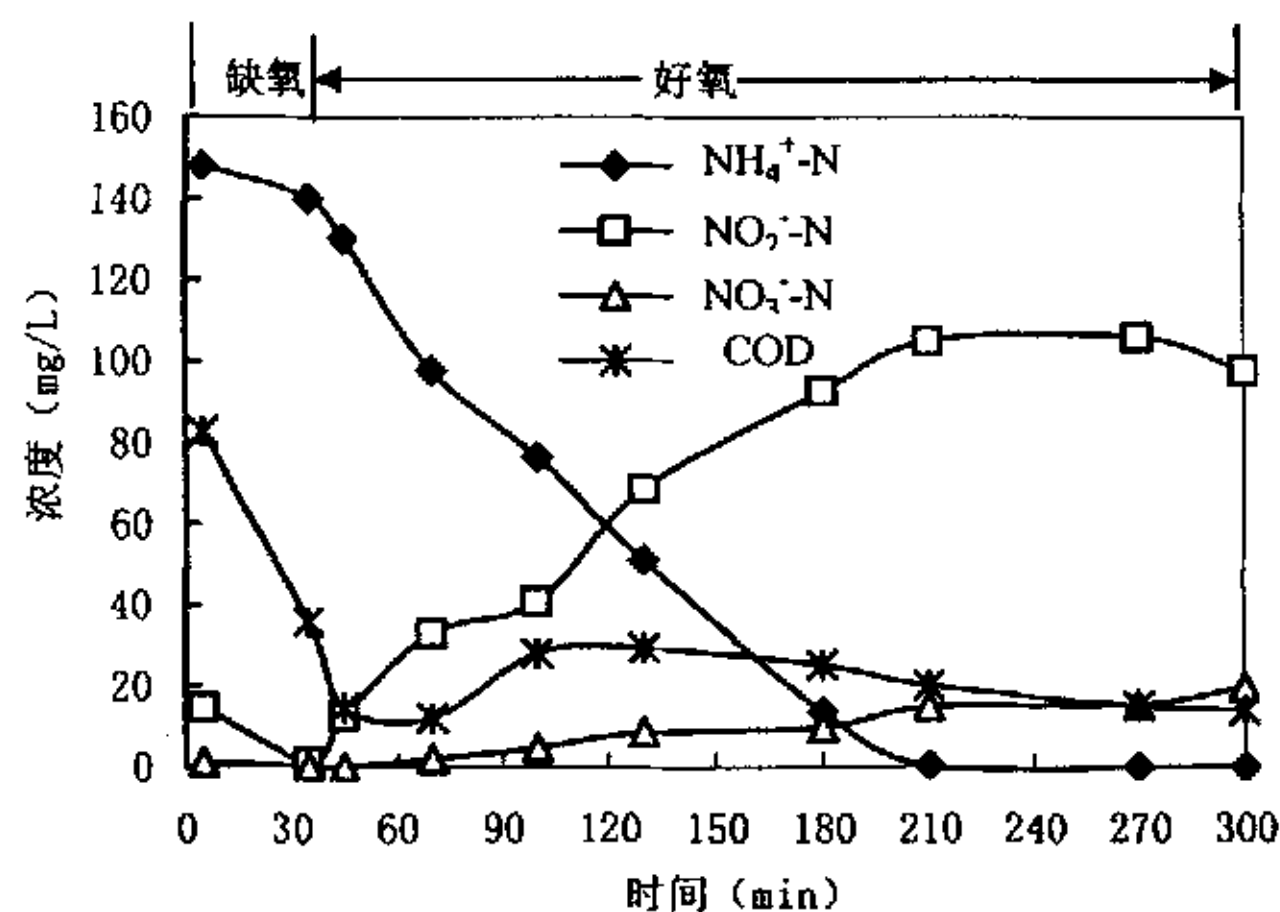


图 3-6 SBR 内各物质浓度的变化

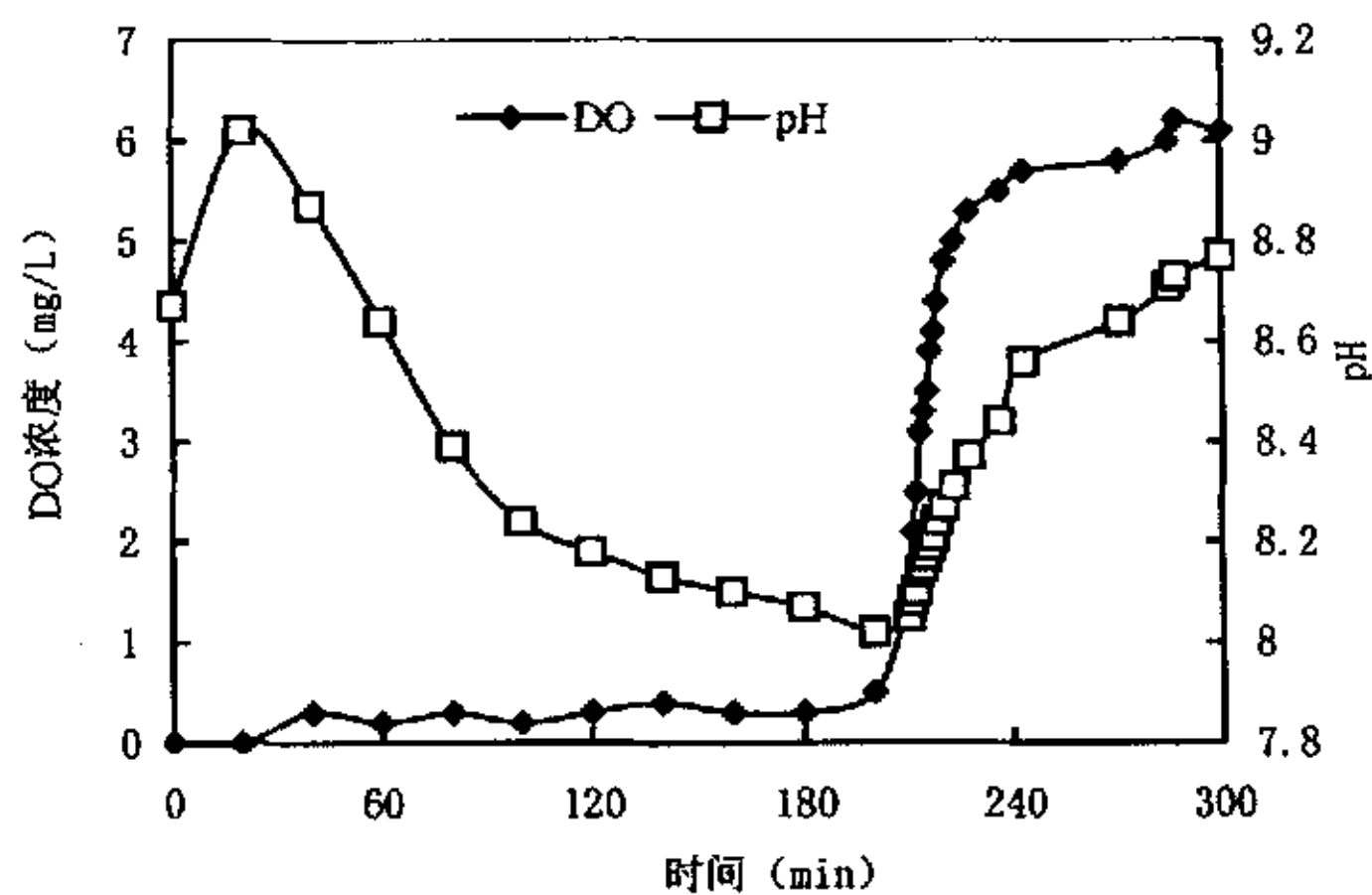


图 3-7 SBR 内 DO、pH 值的变化

### (1) SBR 内物质浓度的变化特征

缺氧段, 由于反硝化反应、生物吸附反应及呼吸反应的同时发生, 使得 COD 浓度、NO<sub>x</sub><sup>-</sup>-N、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度同时降低。曝气开始后, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 浓度的上升与 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度的下降

有较好的相关性，而硝酸盐浓度基本上不变，表明 SBR 内发生的是短程硝化。但在曝气后期，氨氮转化完成后  $\text{NO}_2^-$ -N 有向  $\text{NO}_3^-$ -N 转化的趋势。

## (2) SBR 内 DO 变化的特征

由于反应前期反应速率较大，微生物对氧的利用率大于供氧速率，所以反应器内的 DO 浓度很低（DO 为  $0.3\sim 0.5\text{mg/L}$ ）；当氨氮浓度小于  $15\text{mg/L}$  以后，反应速率逐渐减少，微生物的氧利用率逐渐减小；而供氧速率不变，所以反应器内的 DO 浓度不断上升，直至硝化菌进入内源呼吸阶段，溶解氧水平高达  $6\text{mg/L}$ 。

## (3) SBR 内 pH 的变化特征

由于硝化反应是一个产酸过程，为了维持反应器内的 pH 值，我们在进水中加入一定量的  $\text{NaHCO}_3$ ，曝气开始后随着反应的进行 pH 值不断下降，但当硝化反应结束后，pH 值又不断上升。pH 值的这种变化是合理的，因为开始由于硝化反应产生的  $\text{H}^+$  大于由于曝气作用使  $\text{CO}_2$  不断从水中脱出引起的  $\text{H}^+$  减少，但当硝化反应结束后，曝气的持续进行  $\text{CO}_2$  吹脱仍然存在，所以后来 pH 值呈上升趋势。

分析结果表明 SBR 内 DO 浓度及 pH 的变化对 SBR 内的硝化反应有很好的指示作用。高大文等<sup>[11]</sup>利用 ORP 和 pH 作为 SBR 短程硝化反硝化实现的控制参数，实现了稳定的短程硝化反硝化过程。本研究结果与其有相似之处，但在短程硝化的形成机理与维持我们提出了自己的看法。下一节将讨论 SBR 内短程硝化形成的控制条件、形成机理及其稳定性。

### 3.4.2 SBR 内短程硝化的控制条件研究

#### 3.4.2.1 SBR 内溶解氧变化模式对短程硝化稳定性的影响

由上节的试验及分析过程中发现，SBR 内 DO 浓度的变化与 SBR 内硝态氮的种类有很大关系，在低溶解氧下主要以  $\text{NO}_2^-$ -N 为主，在高溶解氧下  $\text{NO}_2^-$ -N 有转化为  $\text{NO}_3^-$ -N 的趋势。由于曝气时间的合理控制，才使得出水中  $\text{NO}_2^-$ -N 的比例较高。即在 SBR 内存在氨和亚硝酸顺序氧化的问题<sup>[12]</sup>。这说明短程硝化的稳定性与反应器内溶解氧浓度的变化关系密切。

首先控制曝气量在  $70\sim 80\text{L/h}$ ，SBR 反应阶段的溶解氧浓度呈现高低交替的方式（硝化期间 DO 为  $0.3\sim 0.5\text{mg/L}$ ，内源阶段 DO 为  $5\sim 6\text{mg/L}$ ）称为溶解氧变化的第一种模式；然后降低曝气量为  $50\sim 6\text{L/h}$ ，SBR 运行的整个周期内溶解氧都保持在很低的水平（ $0.3\sim 0.5\text{mg/L}$ ），称为溶解氧的第二种模式；最后提高曝气量恢复为第一种溶解氧变化模式。系统内氨氮氧化和亚硝氮积累的情况分别如图 3-8、3-9 所示。当 SBR 在第一种溶解氧模式

下运行时，出水氨氮浓度在 5mg/L 以下，亚硝氮积累率由最初的 73% 上升到 90% 左右，反应器处在良好的短程硝化状态。当 SBR 转为第二种溶解氧模式下运行时，前 8 天出水氨氮及亚硝氮积累率基本没有变化，但 8 天以后出水氨氮浓度增加到 80~140mg/L，出水亚硝氮减少 50% 左右，出水硝氮由原来的 10mg/L 下降到 5mg/L 左右，说明硝化过程在持续低溶解氧条件下受到严重抑制。高氨出水状态持续了 12 天。提高曝气量，SBR 再次以第一种溶解氧模式运行，4 天以后系统即恢复正常。

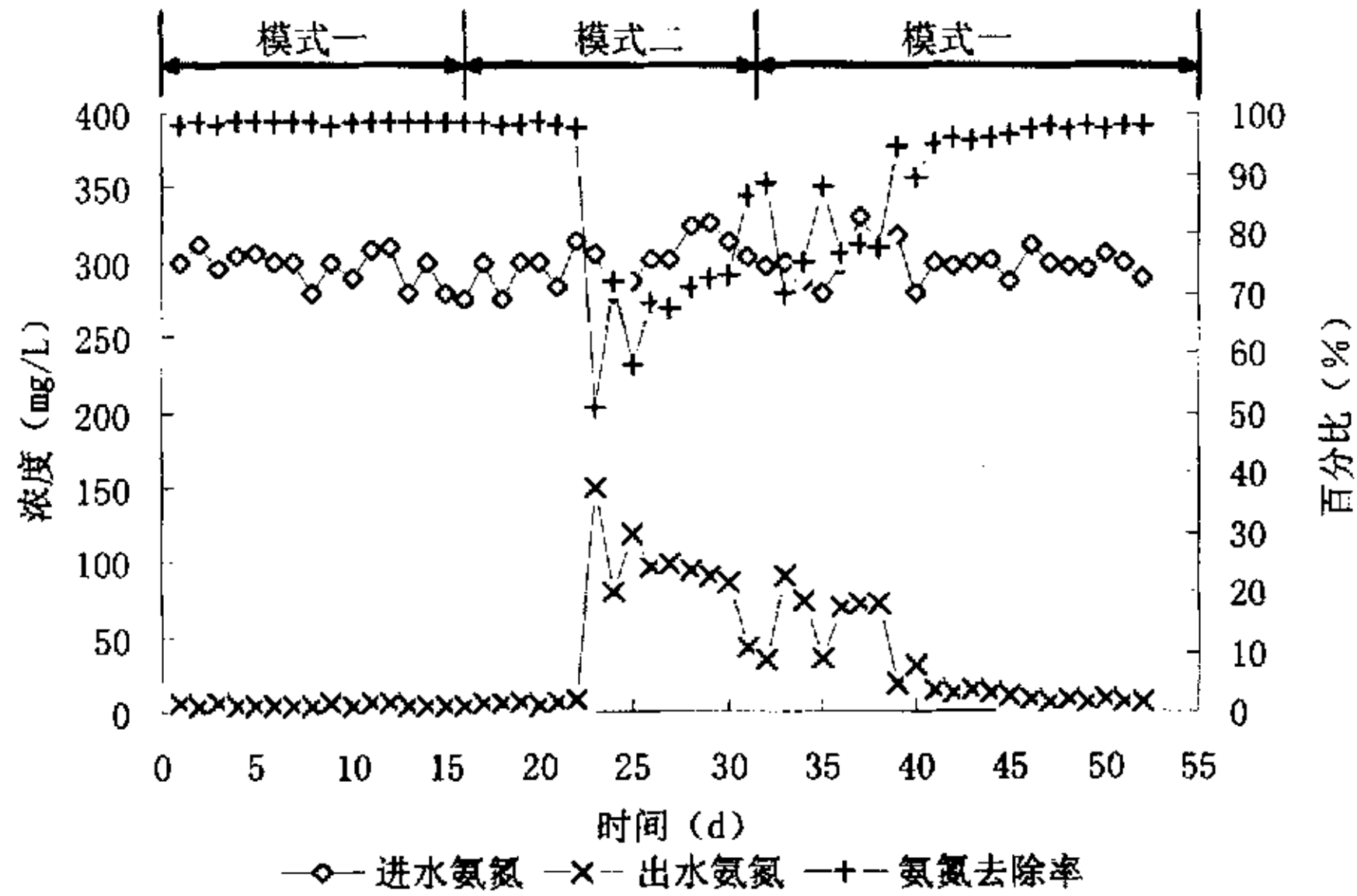


图 3-8 溶解氧变化方式对氨氧化的影响

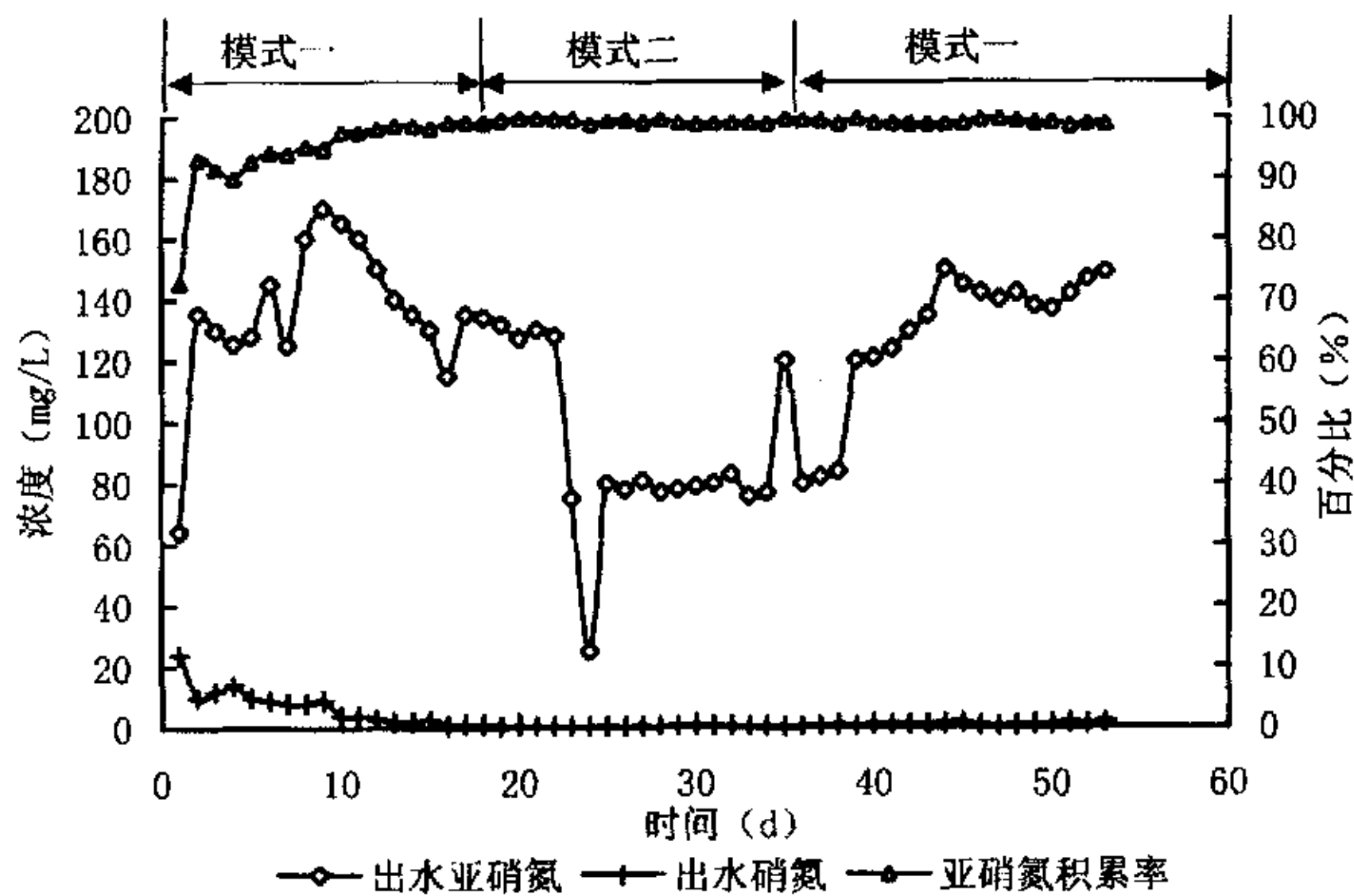


图 3-9 溶解氧变化方式对亚硝酸积累率的影响

### 3.4.2.2 SBR 内短程硝化的机理分析

图 3-8、3-9 所示的第一种溶解氧变化模式对氨氧化、亚硝酸积累的影响主要由以下原因所形成:

- 低溶解氧条件下微生物的动力学选择作用

由图 3-6 和图 3-7 可知, 由于反应器内的需氧量大于供氧量, 在反应的前期反应器内的 DO 水平很低。此时, 亚硝酸菌和硝酸菌共同争夺 DO, 由于亚硝酸菌对氧的亲合力大于硝酸菌<sup>[13]</sup>, 反应器内的氧首先被亚硝酸菌利用, 硝酸氧化菌由于得不到氧而停止呼吸, 亚硝酸在反应器内积累下来。

- 高溶解氧控制时段影响氨及亚硝酸氧化的速率

调整曝气量, 控制反应后期反应器内的高溶解氧时间分别为 10min、60min、120min。测定氨氧化速率和亚硝酸氧化速率及出水的亚硝酸氮和硝酸氮的浓度, 结果见表 3-2。

表 3-2 高溶解氧时间对氨氧化速率和亚硝酸氧化速率的影响

高溶解氧时间(min)	10	60	120
氨氧化速率(KgN/KgMISS·d)	0.153	0.228	0.311
亚硝酸氧化速率(KgN/KgMISS·d)	0.0083	0.0113	0.0198
出水亚硝酸氮浓度(mg/L)	125.9	130	97.76
出水硝酸氮浓度(mg/L)	4	8.5	18.45

由表 3-2 可知, 亚硝酸菌在低、高溶氧交替的环境下能够保持较高的活性, 氨氧化速率较大并且有随着高溶解氧时间的增加而增加的趋势, 说明高溶解氧阶段有利于亚硝酸菌恢复活性, 提高氨氧化速率。而硝酸菌在此条件下活性受到明显抑制, 亚硝酸氧化速比氨氧化速率小一个数量级, 所以亚硝酸得以积累。但是随着高溶解氧时间得加长会有更多的 NO<sub>2</sub> 转化为 NO<sub>3</sub> 而且硝酸氧化菌的活性也会随着高溶解氧时间的增加而增加, 所以高溶解阶段不宜过长。本试验控制在 30min 左右为宜。

- 低、高溶解氧交替影响亚硝化菌饱食—饥饿特性

活性污泥系统中的微生物会经常遇到物质充足和缺乏的情况, 比如 SBR 反应器或冲击负荷。碳氧化菌适应碳源充足、碳源缺乏的环境发展了特定的代谢方式—饱食饥饿特性<sup>[14]</sup>。即碳源充足的条件下细菌在体内储存聚合物, 比如肝糖和 PHB(Dawes and Senior, 1973), 但并不直接用于细菌生长, 碳源缺乏时细菌利用 PHB、细菌生长<sup>[15]</sup>。研究表明亚硝酸菌与碳氧化菌一样具有饱食饥饿特性, 即能够适应溶解氧的周期性波动<sup>[16]</sup>。亚硝酸菌在前期的低溶解下, 利用有限的氧氧化氨氮进行呼吸(低氧饱食阶段); 当 SBR 进入高溶解氧同时氨氮浓度很低的阶段(高氧饥饿阶段)后, 亚硝酸菌处于内源呼吸状态其活性在这一时期得到

恢复。而硝酸菌没有饱食饥饿特性不能够适应溶解氧高低交替的环境，逐渐被淘汰。经细菌计数表明，反应器稳定运行两个月后，亚硝酸菌与硝酸菌的数量比为  $10^3:1$ 。证明 SBR 反应期内低、高溶解氧交替模式是本研究获得短程硝化的关键条件，这与亚硝酸菌的饱食饥饿特性有关。

#### 3.4.2.3 SBR 内短程硝化的控制条件

由以上的研究结果总结得到实现较为稳定的短程硝化的控制条件为：调节曝气量使得硝化阶段的 DO 维持在  $0.3\sim 0.5\text{mg/L}$ ，抑制硝酸菌的氧化与繁殖；控制曝气时间使得 SBR 内硝化结束后维持一段高溶解氧时间。高溶解氧的时间控制在 30min 左右，既让亚硝酸菌的活性得到恢复，又限制了  $\text{NO}_2^--\text{N}$  向  $\text{NO}_3^--\text{N}$  转化的过程。

#### 3.4.3 SBR 内短程硝化的影响因素研究

短程硝化的稳定运行是各个因素共同作用的结果，控制因素的确定应以两类细菌的动力学特性出发并结合工程控制来实现，控制因素的确定应考虑该因素对短程硝化的同时，考察该因素变化对其它因素的影响以及这些影响因素的变化对亚酸型硝化的影响。本研究的控制因素是低溶解氧，因此有必要研究低溶解氧下其它因素对短程硝化的影响。

##### 3.4.3.1 游离氨对短程硝化的影响

游离氨的抑制作用在本研究中对短程硝化的形成起到了一个促进作用。进水氨氮浓度较高、进水时间短、配水中加入  $\text{NaHCO}_3$  等条件，使得反应器内的游离氨浓度很高。研究表明游离氨对硝酸菌的抑制程度要大于对亚硝酸菌的抑制，易于形成短程硝化<sup>[17]</sup>。但由于硝酸菌对游离氨抑制有适应性，单纯靠游离氨实现的亚硝酸积累不稳定<sup>[18]</sup>。本研究中主要是采用控制 SBR 内的溶解氧浓度及变化方式来实现短程硝化，但较高的游离氨浓度有利于亚硝酸菌生长，所以说 SBR 内的较高浓度的游离氨对本试验的亚硝酸积累起到了促进作用。

##### 3.4.3.2 温度对 SBR 内短程硝化的影响

温度对硝化菌的比增长速率有着重要影响。生物硝化反应在  $4\sim 45^\circ\text{C}$  均可进行，适应温度为  $20\sim 35^\circ\text{C}$ ，一般低于  $15^\circ\text{C}$  硝化速率降低，并且低温对硝化产物及两类硝化菌活性影响也不同。 $12\sim 14^\circ\text{C}$  下活性污泥中硝酸菌活性受到更严重的抑制，出现亚硝酸积累。 $15\sim 30^\circ\text{C}$  范围内，硝化过程形成的亚硝酸可完全被氧化成硝酸。温度超过  $30^\circ\text{C}$  后又会出现亚硝酸积累<sup>[19]</sup>。采用温度作为实现短程硝化的控制因素，SHARON 工艺就是利用了在此较高温度 ( $30^\circ\text{C}\sim 35^\circ\text{C}$ ) 下，亚硝酸菌的最小停留时间小于硝酸菌这一固有特性，控制系统的污泥龄介于硝酸菌和亚硝酸菌最小停留时间之间，则硝酸菌自然被淘汰。从而维持稳定的亚硝酸

积累<sup>[20]</sup>。本节主要研究温度对低溶解氧下短程硝化的影响。

采用逐渐降低温度的方法，研究低溶解氧下温度变化对短程硝化的影响。低溶解氧下温度对氨氧化速率的影响如表 3-3 所示。温度及亚硝酸积累率的变化见图 3-10。

表 3-3 低溶解氧下温度对氨氧化速率的影响

温度(°C)	32	30	27	25	21
氨氧化速率(d <sup>-1</sup> )	0.4890	0.5486	0.3999	0.3893	0.2692

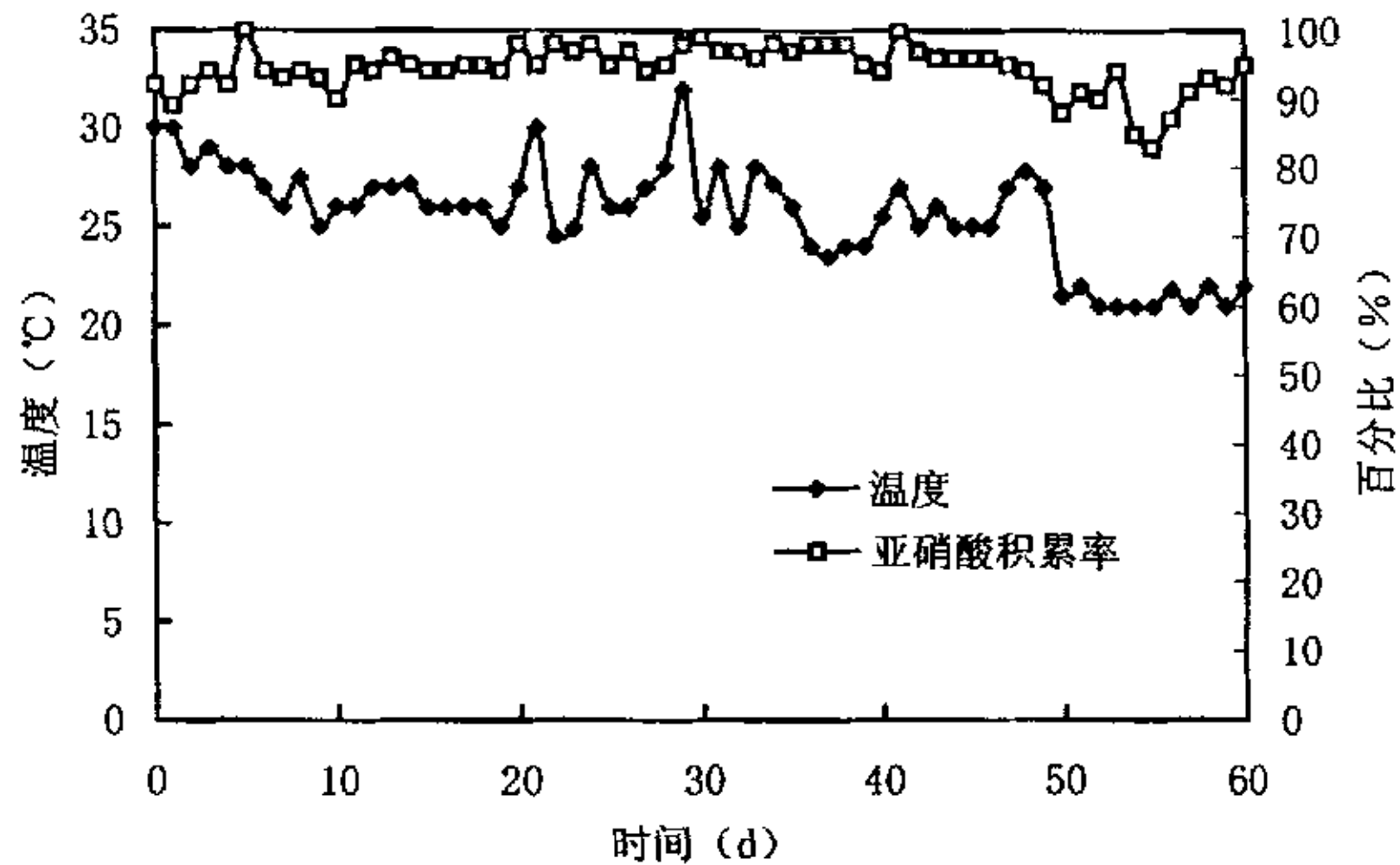


图 3-10 低溶解氧下温度变化对亚硝酸积累率的影响

由表 3-3 可看出，21~30°C 范围内氨氧化速率随着温度的升高而增加，但 32°C 时氨氧化速率小于 30°C 的氨氧化速率。这是由于超过 30°C，酶活性变性，速率反而减小<sup>[20]</sup>。由图 3-10 可见反应器内的温度在 32°C~24°C 范围内变化时，亚硝酸积累率一直维持在 90% 以上。当温度突然降低到 21°C 时，亚硝酸积累率有所下降，但最终又恢复到 90% 以上。说明采用低溶解氧条件及高低溶解氧交替的方法形成的短程硝化在 21~32°C 范围内可实现较为稳定的亚硝酸积累。

#### 3.4.3.3 污泥龄对 SBR 内短程硝化的影响

泥龄是指活性污泥在曝气池内平均停留时间，也反应了曝气池中污泥全部更新一次需要的时间。由于亚硝酸菌的世代周期比硝酸菌的世代周期短，在悬浮处理系统中泥龄介于亚硝酸菌和硝酸菌的最小停留时间之间时，系统中硝酸菌会被冲洗掉，使亚硝酸菌成为系统的优势菌群，形成亚硝酸型硝化。但由于硝化菌都是自养菌，生长速率较慢，单纯靠控制泥龄实现亚硝酸积累是很困难的，目前也没有成功的报道。SHARON 及其它靠控制温度实现短程硝化的工艺，污泥培养、驯化过程中，都要通过排泥逐渐淘汰硝酸菌，使亚硝酸菌的量逐渐积累起来并达到较高的浓度。此时反应器内硝化菌主要以亚硝酸菌为主，硝化反应也进行到

亚硝酸结束。本研究结果表明控制溶解氧实现的短程硝化对泥龄的要求并不严格。泥龄在 15~40d 范围内对亚硝酸积累率没有明显的影响(见图 3-11)。泥龄太小(本试验结果为 15d), 反应器内将不能维持足够数量的硝化菌, 硝化效果将恶化; 泥龄太长又会使得反应器内的污泥浓度过高(本试验结果为 40d), 影响反应器的正常进行、出水水质等。

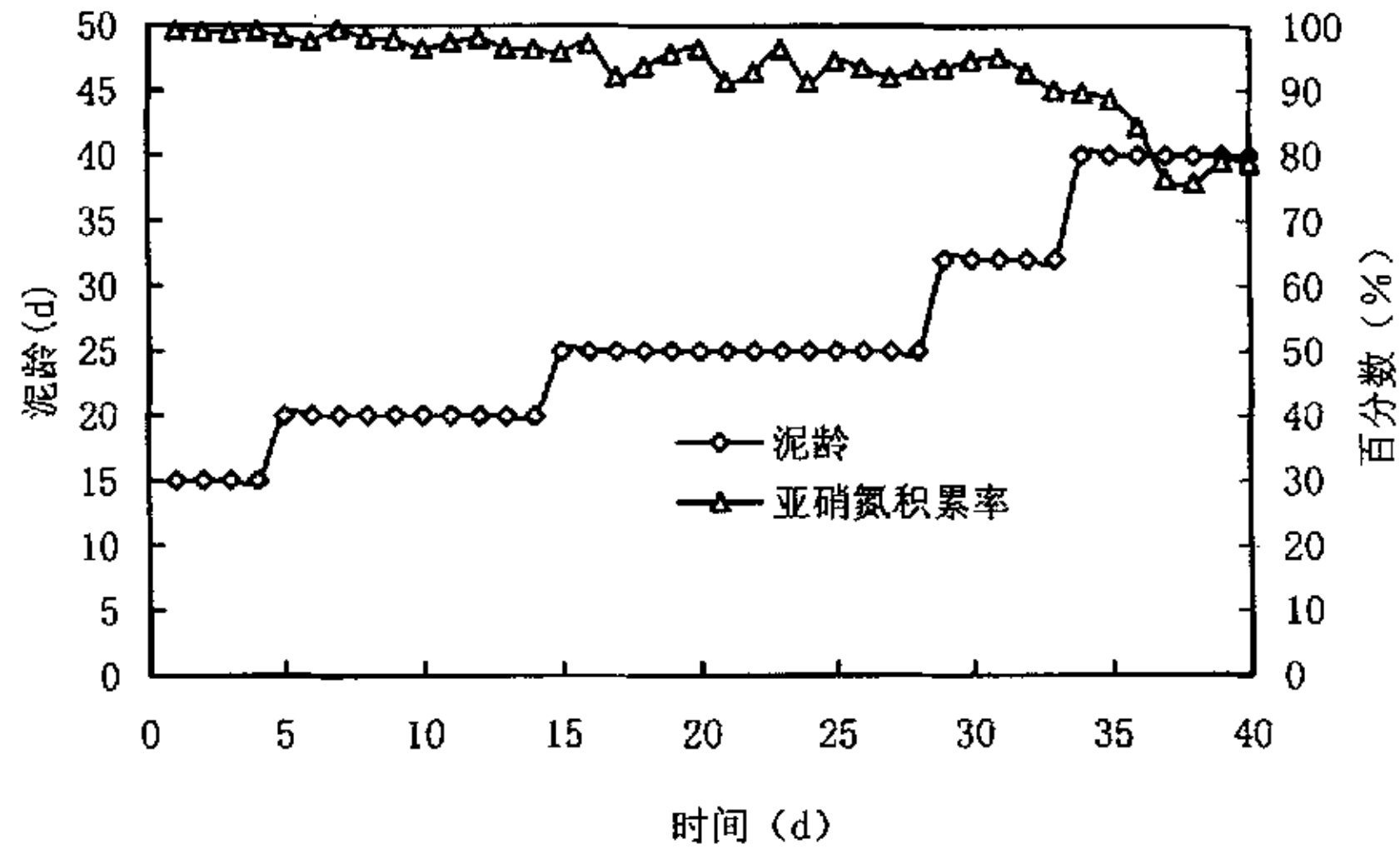


图 3-11 泥龄对短程硝化的影响

#### 3.4.3.4 有机物浓度对 SBR 内短程硝化的影响

当反应器处在稳定的短程硝化的运行条件下其它参数不变, 研究了三个进水 COD 浓度 (300mg/L、600mg/L、900mg/L) 对低溶解氧下 SBR 内短程硝化的影响。每个 COD 浓度维持一个星期左右。反应器进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的浓度如图 3-12 所示。反应器内污泥的浓度及沉降性能指标 (SVI) 见图 3-13。

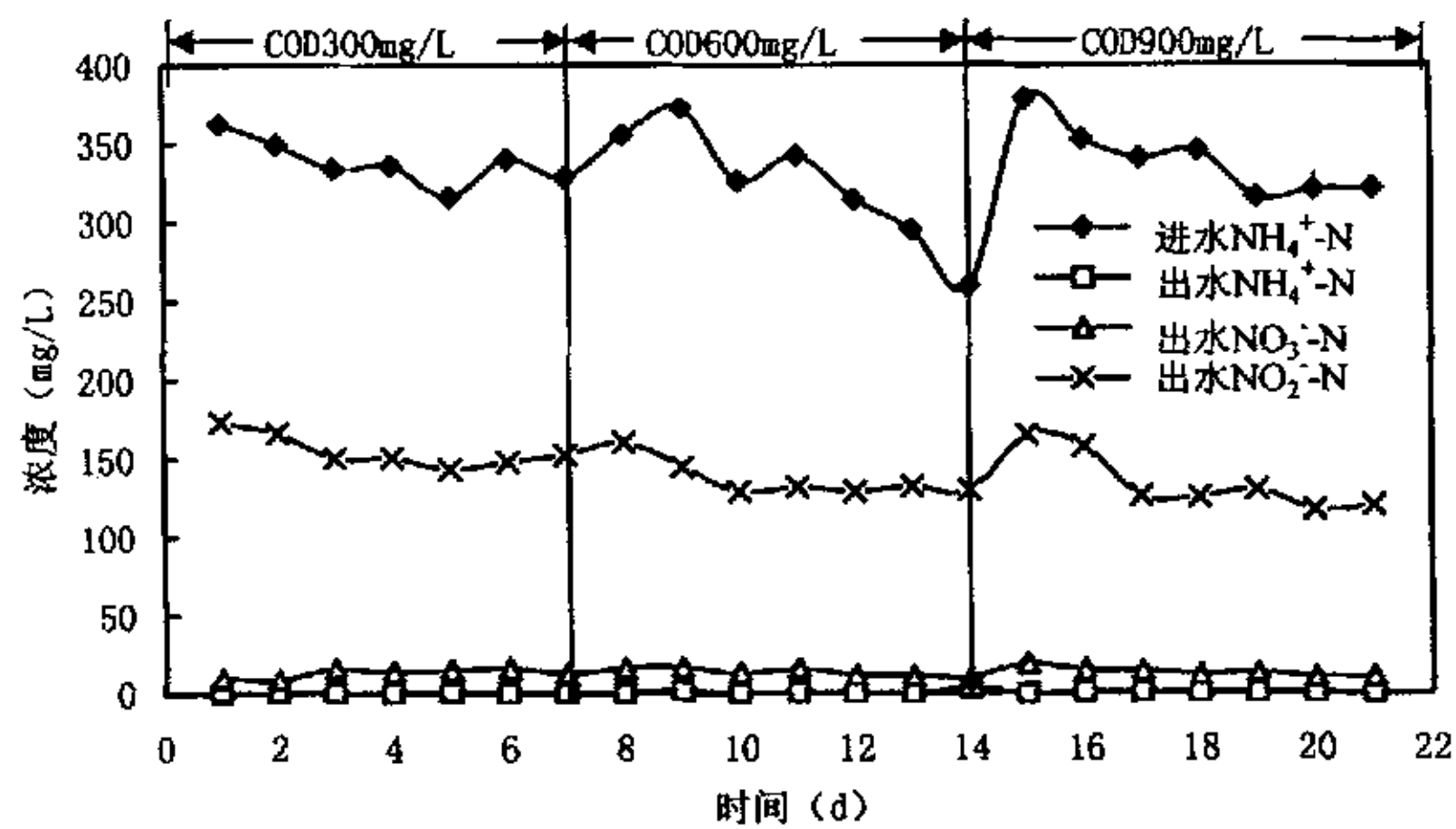


图 3-12 COD 浓度对反应器进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  的浓度的影响

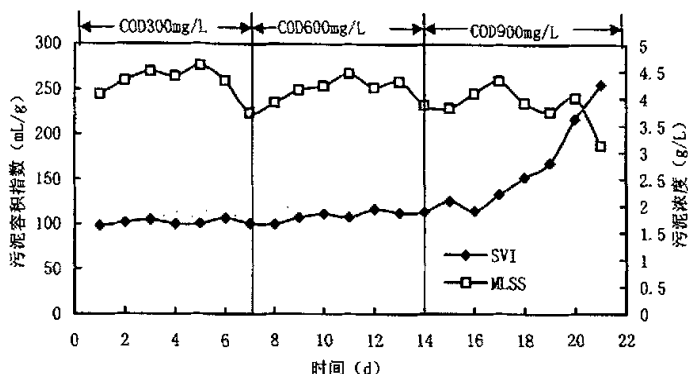


图 3-13 COD 浓度对 SBR 内污泥的浓度及沉降性能指标 (SVI) 的影响

由图 3-12 可知, 在 COD 浓度增加 (COD 负荷增长) 的过程中, 出水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度一直很低 (基本上小于  $1\text{mg/L}$ ), 出水中以  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  为主。在试验研究的 COD 负荷范围内 ( $0.130\sim 0.576\text{ kg COD/kgMLSS}$ ), COD 负荷的增长并未对短程硝化的效果及稳定性产生影响。但图 3-13 表明, 当进水 COD 浓度为  $300\text{mg/L}$  和  $600\text{mg/L}$  时, 污泥的沉降性能良好, SVI 在  $100\text{mL/g}$  左右; 当进水 COD 浓度增加到  $900\text{mg/L}$  时, 污泥的沉降性能开始恶化, SVI 值逐日上升, 7 天内由  $125.52$  增加到  $255.64\text{mL/g}$ 。在显微镜底下观察污泥, 发现污泥絮体呈蓬松状, 有钟虫、累枝虫等原生动动物, 没有观察到丝状菌。而污泥絮体象吸饱水的海绵, 体积较大, 含水率很高。污泥粘度大, 用滤纸过滤, 速度很慢。这些现象表明, 反应器内发生了高粘性膨胀, 也称之为非丝状菌膨胀。非丝状菌膨胀在运行中很少见到, 一旦发生, 难以控制。高粘性膨胀是由于某种原因菌胶团分泌大量的高粘性物质积累下来, 这些高粘性物质吸收了大量结合水, 造成污泥比重减轻, 形成了非丝状菌污泥膨胀<sup>[10]</sup>。其原因可能是高有机物负荷下, 菌胶团的生长速率较大, 并且多余的碳源易被菌胶团细菌转化为胞外聚合物, 这种胞外聚合物的含水率较高, 而使菌胶团的体积增大, 比重降低。粘性胶状物质使污泥絮体粘成一片, 阻碍了污泥的沉降, 即发生了非丝状菌膨胀。

### 3.4.4 SBR 实现短程硝化过程中污泥的生物学特性研究

#### 3.4.4.1 SBR 内污泥的沉降性能变化及污泥的生物学特性

低溶解氧下短程硝化成功的例子并不多见, 原因是低溶解氧下污泥容易发生丝状菌膨胀。据报道, 丝状菌具有较低的氧饱和常数 ( $K_{\text{O}_2}$  为  $0.014\text{mg/L}$ ), 在低浓度溶解氧下其生长速率能超过菌胶团细菌的生长速率, 成为活性污泥中优势菌种, 从而引起丝状菌污泥膨胀<sup>[10]</sup>。但本试验过程中, 污泥不仅没有丝状菌膨胀而且污泥沉降性能良好, 污泥容积指数由接种时的  $160\text{mL/g}$  降至  $50\sim 60\text{mL/g}$  (见图 3-14)。镜检观察了污泥性状及污泥内的原生动动物。



菌胶团的状态如图 3-14 所示(反应器运行第 55 天的污泥)。由图 3-15 可知污泥絮体密实并形成较大的颗粒。测量出污泥的平均粒径为  $200\mu\text{m}$ ,最大粒径可达到  $543\mu\text{m}$ 。污泥絮体密实,粒径较大。污泥絮体中存在着大量活跃的钟虫、累枝虫、盖虫,还有少量的轮虫。只有活性污泥絮体生成良好,结构稳定的菌胶团才能支持着原生动物的固着,表明低溶解氧下活性污泥的性状较好。

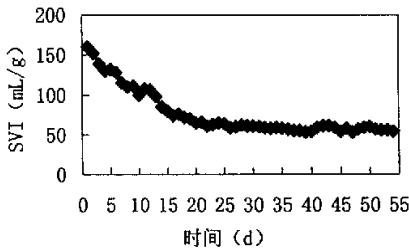


图 3-14 污泥沉降性能变化

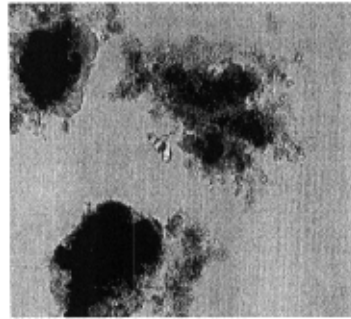


图 3-15 污泥显微摄影图(放大 40 倍)

#### 3.4.4.2 低溶解氧下 SBR 污泥没有发生丝状菌膨胀的机理分析

按照 Chudoba 关于丝状菌的动力学选择准则,具有较低氧饱和常数的丝状菌应该在低溶解氧下大量生长,发生丝状菌膨胀。但本试验中溶解氧浓度在  $0.2\sim 0.5\text{mg/L}$  之间,却没有发现丝状菌,却形成了颗粒较大的菌胶团。分析试验条件,笔者认为该试验中没有发生丝状菌膨胀有以下几个原因:

- (1) 由于 SBR 工艺具有底物浓度梯度大(即 F/M 梯度)、反应器中底物浓度大,能够有效地控制丝状菌的过量繁殖。从而防止污泥膨胀的产生。
- (2) SBR 周期开始的半个小时的缺氧段相当于一个缺氧选择器。有研究证明不仅仅是选择器对污泥膨胀有影响,缺氧条件也对膨胀有抑制作用。

### 3.5 本章小结

- (1) 在 SBR 内恒定曝气量的条件下,通过提高进水氨氮浓度的方法实现了短程硝化,分析原因是高进水氨氮造成 SBR 内低溶解氧及高游离氨的环境抑制了硝酸菌的活性。
- (2) SBR 周期内低、高溶解氧交替环境是实现短程硝化的控制条件,合理的高溶解氧时间段是维持亚硝酸积累稳定性的保证,亚硝酸的饱食—饥饿特性是该条件下短程硝化实现的生物学基础。
- (3) SBR 内短程硝化的影响因素的研究结果表明,由于高浓度氨和瞬时进水方式造成 SBR 内游离氨浓度很高,所以游离氨对亚硝酸的积累起到一定促进作用,实现短程硝化的温度和泥龄范围较大,在温度为  $21\sim 30^\circ\text{C}$ 、泥龄为  $15\sim 40\text{d}$  的范围内都可以实现稳定的短

程硝化。由于在 SBR 内有机物地氧化先于硝化,所以有机物的存在对氨氧化速率影响不大,但高有物浓度(COD 为 900mg/L)下, SBR 内发生了高粘性膨胀。

(4) SBR 内的生物学特性研究结果表明,低溶解氧下活性污泥絮体结构稳定、生长了大量的原生动物和后生动物,表明低溶解氧下活性污泥的性状较好。

(5) 低溶解氧下 SBR 内非但没有发生污泥膨胀,而且形成较大的污泥絮体,污泥沉淀性能良好,SVI 在 50~60mL/g。分析结果表明由于 SBR 反应器存在较大的底物梯度以及反应开始时缺氧选择器的作用,抑制了丝状菌的生长,没有发生丝状菌膨胀。

## 参考文献

1. Peng DangCong, Nicolas Bernet, Delgenes J P, et al. Simultaneous organic carbon and nitrogen removal in an SBRcontrolled at low dissolved oxygen concentration [J]. J Chem Tech Biotech, 2001, 76(6):553-558.
2. Sperandio M, Urbain V, Audic J M, et al. Use of carbon dioxide evolution rate for deterring heterotrophic yield and characterizing denitrifying biomass[J]. Wat. Sci. Tech, 1999, 39(1):139-146.
3. Peng Dangcong, Nicolas Bernet, Delgenes J P, et al. Aerobic granular sludge-A case report[J]. Wat. Res, 1999,33(3):890-893.
4. Garrido J.M., van Benthum. W. A. J., van Loosdrecht, M. C.M., and Heijnen, J. J.(1997a) Influence of dissolved oxygen concentration on nitrite accumulation in a biofilm airlift suspension reactor[J]. Biotechnol. Bioeng., 53(2),168-178.
5. Nicolas Bernet, Peng Dangcong, Delgenes J. P., and Rene Moletta Nitrification at low oxygen concentration in biofilm reactor[J]. J Env. Eng, 2001,127(3):266-271.
6. Pochana K, Keller J. Study of affecting simultaneous nitrification and denitrification(SND)[J]. Wat. Sci. Tech, 1999,39(6):266-271.
7. N. Puznava, M. Payraudeau and D. Thor nberg. Simultaneous nitrification and denitrification in biofilters with real time Aeration Control. Wat. Sci. Tech, 2001, 43(1):269-276.
8. Hippen A, Rosenwinkel K H, Baumgarten G, et al. Aerobic deammonification: A new experience in the treatment of waste-water[J]. Wat Sci Tech, 1997,35(10):111-120.
9. Kuai L P, Verstraete W. Ammonium removal by the Oxygen-Limited Autotrophic Nitrification-Denitrification system[J]. Appl Env Microbio, 1998, 64(11):4500-4506.
10. 国家环保局 活性污泥膨胀的机与控制[M], 中国环境出版社, 1992.
11. 许保玖, 龙腾锐 当代给水与废水处理原理[M], p422~424, 高等教育出版社, 1999.
12. Lannbroek H. J. Competition for limiting amouts of oxygen between *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacteria winogradskyi* grown in continuous cultred[J]. Arch. icrobiology, 1993,159:453-459.

13. Carta, F. Brun, J.J., Van Loosdrecht M.C.M. and J.J. Heijnen Simultaneous storage and glycogen in activated sludge cultures[J]. *Wat.Res.* Vol.35(11):2693-2701.
14. Dawes E. A. and Senior The role and regulation of energy reserve polymers in micro-organisms[J]. *Adv. Microbial. Physiol.*10,135-266.
15. Peng Dang Cong, Nicolas Bernet, Jean-philipe Delgenes, Rene Moletta Effect of oxygen supply methods on the reactor for high ammonium nitrification[J]. *Wat.Env.Res.* Vol 72(2):195-200.
16. Anthonisen A.C., Loehr R. C. et al, Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid[J]. *Jour, Water Pollut. Control Fed.*, 1976,Vol48:835-850.
17. Turk O. and Mavinic D.S., Maintaining nitrite buildup in a system acclimated to free ammonia[J]. 1989,*Wat. Res.*, 23:1383-1388.
18. 袁林江, 彭党聪, 王志盈。 短程硝化—反硝化生物脱氮[J].*中国给水排水*, 2000, 16(2): 29—31.
19. Hellinga C., Schellen A.A., Mulder J.W., Van Loosdrecht M.C.M. and J.J. Heijnen The SHARON process: An innovative method for ammonium-rich waste water[J].1998,37(9):135-142.
20. 张希衡 废水厌氧生物处理[M], 中国环境科学出版社, 1995.

## 4 悬浮生长式生物反应系统内同步硝化反硝化研究

### 4.1 前言

生物脱氮法分为硝化和反硝化两个过程，在硝化阶段化学自养型细菌在好氧条件下将  $\text{NH}_4^+$  转化为  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$ ，而在反硝化阶段，兼性异养菌在缺氧条件下进行  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  的转化，从而达到脱氮的目的。由于硝化菌和反硝化菌生长条件不同，在生物法处理工艺中，硝化和反硝化往往在两个不同的反应器内进行，系统复杂，能耗较大，并且管理不便。

明确定义的好氧、缺氧反硝化工艺已经应用 20 多年了，与此同时许多研究者发现在同一个反应器内相同操作条件下硝化和反硝化同时发生的现象，即同步硝化反硝化 (Simultaneous Nitrification and Denitrification, 简称 SND)。同时硝化反硝化机理可以从生物学、中间产物以及微环境三个方面来讨论。从生物学角度看，由于异养硝化菌和好氧反硝化菌的存在，使硝化和反硝化有了同时发生的可能。从中间产物角度讨论，好氧段损失的 TN 是由于硝化过程中间产生了  $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}$  造成的。从微环境角度看，在活性污泥或生物膜系统中可以同时创造适合硝化和反硝化的环境，使同时硝化反硝化成为可能。

同步硝化反硝化工艺与传统脱氮工艺相比具有以下优点：①同步硝化反硝化意味着在同一反应器中硝化和反硝化反应能同时进行，那么在采用此工艺时，无需将好氧段、缺氧段分隔开来，可省去缺氧池或至少减小其容积；②同步硝化反硝化工艺由于所需 DO 浓度较低因而能耗大大减少；③硝化过程中碱度被消耗，而同时反硝化过程中产生碱度，所以同步硝化反硝化工艺具有有效保持反应器内 pH 值稳定的功能。因此同步硝化反硝化工艺已成为污水处理领域的又一研究热点<sup>[1-5]</sup>。

作者在研究低溶解氧下 SBR 短程硝化过程中发现曝气条件下 TN 不断减少的情况，说明反应器内发生了经由  $\text{NO}_2^-$  的同步硝化反硝化。但 TN 去除率较低，只有 30%~40%，而且 SBR 内发生同步硝化反硝化的机理还不清楚。本章将研究 DO 和有机碳源浓度及投加方式对同步硝化反硝化效果的影响。

### 4.2 研究目标与研究内容

#### 4.2.1 研究目标

- (1) 探讨 DO 浓度与 SBR 内同步硝化反硝化现象的关系
- (2) 探讨碳源投加方式对同步硝化反硝化效率的影响
- (3) 探讨提高低溶解氧下 SBR 内同步硝化反硝化效率的方法

## 4.2.2 研究内容

(1) 研究不同 DO 浓度 (3mg/L、0.9 mg/L、0.6 mg/L、0.3 mg/L) 下, SBR 内  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、COD 变化规律。

(2) 研究碳源投加方式 (一次投加、连续投加、半连续投加) 对同步硝化反硝化脱氮效率的影响。

## 4.3 试验方法

(试验装置及试验分析方法同第三章)

### 4.3.1 试验水质

表 4-1 试验水质

化合物	浓度 (mg/L)	成分	浓度 (mg/L)
$\text{NH}_4\text{HCO}_3$	320(以 N 的浓度计)	$\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$	3 (以 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 计)
$\text{NaHCO}_3$	3~6g/g $\text{NH}_4^+\text{-N}$	微量元素	0.1mL/L 废水
$\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	400~900 (以 COD 计)		

### 4.3.2 SBR 的运行周期设计

进水 (5min)、搅拌好氧曝气 (295min)、沉淀 (30min)、闲置和排水 (30min)。试验中以曝气阶段 (曝气开始到曝气结束) 为考察对象。

## 4.4 试验结果与分析

第三章的研究结果表明, 在低溶解氧下发生了曝气条件下 TN 浓度不断较少的现象。如何合理的解释本试验条件下的同步硝化反硝化及如何提高同步硝化反硝化效率都有待研究。本章从 DO 浓度、碳源投加方式及污泥絮体三方面展开研究。

### 4.4.1 DO 浓度对同步硝化反硝化效果的影响

DO 浓度是影响同步硝化反硝化效果的最主要因素之一, 试验通过控制 SBR 内 DO 浓度分别 3mg/L、0.9mg/L、0.6mg/L、0.3mg/L, 测定在不同 DO 浓度下 SBR 内  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 、COD 等指标随时间的变化情况, 通过分析讨论 DO 浓度对同步硝化反硝化的影响规律, 以及不同 DO 浓度下同步硝化反硝化的机理。

试验过程中的参数为: 进水  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度 320mg/L, COD 浓度 400mg/L (COD 负荷 0.267 kg COD/kgMLSS d), 泥龄为 15d, MLSS 控制在 3000mg/L 左右。SBR 采用瞬时进水

(5min), 进水完毕即开始曝气 (295min)。本试验是在第三章研究内容完成之后进行的, 因此不必进行污泥驯化。控制溶解氧浓度分别为 3mg/L、0.9mg/L、0.6mg/L、0.3mg/L 各做 3 次试验, 试验过程中 SBR 不同时刻各物质浓度如表 4-2 所示。

表 4-2 SBR 不同时刻各物质浓度 (3 次试验的平均值)

DO 浓度 (mg/L)		3.0	0.9	0.6	0.3
SBR 内曝气开始时各物质的浓度 (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	170.6	168.9	167.5	164.9
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	3.2	45.6	41.4	35.7
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	40.5	5.6	3.4	0
	TN	214.3	220.1	212.3	200.6
	COD	200.4	20.14	199.7	200.7
SBR 内曝气结束时各物质的浓度 (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	0	0	0.5	17.6
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	15.5	110.3	125.6	115.9
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	145.5	35.4	7.5	8.8
	TN	161	145.7	133.6	142.3
	COD	20.1	21.4	34.4	51.4
TN 去除率 (%)		24.87	33.80	37.07	29.06

表 4-2 中的数据表明①不同 DO 浓度下曝气过程中, 都有 TN 去除的现象发生, TN 去除率在 24.87%~37.07%; ②低溶解氧 (DO≤0.9mg/L) 条件下的 TN 去除率均大于 DO 为 3.0mg/L 的 TN 去除率; ③低溶解氧下, 以 DO 浓度为 0.6mg/L 条件下 TN 的去除率最高。

为了进一步探讨 DO 浓度对同步硝化反硝化效果影响的规律, 选择一组 DO 浓度为 3mg/L、0.9mg/L、0.6mg/L、0.3mg/L 条件下的试验试验数据进行分析。图 4-1、图 4-2、图 4-3 分别是四种 DO 浓度下 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 降解情况、COD 降解情况以及 TN 的去除情况。

#### 4.4.1.1 DO 浓度对 SBR 氨氮降解的影响

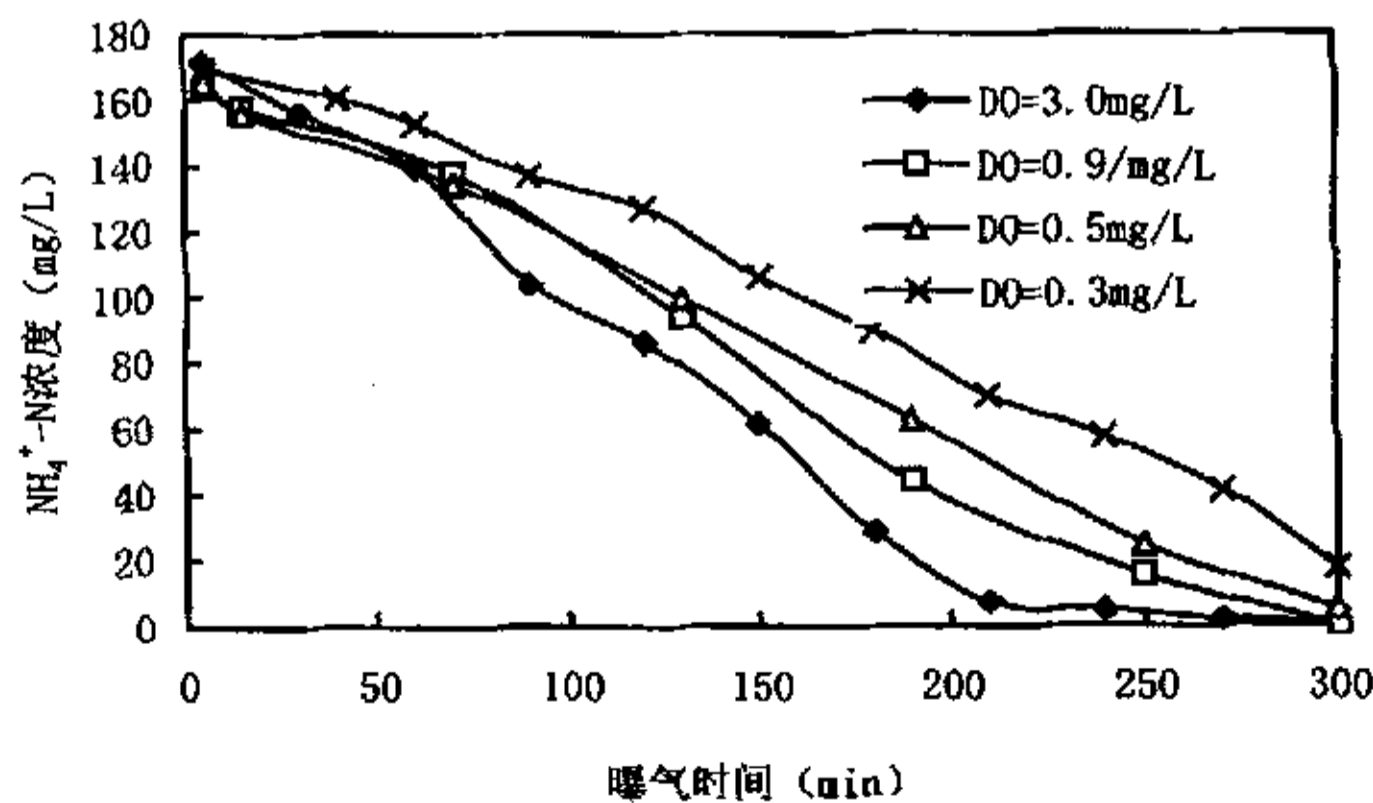
图 4-1 不同 DO 条件下 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 降解情况

图 4-1 是不同 DO 浓度条件下  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  降解情况。由图 4-1 可知,不同 DO 浓度下,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度的变化可分为两部分, 有机物存在时氨氮降解速率较慢阶段和大部分有机物降解完成后氨氮降解速率增大阶段。利用图 4-1 中的数据可以计算出不同 DO 浓度下最大氨氧化速率(取有机物大部分消耗完后氨氮曲线变化最大的部分)。DO 浓度为 3.0mg/L、0.9mg/L、0.6mg/L 及 0.3mg/L 的条件下氨氧化速率分别为  $1.2600\text{kgN}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 、 $1.089\text{kgN}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 、 $0.6776\text{kgN}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$ 、 $0.6146\text{kgN}/\text{L} \cdot \text{d}$ 。表明 DO 浓度极大影响了硝化速率和硝化效果。当 DO 浓度为 3mg/L 时,曝气了 200min 后反应器内的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  浓度就降至 1mg/L 左右,而当 DO 浓度为 0.3mg/L 时在曝气结束时(295min),氨氮的浓度仍为 17.6mg/L。低溶解氧下硝化速率下降和硝化效果变差的原因在于:一是低 DO 浓度成为硝化速率的限制因素,影响了氨氧化速率;另一个是在低溶解氧条件下,由于溶解氧扩散阻力的影响,在污泥絮体内的微环境减少,从而参与硝化的微生物减少。

#### 4.4.1.2 DO 浓度对 COD 降解的影响

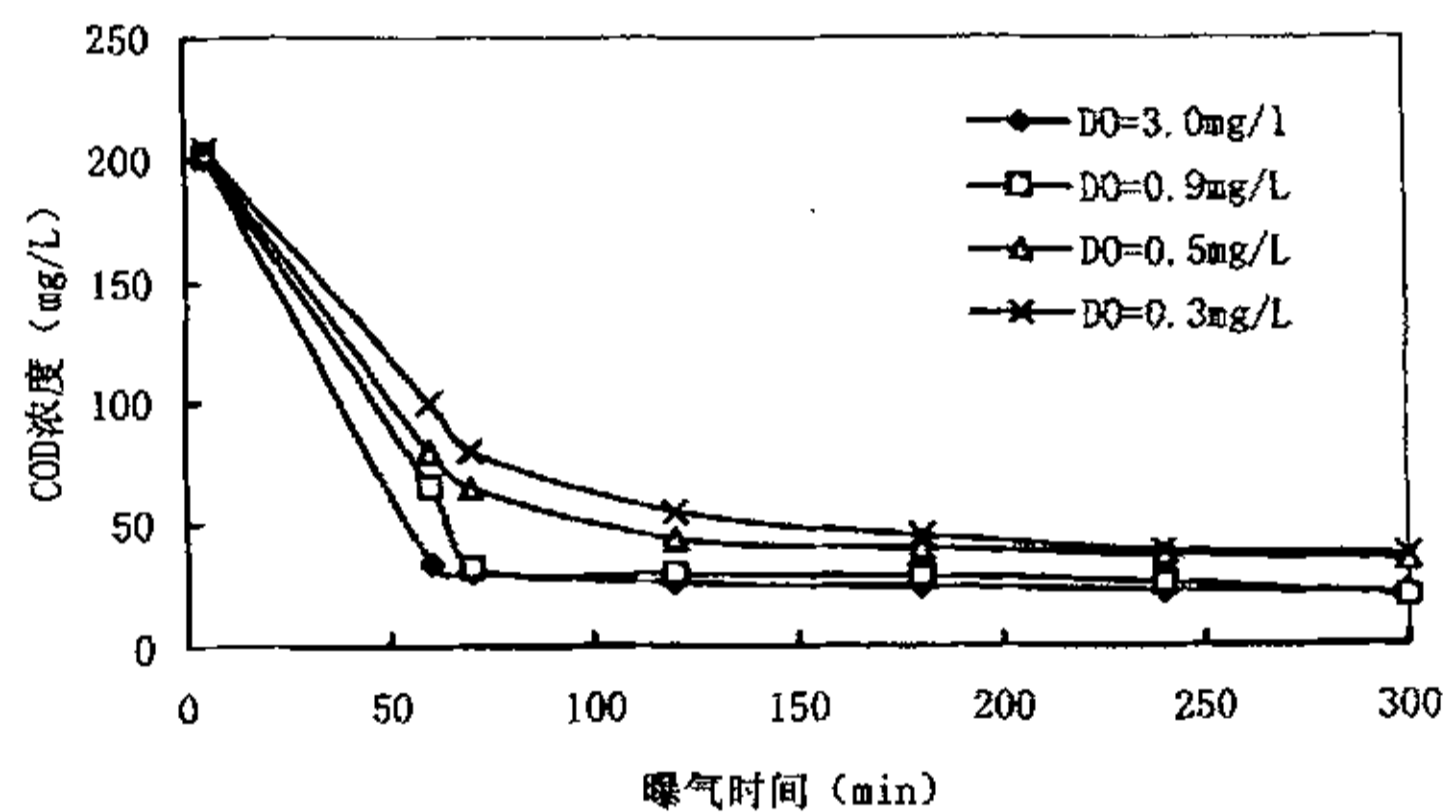


图 4-2 不同 DO 条件下 COD 降解情况

不同 DO 条件下 COD 降解情况如图 4-2 所示。由图 4-2 可知不同 DO 浓度下 COD 的变化趋势相同,即在曝气开始的 80min 内 COD 浓度快速下降和随后的 COD 浓度慢速下降。COD 速率由快变慢的转折点恰与  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  降解速率由慢变快的转折点相对应。表明在 SBR 反应器内 COD 降解先于硝化发生。由图 4-2 还看出, DO 浓度越低 COD 降解速率越慢,出水中 COD 浓度越高。

#### 4.4.1.3 DO 浓度对 TN 去除率效果的影响

图 4-3 是不同 DO 条件下 TN 的变化曲线。由图可知,不同 DO 浓度下 TN 浓度都有所降低,而 TN 的降低程度不同。由图计算出 DO 浓度为 3.0mg/L、0.9mg/L、0.6mg/L 及 0.3mg/L 的条件下 TN 浓度分别减少了: 47.48mg/L、73.7mg/L、66.4mg/L。

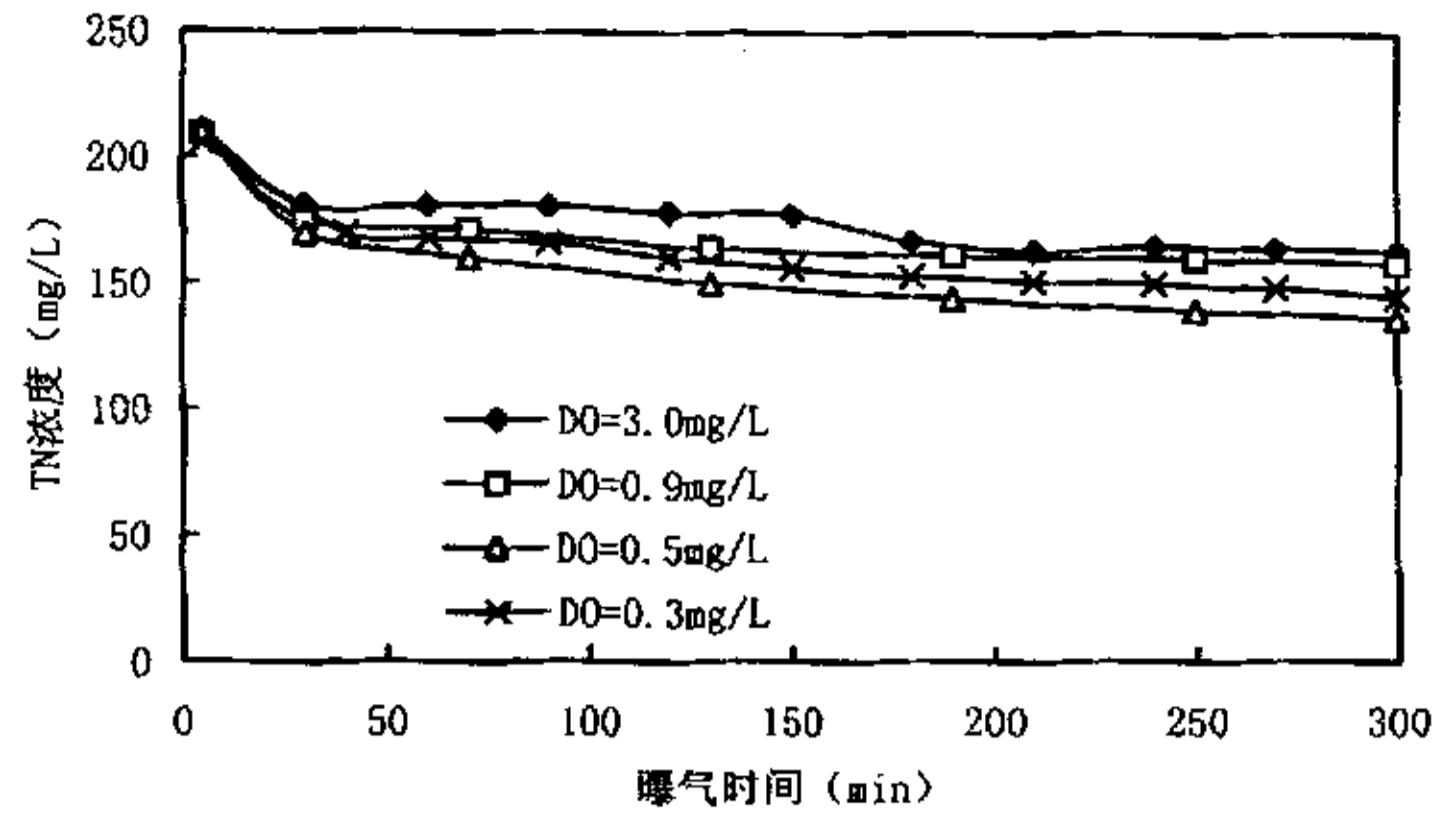


图 4-3 不同 DO 条件下 TN 的变化曲线

#### 4.4.1.4 SBR 内同步硝化反硝化发生机理的探讨

试验结果表明不同 DO 浓度下都有 TN 浓度降低的现象发生。反应体系内是否发生了同步硝化反硝化现象还应该经过分析。

(1) 污泥同化作用吸收的氮 (以 DO=3.0mg/L 条件下的数据进行计算)

$$\text{计算公式: } [N] = Y \times \frac{N}{[C_5H_7O_2N]} \times \Delta\text{COD}$$

[N]——同化吸收的氮的浓度 (mg/L)

Y——异养菌的产率系数 (g/g)

N——氮元素的原子量 (14)

[C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N]——细菌的分子量 (113)

ΔCOD——SBR 反应周期内 COD 去除量 (mg/L)

异养菌的产率系数取 0.6g/g, 由图 4-2 可知 DO=3.0mg/L COD 去除了 180mg/L, 代入数据计算得出由于同化作用吸收了 13.39mg/L 的 TN, 而图 4-3 表明 DO 浓度为 3.0mg/L 时, TN 减少了 47.48mg/L。所以 SBR 内存在着同步硝化反硝化现象。

(2) 同步硝化反硝化的机理

利用某些微生物种群在好氧条件下具有反硝化的特性来实现同步硝化反硝化的纯培养结果令人满意, 但目前普遍认为离实际应用尚有距离, 主要原因是实际污泥中这些菌群所占份额太小<sup>[6]</sup>。如果要证实活性污泥中确实存在好氧反硝化菌, 最有利的证据是鉴定出好氧反硝化菌的存在。而本试验在 3.0mg/L 的条件下的同步硝化反硝化现象有可能是由于好氧反硝化菌作用的结果, 也可能与污泥絮体中的缺氧微环境有关。虽然有研究表明, 当 DO



浓度大于 2.6mg/L 时, 溶解氧能完全穿透活性污泥絮体<sup>[7, 8]</sup>, 似乎可以推论本试验条件下活性污泥絮体内也没有缺氧微环境的存在, 但我们既没有测定絮体的微环境也没有对反应器内的硝化菌进行鉴定, 所以不敢断言 DO 为 3.0mg/L 是由于好氧反硝化菌的作用引起的。低溶解氧浓度下 TN 去除率增加的事实表明活性污泥的同步硝化反硝化主要是由污泥絮体内部缺氧产生。微环境理论认为: 由于氧扩散的限制, 使得在微生物絮体内产生 DO 梯度, 即从外向内, 溶解氧浓度逐渐下降(如图 4-4)。在微生物絮体的外表面, 溶解氧浓度较高, 等于反应器内混合液的溶解氧浓度; 外表面主要以好氧硝化菌为主, 在此发生硝化反应。进入絮体内部, 氧传递受阻, 并且由于絮体外部氧的大量消耗, 使得在微生物絮体内产生缺氧区, 此区内反硝化菌占优势, 并进行反硝化反应。因此, 微生物絮体内的缺氧环境是形成同步硝化反硝化的主要原因, 而缺氧环境的形成又依赖于水中溶解氧浓度的大小及生物絮体的结构。

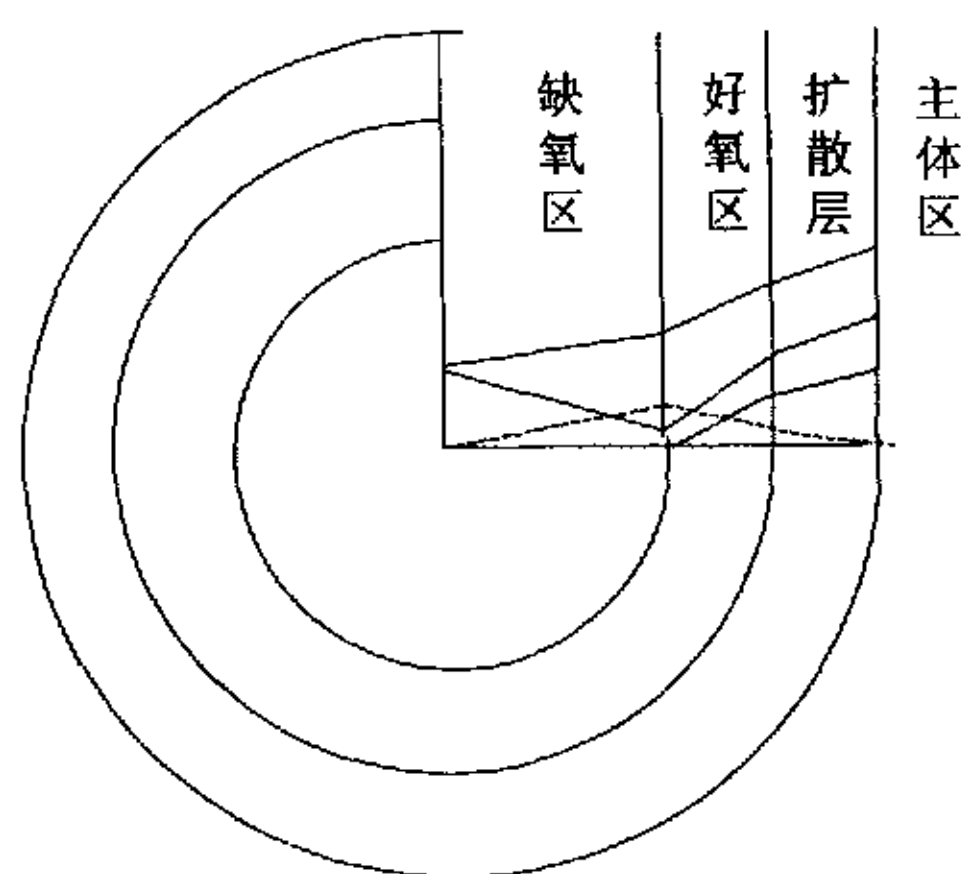


图 4-4 污泥絮体内 DO 和基质浓度分布示意图

试验当中 DO 浓度为 0.9mg/L 时, 形成的缺氧微环境占微氧环境的比例小而且好氧 COD 降解速率的加强都影响了同步硝化反硝化的效果; DO 浓度为 0.3mg/L 时, 氨氧化受到限制, 同步硝化反硝化效果也较差。当 DO 为 0.6mg/L 时, 同步硝化反硝化效果最好, 这说明在此溶解氧浓度下好氧硝化没有受到溶解氧浓度的限制同时污泥絮体内形成了一定范围的缺氧微环境, 所以 TN 去除率最高。

#### 4.4.2 有机碳源投加方式对同步硝化反硝化效果的影响

有机碳源作为异养好氧细菌和反硝化过程的电子供体, 起着非常重要的作用<sup>[9]</sup>。它是细菌代谢必需的物质和能量来源, 是反硝化反应得以进行的必备条件, 缺乏碳源会导致反硝化过程受阻, 同时也会抑制异养菌的细菌增值。因此在实际的反硝化装置中, 常常要加入甲醇等物质作为碳源补充。对于同时硝化反硝化系统, 由于有氧环境与缺氧环境

的一体化以及硝化和反硝化反应的同时发生,使得有机碳源对整个反应体系的影响尤为重要<sup>[10-11]</sup>。

在 SBR 内 DO 浓度为 0.5mg/L 的条件下,试验采用了三种碳源投加方式,在反应器进水期一次性加入(瞬时加入)碳源;在好氧反应期用蠕动泵连续投加碳源以及在曝气条件下每隔一个小时加一次碳源(半连续加入)。

采用一次性投加碳源方式时,反应器内各物质浓度的变化如图 4-5 所示。COD 浓度在较短时间内下降很多,除了一部分用于反硝化外,大部分被污泥吸附了。在后来的反应过程中,吸附在污泥好氧区的 COD 被氧化去除或组成新细胞体,渗透到污泥缺氧区的 COD 用于反硝化反应。但由于 C/N 比不足,反硝化效果不佳,总氮去除率仅有 30.31%。

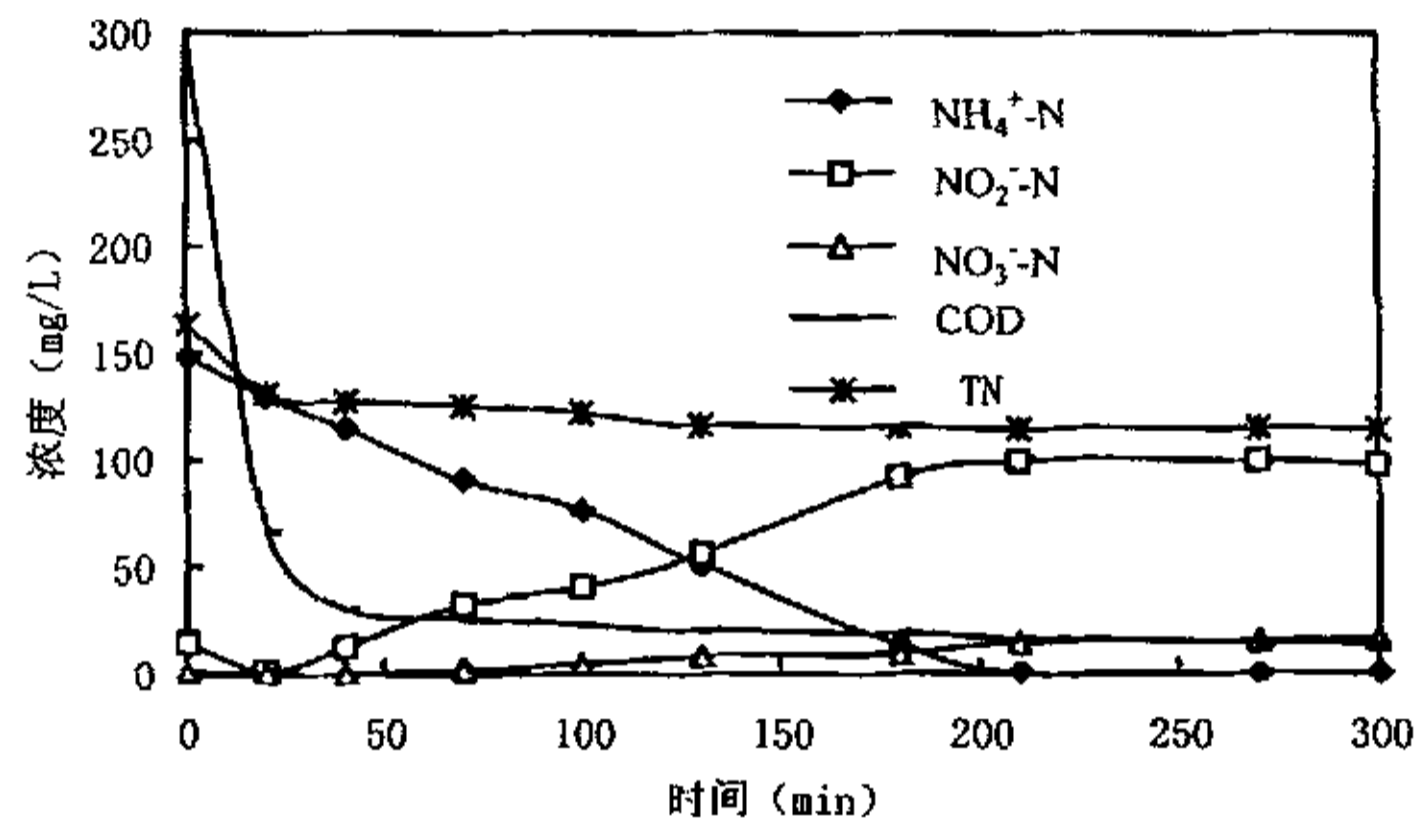


图 4-5 一次性投加碳源方式对同步硝化反硝化效果的影响

当采用连续投加碳源方式时,连续投加碳源方式对同步硝化反硝化效果的影响如图 4-6 所示。这种投加方式虽然保证了反应始终都有 COD 存在,即反应始终都发生反硝化作用。TN 去除率比一次加入碳源方式有所提高, TN 去除率在 50~60%。但由于反应器内碳源浓度太低,渗透到絮体内部缺氧区的碳源有限,仍然会使反硝化由于碳源不足受阻。

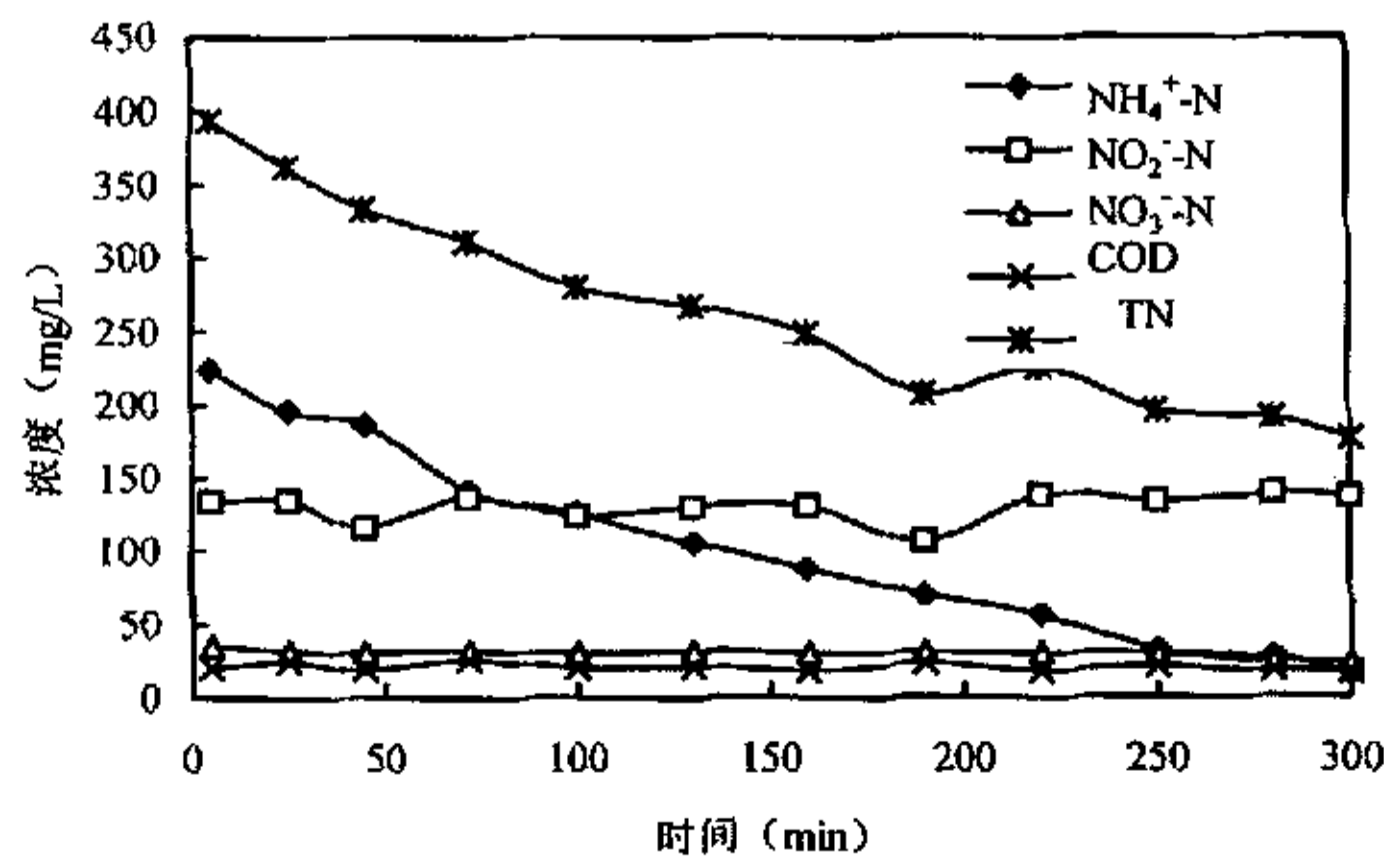


图 4-6 碳源连续投加对同步硝化反硝化的影响

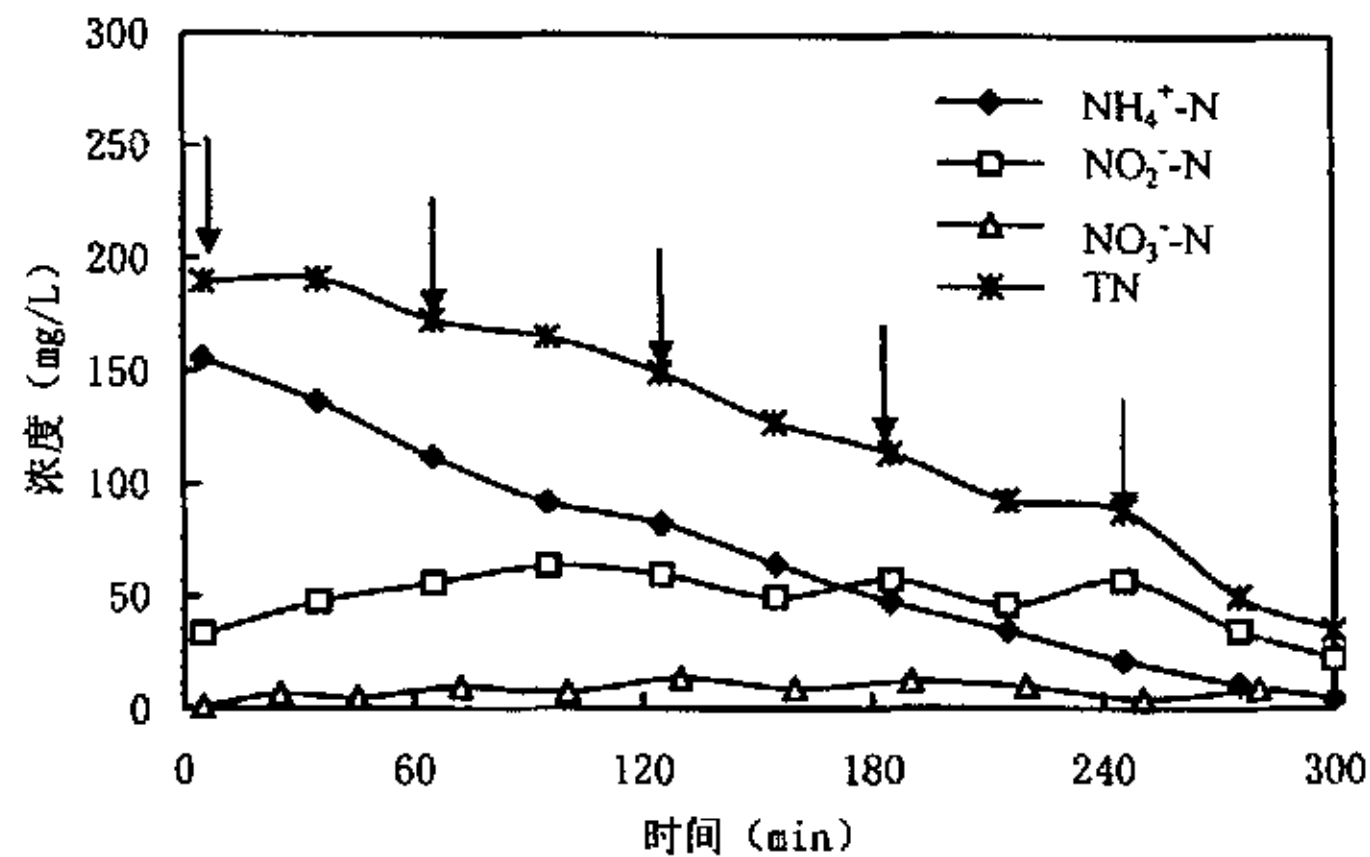


图 4-7 碳源分批投加对同步硝化反硝化的影响

图 4-7 是采用碳源分批投加的一次试验结果，反应过程中碳源分为 5 次投加，每次投加的 COD 的量相当于在反应器内 120mg/L，即投加碳源的总量为 600mg/L。采用这种碳源投加方式，既避免了采用一次性投加易降解 COD 造成的反应后期 COD 不足阻碍反硝化进行的问题，又使得有机物在污泥絮体内的有一定的渗透深度，保证反硝化过程中 C/N 比维持在一定水平。图 4-6 表示的这次试验中总氮去除率为 81.48%。

表 4-3 COD 投加方式对同步硝化反硝化效果的影响

COD 浓度 (mg/L)	COD 投加方式	曝气开始时 TN 浓度 (mg/L)	总氮去除率(%)	COD 去除率(%)
400	一次性投加	221.4	30.31	95.41
600	一次性投加	206.9	35.11	95.82
408	连续投加	199.8	55.14	96.33
564	连续投加	197.6	60.97	96.71
602	半连续投加	187.9	81.48	94.15
897	半连续投加	178.7	83	96.24

由表 4-3 可知在同一种碳源投加方式下，TN 去除率随着 COD 浓度的增加而增加，不同 COD 投加方式对同步硝化反硝化效果影响较大。采用一次性投加碳源方式时，COD 很快就降解到较低值，随后由于碳源缺乏反硝化受阻，TN 去除率只有 30~40%。当采用连续投加碳源方式时，虽然保证了反应始终都有 COD 存在，TN 去除率提高到 50~60%，但由于连续投加碳源，反应过程中碳源浓度较低，渗透到絮体内部缺氧区的碳源有限，所以 TN 去除率有限。结合一次碳源投加和连续投加碳源的优缺点，在反应过程中采用半连续投加碳源方式（碳源分批投加），TN 去除率可以达到 80%以上。

#### 4.4.3 污泥絮体结构对同步硝化反硝化效果的影响

根据微环境理论,微环境中存在缺氧环境对同时硝化反硝化起着尤为重要的作用<sup>[12]</sup>,污泥颗粒的粒径越大就越易形成缺氧环境。本研究中污泥絮体颗粒在 200~500 μm 之间,确实比其它工艺中污泥颗粒粒径大。这是微氧环境同步硝化反硝化得以实现的生物学和基础。污泥颗粒粒径越小,在相同溶解氧浓度下同时硝化反硝化效果就越差,因为此时污泥微环境中缺氧微环境所占比例小,反硝化进行得不完全。

所以控制适当的溶解氧浓度,采用合理的碳源浓度及投加方式结合较大的污泥絮体颗粒就能实现效果较为理想的同步硝化反硝化。

#### 4.5 本章小结

(1) 不同 DO 浓度下都有同步硝化反硝化现象发生,DO 为 3.0mg/L、0.9mg/L、0.6 mg/L、0.3 mg/L 时, TN 的去除率分别为: 24.87%、33.8%、37.07%、29.06%。

(2) 低 DO 下,同步硝化反硝化的脱氮效率与 DO 浓度有关。DO 为 0.6mg/L 时的脱氮效率最高。分析表明低 DO 下同步硝化反硝化主要是由于缺氧微环境的形成造成的。DO 为 0.9mg/L 时,污泥絮体中的缺氧微环境太小,不利于反硝化;使得同步硝化反硝化效率较低;DO 为 0.3mg/L 时,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  氧化速率受阻,生成的  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$  减少,速率减慢从而影响了同步硝化反硝化效果;DO 为 0.6mg/L 时,硝化速率和反硝化速率达到平衡,所以同步硝化反硝化效果最好。

(3) 有机物的碳源投加方式是对同步硝化反硝化的脱氮效果影响显著。分析表明在一定的 DO 下,采用半连续投加方式既使得有机物在污泥絮体内的有一定的渗透深度,减弱了好氧异养菌与反硝化菌对 COD 的竞争,又避免了采用一次性投加易降解 COD 造成的反应后期 COD 不足阻碍反硝化进行的问题,所以同步硝化反硝化效果最好, TN 去除率在 80% 以上。

#### 参考文献

1. Elisabeth V.Münch, Paul Lant and Jürg Keller. Simultaneous Nitrification and Denitrification in Bench-Scale Sequencing Batch Reactor[J]. *Wat. Res.* 1996, 30(2):277-284.
2. 朱晓君,周增炎,高廷耀. 低氧活性污泥法脱氮除磷工艺生产性研究[J]. *中国给水排水*, 1997, 13(增刊):12-16.
3. P.Menoud, C.H. Wong, H.A. Robinson, A. Farquhar, J. P. Barford and G. W. Barton Simultaneous Nitrification and Denitrification using Siporax Packing[J]. *Wat.Sci. Tech.* 1999,40(4-5):153-160.

4. 赵宗升, 李炳伟, 刘鸿亮. 高氨氮渗透液处理的好氧反硝化工艺[J]. 中国环境科学. 2002, 22(5): 412-415.
5. 徐伟锋, 孙力平, 古建国, 郑先强. DO 对同步硝化反硝化影响及动力学[J]. 城市环境与城市生态. 2003, 16(1): 8-10.
6. 白晓慧, 利用好氧颗粒污泥实现同步硝化反硝化[J]. 中国给水排水 2002 VOL18(2): 26-28.
7. Scuras S, daigger G T, Grady C P L. Modelling the activated sludge floc microenvironment[J]. Wat. Sci. Tech, 1998, 37(4-5): 243-251. [7]
8. Beun JJ, Hendriks A, Van Loosdrecht M C M, Aerobic granulation in sequencing batch reactor[J]. Wat. Res. 1999, 33(10): 2283-2290.
9. Pochana K, Keller. J Study of factors Affecting Simultaneous Nitrification and Denitrification. [J] Wat. Sci. Tech. 1995, 36(6): 61-68.
10. Xinhui Xing, et al. Effect of C/N Values on Microbial Simultaneous Removal of Carbonaceous and Nitrogenous Substrates in Wastewater by Single Continuous-Flow Fluidized-bed Bio-reactor Containing Porous Carrier Particles[J]. Biochemical Engineering Journal, 2000(5): 29-37.
11. Collivignare C, Bertanza G, Simultaneous Nitrification-Denitrification processes in Activated Sludge Plants Performance and Applicability[J], Wat. Sci. Tech. 1999, 40(4-5): 187-194.
12. 周少奇, 周吉安, 范家明. 同时硝化反硝化生物脱氮技术研究进展[J], 环境科学与技术. 2002, 9(2): 38-44.

## 5 反硝化聚磷特性试验研究

### 5.1 前言

传统理论认为缺氧区对废水的强化生物除磷没有任何贡献，磷浓度在缺氧区基本稳定，同时认为硝酸盐对强化生物除磷过程会带来不利影响。传统的生物除磷处理工艺都是在传统除磷理论建立起来的，包括厌氧释磷和好氧吸磷两部分。但污水处理中往往要求同时脱氮除磷，脱氮除磷的关系较为复杂。特别是在单级活性污泥系统中，脱氮与除磷的矛盾表现得尤为突出。存在着聚磷菌与反硝化菌对 VFA 的竞争、聚磷菌和硝化菌在泥龄上的矛盾等问题。

反硝化聚磷理论的发现与研究，改变了脱氮与除磷的对立关系，解决了脱氮与除磷的部分矛盾。反硝化聚磷理论的研究起源于 1977 年 Osborn 在研究硝酸盐浓度对生物除磷的影响时发现反硝化菌对除磷有明显作用。而后，环境工作者对反硝化聚磷理论和工艺进行了大量的研究。结果表明，活性污泥中的一部分聚磷菌能以硝酸盐作为电子受体在进行反硝化作用的同时完成过量吸磷<sup>[1-5]</sup>。硝酸盐可以起到氧气相同的作用，而且通过厌氧/缺氧交替的环境可以筛选出以硝酸盐作为电子受体的反硝化聚磷菌 (Denitrifying Phosphorus Accumulation Organisms, 简称 DNPAOs)。并揭示了 DNPAOs 可以利用硝酸盐作为电子受体，分解体内的 PHB，过量吸收水中的磷酸盐；其代谢方式与传统的 A/O 法中的聚磷菌相似。

利用反硝化聚磷同步脱氮除磷可以同时将硝酸盐还原和微生物超量摄磷过程合二为一，只消耗相当于单独生物脱氮或除磷所需的有机物量，即可达到氮和磷的同步去除，为改善有机物不足造成的脱氮除磷效率低下提供了一条出路。它不但可以提高 C/N 和 C/P 比低下时的 N、P 去除效率，而且工艺流程也可以缩短、一些环节可以合并减少构筑物。而且反硝化聚磷还具有节约曝气量、减少剩余污泥量等优点。

$\text{NO}_3^-$  和  $\text{O}_2$  都可以作为生物除磷的电子受体已经是无庸置疑了，但同样是反硝化电子受体的  $\text{NO}_2^-$  能否作为生物除磷的电子受体却存在着争议。有一些学者对  $\text{NO}_2^-$  对反硝化聚磷的影响进行了研究。有人认为  $\text{NO}_2^-$  的积累对生物除磷有抑制作用<sup>[8]</sup>。Keren-Jespersen<sup>[9]</sup> 在研究固定生物膜反应器厌氧/缺氧交替运行条件下的厌氧释磷缺氧吸磷情况时发现：当缺氧段的硝酸盐负荷高时能观察到亚硝酸盐的积累，同时随着硝酸盐的减少则吸磷量也相应减少，一旦系统的硝酸盐被耗尽，即使系统还存在大量的亚硝酸盐吸磷也随之停止，取而代之的是开始放磷。这一现象表明，系统中的聚磷菌无法以亚硝酸盐作为电子受体进行吸磷。而 Meinhold(1999 年)<sup>[11]</sup> 的研究表明，较低浓度的  $\text{NO}_2^-$  ( $\leq 4\sim 5\text{mg NO}_2^- \cdot \text{N/L}$ ) 可以作为吸磷的

电子受体；但当浓度较高时 ( $\geq 8 \text{ mg NO}_2^- \text{-N/L}$ )， $\text{NO}_2^-$ 会对吸磷产生完全的抑制。研究表明亚硝酸对污泥的抑制作用与污泥的性质有关<sup>[11]</sup>，而且真正的抑制物是  $\text{HNO}_2$  而不是  $\text{NO}_2^-$ <sup>[12]</sup>。

短程硝化的结果是产生了大量的  $\text{NO}_2^-$ ，后面的处理可以采用多种方法。短程反硝化（以  $\text{NO}_2^-$  为电子受体，以有机物为电子供体），厌氧氨氧化（以  $\text{NO}_2^-$  为电子受体，以  $\text{NH}_4^+$  为电子供体），短程反硝化聚磷（以  $\text{NO}_2^-$  为电子受体，以聚磷菌体内储存的 PHB 为电子供体）。短程硝化与这三种方法分别构成三种工艺：短程硝化—反硝化工艺、SHARON—ANAMMOX 联合工艺、短程硝化—反硝化聚磷联合工艺。其中短程硝化—反硝化聚磷工艺具有脱碳、脱氮、除磷三重作用，而且兼有短程硝化和反硝化聚磷的双重优点。应用此工艺处理城市污水不仅可以节省曝气量、而且可以减少剩余污泥量，大幅度节省投资和运行费用。

## 5.2 研究目标与内容

### 5.2.1 研究目标

- (1) 探讨环境条件对反硝化聚磷菌的增殖诱导作用
- (2) 探讨以  $\text{NO}_2^-$  为反硝化聚磷电子受体的可行性及反硝化聚磷菌以  $\text{NO}_2^-$  为电子受体的污泥诱导驯化的特点
- (3) 探讨形成反硝化聚磷颗粒污泥的控制条件

### 5.2.2 研究内容

- (1) 研究缺氧段硝酸盐浓度及缺氧时间对反硝化聚磷菌增殖诱导的影响
- (2) 研究厌氧段硝酸盐浓度对反硝化聚磷效果的影响
- (3) 研究电子受体投加方式对反硝化聚磷菌利用  $\text{NO}_2^-$  吸磷能力诱导的影响
- (4) 研究反硝化聚磷颗粒污泥的培养过程、理化特性及去除污染物的能力

## 5.3 试验方法

### 5.3.1 试验装置及方法

试验装置与第三章相同。但控制系统略有差别。为保证反应器的正常运行，严格控制反应器内的 ORP 值，厌氧、缺氧、好氧的 ORP 值分别控制在  $-200 \sim -300 \text{ mV}$ 、 $-100 \sim -200 \text{ mV}$ 、 $100 \text{ mV}$  左右。ORP 仪定期标定，标定方法是分别配制  $\text{pH}=4$  和  $\text{pH}=7$  的缓冲溶液，校准两个缓冲溶液中的读数分别为  $86 \text{ mV}$  和  $263 \text{ mV}$ <sup>[13]</sup>。

### 5.3.2 分析方法

$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , 钼锑抗分光光度法; 其余分析方法同第三章。

### 5.3.3 试验水质

采用人工配水, 由于本试验主要是反硝化聚磷基础研究, 在厌氧进水中加入的氨氮仅供给细菌合成细胞, 在缺氧段加入  $\text{NO}_3^-$  或  $\text{NO}_2^-$ , 试验水质见表 5-1。

表 5-1 试验水质

项目	浓度(mg/L)	项目	浓度 (mg/L)
COD/mg/L(乙酸钠)	300~500	$\text{NH}_4^+\text{-N}$ /mg/L (氯化铵)	10~15
SS/mg/L	0	$\text{NO}_2^-\text{-N}$ (亚硝酸钠)	5~40
$\text{SV}_{30}$	100mL 量筒	$\text{NO}_3^-\text{-N}$ (硝酸钠)	5~40
$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ /mg/L	10~20	TN	15~70
TP/mg/L	10~20	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$	10~15

### 5.3.4 污泥的培养与驯化

接种污泥取自二级污水处理厂, 污水处理厂的二级处理构筑物为双沟式氧化沟, 氧化沟前面是厌氧选择池。我们从氧化沟的沟尾取泥, 经淘洗过滤后, 分别装入两个 SBR 反应器, 使得污泥浓度为 3000mgMLSS/L 左右。SBR<sub>1</sub> 进行以  $\text{NO}_3^-$  为电子受体的反硝化聚磷菌的培养与诱导试验。根据聚磷菌可以分为两类的理论, 以  $\text{NO}_3^-$  作为电子受体的反硝化聚磷菌是聚磷菌中的一部分, 所以对反硝化聚磷菌的培养驯化分为两个阶段。第一阶段在厌氧/好氧 (厌氧 2h, 好氧 3h) 条件下进行, 富集培养聚磷菌, 提高系统的除磷能力。第二阶段为厌氧/缺氧/好氧运行方式, 采用厌氧时间不变逐渐增加缺氧时间同时缩短好氧时间的方法, 诱导反硝化聚磷菌, 提高反硝化除磷量占总除磷量的比率。SBR<sub>2</sub> 进行以  $\text{NO}_2^-$  为电子受体的反硝化聚磷菌的培养与诱导试验, 研究了缺氧段  $\text{NO}_2^-$  的投加方式和浓度对反硝化聚磷菌增殖诱导速度及效果的影响。

## 5.4 试验结果与分析

### 5.4.1 聚磷菌的富集与培养

因为接种污泥来自设有厌氧/好氧交替的环境 (厌氧选择池/氧化沟), 所以污泥本身含有聚磷菌, 但除磷能力有限 (40%), 经过 14d 的培养, 当 SBR 进水含有 10mg/L  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ,



经过处理后出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度在  $0.5\text{mg/L}$ , 除磷率达到 95% 以上。图 5-1 和图 5-2 分别是 SBR 厌氧/好氧运行第 3 天和第 13 天一个周期内  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  及 COD 的变化情况。

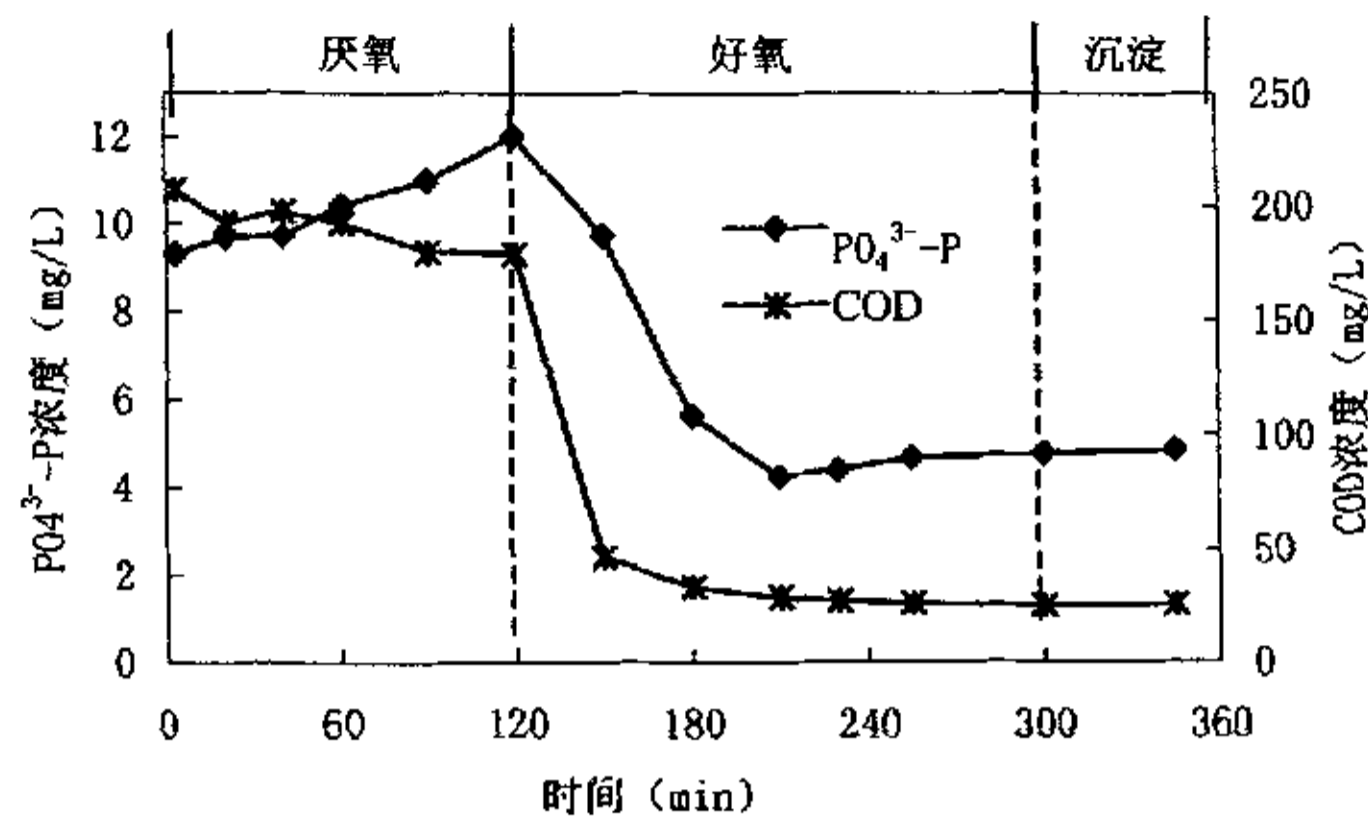


图 5-1 SBR 厌氧 (2h) /好氧 (3h) 运行第 3 天一个周期内  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  及 COD 的变化

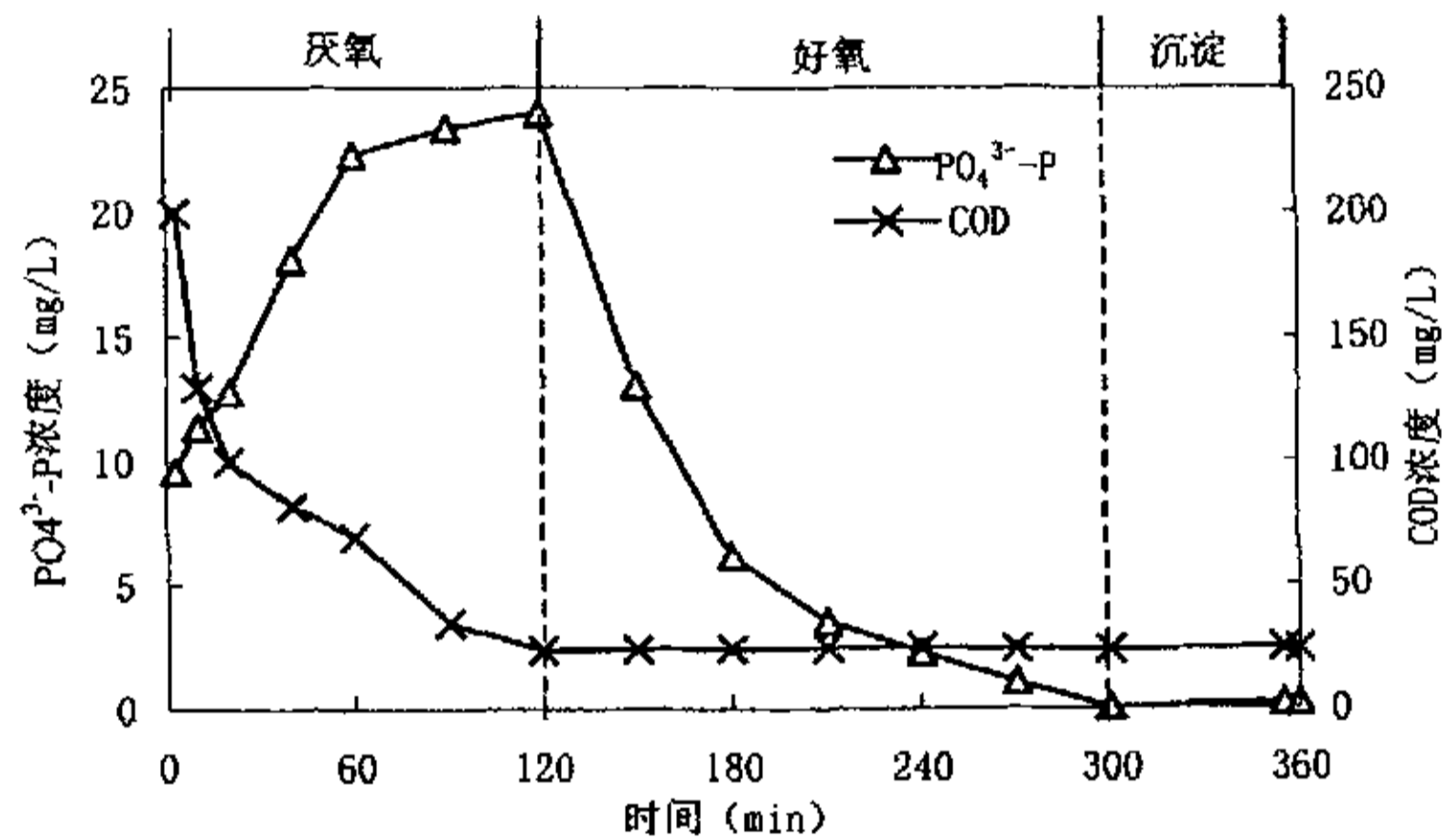


图 5-2 SBR 厌氧 (2h) /好氧 (3h) 运行第 13 天一个周期内  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  及 COD 的变化

由图 5-1 和图 5-2 比较可知, 污泥在厌氧/好氧交替刺激的环境下, 其除磷能力明显提高。污泥培养的第 3 天, 厌氧释磷仅有  $2.63\text{mg/L}$ , 好氧吸磷  $7.73\text{mg/L}$ , 曝气后期还有轻微释磷的现象。厌氧阶段 COD 的去除率也只有 13.5%, COD 大部分是在好氧段去除的。这说明, 此时反应器内聚磷菌数量很少, 不占优势。有限的聚磷菌在厌氧条件下把乙酸盐吸收到细胞内, 转化为 PHB, 这个过程中需要能量来自聚磷酸盐的水解, 需要的能量少, 所以释放到水体中的磷就少。同时合成的 PHB 也很少, 所以好氧段表现为开始大量吸磷, 很快聚磷菌体内 PHB 消耗完了, 吸磷停止。污泥培养 13 天以后, 由图 5-3 可知, 厌氧大量释磷, 好氧超量吸磷, 曝气结束时  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度为  $0.031\text{mg/L}$ , 同时 COD 几乎在厌氧段被完全去除。由此推断, 此时反应器内聚磷菌成为优势菌, 在厌氧段吸收大量 COD 转化为 PHB, 同时释放磷; 好氧段, 它利用氧化体内的 PHB 产生能量, 用于生长繁殖, 同

时吸收水体内的磷合成聚磷酸盐储存在体内。

#### 5.4.2 以 $\text{NO}_3^-$ 为电子受体的反硝化聚磷的特性试验

在建立起稳定的除磷系统后，反应器以厌氧/缺氧/好氧交替的环境运行，通过逐渐增加缺氧段投加  $\text{NO}_3^-$ -N 的浓度及延长缺氧时间的方法逐渐增加反硝化聚磷菌在聚磷菌的比例，进而提高系统的反硝化聚磷能力。

##### 5.4.2.1 缺氧段硝酸盐浓度和缺氧时间对反硝化聚磷效果的影响

###### (1) 诱导过程中硝酸盐浓度对反硝化聚磷效果的影响

在反硝化聚磷诱导的过程中，先固定缺氧时间，考察硝酸盐浓度对反硝化聚磷效果的影响。SBR 运行周期为厌氧/缺氧/好氧 (2h/1h/2h)， $\text{NO}_3^-$ -N 浓度分别为 5mg/L、10mg/L、20mg/L。图 5-3 是缺氧段不同硝酸盐浓度下， $\text{PO}_4^{3-}$ -P 浓度随时间的变化曲线。

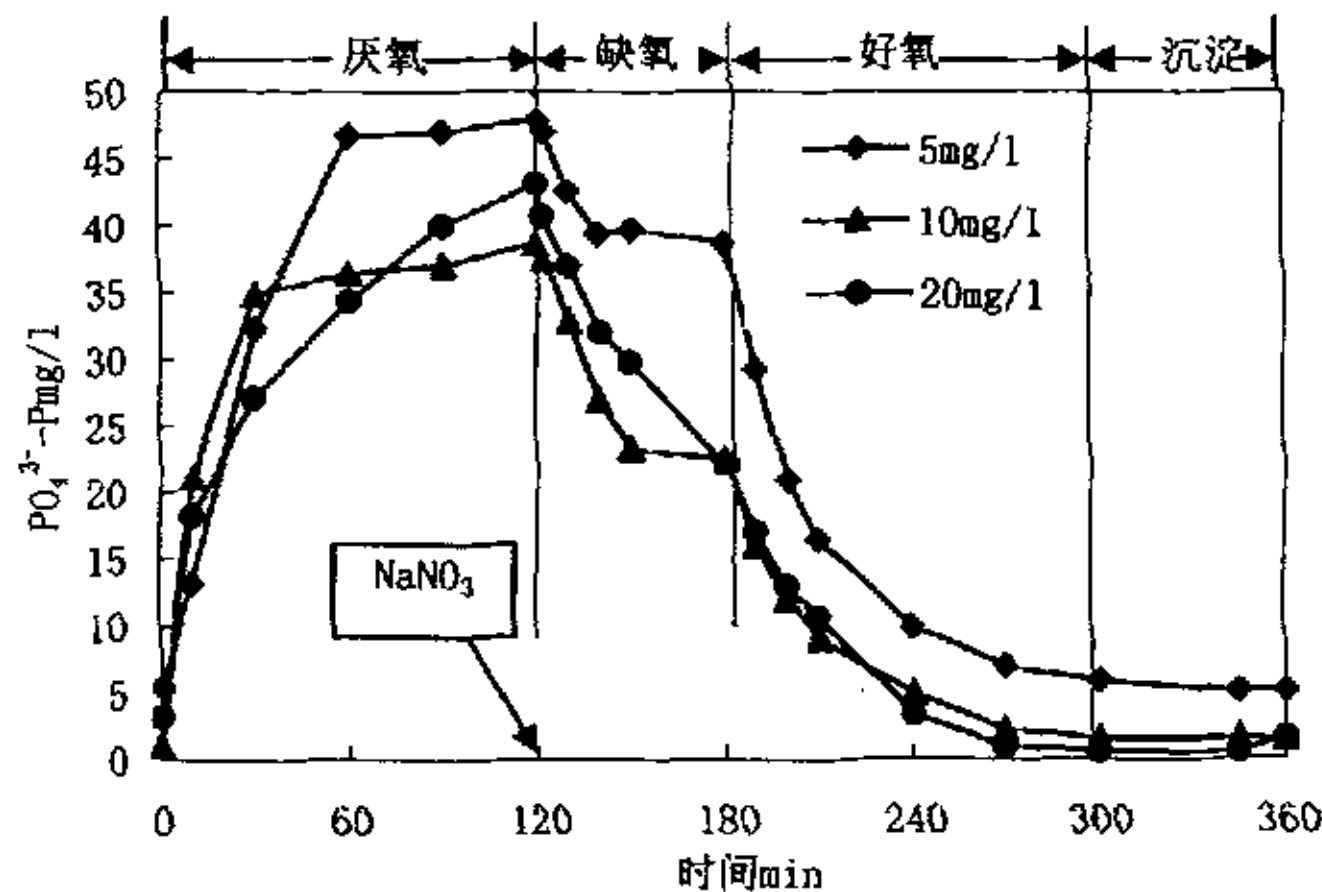


图 5-3 缺氧段不同硝酸盐浓度下， $\text{PO}_4^{3-}$ -P 浓度随时间的变化

由图 5-3 可知：①经过厌氧释磷后的污泥在加入硝酸盐后即表现出明显的吸磷现象②缺氧段聚磷效果与硝酸盐浓度成正比，即反硝化聚磷百分数（反硝化聚磷量/（反硝化聚磷量+好氧聚磷量））随着硝酸盐浓度的增加而增加。③ $\text{NO}_3^-$ -N 浓度为 5mg/L、10mg/L、20mg/L 的反硝化聚磷百分数分别为 20.58%、44.58%、49.88%，但反硝化聚磷百分数并不随着  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度升高而成比例增加，表明反硝化聚磷效果还与污泥里反硝化聚磷菌的数量有关。即经过诱导反硝化聚磷菌数量增加是反硝化聚磷效果提高的另一个重要原因。

###### (2) 高浓度硝酸盐对反硝化聚磷效果的影响

当  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度提高到 20mg/L 以后，发现在 1h 缺氧段结束的时候，污泥仍然具有一定的聚磷速率，而且  $\text{NO}_x^-$ -N 浓度也有剩余。于是延长缺氧段的时间，提高反硝化聚磷的百分数。当缺氧时间为 2.5h 时，缺氧结束时  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 浓度为 2mg/L，反硝化聚磷百分数达到 95.54%。即厌氧释放的磷和原水中的磷大部分在缺氧段去除。而后我们继续增加  $\text{NO}_x^-$ -N

浓度，考察缺氧段投加过量硝酸盐浓度对反硝化聚磷效果的影响。图 5-4 是当投加  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  浓度分别为 20mg/L、30mg/L、40mg/L 时，一个反应周期内  $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$  浓度的变化。

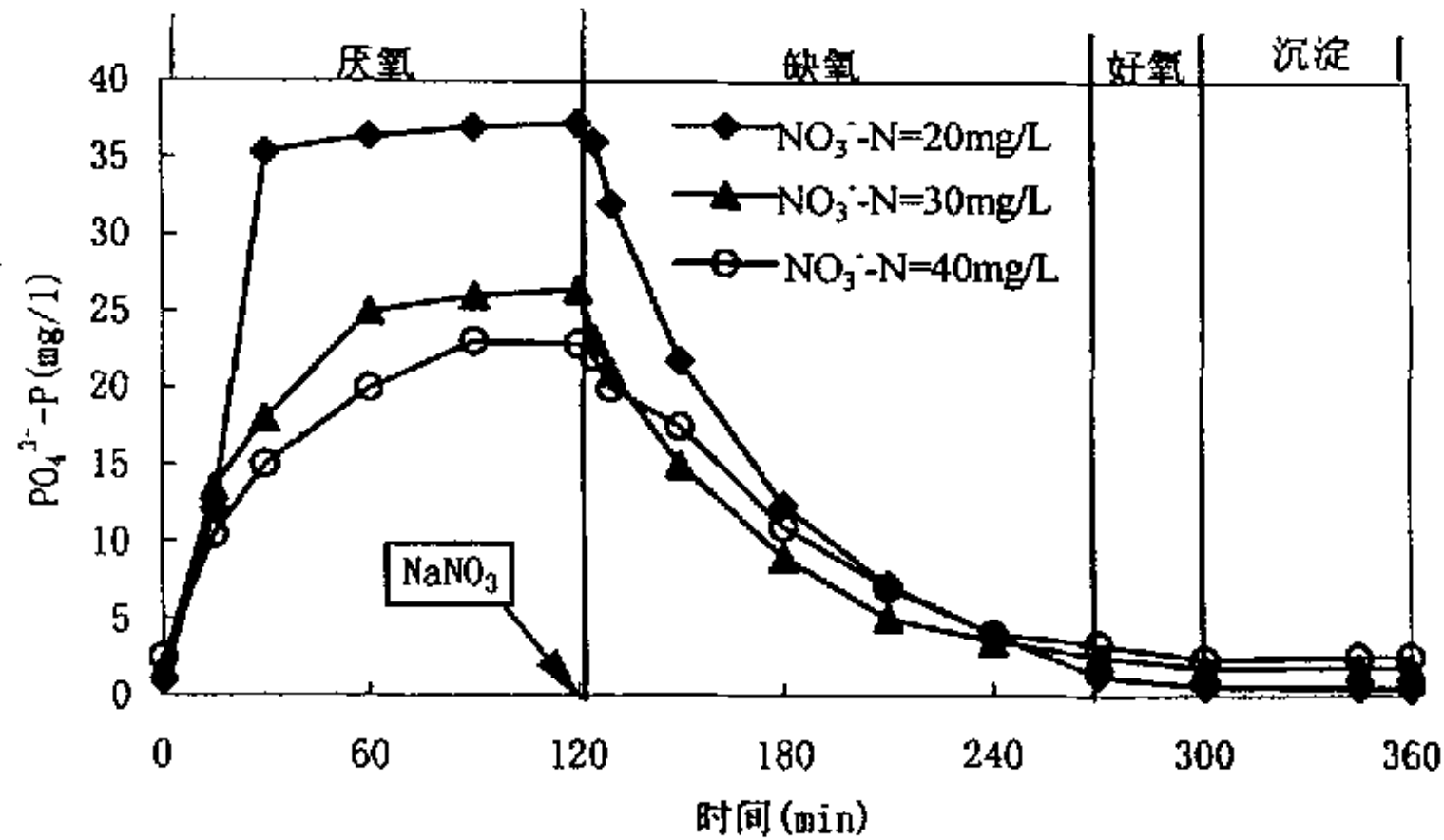


图 5-4 高浓度  $\text{PO}_4^{3-} \text{-P}$  对反硝化聚磷的影响

图 5-4 表明当硝酸盐浓度大于 20mg/L 时，反硝化聚磷速率并没有随着硝酸盐浓度的增加而增加，反而有所降低。这说明在进水 COD 浓度及其它环境条件恒定的情况下，缺氧段聚磷所需的  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  浓度是一个定值，小于此值，反硝化聚磷能力不能充分发挥，大于此值，多余的硝酸盐会残留到下一周期影响厌氧释磷，从而使得反硝化聚磷效果下降（在 5.4.2.3 中详细阐述）。

### (3) 缺氧段硝酸盐的消耗量与废水中磷酸盐的吸收量的关系

反硝化聚磷菌的原理是利用反硝化聚磷菌在厌氧段吸收可降解 COD 转化为体内的 PHB；在缺氧条件下，以硝酸盐为电子受体，氧化分解体内的 PHB 产生能量，一部分能量用于反硝化聚磷菌的生长繁殖，一部分以热能的形式散失，还有一部分储存在 ATP 的高能磷酸键里，由于 ATP/ADP 的比例增加，激励反硝化聚磷菌吸收废水中的磷酸盐，以聚磷酸盐的形式储存在细胞内<sup>[14]</sup>。所以在缺氧段硝酸盐的消耗量与废水中磷酸盐的吸收量应该存在某种关系。试验结果表明缺氧条件下硝酸盐的消耗与磷酸盐的吸收存在良好的线性关系。如图 5-5 及公式 5-1 所示。

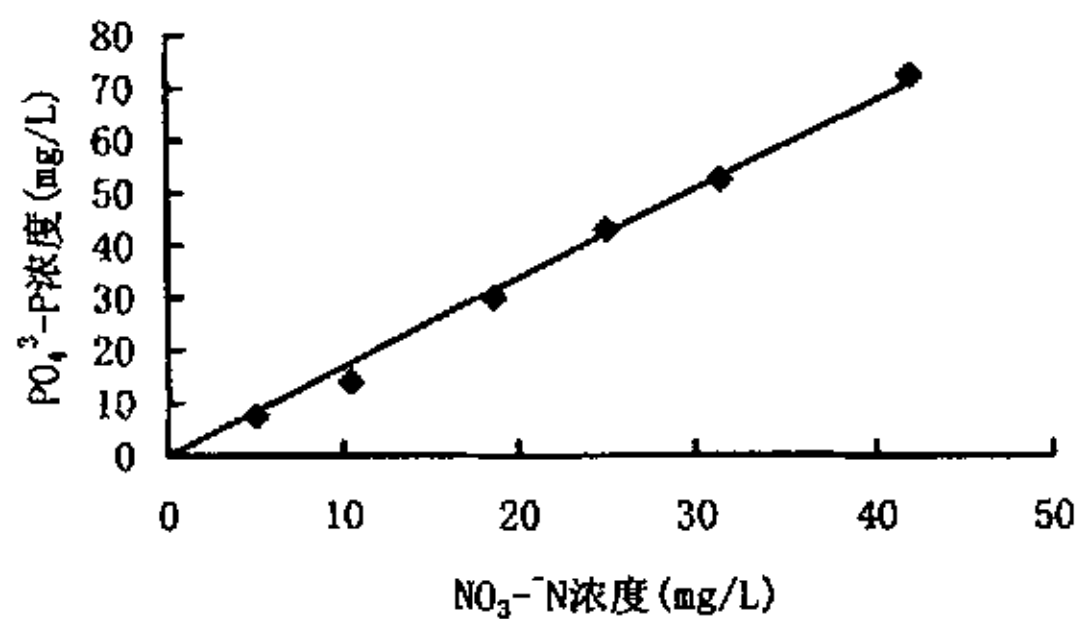


图 5-5 缺氧段硝酸盐消耗量与磷酸盐吸收量的关系

由图中计算出缺氧段硝酸盐消耗量与磷酸盐吸收量的关系符合下式:

$$Y=1.6898X \quad (5-1)$$

$$(R^2=0.9937)$$

Kern-Jespersen 在研究固定生物膜反应器反硝化聚磷效果时, 得到缺氧段可吸收  $2.0\text{mgPO}_4\text{-P/mgNO}_3\text{-N}^{[15]}$ 。陈坚试验得出硝酸盐的消耗量和吸磷量基本呈线形关系, 吸收的磷与消耗的硝酸盐的比值为  $1.51^{[16]}$ 。彭永臻等研究结果得到单位硝态氮反硝化吸磷的比例为  $0.80\text{mg/mg}^{[17]}$ 。表明缺氧段磷酸盐吸收量与硝酸盐消耗量的比例关系的影响因素有待进一步研究。

#### 5.4.2.2 反硝化聚磷过程中聚磷速率的变化特性分析

在以厌氧(2h) 缺氧(1h) 好氧(2h)的运行情况下, 考察了缺氧段投加的硝酸盐浓度对反硝化聚磷速率的影响。硝酸盐浓度系列为:  $5\text{mg/L}$ 、 $10\text{mg/L}$ 、 $20\text{mg/L}$  (以  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度计)。

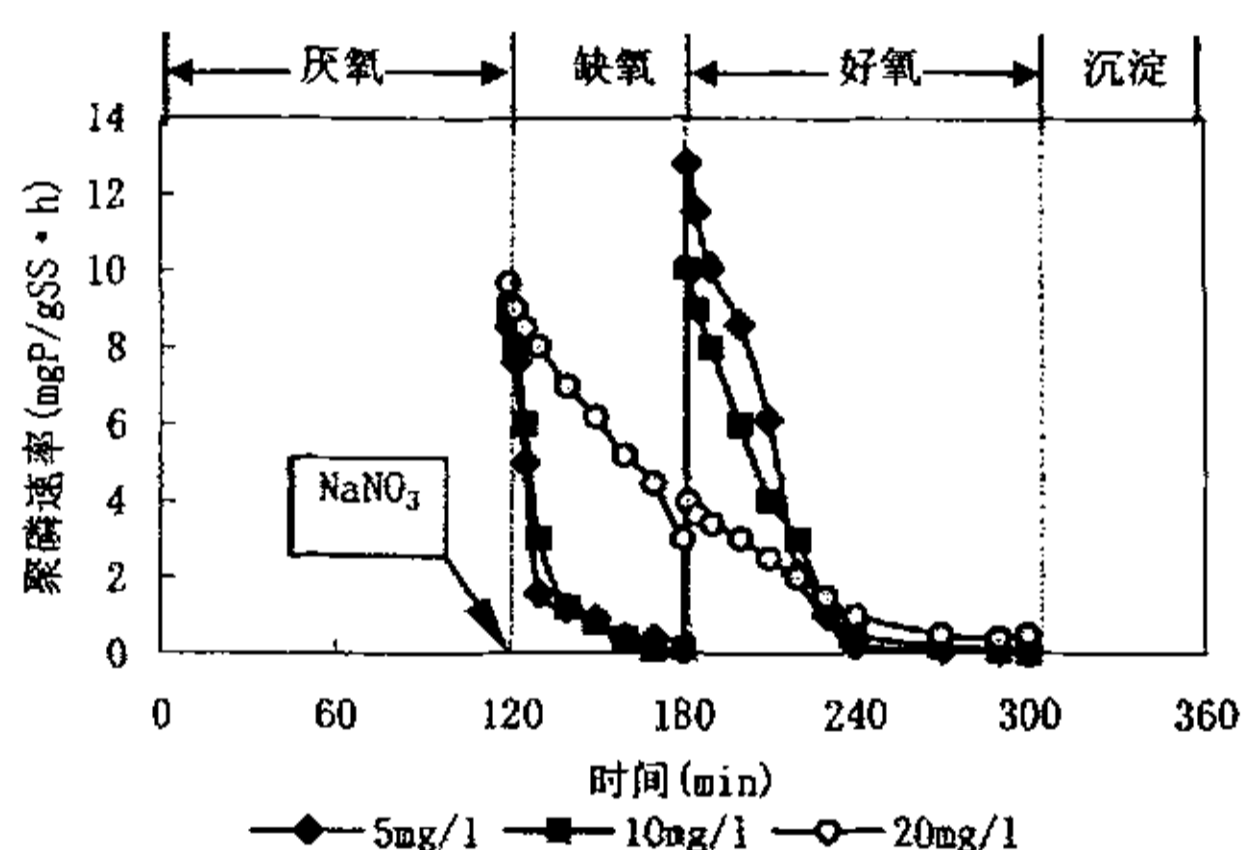


图 5-6 一周期内聚磷速率随时间的变化情况

(厌氧(2h)-缺氧(1h)-好氧(2h))

图 5-6 是不同硝酸盐浓度条件下缺氧及好氧聚磷速率随反应时间的变化情况。由试验结果可知:

(1) 缺氧聚磷速率随着缺氧段时间的延长而降低, 而且当投加的  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度为  $5\text{mg/l}$  和  $10\text{mg/l}$  时, 至缺氧段结束时其聚磷速率基本已经接近于  $0\text{ mgP/gSS}\cdot\text{h}$ , 与此同时, 其中  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度也已经降至  $0\text{mg/l}$ , 如图 5-7 所示。

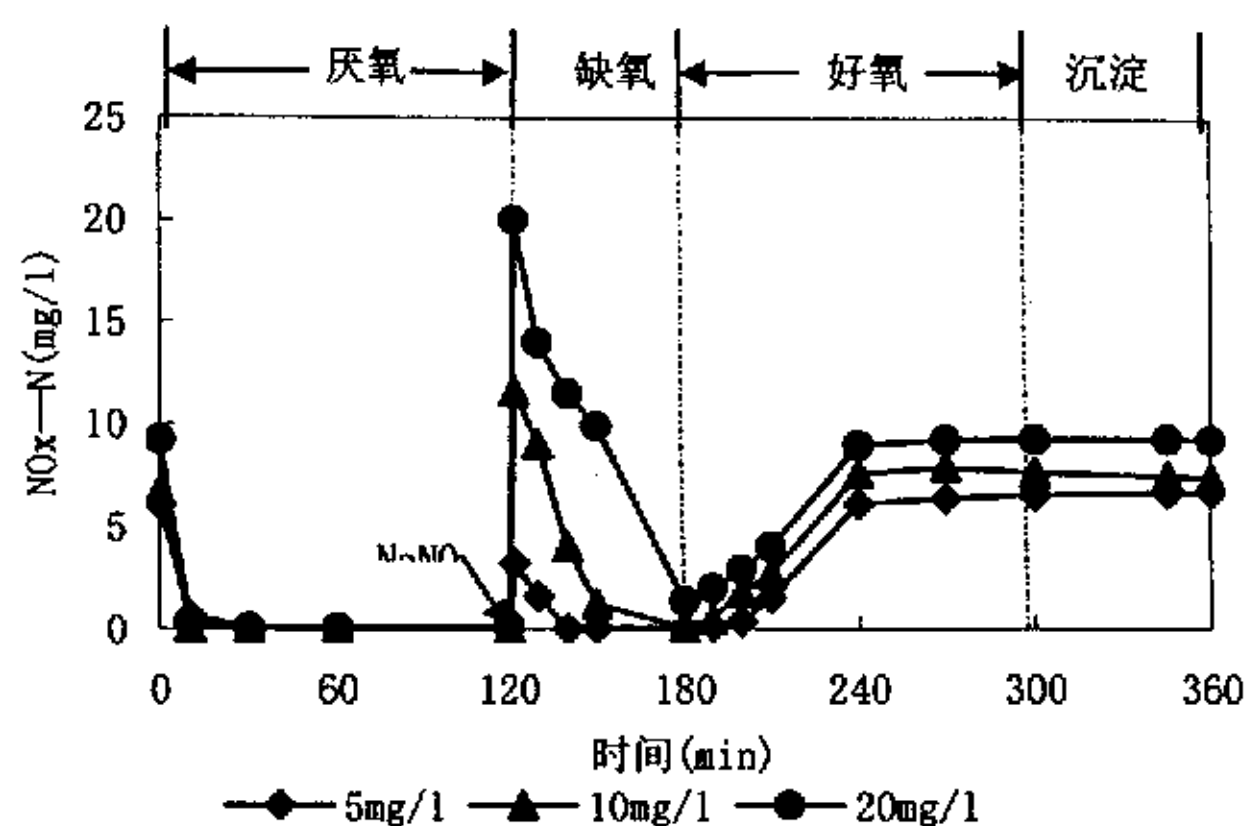


图 5-7 SBR 内  $\text{NO}_x\text{-N}$  浓度随时间的变化情况 (厌氧 (2h)-缺氧 (1h)-好氧 (2h))

由图 5-7 中可以看到, 在缺氧段随  $\text{NO}_x\text{-N}$  浓度的降低,  $\text{NO}_x\text{-N}$  将不足以氧化细菌体内的 PHB 而产生能量, 从而就无法将体系中  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  过量吸入体内, 因此相应的反硝化聚磷速率就降低了。出现这种现象的原因是: ① 当各方面条件一致时, 较高浓度的  $\text{NO}_3\text{-N}$  可以给反硝化聚磷菌提供更多的电子受体, 这样 DNPAOs 就可以较好的利用充足的电子受体将体内储存的 PHB 氧化分解, 从而获得能量进行过量吸磷作用, 因此此时表现出来的除磷速率就较高, 这是由于  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度的变化所导致的; ② 作为反硝化聚磷作用的主体, DNPAOs 体内所储存的 PHB 是有限的, 而在聚磷作用进行的同时, PHB 也正在被细菌利用  $\text{NO}_3\text{-N}$  作为电子受体而不断氧化分解, 即是由于 PHB 的消耗, 细菌的过量聚磷作用也在不断地减弱, 直至 PHB 基本消耗完时, 其聚磷速率也就降到了最小值。图 5-7 中好氧段  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度有所升高, 是原水中未被生物合成消耗的  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  在好氧段硝化所致。

(2) 在缺氧段进行完了之后, 在好氧段仍然保持着一定的聚磷速率, 虽然对应于不同的  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度其各自的好氧聚磷速率相差较大, 但是仍然有一部分细菌利用体内储存的 PHB 和 DO 进行着聚磷作用: ① 缺氧段投加的  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度为 5mg/l 时, 其好氧聚磷速率很高 (12.83mgP/gSS·h), 基本达到了以厌氧—好氧方式运行时的聚磷速率 (12.91 mgP/gSS·h); ② 当  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度为 10mg/l 时, 其缺氧聚磷速率虽然已经较高, 其好氧聚磷速率 (10.01 mgP/gSS·h) 也是与以厌氧-好氧方式运行时的聚磷速率相差不太大。出现上述现象的原因是: 当投加的  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度为 5mg/l 和 10mg/l 时, 由于所提供的电子受体量不足, 不能将 DNPAOs 体内贮存的 PHB 完全氧化分解产能以过量吸取液相中的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ , 因此 DNPAOs 在缺氧段的聚磷速率不是很高。在后续好氧段, 由于 DNPAOs 也可利用 DO 作为电子受体将体内残余的 PHB 氧化分解产能, 因此 DNPAOs 对好氧段的聚磷作用的贡献较大, 再加上投加的  $\text{NO}_3\text{-N}$  浓度低时正是反硝化聚磷诱导的初期, 系统中 DNPAOs 的数量还不太多, 因此其反硝化聚磷速率并不太高, 也不会聚磷过程中发挥主要作用。

(3) 试验结果可以看到: 缺氧段的聚磷现象表明体系中存在可利用  $\text{NO}_3^-$  及 DO 作为电

子受体的 DNPAOs；好氧段的聚磷现象表明体系中存在利用 DO 作为电子受体的 non-DNPAOs，并且好氧段聚磷速率有了不同程度的上升，这时的聚磷作用是由 DNPAOs 及 non-DNPAOs 这两类细菌共同作用的结果。

(4) 随着  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度的增高，其缺氧聚磷速率相应有一定程度的提高，如在  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度为 5mg/l 时，其缺氧聚磷速率为 8.65 mgP/gSS · h，当  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度为 10mg/l 时，其缺氧聚磷速率为 9.01 mgP/gSS · h，当  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度为 20mg/l 时，其缺氧聚磷速率为 9.36 mgP/gSS · h。

### 5.4.2.3 厌氧段残留硝酸盐浓度对反硝化聚磷效果的影响

硝酸盐对厌氧释磷的影响还没有定论。Barnard (1976 年)<sup>[18]</sup>最早提出，进入生物除磷系统厌氧区的硝态氮会降低除磷能力。他认为这是由于反应器内的氧化还原电位升高了，使得诱导磷释放的厌氧“压抑”程度下降。还有一种观点认为，硝酸盐对释磷的影响是通过对菌种的影响而产生的：一方面，气单胞菌不进行发酵过程而是利用硝酸盐作为电子受体，从而减少了 VFA 的产量，胞内聚合物的形成就受到了抑制；另一方面由于硝酸盐的存在，Siebritz 利用碳源脱氮，降低了进水有效的 BOD/P 比值，对生物除磷带来消极的影响。

在本试验当中 SBR 反应器以厌氧 (2h) /缺氧 (3h) /沉淀 (0.75h) /排水 (0.25h) 的方式运行，排水排掉反应器有效容积的一半。所以上当上一周期的硝酸盐因为某种原因没有完全反应，就会残留到下一周期，从而影响下一周期的厌氧释磷情况。

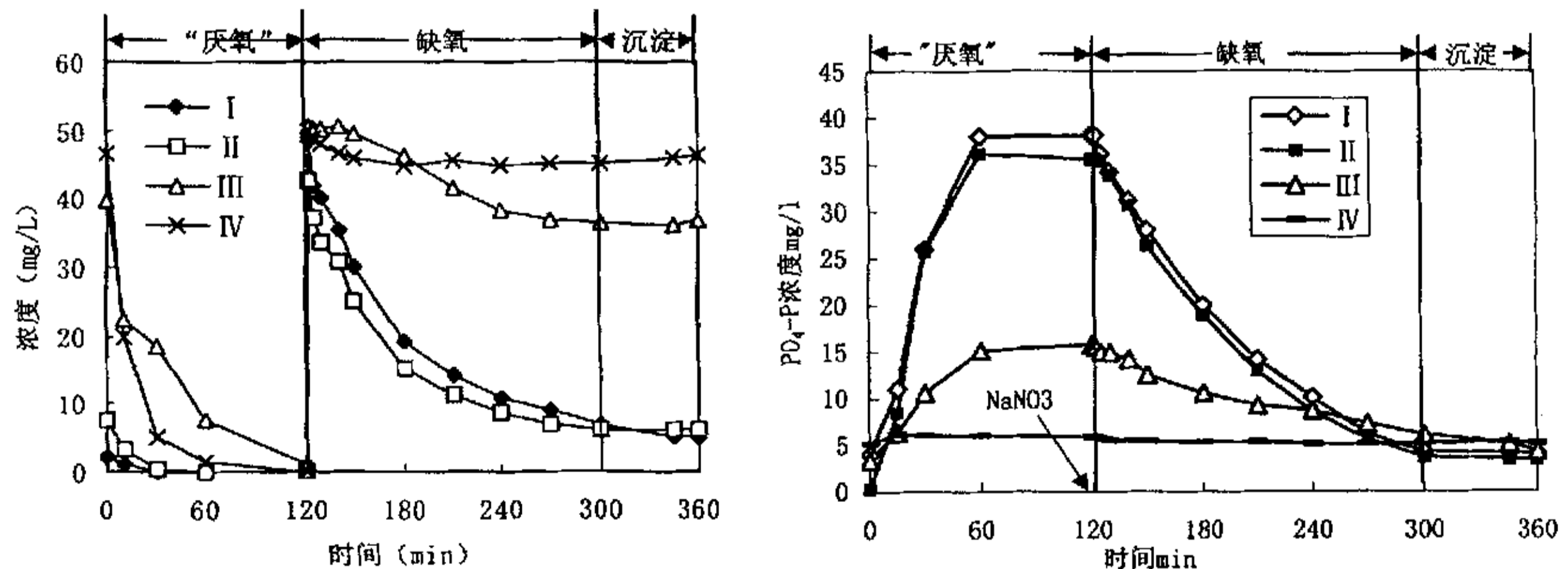


图 5-8 残留的  $\text{NO}_3^-$  对反硝化聚磷的影响 (I、II、III、IV 对应的  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度为 2.08 mg/L、7.60 mg/L、39.65 mg/L、46.56 mg/L)

一般认为厌氧阶段是聚磷菌完成超量聚磷必不可少的阶段，但当连续运行的 SBR 反应器中残留有  $\text{NO}_3^-$  并延续到厌氧阶段时，系统反硝化聚磷情况见图 5-8。由图可见，进水

阶段反应器残留  $\text{NO}_3^-$  浓度较低如试验 I, 在进水结束前, 由于有充足的碳源很快  $\text{NO}_3^-$  就基本被还原脱除。试验 II 中  $\text{NO}_3^-$  直到进水约 30min 才完全被反硝化除去, 致使厌氧段缩短约 30min。试验 I 和 II 的厌氧期的实际时间分别约为 105min 和 90min。两者的反硝化聚磷差异不大。试验 III 和 IV 中由于高浓度  $\text{NO}_3^-$  的存在, 导致真正的厌氧环境无法实现, 随后的反硝化聚磷也就很微弱或没有。这表明, 厌氧阶段不仅对于传统的  $\text{PAO}_s$  而且对于  $\text{DNPAO}_s$  也同样是实现生物除磷不可缺的。如果进水阶段反应器中残留有  $\text{NO}_3^-$ , 碳源将首先被用于了反硝化, 反硝化菌较聚磷菌对碳源竞争力强。反硝化时, 细菌可以利用各种形式碳源, 而参与聚磷的细菌只能利用细胞内事先合成的 PHB, 而且聚磷菌只在厌氧条件下才能合成 PHB。在相同进水 COD 下, 试验 III 中残留  $\text{NO}_3^-$  较 IV 少, 硝酸盐被完全还原后, PAO 细胞内只剩下少量 PHB, 所以再次加入硝酸盐后, 仅有微弱的 DNPA。试验 IV 中, 高浓度的  $\text{NO}_3^-$  的还原消耗了所有碳源, 即使存在厌氧期, 也无法在加入硝酸盐后进行 DNPA 了, 硝酸盐也没被再还原。由此可以得出厌氧阶段的存在与否, 最主要是聚磷菌能否得到快速易分解碳源是反硝化聚磷的关键。

#### 5.4.2.4 好氧时间对反硝化聚磷效果的影响

我们在研究基质浓度及环境条件对反硝化聚磷诱导与调控的过程中, SBR 的运行周期大多都是以厌氧/缺氧/好氧的方式运行。为了研究好氧段对反硝化聚磷的影响, 我们将 SBR 的周期改变为厌氧(2h)-缺氧(3h)方式(称为 A/A 运行方式)运行了一段时间。

结果发现 A/A 条件下反硝化聚磷效果良好, 但必须需要根据厌氧释磷高度, 确定投加硝酸盐的流量。如果硝酸盐投加量不足, 出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度增加; 如果硝酸盐浓度投加过量, 硝酸盐会残留到下一周期的厌氧段, 从而影响下一周期的反硝化聚磷效果。而且对 A/A 条件下的污泥特性进行观察, 发现搅拌结束后, 污泥里夹带有气泡, 污泥沉降速度变慢, 有时污泥突然浮到液面, 造成排水时的跑泥现象。即 A/A 条件下系统运行不稳定。我们建议在缺氧断后保持 10~30min 的好氧段。这样一方面可以去除由于进水水质变化等原因造成的缺氧段没有去除的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  在好氧段去除, 提高系统除磷率的稳定性; 另一方面曝气可以带走反硝化产生的  $\text{N}_2$ , 改善污泥的沉降性能。

#### 5.4.3 以 $\text{NO}_2^-$ 为电子受体的反硝化聚磷的特性试验

##### 5.4.3.1 未经诱导的 $\text{PAO}_s$ 利用 $\text{NO}_2^-$ 缺氧吸磷的能力

从运行良好的 A/O 除磷 SBR 反应器内取出 1L 污泥, 经过离心分离, 洗涤后蒸馏水在磁力搅拌器上用 500mL 的锥形瓶做静态试验。在污泥经历了 2h 的厌氧过程后加入适量的  $\text{NaNO}_2$  使加入的  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  为 50mg/L 左右。在试验过程中定期取样分析, 结果如图 5-9 所示。

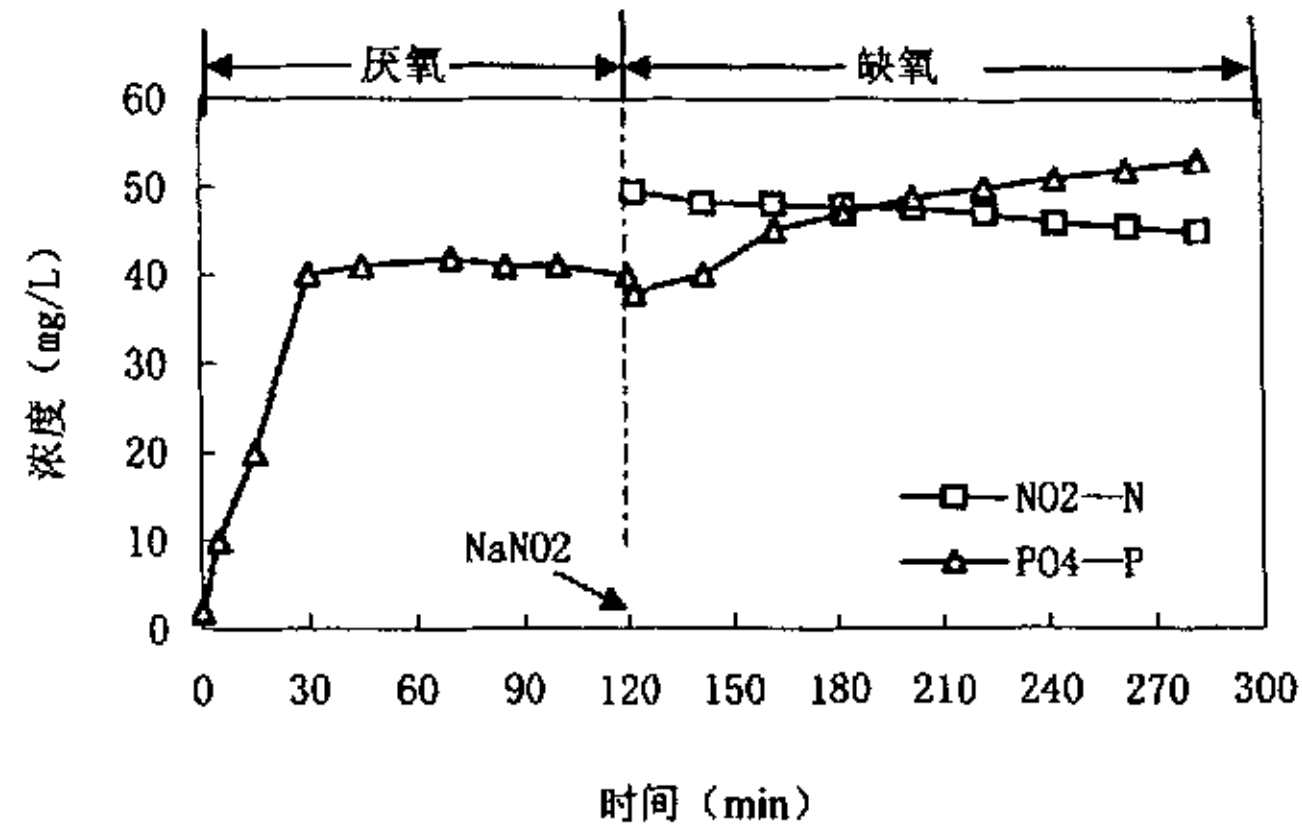


图 5-9 经厌氧/好氧驯化的活性污泥在厌氧氧/缺氧条件下利用  $\text{NO}_2^-$  反硝化和吸磷情况

由图 5-9 可见，在经过 2h 的厌氧过程后锥形瓶内的释磷高度达到了  $40\text{mg PO}_4^{3-}\text{-P/L}$ ，加入  $\text{NaNO}_2$  的污泥在经过 160min 的缺氧过程后  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度不但下降而且升高了  $13\text{mg/L}$ ， $\text{NO}_2^-$ -N 浓度略有下降。这表明未经驯化的  $\text{PAO}_5$  不能利用  $\text{NO}_2^-$ -N 作为电子受体吸磷。磷浓度增加可能是由于聚磷菌水解聚磷用来吸收水体中的难降解有机物或用于内源呼吸。Meihold<sup>[11]</sup>关于  $\text{NO}_2^-$  对缺氧吸磷做了一系列的间歇试验。试验结果表明，亚硝酸盐在较低浓度（大约  $4\sim 5\text{mg NO}_2^-$ -N/L）时对缺氧吸磷没有害处反而能作为电子受体吸磷。当污泥曝露于较高浓度的亚硝酸盐（大约  $8\text{mg NO}_2^-$ -N/L）时，缺氧吸磷被完全抑制，而且好氧吸磷也受到强烈抑制。 $\text{NO}_2^-$ -N 的抑制缺氧吸磷的临界浓度与污泥的性质有关，他的试验结果是  $5\sim 8\text{mg/L}$ 。值得指出的是无论是 Meihold 还是本研究中的污泥事先都没有适应  $\text{NO}_2^-$ -N 的环境，那么在经历了亚硝酸驯化后，污泥的表现又如何呢？本研究采用了两种驯化方式（缺氧段连续投加  $\text{NO}_2^-$ -N 和缺氧段一次性加入  $\text{NO}_2^-$ -N）研究经过驯化后污泥利用  $\text{NO}_2^-$ -N 吸磷的能力。

#### 5.4.3.2 缺氧段连续投加 $\text{NaNO}_2$ 诱导短程反硝化聚磷菌

根据资料表明较高浓度的  $\text{NO}_2^-$ -N 可能会对聚磷菌有抑制作用，所以试验首先采用连续投加的方式诱导短程反硝化聚磷菌，单位时反应器内  $\text{NO}_2^-$ -N 的浓度很低，可以避免高浓度  $\text{HNO}_2$  的抑制作用。改变 SBR 的运行方式为厌氧/缺氧/好氧，试验过程中 SBR 时间分配及加入的  $\text{NaNO}_2$  的量如表 5-2 所示。



表 5-2 SBR 的运行条件

运行阶段	SBR 运行周期	溶液浓度 (mg/L)	投加 $\text{NO}_2^-$ -N 的量	
			流速 (mL/h)	核算为投加 $\text{NO}_2^-$ -N 的量* (mg/L)
I (第 1 天—第 10 天)	A/A/O(1.5h/1h/2.5h)	240	190	10.88
II (第 11 天—第 28 天)	A/A/O(1.5h/1.5h/2h)	240	190	15.96
III (第 29—第 43 天)	A/A/O(1.5h/2h/1.5h)	542	190	47.02
IV (第 44 天—第 45 天)	A/A (1.5h/3.5h)	542	120	51.50

\* 加入反应器内  $\text{NO}_2^-$ -N 的质量除以反应器内混合液的体积

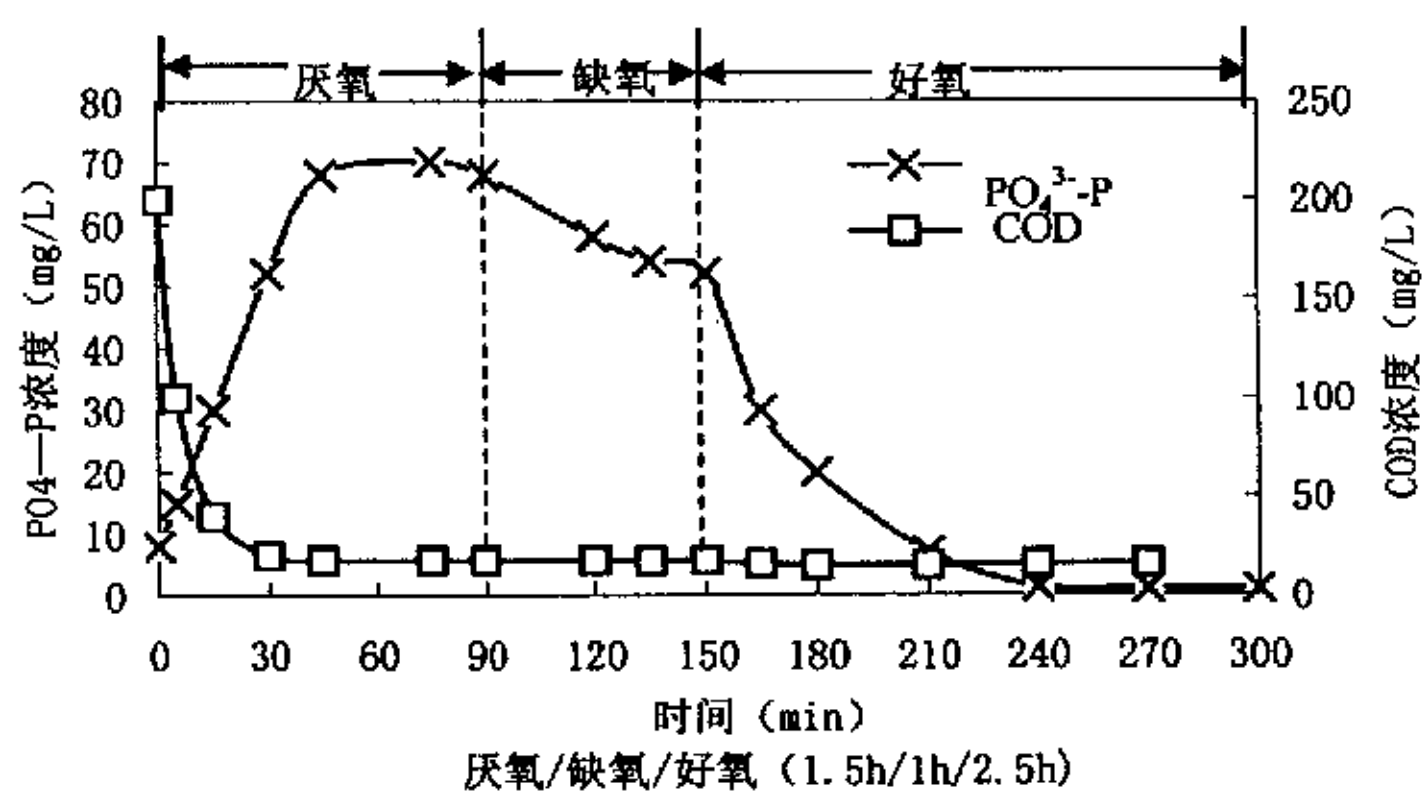


图 5-10 污泥厌氧/缺氧/好氧诱导第 5 天反应周期内  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 及 COD 浓度的随时间的变化

图 5-10 是加入  $\text{NaNO}_2$  第五天反应周期内  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 及 COD 浓度随时间的变化情况。本试验的进水水质条件为 COD: 400mg/L ( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、 $\text{PO}_4^{3-}$ -P: 15mg/L。由图可知, 在厌氧阶段, 污泥在水解释磷的同时吸收易降解 COD, 磷的释放和乙酸盐的吸收有很好的相关关系。缺氧段连续加入  $\text{NaNO}_2$  时, COD 浓度基本不变, 污泥表现出明显的吸磷行为, 缺氧最大吸磷速度为 4.548mgP/gSS · h, 占总吸磷量 (缺氧吸磷加好氧吸磷) 的 23.5%, 缺氧过程中  $\text{NO}_2^-$ -N 很低 (小于 0.05mg/L, 图中未表示), 说明污泥在利用内储存物 (PHB) 把还原  $\text{NO}_2^-$  的同时吸收水体中的磷, 即聚磷菌利用  $\text{NO}_2^-$  为电子受体生长、聚磷。

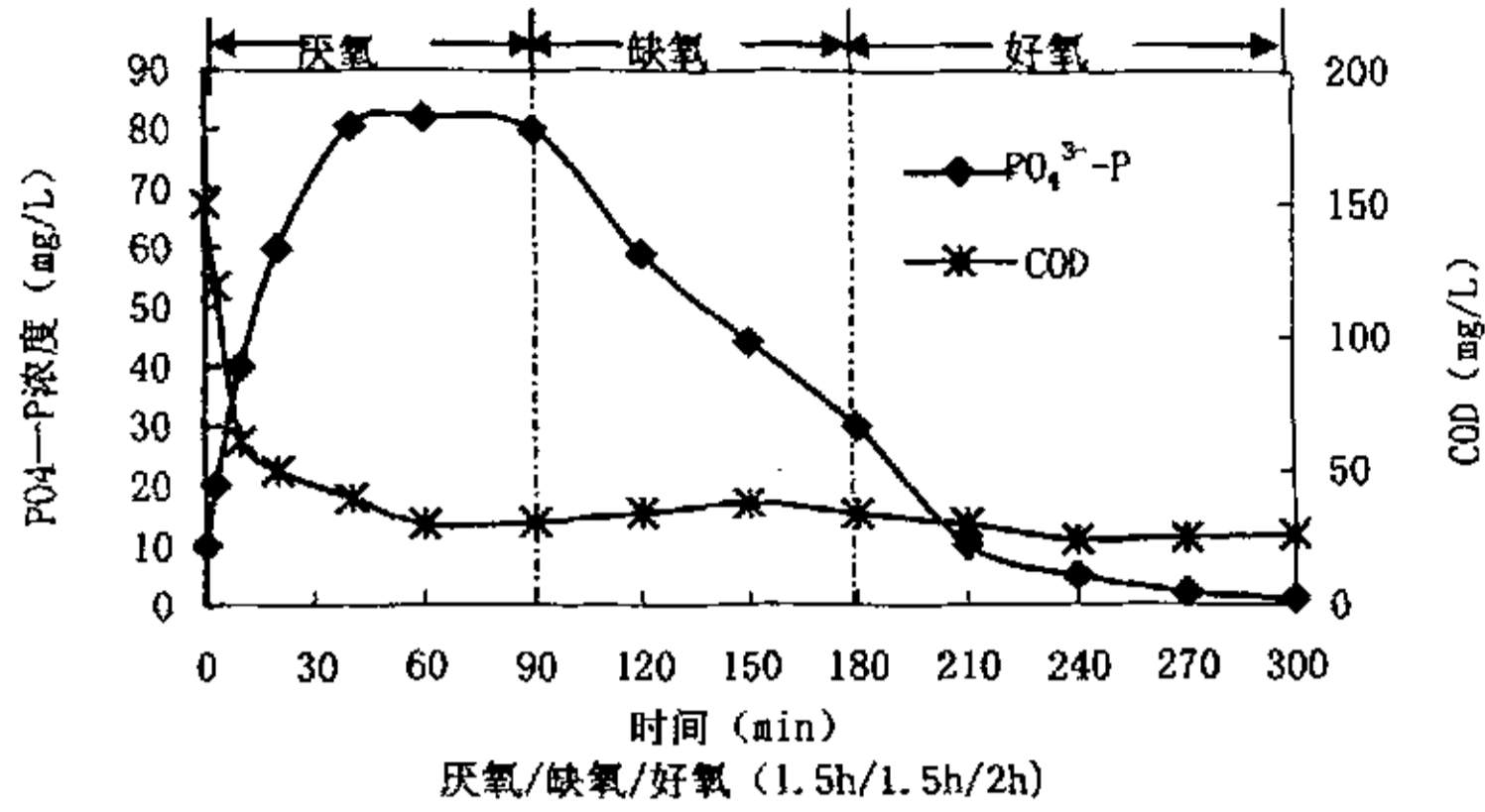


图 5-11 污泥厌氧/缺氧/好氧诱导第 23 天  
SBR 内  $PO_4^{3-}-P$  及 COD 浓度随时间的变化

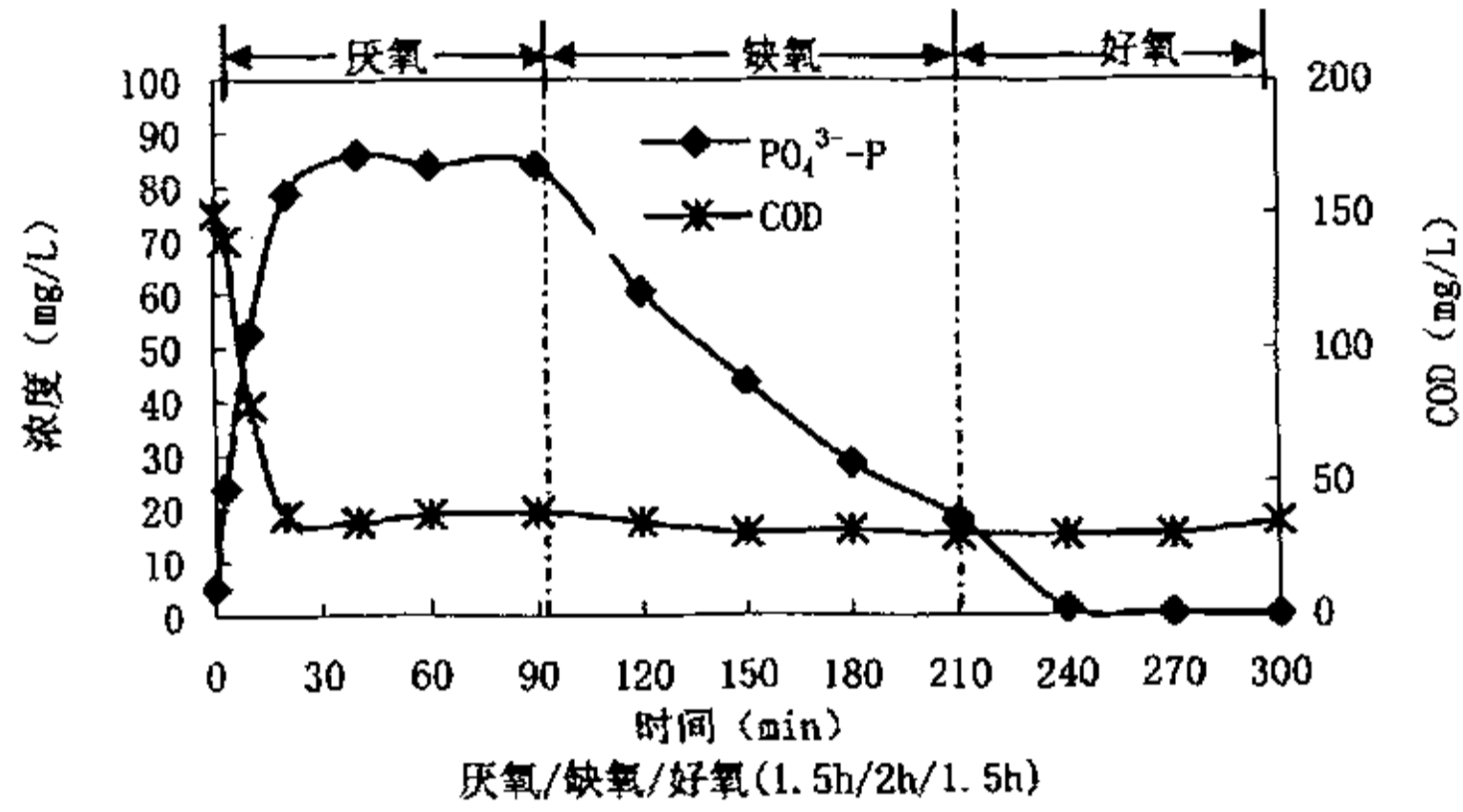


图 5-12 污泥厌氧/缺氧/好氧诱导第 36 天  
SBR 内  $PO_4^{3-}-P$  及 COD 浓度随时间的变化

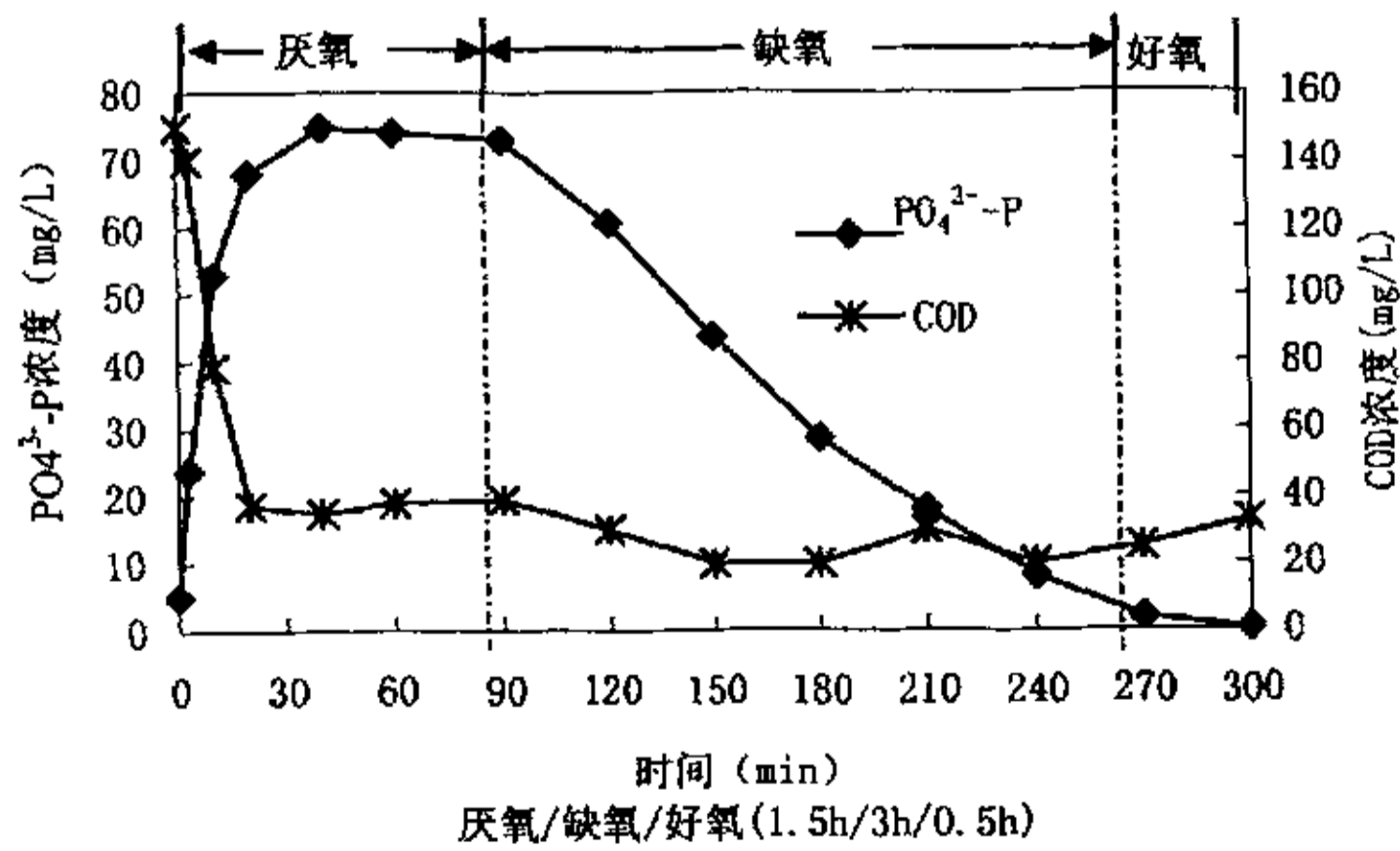


图 5-13 污泥厌氧/缺氧/好氧诱导第 44 天  
SBR 内  $PO_4^{3-}-P$  及 COD 浓度随时间的变化

表 5-3 驯化过程中缺氧段的最大吸磷速率及缺氧吸磷吸磷百分数

运行时间	缺氧最大吸磷速率 (mgP/gSS · h)	缺氧时间 (h)	缺氧时间缺氧吸磷 百分数 (%) *
第 1 天	0	1	0
第 5 天	4.548	1	23.5
第 23 天	10.44	1.5	62.5
第 36 天	10.14	2	79.23
第 44 天	10.02	3	97.26

\* 缺氧时间缺氧吸磷百分数=缺氧吸磷量/(缺氧吸磷量+好氧吸磷量)

图 5-11、5-12、5-13 分别是厌氧后加入  $\text{NaNO}_2$  驯化第 23 天、第 36 天及第 44 天一个 SBR 反应周期内  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  及 COD 浓度随时间的变化曲线, 表 5-3 是驯化过程中缺氧段的最大吸磷速率及吸磷百分数。分析数据可得出以下结论:

①在适宜的条件下, 聚磷菌经过驯化培养可以利用  $\text{NO}_2^-$  为电子受体吸收厌氧释放的及原污水中的磷, 而且吸磷能力逐渐增大, 从最初不能吸磷增加到第五天最大吸磷速率为  $4.548 \text{ mgP/gSS} \cdot \text{h}$ , 最后增加到第 23 天的最大吸磷速率  $10.44 \text{ mgP/gSS} \cdot \text{h}$ 。

②污泥的吸磷速率在驯化第 23 天时, 达到最大值, 而后最大吸磷速率反而减小。这说明污泥驯化已经达到了稳定状态, 污泥内利用  $\text{NO}_2^-$  为电子受体反硝化聚磷的细菌的份额达到最大。

③驯化达到稳态后, 缺氧段的吸磷量与缺氧时间成正相关关系。当 SBR 的运行时间为厌氧/缺氧/好氧 (1.5h/3h/0.5h) 时, 缺氧段结束时磷酸盐浓度为  $2 \text{ mg/L}$ , 缺氧段吸磷量占总吸磷量的 97.26%。

#### 5.4.3.3 缺氧段集中加入 $\text{NaNO}_2$ 诱导短程反硝化聚磷菌

当连续加入  $\text{NaNO}_2$  污泥诱导成熟后, 利用其污泥接着做集中加入  $\text{NaNO}_2$  的诱导试验。用蠕动泵在缺氧段开始 5min 加入  $300 \text{ mL NaNO}_2$  溶液, 造成缺氧开始时  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  较高。

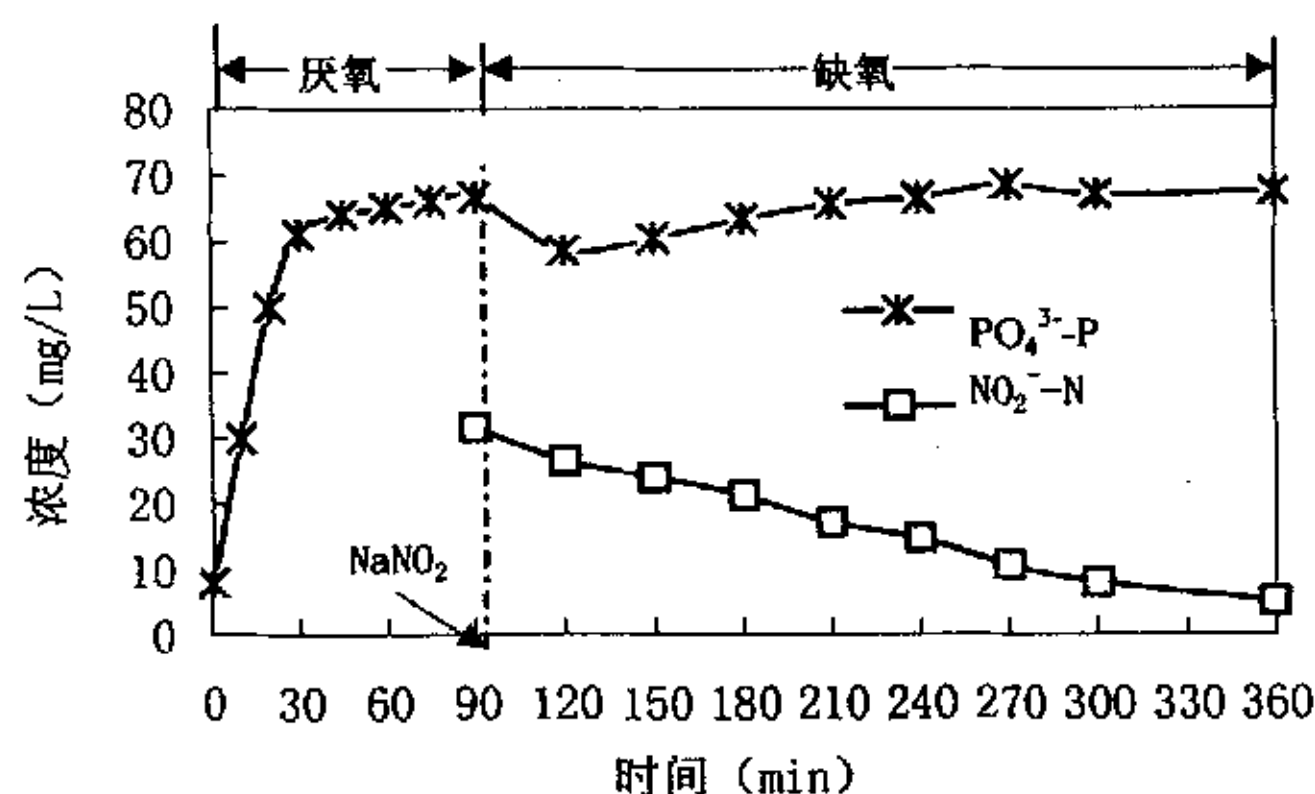
图 5-14 集中加入  $\text{NaNO}_2$  诱导的第一天

图 5-14 是集中加入  $\text{NaNO}_2$  第一天反应周期内的  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  及  $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$  的变化曲线。我们看到在厌氧段结束加入  $30\text{mg/LNO}_2^{-}\text{-N}$  后, 由于稀释作用  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  下降了  $5.66\text{mg/L}$ , 而后  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度呈上升趋势, 最终  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度为  $67.5\text{mg/L}$ , 与厌氧结束时浓度基本持平, 说明缺氧段没有吸磷现象; 但是  $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$  浓度逐渐下降。本试验现象可解释为由于加入的  $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$  浓度较高 ( $30\text{mgN/L}$ ),  $\text{HNO}_2$  ( $\text{HNO}_2$  浓度与  $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$  浓度的关系参见公式 (5-6)) 抑制了反硝化聚磷菌的活性, 但污泥里的反硝化菌 (非聚磷菌) 可正常活动, 把  $\text{NO}_2^{-}$  还原为  $\text{N}_2$ 。这说明经过连续加入  $\text{NaNO}_2$  驯化培养后的污泥虽然已具有以  $\text{NO}_2^{-}$  为电子受体吸磷的能力, 但是仍然受到高浓度  $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$  的抑制而不能发挥作用。其实真正起抑制作用的是  $\text{HNO}_2$ , 它与  $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$  的浓度及溶液的 pH 有关, 即  $\text{NO}_2^{-}\text{-N}$  浓度越高, pH 越低, 溶液中的  $\text{HNO}_2$  分子就越多, 污泥受到的抑制就越强烈。

但经过短时间的适应后, 污泥即可部分克服  $\text{HNO}_2$  的抑制。集中加入  $\text{NaNO}_2$  第五天时, SBR 内反应期各物质浓度的变化见图 5-15。由图 5-15 可知, 污泥完全具有缺氧段同时脱氮除磷的能力, 其缺氧最大吸磷速率为  $6.36\text{mgP/gSS}\cdot\text{h}$ , 最大脱氮速率为  $12.72\text{mgN/gSS}\cdot\text{h}$ 。缺氧段吸磷百分数  $78.99\%$ 。反应器继续运行一个月以后, 其聚磷效果仍没有明显改观。

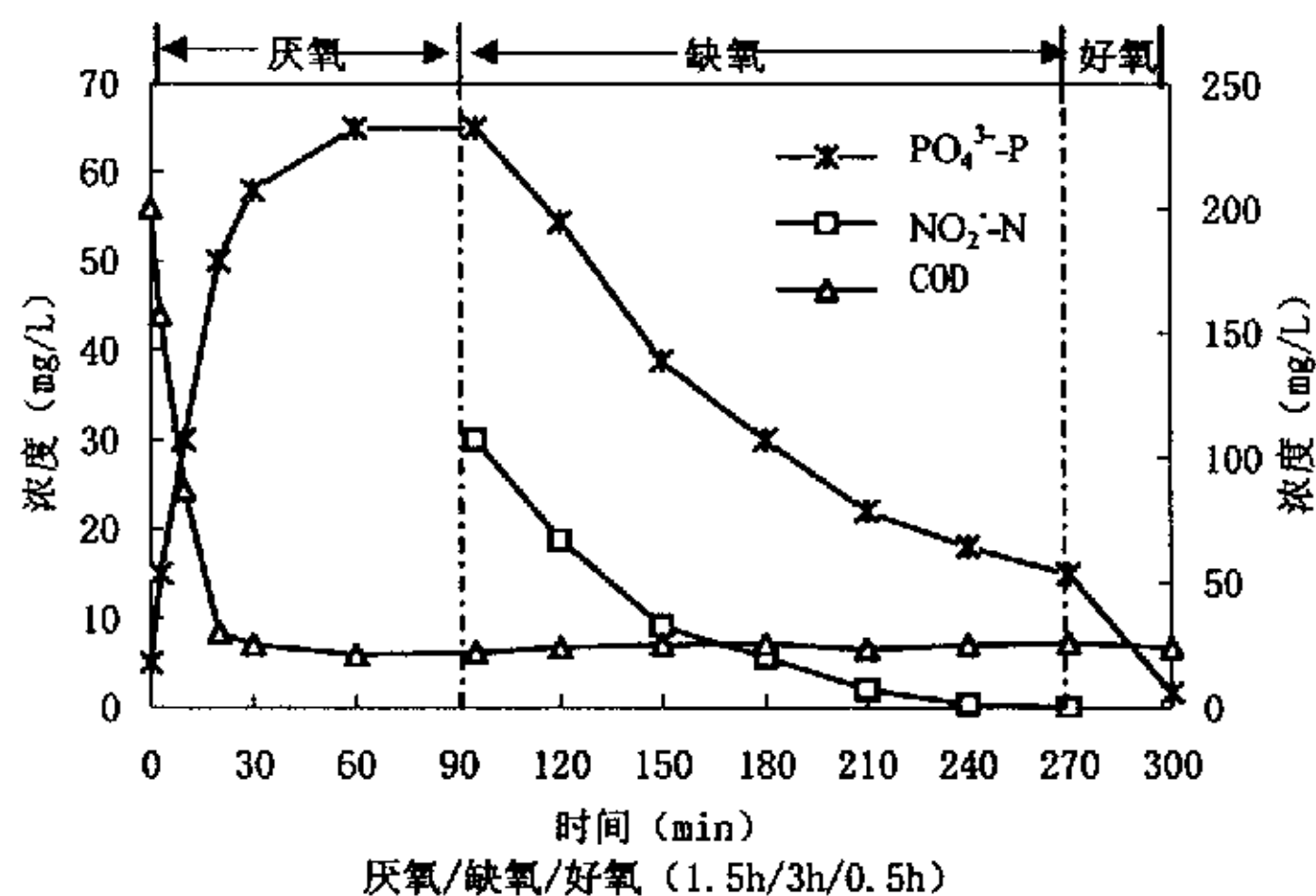


图 5-15 集中加入  $\text{NaNO}_2$  第 5 天 SBR 内各物质浓度的变化

比较图 5-12 与图 5-15 可发现,  $\text{NO}_2^{-}$  集中加入方式的缺氧吸磷速率及缺氧段吸磷百分数都小于连续加入的运行方式。这说明, 采用集中加入方式也能实现短程反硝化聚磷, 但由于  $\text{HNO}_2$  的抑制作用, 反硝化聚磷速率受到影响, 反硝化聚磷效果不理想。为了得到较好的缺氧聚磷效果, 建议采用连续加入亚硝酸盐的运行方式。

#### 5.4.4 硝酸盐和亚硝酸盐做电子受体聚磷的比较

试验证明硝酸盐和亚硝酸盐都可以作为电子受体在没有分子氧的条件下吸收水中的

磷酸盐。从污泥驯化角度讲硝酸盐作电子受体要快于亚硝酸盐，原因有两点：一个是接种污泥在原污水处理系统中有较多机会接触硝酸盐，另一个是亚硝酸盐对污泥有抑制作用。我们对两种电子受体的聚磷速率及反硝化速率进行了比较。结果见表 5-4。

表 5-4 硝酸盐与亚硝酸作电子受体的聚磷及脱氮速率比较

电子受体种类	缺氧最大吸磷速率 (mgP/gSS · h)	缺氧最大脱氮速率 (mgN/gSS · h)	缺氧聚磷量与电子受体的消耗量的比值 (mgP/mgN)
硝酸盐	9.36	10.29	1.7986
亚硝酸盐	10.44	12.528	1.1813

由表 5-4 可知，①亚硝酸盐作电子受体的缺氧吸磷速率及反硝化速率均大于硝酸盐作电子受体的情况；表明以亚硝酸为电子受体的反硝化聚磷节约反应容积；②消耗单位 N 的吸磷量硝酸盐大于亚硝酸盐，可以从两方面理解，当废水中氮浓度有限的条件下，宜采用硝酸盐进行反硝化聚磷，提高反硝化效果；但当废水中氮浓度充足时，成为主要的去除目标时，宜采用亚硝酸盐进行反硝化聚磷，可以去除更多的含氮化合物。

以上的分析结果恰恰说明短程硝化—反硝化聚磷工艺应用的理论基础，即控制硝化阶段进行到亚硝酸为止，然后利用亚硝酸盐为电子受体仅进行反硝化聚磷。短程反硝化聚磷工艺不仅具有短程硝化和反硝化聚磷的双重优点，而且在相同条件下可以去除更多的含氮化合物。

#### 5.4.5 反硝化聚磷颗粒污泥的特性研究

常规的好氧污水处理系统大多存在缺点，如容易产生大量的剩余污泥、对冲击负荷敏感、反应器体积庞大及容积负荷低等。普通活性污泥法的容积负荷一般为  $0.6 \sim 0.9 \text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。而厌氧系统容积负荷则相当高，特别是 UASB(upflow anaerobic sludge blanket) 反应器可达  $40 \text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ，其主要原因是 UASB 中活性污泥以颗粒状存在，因此在反应器中积累大量的活性污泥，而且活性污泥沉淀性能良好，不需要额外的沉淀池<sup>[19]</sup>。有人采用类似的手段，在好氧处理工艺中培养出了颗粒污泥，但是培养条件苛刻，操作和运行复杂，必须用纯氧曝气，运行费用相当高<sup>[20]</sup>。在工程应用中污泥的培养和驯化以及运行过程控制都将受到限制。

颗粒污泥的形成与反应器的操作条件密切相关，其中 COD 负荷、水流剪力和沉淀时间的影响尤为显著。COD 负荷的变化会影响到活性污泥的积累，在高负荷情况下会产生大量污泥，在其它条件（最小沉降速率、表面气体流速和 HRT）合适的情况下，污泥会产生积累，导致反应器内的污泥浓度增加。有研究结果表明，COD 在一定范围内与污泥颗粒化无关，但它影响颗粒污泥的最终形状。较高的 COD 负荷容易引起丝状菌大量生长，从而

阻碍污泥沉淀并导致反应器操作状态不稳定。水流剪切力是污泥颗粒化的另一个重要原因。在较高的水流剪力的作用下，颗粒污泥表面的丝状菌脱落，导致形成光滑的颗粒污泥，脱落的微生物因沉淀较慢而被洗出。沉淀时间在筛选颗粒污泥方面起到了主要作用，沉淀时间应该控制在合适的范围，达到即淘汰沉淀较慢的絮状污泥的目的又保证颗粒污泥沉淀到出水管以下的位置<sup>[21]</sup>。

本试验在 SBR 内成功诱导了反硝化聚磷菌的基础上研究具有反硝化聚磷能力的颗粒污泥的培养过程、理化特性以及 COD 去除及脱氮除磷能力。

#### 5.4.5.1 反硝化聚磷颗粒污泥的培养过程

反硝化聚磷颗粒污泥的培养经历了三个过程：COD 负荷增长过程、调节反应器内的搅拌强度过程、缩短反应器的 HRT 及沉淀时间过程。共历时 5 个月，污泥颗粒化过程中污泥性状的变化如图 5-16。

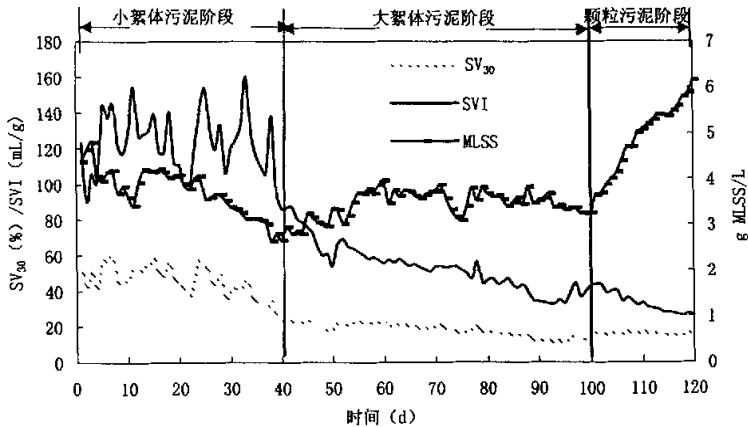


图 5-16 污泥颗粒化进程中污泥性状的变化

从污泥性状的变化可以把整个试验过程分为三个阶段：污泥小絮体污泥阶段、污泥大絮体阶段、颗粒污泥阶段。三个阶段反应器的运行条件如表 5-5 所示。

表 5-5 反应器的运行条件

SBR 运行阶段	进水 COD 浓度 (mg/L)	COD 负荷 (kgCOD/ $m^3 \cdot d$ )	SBR 水力停留时间 (h)	SBR 污泥停留时间 (d)	进水 P 浓度 (mg/L)	SBR 沉淀时间 (min)
小絮体污泥阶段	300	0.6	12	15	15	40
大絮体污泥阶段	400	0.8	12	15	15	40
颗粒污泥阶段	500	1.5	8	15	20	5

第一个阶段污泥处于非稳定阶段，污泥增长速率小于排泥速率，所以污泥浓度略有下降，污泥的沉淀性能很不稳定（SVI 在 90~160mL/g 之间起伏不定），污泥絮体很小（20~50  $\mu\text{m}$ ）。第二阶段提高了反应器的 COD 容积负荷，污泥浓度在略有上升后处于稳定状态，而 SVI 值不断下降（由 86.3 mL/g 降至 40mL/g），污泥颗粒很大，成团（污泥粒径在 50~300  $\mu\text{m}$ ）。但形状很不规则，污泥絮体表面也很粗糙，污泥絮体也不密实。通过调节反应器搅拌机的搅拌速度，改变反应器内的水流剪力。最终第三阶段进一步提高反应器的容积负荷。当搅拌速度由 280r/min 增加到 500r/min 时，污泥絮体变小，说明剪力太大，不利于污泥颗粒化，经过试验发现，400r/min 的搅拌速度造成的水流剪力与  $6\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{d}$  负荷的条件下，能形成密实的大颗粒污泥，然后缩短反应器的 HRT，污泥形状变规则了，表面也光滑了；最后通过缩短反应器的沉淀时间，淘汰沉淀速度慢的丝状菌或絮状污泥。在此过程中污泥浓度显著增加（由 3.26gMLSS/L 增加到 6.15gMLSS/L）而污泥的 SVI 继续减少，最终达到 27.16mL/g。而污泥形态也表现出典型的颗粒污泥状态，具有清晰界面的椭圆形，表面光滑，浅黄色颗粒污泥（见图 5-17 颗粒污泥外观及内部的电镜扫描照片）。图 5-17 的两张图分别是颗粒污泥表面和内部的细菌电镜扫描照片。由图可知颗粒污泥结构致密，是由大量的细菌组成的，由于是人工配水，其中的无机杂质较少。内部的细菌排列的致密程度要大于表面，表面和内部都以短杆菌居多。

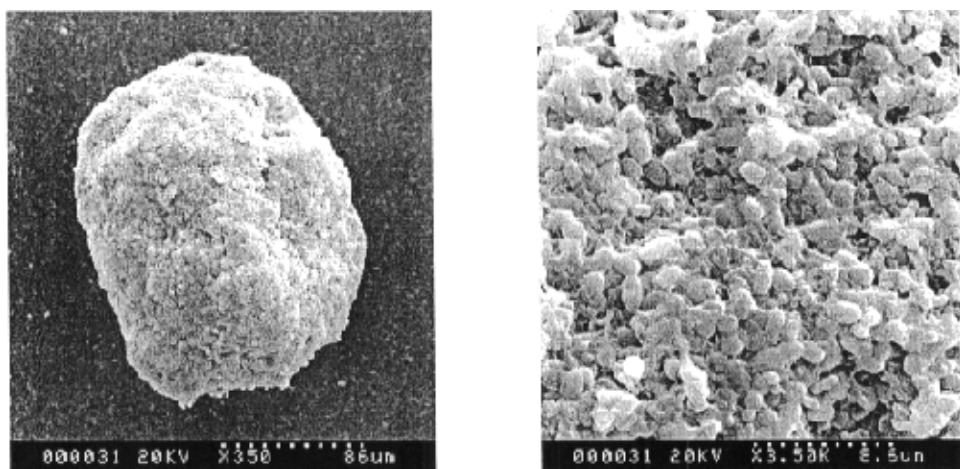


图 5-17 颗粒污泥表面及内部细菌的电镜扫描照片（左图表面，右图内部）

#### 5.4.5.2 反硝化聚磷颗粒污泥的理化特性

##### (1) 颗粒粒度分布

取颗粒污泥培养成熟时反应器内的颗粒污泥样品，适度淘态絮体污泥后进行颗粒粒度

的分布试验,结果如图 5-18 所示。图 5-18 表明,污泥的粒径多在 150~250  $\mu\text{m}$  范围内,在 150~250  $\mu\text{m}$  的颗粒污泥占到污泥颗粒总数的 37%。报道的好氧颗粒污泥的粒径在 1~2mm,国内学者竺建荣采用厌氧/好氧交替运行的 SBR 变形工艺培养出具有除磷能力的颗粒污泥粒径大多也在 0.5~1.5mm 之间。即本试验获得的颗粒污泥粒径较小。分析反应器的操作条件和运行特性,认为反应器内形成的颗粒污泥的直径较小的可能原因为:①反应器是除磷反应器需要,控制较短的泥龄,颗粒没有足够的时间长大②聚磷颗粒污泥的大小与进水的 COD/P 的比值有关。有研究结果表明,COD/P 的比值越小,形成的颗粒污泥的粒径就越小。而本试验当中 COD/P 的比值确实小于竺建荣报道的。③还与反应器的其它操作条件有关。但粒径小的颗粒污泥不仅传质条件好,比表面积也大,有助于提高反应器的处理能力。

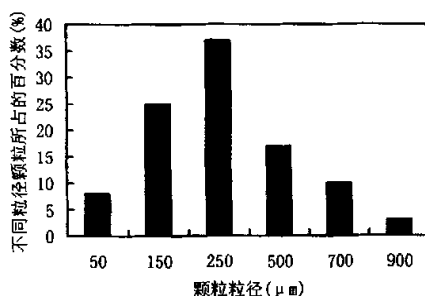


图 5-18 反硝化聚磷颗粒污泥的粒径分布

## (2) 污泥的比重和污泥含水率

污泥比重是等体积的污泥与蒸馏水质量的比值,取 SBR 内的颗粒污泥离心后,倒掉上清液与同体积的蒸馏水比较,测得其比重在 1.0064~1.0165 之间,而普通活性污泥的比重只有 1.002~1.006;污泥含水率为 96.78%~98.14%之间,普通活性污泥的含水率在 99%以上。这说明对于相同干重的污泥,采用颗粒污泥比普通活性污泥的污泥量减少一半。

### 5.4.5.3 反硝化聚磷颗粒污泥的 COD 降解和同步脱氮除磷效果

COD 负荷增加到  $1.5\text{kg}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ,颗粒污泥培养成熟后,在 COD 进水为 492~521mg/L 的条件下,出水 COD 为 13~30mg/L, COD 去除率在 90%以上;此时进水  $\text{PO}_4^{3-}\text{P}$  浓度为 15~20mg/L,出水  $\text{PO}_4^{3-}\text{P}$  在 2mg/l,去除率也在 90%左右;缺氧段投加硝酸盐浓度为 50~70mg/L,出水浓度在 1mg/L 以下。这说明此时 SBR 的 COD 降解及脱氮除磷能力强,污染物的处理负荷高。有机物去除负荷  $1.496\text{kgCOD}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}\text{P}$  和  $\text{NO}_2^- \text{-N}$  的去除负荷分别为  $0.06\text{kgP}/\text{m}^3\cdot\text{d}$   $0.21\text{kgN}/\text{m}^3\cdot\text{d}$ 。分别是普通活性污泥反硝化聚磷的 COD 去除负荷的 1.7 倍,  $\text{PO}_4^{3-}\text{P}$  去除负荷的 2 倍,  $\text{NO}_3^- \text{-N}$  负荷去除的 3.5 倍。



## 5.5 本章小结

(1) 反硝化聚磷速率随着硝酸盐浓度的增加而增加, 当硝酸盐的浓度分别为 5mg/L、10mg/L、20mg/L 时, 缺氧聚磷的速率依次为 8.65mgP/gSS·h、9.01mgP/gSS·h 和 9.36mgP/gSS·h。而当硝酸盐浓度为 30mg/L、40mg/L 时, 反硝化聚磷速率与 20mg/L 的反硝化聚磷速率差别不大, 而反硝化聚磷效果会因为硝酸盐残留而受到影响; 在相同的硝酸盐浓度下, 反硝化聚磷效果随着缺氧时间的延长而增加。试验结果表明缺氧条件下硝酸盐的消耗与磷酸盐的吸收存在良好的线性关系, 本试验得到的比值为 1.6898。

(2) 为保证反应器除磷效果的稳定及污泥的沉淀, 在缺氧段后宜保持 10~30min 的好氧段。

(3) 在适宜的条件下, 聚磷菌经过连续投加亚硝酸盐的驯化培养可以利用  $\text{NO}_2^-$  为电子受体吸收磷酸盐。厌氧释放的及原污水中的磷, 而且吸磷能力逐渐增大, 从最初不能吸磷增加到第五天最大吸磷速率为 4.548 mgP/gSS·h, 最后增加到第 23 天的最大吸磷速率为 10.44 mgP/gSS·h。

(4) 通过控制 SBR 的操作条件, 形成了反硝化聚磷颗粒污泥。颗粒污泥粒径在 50~900  $\mu\text{m}$  之间, 污泥比重为 1.0064~1.0165, 含水率在 96.78%~98.14%。污泥沉淀性能良好, SVI 为 25~40mL/g 之间。试验当中 COD 处理负荷高达  $1.5\text{kgCOD/m}^3\cdot\text{d}$ , N、P 的去除率也在 90% 以上。

## 参考文献

1. Velkke G. J. F. M., Comeau Y. and Oldham W. K. (1988) Biological phosphate removal from wastewater with oxygen or nitrate in sequencing batch reactor[J]. *Enviorn. Technol. Lett.* 9, 791-796.
2. Pokethitiyook P., McClintock S. A. and Randall C. W. (1992) The role of nitrate in biological phosphorus removal[J]. *Viginia Polytech. Inst. And State Univ., Balacksburg, Va.*
3. Hascoet M. C. and Floreentz M. (1985) Influence of nitrates on biological phosphorus removal from wastewater[J]. *Wat. S.A.* 11,1-8.
4. Iwema A. and Meunier A.(1985) Influence of nitrate on acetic acid induced biological phosphorus removal[J]. *Wat. Sci. Technol.* 17(11),289-294.
5. Malnou D., Meganck M., Faup G. M. and du Rostu M.(1984)Biological phosphorus removal :study of the main parameters[J]. *Wat. Sci. Technol.* 16(10/11),173-185.
6. Kuba T, van Loosdrecht MCM, Brandse FA , Heijnen JJ. Occurrence of denitrifying phosphorus removing bacteria in modified UCT-type wastewater treatment plants [J]. *Water Res.*, 1997, 31(4): 777-786.

7. Kuba T, Van Loosdrecht m. C. M. Phosphorus removal from wastewater by anaerobic-anoxic sequencing batch reactor [J]. *Wat. Sci. Tech.* 1993,27(5-6):241-252.
8. Johwan ahn, Tomotaka Daidou, Satoshi Tsuneda and Akira Hirata Metabolic behavior of denitrifying phosphorus accumulating organism under nitrate and nitrite electron acceptor conditions [J]. *Journal of Biscience and Bioengineering* Vol 92(5):442-446.
9. Jens Peter, Keren-Jesprsen, Mogens Henze, et al. Biological phosphorus release and uptake under alternation anaerobic and anoxic conditions in a fixed-film reactor [J]. *wat. Res.* 1993,27(4):617-624.
10. Jens Meinhold, Eva Arnold and Steven Isaacs (1999) Effect of nitrite on anoxic phosphorus removal activated sludge. *Wat. Res.* 33(8): 1871-1883.
11. Dae Seuglee, Che Ok Jeon and Moon Park Biological nitrogen removal with enhanced phosphorus uptake in a sequencing batch sludge system(2001) *Wat. Res.* 35:3968-3976.
12. Seung-Yeon Weon, Chan-Won Lee, Sang-Il Lee, Ben Koopman Nitrite inhibition of aerobic growth of *Acinetobacter* sp(2002). *Wat. Res.* 36:4471-44:6.
13. 田淑媛, 杨睿, 王景锋, 李铮. 生物除磷及其机理研究[J]. *中国给水排水*, 2001, Vol17 (1) :71-73.
14. 张锡辉, 刘勇弟 译. 废水生物处理[M]. (第二版, 改编和扩充) 化学工业出版社, 北京, 2002.
15. Jens Peter, kern-Jespersen, Mogens Henze. Biological phosphorus uptake under anoxic and aerobic conditions [J]. *Wat.res*, 1994, 28(5): 1243-1255.
16. 邹华, 阮文权, 陈坚 硝酸盐作为生物除磷电子受体的研究[J]. *环境科学研究*, 2002, 15 (3): 38-41.
17. 李勇智, 王淑莹, 吴凡松, 代蕃国, 彭永臻 强化生物除磷体系中的反硝化聚磷菌的选择与富集[J]. *环境科学学报*, 2004, 24 (1): 45-49.
18. 郑兴灿等, 污水除磷脱氮技术, 中国建筑工业出版社, 1998.11.
19. J.J. eun, M-C, M. Van Loosdrecht J.J. Heijnen. Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor[J]. *Wat. Res.*, 2002, Vol. 36:02-712.
20. Mishima K, Makamura M. Self-immobilization of aerobic activated sludge a pilot study of the aerobic upflow sludge blanket process in municipal sewage treatment[J]. *Wat Sci Tech*, 1992, 23:981-990.
21. J.J. Beub, A. Hendriks, M.C.M. Van Loosdrecht, E. MORGENROTH , P. A. WILDERER and J.J. HEIJNEN Aerobic granulation in a sequencing batch reactor[J]. *Water Research*, 2002, Vol.33 (10): 2283-2290.
22. 竺建荣, 刘纯新. 好氧颗粒污泥的培养及理化特性研究[J]. *环境科学*, 1999, 20(2):39-41.

## 6 短程反硝化聚磷的反硝化特征研究

### 6.1 前言

生物反硝化除氮同化学、物理除氮相比,它的运行费用低、除氮效果高,并且可以杜绝难以处置的化学污泥,因此在国内外得到迅速推广。传统生物反硝化是指以硝酸盐为电子受体,以有机物为电子供体(硫化物和氢等无机物也可做电子供体,但从废水处理及经济等方面考虑尚存在问题),使硝酸盐中的氮逐渐从正五价降到零价,形成的氮气从废水中释放出来<sup>[1-3]</sup>。随着短程硝化反硝化工艺及反硝化聚磷工艺的研究与应用,反硝化理论也得到了补充和完善。理论上 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{NO}_2^-$ 都可以做电子受体进行反硝化,但在传统生物脱氮工艺中, $\text{NO}_2^-$ 的浓度很低,很少出现高浓度 $\text{NO}_2^-$ 反硝化的现象,所以本研究设计试验研究了短程反硝化(即亚硝酸型反硝化)的特点并对从 $\text{NO}_2^-$ 开始的反硝化和从 $\text{NO}_3^-$ 开始的反硝化(即硝酸型反硝化)进行了比较。

人们普遍认为内源性反硝化脱氮速率低且效果不好,为达到快速反硝化脱氮,需外加快速生物降解的碳源有机物(常常采用甲醇)进行外碳源性反硝化脱氮,这势必增加污水处理成本<sup>[4-5]</sup>。但反硝化聚磷理论打破了这一观点。第四章研究结果表明,缺氧段没有外碳源消耗的情况下,也发生了硝态氮浓度降低的现象。这表明并非所有内碳源的反硝化速率都很低,它与细菌的营养状态有关(细菌内有没有储存的碳源)。因此本章还研究了碳源种类(外碳源、内碳源)对反硝化的影响。

### 6.2 研究目标与研究内容

#### 6.2.1 研究目标

探讨亚硝酸型反硝化与反硝化聚磷的反硝化特征。

#### 6.2.2 研究内容

- (1) 研究温度和 pH 值对亚硝酸型反硝化的影响
- (2) 比较亚硝酸型反硝化和硝酸型反硝化的速率的影响因素
- (3) 对反硝化聚磷的反硝化与外碳源反硝化及传统意义上的内源反硝化进行比较

### 6.3 试验方法

本研究是在第三章、第五章研究的过程中取 SBR 的脱氮污泥或反硝化聚磷污泥进行的

批示试验。污泥都是在 SBR 周期结束时取出, 经过无氧蒸馏水洗涤两次后, 才开始试验。试验开始时, 一次性加入所需的碳源(乙酸钠)、 $\text{NaNO}_2$  (或  $\text{NaNO}_3$ ) 和磷素营养( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), 维持恒定的温度、pH, 然后采样测定  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N, 取线性关系部分, 计算反硝化速率。在实验过程中, 为了避免前次批式试验对后次试验的影响, 前次试验都进行非常充分, 至不能检测出  $\text{NO}_2^-$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N 后, 才进行下次实验。

## 6.4 试验结果与分析

### 6.4.1 温度和 pH 对短程反硝化的影响

短程反硝化以  $\text{NO}_2^-$  为初始基质, 反应器中各物质的浓度和微生物的种类与传统反硝化相比都发生了变化, 亚硝酸型反硝化与硝酸型反硝化的环境条件必然不同, 其中温度和 pH 对反硝化的影响尤为显著<sup>[3, 4]</sup>。

#### 6.4.1.1 温度对短程反硝化的影响

温度对反硝化过程的影响似乎比常规的好氧处理要大, 特别是未经驯化的场合(短时间内温度急骤变化)。反硝化速率与温度之间的关系呈钟罩形曲线。温度低至零度, 反硝化菌的活动即终止; 超过  $50^\circ\text{C}$  时, 酶活性变性, 反硝化速率急剧下降; 最佳的温度为  $40^\circ\text{C}$ <sup>[6]</sup>。

本试验分别研究了不同温度对短程反硝化速率的影响, 试验中 SBR 内污泥在 pH 值为 7.5, 进水 COD/ $\text{NO}_2^-$ -N 为 4, 但温度依次调为  $10^\circ\text{C}$ 、 $17^\circ\text{C}$ 、 $20^\circ\text{C}$ 、 $24^\circ\text{C}$  和  $30^\circ\text{C}$ , 温度对亚硝酸型反硝化的影响如表 6-1 所示。

表 6-1 温度对亚硝酸型反硝化速率的影响 pH=7.5 进水 COD/ $\text{NO}_2^-$ -N=4

温度 ( $^\circ\text{C}$ )	10	17	20	24	30
亚硝酸型反硝化速率 ( $\text{kgNO}_2^-$ -N/ $\text{kgMLSS} \cdot \text{d}$ )	0.133	0.192	0.375	0.524	0.950

温度反应动力学可用 Arrhenius 方程或其修订式来表达<sup>[7]</sup>:

$$\text{RD}_t = \text{RD}_{20} \cdot 10^{K_t(t-20)} \quad (6-1)$$

式中  $\text{RD}_t$ —— $t^\circ\text{C}$  时的反硝化速率

$\text{RD}_{20}$ —— $20^\circ\text{C}$  时的反硝化速率

$K_t$ ——温度常数

温度反应还可以用其它的方式表达:

$$Q_{10} = \frac{\text{RD}_{t+10}}{\text{RD}_t} \quad (6-2)$$

本温度试验数据按式(6-1)和式(6-2)计算的  $K_t$  值为 0.04,  $Q_{10}$  为 3.0 (10~30℃)。可见温度是影响短程反硝化速率的重要因素之一,随着温度升高,反硝化速率上升。 $Q_{10}$  指温度变化 10℃时,反应速率以  $Q_{10}$  常数增减。与其他学者的报道比较<sup>[8]</sup>,本试验  $K_t$  值在这一范围以内 ( $K_t$  值从 0.02 至 0.08),但处于较低范围。

#### 6.4.1.2 pH 对短程反硝化的影响

在进水 COD/ $\text{NO}_2^-$ -N 为 1.5,温度为 25℃的条件下,研究不同 pH 值(7~9.2)对亚硝酸型反硝化速率的影响,结果见图 6-1。

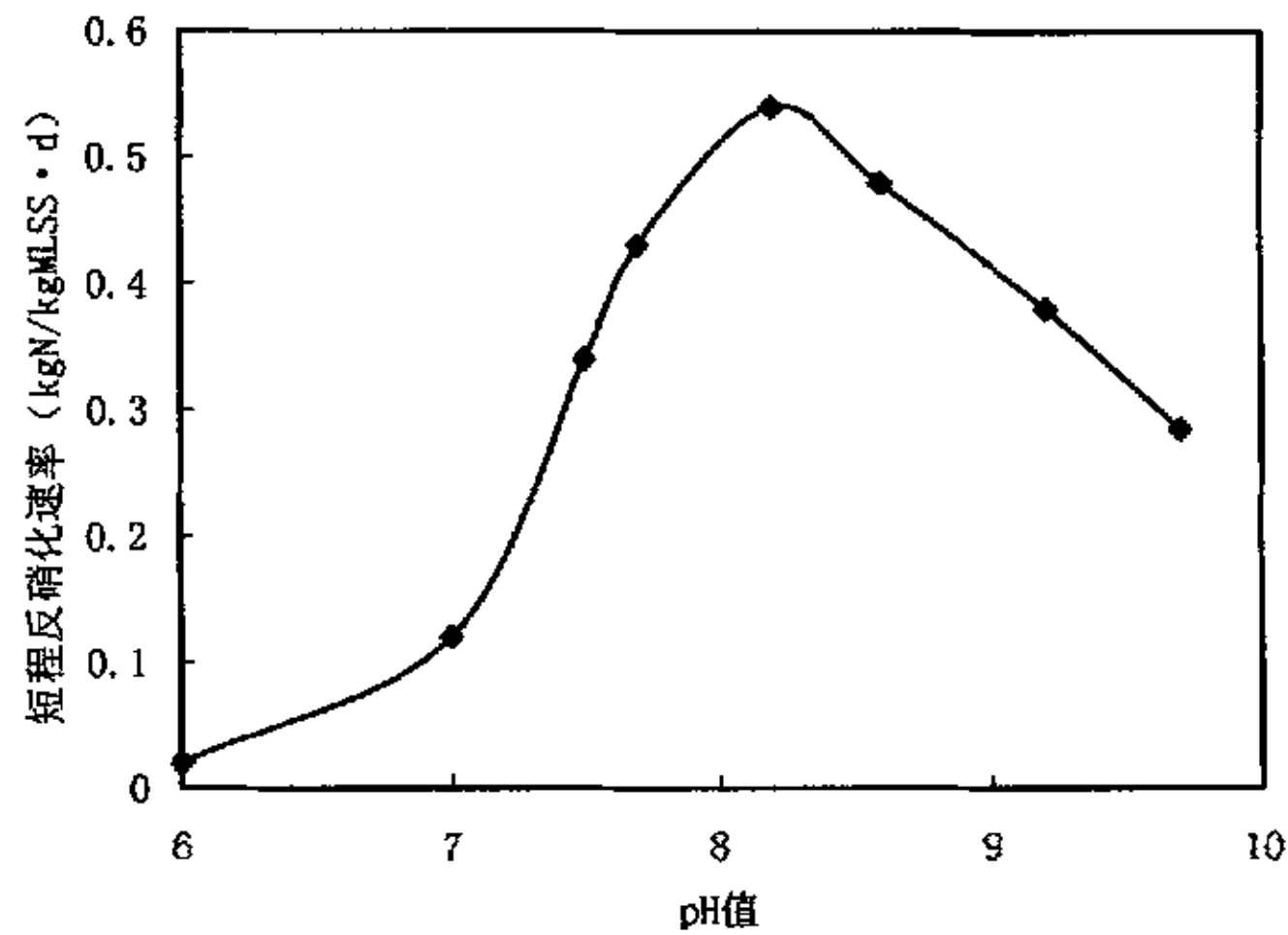


图 6-1 pH 对亚硝酸型反硝化速率的影响

由图 6-1 可见, pH 会显著地影响亚硝酸型反硝化速率,亚硝酸型反硝化适宜的 pH 在 7.5~9.2,最佳 pH 在 8.3 左右,当 pH 偏离适宜值时,会抑制反硝化菌的活性<sup>[9]</sup>,反硝化速率下降。有文献<sup>[6]</sup>研究结果表明硝酸型反硝化的最佳 pH 在 7.5 附近,即亚硝酸型硝化与硝酸型反硝化对 pH 的要求有明显差异。

#### 6.4.2 电子受体种类 ( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ ) 对反硝化的影响

##### 6.4.2.1 电子受体种类 ( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ ) 对反硝化速率的影响

分别以  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NO}_2^-$  为基质 ( $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 的浓度分别为 50、100、200、300mg/L) 进行亚硝酸型与硝酸型反硝化的对比试验,比较了两者的速率大小。试验条件为:温度 25℃、控制 pH 在 7 附近。试验结果见图 6-2 (a、b、c、d)。由图 6-2 可知,当基质浓度分别为 50、100、200mg/L 时,亚硝酸型反硝化明显快于硝酸型反硝化;当基质浓度为 300mg/L 时亚硝酸型反硝化速率反而小于硝酸型反硝化速率,此时要达到 80% 的去除率,在  $\text{NO}_3^-$

基质的反应时间需要 285min 而在  $\text{NO}_2^-$  基质的反应时间需要 380min。同时可计算出当  $\text{NO}_3^-$ -N 和  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度为 200mg/L 时的反硝化速率  $r[\text{NO}_2^-] = 0.79\text{kgN/kgMLSS}\cdot\text{d}$ 、 $r[\text{NO}_3^-] = 0.53\text{kgN/kgMLSS}\cdot\text{d}$ ，当两种基质浓度为 300mg/L 时反硝化速率为  $r[\text{NO}_2^-] = 0.35\text{kgN/kgMLSS}\cdot\text{d}$ 、 $r[\text{NO}_3^-] = 0.40\text{kgN/kgMLSS}\cdot\text{d}$ 。

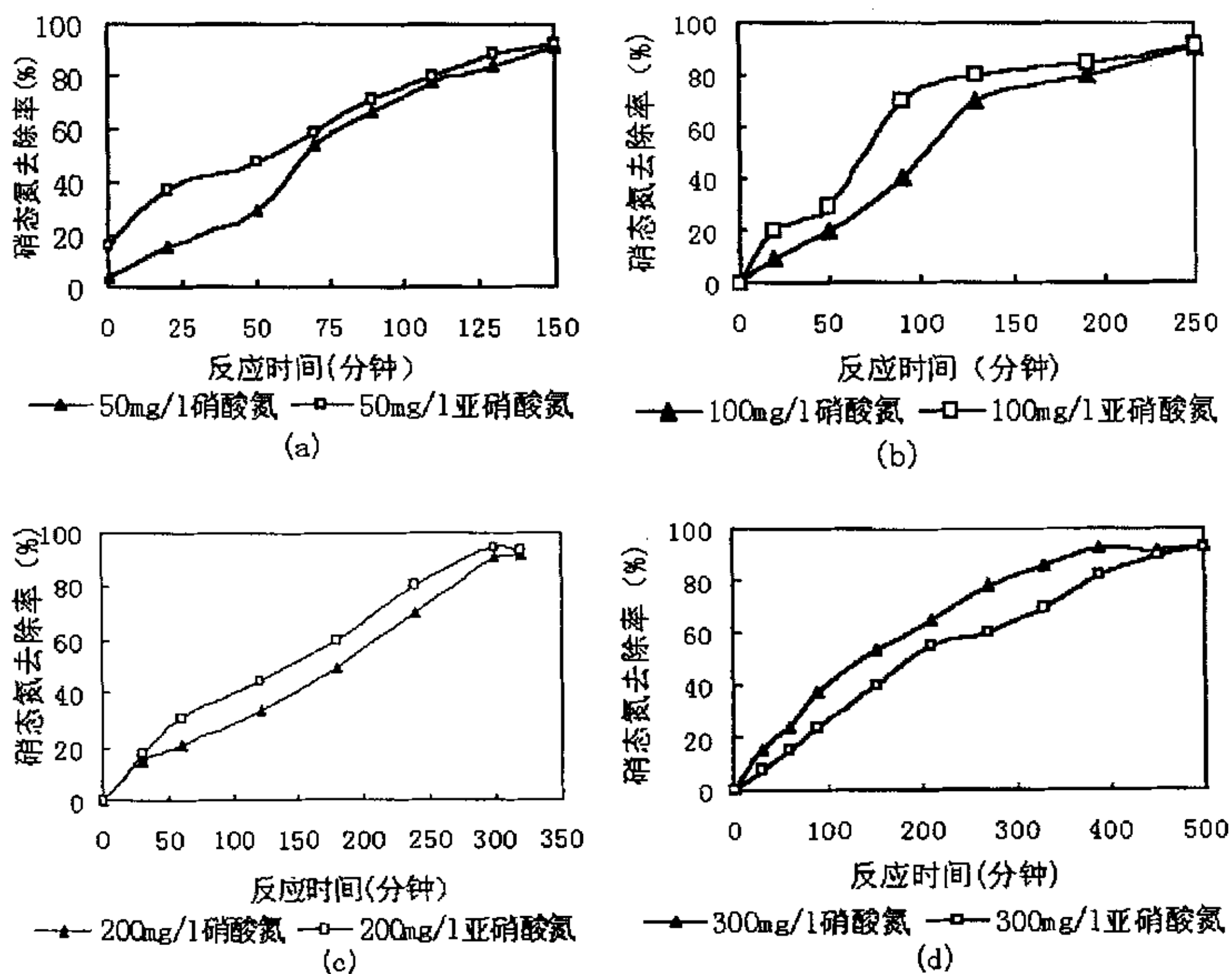


图 6-2 亚硝酸盐和硝酸盐浓度分别为 50、100、200、300mg/L 时的反硝化比较试验

试验结果表明在相同试验条件下亚硝酸型反硝化与硝酸型反硝化的速率与硝态氮的浓度有关，在硝态氮浓度为 50~200mgN/L 时，亚硝酸型硝化速率大于硝酸型反硝化速率；当硝态氮浓度为 300mg/L 时，结果反之。所以在高浓度硝态氮情况下，短程硝化并不比传统反硝化节约反应器容积。当设计亚硝酸型反硝化反应器时应考虑到处理水质中  $\text{NO}_2^-$  的浓度。

#### 6.4.2.2 理论分析

(1) 生物反硝化由以下步骤组成：



(2) 短程硝化-反硝化的硝化以  $\text{NO}_2^-$  为最终产物, 则反硝化从  $\text{NO}_2^-$  直接到  $\text{N}_2$ , 从反应历程上讲从  $\text{NO}_2^-$  开始的反硝化的速率应大于从  $\text{NO}_3^-$  开始的反硝化的速率。

### (3) $\text{HNO}_2$ 对反硝化的抑制

水溶液中:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \quad (6-5)$$

已知 25℃ 时,  $K_a = 6.76 \times 10^{-4}$ ,  $K_a$  是  $\text{HNO}_2$  的电离常数, 有研究表明,

$[\text{HNO}_2] = 0.13 \text{mg/l}$  时将抑制反硝化。把此值和 25℃ 时  $K_a$  的值代入 6-5 式并整理得:

$$[\text{NO}_2^-] = \frac{K_a[\text{HNO}_2]}{10^{-\text{pH}}} = \frac{6.76 \times 10^{-4} \times 0.13}{10^{-\text{pH}}} \quad (6-6)$$

计算得不同 pH 下, 反硝化受抑制时,  $\text{NO}_2^-$ -N 的最小浓度:

当 pH=6 时,  $[\text{NO}_2^-] = 87.8 \text{mg/l}$  即  $[\text{NO}_2^- \text{-N}] = 26.7 \text{mg/l}$

当 pH=7 时,  $[\text{NO}_2^-] = 878 \text{mg/l}$  即  $[\text{NO}_2^- \text{-N}] = 267 \text{mg/l}$

当 pH=8 时,  $[\text{NO}_2^-] = 8780 \text{mg/l}$  即  $[\text{NO}_2^- \text{-N}] = 2670 \text{mg/l}$

即说明当 pH 依次为 6、7、8 溶液中  $\text{NO}_2^-$ -N 的浓度分别大于 26.7、267、2670 时,  $\text{HNO}_2$  会对反硝化有抑制<sup>[10]</sup>。因此, 当反硝化不受  $\text{HNO}_2$  抑制时, 从反硝化历程上讲, 从  $\text{NO}_2^-$  开始的反硝化的速率大于从  $\text{NO}_3^-$  开始的反硝化的速率。但当  $\text{NO}_2^-$ -N 的浓度使反应受到  $\text{HNO}_2$  抑制时, 结果相反。以上计算结果表明, 一定温度、pH 值条件下,  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度过高会引起反硝化过程受到抑制, 使其速率降低。

## 6.4.3 电子供体种类 (外碳源、内碳源) 对短程反硝化的影响

### 6.4.3.1 试验安排

取 SBR (厌氧/缺氧/好氧) 周期结束时的污泥, 经过处理后, 均分为三分做试验 A1、A2 和 A3。

试验 A1, 同时加入乙酸钠和  $\text{NaNO}_2$  溶液进行反应 (外加碳源反硝化)

试验 A2, 先加入乙酸钠和  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  厌氧 2h, 再加入  $\text{NaNO}_2$  溶液进行反应 (内碳源, 细菌内有储存的 PHB)

试验 A3, 先加入乙酸钠曝气 2h, 再加入  $\text{NaNO}_2$  溶液进行反应 (内碳源, 细菌处于饥饿状态)

6.4.3.2 试验结果及分析

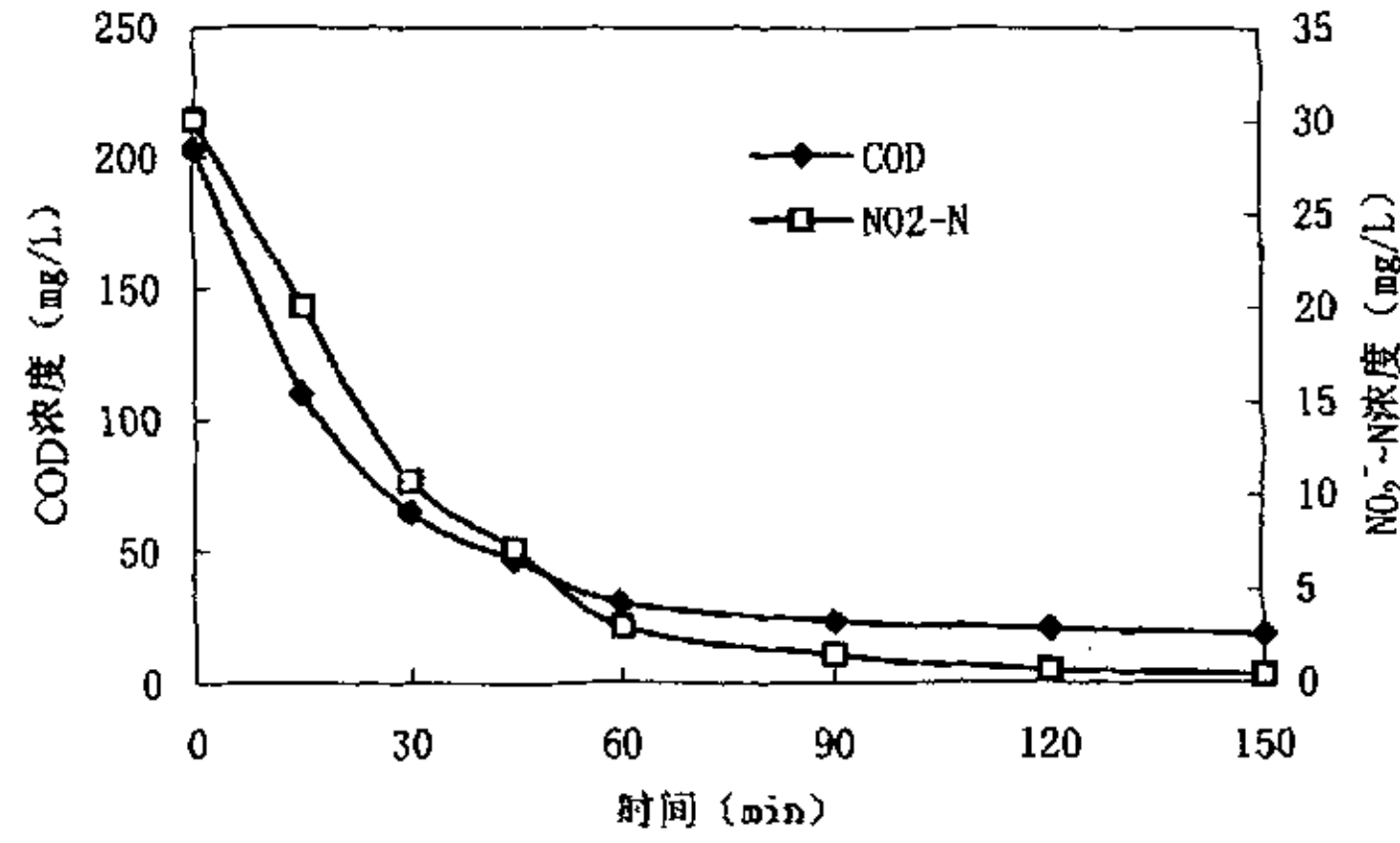


图 6-3 试验 A1 乙酸钠为碳源时短程反硝化试验

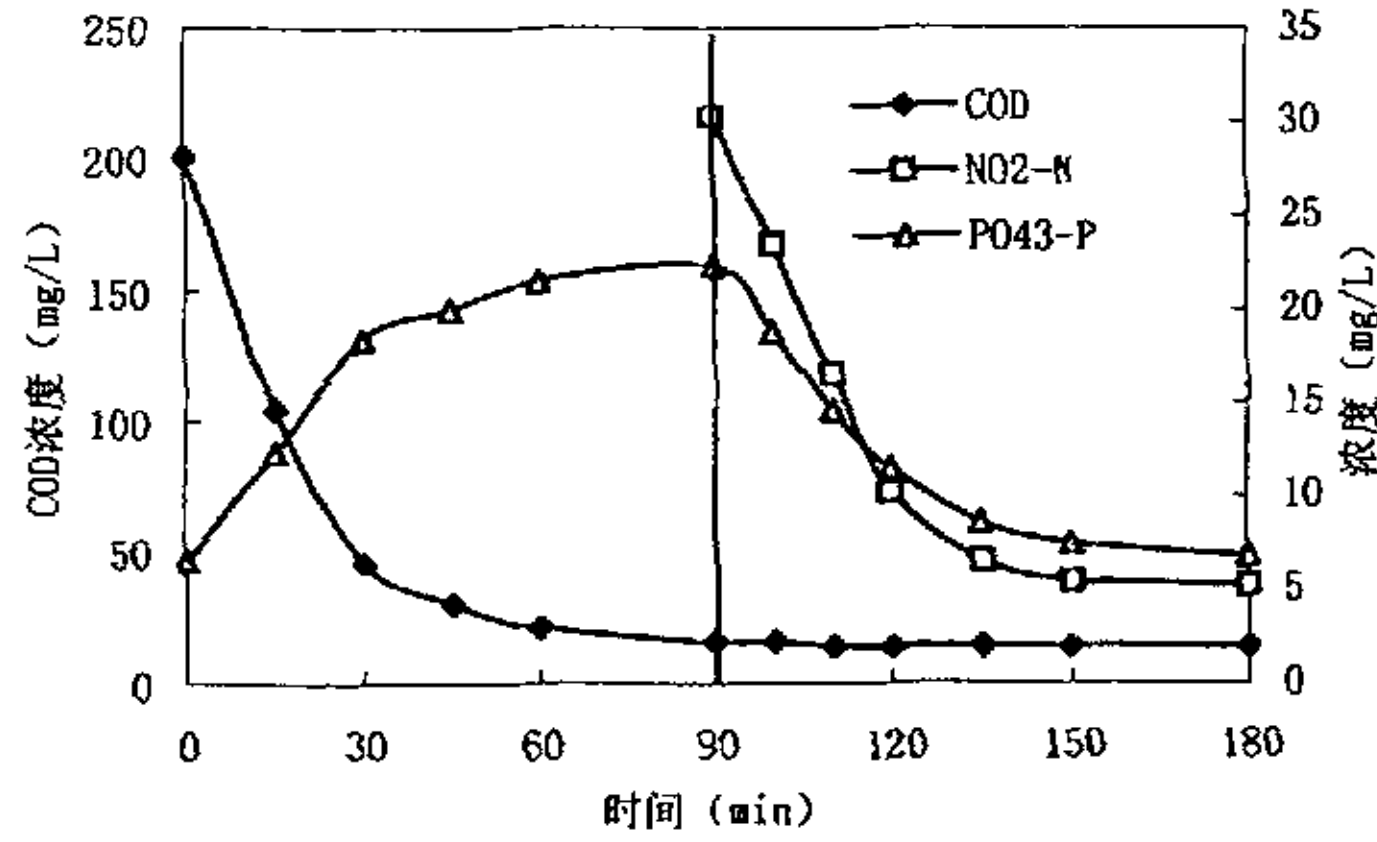


图 6-4 试验 A2 PHB 为内碳源短程反硝化试验

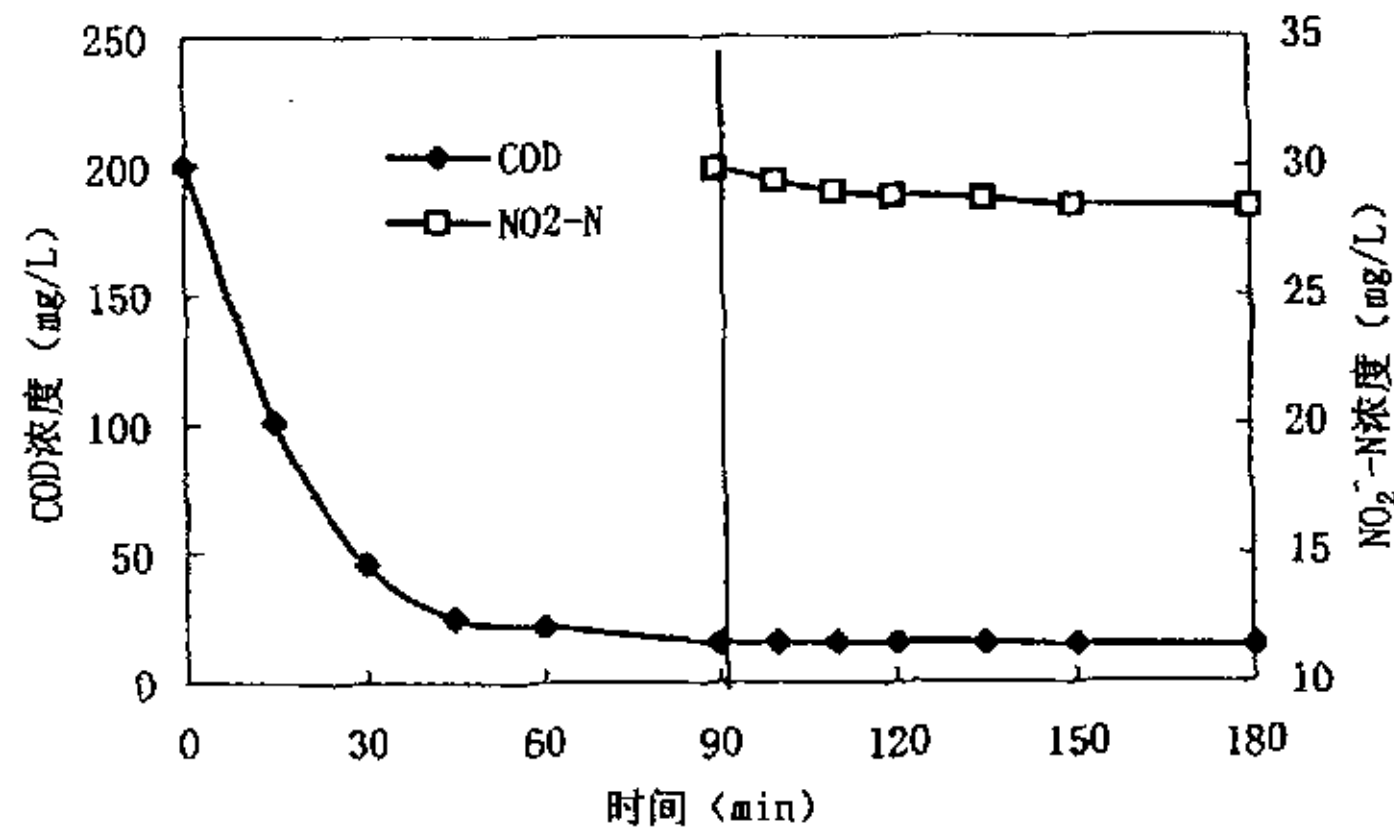


图 6-5 试验 A3 细菌体为内碳源短程反硝化试验



图 6-3 是反应一开始加入 200mg/L COD (乙酸钠) 和 30mg/L  $\text{NO}_2^-$ -N ( $\text{NaNO}_2$ ) (编号为 A1) 的试验结果。由图可知当以乙酸钠为碳源时, COD 和  $\text{NO}_2^-$ -N 同时被去除。1h 内 COD 被快速去除 85% 左右,  $\text{NO}_2^-$ -N 也被快速去除 90% 左右。此时反硝化的速率为 38.54mg/L·h。

A2 的试验结果见图 6-4, 这是典型的厌氧释磷、缺氧反硝化聚磷反应。图 6-4 的结果表明: (1) 厌氧段, 1.5h 内水溶液中 COD 被快速去除 90% 以上, 同时水溶液中磷酸盐浓度由 6.59mg/L 上升到 22.33mg/L, 而且释磷速率与 COD 去除速率相对应。(2) 缺氧段水溶液中 COD 浓度仅有微微下降 (1.5h 内下降了 1.59mg/L), 而  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度先是快速下降, 而后慢速下降, 与此相对应的是水溶液中的  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 浓度下降。即快速可降解 COD 大部分在厌氧段已被去除, 缺氧段水中残留的 COD 主要是溶解性难生物降解有机物, 因此在 A2 缺氧段已没有大量的可降解 COD, 按照传统的反硝化理论<sup>[5]</sup>, 细菌应利用微生物自身的内源呼吸以及其他微生物的水解产物为碳源进行反硝化, 其速率应相当低, 但事实上, A2 的缺氧段却出现快速反硝化的现象, 反硝化速率为 40.04 mg/L·h, 甚至大于 A1 的外源性反硝化速率。

A3 试验是仿照现有的内源性反硝化工艺设计的, 即反硝化设在好氧段之后。由图 6-5 可知, 在经过 1.5h 好氧反应后, COD 由 200.45mg/L 下降到 15.64mg/L; 而后加入  $\text{NO}_2^-$ -N, 缺氧段 COD 浓度基本不变,  $\text{NO}_2^-$ -N 浓度也仅有微微的下降, 此时内源性反硝化的速率为 1.04 mg/L·h。

比较 A1 和 A3 的试验结果可知外源性反硝化速率大约是内源性反硝化速率的 37 倍, 即为达到快速反硝化脱氮的目的, 当废水中 COD 不足时, 宜采用投加外碳源的方式提高反硝化速率, 从而提高脱氮效率, 减小反应器的容积。

比较 A1 和 A2 的试验结果可知利用聚磷菌体内储存的内碳源(PHB)可以达到与外加碳源相当的反硝化速率, 并且可以吸收废水中的  $\text{PO}_4^{3-}$ -P 达到利用一份碳源同时脱氮除磷的目的。

比较 A2 和 A3 的试验结果可知虽然两个反应同为内源性反硝化脱氮但脱氮速率相差很大。这可能与细菌当时的营养状况有关, 在 A2 试验中, 当细菌经过 1.5h 厌氧后, 体内储存了大量的碳能源储存物 (PHB), 进入缺氧段, 细菌利用内存物进行反硝化, 因而速率较高。在 A1 试验中, 当细菌经过 1.5h 好氧反应, 不仅水中的 COD 被好氧氧化, 而且细胞那的碳能源储备也大多被氧化, 细菌处于饥饿状态, 此时的内源反硝化速率必然很低。

## 6.5 本章小结

(1) 温度和 pH 对短程反硝化影响显著。在 10~30℃ 范围内, 短程反硝化速率随着温度的升高而增大, 温度与短程反硝化速率的关系可用公式 6-1 和 6-2 描述。短程反硝化的

最佳 pH 值在 8.3 左右。

(2) 电子受体种类 ( $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N) 对反硝化速率的影响与硝酸盐浓度及 pH 有关。在温度为  $25^\circ\text{C}$ 、pH 为 7 的条件下, 基质浓度  $<300\text{mg/L}$  时短程反硝化速率较快; 基质浓度  $>300\text{mg/L}$  时,  $\text{HNO}_2$  对反硝化产生抑制作用。致使以  $\text{NO}_3^-$  为基质的反硝化速率较大。

(3) 内源性反硝化脱氮速率与细菌的营养状况有关, 具有大量碳源储存物的细菌可实现快速的内源性反硝化脱氮, 其反硝化速率与直接采用乙酸钠的外源性反硝化速率相当; 而处于饥饿状态的细菌的内源性反硝化效率极低。

## 参考文献

1. 王家玲, 环境微生物学[M], 北京:高等教育出版社, 1988.
2. 高廷耀, 夏四清, 周增炎. 城市污水生物脱氮除磷机理研究进展[J]. 上海环境科学, 1999, 18(1):16-18.
3. Pottertg, Tsengcc, Koopmanb. Nitrogen remval in partial nitrification/complete denitrification process[J]. Wat, Environ. Res. 1998, 70(3):334-342.
4. 章非娟编著. 生物脱氮技术[M]. 北京, 中国环境科学出版社, 1992.
5. 郑兴灿, 李亚新. 污水除磷脱氮技术, 北京, 中国建筑出版社, 1998.
6. 徐亚同. 废水反硝化除氮[J]. 上海环境科学, 1994, Vol 13 (10) :8-12.
7. 徐亚同 pH、温度对反硝化的影响[J]. 中国环境科学, 14(4):308-312.
8. 张希衡等, 废水厌氧生物处理工程[M]. 中国建筑工业出版社, 1995.8.
9. Hentman Kinetics of biological nitrogen removal[J]. Stokholm KHT. Publ, 1971, 71:5.
10. Charles Glass, John Silvestein Oh Inhibition of denitrification in activated sludge by nitrite. Wat. Environ. Res. Vol69(6):1145-1154.

## 7 短程硝化—反硝化的技术经济分析

氨氮的污染来源多、量大，除生活污水、动物排泄物外，大量的工业废水，如炼油废水、食品工业废水，垃圾渗滤液水及污泥脱水液等都含有大量的氨氮。炼油废水、垃圾填埋场渗滤液以及污泥脱水液不仅氨氮含量高，而且多数情况下 C/N 比偏低，给氨氮的无害化带来困难。

传统生物脱氮法在废水脱氮方面起到了一定作用，但仍然存在许多问题。比如：氨氮完全硝化需要大量的氧，增加了动力消耗；对 C/N 比低的废水，需外加有机碳源；工艺流程长、占地面积大，基建投资高等。

短程硝化—反硝化工艺从理论上讲具有以下优势：好氧段节约 25% 的需要量、缺氧段节省 40% 的外加碳源量，减少反应器容积，减少剩余污泥量的排放。本文以生物反应为基础，分别在附着生长式生物反应器和悬浮型生长式生物反应器内研究了短程硝化—反硝化的实现条件及影响因素，对短程硝化—反硝化工艺的应用提供了试验基础，具有一定的理论指导作用。通过低溶解氧下的短程硝化—反硝化可对多种生物处理工艺(诸如 SBR、A/O、A<sup>2</sup>/O 等)的运行进行改造。本章利用前面的试验数据，对低溶解下 SBR 活性污泥短程硝化—反硝化与常规生物脱氮系统全程硝化进行简要的技术经济分析和比较。

### 7.1 反应器的运行的技术参数及术语说明

#### 7.1.1 技术参数

进水 BOD<sub>5</sub>=300mg/L、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N=300mg/L、处理水量 8L/d，水温 25℃、pH7~8，反应器有效容积 4L。鼓风曝气，SBR 的溶解氧 0.3~0.5mg/L。

#### 7.1.2 术语说明

亚硝酸型硝化：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>氧化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>的过程

硝酸型硝化：NH<sub>4</sub><sup>+</sup>氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的过程

亚硝酸型反硝化：NO<sub>2</sub><sup>-</sup>还原为 N<sub>2</sub> 的过程

硝酸型反硝化：NO<sub>3</sub><sup>-</sup>还原为 N<sub>2</sub> 的过程

## 7.2 硝化反应器内曝气量核算

### 7.2.1 需氧量分析

硝化反应器内溶解氧的消耗包括有机物的氧化、硝化和微生物的内源呼吸。当进水 BOD<sub>5</sub> 浓度为 300mg/L, 若去除率按 90% 计, 则废水中去除的 BOD<sub>5</sub> 的量为:  $300 \times 90\% = 270\text{mg/l}$ 。而微生物降解 1mgBOD<sub>5</sub> 约需 1.0~1.5mg 的氧<sup>[1]</sup>, 计算中取 1.5mg/L; 进水 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度为 300mg/l, 去除率按 90% 计。根据理论推算, 将 1mgNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 氧化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 需要 3.43mg 的氧, 氧化为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 需要 4.57mg 的氧; 微生物的内源呼吸的需氧量忽略不计。反应器进水量为 8L/d, 则硝化反应器内的需氧量分别为:

$$(1) \text{亚硝酸型硝化: } RO_1 = (1.5 \times 270 + 3.43 \times 300 \times 90\%) \times 8 = 10648.8\text{mg/d}$$

$$(2) \text{硝酸型硝化: } RO_2 = (1.5 \times 270 + 4.57 \times 300 \times 90\%) \times 8 = 13111.2\text{mg/h}$$

$$(RO_2 - RO_1) / RO_2 = (13111.2 - 10648.8) / 13111.2 = 18.78\%$$

即理论在 SBR 内 COD/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N=1:1 的条件下, 亚硝酸型硝化比硝酸型硝化减少 18.78% 的需氧量。

### 7.2.2 实际曝气量分析

单位时间曝气设备供给曝气池混合液的氧量为供氧量(Gs)。供氧量只有一部分直接转移到废水中去, 称为吸氧量(N<sub>O</sub>)。Gs 与 N<sub>O</sub> 的比值称为氧吸收率(E<sub>A</sub>), 其值大小反映曝气系统的设备效率。本试验采用空气压缩机鼓风曝气, 扩散器为大气泡扩散器, 氧吸收率大约在 6.2%~7.1%。<sup>[2]</sup>计算供氧量需要用到以下公式:

$$N_O = \frac{R_O \cdot C_{sm(20)}}{\alpha \cdot (C_{sm(\theta)} - C) \cdot 1.024^{(\theta-20)}} \quad (7-1)$$

$$C_{sm(20)} = \frac{C_s}{2} \left( \left( \frac{P_b}{0.1013} \right) + \frac{Q_t}{21} \right) \quad (7-2)$$

$$Q_t = \frac{21(1 - E_A)}{79 + 21(1 - E_A)} \quad (7-3)$$

其中 E<sub>A</sub> 取 6.2%, 由公式(7-3)计算得到: 空气离开池子时的含氧百分数 Q<sub>t</sub>=19.958, 以此值代入公式(7-2), 则反应器中氧的平均饱和浓度: C<sub>sm(20)</sub>=0.975C<sub>s(20)</sub>。而 20℃ 时, 清水饱和溶解氧: C<sub>s(20)</sub>=9.2mg/L。反应器内的温度控制在 25℃, 25℃ 时清水中的饱和溶解氧 C<sub>s(25)</sub>=8.4mg/L, 由于试验为人工配水, 参数 α 取 1, β 取 0.9<sup>[2]</sup>, 所以污水中的饱和溶解氧

$C_{sw(25)} = \beta \rho C_{s(25)} = 0.9 \times 1 \times 8.4 = 7.56 \text{mg/L}$ 。在试验中, 当硝化反应器内 DO 为 2~3mg/L 时, 发生的是硝酸型硝化: DO 为 0.5mg/L, 实现了亚硝酸型硝化(出水中亚硝酸氮占到硝化产物 80% 以上)。以  $C_1 = 0.5 \text{mg/L}$  (亚硝酸型硝化过程中反应器内的溶解氧浓度),  $RO_1 = 1331.1 \text{mg/h}$ ,  $C_2 = 2.0 \text{mg/L}$  (硝酸型硝化过程中反应器内的溶解氧浓度),  $RO_2 = 1638.9 \text{mg/h}$  分别代入公式(7-1), 得到反应器内的供氧量:

$$\text{亚硝酸型硝化: } No_1 = \frac{10648.8 \times 0.975 \times 9.2}{1 \times (7.56 - 0.5) \times 1.024^{(25-20)}} = 12016.72$$

$$\text{硝酸型硝化: } No_2 = \frac{13111.2 \times 0.975 \times 9.2}{1 \times (7.56 - 2) \times 1.024^{(25-20)}} = 18787.12$$

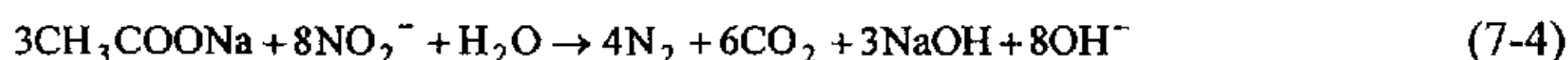
$$\frac{No_1 - No_2}{No_2} = \frac{18787.12 - 12016.72}{18787.12} \times 100\% = 36.04\%$$

同理计算出 DO 浓度为 0.3mg/L、0.8 mg/L、1.0mg/L 时, 亚硝酸型硝化比硝酸型硝化分别节约 37.80%、33.20%、31.16%。

经理论分析, 当进水中  $COD/NH_4^+-N$  为 1:1 的条件下, 亚硝酸型硝化只比硝酸型硝化节约 18.78% 需氧量, 而低溶解氧下氧的转移具有更大的推动力, 因而氧转移速率较大<sup>[3]</sup>(这体现在供氧量的计算过程中)。所以在氧化同等数量的氨氮的情况下, 低溶解氧(DO 为 0.3mg/L~1.0mg/L)下发生的亚硝酸型硝化比正常溶解氧(2.0mg/L)下发生的硝酸型可减少 30~40% 的曝气量。

### 7.3 反硝化反应器内外加碳源量核算

为了保证反硝化的顺利进行, 需要有足够的有机物作碳源。本试验中以乙酸钠为反硝化碳源, 其相应的化学计量关系式如下:



由式(7-4)、(7-5)两式可算出, 反硝化菌每还原  $1gNO_3^- - N$  需要 3.66g 的乙酸钠、还原  $1gNO_2^- - N$  的需要 2.20g 的乙酸钠, 即理论上以  $NO_2^-$  为基质的反硝化比以  $NO_3^-$  为基质的反硝化节约 40% 的碳源。为此, 分别以  $NO_2^-$  和  $NO_3^-$  为基质时, 进行试验, 比较了碳氮比对反硝化的影响。试验数据经整理得到结果, 如图 7-1 所示。

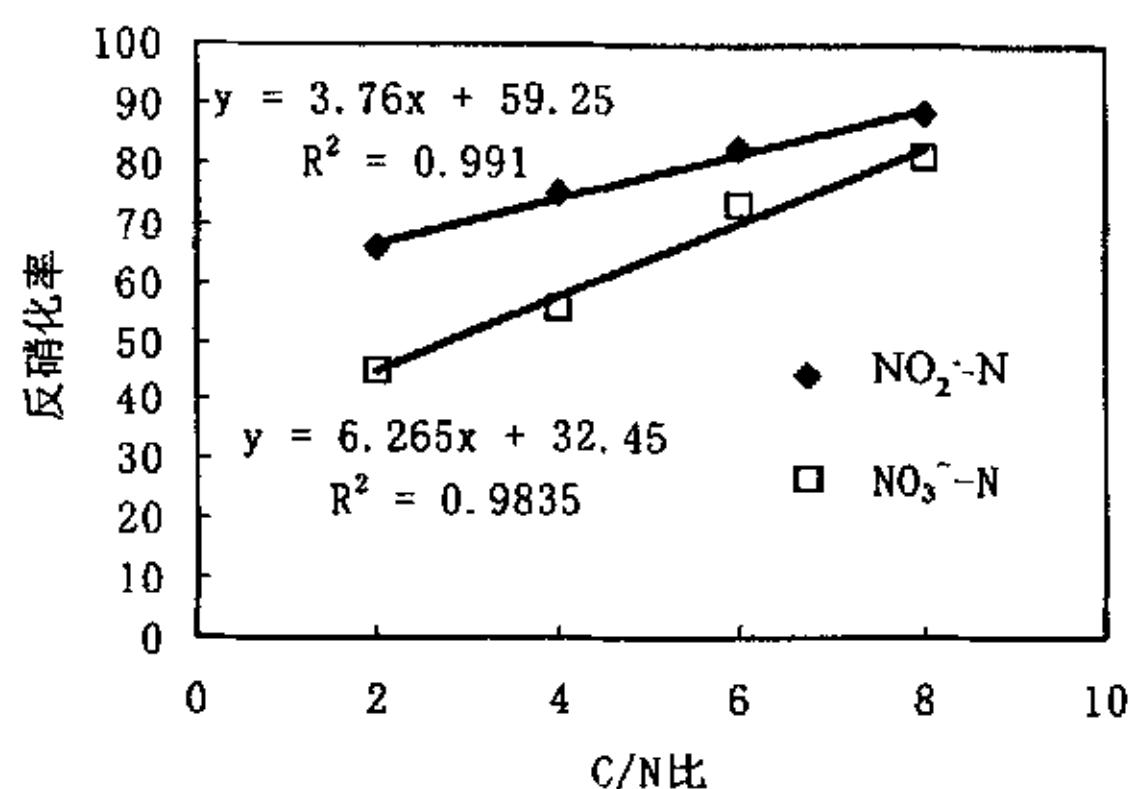


图 7-1 碳氮比对反硝化的影响

由 7-1 图可以看出：相同碳氮比下，亚硝酸型反硝化率高于硝酸型反硝化率，碳氮比越低，差距越大。这表明亚硝酸型反硝化所需的碳源少，而且在碳源较低时亚硝酸还原菌对碳源的竞争强于硝酸还原菌，表现出其对高氨低碳废水脱氮处理的优越性。运用线性回归法得出两种基质下反硝化的反硝化效率与碳氮比的回归方程：

$$Y_1 = 3.76X_1 + 59.25 \quad (R=0.991) \quad (7-6)$$

$$Y_2 = 6.265X_2 + 32.45 \quad (R=0.9835) \quad (7-7)$$

假设反硝化率要求达到 90%，以  $Y_1=Y_2=90\%$  代入以上两式得出：以亚硝酸型硝化的 C/N 比为 8.13，硝酸型反硝化的 C/N 比为 8.73。每组试验的  $\text{NO}_x\text{-N}$  浓度都相等(50mg/L)，则亚硝酸型反硝化比硝酸型反硝化节约的碳源为：

$$\frac{X_2 - X_1}{X_2} = \frac{8.73 - 8.13}{8.73} \times 100\% = 6.9\%$$

分别以不同反硝化效率代入(7-6)、(7-7)，得到表 7-1 所示结果。

表 7-1 碳源核算表

反硝化率 (%)		60	70	80	90
C/N	$X_1$	0.13	2.80	5.47	8.13
	$X_2$	3.97	5.56	7.14	8.73
节约碳源量 (%)		96.7	49.6	23.4	6.9

由表 7-1 可知，若要达到相同的反硝化率，亚硝酸型反硝化比硝酸型反硝化节约碳源。当原污水碳源有限的时候，比如 COD/N 仅为 3:1，则亚硝酸型反硝化可达 70.8%，硝酸型仅为 53.9%。

## 7.4 反应器容积的核算

反应速率的快慢直接影响废水在反应器内的停留时间，是设计反应器容积的重要参数。试验过程中对低溶解氧下形成的亚硝酸型硝化与正常溶解氧下的硝酸型硝化速率进行了比较，pH 为 7.5、 $\text{NO}_x^-$ -N 为 200mg/L 时，亚硝酸型反硝化和硝酸型反硝化的速率，试验数据见表 7-2。

表 7-2 短程硝化反硝化与全程硝化反硝化的速率比较

反应类型	亚硝酸型硝化	硝酸型硝化	亚硝酸型反硝化	硝酸型反硝化
速率 (kgN/L·h)	0.6776	1.2600	0.79	0.53

由表中的数据可知，由于试验过程中是在低溶解氧下实现的短程硝化，所以亚硝酸型硝速率比正常溶解氧下的硝酸型硝化速率低，因此短程硝化反应器的容积要大于全程硝化反应器的容积，而亚硝酸型反硝化反应器比硝酸型反应器小。利用反应容积与反应速率成反比，经过简单计算节约容积量为 32.9%。

## 7.5 污泥产量的核算

亚硝酸菌表观产率系数为 0.04~0.13gVSS/gN，硝酸菌的表观产率系数为 0.02~0.07gVSS/gN，亚硝氮还原菌和硝氮还原菌的表观产率系数分别为 0.345gVSS/gN 和 0.765gVSS/gN，因此短程硝化反硝化过程在硝化过程中可减少产泥 24~33%，在反硝化过程中可少产泥 50%<sup>[4]</sup>。

而硝化菌的细胞产率很低，大约是异养菌产率系数的 1/10。根据质量平衡法<sup>[5]</sup>可以计算出本试验条件下 SBR 内硝化菌在活性污泥中的比例大约为 8.69%。所以在单级活性污泥系统中，污泥产量主要受有机物负荷的影响，硝化的污泥产量对它的影响很小，可以忽略不计。所以在单级硝化活性污泥系统中亚硝酸型硝化节约剩余污泥量的优势并不能发挥。

在反硝化反应器内，细菌主要利用硝酸盐或亚硝酸盐为电子受体进行 COD 降解和细胞合成，所以污泥产量与反硝化菌的产率系数相关。由于亚硝酸还原菌产率系数大约是硝酸盐还原菌的一半，所以理论上，亚硝酸型反硝化比硝酸型反硝化大约可减少 50%的污泥产量。

从以上应用实际数据分析结果可见，短程硝化反硝化在理论上具有节约曝气量、节约碳源、节约反应容积以及减少剩余污泥量等优点。但在短程硝化的实际应用中，却表现出不同的特点。本文当中以低溶解氧下 SBR 内的短程硝化反硝化工艺作为核算对象。得到短

程硝化反硝化工艺比传统硝化反硝化工艺节约 30~40% 的供氧量; 节约碳源量与 C/N 比有关, C/N 比越低, 节约的碳源比例越大, 充分体现了短程硝化反硝化在处理 C/N 比偏低的废水当中的优越性; 本试验是在低溶解氧下实现的短程硝化, 所以由于溶解氧浓度限制了硝化速率, 所以造成亚硝酸型硝化容积反而大于硝酸型硝化的反应器容积, 但亚硝酸型反硝化比硝酸型反硝化容积节约 30% 左右的容积; 污泥产量校核结果表明, 在单级活性污泥法中, 污泥产量受 COD 负荷的控制, 受硝化菌产率影响很小, 所以亚硝酸型硝化活性污泥系统与硝酸型活性污泥系统污泥产量相当; 而亚硝酸型反硝化比硝酸型反硝化大约可减少 50% 的污泥产量。

评价短程硝化反硝化工艺的经济特性应该与具体工艺相结合, 虽然分析表明低溶解氧下的亚硝酸型硝化在反应器容积及污泥产量方面与硝酸型硝化相当甚至不及, 但它在节约曝气量和反硝化碳源方面的作用却是显著的。而且在高氨低碳废水处理当中, 曝气量和外加碳源将是处理成本的主要组成部分。低溶解氧下短程硝化反硝化工艺将在高氨低碳废水处理中体现出巨大的优势。

## 7.6 本章小结

(1) DO 为 0.3mg/L~1.0mg/L 的条件下发生的亚硝酸型硝化比正常溶解氧(2.0mg/L)下发生的硝酸型可减少 30~40% 的供氧量。

(2) 亚硝酸型反硝化节约碳源量与 C/N 比有关, C/N 比越低, 节约的碳源比例越大, 充分体现了短程硝化反硝化在处理 C/N 比偏低的废水当中的优越性。

(3) 低溶解氧下亚硝酸型硝化反应器的容积要大于全程硝化反应器的容积。而亚硝酸型反硝化反应器比硝酸型反硝化容积节约 30% 左右。

(4) 在单级硝化活性污泥系统中, 亚硝酸型硝化节约剩余污泥量的优势并不能发挥, 在反硝化反应器内, 亚硝酸型反硝化比硝酸型反硝化大约可减少 50% 的污泥产量。

## 参考文献

1. 王志盈, 水污染控制现代生物反应理论[M], 西安建筑科技大学, 2002.10.
2. 哈尔滨建筑工程学院 主编 排水工程(下册)[M], 中国建筑出版社, 1986.
3. 王志盈, 刘超翔, 袁林江, 彭党聪. 低溶解氧下生物流化床内亚硝化过程的选择特性研究[J]. 西安建筑科技大学学报, 2000, 32(1):4-7.
4. Voet J.P. Removal of nitrogen from highly nitrogenous wastewater [J]. JWPCF, 1975, 47:394-398.
5. 张希衡. 水污染控制工程[M]. 北京: 冶金工业出版社[M], 1992.



## 结 论

本文系统研究了附着生长式生物反应系统与悬浮生长式生物反应系统内短程硝化过程及影响因素，并对其机理进行了分析；研究了溶解氧浓度和有机碳源投加方式对 SBR 内同步硝化反硝化的影响；同时还研究了环境条件对反硝化聚磷效果的影响以及以  $\text{NO}_2^-$  为电子受体的反硝化聚磷的诱导过程和特点。得出如下主要结论：

(1) 在附着生长型反应系统内研究了高浓度氨氮及低溶解氧两种条件下短程硝化过程及其稳定性。试验结果表明，高浓度氨氮条件下，实现了短程硝化，出水中亚硝酸的积累率在 60% 左右，并且高氨浓度下形成的短程硝化不稳定；低溶解氧 ( $0.5\sim 1.0\text{mg/L}$ ) 条件下，经过将近一个月的动力学选择过程，可形成稳定长久的短程硝化，出水中的亚硝酸积累率达到 80% 以上，具有长期稳定性。

(2) 高氨浓度下，亚硝酸积累不稳定是由于硝酸菌对游离氨抑制的适应性及其适应性的不可逆转性造成的；低溶解氧下，较高浓度且稳定的亚硝酸积累的原因是利用了硝酸菌和亚硝酸菌在动力学上的差异以及这种差异造成的两类菌在生物膜内的空间分布以及两类菌数量比例的变化造成的。亚硝酸菌逐渐占据了生物膜的表面而硝酸菌生长在生物膜的内层，加剧了低溶解氧对硝酸菌氧化速率的限制，低溶解氧下生物膜内亚硝酸菌数量增加 4 倍，硝酸菌数量减少约 40%。所以生物膜内形成的亚硝酸积累具有长久稳定性。

(3) 低溶解氧下有机物存在的条件下，由于好氧异养微生物的比增殖速率 ( $30^\circ\text{C}$  时为  $0.3\sim 0.5\text{h}^{-1}$ ) 远大于自养硝化微生物的比增殖速率 ( $30^\circ\text{C}$  时为  $0.085\text{h}^{-1}$ )，因而异养菌对水中 DO 的争夺强于硝化菌，故在 DO 不足时硝化菌的生长繁殖受到限制。细菌计数的结果是亚硝酸菌和硝酸菌的数量分别减少了约 99.5% 和 99.9%，硝化系统的硝化能力受到严重破坏。

(4) 在 SBR 内在恒定曝气量的条件下，硝化反应过程中 DO 为  $0.3\sim 0.5\text{mg/L}$  的条件下，实现了稳定的短程硝化，SBR 周期内低、高溶解氧交替环境是实现短程硝化的控制条件，合理的高溶解氧时间段是维持亚硝酸积累稳定性的保证，亚硝酸的饱食—饥饿特性是该条件下短程硝化实现的生物学基础。

(5) SBR 内短程硝化的影响因素的研究结果表明，由于高浓度氨和瞬时进水方式造成 SBR 内游离氨浓度很高，所以游离氨对亚硝酸的积累起到一定促进作用，实现短程硝化的温度和泥龄范围较大，在温度为  $21\sim 30^\circ\text{C}$ 、泥龄为  $15\sim 40\text{d}$  的范围内都可以实现稳定的短程硝化。由于在 SBR 内有机物地氧化先于硝化，所以有机物的存在对氨氧化速率影响不大，但高有机物浓度 (COD 为  $900\text{mg/L}$ ) 下，SBR 内发生了高粘性膨胀。

(6) SBR 内的生物学特性研究结果表明，低溶解氧下活性污泥絮体结构稳定、生长了

大量的原生动物和后生动物,表明低溶解氧下活性污泥的性状较好。低溶解氧下 SBR 内非但没有发生污泥膨胀,而且形成较大的污泥絮体,污泥沉淀性能良好,SVI 在 50~60mL/g。分析结果表明由于 SBR 反应器存在较大的底物梯度以及反应开始时缺氧选择器的作用,抑制了丝状菌的生长,没有发生丝状菌膨胀。

(7) 低 DO 浓度下同步硝化反硝化的脱氮效率与 DO 浓度有关,当 DO 为 0.6mg/L 时,同步硝化反硝化效果最好。在一定的 DO 浓度下(试验中控制为 0.6mg/L),采用半连续投加方式既使得有机物在污泥絮体内的有一定的渗透深度,减弱了好氧异养菌与反硝化菌对 COD 的竞争,又避免了采用一次性投加易降解 COD 造成的反应后期 COD 不足阻碍反硝化进行的问题,所以同步硝化反硝化效果最好, TN 去除率在 80% 以上。

(8) 创造适宜的环境条件,在厌氧/缺氧/好氧交替运行的反应器内可实现良好的反硝化聚磷效果,反硝化除磷率达到 96.7%。硝酸盐浓度及缺氧时间对反硝化聚磷菌的增殖诱导起着重要作用,反硝化聚磷速率随着硝酸盐浓度的增加而增加,当硝酸盐的浓度分别为 5mg/L、10mg/L、20mg/L 时,缺氧聚磷的速率依次为 8.65mgP/gSS·h、9.01mgP/gSS·h 和 9.36mgP/gSS·h。而当硝酸盐浓度为 30mg/L、40mg/L 时,反硝化聚磷速率与 20mg/L 的反硝化聚磷速率差别不大,而反硝化聚磷效果会因为硝酸盐残留而受到影响;在相同的硝酸盐浓度下,反硝化聚磷效果随着缺氧时间的延长而增加。

(9) 在适宜的条件下,聚磷菌经过连续投加亚硝酸盐的驯化培养可以利用  $\text{NO}_2^-$  为电子受体吸收厌氧释放的及原污水中的磷,而且吸磷能力逐渐增大,从最初不能吸磷增加到第 5 天最大吸磷速率为 4.548 mgP/gSS·h,最后增加到第 23 天的最大吸磷速率为 10.44 mgP/gSS·h。

(10) 通过控制 SBR 的操作条件,形成了反硝化聚磷颗粒污泥。污泥粒径范围在 50~900  $\mu\text{m}$  之间,污泥比重为 1.0064~1.0165,含水率在 96.78%~98.14%。污泥沉淀性能良好,SVI 为 25~40mL/g 之间。试验当中 COD 处理负荷高达 1.5kgCOD/ $\text{m}^3\cdot\text{d}$ , N、P 的去除率也在 90% 以上。

(11) 电子受体种类 ( $\text{NO}_3^-$ -N、 $\text{NO}_2^-$ -N) 对反硝化速率的影响与硝酸盐浓度及 pH 有关。在温度为 25℃、pH 为 7 的条件下,基质浓度 < 300mg/L 时短程反硝化速率较快;基质浓度 > 300mg/L 时,  $\text{HNO}_2$  对反硝化产生抑制作用。致使以  $\text{NO}_3^-$  为基质的反硝化速率较大。

(12) 内源性反硝化脱氮速率与细菌的营养状况有关,具有大量碳源储存物的细菌可实现快速的内源性反硝化脱氮,其反硝化速率与直接采用乙酸钠的外源性反硝化速率相当;而处于饥饿状态的细菌的内源性反硝化效率极低。

(13) 技术经济特性分析结果表明,低溶解氧下短程硝化反硝化工艺在处理高氨低碳废水方面表现出极大的优势。

论文建议如下:

(1) 本文在 SBR 同步硝化反硝化的研究过程中仅是从曝气开始、结束时物质浓度的变化来分析溶解氧和有机碳源对同步硝化反硝化的效率影响进行了研究,推断发生同步硝化反硝化的机理。为了进一步掌握同步硝化反硝化技术,有必要对 SBR 内微生物种群进行研究,鉴定好氧反硝化菌,通过测定反应过程中  $N_2$ 、 $N_2O$  等气体的含量,为同步硝化反硝化的机理提供依据。

(2) 反硝化聚磷颗粒污泥具有同时除碳、脱氮除磷的能力,而且处理负荷大大提高,具有进一步的研究价值。比如反硝化聚磷颗粒污泥确切的培养条件及形成机理都有待进一步的研究。

## 攻读博士学位期间发表的论文和参加的科研工作

### 发表论文:

1. 张小玲, 彭党聪, 王志盈.低 DO 紊动床内有机物对硝化过程的影响\* 中国给水排水 2002, 18(5):10-13. (EI 收录号 02407124513)
2. 张小玲, 彭党聪, 王志盈.传统与短程反硝化的影响因素及特性试验\* 中国给水排水 2002, 18(9):1-3. (EI 收录号 02487246065)
3. 张小玲 王志盈 彭党聪 王晓昌 低溶解氧下活性污泥法的短程硝化研究\* 中国给水排水 2003, 19(7):1-4.
4. 张小玲, 李斌, 杨永哲, 王磊, 王志盈.低溶解氧下活性污泥的短程硝化与同步反硝化\* 中国给水排水 2004, 20 (5):13-16.
5. 张小玲, 彭党聪, 王志盈 短程硝化反硝化技术经济特性分析 西安建筑科技大学学报 2002, 34(3):239-242.
6. 张小玲, 杨永哲, 王磊, 王志盈.短程硝化控制条件及同步硝化反硝化的特征 第九届海峡两岸环境保护研讨会 论文集(上):699-703, 2004, 4.
7. 张小玲, 杨永哲, 王磊, 王志盈, 彭党聪.生物紊动床的水力特性及硝化性能研究\* 环境科学与技术 (已录用).
8. 袁林江, 张小玲, 韩玮, 杨永哲, 王磊, 王志盈.同步反硝化聚磷试验研究\* 环境科学(已录用).

### 参加科研工作:

1. “低浓度溶解氧下硝化菌在生物膜中的动力学选择规律研究”(国家自然科学基金项目(59878042))
2. “反硝化聚磷的环境诱导与调控研究”(国家自然科学基金重点资助项目(50138020))
3. 陕西省教委基金“厌氧好氧组合工艺处理垃圾渗滤液废水”
- 4.陕西省专项基金“组合工艺处理垃圾渗滤液废水”
- 5.横向课题“混凝法处理含硅废水”

### 获奖情况

1. 科研论文“低溶解氧下活性污泥法短程硝化研究”获中国给水排水“美国金州优秀论文奖励基金”新人奖
2. 2001 学年因学习成绩优秀获校优秀研究生二等奖；
3. 2001 学年因科研成绩突出获校优秀研究生三等奖；

## 致 谢

本论文是在导师王志盈教授的悉心指导和关怀下完成的。从论文选题、确定试验方案到论文的完成无不渗透着导师的心血和汗水。值此论文完成之际，我谨向王老师致以崇高的敬意和衷心的感谢！从师六年，王老师在学业上谆谆教诲、在生活上亲切关怀，让学生受益匪浅。王老师严谨的学风、宽广的视野、敏锐的洞察力，给学生留下深刻的印象，将是我辈终生学习的楷模。

在博士研究生学习和论文撰写过程中，得到彭党聪教授和袁林江副教授的热心指导和帮助，在此向他们表示诚挚的谢意。

感谢林燕、李斌、张立卿等同学所做的工作，感谢环保实验室郭凤伟、温晓玫、邓玉等老师的帮助与支持。

感谢我的父母、我的丈夫，感谢他们对我学业的理解、支持使我能够顺利完成学业。

最后，向在西安建筑科技大学学习的十年当中关心过我的老师和同学致以最真挚的谢意！