双污泥反硝化聚磷系统污泥的培养与驯化

史　静，吕锡武，张怀玉，杨子萱
（东南大学 能源与环境学院，南京 210096）

摘　要：以污水处理厂氧化沟污泥为泥种，采用进水低碳高磷、两阶段的运行方式进行反硝化聚磷污泥的培养，约 100 d 成功驯化培养出反硝化聚磷污泥。第 1 阶段以厌氧/好氧的运行方式驯化好氧聚磷污泥，运行约 40 d，最大释磷量、最大聚磷量和最大除磷量分别可达到 77.2、89.4、25.0 mg/L，表现出较强的聚磷能力；第 2 阶段采用厌氧/缺氧/好氧的运行方式驯化反硝化聚磷污泥，运行 60 d，缺氧聚磷量占总聚磷量的百分比呈上升趋势。硝化污泥经过 100 d 的驯化可去除约 50 mg/L 的氨氮，硝化率基本稳定在 98.5%以上。硝化速率本符合零级动力学方程，比硝化速率常数为 0.002 4 h^{-1}；好氧聚磷速率和缺氧聚磷速率基本符合一级动力学方程，速率常数分别是 0.377、0.740 g/(L·h^{-1})。利用驯化培养成功的反硝化聚磷污泥和硝化污泥进行了 A_2N－SBR 试验，结果表明：在进水 COD、氨氮和磷分别为 188.0、54.8、7.25 mg/L 时，去除率分别为 93.5%、76.7%和 94.1%，驯化培养的双污泥具有良好的脱氮除磷效果。

关键词：A_2N－SBR；反硝化除磷菌；硝化菌；脱氮除磷；双污泥
中图分类号：X703　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1674-4764(2012)03-0138-08

Culture and Enrichment of Denitrifying Phosphorus Removing Sludge and Nitrifying Activated Sludge

SHI Jing, *LU Xiwu*, *ZHANG Huaiyu*, *YANG Zixuan*
(School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing 210096, P. R. China)

Abstract: In the experiment, the denitrifying phosphorus removing bacteria (DPB) was cultivated by high phosphorus and low carbon source influent. It was cultivated successfully by the 2-stage mode for about 100 d. The first stage was about 40 d, which was with the mode of anaerobic/aerobic to enrich the phosphorus accumulating organisms (PAOs). The maximum amounts of the phosphorus release, phosphorus uptake and phosphorus removal were 77.2 mg/L, 89.4 mg/L and 25.0 mg/L respectively. The second stage was 60 d, which was with the mode of anaerobic/anoxic/aerobic. In this stage, the ratio of denitrifying phosphorus uptake amount to the total phosphorus uptake amount had an ascending tendency. The cultivation of nitrifying activated sludge was about 100 d, with the 50 mg/L ammonia removal amount and more than 98.5% ammonia removal efficiency. Nitrification rate fitted zero order kinetic equation, and the specific nitrification rate constant was 0.002 4 h^{-1}. Phosphorus uptake rates fitted first order absorption kinetic equation. The uptake rate constants under aerobic and anoxic conditions were 0.377 and 0.740 L/(g·h^{-1}). The cultivated DPB sludge and nitrifying activated sludge were used in an anaerobic/anoxic/nitrification-sequencing batch reactor (A_2N－SBR) process to remove nitrogen and phosphorus. When the concentrations of influent COD, ammonia and phosphorus were 188.0 mg/L, 54.8 mg/L and

收稿日期：2010-09-20
基金项目：国家自然科学基金(51078074)；教育部科学研究重大项目(308010)
作者简介：史静(1984-)，女，博士生，主要从事水污染控制理论与技术研究，(E-mail)shijing_seu@163.com。
吕锡武(通信作者)，男，教授，博士生导师，(E-mail)xiwulu@seu.edu.cn。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

7.25 mg/L, the removal efficiencies of COD, ammonia and phosphorus were 93.5%, 76.7% and 94.1% respectively.

Key words: A_2N-SBR; denitrifying phosphorus removing bacteria; nitrifying activated sludge; nitrogen and phosphorus removal; two-sludge system

双污泥反硝化除磷工艺是用厌氧/缺氧环境来代替传统的厌氧/好氧环境，驯化培养出一类以硝酸根为最终电子受体的反硝化聚磷菌（denitrifying phosphorus removing bacteria, DPB），通过反硝化除磷菌和硝化菌的代谢作用同时脱氮除磷[1]。该技术解决了传统生物脱氮除磷工艺中碳源不足，泥龄矛盾，氮磷处理效率难以同步提高等问题[2-3]，逐渐成为污水生物处理技术领域研究的热点。

反硝化除磷污泥和硝化污泥的成功培养和驯化是双污泥工艺稳定运行的前提。硝化污泥是化能自养菌，其生长需要充足的溶解氧，需要保证好氧条件和一定的碱度。对于聚磷菌，主流存在 2 种说法：一类菌属说[4]和两类菌属说[5]。一类菌属说指系统中指存在一类聚磷菌，它们在一定程度上具有反硝化能力，关键在于厌氧/缺氧这种交替运行的环境条件是否得到了强化，只有给聚磷菌创造特定的厌氧/缺氧交替环境诱导出其体内具有反硝化作用的酶，才能使其具有反硝化能力[6]。两类菌属说是指聚磷菌可以分为两大类，一类仅能利用氧气作为电子受体，另一类则既能利用氧气又能利用硝酸盐作为电子受体。无论哪种假说，反硝化聚磷菌的生长都与好氧聚磷菌的生长以及厌氧/缺氧条件的强化密切相关。

基于上述理论，并考虑在不影响反硝化聚磷菌生长的情况下尽量抑制其主要竞争者聚糖菌和反硝化菌的生长，试验采取低碳高磷进水、两阶段的运行方式进行反硝化聚磷污泥的培养，并在硝化污泥和反硝化聚磷污泥成功培养后采用厌氧/缺氧/硝化—序批式反应器（anaerobic/anoxic/nitrification-sequencing batch reactor, A_2N-SBR）工艺对其脱氮除磷效果进行了试验。

1　试验材料与方法

1.1　试验装置

采用 SBR 反应器进行污泥培养，装置均采用 PVC 材料制作，反硝化聚磷污泥培养池和硝化污泥培养池的容积分别为 75 L 和 120 L。A_2N-SBR 试验中，厌氧/缺氧 SBR 池（anaerobic/anoxic-sequencing batch reactor, A_2-SBR）和好氧硝化 SBR 池（nitrification-sequencing batch reactors, $N-SBR$）的有效体积均为 65 L。试验中不同状态的转换通过时间控制器控制，采用加热棒进行温度控制，温度为 20～28 ℃。

1.2　污泥驯化方法和运行方式

反硝化聚磷接种污泥和硝化接种污泥均取自南京市某污水处理厂氧化沟。污泥驯化采用人工配水，通过投加乙酸钠、葡萄糖、尿素、磷酸二氢钾、碳酸氢铵、硝酸钾和碳酸钠改变进水水质。

反硝化聚磷污泥驯化分为 2 个阶段，第 1 阶段为好氧聚磷污泥的培养阶段，运行方式为厌氧 4.5 h，好氧 4.5 h，沉淀 2.0 h，进出水 1.0 h，周期为 12.0 h。进水 COD、TN 和 SP 分别为 200、10、20～35 mg·L^{-1}。运行约 40 d，即 80 周期。好氧阶段气水比为 12∶1。

第 2 阶段为反硝化聚磷污泥的培养，运行方式为厌氧 4.0 h，缺氧 4.5 h（其中硝酸盐进样 0.5 h），好氧 0.5 h，沉淀 2.0 h，进出水 1.0 h，周期为 12.0 h。好氧阶段气水比为 12∶1。厌氧阶段进水量为 50 L，缺氧阶段硝酸盐进样量为 10 L，在分析和讨论中此阶段的进水磷浓度、厌氧释磷量以及其他浓度均为容积为 60 L 的折算浓度。进水 COD、TN 和 SP 分别为 120、10、20～35 mg·L^{-1}。硝酸盐在缺氧初始采用连续投加的方式，进样时间为 0.5 h，投加浓度为 30～50 mg·L^{-1}，投加浓度随周期逐渐增加。运行约 60 d，即 120 周期。

硝化污泥驯化运行方式为好氧 9.0 h，沉淀 2.0 h，进出水 1.0 h。好氧阶段气水比为 15∶1。进水 COD、氨氮和 SP 浓度分别为 80、30～50、3 mg·L^{-1}，碱度为 250～350 mg·L^{-1}。氨氮投加浓度随周期逐渐增加。运行约 100 d，即 200 个周期。

1.3　水质指标与分析方法

水质指标采用国家环保总局颁布的标准分析方法进行测定[7]。CODcr：重铬酸钾法；氨氮：纳氏试剂分光光度法；NO_3^--N：紫外分光光度法；$PO_4^{3-}-P$：钼锑抗分光光度法；NO_2^--N：N—(1—萘基)—乙二胺光度法。

1.4　荧光原位杂交（fluorescence in-suit hybridization, FISH）分析

1.4.1　玻片的处理　玻片用热肥皂水刷洗，1%的 HCl 浸泡 24 h，高温灭菌 20 min；用 1%的 HCl 煮沸 10 min，烘干；载玻片放入 APES 与丙酮的 1∶50 溶

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

液(现用现配)1 min,然后取出用灭菌处理过的蒸馏水清洗后于室温下干燥,置4℃下保存备用。

1.4.2 样品的采集与预处理 用经高温灭菌的聚乙烯管取活性污泥;加灭菌蒸馏水适量,震荡混匀,超声波处理使细菌分散;取清洗下来的悬浊液,按照1∶1加入4%的多聚甲醛,于4 ℃固定;固定样本用PBS 10 000 r/min,离心漂洗3次;加PBS与乙醇的1∶1溶液于-20 ℃下保存。

取10 μL样品在载玻片上涂抹24 mm×24 mm大小;37 ℃烘箱热固定2 h;依次用50%、80%、96%乙醇室温下脱水3 min;室温下干燥。

1.4.3 杂交反应 所使用的探针包括硝化菌探针NIT3(CCTGTGCTCCATGCTCCG)和聚磷菌探针PAO651(CCCTCTGCCAAACTCCAG),上述探针5'端分别用FITC、Cy-3标记。探针浓度均为50 ng/μL。硝化细菌杂交液为:40%去离子甲酰胺(DAF)、0.01% SDS、20 mmol/L Tris-HCl(pH=7.2)、0.9 mol/L NaCl;PAO杂交液为:0.9 mol/L NaCl、20 mmol/L Tris-HCl(pH=7.2)、0.01% SDS、35% DAF。

密闭杂交盒底部放高压灭菌处理过的吸水纸,用杂交液浸润,使杂交环境保持一定湿度。每张带有样品的载玻片上加入24 μL的杂交液和1 μL探针,加盖硅化盖玻片,放入杂交盒内进行杂交反应。杂交温度为46 ℃,硝化细菌、PAO杂交反应时间分别为5、2 h。

1.4.4 洗脱 将杂交后的载玻片从杂交盒中取出,放入48℃预热的杂交洗脱液中20 min,室温下晾干。硝化菌洗脱液:20 mmol/L Tris-HCl(pH=7.2)、0.01% SDS、5 mmol/L EDTA、60 mmol/L NaCl;PAO洗脱液:20 mmol/L Tris-HCl(pH=7.2)、0.01% SDS、5 mmol/L EDTA、70 mmol/L NaCl。

1.5 扫描电镜观察硝化污泥和反硝化聚磷污泥

取样沉淀去上清液,样品在2.5%的戊二醛中4℃固定,离心去上清液;加入0.1 M,pH=7.0的PBS缓冲溶液,分散均匀并离心漂洗3次。用浓度梯度分别为30%、50%、70%、85%、95%、100%的乙醇梯度脱水;真空干燥;用导电胶将干燥后的样品粘在样品台上,放入离子溅射仪中镀金膜;采用型号为JSM-6360LV扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)进行观察和拍照。

2 结果与讨论

2.1 好氧聚磷菌的富集和驯化

反硝化聚磷污泥培养第1阶段的主要目标是富集驯化PAOs。为了减少聚糖菌(glycogen-accumulating organisms, GAOs)对PAOs富集的影响,采用进水高磷浓度培养的方法。GAOs同样适宜生长于厌氧/好氧交替运行的环境,其代谢过程与PAOs相似,但并不发生磷的释放和吸收[8]。有研究表明[9-13]:在低碳磷比条件下,污泥的含磷量明显升高,有利于聚磷菌生长,高进水碳磷比则有利于聚糖菌的生长。因此采取进水高磷浓度的方式富集PAOs同时抑制GAOs的生长。

培养第1阶段从第12周期开始对进水、厌氧结束、好氧结束和出水的磷浓度进行测定。第17周期出现了污泥发黑、沉降性能差的现象,因此进行了少量排泥,并在第18~21周期减少进水COD至75~100 mg·L^{-1},第22周期后恢复正常进水浓度。

从图1可知,在进水高磷浓度的培养条件下,污泥在前36周期为"适应"阶段。虽然有释磷和聚磷现象,但释磷和聚磷量较小,释磷量、聚磷量、除磷量(除磷量=进水磷浓度-出水磷浓度)分别为2.6~7.5、6.0~18.4、0.8~12.2 mg·L^{-1}。第36周期后出现了明显的释磷和聚磷现象,且释磷和聚磷量均具有上升的趋势(如图2所示),最大释磷量、聚磷量和除磷量分别为77.2、89.4、25.0 mg·L^{-1},聚磷量与释磷量之比基本保持在1.2~1.4,实现了强化生物除磷系统希望达到的理论值。

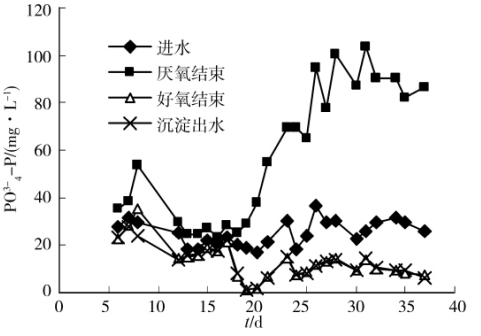


图1 好氧聚磷污泥培养过程中各阶段水中磷浓度随周期的变化

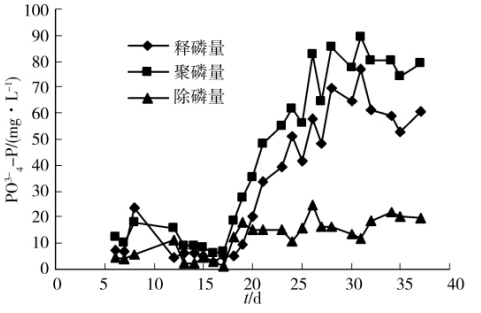


图2 好氧聚磷污泥培养过程中释磷量、聚磷量和除磷量随周期变化

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在第 1 阶段培养结束后对一周期的释磷、聚磷情况进行了监测，磷变化曲线如图 3 所示。进水、厌氧结束、好氧结束和沉淀结束的磷浓度分别为 24.1、100.1、2.98、4.37 mg·L^{-1}。释磷量、好氧聚磷量和除磷量分别为 76、97.12、19.7 mg·L^{-1}。厌氧段初始 15 min 释磷速率最大，为 2.55 mg·L^{-1}·min^{-1}，初始 15 min 的释磷量约占总释磷量的 50.3%。分析认为：在上一周期的好氧过程中，PAOs 不断氧化分解体内储存的聚-β-羟基丁酸酯（poly-β-hydroxybutyrate，PHB）等释放能量并过量摄取污水中的磷，污泥处于"饥饿"状态，且厌氧初始的有机底物浓度最大，使聚磷菌将有机物转化为体内 PHB 和释磷的驱动力最大，因此具有最大的释磷速率。好氧聚磷阶段为 270～540 min，在 480 min 处基本完成聚磷，聚磷速率采用一级动力学方程。即：

$\frac{dC_p}{dt} = -K_{p,O_2}C_xC_p$；其中 C_p 为 t 时刻磷浓度；K_{p,O_2} 为好氧状态下磷去除速率常数；C_x 为活性污泥量。

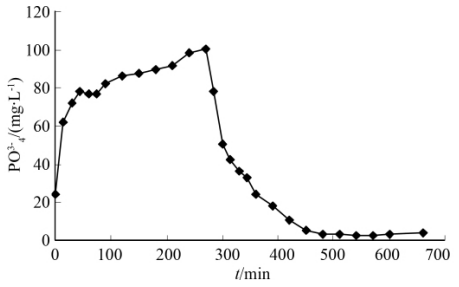


图 3　好氧聚磷污泥培养末期一周期磷变化曲线

由上式可得：$-\ln\frac{C_p}{C_{p0}} = -K_{p,O_2}C_xt$，$C_p0$ 为初始磷浓度；如图 4，$-\ln\frac{C_p}{C_{p0}}$ 与 t 呈良好的线性关系。$K_{p,O_2}C_x = 0.015\ 7\ min^{-1}$，将 $C_x = 2.5$ g/L 带入得 $K_{p,O_2} = 0.377$ L/(g·h)。初始 30 min 具有最大的聚磷速率，为 1.71 mg·L^{-1}·min^{-1}。

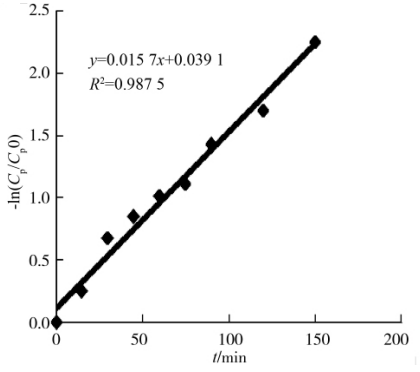


图 4　好氧聚磷过程一级反应线性拟合

2.2　反硝化聚磷菌的富集和驯化

第 2 阶段的主要目标是富集驯化 DPB。考虑到在缺氧阶段需投加硝酸盐，反硝化菌可在利用厌氧阶段剩余碳源进行反硝化，与 DPB 竞争硝酸盐[14-15]，此外有研究表明碳源和硝酸盐同时存在时对反硝化除磷产生不利影响[16]，较低的 C/N 适合反硝化除磷，因此第 2 阶段的培养减少进水碳源量。同时缺氧段投加硝酸盐采取逐渐加量的方式，防止培养初期硝酸盐在缺氧段不能完全消耗，将剩余的部分硝酸盐带入下一周期。

第 2 阶段从第 12 周期开始对进水、厌氧结束、好氧结束和出水的磷含量进行测定，测定结果如图 5、图 6所示。第 2 阶段释磷量、缺氧聚磷量和除磷量为 13.3～39.2、28.6～54.0、7.6～29.4 mg·L^{-1}。由于减少了进水的碳源量，与第 1 阶段相比，这一阶段释磷量和聚磷量没有第 1 阶段末期大，但除磷量基本维持在 20 mg·L^{-1}左右，平均为 19.3 mg·L^{-1}，与第 1 阶段末期除磷量相近。缺氧聚磷量占总聚磷量的百分比具有上升的趋势，说明污泥利用硝酸盐作为电子受体的反硝化聚磷能力逐渐上升。同时在测定中还发现，缺氧结束和沉淀出水中会存在亚硝酸盐，浓度范围分别为 0.0～3.6、0.0～5.0 mg·L^{-1}。

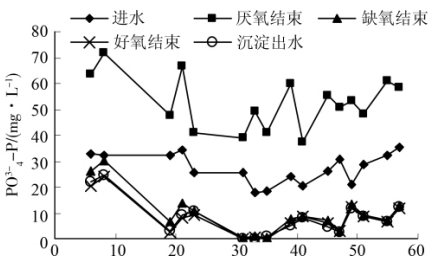


图 5　反硝化聚磷污泥培养过程中各阶段水中磷浓度随周期的变化

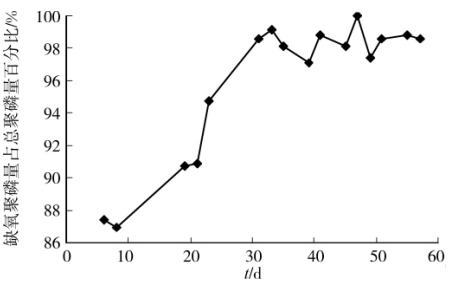
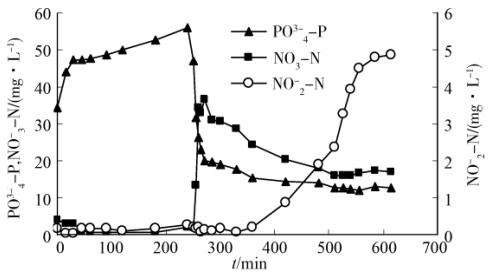


图 6　反硝化聚磷污泥培养过程中缺氧聚磷量占总聚磷量百分比变化

在第 2 阶段培养结束后对一周期的磷和硝酸盐的变化进行了监测，变化曲线如图 7 所示。进水、厌氧结束、缺氧结束、好氧结束和沉淀结束的磷浓度分别为 34.2、55.9、12.6、12.3、12.6 mg·L^{-1}。释磷量、缺氧聚磷量和除磷量分别为 21.7、43.3、21.6 mg·L^{-1}，

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

缺氧段初始30 min具有最大的聚磷速率为1.19 mg·L^{-1}·min^{-1},是第1阶段最大好氧聚磷速率的69.6%。好氧聚磷和反硝化聚磷的主要区别为:以氧气作为电子受体消耗单位$NADH_2$产生三分子ATP,而以硝酸盐为电子受体消耗单位$NADH_2$产生两分子ATP,导致氧化单位$NADH_2$所吸收的磷酸盐量(P/$NADH_2$)不同[17-19]。因此,在聚磷段初始DPB和PAOs体内PHB均充足的情况下,缺氧聚磷速率较好氧聚磷速率低。



7 反硝化聚磷污泥培养末期一周期氮磷变化曲线

缺氧段硝酸盐的总投加量为50 mg·L^{-1},消耗量为33.9 mg·L^{-1},平均单位硝酸盐的消耗量对应的除磷量为1.28 (mg—P)·(mg—N)$^{-1}$。出水的磷、硝氮浓度分别为12.6、16.9 mg·L^{-1},但没有继续发生缺氧反硝化,同时好氧阶段也没有明显的聚磷现象,分析认为这时DPB胞内的PHB成为限制因素导致无法进一步聚磷。亚硝酸盐在360 min处开始有明显的累积现象,此时聚磷基本完成,分析认为:亚硝酸盐为反硝化(聚磷)过程中的不完全反硝化(聚磷)产物或中间产物,有文献表明:亚硝酸盐在低浓度下可作为反硝化聚磷的电子受体[20],因此在240~360 min过程中产生的亚硝酸盐可作为电子受体进行反硝化聚磷,在360 min之后DPB胞内的PHB耗尽不能进一步消耗亚硝酸盐,由此造成了亚硝酸的累积;另外好氧段曝气使吸附在污泥表面的亚硝酸盐吹脱入水中,也可能是造成亚硝酸盐的升高的原因之一。

在表观上可以看出,通过上述2阶段的培养污泥已经具有较强的释磷聚磷能力,故判断反硝化污泥培养成功。

2.3 硝化菌的富集和驯化

硝化菌是化能自养菌,硝化反应需要满足好氧条件并保持一定的碱度。从第12周期开始对进水、好氧结束和出水的氨氮进行测定,结果如图8所示。在首次测定时进水浓度为42.3 mg·L^{-1},但出水氨氮高达15.3 mg·L^{-1},因此降低了进水氨氮浓度,采取了逐步增加进水氨氮浓度的方法,取得了良好的效果。氨氮去除量由27.2 mg·L^{-1}逐渐增加到50.7 mg·L^{-1},去除效率也由初始的64.3%上升并稳定在98.5%以上。

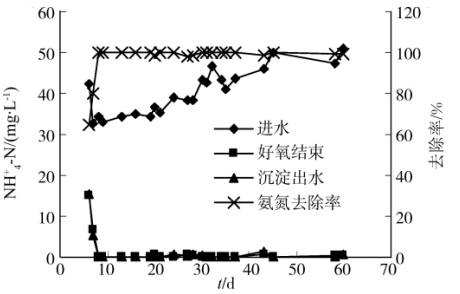


图8 硝化污泥培养过程中各阶段水中氨氮浓度随周期的变化

在硝化污泥培养结束后对一周期的氨氮和硝酸盐的变化进行了监测,如图9所示,在420 min左右完成硝化反应,氨氮的去除和硝氮的生成基本符合零级反应。

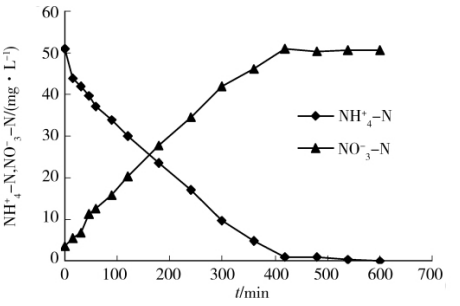


图9 硝化污泥培养末期一周期氨氮、硝氮变化曲线

根据Monod方程[21]和比硝化速率的物理意义,有 $-\frac{dC_{NH_3}}{dt}=v_{max,NH_3}\frac{C_xC_{NH_3}}{K_{s,NH_3}+C_{NH_3}}$。其中:$C_{NH_3}$为$t$时刻的氨氮浓度;$v_{max,NH_3}$为比硝化速率;$K_{s,NH_3}$为氨氮饱和常数。有文献表明:$K_{s,NH_3}=10^{0.051t-1.158}$[22],20℃时$K_{s,NH_3}=0.7$ mg·L^{-1}<<C_{NH_3},因此$-\frac{dC_{NH_3}}{dt}=v_{max,NH_3}C_x$,氨氮以最大速度进行硝化反应,呈零级反应关系。对氨氮的去除进行曲线拟合得到$v_{max,NH_3}C_x=0.1134$ mg/(L·min^{-1}),将$C_x=2.76$ g/L带入,得到$v_{max,NH_3}=0.0024$ h^{-1},这与文献[19]中计算出的$v_{max,NH_3}=0.0022$~0.0031 h^{-1}相近。经过此阶段的培养在表观上可以看出污泥已经具有较强的硝化能力,故判断硝化污泥培养成功。

2.4 FISH及SEM分析

上述内容从表观上表明了双污泥培养成功,但仍未能定性判断是否存在大量的硝化菌和聚磷菌,因此进行了FISH检测并使用SEM进行污泥大致形态的观察。图10、图11分别为双污泥的FISH及

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

SEM 测定照片。从图片可以明显看出硝化污泥和反硝化污泥在各自的系统中已经大量存在。

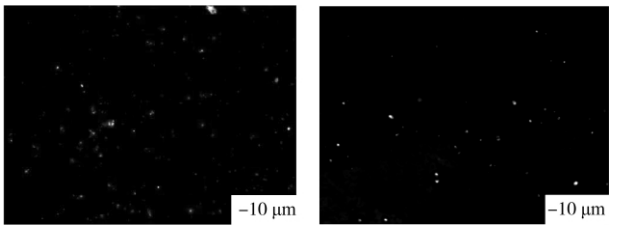
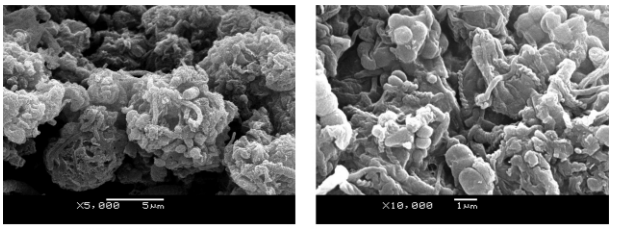


图 10　双污泥 FISH 图片



(a) 硝化污泥　　(b) 聚磷污泥

图 11　双污泥 SEM 图片

从 SEM 照片可知，双污泥系统中均存在大量密实的菌胶团，丝状菌构成了菌胶团的主要骨架。从形态上来看，硝化菌胶团主要以椭球状和棒状的球菌或者短杆菌为主，宽度在 0.5～1 μm 左右。反硝化聚磷污泥中细菌的形态更丰富，主要有球菌、双球菌、螺旋菌、短杆菌和长杆菌等组成。

2.4　A_2N-SBR 运行效果

反硝化除磷污泥和硝化污泥驯化成功后，采用 A_2N-SBR[23] 工艺进行脱氮除磷试验。A_2-SBR 和 N－SBR 的有效体积均为 65 L，A_2-SBR 和 N－SBR 进水前泥水混合物均约为 15 L，处理水量约为 50 L，容积交换比为 0.70～0.77。如表 1 和图 12 所示，进水 COD、氨氮、磷浓度分别为 188.0、54.8、7.25 mg/L 时，去除率分别为 98.6%、76.7% 和 94.1%，具有良好的脱氮除磷效果。

表 1　A_2N-SBR 双污泥工艺各阶段对污染物去除效果　　$mg \cdot L^{-1}$

	进水	厌氧结束	硝化结束	缺氧结束	曝气吹脱结束	出水
COD	188.0	30.8	13.7	—	2.3	2.7
氨氮	54.8	54.6	0.0	13.4	13.0	12.8
SP	7.25	29.30	21.70	1.93	0.44	0.43
NO_3^--N	1.27	0.96	31.90	1.25	0.80	0.80

注：—未检出

厌氧阶段反硝化聚磷菌碳源以 PHB 的形式储存在胞内同时释磷，COD 去除量为 157.2 $mg \cdot L^{-1}$，占其总去除量的 89.7%，释磷量为 22.0 $mg \cdot L^{-1}$。根据 Ekenfelder 提出的底物代谢速率遵循一级反应动力学的规律，则厌氧段 DPB 摄取碳源速率为：$r_{ac}^{anaerobic} = \frac{dC_{ac}}{dt} = -K_{ac}C_xC_{ac}$，可推导出 $C_{ac} = C_{ac0}e^{-K_{ac}C_xt}$。其中：$r_{ac}^{anaerobic}$ 为厌氧状态下碳源的消耗速率；C_{ac} 为碳源浓度；K_{ac} 为碳源去除速率常数；C_{ac0} 为碳源初始浓度。

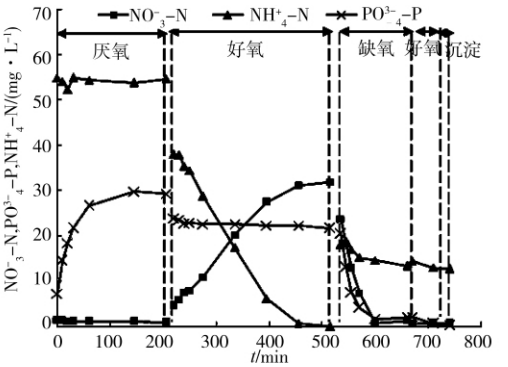


图 12　A_2N-SBR 双污泥工艺脱氮除磷效果

E Murnleitner 根据反硝化除磷原理和计量学推导出的模型[24]有：

$$r_p^{anaerobic} = -r_{pp}^{anaerobic} = -0.36r_{ac}^{anaerobic} - r_{p,maint}^{anaerobic},$$

$$r_{p,maint}^{anaerobic} = m_p^{anaerobic}C_x;$$

其中：$r_p^{anaerobic}$ 为好氧聚磷速率；$r_{p,maint}^{anaerobic}$ 为厌氧二次释磷速率；$m_p^{anaerobic}$ 为最大比二次释磷速率，一般取 0.002 5 mmolP·mmolC/(biomass·h)，忽略 C_x 的变化，则 $r_{p,maint}^{anaerobic}$ 为常数 B。由上式可推导出 $C_p = C_{p0} + 0.36C_{ac0}(1-e^{-K_{ac}C_xt}) - Bt$，因此可写成 $C_p = C_{p0} + A(1-e^{-Dt}) - Bt$ 的形式，采用 origin 软件进行曲线模拟，得到 $C_p = 7.25 + 19.8(1-e^{-0.040\,8t}) + 0.018\,9t$，$R^2 = 0.999\,14$；因此 $K_{ac}C_x = 0.040\,8\ min^{-1}$，将 $C_x = 3.5\ g/L$ 带入，$K_{ac} = 0.700\ L/(h \cdot g^{-1})$。文献[19]假定厌氧段厌氧有效释磷速率是水中有机物的去除率的 β 倍，在此基础上推导出厌氧段磷浓度的表达式与本文推导的表达式主要区别为不存在 $-Bt$ 项，且 $\beta = 0.100$，按照本文拟合的结果计算 $\beta = 0.105$，与文献[19]相近。

由于存在容积交换比，在硝化段初始，磷、氨氮的浓度被稀释为 38.0、23.9 $mg \cdot L^{-1}$。氨氮硝化按照零级反应硝化率为 100%，磷浓度维持不变，COD 在此阶段也有少量的去除。硝化阶段结束后，将沉淀后的上清液由 N－SBR 转入 A_2-SBR，因此需再次考虑容积交换比，缺氧初始硝酸盐量被稀释为 23.7 $mg \cdot L^{-1}$，同时磷浓度也被稀释。由于在厌氧结束后部分泥水混合物（约 15 L）仍存在于 A_2-SBR 中，这部分泥水混合物含有厌氧结束段的氨氮、

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

COD和磷，因此在硝化液进入 A_2-SBR 后即缺氧段初始氨氮和COD浓度升高，但磷同时受到容积交换的稀释作用，故磷浓度变化不大。反硝化聚磷基本在25 min内完成，硝酸盐去除量和聚磷量分别为18.5、22.9 mg·L^{-1}。

对于缺氧速率反应动力学可与好氧聚磷进行对比。以下为E Murnleitner等提出的好氧聚磷动力学和缺氧动力学方程。

$$r_p^{aerobic}=-r_{pp}^{aerobic}=k_{pp}\frac{1}{f_{pp}}\frac{C_p}{C_p+K_p}M_{o_2}C_x \quad (1)$$

$$r_p^{dentri}=-r_{pp}^{dentri}=$$

$$k_{pp}\frac{1}{f_{pp}}\frac{C_p}{C_p+K_p}\frac{Cv_{NO_3^-}}{C_{NO_3^-}+K_{NO_3^-}{}^{pp}}(1-M_{o_2})C_x \quad (2)$$

其中：$r_p^{aerobic}$ 为好氧聚磷速率；$r_{pp}^{aerobic}$ 为好氧条件下胞内聚磷颗粒的合成速率；r_p^{dentri} 为缺氧聚磷速率；r_{pp}^{dentri} 为缺氧条件下胞内聚磷颗粒的合成速率；k_{pp} 为聚磷颗粒的合成速率常数；f_{pp} 为胞内聚磷颗粒量占污泥中活性部分数量的比值；M_{o_2} 为开关函数为 $\frac{C_{O_2}}{C_{O_2}+0.0001}$；$K_p$ 为聚磷颗粒合成饱和常数；$K_{NO_3^-}{}^{pp}$ 为硝氮合成聚磷颗粒的饱和指数。

式(1)中由于在好氧状态下氧气充足，因此开关函数 M_{O_2} 为1，同理在缺氧条件下基本不存在，因此 M_{O_2} 为0。因此对比两式可以发现仅相差 $\frac{C_{NO_3^-}}{C_{NO_3^-}+K_{NO_3^-}{}^{pp}}$，而 $K_{NO_3^-}{}^{pp}=0.01$ mmol/L<<$C_{NO_3^-}$；因此 $r_p^{aerobic}$ 与 r_p^{dentri} 的反应级数应相同，需要注意的是两者的 f_{pp} 和 C_p 不同，因此缺氧聚磷速度仍可以用一级反应动力学拟合，但速率常数不相同。拟合结果为 $K_{p,NO_3^-}=0.74$ L/(g·h)。

与2.2中DPB培养阶段周期试验相比，聚磷时间、聚磷量和聚磷速率均有所减少，缺氧聚磷量占总聚磷量百分比仅为78%，分析认为这是由于试验中不同的限制因素引起的。如前所述，在DPB培养的周期试验中，缺氧末端PHB成为了反硝化聚磷的限制因素，而 A_2N-SBR 试验和DPB培养周期试验中的释磷量相近，但超量聚磷量远远没有达到DPB培养周期试验中的超量聚磷量，同时好氧阶段发生了聚磷，说明DPB胞内的PHB在缺氧阶段并没有完全利用，缺氧聚磷量的减少时由缺乏硝酸盐引起的。从试验结果可知：N－SBR的硝化效率为100%，那么硝酸盐的缺乏的主要原因主要有两方面：1)污水在厌氧结束时由 A_2-SBR 向N－SBR转入时稀释氨氮；2)污水在硝化结束时由N－SBR向 A_2-SBR 转入时稀释硝酸盐。后者随着运行周期的增长可被解决：硝化沉淀后N－SBR中会存有上一周期的硝酸盐，可以减弱稀释作用。前者只有通过尽量提高容积交换比来达到，使更多的氨氮转入N－SBR进行硝化反应，同时可降低出水的氨氮浓度，但是容积交换比与污泥的沉降性能具有一定的关系，提高存在一定的限度，这方面还需要进一步研究。

3 结 论

1)采用2阶段的运行方式进行反硝化聚磷污泥的培养，第1阶段为厌氧/好氧的运行方式，采取高磷浓度进水抑制PAOs其竞争菌种GAOs的生长。此阶段最大释磷量、聚磷量和除磷量分别为77.2、89.4、25.0 mg·L^{-1}；第2阶段采用厌氧/缺氧/好氧的运行方式，通过减少碳源投加量抑制DPB竞争菌种反硝化菌的生长，缺氧聚磷量占总聚磷量的百分比上升至96%以上。

2)采取了逐步增加进水氨氮浓度的方法培养硝化菌，氨氮去除量由27.2 mg·L^{-1} 逐渐增加到50.7 mg·L^{-1}，去除效率也由初始的64.3%上升至98.5%以上。

3)硝化速率和反硝化速率满足零级动力学方程，比硝化速率常数为0.002 4 h^{-1}；好氧聚磷速率和缺氧聚磷速率均满足一级动力学方程，速率常数分别是0.377、0.740 L/(g·h^{-1})。

4)利用驯化培养成功的反硝化聚磷污泥和硝化污泥进行了 A_2N-SBR 试验。在进水COD、氨氮和磷分别为188.0、54.8、7.25 mg/L时，去除率分别为93.5%、76.7%、94.1%，驯化培养的双污泥具有良好的脱氮除磷效果。

参考文献：

[1] Mino T, Loosdrecht V M C M, Heijnen J J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process [J]. Water Research, 1998, 32(11): 3193-3207.

[2] 刘洪波，李卓，缪强强，等. 传统生物除磷脱氮工艺和反硝化除磷工艺对比[J]. 工业用水与废水，2006，37(6)：4-7.
LIU Hongbo, LI Zhuo, MIAO Qiangqiang, et al. Comparison between traditional biological nutrient removal process and denitrifying dephosphatation process [J]. Industrial Water & Wastewater, 2006, 37(6): 4-7.

[3] 张杰，臧景红，杨宏，等. A^2/O 工艺的固有缺欠和对策研究[J]. 给水排水，2003，29(3)：22-25.
ZHANG Jie, ZANG Jinghong, YANG Hong, et al. A study on the inherent shortcomings and countermeasures of the A^2/O process [J]. Water & Wastewater Engineering,

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2003，29(3)：22-25.

[4] Wachtmeister A，Kuba T，Loosdrecht V M C M，et al. Sludge characterization assay for aerobic and denitrifying phosphorus removing sludge[J]. Water Research，1997，31(3)：471-478.

[5] Gerber A，Villier R H，Mostert E S，et al. The Phenomenon of Simultaneous Phosphorous Uptake Release and Its Importance in Biological Nutrient Removal in：Biological Phosphate Removal From Wastewaters[M]. Pergamon Press，Oxford，1987.

[6] 王亚宜. 反硝化除磷脱氮机理及工艺研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2004.

[7] 国家环境保护总局. 水和废水检测分析方法[M]. 4 版. 北京：中国环境科学出版社，2002.

[8] Satoh H，Mino T，Matsuo T. Deterioration of enhanced biological phosphorus removal by the domination of microorganisms without polyphosphate accumulation[J]. Water Science and Technology，1994，30(6)：203-211.

[9] 徐微，吕锡武，蒋彬. 反硝化聚磷污泥的培养驯化及关键参数研究[J]. 中国给水排水，2009，25(5)：5-8.
XU Wei，LYU Xiwu，JIANG Bin. Cultivation and domestication of denitrifying phosphorus removal sludge and key parameters[J]. China Water & Wastewater，2009，25(5)：5-8.

[10] 郝王娟，薛涛，黄霞. 进水磷碳比对聚磷菌与聚糖菌竞争生长的影响[J]. 中国给水排水，2007，23(17)：95-98.
HAO Wangjuan，XUE Tao，HUANG Xia. Effect of influent P/C ratio on competition between phosphate and Glycogen-accumulating organisms[J]. China Water & Wastewater，2007，23(17)：95-98.

[11] Sudiana I M，Mino T，Satoh H，et al. Metabolism of enhanced biological phosphorus removal and non-enhanced biological phosphorus removal sludge with acetate and glucose as carbon source[J]. Water Science and Technology，1999，39(6)：29-35.

[12] Liu W T，Kazunori N，Tomonori M. Internal energy-based competition between polyphosphate-and glycogen-accumulating bacteria in biological phosphorus removal reactors-ffect of P/C feeding ratio[J]. Water Research，1997，31(6)：1430-1438.

[13] Schuler A J，Jenkins D. Enhanced biological phosphorus removal from wastewater by biomass with different phosphorus contents，Part I：Experimental results and comparison with metabolic models[J]. Water Environment Research，2003，75(6)：485-498.

[14] 张晶莉，文一波，李林宝，等. 反硝化除磷脱氮工艺的影响因素探讨[J]. 安全与环境工程，2007，14(4)：67-70.
ZHANG Jingli，WEN Yibo，LI Linbao，et al. Discussion on the affecting factors of denitrifying phosphorous removal[J]. Safety and Environmental Engineering，2007，14(4)：67-70.

[15] 李相昆，姜安玺，于健，等. 连续流双污泥反硝化同时除磷系统影响因素[J]. 沈阳建筑大学学报：自然科学版，2005，21(5)：560-563.
LI Xiangkun，JIANG Anxi，YU Jian，et al. Study on the affecting factors of continuous-flow two-sludge system[J]. Journal of Shenyang Architectural and Civil Engineering Institute：Natural Science，2005，21(5)：560-563.

[16] Sorm R，Bortone G，Saltarelli R，et al. Phosphate uptake under anoxic conditions and fixed-film nitrification in nutrient removal activated sludge system[J]. Water Reaserch，1996，30(7)：1573-1584

[17] 王亚宜，王淑莹，彭永臻. 反硝化除磷的生物化学代谢模式[J]. 中国给水排水，2006，22(6)：4-7.
WANG Yayi，WANG Shuying，PENG Yongzhen. Metabolic model for denitrifying biochemical phosphorus removal[J]. China Water & Wastewater，2006，22(6)：4-7.

[18] Murnleitner E，Kuba T，Loosdrecht V M C M，et al. An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal[J]. Biotechnology & Bioengineering，1997，54(5)：434-450.

[19] 罗宁. 双泥生物反硝化吸磷脱氮系统工艺的试验研究[D]. 重庆：重庆大学，2003.

[20] Jens M，Eva A，Steven I. Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge[J]. Water Research，1999，33(8)：1871-1883.

[21] 张自杰. 排水工程[M]. 4 版. 北京：中国建筑工业出版社，2000.

[22] 顾夏生. 废水生物处理数学模式[M]. 2 版. 北京：清华大学出版，1997.

[23] Kuba T，Loosdrecht V 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]. Water Research，1996，30(7)：1702-1710.

[24] Murnleitner E，Kuba T，Loosdrecht V M C M，et al. An integrated metabolic model for the aerobic and denitrifying biological phosphorus removal[J]. Biotechnology and Bioengineering，1997，54(5)：434-450.

[25] Kaczcrek K，Ledakowicz S. Kinetics of nitrogen removal from sanitary landfill leachate[J]. Bioprocess Biosyst Engineering，2006，29(5/6)：291.

[26] 王亚宜. 反硝化除磷脱氮原理及工艺研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2004.

（编辑　王秀玲）

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net