

# 同步反硝化聚磷的试验研究

袁林江<sup>1</sup>, 张小玲<sup>1,2</sup>, 韩玮<sup>1</sup>, 王磊<sup>1</sup>, 杨永哲<sup>1</sup>, 王志盈<sup>1</sup>

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055; 2. 长安大学环境科学与工程学院, 西安 710064)

**摘要:**采用 SBR 反应器和人工合成废水研究了同步反硝化聚磷的条件和影响因素. 试验结果表明, 厌氧/好氧方式下驯养的生物除磷污泥, 在厌氧期之后供给硝酸盐, 则污泥可以很快实现同步反硝化聚磷. 聚磷前厌氧阶段的存在是实现反硝化聚磷必不可少的重要前提. 在没有  $\text{NO}_3^-$  干扰而且乙酸钠为唯一碳源下, 最佳厌氧时间为 60 min. 先于缺氧期微生物接触硝酸盐, 会使反硝化聚磷减弱甚至丧失. 缺氧段  $\text{NO}_3^-$  浓度是影响反硝化聚磷效果的因素之一. 在厌氧(2h)-缺氧(1h)-好氧(2h)的试验条件下, 当  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度由 5 mg/L 上升至 20 mg/L 时, 其反硝化聚磷效率由 11.9% 上升至 48.7%. 但  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度提高到了 20 mg/L 以上时, 其效率提高得不很明显. 好氧段的存在不会使诱导形成的反硝化聚磷消失, 但缩短好氧时间有助于提高 DNPA 在除磷中的比例.

**关键词:**反硝化聚磷; SBR 反应器; 聚磷菌; 生物脱氮除磷; 诱导

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)06-0092-05

## Experiment of Simultaneous Denitrifying Phosphorus Accumulation

YUAN Lin-jiang<sup>1</sup>, ZHANG Xiao-ling<sup>1,2</sup>, HAN Wei<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1</sup>, YANG Yong-zhe<sup>1</sup>, WANG Zhi-ying<sup>1</sup>

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

**Abstract:** Denitrifying phosphorus accumulation (DNPA) and the factors affecting it were studied in a SBR with synthetic wastewater. The results showed that the sludge acclimatized under anaerobic/aerobic operation with good phosphorus removal ability, showed DNPA soon when fed nitrate instead of aeration following the anaerobic stage. Anaerobic stage was a vital premise to DNPA. If DNPA sludge was fed with nitrate prior to anaerobic stage, the DNPA would weaken even disappear. When acetate was used as sole carbon resource in the influent and nitrate did not exist in anaerobic, 1 hour of anaerobic time was optimal.  $\text{NO}_3^-$  concentration in the anoxic was one of the factors affecting DNPA. When nitrate concentration was advanced from 5 mg/L to 20 mg/L, the percentage of DNPA increased from 11.9% to 48.7% under the condition of anaerobic(2h)-anoxic(1h)-aerobic(2h). But when the  $\text{NO}_3^-$  concentration was enhanced upwards of 20 mg/L, the efficiency cannot be improved. Induced DNPA did not disappear even though there was aerobic stage following anoxic stage, but the shorter the aerobic stage lasted the higher proportions of phosphorus removal via DNPA to total removal.

**Key words:** denitrifying phosphorus accumulation (DNPA); SBR; phosphorus accumulating organism (PAO); enhanced biological nutrient removal (EBNR); induction

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<sup>[1-3]</sup>. 利用 DNPA 同步脱氮除磷可以同时将硝酸盐还原和微生物超量摄磷合二为一. 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.

聚磷菌(Phosphorus Removal Organism, PAO)在释磷和超量摄磷过程中, 能量来自以  $\text{O}_2$  为最终氢受体进行的好氧呼吸. 在废水处理中绝大多数进行好氧呼吸的细菌也可以在无  $\text{O}_2$  下以  $\text{NO}_x^-$  为最终氢受体代替  $\text{O}_2$  来产生能量. 从理论上讲 PAO 也

具备这种代谢的可能, 即反硝化聚磷. Meinhold<sup>[6]</sup>在 4 个平行的反应器中发现, 部分除磷污泥在厌氧且无硝酸盐时释放磷, 但加入硝酸盐后, 硝酸盐浓度减小, 同时细胞内聚磷含量增加, 出现超量摄磷现象. 利用细胞脂肪酸图谱分析研究表明反应器中除磷微生物种群结构, 污泥中 PAO 的组成并无变化<sup>[7]</sup>. 证明 PAO 象反硝化菌一样利用  $\text{NO}_x^-$  作为最终电子受体. 在一定外部条件下, PAO 可以成为具备同步脱氮除磷的反硝化聚磷菌(Denitrifying phosphorus accumulation Organism, DNPAO).

本研究利用 SBR 反应器研究了 PAO 转变为

收稿日期: 2003-12-02; 修订日期: 2004-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(5008014)

作者简介: 袁林江(1966-), 男, 副教授, 研究方向为废水的生物处理.

### DNPAO 的外部条件和同步脱氮除磷的影响因素 .

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验装置

试验装置如图 1 所示 . 反应器为有效容积 4.8 L 的密闭圆柱状 . 每一反应周期的进水和排水 . 曝气 . 搅拌 . 投加  $\text{NO}_3^-$  和静置等均为自动控制 . 实现好氧 . 厌氧 . 缺氧以及沉淀等反应过程 . 试验温度控制在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  左右 . 每 6 h 为一个运行周期 . 包括进水和排水各 15 min . 厌氧 . 缺氧和好氧反应时间分配依各阶段实验而设定 .

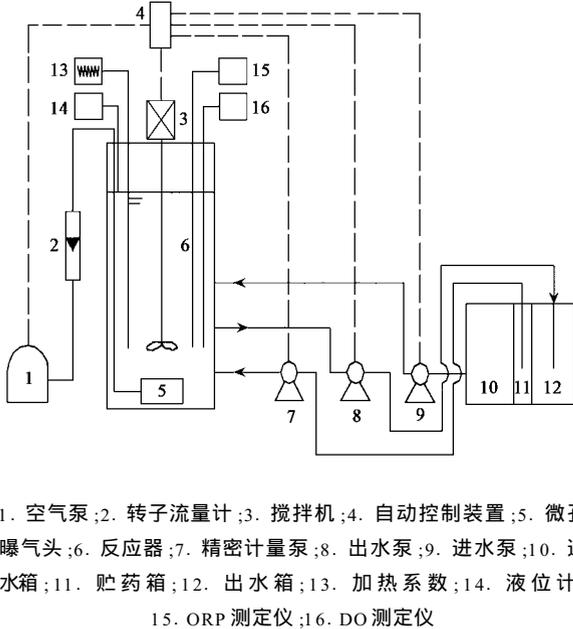


图 1 实验装置系统

Fig.1 Diagram of the experimental system

### 1.2 试验用水

采用人工合成废水 . 主要成分是乙酸钠 . 氯化铵和磷酸二氢钾 . 同时含有  $\text{K}^+$  .  $\text{Mg}^{2+}$  .  $\text{Ca}^{2+}$  .  $\text{SO}_4^{2-}$  .  $\text{Zn}^{2+}$  等微量元素 . 水质为  $\text{COD}: 350\text{ mg/L}$  .  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}: 10\text{ mg/L}$  .  $\text{NH}_4^+\text{-N}: 10\text{ mg/L}$  . 碱度 (以  $\text{CaCO}_3$  计)  $350\text{ mg/L}$  .  $\text{pH}: 7.5$  .

### 1.3 分析方法

$\text{COD}$ : 重铬酸钾法;  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  及  $\text{TP}$  钼锑抗分光光度法;  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ : 纳氏试剂分光光度法;  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ :  $\text{N}-1$ -萘基乙二胺比色法;  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ : 紫外分光光度法 .

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚磷菌的富集培养

反应器以厌氧 (2 h . 包括进水 15 min) - 好氧 (3 h) -

沉淀 (45 min) - 出水 (15 min) 的方式连续运行 . 系统除磷率变化见图 2 . 由图 2 可见 . 接种污泥在初期仅有很低的除磷能力 . 但一周后 . 系统的除磷率就提高到 90 % 以上并达到稳定 . 表明污泥已形成良好的除磷能力 . 污泥也表现出典型的聚磷菌的代谢特征 : 厌氧阶段释放磷和好氧阶段过量摄取磷 (图 3) .

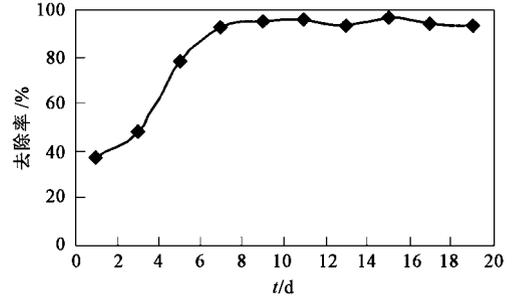


图 2 污泥培养过程中系统除磷率变化

Fig.2 Variation of phosphorus removal percentage during sludge cultivation

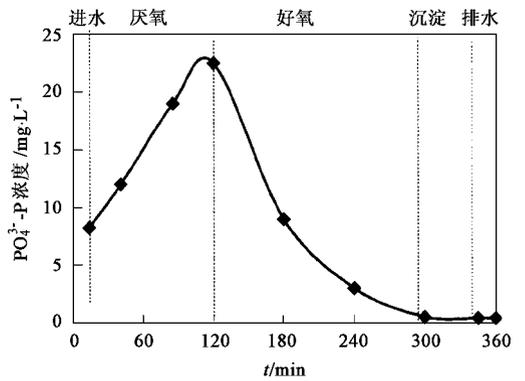


图 3 一个运行周期内系统内磷浓度变化

Fig.3 Variation of phosphorus concentration in a cycle

### 2.2 反硝化聚磷

当系统建立起稳定的除磷状态后 . 取培养成熟的污泥进行静态反硝化聚磷试验 . 在投加废水并厌氧搅拌 2 h 后再加入硝酸钠溶液使反应体系中  $\text{NO}_3^-$  约为  $50\text{ mg/L}$  . 第一次加入硝酸盐后反应体系中磷和硝态氮的变化见图 4 . 由图 4 可见 . 在厌氧段结束时磷的浓度上升为  $36.14\text{ mg/L}$  ; 加入  $\text{NO}_3^-$  后体系中  $\text{NO}_3^-$  - N 达到  $42.2\text{ mg/L}$  . 3 h 后 .  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  浓度降低到了  $3.41\text{ mg/L}$  .  $\text{NO}_3^-$  - N 浓度降低到  $5.25\text{ mg/L}$  . 表明磷的吸收和硝酸盐还原同步进行 . 也就是反硝化聚磷 . 说明培养的传统除磷污泥 (PAO) 就具有反硝化聚磷能力 . 其中反硝化聚磷初期 . 由于  $\text{NO}_3^-$  - N 负荷较高 . 出现了  $\text{NO}_2^-$  - N 短暂的

积累.这表明一方面一部分 DNPAO 只能将  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  转化为  $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ,另一方面  $\text{NO}_2^- - \text{N}$  也可以作为反硝化聚磷的电子受体.

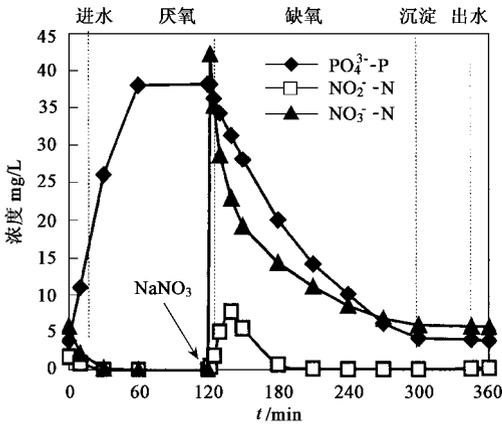


图 4 反应器内第一天加入  $\text{NO}_3^-$  后磷、亚硝酸盐和硝酸盐浓度变化

Fig. 4 Phosphorus, nitrite and nitrate profiles in a cycle of initial adding nitrate

### 2.3 厌氧期对 DNPA 释磷的影响

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

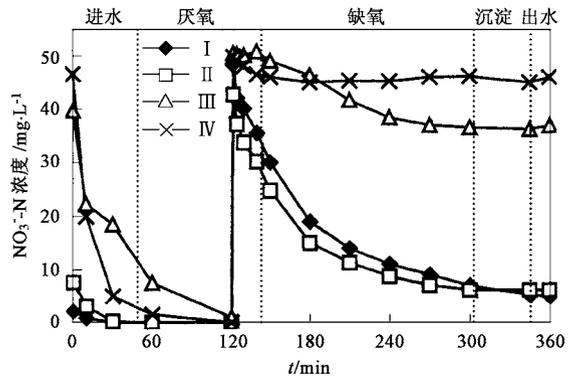
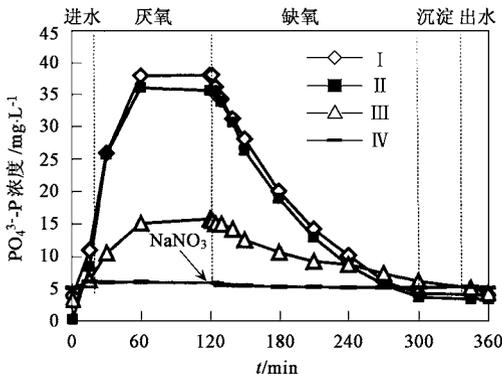


图 5 残留的  $\text{NO}_3^-$  对反硝化聚磷的影响(I、II、III和IV对应的  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度为 2.08 mg/L、7.60 mg/L、39.65 mg/L 和 46.56 mg/L)

Fig. 5 Effect of nitrate from former cycle on DNPA(I, II, III and IV represent 2.08 mg/L, 7.60 mg/L, 39.65 mg/L and 46.56 mg/L of nitrate)

保持缺氧时间一定,厌氧期长短对 DNPA 的影响见图 6.无论厌氧期是 20 min 还是长达 180 min,都有反硝化聚磷发生.厌氧期为 20 min 时,磷的释放相对与厌氧期长的要低, DNPA 速率较低, DNPA 完成后残留的磷浓度也相对高些.厌氧期过长(180 min)也不会使 DNPA 效果有提高.

### 2.5 硝酸盐浓度对 DNPA 的影响

缺氧段加入的  $\text{NO}_3^-$  量对反硝化聚磷效果的影

响见图 7.当缺氧段投加  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度  $\leq 20 \text{ mg/L}$  时,缺氧聚磷速率随着投加硝酸盐浓度的增加而增大.  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度为 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L 时,缺氧最大聚磷速率分别为 8.65 mg/(g·h)、9.01 mg/(g·h)、9.36 mg/(g·h).当投加  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  浓度达 20 mg/L 以后,反硝化不完全,硝酸盐残留影响到下一循环,导致厌氧段释磷减少,反硝化聚磷速率下降(见图 5).

### 2.4 厌氧期长短对 DNPA 释磷的影响

由图 5 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 30 min 才完全被反硝化除去,致使厌氧段缩短约 30 min.试验 I 和 II 的厌氧期的实际时间分别约为 105 min 和 90 min.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 PAO 而且对于 DNPAO 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  $\text{NO}_3^-$  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.因此,厌氧阶段聚磷菌能否得到快速易分解碳源是反硝化聚磷的关键.

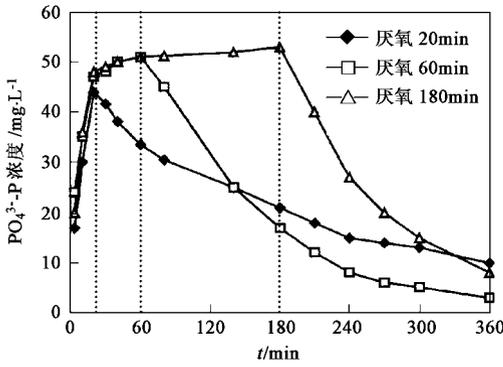


图 6 厌氧时间长短对 DNPA 的影响

Fig. 6 Effect of anaerobic time on DNPA

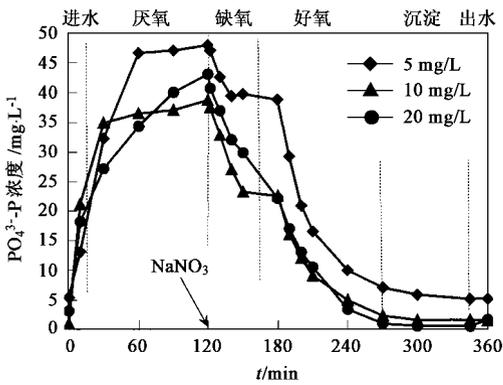


图 7 缺氧段 NO<sub>3</sub>-N 浓度对反硝化聚磷效果的影响

Fig. 7 Effect of nitrate concentration in anoxic stage on DNPA

### 2.6 缺氧期长短对 DNPA 的影响

在投加 20 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 下,厌氧(2h)-缺氧(2.5h)-好氧(0.5h)和厌氧(2h)-缺氧(1h)-好氧(2h)运行相比,随着缺氧时段的延长,缺氧段反硝化除磷率由 48.7% 上升至 96.7%(图 8)。

### 2.7 好氧期对 DNPA 的影响

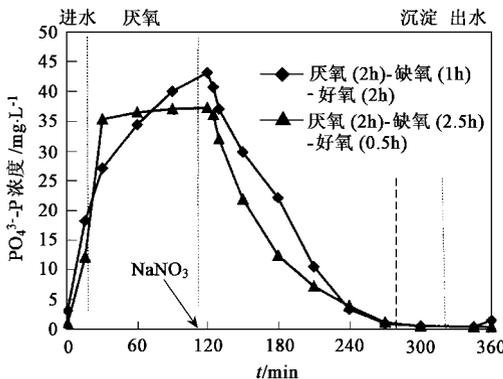


图 8 缺氧期长短对 DNPA 的影响

Fig. 8 Effect of anoxic time on DNPA

由图 9 可以看出,随着好氧时间由 1h 缩短到 10 min,系统的反硝化聚磷效果逐渐显著,反硝化聚磷速率也逐渐增大,这表明将系统好氧时间缩短,可以促进反硝化聚磷过程的顺利进行.从图 7 和图 8 也可以看出,即使反应周期里有好氧段,在缺氧段仍然进行 DNPA,不受好氧段的影响,没有出现聚磷仅在好氧段进行的现象.这表明 DNPA 是稳定的微生物代谢,不受氧的逆转;生物除磷过程中微生物超量摄磷时,无论是硝酸盐还是氧都可以作为电子受体。

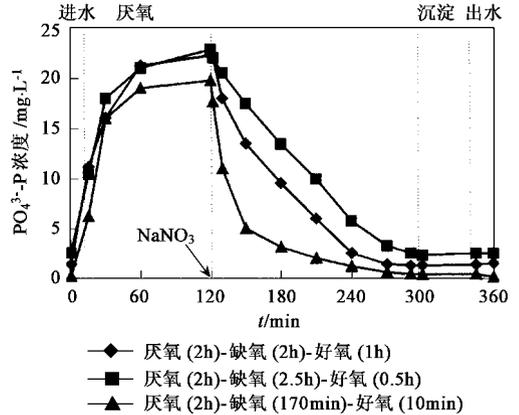


图 9 好氧期长短对 DNPA 的影响

Fig. 9 Effect of aerobic time on DNPA

## 2.8 讨论

早期认为硝酸盐对生物除磷有不利影响,因此在 5 段或 3 段 Bardenpho 工艺以及 Phoredox 工艺中都专门设立反应单元来去除回流液中的硝酸盐,从而保证除磷效果.从本试验结果看,除磷过程中并非聚磷菌不能与硝酸盐接触,而关键是控制环境条件.厌氧期一旦聚磷菌与硝酸盐接触,就导致聚磷效果下降(图 5).这主要是由于反硝化菌脱氮造成 RBCOD 无法满足 PAO 所致<sup>[9]</sup>.而在缺氧期,PAO 接触硝酸盐后可以迅速转化为 DNPA 菌(图 4).Ubukata 和 Takii 的研究也表明只要经 2 个循环的厌氧/缺氧的诱导, DNPA 所需的有关酶就可以形成.足够长且无硝酸盐干扰的厌氧期无论是对 PAO 抑或是 DNPAO 来说都是影响除磷效果的非常关键的环境条件<sup>[8]</sup>.无论是 A/A 或是 A/A/O 抑或是 A/O 工艺,在厌氧期聚磷菌接触了硝酸盐是导致除磷效率的降低和运行不稳定的一个重要原因<sup>[10]</sup>.

一经诱导产生 DNPA 即使在缺氧期之后有好氧条件存在,反硝化聚磷特性也不会消失(图 7,图 8),好氧期缩短有利于提高反硝化聚磷的比例. Meinhold<sup>[2]</sup>等研究表明,聚磷菌有只在好氧环境下

超量摄磷,即一般意义上的 PAO 和反硝化聚磷菌 DNPAO 之分.两者除磷的比例与硝酸盐的量、缺氧期时间长短和好氧期的时间长短(图 7,图 9)有关,在本试验中似乎两者并没有本质的区别.

### 3 结论

(1) 厌氧-好氧方式下建立起来的生物除磷体系中,在厌氧段之后供给硝酸盐,则污泥很快就可以还原硝酸盐并超量摄取磷,进行 DNPA.

(2) 聚磷前的厌氧阶段的存在是实现 DNPA 必不可少的重要前提.本应是厌氧的阶段一旦有  $\text{NO}_3^-$  残留或混入,会极大影响反硝化聚磷的效果,使反硝化聚磷减弱或丧失.在没有  $\text{NO}_3^-$  干扰而且乙酸钠为唯一碳源下,1h 的厌氧段就使 DNPA 达到最大;短于 1h 对 DNPA 有不利影响;厌氧时间长于 1h 也不会增加 DNPA 的量.

(3) 反硝化聚磷中缺氧时间与投加的  $\text{NO}_3^-$ -N 浓度有关, $\text{NO}_3^-$ -N 浓度越高所需的缺氧时间就越长,随着缺氧时段的延长,系统反硝化聚磷效果也随之显著提高.

(4) 好氧段的存在不会使诱导的 DNPA 消失,但缩短好氧时间有助于提高 DNPA 的比例.

参考文献:

- [ 1 ] BKuba T, van Loosdrecht MCM, Heijnen JJ. 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.
- [ 2 ] Meinhold J, Filipe CDM, Daigger GT, Isaacs S. Characterization of the denitrifying fraction of phosphate accumulating organisms in biological phosphate removal [ J ]. *Wat. Sci. Technol.*, 1999, **39**(1) : 31 ~ 42.
- [ 3 ] 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.
- [ 4 ] Henze M, Gujer W, Mino T, Matsuo T, Wentzel MC, Marais GVR, Van Loosdrecht MCM. Activated Sludge Model No.2d, ASM2d [ J ]. *Water Sci. Technol.*, 1999, **39**(1) : 165 ~ 182.
- [ 5 ] Ubukata Y, Takii S. Induction method of excess phosphate accumulation for phosphate removing bacteria isolated from anaerobic/aerobic activated sludge [ J ]. *Wat. Sci. Technol.*, 1994b, **30**(6) : 221 ~ 227.
- [ 6 ] Meinhold J, Arnold E, Isaacs S. Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge [ J ]. *Wat. Res.*, 1999, **33**(8) : 1871 ~ 1883.
- [ 7 ] 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.
- [ 8 ] Ubukata Y, Takii S. Induction ability of excess phosphate accumulation for phosphate removing bacteria [ J ]. *Wat. Res.*, 1994a, **28**(1) : 247 ~ 249.
- [ 9 ] Jonsson K, Johansson P, Christensson M, Lee N, Lie E, Welanders T. Operational factors affecting enhanced biological phosphorus removal at the wastewater treatment plant in Helsingborg, Sweden [ J ]. *Wat. Sci. Technol.*, 1996, **34**(3) : 67 ~ 74.
- [ 10 ] 杨永哲,林燕,袁林江,王志盈,彭党聪.反硝化聚磷的诱导效果试验 [ J ]. *中国给水排水*, 2003, **19**(3) : 8 ~ 10.