

硫磺/石灰石自养反硝化系统脱氮除磷性能研究

袁玉玲, 李睿华*

(南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 为了考察硫磺/石灰石系统对于低 C/N 的城市污水进行同步脱氮除磷的性能, 设计了体积比为 1:1 的硫磺/石灰石柱式反应器, 以人工配水为处理对象, 采用厌氧生物滤池运行方式, 研究了 HRT、初始磷浓度、pH、温度等因素对其脱氮除磷性能的影响。结果表明, 在进水 NO_3^- -N 为 30 mg/L 左右, PO_4^{3-} -P 为 15 mg/L 条件下, 系统最优水力停留时间为 6 h, TN 和磷的去除率分别为 100% 和 44.46%。初始磷浓度和初始 pH 值对系统的脱氮除磷性能有较大影响, 要保持 TN 去除率 90% 以上, 初始磷浓度不宜低于 0.4 mg/L; 系统最优初始 pH 值为 6.5, TN 和磷的去除率分别为 91.51% 和 47.68%。系统脱氮除磷的性能随着温度的降低而降低, 温度在 18~30℃ 的范围内, NO_3^- -N 的去除速率能够达到 95% 以上; 在 25~30℃ 时, 磷去除率能达到 50% 左右。硫磺/石灰石系统中的除磷行为与反硝化过程有密切关系, 磷的去除主要以化学沉淀为主; 该系统对于低 C/N 的城市污水具有一定的同步脱氮除磷性能, 磷的去除率最高可达 50% 左右。

关键词: 硫磺/石灰石系统; 除磷; 脱氮; 自养反硝化; 低 C/N 城市污水

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011)07-2041-06

Performance of Nitrogen and Phosphorus Removal of Sulfur/Limestone Autotrophic Denitrification System

YUAN Yu-ling, LI Rui-hua

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: In order to investigate the performance of nitrogen and phosphorus removal of the sulfur/limestone system from low C/N municipal sewage, a sulfur/limestone packed column reactor fed with synthetic wastewater, and operated in the way of anaerobic biological filter was constructed. The effects of HRT, initial concentration of phosphate, pH and temperature on nitrogen and phosphorus removal were studied. The results showed that with influent of NO_3^- -N 30 mg/L, PO_4^{3-} -P 15 mg/L, the optimal HRT value was 6 h, and removal rates of TN and phosphorus were 100% and 44.64% respectively. Initial concentration of phosphate and initial pH had a significant influence on nitrogen and phosphorus removal. In order to keep nitrogen removal rate higher than 90%, initial concentration of phosphate should not be below 0.4 mg/L; the optimal pH value was 6.5, and removal rates of TN and phosphorus were 91.51% and 47.68% respectively. Temperature had a positive impact on that system, the nitrogen and phosphorus removal rate decreased with decreasing temperature. The nitrate removal efficiency was high in the temperature range of 18-30℃, and the efficiency of phosphorus removal rate reached about 50%, when the temperature was between 25-30℃. The dephosphorization behavior of sulfur/limestone system correlated closely with autotrophic denitrification process, and the mechanism of phosphate removal of the SLAD system was mainly due to chemical precipitation. The system had the performance of nitrogen and phosphorus removal from low C/N municipal sewage, the highest phosphorus removal rate could reach 50%.

Key words: sulfur/limestone system; phosphorus removal; nitrogen removal; autotrophic denitrification; low C/N municipal sewage

近年来, 水体富营养化问题日益严重, 而 N、P 元素是引起水体富营养化的主要限制因素, 因此脱氮除磷是目前研究的重点。

常规的生物脱氮除磷工艺均存在脱氮系统和除磷系统之间的碳源竞争以及污泥龄不协调等矛盾^[1~3], 致使同步脱氮除磷效果不理想, 这种现象在污水 COD 浓度较低的情况下表现得尤为突出。有研究表明, 当城市污水 TP > 4~5 mg/L、BOD₅/TKN < 5~8 时, 就很难同时保证脱氮除磷效果^[4]。虽然改良的 Bardenpho、UCT 等工艺, 在一定程度上缓解了上述矛盾, 但这些工艺都存在流程复杂、控制困难、

运行成本高的缺点。因此, 如何实现低 C/N 污水的同步脱氮除磷已成为该领域亟待解决的问题。

近年来自养反硝化脱氮备受关注, 与传统异养脱氮工艺相比, 自养反硝化因无需外加碳源, 节约运行成本而颇具优势。目前在自养反硝化脱氮方面, 国内外研究最多的是硫磺/石灰石自养反硝化 (SLAD) 系统, 刘玲花^[5]、李璟^[6]、Hunter^[7] 等利用

收稿日期: 2010-07-24; 修订日期: 2010-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50978133)

作者简介: 袁玉玲 (1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为水污染控制技术, E-mail: yyld1986@163.com

* 通讯联系人, E-mail: liruihua@nju.edu.cn

SLAD 系统处理人工废水,研究了硫自养反硝化反应机制以及 HRT、pH、温度、初始磷浓度等对脱氮效果的影响. 1991 年在荷兰建成了处理能力约 3 000 m^3/d 的 SLAD 系统,处理被硝酸盐污染的水源或二级出水,当 $\text{COD}/\text{N} < 1.2$, $\text{NO}_3^- - \text{N} < 30 \text{ mg/L}$ 时硝酸盐的去除率达 90% 以上^[8].

虽然 SLAD 系统在处理低 C/N 城市污水脱氮方面有较好的效果,但对于其除磷效果的研究还鲜见报道. 本试验旨在通过研究 HRT、初始磷浓度、pH、温度等因素对硫磺/石灰石反应器同步脱氮除磷的影响,了解该系统脱氮除磷性能,以期最终实现低 C/N 污水的同步脱氮除磷.

1 材料与方法

1.1 试验用水

反应器进水为人工配水,启动阶段循环通入脱氮硫杆菌基本培养液,其成分为: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/L、 KNO_3 0.2 g/L、 KH_2PO_4 0.2 g/L、 NaHCO_3 0.1 g/L、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.05 g/L、 NH_4Cl 0.05 g/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.001 g/L; 运行阶段水质 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 30 mg/L 左右, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 在无特别说明情况下,浓度为 15 mg/L 左右, pH 为 7.2 左右; 由自来水与 KNO_3 、 KH_2PO_4 配制而成. 反应器在室外运行,试验时间为 8 ~ 12 月,共运行 5 个月,前 3 个月为夏秋季,水温为 18 ~ 30℃,后 2 个月为冬季,水温最低可达 5 ~ 12℃.

1.2 试验装置

本研究采用硫磺/石灰石生物滤柱反应器,图 1 为试验装置示意. 反应器内径 10 cm,有效高度 140 cm,有效容积 11 L,材质为有机玻璃,距筛板高 20 cm 处每隔 40 cm 设一个出水取样口,共 4 个. 反应器内填充体积比为 1:1 的硫磺和石灰石颗粒,硫磺粒径 2 ~ 5 mm,石灰石粒径 1 ~ 2 mm,床层空隙率为 50% 左右. 运行方式采用上流式进水.

1.3 反应器的启动

最初的探索试验表明,在水力停留时间(HRT)为 8 h、进水 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为 30 mg/L 条件下, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 能够完全去除. 因此,启动阶段以南京扬子污水处理厂的厌氧污泥为接种污泥,设定 $\text{HRT} = 8 \text{ h}$,循环通入脱氮硫杆菌培养液对污泥进行动态培养驯化,定期检测 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 浓度,连续 3 次测得硝态氮有较好去除率且运行稳定,同时观察到滤料表面变为黄褐色,则认为反应器启动成功.

1.4 分析方法

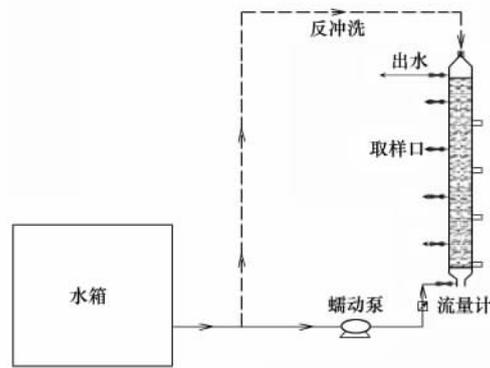


图 1 试验装置示意

Fig. 1 Flow sheet of the experiment

水样先经 0.45 μm 滤膜过滤, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 采用紫外分光光度法; $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 采用 *N*-(1-萘基)-乙二胺光度法; 总氮采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法; 磷酸盐采用钼锑抗分光光度法; 硫酸盐采用铬酸钡分光光度法(冷法); 钙离子采用火焰原子吸收法; pH 值采用雷磁 PHB-4 便携式 pH 计测定.

2 结果与讨论

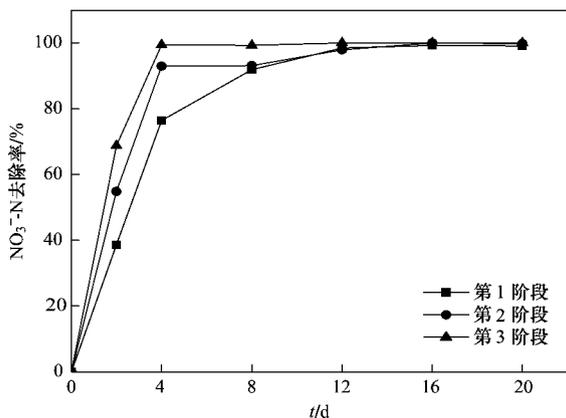
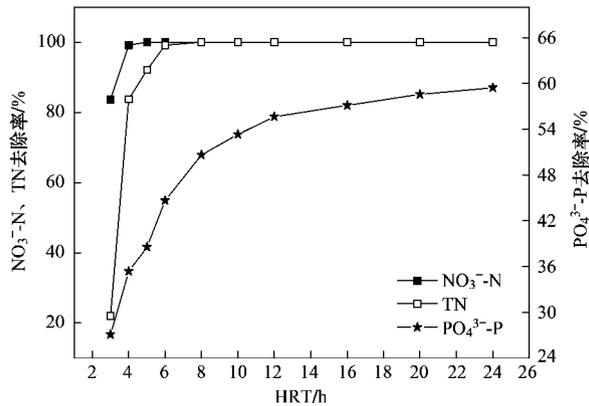
2.1 反应器的启动

本研究将反应器的启动分为 3 个阶段. 首先将厌氧污泥接种到反应器中,循环通入脱氮硫杆菌培养液对污泥进行动态培养驯化,直到系统能稳定运行,生物膜生长成熟,完成启动的第 1 阶段; 然后将进水中的硫代硫酸钠浓度降低到第 1 阶段的 50%,继续驯化直到生物膜再次生长成熟,完成启动的第 2 阶段; 之后进水中完全不加硫代硫酸钠,使微生物能够利用反应器中的硫磺作为硫源进行生长繁殖,并最终形成稳定的生物膜,完成启动阶段.

由图 2 可知,在硫磺/石灰石反应器第 1 启动阶段,污泥培养驯化 8 d 后 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率趋向于稳定,可达 90% 以上; 进入第 2、3 阶段后,分别需 6 d 的培养驯化, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率就可达 95% 以上,且运行稳定. 表明该反应系统连续培养驯化 20 d 就可稳定运行. 姜巍等^[9]用高浓度的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 动态培养驯化,启动时间为 20 d,与本试验结果一致.

2.2 水力停留时间的影响

由图 3 可知,随 HRT 的增加, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、TN 的去除率也随之增加. 当 $\text{HRT} > 6 \text{ h}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 及 TN 均能达到 100%; 当 $\text{HRT} < 5 \text{ h}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 去除率仍然可以达到 100%,但 TN 去除率却明显降低. 这主要是因为反硝化过程首先是由硝酸盐还原酶转化为亚硝酸

图2 启动阶段 NO₃⁻-N 去除率的变化Fig. 2 NO₃⁻-N removal efficiencies at initial stage图3 HRT 对 NO₃⁻-N、TN、PO₄³⁻-P 去除率的影响Fig. 3 Effects of HRT on NO₃⁻-N, TN, PO₄³⁻-P removal efficiencies

盐,之后亚硝酸盐由亚硝酸盐还原酶最终还原为氮气^[5];因此当水力停留时间过短,NO₂⁻-N 反硝化为氮气的反应时间不足,会导致反硝化不能完全进行,造成 NO₂⁻-N 积累.因此,该系统的最优停留时间为 6 h.

图 3 显示随着 HRT 的增加,磷的去除率得到一定程度的提高.当 HRT = 8 h 时,磷的去除率达到 50.62%,此后磷去除率增长缓慢.这主要是因为通过反硝化产生的 Ca²⁺ 浓度增加;当 Ca²⁺ 与 PO₄³⁻ 的浓度达到一定程度,其活度积就会超过溶度积,使磷酸盐通过沉淀作用去除.当 HRT ≥ 8 h 时, TN 去除率达到 100%,几乎无 Ca²⁺ 析出,因此磷去除率增长逐渐缓慢.有研究表明,当 pH 值在 4.50 ~ 8.41 时,磷的形态主要为 H₂PO₄⁻ 和 HPO₄²⁻, PO₄³⁻ 的浓度很低,因此钙离子与 HPO₄²⁻ 先生成 CaHPO₄·2H₂O 沉淀,但其并不稳定,当 Ca²⁺ 浓度过饱和时,就会向 Ca₃(PO₄)₂ 转化,达到较好的去除率^[10, 11].磷酸盐的主要去除机制如下.

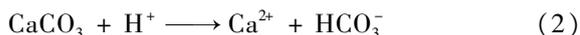
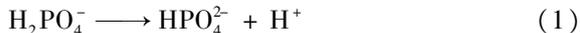
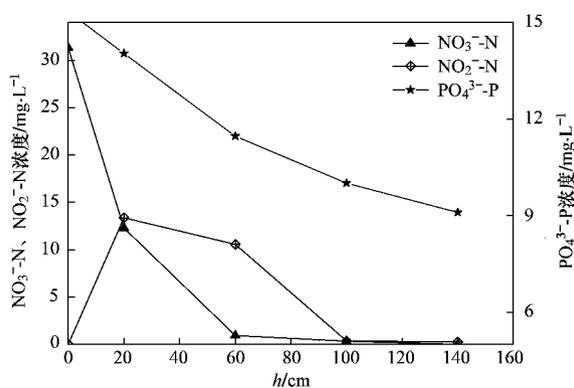


图 4 是停留时间为 6 h 时 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、PO₄³⁻-P 浓度沿反应器高度的变化曲线.可以看出,随着反应器高度的增加 NO₃⁻-N 的浓度一直保持下降,而 NO₂⁻-N 在反应器中段出现了累积,随后又下

图4 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N、PO₄³⁻-P 浓度随反应器高度的变化Fig. 4 NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, PO₄³⁻-P concentrations under different reactor heights

降.这是因为自养反硝化通过 NO₃⁻ → NO₂⁻ → N₂ 的途径,而硝酸盐还原速率大于亚硝酸盐还原速率^[5],从而导致 NO₂⁻-N 的积累.

图 4 显示磷浓度随反应器高度的增加而逐渐降低,但磷浓度降低幅度逐渐减小.这是因为随反应器高度的增加,NO₃⁻-N 浓度逐渐降低,导致反硝化过程产生的 Ca²⁺ 浓度逐渐降低,使磷酸盐去除速率降低.这说明反应系统中的除磷行为与反硝化过程有密切关系,磷的去除主要以化学沉淀为主.

2.3 初始磷浓度对反应系统脱氮除磷的影响

由图 5 可知,初始磷浓度对 TN 的去除有较大影响.当进水中无磷酸盐时, TN 去除效果明显变差, NO₃⁻-N 去除率仍能达到 91.85%,此时出水中 NO₂⁻-N 浓度为 7.37 mg/L.这是因为磷元素是组成蛋白质的重要组分,当初始磷浓度过低时,会抑制反硝化菌亚硝酸盐还原酶的合成,反硝化菌对 NO₂⁻-N 处

理能力降低,使反硝化进行不彻底.由图5可以看出,要保持较高的TN去除率,初始磷浓度不宜低于0.4 mg/L. Hunter^[7]曾指出当进水中N/P低于100时,就会导致 NO_2^- -N的积累.因此初始磷酸盐浓度是影响反硝化的重要因素之一^[12].

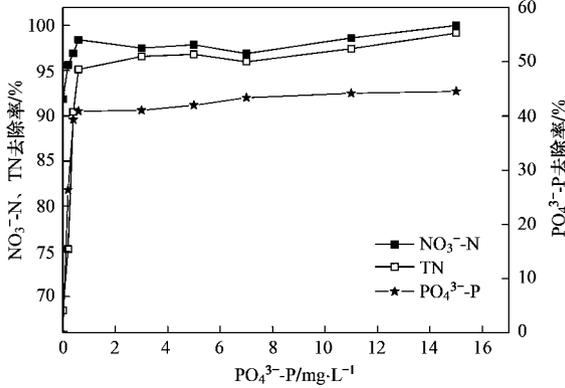


图5 初始磷浓度对 NO_3^- -N、TN、 PO_4^{3-} -P去除率的影响

Fig. 5 Effects of initial P concentrations on NO_3^- -N, TN, PO_4^{3-} -P removal efficiencies

初始磷浓度对磷酸盐的去除也有一定的影响.

由图5可以看出,磷酸盐的去除率变化趋势与TN去除率变化趋势非常相似.这主要是因为初始磷浓度过低,反硝化进行不彻底,溶液中 Ca^{2+} 浓度低,反应体系活性降低,从而导致磷的去除率下降.当初始磷浓度 >0.4 mg/L时,反硝化产生 Ca^{2+} 浓度一定时,初始磷浓度的提高有利于反应式(3)沉淀反应的进行,从而使磷酸盐得以去除.这进一步证明了系统中除磷行为与反硝化过程有密切关系.

2.4 pH对脱氮除磷的影响

2.4.1 初始pH对脱氮除磷的影响

由图6可知,初始pH对 NO_3^- -N的影响较小,当pH在5~10时, NO_3^- -N去除率一直保持在90%以上;但其对TN的影响比较大,在pH为7~8范围内,TN去除率最高达到100%.由图6可以看出,加入的石灰石对自养反硝化产生的 H^+ 有一定的缓冲作用,但在初始pH较低或过高时,这种缓冲作用非常有限;因此初始pH过低或过高对反硝化过程是否彻底进行有很大影响^[13].

图6显示初始pH=6.5时,磷的去除率达到峰值,pH过低或过高时除磷效果相对较差.结合除磷反应机制可解释为:在酸性条件下,溶液中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 较高,反应体系活性高,但溶液始终维持较低pH值,导致 HPO_4^{2-} 浓度较低,除磷过程难以进行.在碱

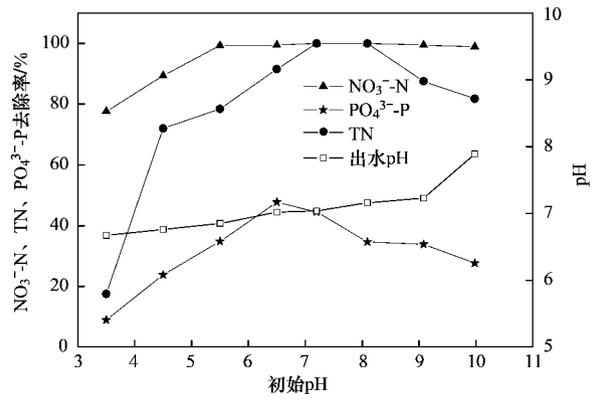


图6 初始pH对 NO_3^- -N、TN、 PO_4^{3-} -P去除率及出水pH的影响

Fig. 6 Effects of initial pH on NO_3^- -N, TN, PO_4^{3-} -P removal efficiencies and effluent pH

性条件下,进水中的 OH^- 会优先与反硝化产生的 H^+ 发生中和反应,使石灰石溶解量减少,溶液中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 低,反应体系活性降低,从而导致磷的去除率下降.因此,初始pH值6.5左右是该系统除磷的最佳pH值.

综合考虑该系统中初始pH值对TN、 NO_3^- -N及磷酸盐去除效果的影响,笔者认为pH为7左右的中性条件是该系统最佳的初始pH值.

2.4.2 出水pH对除磷的影响

在HRT=6 h,进水 NO_3^- -N浓度为30 mg/L左右、 PO_4^{3-} -P浓度为15 mg/L左右、pH为7.14条件下,测得出水中 Ca^{2+} 浓度为92.65 mg/L,但磷去除效果并不很理想,为了明晰磷去除效果不佳的原因以及进一步提高磷去除效果,进行了以下试验.

取5份100 mL的反应器出水,分别置于200 mL的烧杯中,依次用HCl和NaOH调节pH值为8、9、10、11、12.置于六联搅拌器进行搅拌反应,搅拌时间为20 min,然后静置30 min.检测处理后出水的磷酸盐浓度.

图7为出水pH对磷酸盐去除率的影响.可以看出,随着pH的升高,磷酸盐的去除率也随之提高.当 $\text{pH} \geq 10$ 时,磷酸盐的去除率 $>95\%$.这是因为当 $\text{pH} \geq 10$ 时,满足反应式(5)反应条件,发生沉淀反应,形成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ 沉淀.而本试验进水、出水的pH均在6.8~7.5之间,磷酸盐主要以 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀的形式得以去除,因 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶解度相对较大,致使系统除磷效果不佳.要想达到理想的除磷效果,可以适当调节出水pH. Karageorgiou等^[14]试验结果也表

明,当 $\text{pH} > 10$ 时, Ca^{2+} 与 HPO_4^{2-} 会发生化学反应,生成羟基磷酸钙沉淀,这与本试验结果较为吻合。

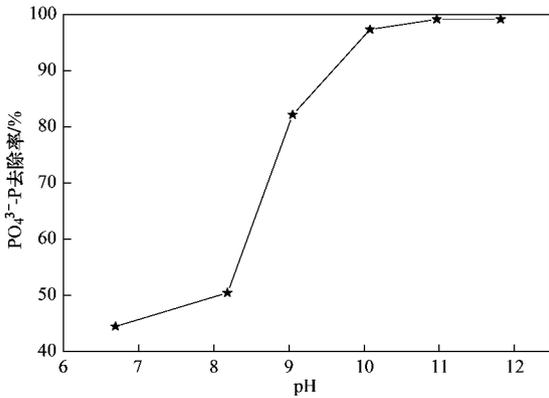


图7 出水 pH 对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率的影响

Fig. 7 Effect of effluent pH on $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal efficiency

2.5 温度对反应器脱氮除磷的影响

试验过程中,反应器置于室外,进水温度随季节的变化而变化. 试验时间为 8 ~ 12 月,反应器连续运行 5 个月,水温从 30°C 逐渐降低到 5°C ,考察温度对系统脱氮除磷性能的影响. 试验结果如图 8 所示。

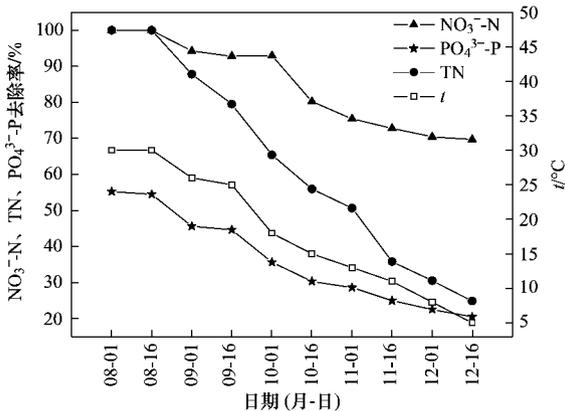


图8 温度对 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 、TN、 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除率的影响

Fig. 8 Effects of temperature on $\text{NO}_3^- \text{-N}$, TN, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal efficiencies

由图 8 可知,随着试验的进行, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 TN 的去除率都呈下降的趋势. 在 8、9 月时,水温在 $30 \sim 18^\circ\text{C}$ 的范围内, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的去除率能够达到 95% 以上; 但 10 月以后,温度低于 18°C , $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 去除率逐渐降低到 69.71%. 温度对 TN 的去除影响较大,9 月以后温度低于 25°C , TN 去除率就明显降低. 这主要是因为温度过低,微生物的生长和代谢速率下降,导致反硝化反应不能完全进行. 文献[15]指出,当 $t \leq 20^\circ\text{C}$ 时,细菌的酶活力受到抑制,代谢速度缓慢,

进而处于生长繁殖停滞状态。

由图 8 还可看出,温度对磷的去除有较大的影响. 随着温度的降低,系统对磷的去除率逐渐降低. 8 月温度在 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 时,磷去除率能达到 50% 以上,而 12 月温度降低到 5°C ,磷去除率仅有 20.46%. 其原因是:随着温度的降低, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和 TN 的去除率都呈下降的趋势,降低了石灰石的溶解, Ca^{2+} 浓度减小; 同时温度降低使离子的动能减小,离子间有效碰撞的几率减小。

3 结论

(1) 在进水 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 为 30 mg/L 左右, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 为 15 mg/L 条件下,系统最优水力停留时间为 6 h, TN 和磷酸盐的去除率分别为 100% 和 44.46%. 系统中除磷行为与反硝化过程有密切关系,磷的去除主要以化学沉淀为主。

(2) 初始磷浓度和初始 pH 值对该系统的脱氮除磷性能都具有较大影响. 要保持 TN 去除率高于 90% 以上,初始磷浓度不宜低于 0.4 mg/L ; 系统最优 pH 值为 6.5。

(3) 随着温度的降低,该系统脱氮除磷的性能随之降低. 温度在 $18 \sim 30^\circ\text{C}$ 的范围内, $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 的去除速率可达到 95% 以上; 在 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 时,磷去除率能达到 50% 左右。

(4) 硫磺/石灰石自养反硝化系统具有一定同步脱氮除磷的性能,磷去除率最高可达 50% 左右; 要想达到更理想的除磷效果,可以适当调节出水 pH。

参考文献:

- [1] Tchobanoglous G, Burton F L, Stensel H D. Wastewater engineering: Treatment and reuse [M]. (4th Edition). New York: Metcalf & Eddy-McGraw-Hill, 2003. 810-815.
- [2] 梁锐振,赵二杰,周宾. 同步脱氮除磷新工艺处理校园生活污水[J]. 环境科学学报, 2008, 28(6):1093-1100.
- [3] 任南琪,王秀衡,董晶颖. HITNP 同步除磷脱氮新工艺[J]. 环境科学, 2007, 28(1):108-112.
- [4] 吕锡武. 溶解氧及活性污泥浓度对同步硝化反硝化的影响[J]. 城市环境与城市生态, 2001, 14(1):33-35.
- [5] 刘玲花. 硫/石灰石滤柱去除地下水中硝酸盐的研究[J]. 环境工程, 1995, 13(3):11-15.
- [6] 李璟,蒋进元,王海燕,等. 硫/沸石固定床去除硝酸盐工艺研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(1):38-41.
- [7] Hunter W J. Accumulation of nitrite in denitrifying barriers when phosphate is limiting [J]. Contaminant Hydrology, 2003, 66(1-2): 79-91.
- [8] Zhang T. Nitrate removal in sulfur: Limestone pond reactors [J]. Journal of Environment Engineering, 2002, 128(1): 73-84.

- [9] 姜巍,曲久辉. 固定床自养反硝化去除地下水中的硝酸盐氮 [J]. 中国环境科学, 2001, **21**(2):133-136.
- [10] 王里奥,钟山,刘元元,等. 方解石去除废水中高浓度磷酸盐机理与影响因素[J]. 土木建筑与环境工程, 2009, **31**(4): 107-111.
- [11] 林建伟,朱志良,赵建夫,等. 方解石去除水中磷酸盐的影响因素研究 [J]. 中国给水排水, 2006, **22**(15):65-70.
- [12] Rivetta M O, Buss S R, Morgan P. Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes [J]. Water Research, 2008, **42**(16):4215-4232.
- [13] Koenig A, Liu L H. Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: continuous flow experiments in pilot-scale packed bed reactors [J]. Journal of Biotechnology, 2002, **99**(2): 161-171.
- [14] Karageorgiou K, Paschalis M, Anastassakis G N. Removal of phosphate species from solution by adsorption onto calcite used as natural adsorbent [J]. Hazardous Materials, 2007, **A139**(3): 447-452.
- [15] 张云霞,周集体,袁守志. 高效亚硝酸型反硝化菌生长特性及脱氮研究[J]. 大连理工大学学报, 2009, **49**(2):180-186.