

doi: 10.3969/j.issn.1001-0505.2011.04.025

# 缺氧段碳源浓度对反硝化聚磷的影响

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:** 为了提高反硝化除磷工艺的脱氮除磷效率,以反硝化除磷污泥为研究对象,采用静态试验进行对比研究,考察碳源浓度对缺氧反硝化聚磷的影响.结果表明:当缺氧段初始碳源浓度为10.0 mg/L时,亚硝酸盐积累严重,反硝化聚磷受到抑制;当缺氧段初始碳源浓度由24.6 mg/L上升至176.8 mg/L时,随着碳源浓度的增加,反硝化速率增加,比污泥聚磷量和单位硝酸盐的除磷量减少;在硝酸盐耗尽后由聚磷转变为释磷,折点出现时间随着初始碳源浓度的增加而提前.因此,缺氧段一定碳源浓度有利于防止高浓度亚硝酸盐积累,对反硝化聚磷造成抑制,但碳源浓度不宜过大,否则会导致聚磷量的减少,且易发生释磷现象,影响除磷效果.

**关键词:** 碳源;反硝化聚磷;硝酸盐;亚硝酸盐;脱氮;除磷

**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-0505(2011)04-0788-05

## Effect of carbon source concentration on denitrifying phosphorus removal under anoxic condition

Shi Jing Lü Xiwu Zhang Huaiyu Yang Zixuan

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** To improve the nitrogen and phosphorus removal efficiency, the effect of carbon source concentration on denitrifying phosphorus removal under anoxic condition was investigated by parallel batch experiments. The results indicate that when carbon source concentration is about 10.0 mg/L, phosphorus uptake is inhibited by nitrite accumulation. As carbon source concentration increases from 24.6 mg/L to 176.8 mg/L, the denitrification rate goes up. But the specific phosphorus uptake amount and the ratio of phosphorus removal amount to nitrate removal amount decrease. Phosphorus uptake turns into phosphorus release when the nitrate is depleted. The break point appears earlier with higher initial carbon source concentration. Consequently, the carbon source concentration should be appropriate to avoid the inhibition of high nitrite concentration. However, excessively high carbon source concentration would result in low phosphorus removal efficiency.

**Key words:** carbon source; denitrifying phosphorus removal; nitrate; nitrite; nitrogen removal; phosphorus removal

反硝化除磷工艺是用厌氧/缺氧交替环境来代替传统的厌氧/好氧环境,利用一类硝酸根作为最终电子受体的反硝化聚磷菌(denitrifying phosphorus removing bacteria, DPB),同时完成过量吸磷和反硝化,达到同步脱氮除磷的目的.该工艺从根本上解决

了传统生物除磷脱氮工艺(如 $A^2/O$ )中反硝化菌与聚磷菌对碳源的竞争、脱氮除磷效率难以同步提高等问题<sup>[1-2]</sup>,实现了“一碳双用”,节省了碳源和氧的消耗量<sup>[3]</sup>,同时减少了剩余污泥量,对C/N较低的水质有较好的处理效果<sup>[4]</sup>.

收稿日期: 2010-11-09. 作者简介: 史静(1984—),女,博士生;吕锡武(联系人),男,博士,教授,博士生导师,xiwulu@seu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51078074)、江苏省科技支撑计划资助项目(BS2008667)、教育部科学研究重大资助项目(308010).

引文格式: 史静,吕锡武,张怀玉,等.缺氧段碳源浓度对反硝化聚磷的影响[J].东南大学学报:自然科学版,2011,41(4):788-792. [doi: 10.3969/j.issn.1001-0505.2011.04.025]

碳源是反硝化除磷工艺的重要影响因素. 本试验以双污泥系统反硝化除磷污泥为研究对象,通过静态试验研究碳源浓度对缺氧段反硝化聚磷的影响,从硝酸盐和亚硝酸盐的产生和去除途径的角度分析碳源在反硝化聚磷中的作用,揭示反硝化聚磷的规律,为该工艺的推广应用提供技术参考.

### 1 试验材料与方法

#### 1.1 污泥的驯化和培养

反硝化聚磷接种污泥取自南京市某污水处理厂氧化沟. 污泥驯化采用 SBR 运行方式,分为 2 个阶段:第 1 阶段采用厌氧/好氧/沉淀运行方式诱导富集好氧聚磷菌( phosphorus accumulating organisms ,PAOs),每个周期 12 h,运行约 50 d;第 2 阶段厌氧/缺氧/好氧(曝气吹脱)/沉淀的运行方式诱导 DPB,每个周期 12 h,运行约 40 d. 经过约 3 个月的驯化后污泥表现出良好的反硝化聚磷性能.

#### 1.2 试验方法

将 SBR 一周期运行结束后的沉淀污泥,曝气 15 min 后取出,用超纯水清洗 3 遍. 将污泥平均分成 4 份,置于 4 个 1 L 烧杯中(1# 2# 3# 4#),烧杯口盖有玻璃片. 加入乙酸钠作为碳源,初始 COD 浓度约为 200~250 mg/L,初始磷浓度约为 13.2~16.6 mg/L. 在多联磁力搅拌器上先进行厌氧释磷 2 h 后撇去上清液,比污泥释磷量(单位 MLSS 的释磷量)分别为 13.4,12.0,13.2,12.0 mg/g. 释磷结束后,将污泥用超纯水清洗 3 遍,一次性投加磷酸二氢钾及硝酸钾,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 浓度约为 40 mg/L,PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 浓度为 50 mg/L. 对 2# 3# 4# 反应器投加不同浓度的乙酸钠作为碳源,1# 不添加碳源,开始反硝化聚磷试验. 试验过程中,多次测定 DO 均小于 0.4 mg/L. 采用磁力搅拌器进行搅拌,每间隔一段时间取样检测,考察 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的变化规律,试验时间为 4 h.

1# 2# 3# 4# 反应器缺氧段试验初始 COD 浓度分别为 10.0,24.6,83.2,176.8 mg/L,初始 pH 值分别为 6.90,7.02,7.32,7.25. MLSS 为 3.646,3.466,4.380,4.398 g/L. 试验温度维持在 24.7~27.4 ℃.

#### 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<sup>[5]</sup>. COD 采用重铬酸钾法;PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 采用钼酸铵分光光度法;NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 采用紫外分光光度法;NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 采用 N-(1-萘基)-乙二胺光度法;MLSS 采用滤纸称重法.

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳源浓度对缺氧反硝化聚磷的影响

图 1 分别为各反应器 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N,NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N 的质量浓度变化曲线. 由图 1(a)可知,1# 反应器的反硝化除磷效果较差,反应结束时聚磷量为负值. 磷的变化曲线于 30 min 处出现了折点,在 30~45 min 有明显的释磷现象. 分析认为:由于 4 个反应器厌氧初始碳源浓度以及厌氧结束测得比污泥释磷量均相近,因此 1#~4# 反应器体内储存的聚 β-羟基丁酸酯 (poly-β-hydroxybutyrate, PHB) 也应相近. 故排除 1# 反应器中由于 PHB 为限制因素而对反硝化聚磷产生的影响. 此时亚硝酸盐的浓度大于 8.0 mg/L,其浓度超过了 DPB 所能接受的浓度范围,抑制了反硝化聚磷作用. 硝酸盐的去除主要发生在前 150 min,去除量为 22.9 mg/L. 与其他反应器相比,反硝化速率较慢. 亚硝酸盐出现了明显的积累,120 min 开始进入平台期,浓度为 15.1 mg/L,并持续至 210 min.

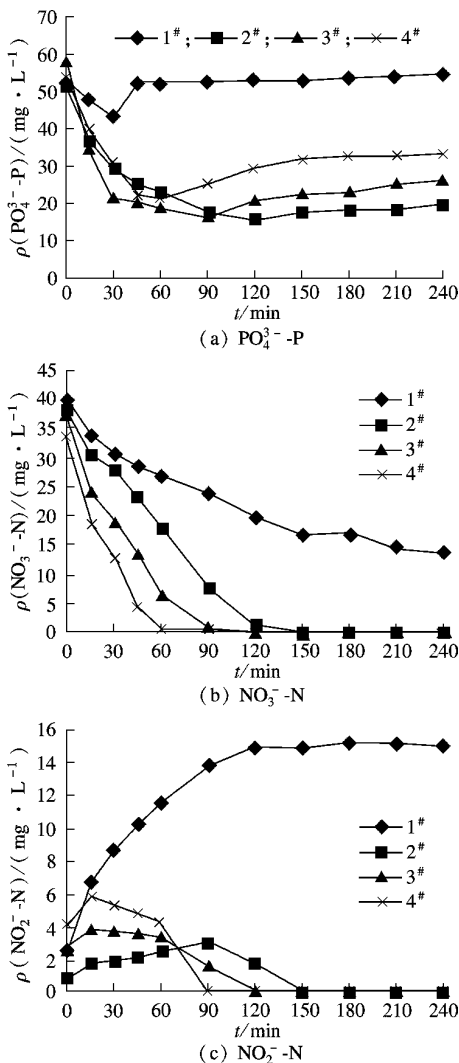


图 1 缺氧段不同碳源浓度下氧磷变化曲线

2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>反应器磷变化曲线的折点分别出现在 120、90 和 60 min 处。2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>反应器硝酸盐分别在上述时刻耗尽。亚硝酸盐在 2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>反应器中均先累积后耗尽,最高累积浓度分别为 3.12、3.91、5.81 mg/L,分别出现在 90、15、15 min 处;亚硝酸盐在 150、120、90 min 处基本耗尽。上述结论总结见表 1。

表 1 不同碳源浓度下反硝化聚磷效果

| 指标                                          | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> |
|---------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 缺氧初始 COD 浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )           | 10.0           | 24.6           | 83.2           | 176.8          |
| 聚磷折点出现时刻/min                                | 30             | 120            | 90             | 60             |
| 折点前比污泥聚磷量/(mg·g <sup>-1</sup> )             | 2.63           | 10.3           | 9.48           | 7.32           |
| 折点后比污泥释磷量/(mg·g <sup>-1</sup> )             | 3.07           | 1.11           | 2.24           | 2.72           |
| 初始比污泥硝酸盐                                    |                |                |                |                |
| 去除速率/(mg·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ) | 5.08           | 6.01           | 8.29           | 9.48           |
| 硝酸盐耗尽时刻/min                                 |                | 120            | 90             | 60             |
| 亚硝酸盐最高浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )              | 15.1           | 3.12           | 3.91           | 5.81           |
| 亚硝酸盐最高浓度出现时刻/min                            | 120            | 90             | 15             | 15             |
| 亚硝酸盐耗尽时刻/min                                |                | 150            | 120            | 90             |
| R <sub>15</sub> /(mg·mg <sup>-1</sup> )     | 0.83           | 1.98           | 1.87           | 0.89           |
| R <sub>30</sub> /(mg·mg <sup>-1</sup> )     | 1.04           | 2.11           | 2.02           | 1.09           |

注: R<sub>15</sub>为试验初始 15 min 聚磷量与硝酸盐去除量的比值; R<sub>30</sub>为试验初始 30 min 聚磷量与硝酸盐去除量的比值。

通过对比表 1 中各数据可知,当碳源浓度大于 24.6 mg/L 时,随着碳源浓度的增加,折点前比污泥聚磷量减少,折点后增加;反应初始 30 min 比污泥硝酸盐去除速率增大;硝酸盐、亚硝酸盐的耗尽时刻逐渐提前。聚磷折点出现的时刻和硝酸盐耗尽时刻基本相同,说明 2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>磷变化曲线出现折点是因为反硝化聚磷缺乏硝酸盐电子受体,缺氧环境发生变化,DPB 停止聚磷;同时由于存在碳源,满足了释磷条件。碳源浓度越大,DPB 可储存的 PHB 越多,释磷量越大。因此,在反硝化除磷系统中,缺氧段碳源浓度不宜过大,否则会导致聚磷量的减少,且易发生释磷现象。

2.2 硝酸盐及亚硝酸盐产生和去除途径分析

在本试验中,硝酸盐的去除主要通过 2 种途径:① DPB 的利用硝酸盐为电子受体和 PHB 为电子供体进行反硝化聚磷;② 反硝化菌利用碳源进行反硝化。有研究表明:DPB 利用 PHB 的反硝化速率要低于利用碳源的反硝化细菌的反硝化速率<sup>[6-7]</sup>。也就是说,在大量碳源存在的情况下会优先支持反硝化菌的反硝化作用,系统的表观反硝化速率加快。表 1 中反应初始 30 min 比污泥硝酸盐去除速率增大,硝酸盐、亚硝酸盐的耗尽时刻逐渐提前验证了上述观点。

从除磷的角度来看,表 1 中 2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>反应初始 15 和 30 min 聚磷量与硝酸盐去除量之比逐渐减少。这

说明碳源浓度越大,硝酸盐通过第 2 种途径去除量越多,通过 DPB 反硝化耦合除磷量较少,单位消耗硝酸盐量对应的除磷量减少,聚磷效果下降。

1<sup>#</sup>反应器中并没有投加碳源,初始碳源浓度最低(10.0 mg/L),但是反硝化聚磷效果较差,分析认为此现象可能与较高浓度亚硝酸盐有关。对于亚硝酸盐对反硝化聚磷的抑制作用以及抑制浓度,目前各种研究说法不一,大部分学者认为亚硝酸盐在一定的浓度下可作为 DPB 的电子受体,超过一定浓度即产生抑制,但各研究结果抑制浓度差别较大<sup>[8-9]</sup>,这有可能与污泥富集驯化的方式有关。此外各种外部条件也对亚硝酸盐的抑制浓度会产生影响,例如 pH<sup>[10-12]</sup>、外碳源浓度、反硝化菌占系统污泥的比例等。本试验与文献<sup>[13]</sup>亚硝酸盐抑制浓度相近,约为 8.0 mg/L。亚硝酸盐对缺氧吸磷作用的抑制的原因可能来自于相关酶活性被抑制;反硝化作用被抑制使其产能减少,反硝化中间产物抑制缺氧吸磷等<sup>[14-17]</sup>。

在本试验中,亚硝酸盐的产生主要有反硝化菌不完全反硝化和 DPB 不完全反硝化聚磷 2 种途径。亚硝酸盐的去除也主要有 2 种途径:被反硝化菌进一步反硝化生成氮气和在抑制浓度下作为 DPB 的电子受体。4 个反应器中均出现了亚硝酸盐浓度累积的现象,而累积是由于产生速率大于去除速率所造成的,这说明在硝酸盐充足的情况下,与亚硝酸盐作为电子受体进行反硝化或反硝化聚磷相比,硝酸盐被反硝化菌或 DPB 转化为亚硝酸盐的速率更快;在缺氧初始外碳源浓度较低时(小于 10.0 mg/L),亚硝酸盐积累更为严重。这说明:与 DPB 利用其进行反硝化聚磷相比,亚硝酸盐更容易通过反硝化菌利用外碳源将之转化为氮气。

2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>反应器中亚硝酸盐可以通过反硝化菌利用碳源进一步反硝化,从而使亚硝酸盐维持在较低的浓度,同时亚硝酸盐在抑制浓度(3.12~5.81 mg/L)下又可作为 DPB 的电子受体,可以通过 2 种方式进行去除,且在初始碳源浓度越大的情况下需要的消耗时间越短。而在 1<sup>#</sup>反应器中,由于初始碳源量很少易造成不完全反硝化,导致亚硝酸盐浓度急剧增高(15.1 mg/L),对 DPB 反硝化聚磷产生了抑制,脱氮除磷效果不理想。

2.3 碳源在反硝化聚磷中的作用分析

通过上面的分析可知,碳源的存在对缺氧反硝化聚磷影响主要有 2 方面:① 反硝化菌利用碳源进行反硝化,减少了硝酸盐电子受体,影响聚磷效果;② 碳源可以减少亚硝酸盐的积累,从而减少对

聚磷的抑制作用. 因此, 缺氧段一定的碳源浓度 (约 25.0 mg/L) 有利于防止高浓度亚硝酸盐积累, 对反硝化聚磷造成抑制; 但不宜过大, 否则会导致反硝化菌与反硝化聚磷菌对硝酸盐的竞争, 使聚磷量的减少, 且易发生释磷现象, 影响脱氮除磷效果. 结合反硝化聚磷常用的连续流双污泥工艺<sup>[18]</sup> (见图 2) 和  $A_2N$ -SBR<sup>[19-20]</sup> (见图 3) 工艺可以发现, 连续流双污泥工艺中由厌氧沉淀池进入缺氧池的超越污泥中会携带碳源, 这部分碳源浓度与超越污泥比具有

重要关系;  $A_2N$ -SBR 工艺中在厌氧静置换水后上清液由 An/A-SBR 转入 N-SBR, 由于存在容积交换比, 有部分碳源留在 An/A-SBR 中, 在 N-SBR 完成硝化阶段后将硝化液注入 An/A-SBR 进行缺氧反硝化时, 原先留在 An/A-SBR 中的碳源会影响聚磷. 由前面的分析可知, 碳源在缺氧反硝化过程中有着双重作用, 因此合适的超越污泥比和容积交换比对于缺氧硝化聚磷有着重要的影响.

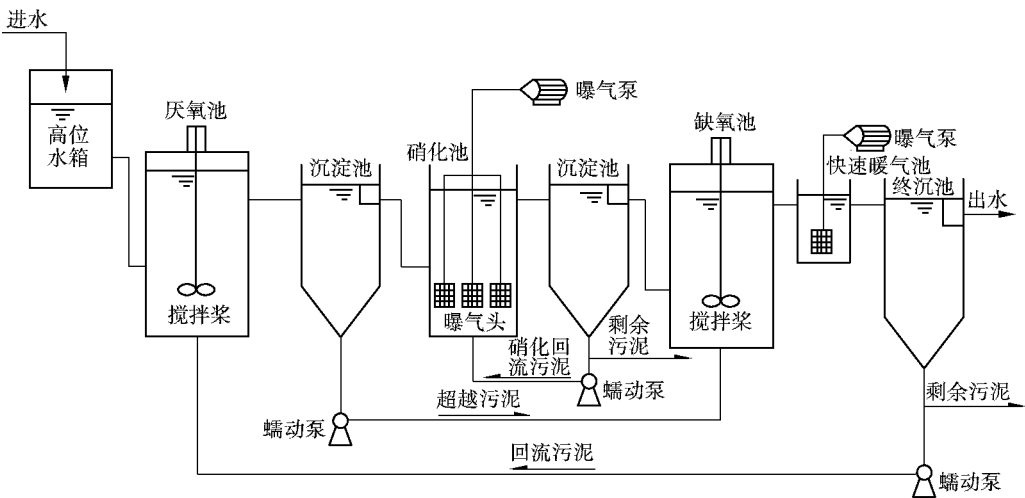


图 2 双污泥反硝化聚磷工艺<sup>[18]</sup>

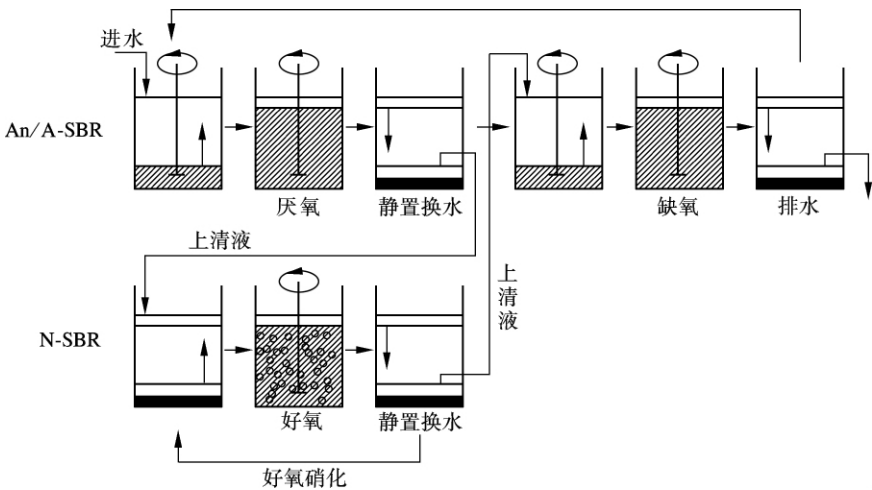


图 3  $A_2N$ -SBR 工艺

3 结论

- 1) 当缺氧段初始碳源浓度为 10.0 mg/L 时, 亚硝酸盐积累严重, 浓度约为 15.1 mg/L, 在亚硝酸盐浓度大于 8.0 mg/L 时, 反硝化聚磷开始受到抑制.
- 2) 当外碳源浓度由 24.6 mg/L 上升至 176.8 mg/L 时, 反硝化速率增加, 比污泥聚磷量及单位消耗硝酸盐量对应的除磷量减少, 聚磷效果下

降, 由聚磷转变为释磷的拐点出现时刻提前.

3) 缺氧段一定的碳源浓度可防止高浓度亚硝酸盐积累对反硝化聚磷造成抑制, 但不宜过大, 否则会导致反硝化菌与反硝化聚磷菌对硝酸盐的竞争, 使聚磷量的减少, 且易发生释磷现象, 影响脱氮除磷效果.

参考文献 (References)

[1] 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*, 2003, 29(3): 22-25. (in Chinese)
- [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. (in Chinese)
- [3] 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: 重庆大学城市建设与环境工程学院, 2003.
- [4] Mino T, van Loosdrecht M C M, Heijnen J J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process [J]. *Water Research*, 1998, 32(11): 3193-3207.
- [5] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [6] Ekama G A, Wentzel M C. Denitrification kinetics in biological N and P removal activated sludge systems treating municipal wastewaters [J]. *Water Science and Technology*, 1999, 39(6): 69-77.
- [7] 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. (in Chinese)
- [8] Hu J Y, Ong S L, Ng W J, et al. A new method for characterizing denitrifying phosphorus removal bacteria by using three different type of electron acceptors [J]. *Water Research*, 2003, 37(14): 3463-3471.
- [9] 王亚宜, 王淑莹, 彭永臻. MLSS, pH 及  $NO_2^- -N$  对反硝化除磷的影响[J]. 中国给水排水, 2005, 21(7): 47-51.
- Wang Yayi, Wang Shuying, Peng Yongzhen. Influence of MLSS, pH, and  $NO_2^- -N$  concentration on denitrifying phosphorus removal [J]. *China Water & Wastewater*, 2005, 21(7): 47-51. (in Chinese)
- [10] 侯红勋, 彭永臻, 殷芳芳, 等.  $NO_2^- -N$  作为电子受体对反硝化吸磷影响动力学研究[J]. 环境科学, 2008, 29(7): 1874-1879.
- Hou Hongxun, Peng Yongzhen, Yin Fangfang, et al. Inhibition effect kinetics of nitrite acting as electron acceptor on anoxic phosphorus uptake and denitrification [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(7): 1874-1879. (in Chinese)
- [11] Yan Zhou, Maite Pijuan, Zhiguo Yuan. Free nitrous acid inhibition on anoxic phosphorus uptake and denitrification by poly-phosphate accumulating organisms [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 98(4): 903-912.
- [12] Serralta J, Ferrer J, Borrás L, et al. Effect of pH on biological phosphorus uptake [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2006, 95(5): 875-882.
- [13] Jens Meinhold, Eva Arnold, Steven Isaacs. Effect of nitrite on anoxic phosphate uptake in biological phosphorus removal activated sludge [J]. *Water Research*, 1999, 33(8): 1871-1883.
- [14] 裴宁, 赵俊山, 王成彦, 等. 亚硝酸盐对反硝化除磷菌抑制机理研究[J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2009, 25(4): 415-418.
- Pei Ning, Zhao Junshan, Wang Chengyan, et al. Inhibition mechanisms of nitrite on denitrifying phosphorus accumulating organisms [J]. *Journal of Harbin University of Commerce: Natural Science Edition*, 2009, 25(4): 415-418. (in Chinese)
- [15] Keasling J D, van Dien S J, Trelstad P, et al. Application of polyphosphate metabolism to environmental and biotechnological problems [J]. *Biochemistry*, 2000, 65(3): 324-331.
- [16] Ahn K, Kornberg A. Polyphosphate kinase from *Escherichia coli*. Purification and demonstration of a phosphoenzyme intermediate [J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1990, 265(20): 11734-11739.
- [17] Denineman H, van Loosdrecht M, Scholten A. Some physiological characteristics of *Acinetobacter* spp. accumulating large amounts of phosphate [J]. *Water Science and Technology*, 1985, 17(11/12): 119-125.
- [18] Wang Y Y, Peng Y Z, Li T W, et al. Phosphorus removal under anoxic conditions in a continuous-flow  $A_2N$  two-sludge process [J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50(6): 37-44.
- [19] 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]. *Water Research*, 1996, 30(7): 1702-1710.
- [20] 李勇智, 李安安, 彭永臻, 等.  $A_2N$ -SBR 双污泥反硝化生物除磷系统效能分析[J]. 北京工商大学学报: 自然科学版, 2007, 25(1): 10-14.
- Li Yongzhi, Li Anan, Peng Yongzhen, et al. Denitrifying phosphorus removal by  $A_2N$ -SBR Process [J]. *Journal of Beijing Technology and Business University: Natural Science Edition*, 2007, 25(1): 10-14. (in Chinese)