

城市污水生物脱氮除磷机理研究进展

Review on the Mechanism of Biological Denitrification and Phosphorus Removal from Municipal Sewage

高廷耀 夏四清 周增炎 (同济大学, 上海 200092)

Gao Tingyao Xia Siqing Zhou Zengyan (Tongji University, Shanghai 200092)

摘要 介绍了生物脱氮、除磷的基本原理, 综述了国内外关于城市污水脱氮除磷机理方面的研究现状和进展, 并对今后开展这方面的研究提出展望。

关键词: 城市污水 生物脱氮 生物除磷 机理 进展

Abstract Description on the fundamental mechanism of biological denitrification and phosphorus removal was presented. The study situation and progress on the mechanism of biological denitrification and phosphorus removal from domestic or abroad were summarized, and the further study on this field was proposed.

Key words: Municipal sewage Biological denitrification Biological phosphorus removal
Mechanism Progress

1 引言

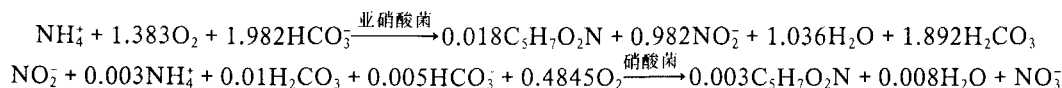
随着经济建设的高速发展, 水体富营养化问题日趋严重。目前欧美在新建污水处理设施中均考虑脱氮除磷问题, 各国对污水脱氮除磷方面的机理研究也全面展开。本文着重介绍了国内外生物脱氮除磷机理研究的现状及进展, 并对我国开展这方面的研究提出展望。

2 生物脱氮

氮在污水中以有机氮化物和氨氮为主, 用传统的

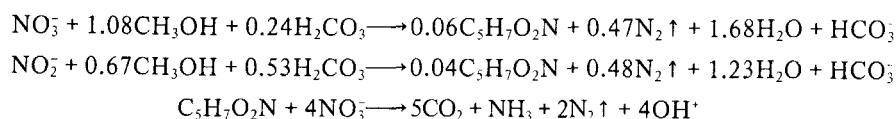
活性污泥法能将有机氮化物转化为氨氮, 却不能有效地去除氮。污水生物脱氮的基本原理即在于通过硝化反应先将氨氮氧化为硝酸盐, 再通过反硝化反应将硝酸盐还原成气态氮而从水中逸出。

硝化反应是由自养型好氧微生物完成, 它包括两个步骤。第一步由亚硝酸菌将氨氮转化为亚硝酸盐(NO_2^-); 第二步则由硝酸菌将亚硝酸盐进一步氧化为硝酸盐。这两类菌统称为硝化菌, 它们利用无机碳化合物如 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和 CO_2 作碳源, 从 NH_3 、 NH_4^+ 或 NO_2^- 的氧化反应中获取能量。其反应方程式为^[1]:

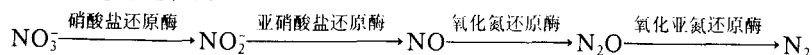


反硝化主要由反硝化细菌完成, 其中有些是专性好氧细菌, 有些是兼性厌氧细菌^[2]。在有氧情况下专性好氧细菌利用分子氧进行呼吸, 氧化分解有机物; 在无氧而有硝酸盐存在的条件下, 它们利用硝酸盐中的氧进行呼吸, 氧化分解有机物, 将硝态氮还原为 N_2 或

N_2O 。有少数专性和兼性自养细菌也能还原硝酸盐, 它们在反硝化条件下, 能利用无机基质作为氢供体, 利用硝酸盐作为氢受体, 进行氧化还原反应, 将硝态氮还原为 N_2 , 少量硝态氮可被同化结合为细胞物质。用方程式表示为^[1]:



目前公认的从 NO_3^- 还原为 N_2 的过程为^[3]:



在某些情况下,反硝化过程中会出现 NO_2^- 的积累,由于 NO_2^- 不挥发,并对生物及人有害,故引起人们的关注。亚硝酸盐可在亚硝酸还原酶作用下,进一步还原为氧化氮。正常情况下它不会被积累,而是还原为 N_2O 和 N_2 ,但在不利的条件下,也可能形成并积累 NO ^[4,5]。氧化氮在氧化氮还原酶催化作用下还原为 N_2O , N_2O 是一种对环境有不良影响的气态化合物,它可破坏地球表面大气臭氧层^[6]。因此,研究其形成并加以控制,是反硝化工艺所必须考虑的问题。

3 生物除磷

目前对生物除磷的机理还不很清楚,但通过大量的理论和实践研究,人们得出以下认识。

(1) 生物除磷主要由一类统称为聚磷菌的微生物完成。该类微生物均属异养型细菌,现已报道的包括:不动杆菌属、气单胞菌属、假单胞菌属和棒杆菌属等^[7]。

(2) 在厌氧条件下,聚磷菌把细胞中的聚磷水解为正磷酸盐(PO_4^{3-})释放胞外,并从中获取能量。利用污水中易降解的 COD 如挥发性脂肪酸(VFA),合成贮能物质聚 β -羟基丁酸(PHB)等贮于胞内。

(3) 在好氧条件下,聚磷菌以游离氧为电子受体,氧化胞内贮存的 PHB。并利用该反应产生的能量,过量地从污水中摄取磷酸盐,合成高能物质 ATP,其中一部分又转化为聚磷,作为能量贮于胞内。好氧吸磷量大于厌氧释磷量,通过剩余污泥排放可实现高效地除磷目的。

(4) 一部分聚磷菌具有脱氮功能,在无游离氧条件下,可利用硝酸盐中的氧进行呼吸,将硝酸盐还原为 N_2 或 N_2O 。同时,在一定条件下,还可大量吸磷,当厌氧段混入硝酸盐时,一部分易降解碳源被反硝化利用,对聚磷菌释磷产生不利影响。

(5) 聚磷菌厌氧释磷的程度与基质类型关系很大,当基质为甲酸、乙酸、丙酸等挥发性脂肪酸时,释磷迅速而彻底。基质为非挥发性脂肪酸时,释磷则十分缓慢,且总释磷量也很小。有观点认为,聚磷菌一般可直接利用的是第一类基质——挥发性脂肪酸,其它基质则需转化为第一类基质后才能被利用^[8]。

机理研究方面,Levin 和 Shapiro 在 60 年代对磷的吸收与释放做了大量研究,首次提出一种描述污水生物过渡除磷现象的生化机制^[9]。这种除磷现象通过 Emden-Meyerhof 途径和三羧酸循环实现,同时某些真菌、藻类和细菌能够以长链无机聚磷的形式过量贮磷。Harold 对细胞内的聚磷进行了讨论^[10],认为微生物对聚磷的合成与分解是在聚磷酶催化作用下进行的,

而且聚磷产生有可能是微生物受到厌氧抑制的结果。Nichols 和 Osborn 发展了 Harold 的假说,提出新的生长模型^[11]。他们假定聚磷产生是微生物对厌氧抑制的一种响应,而聚磷又帮助微生物渡过厌氧环境,同时还发现聚 β -羧基丁酸(PHB)对微生物在厌氧区的生存起着重要作用。

从以往的研究大体可给出这样一个生化模型:厌氧—好氧序列,有利于聚磷微生物的生长。在厌氧条件下微生物从聚磷分解中获取能量,将污水中易降解有机物(如 VFA)转化为 PHB 等,作为碳源贮存于胞内;在好氧条件下,微生物氧化胞内贮存的碳源并以此能量过流吸磷。

为进一步描述上述过程的代谢机制,Comeau 等提出 Comeau 模式^[12]。即在厌氧、好氧条件下,聚磷菌的同化作用模型。另外,Mino 等人^[13]提出了 Mino 模型。Wentzel 等^[14]在 Comeau 模型的基础上进行改进,提出了 Comeau/Wentzel 模型。不同模型围绕着厌氧条件下微生物合成 PHB 所需还原力 NADH_2 的来源作了不同的解释。Comeau/Wentzel 模型认为,乙酸盐的部分氧化通过 TCA 循环产生还原动力。Mino 模型认为,在厌氧条件下碳水化合物的消耗通过 EMP 途径或 EP 途径产生必要的还原动力。

关于聚磷微生物的种类问题,Fuhs 和 Chen^[15]通过一系列实验指出,具有聚磷功能的微生物是不动杆菌属。但自 80 年代以来进行的大量实验研究证明,聚磷微生物并不仅仅限于不动杆菌属,还有假单胞菌属、气单胞菌属、棒杆菌属、肠杆菌属、着色菌属、脱氮微球菌等均具生物过渡除磷能力。上述细菌也存在于传统的活性污泥系统中,而传统活性污泥法之所以不能有效除磷,可能是其条件无法诱导这些微生物过渡吸磷的缘故。

4 生物脱氮除磷结合工艺

随着研究的不断深入,生物脱氮和除磷已相结合构成生物脱氮除磷系统,但这些工艺系统的回流污泥中,携带的硝酸盐对工艺除磷效果有不利影响。大多数研究认为,这是因为在硝酸盐反硝化过程中将消耗污水中的 VFA,从而不利于厌氧释磷。而 Siebritz 等^[16]发现,当回流污泥中硝酸盐上升时,系统除磷效果有下降趋势,但并不成比例,有一组实验中还发现了相反的例

中德国家级合作科研项目;国家科委、上海市科委科研项目,编号:942307013。

第一作者高廷耀,男,1932 年生,1965 年毕业于同济大学,研究生,教授。

子。尽管回流污泥携带较多的硝酸盐,而系统的除磷效果却很好。Hascoat 等人^[17]观察到,加入硝酸盐对系统除磷效果未构成影响。总之,回流污泥中的硝酸盐对生物除磷系统的厌氧释磷会构成不利影响,但就整个系统的除磷效果而言,硝酸盐的作用不完全一致。有的不对系统除磷效果构成不利影响,可能与具体的进水水质和工艺条件等因素有关。

近年来,我们开展了一些关于城市污水脱氮除磷方面的机理及工艺研究^[18,19]。目的是针对上海城市污水的特点,进一步比较和研究各种污水生物脱氮除磷工艺的效率和经济性能。先后提出了:时间顺序 AAO 脱氮除磷工艺、倒置 A/A/O 脱氮除磷工艺、低回流低氧 AAO 脱氮除磷等新工艺。在机理研究方面,我们用微环境理论解释了低氧脱氮机理。在微生物絮体内产生的 DO 浓度梯度,其顺序分别为扩散层、好氧区、缺氧区、厌氧区。微生物絮体和外表面溶解氧较高,以好氧菌、硝化菌为主。絮体内部,氧传递受阻及外部氧的大量消耗,产生缺氧区,反硝化菌占优势。在更低的溶解氧水平,缺氧厌氧微环境所占比例提高,促进了反硝化作用。我们认为,由于存在着缺氧厌氧微环境,给兼性厌氧微生物的生长创造了条件,可对有机物进行酸化发酵作用,提高了污水中易降解有机物浓度。这些低分子有机物在缺氧和厌氧条件下均能诱导聚磷菌释放磷,同时,还使能贮藏 PHB 和聚磷的聚磷菌在与其它微生物的竞争中具有双重优势。由于不断产生 ATP,能使其在厌氧的不利条件下比其它好氧性异养菌更好地存活;使其它微生物可利用的基质数量不断减少,抑制其生长。低氧条件下,曝气搅动等因素,使聚磷菌不断地处于厌氧、好氧状态,重复着过量吸磷、释磷的过程,最终导致了磷的大量去除。聚磷菌在污泥中的比例越大,系统除磷率越高。

5 结语

随着化肥、洗涤剂、农药和各种其它化学物质的普遍应用,城市污水中的氮、磷含量不断增加并使成份复杂化。我国已于 1998 年 1 月 1 日实施了污水综合排放标准(GB8978-1996),对排放污水中的氮、磷含量,提出了较高的要求。本文对城市污水脱氮除磷机理及工艺研究作了介绍,以便根据其相应机理,来开发新型工艺,改造现有污水处理厂,降低新厂的投资及运行费用。

6 参考文献

1 钱易,米祥友. 现代废水处理新技术. 北京:中国科学技术

出版社,1993:281.

- 2 陈欣燕,程晓如,陈忠正. 从微生物学探讨生物除磷脱氮机理. 中国给水排水,1996,12(5):32~33.
- 3 张波. 城市污水生物脱氮除磷技术工艺与机理研究. 同济大学工学博士学位论文,1996.
- 4 徐亚同. 废水中氮磷的处理. 上海:华东师范大学出版社,1996,112.
- 5 Bremner J M, et al. Nitrous oxide: emission from soils during nitrification of fertilizer nitrogen. Science, 1989, 199:295.
- 6 Reimer R A, Slaten C S, Seaopann M, Lowerr M W and Tomlinson P E. Abatement of N₂O emission produced in the adipic acid industry. Environ Progress, 1994,13(2):134~137.
- 7 周岳溪等. 废水生物除磷机理的研究: 循序间歇式生物脱氮除磷处理系统中微生物组成. 环境科学, 1992, 13(4):2.
- 8 Abu-gharrah Z H, and Randall C W. The effect of organic compounds on biological phosphorus removal. Water Sci Tech, 1991, 23(4/6):585~594.
- 9 Levin G V, and Shapiro J. Metabolic uptake of phosphorus by wastewater organisms. J. WPCF, 1965, 37(6):800~821.
- 10 Harold F M. Inorganic polyphosphates in biology: structure metabolism and function. Bacteriological Reviews, 1966, 30(4):772~794.
- 11 Nichols H A, and Osborn D W. Bacterial stress: prerequisite for biological removal of phosphorus. J. WPCF, 1979, 51(3):557~569.
- 12 Comeau Y, Rabinowitz B Y, Hall K J, and Oldham W K. Phosphate release and uptake in enhanced biological phosphorus removal from wastewater. J. WPCF, 1987, 58(7):707~715.
- 13 Mino T, Satoh H, and Matzuo T. Metabolism of different bacterial populations in enhanced biological phosphate removal process. Water Sci Tech, 1994, 29(7):67~70.
- 14 Wentzel M C, Dold P L, Ekama G A, and Marais G V R. Enhanced polyphosphate organism cultures in activated sludge system. Part III: Kinetic Model, Water SA, 1989, 15(2):89~102.
- 15 Fuhs G W, and Chen M. Microbia basis of phosphate removal in the activated sludge process for the treatment of wastewater. Microbial Ecology, 1975, 2:119~138.
- 16 Siebritz I P, Ekama G A, and Marais G v R. A parametric model for biological excess phosphorus removal. Water Sci Tech, 1983, 15(3/4):127~152.
- 17 Hascoat M C, Florentz M and Granger P. Biological aspects of enhanced biological phosphorus removal from wastewater. Water Sci Tech, 1985,17(11/12):23~42.
- 18 张波,高廷耀. 生物脱氮除磷工艺厌氧/缺氧环境倒置效应. 中国给水排水,1997,13(3):7~10.
- 19 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. 中国给水排水,1997,13(增):12~16.

责任编辑 蒋瑶琴 (收稿日期:1998—06—05)