

城市污水除磷技术研究 ——化学强化一级除磷与生物除磷

于晓洁, 陈银广, 顾国维

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 :文章分析了使用化学强化一级除磷技术存在的主要问题,特别指出了化学絮凝剂在生产过程中存在的消耗人类有限资源及环境污染大等缺点,认为该种除磷方法不符合可持续发展的理念。生物除磷技术因操作方便及二次污染小等特点成为近年来国内外研究的热点。文章通过介绍生物除磷技术的微生物学、除磷效率等领域的研究进展,结合本课题组取得的部分结果,认为科研工作者应重视该技术的应用基础研究并在实际生产中加以推广应用。

关键词 :污水处理; 可持续发展; 化学强化一级除磷; 生物除磷

中图分类号 :X703 **文献标志码** :A **文章编号** :1003-6504(2008)11-0082-04

Phosphorus Removal from Municipal Wastewater- Chemically Enhanced Phosphorus Removal and Enhanced Biological Phosphorus Removal

YU Xiao-jie, CHEN Yin-guang, GU Guo-wei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract :Based on the analysis of main problem of chemically enhanced primary treatment (CEPT), it was concluded that CEPT does not satisfy sustainable development due to contamination to the environment. Enhanced biological phosphorus removal (EBPR) is becoming more and more popular because of its convenient operation and less pollution. Microbiology and efficiency of phosphorus removal of EBPR were introduced, and it was proposed that more attentions should be paid on EBPR.

Key words :wastewater treatment; sustainable development; chemically enhanced phosphorus removal; biological phosphorus removal

目前,城市污水中磷的去除可以通过化学法和生物法实现。以化学强化一级处理技术(CEPT, Chemically Enhanced Primary Treatment)为代表的化学法,不仅消耗大量化学合成的絮凝剂,而且产生大量难以处理的化学污泥。此外,该技术虽能高效去除污水中的悬浮物和磷,然而对可溶性 COD 和 BOD 的去除效果却不尽如人意,脱氮效果也不理想。因而,单独的化学强化一级处理技术很难使处理的污水达到排放标准,往往需要进一步的生物处理。并且,在合成絮凝剂及生产絮凝剂的原料时除了需要消耗人类大量物质资源(铝土矿)和电力资源外,还产生了难以治理的环境污染物,如氟化物。鉴于以上弊端,化学强化一级处理技术在城市污水处理过程中的应用将受到限制。而生物除磷技术由于操作方便及二次污染小等优势,成为国内外研究的热点。相信随着人类对生物除磷微生

物代谢途径及机理研究的不断深入,以及对污水固体悬浮物在生物处理过程中重要性的新认识,污水生物除磷技术与化学法相比具有越来越大的竞争力。

1 城市污水化学强化一级除磷技术

1.1 化学强化一级处理技术的由来和主要缺点

化学沉淀方法早在 1870 年的英国就已成为一种污水处理方法,19 世纪后期英美等国广泛采用化学沉淀处理城市污水,但不久即被生物处理法所取代。到了 20 世纪 80 年代,为进一步提高污水中有机物和磷的去除程度,又开始重新重视化学沉淀。

化学强化一级处理与絮凝剂的发展密切相关。与常规一级处理相比,化学强化一级处理能够大幅度提高有机污染物的去除效率,强化效果明显。一般可去除悬浮固体达 90%,总磷 80%~90%。而常规一级处理

收稿日期:2008-01-08;修回:2008-05-09

基金项目:国家 863 项目(2007AA06z326);国家自然科学基金项目(50678125);新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-0600373)

作者简介:于晓洁(1981-)女,硕士研究生,研究方向为水污染控制方法及机理。(手机)13472410699(电子信箱)yxjtz0326@163.com

©1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

仅能去除悬浮固体 50%~60%,总磷 10%。然而,混凝剂对污水中溶解性有机物的去除作用有限,当溶解性有机物偏高时,单独采用此工艺,处理水不易达标。

以法国南部地中海沿岸城市生活污水处理厂为例,该厂位于旅游城市,服务人口 8 万,由于夏季为旅游旺季使得人口的季节波动性很强,该厂的日处理能力为 $14400\text{m}^3/\text{d}$,目前仅采用化学强化一级处理工艺,其中悬浮性固体去除率可达 90%以上,出水 SS 低于 30mg/L ,COD 可去除 60%~70%,出水含磷量低于 1mg/L ,然而对氮的去除效果却不明显。混凝剂的平均投加量则高达 $200\text{g}/\text{m}^3$ 。据统计,该厂 2006 年 11 月的药剂费用为 14183.71 欧元,而化学污泥的处理处置费则高达 30497.4 欧元。若要计算污水处理成本还应加上动力消耗费用和人员费用及维护费用,如此可观的处理成本已经超过或接近生物二级处理污水所需的经营成本,是国内污水处理厂所不能承受的。此外,该厂进水 COD 较高,经一级强化处理后虽然出水 COD 仍未达到排放标准,但由于地理位置的优势,出水可以直排地中海(排水口距离海边 1200m,在海平面以下 52m 深处)。但从长远角度看,污水未达标排放对海洋生态环境有着深远的负面影响,因而该厂急需后续生物处理工艺。

总之,化学强化一级处理存在以下缺点:(1)大量化学混凝剂的使用大大增加了难以处理处置的化学污泥,即产生二次污染;(2)没有完全解决水体富营养化问题,因为该工艺对氮的去除效果不明显,因此需要增加生物处理工艺;(3)导致后续工艺碳、氮、磷比例失调,影响生物处理效果。

1.2 化学混凝剂生产过程中的资源和能源消耗

以下将以聚铝为例介绍化学混凝剂生产过程中的资源和能源消耗。通常,聚合氯化铝可由三氧化二铝或铝与盐酸反应制得。由计算可知,生产 1t 聚合铝理论上需纯铝 0.144t,纯三氧化二铝 0.273t。电解铝是生产铝的一个重要方法,而氧化铝是电解铝的原料。目前,氧化铝的生产基本采用碱法,即用氢氧化钾或碳酸钠处理铝土矿。铝土矿按铝硅比划分等级,则以中等品级的居多,高铝、高硅、低铁是我国铝土矿的特点,这就使得矿石加工难度大、能耗高。工业的经济效益是与铝土矿的品位直接相关的。如果供矿铝硅比从 10 降到 7,氧化铝产能将下降 25%~30%,碱耗也会明显增加。目前可用于氧化铝生产的铝土矿资源全部为一水硬铝石型铝土矿,中低品位铝土矿占已探明储量的 80%以上。据推测,铝土矿可开采储量可以维持 50~90 年^[1]。因此,树立资源忧患意识,合理利用有限的矿产资源,是每位科研工作者应该注意的。此外,电解铝是高能

耗产品,生产 1t 铝需消耗约 13000kW 的电。

1.3 化学强化一级处理混凝剂对环境的毒性作用

采用铝盐为混凝剂的化学强化一级处理产生含有大量铝的化学污泥被排放到环境中,同时有部分铝盐混凝剂因溶解作用而残留在水体中,如此,过量的铝会对环境产生毒性作用,最终会危害人体健康。

使用铝盐混凝剂对污水进行化学强化一级处理时,如果不回收含铝污泥中的铝,必然引起土壤中聚铝含量的增加。在厌氧或缺氧环境中,由于聚铝会发生水解,导致土壤中铝污染并进一步造成对水源的污染,铝盐处理废水也使得处理后的水中铝的残留量增加,造成对人体的毒性作用。临床上铝中毒主要有三大症状:铝性脑病(即通过抑制神经细胞抗氧化能力,产生脂质过氧化而导致细胞各种膜结构的损害,表现为早老性痴呆等疾病)、铝性骨病及铝贫血。

1.4 化学强化一级处理对后续生物处理的影响

除了存在上述问题外,化学强化一级工艺的使用对后续生物处理也产生不利影响。使用化学强化一级工艺处理生活污水,BOD 去除率可达 50%~70%^[2],但对氮的去除效果很差,因此需要进一步生物脱氮处理。为保证较好的生物除氮效果,通常要求污水的 BOD₅/TKN 在 5 左右。典型城市污水的 TKN 为 30~40mg/L,BOD₅150~200mg/L。假设污水 TKN35mg/L,BOD₅175mg/L,BOD 经化学强化处理的去除率为 60%,则处理后的 BOD 降到 70mg/L,BOD/TKN=2。因此,经过化学强化处理后的废水再用生物处理是很难取得较好的脱氮效果。原因在于,化学强化一级处理工艺大大降低了污水中有机物含量,造成反硝化脱氮过程所需碳源不足。

2 城市污水生物除磷技术

在生物除磷过程中不需要加入难以生物降解的化学药剂,不产生二次污染,因此生物除磷技术是目前国内外研究的热点。污水生物除磷技术来源于微生物的超量吸磷现象。增强生物除磷(Enhanced Biological Phosphorus Removal,简称 EBPR)近年来成为生物除磷的一个热点,其表现为厌氧状态释放磷的活性污泥在好氧状态下有很强的磷吸收能力,吸收的磷量超过了微生物正常生长所需要的磷量。一般认为其过程为:(1)厌氧段:聚磷菌(PAO)吸收废水中的有机物,将其同化成聚羟基烷酸(PHA),其所需要的三磷酸腺苷(ATP)及还原能是通过聚磷菌细胞内贮存的聚磷和糖原的降解来提供的,这个过程会导致反应器中磷酸盐的增加;(2)好氧段:聚磷菌利用 PHA 氧化代谢产生的能量来合成细胞、吸收反应器中的磷来合

成聚磷,同时利用 PHA 合成糖原。通过排泥可达到污水中除磷的目的^[3]。可见,污水中有足够的有机物存在是生物除磷的关键。

2.1 污水中的悬浮固体对生物除磷过程的作用

由生物除磷的机理可知,聚磷菌的释磷和过量吸磷过程都要依靠废水中足够的有机物来提供碳源和能源。而我国城市生活污水的有机物含量普遍不高,这就使得除磷系统中聚糖微生物占优势,聚磷菌无法发挥生物除磷作用。在实际运行过程中,这就导致污水处理厂无法生物除磷或生物除磷效果不好。这是造成许多污水厂选择使用化学强化一级除磷而不使用生物除磷的一个重要原因。因此,要保持生物除磷系统的稳定性和高效性,必须提高污水中有机物浓度,尤其是挥发性脂肪酸的浓度。为降低污水处理成本,人们研究了初沉污泥产脂肪酸的方法。在实际操作过程中,只需在污水进水处增加初沉池,通过控制初沉池的水力停留时间就可使污水中挥发性脂肪酸的量显著增加,生物除磷脱氮效果可以得到明显改善。

2.2 生物除磷微生物的研究

人类对生物除磷的研究已从单纯的过程工艺深入到其中的微生物、代谢过程及生化代谢模式。多种现代分子生物学检测方法已被用于除磷微生物的研究,例如,PCR (Polymerase Chain Reaction)、FISH (Fluorescent In-Situ Hybridization)、DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis)、TGGE (Thermal Gradient Gel Electrophoresis)、16S rRNA 等。大量的研究显示,不动杆菌并不是生物除磷过程中起主要作用的微生物。尽管人们有先进的实验仪器,但是由于生物除磷的复杂性,特别是生物除磷微生物群落可随时间、地点发生变化,迄今为止科学家们尚未分离出和鉴定出在除磷过程中起关键作用的微生物^[4]。人们常说的聚磷菌(Phosphorus Accumulating Organisms-PAO)指的是生物除磷系统中一类微生物,它们在厌氧条件下利用污水有机物的同时有明显的释磷现象,并在好氧时吸收磷,且后者比前者大得多。聚糖菌(Glycogen Accumulating Organisms -GAO)指的是生物除磷系统中除了 PAO 以外的另一类微生物,它们在厌氧条件下消耗废水中的有机物但不释放磷,好氧时不吸收磷。聚磷菌与聚糖菌竞争废水中的有机物,影响了生物除磷系统的除磷效果^[5]。因此,如何使得生物除磷系统中聚磷菌而非聚糖菌占优势成为提高除磷效果的关键。

2.3 生物除磷工艺好氧理论需氧量及生物物质产量

Smolders 等在厌氧-好氧序批式(SBR)反应器对乙酸废水中生物除磷的好氧阶段的理论需氧量及产泥

量进行了研究,并将其与传统活性污泥法作了比较,结果见表 1^[6]。其中,乙酸在反应器中的浓度为 6.1mM-C,生物物质的浓度是根据污泥浓度减去聚磷、糖原及聚羟基烷酸的浓度得到的。由表 1 可见,两种工艺将乙酸完全代谢所需的氧气量在理论上是不同的,SBR 工艺比传统活性污泥法高 17%。SBR 工艺的生物物质的产量要比传统活性污泥法低约 42%,因而该工艺的污泥处理费用要比传统活性污泥法低很多。

表 1 厌氧/好氧生物除磷工艺与传统活性污泥法的理论需氧量及污泥产生量的比较

Table 1 Comparison of oxygen demand and sludge production between anaerobic-aerobic biological phosphorus removal process and traditional activated sludge process

项目	厌氧-好氧 SBB 工艺	传统活性污泥工艺
理论需氧量 (mol O ₂ /mol-C-乙酸)	0.55	0.47
生物物质浓度(mg/L)	1612	2295

在实际生物除磷工艺中,好氧阶段的时间一般为 3~6h(例如,在厌氧-好氧序批式 SBR 工艺中的好氧时间为 4h^[6];在厌氧-缺氧-好氧工艺中为 4.8h),污水经过处理后 COD 从 300 左右降到约 60mg/L。对于类似的污水,若用传统的活性污泥法处理,曝气时间一般为 4~8h^[7]。可见,单纯从去除污水 COD 的角度考虑,使用生物除磷工艺并不比传统活性污泥法的效果差,实际操作时的厌氧曝气时间也不一定比传统活性污泥法的长。

2.4 生物除磷的效果

生物除磷的效果受碳源、污泥驯化、pH 值等因素的影响^[8-10]。由于乙酸和丙酸是污水中常见的两种有机酸,Chen 等的研究显示,适当提高污水中的丙酸含量,可以使污水中磷的去除率从 72%左右提高到近 90%^[8]。但是,进一步的研究表明,当污水中的丙酸含量增加时,微生物的驯化对生物处理系统中的各种物质的代谢和磷的去除率产生明显影响^[9]。此外,我们课题组在研究中还发现,生物除磷微生物在厌氧阶段的糖原降解和聚羟基烷酸的合成都随污水起始 pH 的升高而减少,但最佳磷去除效果却发生在 pH 6.4~7.2^[10]。

为了获得高效生物除磷所需的合适碳源,近年来本课题组在资源化利用污水厂污泥生产挥发性有机酸的领域进行了较深入的研究,并取得了较好的结果^[11-13]。以剩余污泥为原料,通过微生物生物转化为有机酸,并将其作为生物除磷所需的有机碳源,这不但提供了一条资源化利用污泥的新途径,减少了污泥中有机物对环境的污染,而且提高了污水总有机酸浓度,特别是提高了某些适合聚磷菌生长但对聚糖菌生长不利的有机酸的浓度,从而实现生物除磷系统的高效性和稳定性。

3 结论

(1)化学强化一级处理工艺不仅消耗人类有限资源,而且带来严重环境问题,造成二次污染,违背了可持续发展的理念,此项技术的应用必将越来越受到限制。

(2)随着国内外在生物除磷研究领域不断取得成果,完全有理由相信人类能够大规模推广和应用生物技术来实现从污水中高效除磷。

[参考文献]

- [1] 尹中林,顾松青,秦正.发展我国氧化铝工业应注意的几个问题[J].铝镁通讯,2001,(1):1-6.
Yin Zhong-lin, Gu Song-qin, Qin Zheng. Some issues to be noted in developing Chinese alumina industry[J]. Journal of Alumina Industry, 2001, 1: 1-6.
- [2] 邱慎初.化学强化一级处理(CEPT)技术[J].中国给水排水,2000,16(1):26-29.
Qiu Shen-chu. Chemically enhanced primary treatment[J]. China Water & Wastewater, 2000, 16(1): 26-29.
- [3] 肖凡,顾国维.生物强化除磷机理的探讨[J].环境科学与技术,2005,28(z1):7-9.
Xiao Fan, Gu Guo-wei. Discussion on enhanced biological phosphate removal[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 28(z1): 7-9.
- [4] T Mino, M C M Van Loosdrecht, J J Heijnen. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphorus removal process[J]. Water Research, 1998, 32(11): 3193-3207.
- [5] 马民,陈银广,顾国维.聚磷菌与聚糖菌竞争影响因素的研究进展[J].环境科学与技术,2006,29(1):102-104.
Ma Min, Chen Yin-guang, Gu Guo-wei. Advances on the factors influencing competition between phosphorus-accumulating organisms and glycogen-accumulating organisms [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(1):

102-104.

- [6] G J F Smolders, J Van der Meij, M C M Van Loosdrecht, et al. Stoichiometric model of the aerobic metabolism of the biological phosphorus removal process[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1994, 44(7): 837-848.
- [7] C P L Jr Grady, G Daigger, H C Lim. Biological Wastewater Treatment(2nd ed.)[M]. NY: Dekker, 1999.
- [8] Chen Yin-guang, A A Randall, T McCue. The efficiency of enhanced biological phosphorus removal from real wastewater affected by different ratio of acetic to propionic acid[J]. Water Research, 2004, 38(1): 27-36.
- [9] Chen Yin-guang, Liu Yan, Zhou Qi, et al. Enhanced phosphorus biological removal from wastewater—effect of microorganism acclimatization with different ratios of short-chain fatty acids mixture[J]. Biochemical Engineering Journal, 2005, 27(1): 24-32.
- [10] Liu Yan, Chen Yin-guang, Zhou Qi, et al. Effect of initial pH control on biological phosphorus removal from wastewater containing acetic and propionic acids [J]. Chemosphere, 2007, 66(1): 123-129.
- [11] Yuan Hong-ying, Chen Yin-guang, Zhang Hua-xing, et al. Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(6): 2025-2029.
- [12] Chen Yin-guang, Jiang Su, Yuan Hong-ying, et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs [J]. Water Research, 2007, 41(3): 683-689.
- [13] Jiang Su, Chen Yin-guang, Zhou Qi, et al. Biological short-chain fatty acids (SCFAs) production from waste activated sludge affected by surfactant[J]. Water Research, 2007, 41(14): 3112-3120.

(上接第 60 页)

- [7] 刘文涵,单胜艳,张丹,等.原子吸收硫化锌法间接测定半胱氨酸络合反应的机理研究[J].光谱学与光谱分析,2005,25(10):1717-1719.
Liu Wen-han, Shan Shen-yan, Zhang Dan, et al. Studies of complexing action mechanism in indirect determination of cysteine by FAAS with ZnS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2005, 25(10): 1717-1719.(in Chinese)
- [8] 陈祥明,王丹红,姜晖.不同还原剂对测定食品中砷影响的探讨[J].福建分析测试,2007,16(2):13-15.
Chen Xiang-ming, Wan Dan-hong, Jiang Hui. Study on the effects of various reducers on determination of arsenic in foodstuff[J]. Fujian Analysis & Testing, 2007, 16(2): 13-15. (in Chinese)
- [9] Nicolas A Ray, Oliver W Howarth, Elene C Pereira-Maia.

Equilibrium characterization of the As(III)-cysteine and the As(III)-glutathione systems in aqueous solution[J]. J. Inor. Biochem, 2004, 98(6): 1151-1159.

- [10] Tsalev D L, D'Ulivo A, Lampugnani I. Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry [J]. J. Anal. At. Spectrom, 1996, 11(3): 989-995.
- [11] 郑刘根,刘桂建,Chou Chen-lin 等.中国煤中砷的含量分布、赋存状态、富集及环境意义[J].地球学报,2006,27(4): 355-366.
Zheng Liu-gen, Liu Gui-jian, Chou Chen-lin, et al. Arsenic in Chinese coals: its abundance, distribution, modes of occurrence, enrichment process and environmental significance [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2006, 27(4): 355-366. (in Chinese)