

### 6. 统一名词术语和概念

为控制富营养化的主要污染物是磷酸盐 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 而不是总磷。用重铬酸盐法测定的化学需氧量为 COD, 有效测定值不得低于 5mg/L。用高锰酸盐法测定的化学耗氧量不叫 COD 值, 改称为高锰酸盐指数。

氨氮的控制分为离子铵 ( $\text{NH}_4^+$ )、非离子氨 ( $\text{NH}_3$ ) 和氨氮总量。对水体中氨氮总量的控制以 K 氏氮来表示, 修订后将发布的地面水环境质量标准中规定 K 氏氮最高不超过 2mg/L, 亦即地面水中氨氮总量的最高浓度不得超过 2mg/L。

可吸附卤素有机物 (AOX), 指可用活

性炭吸附的卤素有机物, 重点是控制有强致癌性、不易生化降解并在环境中积累的含氯有机物, 其次是含溴有机物。

水环境标准体系体现了统一归口, 分工负责的精神, 从全国到地方, 从水系到海域, 从国务院各部门到工厂, 各尽各的力量, 各起各的作用, 划清范围, 理顺关系, 把水环境标准制订好, 有效地贯彻实施。水环境标准与水环境管理每一个环节紧密相连, 形成一个以科研为先导, 规划为目的, 监测为手段, 法规为准绳, 标准为纽带的连结各个环节的科学管理体制。

(收稿日期: 1987 年 12 月 28 日)

## 生物除磷技术的发展和优越性

汪 慧 贞

(北京建工学院给排水室)

废水中所含的磷来自于人体排泄、废弃食物碎屑, 各种洗涤剂、农业肥料、工业原料等。在一般的二级污水处理厂中, 经过初次沉淀可去除约 10% 的磷, 因废水中约 90% 的磷是溶解性的。经过活性污泥的作用, 仅少量的磷因为微生物细胞的生长需要而被去除, 微生物吸收营养的比例约为  $\text{BOD:N:P} = 100:5:1$ 。如果含有大量磷的废水排入自然水体, 最终必然导致水体富营养化。

### 一、化学沉淀法除磷

过去常用石灰、铝盐、三氯化铁或硫酸亚铁等化学沉淀剂除磷, 有时为了提高沉淀效率, 还使用一些助凝剂。但是, 化学沉淀法至少有二大缺点, 一是由于加入沉淀剂致使污泥体积增加, 这可用以下例子说明<sup>[1]</sup>。

某废水特征为: 流量  $1000\text{m}^3/\text{d}$ ; 悬浮固体含量  $220\text{mg}/\text{L}$ ; 磷含量  $10\text{mg}/\text{L}$ 。用石灰

作沉淀剂, 出水的磷含量降低到  $0.5\text{mg}/\text{L}$ 。若不加沉淀剂, 初沉池可去除 60% 悬浮固体, 加石灰  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $400\text{mg}/\text{L}$ , 初沉池可去除 85% 悬浮固体。结果不加沉淀剂, 污泥重量为  $132\text{kg}/\text{d}$ , 体积为  $2.1\text{m}^3/\text{d}$ 。加石灰作沉淀剂, 污泥重量  $802\text{kg}/\text{d}$ , 体积  $10.1\text{m}^3/\text{d}$ 。从中看出, 由于添加沉淀剂, 污泥体积几乎增加到原来的 5 倍。而且这种污泥含有化学药剂, 因此它的处置也较困难。

使用化学沉淀法的第二个缺点是增加投资和日常运行费用, 因为需要一套贮药、溶药、投药设备。日常药剂的消耗量也是可观的。因此, 从经济角度考虑, 此法也颇为不利。

### 二、生物除磷

废水中的磷也可以用生物法去除, 虽然其机理尚未完全弄清, 目前某些国家已使用

此技术。近来在法国、丹麦、加拿大、美国和南非等国的研究，已使人们对此技术的理解大有进展。

### 1. 生物除磷技术的发展

Levin 和 Shapiro<sup>[2]</sup> 最早正式报道了生化过程中磷的去除，他们提出了“磷剥离流程”(Pho-Strip)，见图 1。他们发现在二沉池污泥浓缩池中，处于厌氧态的污泥释放出磷，致使浓缩池上清液的含磷量很高，将其撇出加石灰沉淀，然后将释放出磷后的污泥再回流到曝气池，以使之在好氧态下再摄取磷。

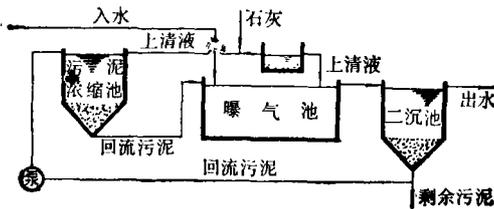


图 1 磷剥离流程

1972 年，Barnard<sup>[3]</sup> 建一中试厂以研究新的反硝化流程。在六个月的运行中，伴随着氮的去除，废水中所含的磷也得到高效率的去除。因此产生了由四道工序组成的 Bardenpho 流程(图 2)。

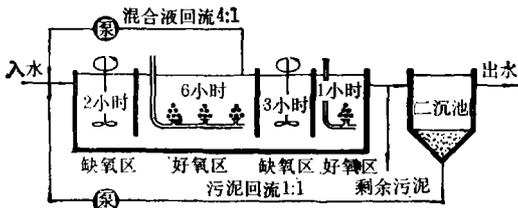


图 2 Bardenpho 流程

然后 Barnard 使用同样的污水进行实验室研究，发现经处理后的出水中，磷和硝酸根的含量之间存在明显的关系。硝酸根是一非活性基团，它唯一的作用是在缺氧状态下可作为电子接受体，从而遏止系统中的厌氧发酵。所以 Barnard 推测，若使活性污泥经过一厌氧区，即能取得较好的除磷效果。另一方面，在美国，凡是有较好除磷效果的污水

厂，在近污水进口处均有磷释放的现象，而且其中大部分污水厂的原水都达到一定程度的腐化。这些现象导致 Barnard 建立了 Phoredox 流程(图 3)。此流程的特点是在缺氧区前设置一厌氧区。

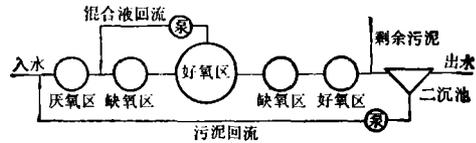


图 3 Phoredox 流程

将 Phoredox 流程简化，去除第二级缺氧和曝气，因为其效率太低，从而得到改进的 Phoredox 流程。(图 4)

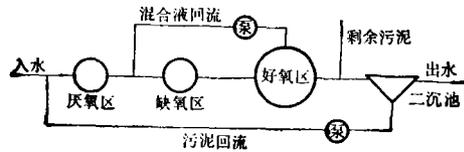


图 4 改进的 Phoredox 流程

从 1970 年起，南非的 Cate Town 大学对生物除磷进行了研究。他们发现在 Phoredox 流程中，回流到厌氧区的污泥中带有硝酸根离子，为了保证厌氧区呈真正厌氧态，他们建议改污泥回流到缺氧区，然后再由缺氧区将混合液回流到厌氧区，从而产生了 UCT 流程(图 5)。这是目前使用最广泛的流程。

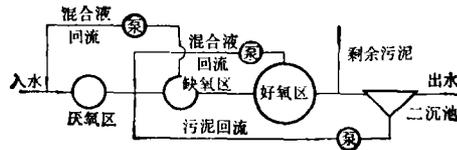


图 5 UCT 流程

UCT 流程也有它自己的问题，当进水 TKN/COD 值较高时，为了防止硝酸根离子进入厌氧区，必须减小混合液回流比。也就是必须加长反硝化作用的时间。但另一方面，为了保证活性污泥在二沉池有良好的沉淀性能，此回流比又不能太小，为了解决此矛

盾,产生了改进的 UCT 流程(图 6)。此流程将缺氧区一分为二,第一个缺氧池从二沉池得回流污泥,第二个缺氧池从曝气池得回流混合液。这一流程的一个优点是无须严格控制从曝气池到缺氧池的回流比,运行简单。

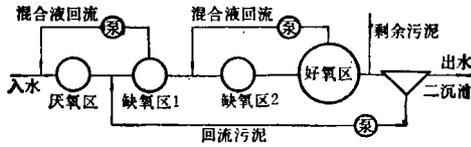


图 6 改进的 UCT 流程

在上述的流程发展过程中,贯穿着一个因素,就是避免硝酸根离子进入厌氧区。这是生物除磷技术的一个发展方向。

Oldham 和 Stevens<sup>[4]</sup> 在加拿大 BC 省的 Kelowna 污水厂作了大量测试,此厂采用 Phoredox 流程。他们发现只有在将初次污泥浓缩池的上清液回流到厌氧区的情况下,才能取得良好的除磷效果。在此上清液中含有大量短链挥发性脂肪酸(VFA),因此 VFA 被认为是除磷的关键。在 BC 省立大学,使用中试厂对发酵初沉池污泥在除磷技术中所起的作用进行了更详细的研究(其流程见图 7)。

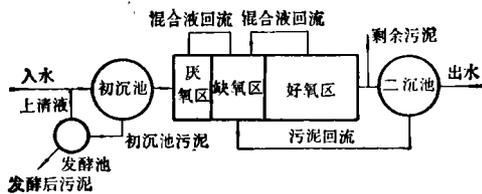


图 7 加拿大 BC 省立大学中试厂流程

目前已证实:人流污水水质在生物除磷流程中起重大作用。本文后部分将对其进行讨论。

### 2. 生物除磷的机理

据 McCarty<sup>[5]</sup> 提出的活性污泥分子式  $C_{60}H_{107}O_{23}N_{12}P$ , 微生物中磷的含量占总重量的 2.3%。在上述流程中,厌氧区有微生物释放磷的现象;在好氧区(即曝气区)有微生物

吸收磷的现象,而且其摄取的磷量远远超过组成细胞所需量,因而被称为超量磷摄取。

到目前为止,生物除磷机理尚未完全弄清。Fuhs 和 Chen<sup>[6]</sup> 将醋酸和二氧化碳加入所培养的可除磷细菌,在厌氧状态下,它们释放出磷。所以他们认为某些特殊的细菌名为“*acinetobacter*”,以醋酸为食料,在好氧区超量摄取磷。最近许多种可在体内储藏磷的微生物被发现,它们被统称为“生物除磷细菌”。

Nicholls 和 Osborn<sup>[7]</sup> 从两个生物除磷厂取泥样,在其中发现大量 *acinetobacter*, 而且在其细胞内发现储藏聚合磷盐的库。他们认为在厌氧区,这些储藏的高能聚合磷被释放出细胞转化为 ATP。所得的能量用于将污水中所含的醋酸盐转移到细胞内,这些进入细胞的醋酸盐以聚-β-羟基丁酸盐 (Poly-β-Hydroxybutyrate, 简称 PHB) 形式储藏当细菌进入缺氧及好氧区时,PHB 则发生进一步代谢。

这一发现是生物除磷机理研究的一大突破。用他们的理论可以很好地解释厌氧区内  $NO_3^-$  对除磷效果的影响,即发生在厌氧区的反硝化作用可能会夺取除磷细菌所需要的含碳有机物,从而影响了它们储藏有机物及释放磷的过程。

虽然对生物除磷机理有种种不同观点,但总的来讲被普遍接受的是:在厌氧区,除磷细菌利用体内储藏的聚合磷酸盐中高能磷键作能源,将某些种类基质通过细胞膜摄入体内,以 PHB 形式储藏,这就形成了厌氧区磷的释放。在好氧区中,储藏的 PHB 被氧化,产生新细胞,它们进行新陈代谢,在体内储藏复合磷酸盐,这就表现为好氧区磷的被摄取。最后,污水中的磷通过剩余污泥的排放而被去除。

### 3. 污水性质的影响

近来人们更多认识到人流污水水质对生物除磷效果的影响。COD/TKN 值似乎较重要,比值太低会引起  $NO_3^-$  回流到厌氧区,

继之发生的反硝化会与除磷菌争夺污水中所含有机物。Ekama, Marais 和 Siebritz<sup>[9]</sup> 强调 COD/TKN 必须大于 14/1 以确保 Bardenpho 流程顺利工作。但此结论遭许多学者反对,他们认为入流水质起更重要的作用。例如在 Kolowna 处理厂,当回流到厌氧区污泥中的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 浓度达到 2mg/L 时,除磷效果并未受影响。

Portgieter 和 Evans<sup>[9]</sup> 进行小试,在厌氧区投加各种基质,观察其对除磷效果的影响。发现投加醋酸盐和丙酸盐有助于磷的释放,实验结果如表 1 所示。Oldham 和 Koch 进行的中试和生产实地观察也得相同的结论。

表 1 各种基质对厌氧区磷释放的影响

加入基质 110mg/l (COD)	磷释放量 (mg/l)
甲酸盐	28.4
醋酸盐	58.6
丙酸盐	54.5
丁酸盐	8.2
羟基丁酸盐	5.9
葡萄糖	5.0
核糖	0.0
甘油	0.0
EDTA	0.0

从而产生了“容易生物降解的 COD” (readily biodegradable COD) 这一名词,用以描述污水中可被除磷细菌利用的基质。这是了解生物除磷机理的又一重大突破,它表明在厌氧区是否存在有一些特殊的基质比起厌氧区的厌氧程度更为关键。“容易生物降解的 COD”这一概念与前面所述的除磷机理也能统一起来:厌氧区,“容易生物降解的 COD”促进磷的释放。同时以 PHB 形式贮藏于除磷细菌体内。因此人们开始将注意力从避免 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 进入厌氧区转移到改变污水性质,使之更适合于除磷细菌的生长,这就是生物除磷的另一个重要发展方向。

Rabinowitz 和 Oldham<sup>[10]</sup> 在简单的厌

氧-好氧流程以及 UCT 流程中分别加入一沉池污泥发酵池,将发酵产生的上清液加入厌氧区,当 1mg-沉池污泥产生 0.09mg VFA 时,厌氧-好氧流程磷的去除率提高 104%,污泥中磷的含量增加 119%; UCT 流程磷的去除率提高 47%,污泥中磷的含量增加 47%。

### 三、在我国使用生物除磷技术的优越性

对于淡水体系,磷是富营养化的关键因素。美国在禁止使用含磷的 ABS 型洗涤剂后,其生活污水含磷量约为 7mg/L。而我国生活污水中含磷量还要高得多。据北京高碑店污水厂 1984 年 6 月至 1985 年 6 月的资料,污水 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 含量平均为 22.44mg/L。生物除磷法能使污水中含磷量降至 1mg/L 以下,所以对于环境保护大有好处。

若使用前述生物除磷流程,在除磷的同时,通过好氧区中的硝化和缺氧区的反硝化作用也去除了污水中的氮。反硝化作用利用入流 BOD 为碳源,NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 为电子接受体。据 Marais 及其合作者<sup>[11]</sup> 计算,反硝化作用可将硝化作用中所消耗的 O<sub>2</sub> 量的 50% 左右“夺回”重复使用。Branran, Randall 和 Benefield<sup>[12]</sup> 认为,由于一部分入流 BOD 被反硝化菌用作食料,从而减少了好氧区供氧能量的需要。与普通活性污泥法相比,这一作用可节约能量 15—20%。此外,在厌氧区若有发酵现象产生,发酵细菌也消耗入流 BOD,从而也减少了后面好氧区中供氧能量的需要。所以生物除磷法与普遍活性污泥法相比,还能节约运行费用。

过去,人们常将除磷、除氮看作是污水的三级处理或深度处理,这个概念现在已被打破。一般的二级活性污泥法处理厂只要改变其运行流程即可达到除磷、除氮目的,不仅不需要增加大量设备,还可节约能耗。在美国,已有许多处理厂进行了改建,在去除水中

BOD 的同时去除氮和磷。实际上,改建也只不过是原来的曝气池分成厌氧、缺氧、和好氧几个区以及改变回流方式而已。据估计,在不久的将来,美国的活性污泥处理厂将最终全部被改建,这是必然趋势。

UCT 流程看起来似乎比较复杂,有三个回流系统。但是 Koch 和 Oldham<sup>[43]</sup> 用氧化还原电位控制流程的运行,实现系统自动化并达最佳处理效果。笔者也曾在加拿大 BC 省立大学做过这方面的实验(实验详细结果将另文阐述),实验证明,氧化还原电位与厌氧区磷的释放、缺氧区  $\text{NO}_3^-$  的反硝化程度等都存在相互关系,用之作为系统运行的状态参数是可行的。

我国目前二级处理厂还未普及,由于环境保护日益得到重视,不少城市正在或将要建造污水处理厂。如果在设计时采用上述除磷流程或是至少在池子及管道安排上考虑到日后改变运行流程的可能性,也就是使污水厂具有一定的运行灵活性,那么,可以省去日后的许多麻烦。我们不必要循规蹈矩地从常规活性污泥法过渡到生物除磷除氮,而且现在即可利用氧化还原电位,实现管理。控制自动化,从而少走弯路。

### 参 考 文 献

[1] Metcalf & Eddy Inc., *Wastewater Engineering Treatment Disposal and Reuse*, p. 359, McGraw-

Hill, New York, 1979.

- [2] Levin and Shapiro, *J. WPCF*, **37**(6), 800 (1965).
- [3] Barnard, "The Role of Full Scale Research in Biological Phosphate Removal", *The International Conference New Direction and Research in Waste Treatment and Residuals Management*, p. 414, University of British Columbia, Canada, 1985.
- [4] Oldham, W. K., *Water Science and Technology*, **17**(11/12), 243 (1985).
- [5] McCarty, "Phosphorus and Nitrogen Removal by Biological Systems", *The Wastewater Reclamation and Reuse Workshop*, Lake Tahoe, California, (1970).
- [6] Fuhs, C. W. and Chen, M., *Microbiol Ecology*, **2**(2), 119 (1975).
- [7] Nicholls, H. A. and Osborn, D. W., *J. WPCF*, **51**(3), 557 (1979).
- [8] Ekama, G. A., Marais, G. V. R. and Siebritz, I. P., *Theory Design and Operation of Nutrient Removal Activated Sludge Process*, Chapter 7, Water Research Commission, Pretoria, South Africa, 1984.
- [9] Portgieter and Evans, *Water Science and Technology*, **15**(3/4), 105 (1983).
- [10] Rabinowitz, B. and Oldham, W. K., "The Use of Primary Sludge Fermentation in the Enhanced Biological Phosphorus Removal Process", *The International Conference New Direction and Research in Waste Treatment and Residuals Management*, p. 347, University of British Columbia, Canada, 1985.
- [11] Van Haandel, A. C., Ekama, G. A., Marais, G. V. R., *Water Res.*, **15**(10), 1135 (1981).
- [12] Randall, C. W., "The Development of Energy Efficient Activated Sludge Systems Through Utilization of Nutrient Removal Processes", *The 16th Mid-Atlantic Industrial Waste Conference*, Penn State University, 1984.
- [13] Koch, F. A. and Oldham, W. K., *Water Science and Technology*, **17**(11/12), 259 (1985).

(收稿日期: 1987年6月15日)

## • 环境信息 •

### 化学物质毒性数据库

中国科学院生态环境研究中心在 1987 年底利用美国 NIOSH 1987 年版《有毒化学物质登录》磁带作为数据源,在 VAX-11/780 计算机上建成化学物质毒性数据库。该库录入化学物质达 88700 种,共含可查阅的化学物质名称(本名及别名)316317 个。毒性数据包括刺激、致变、致癌、生殖效应及毒性等方面。每项数据包括试验方法、受试动物、毒性物质

浓度和剂量及索引文献,并附有针对该毒性物质的评论文章、标准及法规。它的使用无疑为我国化学化工、生态环境、医药卫生、公安国防等科技工作者及管理人员提供科研、管理、应用化学物质的良好工具。

中国科学院生态环境研究中心  
张克明 供稿