

利用水绵(*Spirogyra*)深度处理生活污水强化除磷及其机制的探讨

雷国元^{1,2,3}, 马军^{1,2,3*}

(1. 哈尔滨工业大学城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090; 3. 哈尔滨工业大学市政与环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要:提出了用水绵进行城市污水深度处理的方法, 强化去除水中氮、磷等污染物, 以实际生活污水为对象, 分析了水绵(*Spirogyra*)的除污染性能. 在自然光照条件下, *Spirogyra* 剂量(湿重) > 3.05 g/L 时, 运行 5 d 后, TP 浓度降到 0.09 mg/L 以下, 去除率为 96.84% 以上; NH_4^+ -N 浓度降到 2.82 mg/L 以下, 去除率为 88.60% 以上; TN 浓度降到 4.31 mg/L 以下, 去除率在 85.49% 以上; 高锰酸盐指数降到 16.86 mg/L 以下, 去除率为 24.56% 以上. 处理效率随 *Spirogyra* 剂量提高而增加. 在利用 *Spirogyra* 深度处理污水的过程中, 水的 pH 值逐渐升高, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度降低, 电导率下降. *Spirogyra* 生长引起水体 pH 升高, 诱导盐类矿物沉积, 沉积矿物对磷的吸附是除磷的重要机制. *Spirogyra* 除磷符合 Langmuir 吸附等温线, 本实验条件下 *Spirogyra*(湿重)对磷的饱和吸附量(以 P 计)为 3.159 mg/g. *Spirogyra* 生长引起水的 pH 升高, 使 NH_4^+ -N 挥发可能是除氮的主要机制. 选择适当的 *Spirogyra* 用量和处理时间, 处理后的出水氮、磷含量可达到湖泊类景观环境用水的水质标准. *Spirogyra* 良好的除氮、磷特性可能为污水深度处理提供新的技术途径.

关键词:深度处理; 污水; *Spirogyra*; 除磷; 除氮

中图分类号: X799.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1066-07

Phosphorus Removal and Mechanisms for Advanced Treatment of Sewage by *Spirogyra*

LEI Guo-yuan^{1,2,3}, MA Jun^{1,2,3}

(1. National Engineering Research Center of Urban Water Resources (North), Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. National Key Laboratory of Water Resources and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The novel way of advanced treatment of municipal wastewater was proposed and characterized by purifying wastewater by *Spirogyra*. The characteristics of nitrogen and phosphorus removal by *Spirogyra* were studied aiming at nitrogen and phosphorus removal in advanced treatment of sewage. Under natural light, when *Spirogyra*'s dosage (gross mass) was more than 3.05 g/L, total phosphorus concentration, NH_4^+ -N concentration, TN concentration and permanganate index decreased to less than 0.09, 2.82, 4.31 and 16.86 mg/L respectively, with removal efficiencies of more than 96.84%, 88.60%, 85.49% and 24.56%. During the treatment of sewage, pH value increased, while both calcium cation and magnesium cation concentration decreased, and conductivity decreased. During the growth of *Spirogyra*, increasing pH value induced saline minerals precipitation, and the precipitated minerals adsorbed phosphate, which were considered as the main mechanisms of phosphorus removal. Furthermore, phosphorus removal by *Spirogyra* followed Langmuir adsorption isotherm model, and the saturated adsorption of *Spirogyra* (gross mass) for phosphorus was 3.159 mg/g under this test condition. The increasing pH value made ammonia evaporate during *Spirogyra* growth, which might be the main mechanism of nitrogen removal. Under suitable *Spirogyra*'s dosage and hydraulic retention time, the treated sewage might meet the demands of water supply for landscape impoundments on nitrogen and phosphorus concentrations. The better performance of *Spirogyra* removing nitrogen and phosphorus might provide a novel alternative way for advanced treatment of sewage.

Key words: advanced treatment; sewage; *Spirogyra*; phosphorus removal; nitrogen removal

城市污水处理后, 氮、磷污染物过剩使许多受纳水体呈富营养化状态. 控制营养物负荷是抑制藻类生物繁殖的有效途径. 生物法去除污水中的氮、磷, 需要很大的构筑物, 而且需要污泥回流, 处理成本较高. 因此寻找经济、高效的除氮、磷技术, 对于城市污水的深度处理具有重要意义.

利用自然生态系统, 如氧化塘等, 对城市污水进

收稿日期: 2008-04-08; 修订日期: 2008-06-16

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418505); 教育部科技创新重大项目培育基金(705013)

作者简介: 雷国元(1964~), 男, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向为环境生物技术, E-mail: leiguoyuanhit@126.com

* 通讯联系人, E-mail: majun@hit.edu.cn

行深度处理,具有经济高效的特点,是发展中国家优先考虑的技术之一,但是出水中微藻含量较高,除藻困难,因此需要多级塘串联使用,这又降低了氧化塘的处理能力.部分微型藻类生物具有较强的去除氮、磷能力,但需要采取固定化技术将其固定在载体上才有实际应用价值^[1, 2],藻细胞固定增加了应用成本.因此,寻找形态大、除污能力强、不需要固定的藻株来进行城市污水深度处理是一个重要的研究课题.

水绵(*Spirogyra*)是丝状绿藻,部分种藻体较大,容易从水体中分离出来.它对许多污染物具有吸附作用,如重金属^[3, 4]、氟^[5]、有机物^[6]等.作者在前期的研究工作中,以富营养化水为处理对象,发现*Spirogyra*对水中氮、磷污染物具有良好的去除效果,并且对水中微型藻类生物具有较强的抑制作用^[7].但对其用于城市污水深度处理的可行性还缺乏研究.

本研究中,城市污水经“沉淀-好氧活性污泥法”工艺简单处理后,利用挑选培育的水绵藻株,对处理出水进行深度处理,考察其去除氮、磷、有机物的特性,并探讨*Spirogyra*除磷的机制.

1 材料与方法

1.1 实验藻株的采集与培养

*Spirogyra*采集于武汉某鱼塘,采回后用蒸馏水反复清洗,然后放在WC培养基中进行培养,光照强度为2 800 lx,光暗比为16:8.实验藻株用于污水深度处理前,逐渐增加水中污染物浓度,以增加*Spirogyra*的耐污性能.在实验期间(2~3 a),实验地区(武汉)的室外*Spirogyra*可以常年生长,预计在长江以南地区也可以常年生长.

1.2 污水性质

污水取自某城市污水排污口,取回自然沉降2 h后,虹吸出上清液;按照污水处理厂的泥水比,在上清液中加入一定量的活性污泥,曝气4 h后沉降1 h,再虹吸出上清液,作为污水深度处理的实验用水.实验用水性质: NH_4^+ -N 24.43 mg/L, TN 29.70 mg/L, TP 2.85 mg/L, 高锰酸盐指数 22.35 mg/L, pH 7.94, 电导率 878 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Ca^{2+} 198.20 mg/L, Mg^{2+} 22.53 mg/L.

1.3 污水深度处理实验

实验装置为6槽玻璃缸,每槽中盛放2.0 L的实验用水,并在各槽中依次放入2.066、4.086、6.098、8.038、10.052和12.086 g的*Spirogyra*藻体,

*Spirogyra*藻体的剂量分别折合为:1.033、2.043、3.049、4.019、5.026和6.043 g/L.用玻璃盖在玻璃槽上方,防止下雨时雨水进入;玻璃盖与玻璃槽之间有空隙,使玻璃槽内的水与外界空气保持相平衡.玻璃槽置于露天,自然光照,实验期间水温度为 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

1.4 藻体中磷、钙、镁含量的测定

实验结束后,将玻璃缸内的藻体取出,挤干表面水后,装入小烧杯内,于 60°C 温度下烘12 h以上,直至藻体干燥,取出,放置冷却.然后用浓 H_2SO_4 - H_2O_2 消煮法消解藻体^[8],样品消解量为50 mg,最后将消煮液定容到50 mL,供总磷、钙、镁的测定.消煮时同时做空白实验以校正试剂的误差.

取一定量的干燥藻体,用碾磨磨细,用于X射线衍射分析.

1.5 检测方法

NH_4^+ -N、TN、TP、pH等均按照国家标准进行测定, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度用原子吸收分光光度计进行测定^[9].将水中的*Spirogyra*藻体用镊子取出后,用力将表面水挤出,随后用滤纸进一步将水吸出后,放入电子天平中称量,取3次测定结果的平均值作为*Spirogyra*藻体的湿重.

2 结果与分析

2.1 *Spirogyra*剂量对处理效果的影响

不同的*Spirogyra*投量下,水的pH值、电导率、 NH_4^+ -N、TN、TP、高锰酸盐指数、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度等水质指标随时间的变化如图1所示.

由图1(a)可以看出,随着处理时间延长,水体pH值逐渐升高.5 d后所有水槽中水的pH值都由7.94上升到9.30以上,*Spirogyra*的用量越大,处理后水的pH值也越大.*Spirogyra*生长过程中要消耗水中 CO_2 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等,从而使水的pH值升高.

由图1(b)可以看出,随着处理时间延长,前2 d水的电导率有所增加;随后随着处理时间延长,水的电导率逐渐下降,5 d后降到627~776 $\mu\text{S}/\text{cm}$,随后变化很小.*Spirogyra*的用量越大,后期电导率值越小.初始阶段,由于*Spirogyra*的光合作用使水中溶氧浓度增加,促使水中微生物降解有机物,增加了水中离子强度,结果使水的电导率有所增加.在后期,由于 NH_4^+ -N、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子浓度急剧降低,使水的电导率下降.*Spirogyra*的用量越大,水中 NH_4^+ -N、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的浓度越小,电导率值

也越小。

由图 1(c)可以看出,随着处理时间延长,水中 TP 浓度逐渐降低。*Spirogyra* 剂量为 4.019、5.026 和 6.043 g/L 时,2 d 内 TP 浓度由 2.85 mg/L 降至 0.27 mg/L 以下,去除率超过 90%;4 d 后 *Spirogyra* 剂量 > 3.049 g/L 时,TP 浓度降到 0.09 mg/L 以下,随后 TP 浓度变化很小;而 *Spirogyra* 剂量较小时,TP 浓度仍随时间延长而降低,但降低幅度逐渐减小,逐渐达到平衡状态。

由图 1(d)可以看出,随着处理时间延长,水中 NH_4^+ -N 浓度逐渐降低。*Spirogyra* 剂量为 4.019、5.026 和 6.043 g/L 时,4 d 内 NH_4^+ -N 浓度由 24.43 mg/L 降至 0.56 mg/L 以下,去除率超过 97.70%;6 d 后所有的槽中 NH_4^+ -N 去除率都超过 90%。 NH_4^+ -N 浓度下降的原因是:藻的同化作用;或因为 pH 值上升而使 NH_4^+ -N 挥发;也可能是 *Spirogyra* 生长过程中诱导 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形成而去除。

由图 1(e)可以看出,随着处理时间延长,水中 TN 浓度逐渐降低。*Spirogyra* 剂量为 1.033、2.043、3.049、4.019、5.026 和 6.043 g/L 时,经过 6 d 时间处理,TN 浓度分别降低到 4.45、4.39、3.93、3.50、3.41 和 1.51 mg/L,总氮最大去除率达到 94.52%。对比图 1(d)和图 1(e),发现氮污染物中主要成分是 NH_4^+ -N, NH_4^+ -N 浓度随时间的变化规律与 TN 浓度极其相似,因此硝化作用去除的 NH_4^+ -N 极其有限, NH_4^+ -N 去除是 TN 下降的主要原因。

由图 1(f)可以看出,随着处理时间延长,水中高锰酸盐指数逐渐降低。在处理过程中,由于 *Spirogyra* 光合作用释放氧气,水中溶氧浓度始终在 6.0 mg/L 以上;*Spirogyra* 藻体上附着一些微生物,在有氧条件下可以降解水中的有机物,所以水中高锰酸盐指数随时间延长而下降。*Spirogyra* 用量越大,附着微生物的量也越大,*Spirogyra* 光合作用释放的氧气也越大,高锰酸盐指数下降得也越多。

由图 1(g)可以看出,随着处理时间延长,水中 Ca^{2+} 浓度逐渐降低。*Spirogyra* 剂量为 1.033、2.043、3.049、4.019、5.026 和 6.043 g/L 时,经过 4 d 的处理, Ca^{2+} 浓度分别从 198.20 mg/L 降低到 50.80、41.15、22.50、12.00、11.05 和 10.50 mg/L,之后 Ca^{2+} 浓度变化不大。碳酸钙沉积和其它钙盐沉积是 Ca^{2+} 浓度降低的主要原因。

由图 1(h)可以看出,随着处理时间延长,水中 Mg^{2+} 浓度逐渐降低。对比 Ca^{2+} 浓度随时间的变化,

发现 Mg^{2+} 浓度降低的幅度较小。碳酸镁、 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等镁盐沉积是 Mg^{2+} 浓度降低的主要原因。

从图 1(a)、1(c)和 1(e)可以看出,当 *Spirogyra* 剂量为 2.043 g/L 时,经过 4 d 处理,水的 pH 值上升到 9.09,TP 浓度降低到 0.32 mg/L, TN 浓度降低到 10.32 mg/L。再生水作为湖泊类景观环境用水的水质标准规定中要求: $\text{TP} \leq 0.5 \text{ mg/L}$ 、 $\text{TN} \leq 10.0 \text{ mg/L}$ 。所以,预计 *Spirogyra* 剂量为 2.20 g/L 时,经过 4 d 处理,对出水的 pH 值进行微小调整后,水质可以达到湖泊类景观环境用水的水质标准。

2.2 *Spirogyra* 深度处理污水过程中磷污染物的去除机制

2.2.1 *Spirogyra* 藻体的 X 射线衍射结果

用 *Spirogyra* 处理污水后,将藻体取出,干燥磨细后进行 X 射线衍射分析,实验结果如图 2 所示。可以看出,*Spirogyra* 藻体表面的主要沉积矿物是方解石,在可以探测到的峰中,没有发现磷酸钙、羟基磷酸钙等矿物的特征峰。可能原因是:①与钙离子摩尔浓度相比,水中磷酸根摩尔浓度很小,因此即使形成磷酸钙、羟基磷酸钙等矿物,由于含量很小,其峰值太低,X 射线衍射探测时难以发现。②方解石沉积到藻体表面后,水中磷酸根离子迅速吸附在方解石上,并且镶嵌在方解石晶体内部^[10];可能阻碍方解石晶体生长^[11];当方解石晶体表面吸附的磷酸根浓度很低时,吸附层上既没有羟基磷酸钙,也没有无定型磷酸钙^[12]。所以,用 *Spirogyra* 处理污水时,其生长诱导方解石形成,形成的方解石成为磷酸根的吸附剂。所以可以应用吸附理论来研究 *Spirogyra* 除磷的机制。

2.2.2 污水处理过程中磷污染物迁移途径

以工况 1(*Spirogyra* 剂量为 1.033 g/L)和工况 4(*Spirogyra* 剂量为 4.019 g/L)为例,对 *Spirogyra* 藻体回收钙、镁、磷的情况进行分析,结果如表 1 所示。可以看出,*Spirogyra* 对钙、镁、磷的回收率差异很大。对磷的回收率较高,2 种工况下都超过 84%;对钙、镁的回收率较低,2 种工况下钙的回收率都低于 13%,镁的回收率都低于 30%。工况 1 中藻体回收的钙镁与磷的摩尔比为 8.35;工况 4 中藻体回收的钙镁与磷的摩尔比为 7.48。*Spirogyra* 藻体能回收很大比例的磷,但却回收很小比例的钙镁,这说明磷主要沉积到藻体上,而大部分钙(镁)形成沉积后沉降到水体底部。

在表 1 所示的测定数据基础上,可以近似估算 *Spirogyra* 同化除磷和沉积-吸附作用除磷的相对大小。为此作以下简化:根据 *Spirogyra* 藻体表面沉积

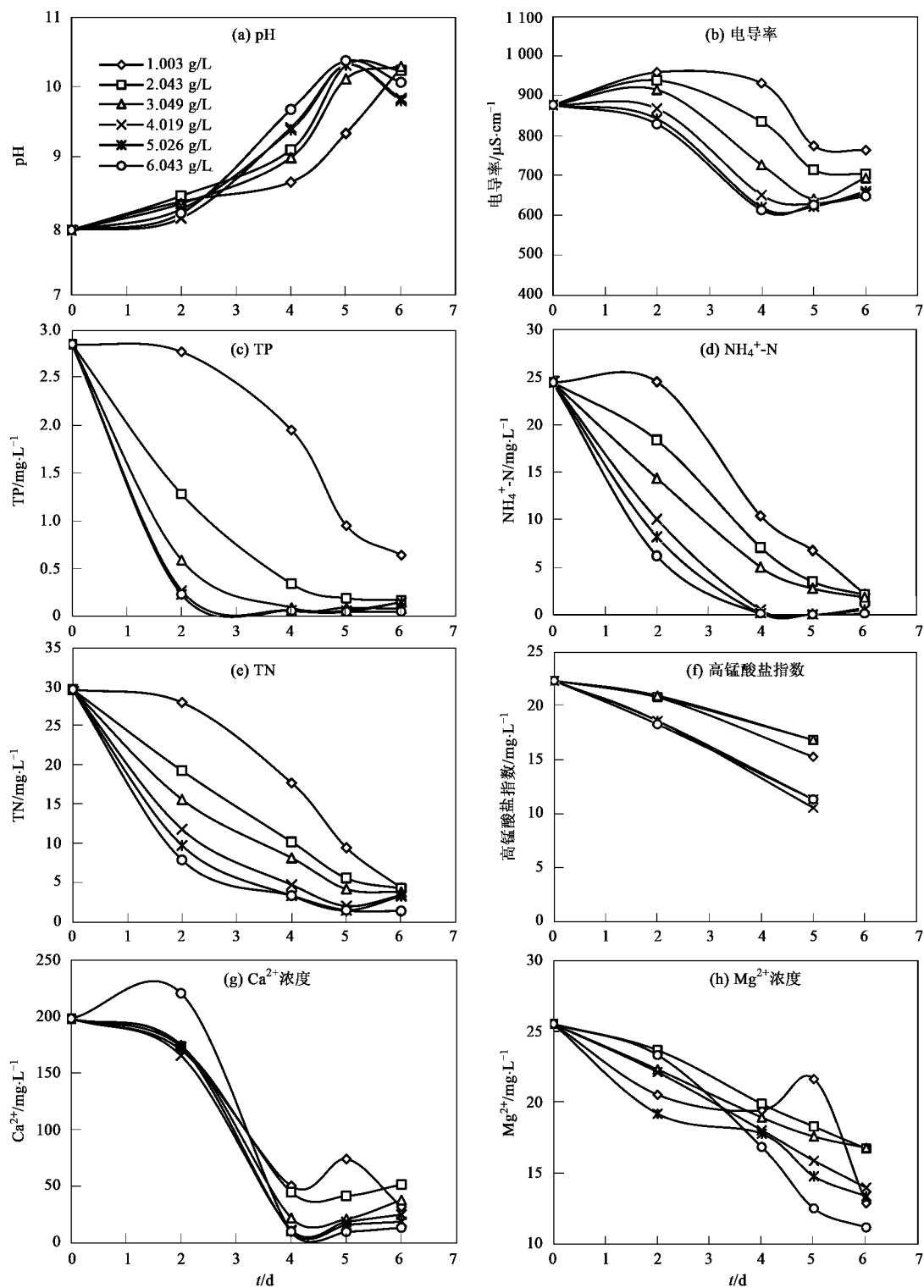


图 1 污水深度处理过程中不同 *Spirogyra* 剂量时各水质指标随时间的变化

Fig.1 Change of water quality indexes with time under different dosage of *Spirogyra* in advanced treatment of sewage by *Spirogyra*

矿物的 X 射线衍射结果,假定钙、镁的沉积盐类矿物均为碳酸盐;将处理前藻体中磷含量近似计为生物藻体中的磷含量;因为钙、镁是藻体中的少量元素,将 *Spirogyra* 富集的钙、镁近似看作以沉积物形

式存在. *Spirogyra* 除磷的过程中各种机制所起作用的分析如表 2 所示.可以看出, *Spirogyra* 除磷的过程中沉积-吸附作用去除的磷占 80% 以上,藻体生长同化去除的磷低于 20%. 考虑到 X 射线衍射谱中没有

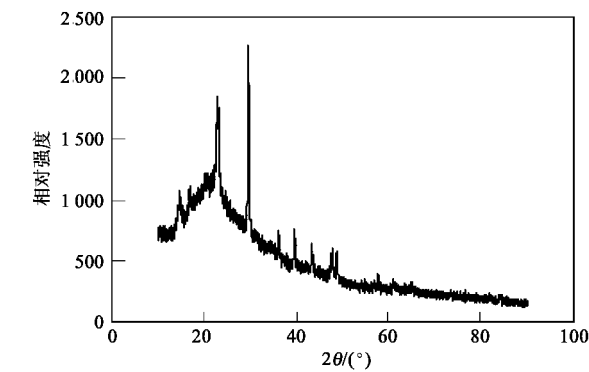


图2 *Spirogyra* 处理污水后其表面沉积物的 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction spectra of sediment on *Spirogyra* after advanced treatment of sewage

发现磷酸盐特征峰,所以吸附应该是 *Spirogyra* 除磷的主要机制.

从图 1(c)、1(g)和 1(h)中可以看出,钙、镁、磷的浓度是同步降低的. X 射线衍射的结果证实藻体上的主要矿物是碳酸钙;文献证实碳酸钙可以吸附磷酸盐,吸附的磷酸盐可以抑制碳酸钙晶体生长^[11].这样就可以解释 *Spirogyra* 对钙、镁、磷回收率

的差异. *Spirogyra* 生长时可以在细胞表面 500 μm 范围内形成 pH 梯度,藻体表面区域的 pH 值比溶液本底约高 1.6 左右^[13]; *Spirogyra* 生长时首先在其表面上诱导碳酸钙沉积,沉积在藻体上的碳酸钙吸附水中的磷酸盐,吸附的磷酸盐抑制藻体上碳酸钙晶体生长,使钙镁沉积到水中,这样就限制了藻体对钙镁的回收率,所以藻体对钙镁的回收率较小.研究表明藻体表面附近的二氧化碳浓度小于水体本底值^[13],类似地,藻体附近的磷酸根浓度小于水体本底值,从而促进水中磷酸根向藻体的迁移,并使其吸附在藻体表面的沉积物上.所以, *Spirogyra* 的除磷过程类似于吸附剂的吸附,藻体表面上沉积的碳酸钙晶体类似于吸附剂的活性点.

根据图 1(a),处理进行到第 4 d 时所有水槽的 pH 值都高于 8.63,那么藻体表面上的 pH 值应该 > 10,已经超过 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出的 pH 值^[14].在随后的处理时间内, pH 值进一步上升,将会有更多的 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体析出,镁铵磷沉积除磷在处理的后续阶段可能会发挥更大的作用,所起作用的大小有待进一步深入研究.

表 1 用 <i>Spirogyra</i> 处理污水时对磷、钙和镁的富集														
Table 1 Phosphorus, calcium and magnesium concentrated in <i>Spirogyra</i> in advanced treatment of sewage														
工况	<i>Spirogyra</i> 质量(干重)/g		<i>Spirogyra</i> 体 Ca^{2+} 含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		<i>Spirogyra</i> 体 Mg^{2+} 含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		<i>Spirogyra</i> 体 TP 含量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$		水体减少量 /mg			<i>Spirogyra</i> 体回收率/%		
	初始	结束	初始	结束	初始	结束	初始	结束	TP	Ca^{2+}	Mg^{2+}	TP	Ca^{2+}	Mg^{2+}
1	0.301	0.534	52.10	80.95	8.15	18.70	3.30	8.85	4.42	331.60	25.25	84.39	8.31	29.82
4	1.214	1.611	52.10	65.00	8.15	8.75	3.30	5.60	5.41	345.30	23.05	92.79	12.01	18.22

表 2 <i>Spirogyra</i> 除磷过程中各种机制所起作用分析											
Table 2 Analysis on effect of different mechanisms on phosphorus removal by <i>Spirogyra</i>											
工况	<i>Spirogyra</i> 质量增加 (干重)/mg	<i>Spirogyra</i> 体富集 Ca^{2+} 量/mg	<i>Spirogyra</i> 体上 CaCO_3 沉积量/mg	<i>Spirogyra</i> 体富集 Mg^{2+} 量/mg	<i>Spirogyra</i> 体上 MgCO_3 沉积量/mg	<i>Spirogyra</i> 生物体增量/mg	<i>Spirogyra</i> 生物体增加同化固定磷量/mg	<i>Spirogyra</i> 生物体增加同化固定磷量/mg	<i>Spirogyra</i> 吸附沉积固定磷量/mg	同化固定磷的质量分数/%	沉积固定磷的质量分数/%
1	233	27.54	68.85	7.53	26.36	137.79	0.46		3.27	12.33	87.67
4	397	41.47	103.68	4.20	14.70	278.62	0.92		4.10	18.33	81.67

2.3 污水深度处理过程中 *Spirogyra* 除磷能力的估算

上面分析 *Spirogyra* 的除磷机制时已经证实: *Spirogyra* 除磷主要依靠藻体表面上的活性点, *Spirogyra* 用量越大,活性点就越多,这些活性点类似于吸附剂表面上的吸附活性点.对图 1(c)进行分析,发现 *Spirogyra* 用量不同时,随着时间延长,TP 浓度随时间变化很小,即逐渐接近平衡浓度; *Spirogyra*

用量越大,平衡浓度越小.所以,单位质量藻体吸附的磷与磷平衡浓度之间的关系非常类似于 Langmuir 吸附等温线.因此,可以利用 Langmuir 吸附公式来近似估计 *Spirogyra* 藻体对 TP 的饱和吸附量.

为实用及简便考虑,将 *Spirogyra* 藻体初始湿重计为藻体质量 m .对图 1(c)中的数据分析,找出 *Spirogyra* 不同用量的平衡浓度 c_e ,单位质量藻体的吸磷量 x/m (mg/g)与磷平衡浓度 c_e 之间的关系曲

线(即吸附等温线)如图 3 所示.对以上 2 种变量 x/m 、 c_e 做线性回归,以求出 *Spirogyra* 吸附磷的饱和和吸附量以及常数 b .以 $1/(x/m)$ 为纵坐标, $1/c_e$ 为横坐标,回归直线如图 4 所示,回归公式为:

$$\frac{1}{x/m} = 0.077 \frac{1}{c_e} + 0.3166 \quad R^2 = 0.9687$$

最大吸附量:

$$(x/m)^0 = \frac{1}{0.3166} = 3.159 \text{ mg/g}$$
$$b = 4.11$$

所以吸附等温公式为:

$$\frac{x}{m} = \frac{12.89c_e}{1 + 4.11c_e}$$

Langmuir 吸附等温线模拟 *Spirogyra* 的除磷过程具有较高的相关性.Langmuir 吸附等温线是描述单分子层吸附过程的.前述机制分析中已经说明:沉积在 *Spirogyra* 表面的碳酸钙可以吸附水中磷酸根离

子,并且镶嵌在方解石晶体内部,可能阻碍方解石晶体生长.这就说明了藻体表面沉积的活性碳酸钙吸附水中磷酸根离子只能是单层的.*Spirogyra* 除磷的 Langmuir 吸附等温线充分证实吸附除磷的机制.

3 讨论

Spirogyra 进行生活污水深度处理除磷的过程中,藻体生长诱导盐类矿物沉积,沉积矿物吸附磷是除磷的主要机制.按照吸附机制,必然存在饱和和吸附问题.此外,藻类生长也存在衰老问题.所以,当出水中的 TP 值上升,吸附接近饱和时,及时将 *Spirogyra* 藻体捞出,并且换上新鲜的 *Spirogyra* 藻体,使除磷过程持续下去.捞出的藻体可以作农业肥料.新鲜藻体可以通过另一个稳定塘来培养.*Spirogyra* 处理污水后的出水,一部分补充到城市湖泊中,作景观环境用水;另一部分经 pH 值调整后,进入培养 *Spirogyra* 的稳定塘,在培养 *Spirogyra* 时进一步改善水质,拓展出水的用途.稳定塘的水中钙、镁、磷等离子浓度较低,藻体表面沉积物量较小,利于污水处理时“沉积-吸附”作用除磷.这一技术有可能解决城市污水深度处理除磷难题,而且可以回收污水中的磷,为农业生产提供廉价的生物磷肥.

4 结论

(1)利用所培育的 *Spirogyra* 藻株进行了城市污水深度处理的实验,*Spirogyra* 藻株可以有效地去除水中氮、磷污染物,并且还可以降低水中有机物含量.处理效果随 *Spirogyra* 用量增加而提高.选择适当的 *Spirogyra* 用量和处理时间,出水的 TP、TN 含量达到湖泊类景观环境用水的水质标准.

(2)*Spirogyra* 生长过程中诱导碳酸钙沉积,碳酸钙对磷酸盐的吸附是除磷的主要机制之一.此外,在 *Spirogyra* 除磷过程中,还可以去除 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$,并降低高锰酸盐指数.

(3)在污水深度处理过程中,*Spirogyra* 除磷机制分析和数学回归结果表明,*Spirogyra* 的除磷过程可以近似用 Langmuir 吸附等温公式来模拟,在本实验条件下,对于所研究的生活污水,*Spirogyra* 湿重对磷的饱和和吸附量(以 TP 计)为 3.159 mg/g.

(4)所培育的 *Spirogyra* 藻株进行城市污水深度处理时,可以在水中生长,具有良好的耐污性.除磷速度快,藻体易回收.在实验期间,室外可以常年生长.*Spirogyra* 可能为城市污水深度处理提供新的技术途径.

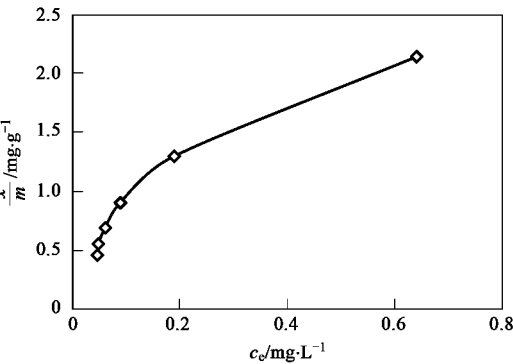


图 3 污水深度处理时 *Spirogyra* 吸附总磷的等温吸附线
Fig.3 Adsorption isotherm of *Spirogyra* to total phosphorus in advanced treatment of sewage

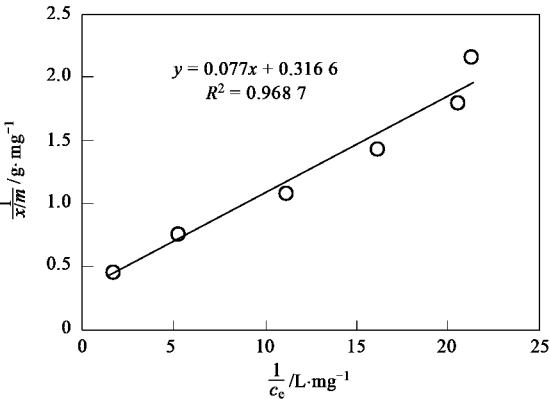


图 4 污水深度处理时 *Spirogyra* 吸附总磷的回归直线
Fig.4 Regressional line of *Spirogyra* adsorbing total phosphorus in advanced treatment of sewage

参考文献:

[1] Mallick N. Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P and metal removal: A review [J]. BioMetals, 2002, **15**(4): 377-390.

[2] Olguin E J. Phycoremediation: key issues for cost-effective nutrient removal processes [J]. Biotechnology Advances, 2003, **22**(1-2): 81-91.

[3] Gupta V K, Shrivastava A K, Jain N, Biosorption of chromium(Ⅵ) from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species [J]. Water Research, 2001, **35**(17): 4079-4085.

[4] Gupta V K, Rastogi A, Saini V K, *et al.* Biosorption of copper(Ⅱ) from aqueous solutions by *Spirogyra* species [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, **296**(1): 59-63.

[5] Mohan S V, Ramanaiah S V, Rajkumar B, *et al.* Biosorption of fluoride from aqueous phase onto algal *Spirogyra* IO1 and evaluation of adsorption kinetics [J]. Bioresource Technology, 2007, **98**(5): 1006-1011.

[6] Mohan S V, Rao N C, Prasad K K J, *et al.* Treatment of simulated Reactive Yellow 22 (Azo) dye effluents using *Spirogyra* species [J]. Waste Management, 2002, **22**(6): 575-582.

[7] 马军,雷国元. 水绵(*Spirogyra*)的除磷特性及其对微藻生长的抑制作用[J].环境科学学报,2008,**28**(3): 476-483.

[8] 吕伟仙,葛滢,吴建之,等. 植物中硝态氮、氨态氮、总氮测定方法的比较研究[J].光谱学与光谱分析, 2004,**24**(2):204-206.

[9] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].(第四版).北京:中国环境科学出版社,2002. 102-418.

[10] House W A. The prediction of phosphate coprecipitation with calcite in freshwaters [J]. Water Research, 1990, **24**(8): 1017-1023.

[11] Dove P M, Hochella Jr M F. Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphate: *in situ* observations by Scanning Force Microscopy [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1993, **57**(3): 705-714.

[12] Hinedi Z R, Goldberg S, Chang A C, *et al.* A ³¹P and ¹H MSA NMR study of phosphate sorption onto calcium carbonate [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1992, **152**(1):141-160.

[13] Hartley A M, House W A, Leadbeater B S C, *et al.* The use of microelectrodes to study the precipitation of calcite upon algal biofilms [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, **183**(2): 1047-1055.

[14] Stratful I, Scrimshaw M D, Lester J N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate [J]. Water Research, 2001,**35**(17): 4191-4199.