

藻类净化含氮 磷有机污水及其利用研究进展

沈根祥¹, 朱荫湄², 雷 萍¹

(1. 上海市农业科学院环境科学研究所, 上海#201106; 2. 浙江大学环境与资源学院, 浙江 杭州 310029)

摘 要: 从利用藻类净化含氮、磷有机污水其净化作用及其机理、藻类培养环境调控及其生物量利用和新型藻类处理系统三方面介绍了国内外的有关研究现状及其发展趋势。

关键词: 藻类; 有机污水; 氮; 磷; 净化; 利用

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 – 0267(2001)04 –

Progresses on Utilization of Algae in Purification of Sewage Containing N and P

SHEN Gen-xiang¹, ZHU Yin-mei², LEI Ping¹

(1. Research Institute of Environmental Sciences, Shanghai Academy of Agricultural Sciences, Shanghai 201106 China;

2. College of Resource and Environment, Zhejiang University, Hangzhou 310029 China)

Abstract: Utilizing algae in purification of sewage containing nitrogen and phosphorus is a biotechnology capable of transforming sewage into resources. This paper reviews the current status and progress on efficiency and mechanism of purification with algae, environmental control of algal culture system, and utilization of algae biomass produced from the purification. Several new types of algae culture system are also evaluated in the present paper.

Keywords: Algae; Sewage; Nitrogen; Phosphorus; Purification; Utilization

早在 30 多年前, Oswald 等就提出利用藻类去除污水中的氮、磷营养物质以及释放氧气供好氧微生物分解代谢所需。从此, 建立在人工模拟水体藻菌共生自净原理基础上的氧化塘技术得到广泛的应用和发展。尤其是自 20 世纪 80 年代以来, 生物技术的发展, 藻类大规模培养技术不断完善, 国内外对进一步充分发挥藻类净化污水的潜力进行了大量的实验室和各种规模的试验性研究, 藻类净化污水的机理研究更加深入, 藻类吸收并去除污染物的动力学模型及与环境因子的相关模型相继建立并完善, 这些都为藻类污水处理生物技术打下了良好的基础。本文参阅国内外有关研究资料与文献, 仅就藻类净化含氮、磷有机污水及其利用进展的发展趋势 3 个方面进行了介绍。

1 含氮磷有机污水藻类净化处理的作用理

大量的研究表明, 藻类对生活污水、食品加工废水、畜禽场污水、工农业混合废水和工业废水中的氮、磷等营养物去除的作用和效果均十分显著。如 Govindan^[1] 在一种来源于生活污水、农业和纺织废水组成的混合污水中培养驯化的几种藻类时, 发现除了

氮、磷被大量去除外, 污水中的 BOD 和 COD 也减少了 90%。张国治等^[2]用固定藻处理鸡粪厌氧发酵液, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率可达 84.0%, TP 去除率达 73.8%, 且运转效果稳定。

一般藻类培养被建议作为二级处理出水后的三级处理手段。但 Tam 等^[3]将小球藻和栅藻分别培养在一级处理出水和二级处理出水中, 结果表明, 两种藻类在一级处理出水中生长得更好, 对氮、磷的去除率在培养后第一周即达到 70% 以上, 较对二级处理出水的净化效率高一些, 故认为藻类培养更适合作为二级处理手段, 这一观点也得到了不少学者的支持。不同的藻类对氮、磷的净化效率是不同的, 通过多种藻类的比较研究, Ganter 等^[4]认为小球藻和栅藻是去除率最高的二种藻类。

污水中氮、磷营养物去除率的高低与藻类的生长状况呈正相关, 一般来说, 藻类生长好, 氮、磷营养物的去除率也高。而藻类生长受许多因素的影响, 如光强、温度、氮、磷浓度及其平衡、有机负荷大小和 pH 值等, 其中有些甚至会成为藻类生长的限制因子。Talbot 等^[5]曾试验在光照为 $3\text{—}650\ \mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{S}^{-1}$ 、温度为 $5\ ^\circ\text{C}\text{—}35\ ^\circ\text{C}$ 条件下, 对 3 种常用于污水净化的藻类(纤维藻、席藻和颤藻)生长的影响, 结果表明, 当

收稿日期: 2000 – 09 – 24

作者简介: 沈根祥(1965—), 男, 浙江大学环境与资源学院 99 届博士生, 主要从事农牧业废弃物处理及资源化利用研究。

温度为 20 ℃ 以下时,纤维藻生长最快,当温度为 25 ℃ 时,席藻和颤藻生长无明显差别,而在 30 ℃ 和 35 ℃ 时,席藻生长最好,并能承受强的光照。王朝晖等^[6]也研究了温度、光照强度及 N、P 浓度与水网藻生长的关系,结果表明,水网藻能在较大的温度范围(10 ℃—31 ℃)、光照强度(300—5 300 lx)和氮浓度(1.0—84.0 mg · L⁻¹)、磷浓度(0.05—3.72 mg · L⁻¹)等条件下生长,其最适生长温度为 25 ℃。当光照强度大于 1 300 lx, N、P 含量分别为 16.8—50.4 和 0.744—2.23 mg · L⁻¹ 时,水网藻生长良好,同时低温有利于水网藻忍耐低光照和低 N 低 P。

许多研究报道了藻类去除氮的过程和机理^[7]。Przytocka 等发现藻类优先利用污水中的 NH₄⁺ - N 和其它还原态的氮,同时也研究指出,由于藻类不产生活性的硝酸还原酶,它们对 NO₃⁻ - N 的吸收利用仅仅发生在污水中 NH₄⁺ - N 浓度很低或耗尽的时候。Azov 等研究表明,在 pH 8.2 时,2.0 mmol · L⁻¹ 的总氮对许多藻类光合放氧抑制大约 50%,更高浓度还会导致藻类死亡。

藻类对营养物去除效率的大小还与污水中营养物浓度、氮、磷比例,营养物的利用度和藻类细胞内营养浓度有关^[8]。Kunikane 等发现,当污水中磷浓度高而氮浓度低时,藻类对磷的去除率降低,只有当氮浓度越高时,则磷的去除率越大。同时认为适宜于藻类生长的氮、磷比为 7:1 到 15:1,而当氮、磷比小于 5:1 时就会引起氮限制。陈慈美在生活污水中培养螺旋藻,一周时间对污水中 COD、NH₄⁺ - N、NO₃⁻ - N 和 PO₄³⁻ - P 去除率分别为 90%、83%、77% 和 48%,调控污水中营养水平和 N/P 比例,则 PO₄³⁻ - P 的去除率可提高到 65%—71%。

藻类所需的碳源大约 25%—50% 来源于对有机碳的异养代谢而利用, Martine 等^[9]从污水中分离出一种小球藻进行培养,发现只有在有葡萄糖存在的条件下才能达到最大生长率。因此要使藻类以最大生长率生长以达到最大去除率,还要保持 BOD 与氮、磷的物质平衡,总氮浓度高,则 BOD 也应该高。黄玉瑶等^[10]研究表明,污水中 BOD: N: P = 50: 6: 1 时,污水中藻类产量与污水净化效果达到最佳状态。

2 藻类对含氮磷有机污水的净化及其利用

自 20 世纪 70 年代以来,国内外就有利用沼气池出水,城市污水,缙丝、酿造、制糖废水及畜禽污水等养殖螺旋藻等微藻生产单细胞蛋白饲料,并使污水得

以净化的研究报道。Chang P 等人^[11]用螺旋藻对沼气发酵的猪粪废水进行了二次处理,猪粪经厌氧发酵 10 d 后,废水中含有约 70% 的 NH₄⁺ - N、大量的磷酸盐和有机酸。注入 10% 的该废水,并添加适量 NaCl、K₂SO₄ 和 NaHCO₃, 500 lx 照射下螺旋藻产量可达 5g · m⁻² · d⁻¹,氮的同化效率为 76%,通过小鼠试验未发现毒性反应,生物效价高达 67.7%。缙丝废水含有大量有机物,经细菌转化后可供螺旋藻利用。刘惠等^[12]研究表明,缙丝废水可部分取代 Z 氏培养基,10 d 后 80% 以上的含氮物质被螺旋藻利用,水质透过率明显增加。当废水量占 10% 时(COD_{Cr} 约 1 100 mg · L⁻¹),鲜藻泥产量可达 11.2 g · L⁻¹。李志勇等^[13]利用糖蜜废液进行了螺旋藻的培养研究,当废水 COD 在 500—3 300 mg · L⁻¹ 时,COD、糖、NH₄⁺ - N、PO₄³⁻ - P 的去除率分别为 75%、80%、70%—85%、60%—75%,最高生物量可达干重 1.85 g · L⁻¹。Canizares R. O. 等^[14]用猪粪配成的营养液培养螺旋藻,第 6 天可达到最高生物量,NH₄⁺ - N、总磷、PO₄³⁻ - P 的去除率分别为 75%、53% 和 98%。Kosaric N. 等人^[15]用伦敦废水处理厂的二级处理水(活性污泥法出水)培养螺旋藻,30 ℃,4 000 lx 光照下分批培养 8 d 后,总氮去除率为 100%、PO₄³⁻ - P 去除率为 63%,第 9 d 获得最大生物量干重 0.77 g · L⁻¹,藻体蛋白质含量为 28.3%—50.5%。Wong P. K. 等^[16]用盐绒藻净化含盐量达 14% 的污水(二级处理),NH₄⁺ - N、NO₃⁻ - N 和 PO₄³⁻ - P 的去除率分别达 89%—100%、35%—66% 和 100%,培养 6 d 后的藻类生物产量达 5.1 g · m⁻² · d⁻¹,蛋白质含量高达 46.8%,并根据银鱼喂养实验效果证明,5%—10% 的投加比比纯粹用配方饵料的效果好,只有当投加比高于 20% 时,其饲喂效果才差于配方饵料。

藻类对污水的净化及其生产单细胞蛋白饲料的系统主要为普通氧化塘系统和高速率藻塘(HRAP)系统。其中普通氧化塘系统又称农庄式藻类生产系统,非常适合第三世界利用含氮、磷有机污水生产螺旋藻等单细胞蛋白饲料。印度用此系统利用兰绿藻净化畜禽污水和生产藻类单细胞蛋白饲料上开展了较多研究和利用工作,我国张国治等在鸡粪厌氧消化液上也开展了类似的试验性研究工作,并取得了良好效果。高速率藻塘(HRAP)因形成藻菌共生系统,并能承受较普通氧化塘更高负荷的污水,且污水停留时间缩短为 2—12 d,因此更受到普遍关注和应用^[17]。在 HRAP 系统中,小球藻属和栅列藻属等单细胞绿藻是优势种

群,其藻类蛋白生长非常快,约为大豆的 127 倍,大米的 560 倍,氨基酸等营养成分含量也非常高。应用 HRAP 系统最为成功的是以色列海法技术学院对城市污水的净化处理生产藻类蛋白,经 HRAP 聚凝、浮选和干燥后所得到的生物量约含有 55% 的藻体,总蛋白含量约为 42%—52%,生物产量为 $30\text{—}50\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$,每年的混合生物量可达 $180\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2}$,其中藻类生物量为 $102\text{ t}\cdot\text{hm}^{-2[17]}$ 。若不计土地费用,粗藻粉收益为 $0.03\text{—}0.045\text{ 美元}\cdot\text{m}^{-3}$,因此经济上具有巨大的吸引力。此外,印度也是这方面应用比较成功的国家。

虽然普通氧化塘和高速率藻类塘系统对污水的处理是行之有效的,但由于其主要依靠自然生长的藻类和半人工控制手段,藻类生长受到许多因素的限制,如光能利用率较低,约为 2% 左右;藻类密度较小,生物量一般不超过 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;污水停留时间仍过长和占地面积太大;温度、pH 和 O_2 不易控制,处理效果的稳定性受到影响等。同时处理后出水中的藻类难以收获或收获费用太高。这些都严重阻碍其进一步的应用发展。因此,研究和开发新的藻类污水处理系统已引起了国内外学者的重视。

3 藻类净化含氮、磷有机污水的发展趋势

3.1 藻类超浓度培养

Phang^[18]认为理论的藻类生物量可达 $1\ 538\text{—}6\ 728\text{ mg 干重}\cdot\text{L}^{-1}$,而实际的上大多数仅为 $275\text{—}1\ 002\text{ mg 干重}\cdot\text{L}^{-1}$ 。超浓度培养可使藻类生物量达到 $1.5\text{ g 干重}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上。实验室及小规模试验表明,超浓度藻类培养与常规培养相比,能明显加速氮、磷等营养物及其它污染物的去除。Lavoie 等^[19]将斜生栅藻超浓度培养使生物量达到 $1.9\text{ g 干重}\cdot\text{L}^{-1}$,与常规培养生物量 ($0.5\text{ g 干重}\cdot\text{L}^{-1}$) 对照比较的对氨氮去除效率研究表明,前者对氨氮的去除显著加快。因此,超浓度培养系统中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除速率与藻浓度成正比。

De la Noüe 等^[20]报道,在二级处理出水中通过密集培养斜生栅藻及颤藻,在温度为 $22\text{ }^\circ\text{C}$ 、光照为 $130\text{—}150\text{ }\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下,生物量达到 $1.9\text{ g 干重}\cdot\text{L}^{-1}$,对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除率分别在 3 d 和 2 d 达到 100%。可见,超浓度藻类培养很可能提高废水三级处理效率,减少处理系统占地面积和缩短停留时间。

但到目前为止,藻类超浓度培养仅局限于小规模

试验,而大规模超浓度培养技术尚不够成熟。

3.2 固定化藻类系统

利用载体通过物理或化学方法将藻类细胞固定,形成固定化藻类系统应用于污水处理,具有藻细胞浓度高、反应速率快、运行稳定可靠、藻细胞易于收获等优势,自 20 世纪 80 年代以来,许多学者进行了有益的尝试。藻类细胞固定主要采用吸附法和包埋法,一般采用的载体材料有褐藻酸钙、角叉菜聚糖、琼脂、聚丙烯酰胺、多孔硅胶、聚乙烯和聚氨基甲酸酯泡沫等。陈耀璋等^[21]在氧化塘中设置软性填料,吸附固定多种藻类形成藻膜,从而使氧化塘氨氮去除率(几乎为 0)提高到 82% ($15\text{ }^\circ\text{C}\text{—}20\text{ }^\circ\text{C}$) 或 95% 以上 ($>20\text{ }^\circ\text{C}$),停留时间缩短到 2 d。由于吸附法固定的藻类很容易脱落,包埋法就成为目前研究最广泛的固定方法。

Chevaliar 等报道,包埋固定在角叉菜聚糖中的弯曲栅藻和斜生栅藻能在 4 h 和 2 h 内从污水中分别去除 90% 的氨和 100% 的磷酸盐。Robinson 等^[22]对褐藻酸钙固定的小球藻进行了去除 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的动力学研究,结果表明,在批量培养实验中,400 个藻珠(每个藻珠含 10^7 个细胞)能在 24 h 内从 100 mL 培养基(含 $10\text{ }\mu\text{mol PO}_4^{3-} - \text{P}$) 中去除全部的 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$;在连续流动培养 12 d 的实验中,固定化小球藻从培养基中去除 60% 和从二级处理出水中去除 44% 的 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 。De la Noüe 等^[20]利用脱乙酰几丁质固定席藻处理城市污水,固定的最初生物量为 $1.1\text{—}3.9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,在处理 24 h 内,对无机氮和磷酸盐的去除率为 95% 和 92%,而未固定的藻对磷酸盐的去除率为 60%。Canizares 等^[23]比较研究了角叉菜聚糖固定的螺旋藻与悬浮藻处理造酒废水,当废水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,稀释率分别为 50% 和 25%,悬浮藻对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的去除率可达到 75%,对总磷为 53%,对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 为 98%,而固定藻对氮、磷的去除率均达到 90% 以上,固定的适宜细胞浓度为 $2\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。严国安等^[24]也对固定化栅藻对污水的净化及其生理特征的变化进行了研究,结果表明,由于固定化提高了斜生栅藻的合成代谢活性,延迟衰老,对污水中 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 和 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的净化效率明显提高。

有关固定化藻类净化污水的进一步研究,将围绕开发廉价载体、优选更高效的藻种以及适用于污水处理的固定化方法和生物反应器的研制等几个方面展开。

3.3 光生物反应器

由于藻类对污水的净化效率取决于藻类生物量大小,那么尽可能地获得藻类培养的最大生物量,极大提高净化效率和减少占地面积,必须借助于光生物反应器。

目前一般常用的是管式光生物反应器,它实际上是由一根玻璃管组成的密封系统,藻类生长在管内。设置有一个泵使得藻类在管内循环,以充分利用光能。另外还装有一个气体交换器以补充藻类光合作用所需的 CO_2 和释放 O_2 。玻璃管有直和弯曲二种,直径一般为 24—240 mm,大量的有关光生物反应器的研究主要是为了生产藻类及其次生产物^[25]。Borowizka 曾在光生物反应器获得 $3\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上的藻类生物, Pirt 利用管径为 1 cm 的光生物反应器获得的藻类最大生物量达 $20\text{ g 干重} \cdot \text{L}^{-1}$,平均生物量也有 $8\text{ g 干重} \cdot \text{L}^{-1}$ 。James 等在 200 L 容量的光生物反应器中,控制光照为 $330\text{ }\mu\text{E} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 pH6.5—7,得到的小球藻生物量平均为 $169.7 \pm 34.7\text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 。微藻光生物反应器的研制也是我国微藻研究中的一个新领域,此项工作正在华南理工大学展开,并已取得了良好的进展。

然而,利用光生物反应器培养藻类仍处于实验室规模,具高光能利用效率、造价便宜、适于污水处理及藻类资源收获一体化的光生物反应器的不断研究与完善,将为藻类净化污水的应用开辟更加广阔的前途。

参考文献:

- [1] Govindan V S. Seasonal succession of algal flora in waste stabilisation ponds[J]. *Asian Environ*, 1984, 1: 7.
- [2] 张国治,等. 藻类对沼液中氮、磷去除作用的初步研究[J]. 中国沼气,1997,**15**(4):11.
- [3] Tam N F Y, et al. Algal growth and nutrient removal in HongKong domestic waste water[J]. *Environ Pollut*, 1989, **58**: 19.
- [4] Ganter M, et al. The possibility of phosphate elimination by the use of algae in the process of wastewater purification[J]. *Microbiology*, 1984, **21**(1): 63.
- [5] Talbot P, et al. A comparative study and mathematical modelling of temperature, light and growth of three microalgae potentially useful for wastewater treatment[J]. *Wat Res*, 1991, **25**: 465.
- [6] 王朝晖,等. 环境条件对水网藻生长的影响[J]. 应用生态学报, 1999, **10**(3): 345.
- [7] Przutocka – Jusiak M, et al. Intensive culture of chlorella vulgaris/AA as the second stage of biological purification of nitrogen industry wastewater[J]. *Wat Res*, 1984, 18: 1.
- [8] 陈慈美. 生活污水中螺旋藻的生长及其去除氮、磷、有机质的作用[J]. 海洋环境科学,1990,4:11.
- [9] Martin N J. Computer modelling of algal waste treatment systems[J]. *Wat Sci Technol*, 1989, **21**: 1 657.
- [10] 黄玉瑶,等. 氮对藻类生长与污水净化的影响[J]. 生态学报, 1990, **10**(4): 299.
- [11] Chung P, et al. Production and nutrient value of arthrospira platensis, a spival blue-green algae grown on swine wastes[J]. *J Anim Sci*, 1978, **47**: 319.
- [12] 刘惠,等. 缙丝废水培养螺旋藻研究初探[J]. 工业微生物, 1993,3:3.
- [13] 李志勇,等. 利用有机废水与人畜废物生产藻类单细胞蛋白饲料[J]. 粮食与饲料工业,1998,3:24.
- [14] Canizares R O, et al. Growth of spirulina maxima on swine waste [J]. *Bioresource Tech*, 1993, **45**: 73.
- [15] Kosaric N, et al. Growth of spirulina maxima alga in effluents from secondary wastewater treatment plants[J]. *Biotech Bioeng*, 1974, **16**: 881.
- [16] Wong P, et al. Growth and value of chlorella salina grown on highly saline sewage effluent[J]. *Agriculture*, 1990, **30**: 234.
- [17] Shelef G. Wastewater treatment and protein production in HARP[J]. *Prog In wat Tech*, 1982, 1: 2.
- [18] Phang S M, et al. Algal biomass production in digested palm oil mill effluent[J]. *Biol Wastes*, 1988, **25**: 177.
- [19] Lavoie A, et al. Hyperconcentrated cultures of scenedesmus obliquus [J]. *Wat Res*, 1985, **19**: 1437.
- [20] de la noüe J, et al. Improved performance of intensive semicontinuous cultures of scenedesmus by biomass recirculation[J]. *J Ferment Bioeng*, 1988, **31**: 397.
- [21] 陈耀璋,等. 固定藻去除氨氮的研究[J]. 环境科学,1984,**5**(4): 4.
- [22] Robinson P K, et al. Kinetics of phosphorus uptake by immobilized chlorella[J]. *Enzyme microb Technol*, 1989, 11: 590.
- [23] Canizares R O, et al. Free and immobilized cultures of spirulina maxima for swine waste treatment[J]. *Biotechnol Lett*, 1993, **15**(3): 321.
- [24] 严国安,等. 固定化栅藻对污水的净化及其生理特性的变化[J]. 中国环境科学,1995,**15**(1):10.
- [25] Borowitzka L J, et al. Algal and cyanobacterial biotechnology [M]. London: longman scientific, 1989: 294