

O₃ - 生物沸石 - GAC 处理宁波姚江微污染水源水试验研究

施锦岳¹, 张玉先²

(1. 同济大学建筑设计研究院, 上海 200092; 2 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要:根据宁波姚江水源水的特点,进行了臭氧(O₃)、生物沸石、活性炭(GAC)的除污染组合工艺试验,结果表明,该工艺能去除 COD_{Mn}、氨氮及亚硝酸盐的量分别为 30%、60%及 80%以上,从而为微污染源水处理提供了一种新的方法。

关键词:微污染源水;臭氧;生物沸石;活性炭

中图分类号: X522 **文献标识码:** A

Study on the Treatment of Micro - polluted Raw Water of Yaojiang River in Ningbo by O₃ - Biological Zeolite - GAC Process

SHI Jin-yue¹, ZHANG Yu-xian²

(1. Tongji Univ. Architectural Design and Research Institute, Shanghai 200092, China;

2. School of Environ. Sci. and Engi., Tongji Univ., Shanghai 200092, China)

Abstract:According to the characteristics of Yaojiang River, Ningbo, an experiment in combination with ozone, biological zeolite and GAC process was conducted. The result showed that the process had a removal ratio of 30%, 60% and 80% for COD_{Mn}, ammonia and nitrite respectively. It was proved as a new way to treat micro - polluted raw water.

Key words:micro - polluted raw water; ozone; biological zeolite; GAC

当前对水源污染改善缓慢,水中氨氮、有机物等物质普遍存在。如何经济有效地去除水中氨氮、有机物已引起了人们的普遍关注。以去除水源水中有机物与氨氮的饮用水处理技术正在深入的研究与推广。姚江水源水质变化引起了宁波市自来水公司的重视,曾在 1997 年进行了生物预处理试验研究,并在梅林水厂建成了 4 万 m³/d 的生物接触氧化池一座,后因与其他构筑物衔接不良,遂於 2000 年停用。为了探求新的去除污染方法,经与宁波市自来水公司合作,特提出臭氧、生物沸石、活性炭相结合的集成净水工艺,经对姚江微污染水源水中试,结果显示出了去除污染物质的良好效果。

1 水源水质

姚江位于宁波市北部,穿越部分城区,因上游一些企业的工业废水和农业污水以及城市生活污水污染,水源水质发生了不良变化,虽常年浊度较低,但氨氮、色度及化学耗氧量等含量较高,而且季

节性变化大。试验期间,几种影响姚江水源水质的指标参见表 1。

表 1 姚江源水水质指标

指标	化学耗氧量 (mg·L ⁻¹)	氨氮 (mg·L ⁻¹)	亚硝酸盐氮 (mg·L ⁻¹)	色度 /度	浊度 /NTU	UV ₂₅₄ /cm ⁻¹
最高值	8.5	7.5	0.25	45	9.85	0.210
最低值	5.6	0.5	0.002	32	4.51	0.172

2 试验工艺路线

2.1 试验方案选择

根据姚江的水质指标分析可知,影响水质的主要指标是化学耗氧量和氨氮,在冬季时,氨氮经常维持在 5~7 mg/L。针对上述水质,如果单纯采用生物接触氧化处理,当水温较低时,则不能有效去

收稿日期:2007-08-02;修订日期:2007-08-20

作者简介:施锦岳(1980—),男,江苏海门人,助理工程师,硕士研究生,主要研究方向为给水处理。

除氨氮;如采用粉末活性炭吸附,也不能去除氨氮,且不能再生;如仅采用臭氧化学氧化,则只能部分去除水中化学耗氧量,而不能去除氨氮,且会减弱水的生化稳定性;如只采用沸石离子交换,则不能有效去除化学耗氧量,且再生频繁。为此,试采用 O_3 化学氧化、生物沸石吸附降解及 GAC 吸附的联合工艺路线。并考虑到冬季生物活性降低而氨氮含量高的特点,采用了两级沸石串联的工艺。

2.2 试验工艺流程

试验在以姚江水为水源的梅林水厂进行。装置为一个 $\phi 300 \times 2\ 900$ 的不锈钢 O_3 接触罐,两个 $\phi 500 \times 3\ 200$ 的碳钢沸石滤罐和一个 $\phi 650 \times 3\ 500$ 的碳钢活性炭滤罐。具体工艺流程见图 1。

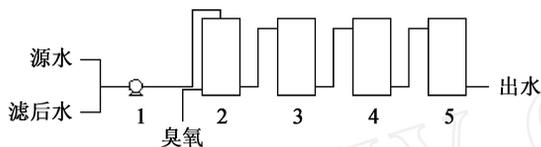


图 1 试验工艺流程

1. 水泵; 2. 臭氧接触罐; 3. 一级沸石滤柱;
4. 二级沸石滤柱; 5. GAC 滤柱

2.3 试验材料

沸石:所用的沸石为缙云天然斜发沸石,其主要物理指标是:密度 2.16 g/cm^3 ,粒径 $10 \sim 20$ 目 ($0.8 \sim 1.6\text{ mm}$),硬度 $3 \sim 4$,含水率 $7\% \sim 14\%$,孔径 $0.35 \sim 0.40\ \mu\text{m}$,比表面积 $230 \sim 320\text{ m}^2/\text{g}$

活性炭:采用太原的新华 ZJ-15 煤质颗粒活性炭,其主要物理指标是:堆密度 594 g/L ,碘值 861 mg/L ,亚甲兰值 166 mg/L (此前已用过将近 1 年)。

2.4 试验过程

试验分为三个阶段:第一阶段,用滤后水经臭氧、两级沸石及 GAC 工艺处理,历时 60 d,研究各自运行参数及效果;第二阶段,用原水以较小流速经充氧后流经沸石滤罐,在沸石表面挂上成熟的生物膜,形成生物沸石,并逐步增加混合气体中的臭氧含量,使沸石表面的生物膜得以驯化,历时 50 d;第三阶段,改变臭氧投加量以及滤速等试验条件进行试验,历时 90 d,观测水质变化,分析除污染效果,以确定最佳运行参数。

3 试验结果与讨论

3.1 O_3 、沸石、GAC 深度处理效果

取梅林水厂滤后水,进行臭氧、两级沸石、GAC

全流程去污染实验,检测其对 COD_{Mn} 、 UV_{254} 、氨氮等指标的去除效果。试验期间,滤后水的水质指标见表 2。

表 2 梅林水厂滤后水水质指标

指标	化学耗氧量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	亚硝酸盐氮 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	色度 /度	浊度 /NTU	余氯 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
最高值	5.3	7.5	0.125	15	0.50	0.90
最低值	3.0	0.25	0.001	4	0.15	0.20

试验表明,本工艺可以进一步降低滤后水的 COD_{Mn} ,效果稳定,活性炭出水 COD_{Mn} 一般均小于 2.50 mg/L 。常温下,本工艺相对于滤后水全流程的 COD_{Mn} 去除率为 $40\% \sim 45\%$ 。在冬季,由于水温的下降,活性炭表面的微生物活性降低,全流程的 COD_{Mn} 的去除率降至 35% 左右。 UV_{254} 的去除率和 COD_{Mn} 相类似,可保持在 50% 左右。

由于梅林水厂采用两级加氯的工艺,故滤后水的余氯较高(通常在 0.20 mg/L 以上),以至于沸石表面不能长出生物膜,去除氨氮作用主要依靠沸石的离子交换来完成。而沸石存在一定的交换容量,当其吸附饱和后,则需要再生来重新恢复其去除氨氮的能力^[1]。试验结果显示,当进水氨氮 $5 \sim 7\text{ mg/L}$ 时,每隔 $5 \sim 7\text{ d}$ 对沸石再生一次,可使氨氮的去除率全年保持在 70% 以上。但是在高氨氮季节,再生剂的消耗量比较大, $\text{NaCl}/\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 相应的消耗量将近为 960 g/1 g 。

3.2 生物沸石的形成

为避免沸石频繁再生,试图研究采用生物沸石进行脱氨。

所谓生物沸石,就是指通过培养,在沸石表面形成一层富含硝化细菌的生物膜,形成由微生物和沸石共同来去除污染物质的反应器。生物沸石可以弥补只依靠沸石的离子交换来去除氨氮的不足,可以通过硝化细菌的降解,使沸石得到再生,从而不再需要化学再生,降低了处理费用^[2]。

挂膜培养期间,源水水温为 $26 \sim 31$,当以 $4\text{ m}^3/\text{d}$ 的滤速经过沸石滤料时,去除氨氮效果由高变低,然后又由低变高,经 18 d 后即形成了生物沸石,其去除水中氨氮效果见表 3。

在生物沸石挂膜初期,沸石利用离子交换特性来吸附去除水中的氨氮,形成了有利于硝化细菌生长的微环境,富集微生物在其表面,经 10 d 左右,沸石吸附容量饱和,一度出现出水氨氮大于进水氨

表 3 生物沸石培养期间的氨氮、亚硝酸盐去除效果

试验 /d	一级沸石						二级沸石					
	NH ₄ ⁺ - N/(mg · L ⁻¹)			NO ₂ ⁻ - N/(mg · L ⁻¹)			NH ₄ ⁺ - N/(mg · L ⁻¹)			NO ₂ ⁻ - N/(mg · L ⁻¹)		
	进水	出水	去除率 /%	进水	出水	去除率 /%	进水	出水	去除率 /%	进水	出水	去除率 /%
1 ~ 4	0.50	<0.05	>90	0.40	0.35	13	<0.05	<0.05	/	0.35	0.30	15
5 ~ 9	1.10	0.30	73	0.80	0.60	25	0.30	<0.05	>90	0.60	0.35	44
9 ~ 13	0.80	0.50	38	0.45	0.40	11	0.50	0.10	80	0.40	0.20	50
13 ~ 17	1.20	0.60	50	0.55	0.75	-46	0.60	0.20	67	0.75	0.25	67
17 ~ 21	1.40	0.50	66	0.45	0.60	-33	0.50	0.10	80	0.60	0.05	90

氮的现象。15 d后,因其表面的生物膜开始发挥作用,逐渐降解水中的氨氮及亚硝酸盐,其中一级生物沸石成熟后,被它去除的氨氮有一部分转化成了亚硝酸盐,而二级沸石能把氨氮完全氧化。

3.3 微生物对臭氧适应性的驯化过程

为了使微生物能逐渐适应臭氧浓度变化,则利用逐步提高进水的臭氧投加量,来观察生物沸石对氨氮的去除效果,生物沸石稳定后,再改变臭氧投加量,以此作为沸石对氨氮去除效果的评价指标^[3]。驯化时的水温为 20 ~ 31。驯化时间及氨氮去除效果见表 4。

表 4 生物沸石对臭氧的驯化

臭氧投加量 / (mg · L ⁻¹)	0.5				1.0				1.5					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
一级沸石氨氮去除率 /%	90	74	80	87	78	70	81	84	88	80	71	75	81	86
二级沸石氨氮去除率 /%	85	80	90	90	87	90	86	89	91	90	87	83	89	87

将臭氧投加量最后增至 2.5 mg/L,它们所体现出来的规律类似。从表 4 可以看出,微生物经过一定时间的培养,可以适应臭氧的环境。臭氧投加量的增加,主要对一级生物沸石产生影响。开始,氨氮去除率明显降低,经过 2 ~ 3 d,去除能力得到恢复;对于二级生物沸石几乎没影响,这是因为臭氧在水中的半衰期较短,当水流至二级沸石时,水中几乎不存在臭氧,故二级沸石能保持高效运行。

3.4 O₃、生物沸石、GAC工艺除污染效果

在生物沸石稳定的条件下,取二级沸石接触时间为 15.7 min, GAC接触时间为 22 min,处理水量 1.5 m³/h时,全流程去除 COD_{Mn}、氨氮、UV₂₅₄的效果见表 5。

3.5 影响去除污染因素分析

臭氧具有较强的氧化能力,水流经臭氧接触罐后, COD_{Mn}降低 20%以上, UV₂₅₄去除 25% ~ 45%。但这两者的去除并不随臭氧投加量的增加而呈线性增加。由于后续生物沸石中的微生物不能承受太高的臭氧浓度,故认为,臭氧投加量在 1.5 ~ 2.5 mg/L是合适的。

表 5 O₃ - 生物沸石 - GAC除污染试验结果

水温 /	O ₃ 投加量 / (mg · L ⁻¹)	COD _{Mn} / (mg · L ⁻¹)			氨氮 / (mg · L ⁻¹)			UV ₂₅₄ 去除率 /%	亚硝酸盐 去除率 /%
		进水	出水	去除率 /%	进水	出水	去除率 /%		
20 ~ 30	2.5	7.0 ~ 8.5	3.5 ~ 4.0	50 ~ 60	0.5 ~ 1.5	<0.05	>90	50 ~ 62	>90
20 ~ 30	1.5	7.0 ~ 8.5	3.7 ~ 4.2	45 ~ 60	0.5 ~ 1.5	<0.05	>90	45 ~ 56	>90
10 ~ 20	2.5	5.5 ~ 6.8	3.2 ~ 3.6	35 ~ 42	0.5 ~ 3.0	0.05 ~ 0.2	80 ~ 92	45 ~ 55	>90
10 ~ 20	1.5	5.5 ~ 6.8	3.6 ~ 4.0	25 ~ 32	0.5 ~ 3.0	0.05 ~ 0.4	80 ~ 87	40 ~ 48	>90
5 ~ 10	2.5	5.5 ~ 7.2	3.4 ~ 4.8	23 ~ 30	4.0 ~ 7.0	1.60 ~ 2.10	60 ~ 81	38 ~ 45	>90
5 ~ 10	1.5	5.5 ~ 7.2	4.0 ~ 5.8	15 ~ 25	4.0 ~ 7.0	1.30 ~ 1.95	68 ~ 85	35 ~ 40	80 ~ 90

活性炭去除 COD_{Mn},主要通过自身对有机物的吸附以及其表面微生物的降解。在本试验的前两个阶段,水温相对较高,微生物活性较好,活性炭去除 COD_{Mn}的效果也较好,通常在 25%左右。但是在第三阶段,由于水温下降影响了微生物的活性,

而活性炭本身由于使用时间较长,吸附性能逐渐下降,故其去除 COD_{Mn}的效果也有所下降,基本保持在 10%左右。

温度对生物处理工艺有较大的影响,但在生物沸石中,由于沸石表面形成了有利于微生物生长的

环境,在水温 10℃ 以下,硝化细菌仍能呈现相当的活性,两级沸石的去除率均在 50%以上,从而避免了沸石的再生;而在 GAC滤料表面,15℃ 以下,微生物活力下降,臭氧的投加量对微生物的活性影响更为明显^[4,5]。故认为在冬季,整个工艺的 COD_{Mn}去除主要靠臭氧氧化和 GAC吸附。氨氮的去除则依赖于两级生物沸石;而在夏季,COD_{Mn}经臭氧氧化后,再经生物沸石、生物活性炭进一步降解,氨氮由生物沸石、生物活性炭共同降解。

同样,接触时间对试验的处理效果也有较大的影响。在温度低于 15℃ 时,如将沸石接触时间调为 10 min,则出水效果明显变差,氨氮的去除率大约为 50%,COD_{Mn}的去除率为 15%左右;而温度高于 20℃ 时,接触时间的影响就相对较弱,在流量为 2 000 L/h时,氨氮去除率仍可达 85%以上,COD_{Mn}的去除率也可达 45%。

由于试验中直接使用源水,未投加混凝剂,因而没有消除浊度对去除 COD_{Mn}的影响。所以当进水投加有混凝剂降低浊度时,本工艺的 COD_{Mn}去除效果应该更好。

此外,在进水中混有一部分含有余氯的滤后水,当水中游离氯为 0.05 mg/L,总氯 0.20 mg/L时,生物沸石能正常工作,而当进水中游离氯增至 0.20 mg/L时,一级沸石没有去除效果。由于沸石的吸附作用,二级沸石进水中的余氯含量很低,因而二级沸石的作用不受影响。故为了使整套工艺正常高效工作,进水中应尽量不含余氯。

3.6 工艺基本特点

(1)具有耐冲击负荷的能力。当进水的氨氮突然变高时,因沸石具有离子交换能力,可以和微生物同时起到去除氨氮的作用,不致引起出水水质立即恶化,试验数据也说明了这一点。如果进水氨氮持续升高,应适当降低负荷,增加接触氧化时间,可保持出水水质。

(2)各单元之间的互补性。臭氧可以先将难

生物降解的有机物氧化成易生物降解的有机物,为后续生物处理单元提供养料,投加的臭氧氧化氧气为后面生物沸石及 GAC上的微生物提供充足的溶解氧。此外,沸石作为一种极性滤料,对水中极性污染物质,如三氯甲烷有较好的去除能力,而活性炭作为非极性滤料,对大部分有机物具有良好的去除吸附效果。两者吸附性能具有互补性,在活性炭前使用生物沸石,可以先去除部分浊度和有机物,从而减轻了活性炭的负荷,从而减少活性炭反冲洗和活化次数,延长活性炭的寿命。

4 结 语

(1)经过一段时间的培养,沸石表面可以生成生物膜,形成生物沸石;

(2)通过逐步提高进水中的臭氧浓度,可以使生物膜得到驯化,使臭氧氧化与生物沸石协同作用;

(3)温度及接触时间对 COD_{Mn}和氨氮的去除有较大影响,在温度高于 20℃ 时,COD_{Mn}和氨氮的去除率稳定,而当温度低于 15℃ 时,通过提高接触时间仍能保持出水水质;

(4)本工艺具有耐冲击负荷的能力,而且各单元之间具有一定的协同作用。

[参考文献]

- [1] 李冬,李云.沸石在水处理中的应用[J].给水排水,1998,24(7):60-63.
- [2] 田文华,文湘华.沸石滤料曝气生物滤池启动性能研究[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(12):38-42.
- [3] 张玉先,李宪立,张敏,等.O₃-沸石-GAC处理常州运河微污染源水研究[J].给水排水,2002,28(11):3-7.
- [4] Oldenburg M, Sekouby I. Multipurpose Filters with Ion-exchange for the Equalization of Ammonia Peaks[J]. Wat Sci Tech, 1995,32(7):199-206.
- [5] 李德生,黄晓东,王占生,等.生物沸石反应器在微污染源水处理中的应用[J].环境科学,2000,21(5):71-73.

· 动态与简讯 ·

新型防渗堵漏剂

武汉理工大学材料科学研究院研究生廖志伟发明一种新型防渗堵漏剂,将含有该堵漏剂的水泥盖在水管上,几秒内喷涌而出的水就被堵住。其原理:水泥混凝土中加入防水防潮剂之后,生成一系列晶体、胶体物质,晶体不断长大向四周挤压,阻止和抵消了水泥中的微裂缝,在混凝土中形成永久坚固的防水结构,使水分子无法渗入通过。为检验其效果,他在三个木箱内壁上涂上含有该堵漏剂的水泥,然后注满水,存放一年,木箱表面仍然是干燥的。

园 丁