

生物沸石处理低含量氨氮水影响因素研究

胥 红, 邓慧萍, 潘若平, 刘晓聪

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘 要 研究了 HRT、进水氨氮含量、曝气时间、pH 对生物沸石滤柱去除饮用水低含量氨氮效果的影响。结果表明, HRT 越长, 对氨氮的去除效果越好, HRT 为 24 min 时, 较为经济合理。随着进水氨氮含量的降低, 氨氮去除率下降, 进水氨氮的质量浓度低于 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 生物沸石柱出现氨氮解吸现象。采用间歇曝气方式, 既不影响硝化作用又节约能耗。进水 pH 升高, 氨氮去除率增加, 但 pH 在 7.7~8.5 氨氮去除率增幅不大, 反应最佳 pH 为 7.2~7.4。

关键词 生物沸石 氨氮 离子交换 硝化反应 影响因素

中图分类号 TU991.2

文献标识码 A

文章编号 1000-3770(2010)04-0028-004

生物沸石是指以颗粒沸石为载体, 借助沸石内部富有空穴孔道结构特点, 通过吸附富集极性分子和细菌, 创造微生物生长条件, 使沸石载体表面负载较稳定的生物膜, 以同时发挥生物膜和沸石对水中的污染物质的去除作用。目前生物沸石在微污染水源水处理中应用较少, 尚无工程实例, 仅有少数研究也只关注对于目标污染物 COD、氨氮、腐殖酸等的处理效果, 对于氨氮在处理过程中的转化和生物沸石反应器长期运行中的生物膜活性变化、不同阶段工况条件变化及相应参数的条件控制研究甚少^[1-3]。

由于微污染源水中污染物含量低的特点, 使生物沸石法处理源水必然具有不同于污水处理的一些特性, 如微生物长期处于贫营养的环境、生物膜的生长和老化周期延缓等, 所以有必要对于低污染条件下的生物沸石反应器的运行原理和工况条件进行研究, 以更好地控制运行效果, 在工程实践中取得应用。

本试验采用曝气生物沸石滤柱为反应器形式, 通过长期连续的动态运行, 重点研究低含量氨氮在生物沸石反应器运行不同阶段的去除和转化, 以及影响氨氮去除和转化效果的主要因素。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

试验装置为有机玻璃柱, 内径 40 mm、高 800 mm 柱内填充粒径为 $\phi 1\sim 3\text{ mm}$ 天然斜发沸石(产

地为浙江缙云) 约 1 500 g, 装填高度为 400 mm。柱底设进水、进气口, 气水同时上向流过滤。

为模拟微污染水源水中典型氨氮含量, 同时消除有机物和一些离子干扰, 专门研究氨氮的转化规律, 试验所用进水为自配水, 以自来水经过膜过滤装置后出水, 加入一定量的标准氯化铵溶液(氨氮的质量浓度 $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和氨水溶液(氨氮的质量浓度 $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 混合而成。试验中进水氨氮的质量浓度为 $4.0\sim 7.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 平均为 $4.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 检测项目与方法

主要项目的检测方法均采用国标生活饮用水标准检验方法中规定, 具体见表 1^[4]。

表 1 主要检测指标及方法		
Tab.1 Main items of analysis and methods		
项目	测定方法	仪器
氨氮	纳氏试剂分光光度法	T6 分光光度计
亚硝酸盐氮	重氮偶合分光光度法	T6 分光光度计
硝酸盐氮	紫外分光光度法	721 分光光度计
pH	玻璃电极法	pHS-3C 型精密 pH 计
DO	荧光法	哈希 LDO 便携式 DO 测定仪

2 结果与讨论

2.1 装置的启动和运行效果

装填新鲜沸石的滤柱前期以 $3\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的固定体积流量 24 h 连续通过氨氮的质量浓度 $4.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右的自配氯化铵溶液, 空床接触停留时间 (EBCT) 为

收稿日期 2009-08-3

基金项目 建设部水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07425-007)

作者简介 胥 红 (1984—), 女, 硕士研究生, 研究方向为微污染水源水预处理技术

联系电话 15800371493 E-mail xuhongsama@163.com

10 min,连续运行至出水质量浓度穿透 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此时开始同时进水、曝气,调节进水体积流量为 $1.5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 、曝气体积流量为 $9 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,进水为采用氯化铵溶液和氨水溶液混合的自配溶液,进水氨氮的质量浓度控制在 $3.8 \sim 5.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。挂膜期间及之后 1 周的运行效果见图 1 所示。

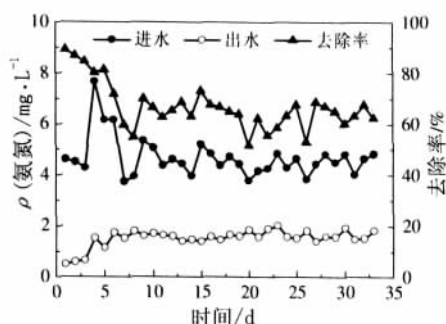


图 1 生物沸石柱对氨氮的去除效果

Fig.1 Effect of ammonium nitrogen removal by biological zeolite column

生物沸石启动过程前期沸石柱主要依靠自身的离子交换性能去除氨氮,此时对氨氮去除率可以达到 80%。运行一段时间后硝化细菌逐渐在沸石表面形成生物膜,对氨氮的去除兼有离子交换作用和硝化作用的双重效果,此阶段氨氮去除率在 52%~73%^[5]。随着运行时间的延长,沸石吸附交换氨离子逐渐饱和,硝化作用逐渐增强并开始占据主导地位,最终通过硝化作用去除的氨氮等于总的氨氮去除率,即认为挂膜成功,硝化作用稳定,此时氨氮去除率稳定在 60%以上。

2.2 HRT 对氨氮去除效果的影响

田文华等采用曝气沸石生物滤池(ZBAF)处理生活污水时发现水力负荷对氨氮去除率影响很大^[6]。当水力负荷由 $1.1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $4.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,ZBAF 对氨氮的去除率降低了 52.5%。水力负荷由 $2.2 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $3.3 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,对氨氮的去除率明显降低(下降 41.1%)。

试验在生物沸石滤柱填料高度不变、曝气量恒定、进水氨氮质量浓度在 $4.0 \sim 5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,且滤柱挂膜成熟后处于稳定运行的条件下,通过调节流量变化来改变相应水力负荷和 HRT。试验改变了 3 种不同的条件,每次条件改变后稳定 1 周以观察效果。结果表明,随着 HRT 的缩短、水力负荷的增加,生物沸石滤柱对氨氮的去除效率逐渐下降,见表 2。

由表 2 可以看出,HRT 的改变对氨氮去除影响较大,HRT 越长,硝化反应越充分,氨氮去除率越高。这是因为在沸石生物膜成熟后,通过硝化作用去

表 2 HRT、水力负荷与氨氮的去除率
Tab.2 Effect of HRT, hydro load on ammonia nitrogen removal

HRT/min	水力负荷 / $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$	氨氮去除率 /%	
		范围	平均
48	0.5	65~73	68.6
24	1.0	58~67	63.8
12	2.0	38~56	49.5

除氨氮在整个氨氮去除中占主导地位,这要求进水和生物膜必须有充分的接触反应时间,保证硝化细菌在完成自身新陈代谢过程中摄取足够的氨氮底物,达到去除转化氨氮的目的。但延长 HRT 意味着在滤柱体积不变的情况下降低处理量或是保证处理量不变的条件下增加滤柱和滤料体积,兼顾处理效率和经济性的同时,HRT 并非越长越好,本试验条件下取 24 min 的 HRT 和 $1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 的水力负荷较为合理。

2.3 进水含量变化对氨氮去除效果的影响

试验在生物沸石滤柱挂膜成熟并稳定运行 20 d 后,开始逐步改变进水氨氮含量来考察氨氮的去除和转化效果。稳定运行期间后 5 d 进水氨氮质量浓度保持在 $4.3 \sim 4.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (I 段),改变含量后滤柱依次在 $3.2 \sim 3.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (II 段)、 $1.8 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (III 段)、 $0.7 \sim 1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (IV 段)的条件下分别运行 5 d,结果如图 2 所示。

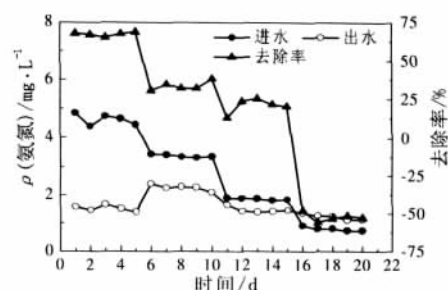


图 2 进水氨氮含量变化对氨氮去除效果的影响

Fig.2 Effect of inflow concentration on ammonium nitrogen removal

从图 2 可以看出,在第 I 段较高的进水氨氮含量条件下,氨氮去除率保持在 65%以上,平均为 67.1%。说明此时生物沸石滤柱在稳态下发挥生物硝化作用而保持稳定的氨氮去除率。当进入第 II 段,进水氨氮含量降低后,出水氨氮含量反而比第 I 段更高,去除率仅为 30.5%~38.1%,平均为 33.4%,仅相当于第 I 段去除率的 50%。这是因为生物沸石滤柱在经历较长的稳态后,硝化生物膜已经适应了第 I 段的工况,在进水含量改变后生物膜对条件变化的适应具有滞后性,因而出现氨氮去除率明显下降的现象。

进入第 III 段后出水氨氮含量又比第 II 段有所下

降,但去除率继续降低,平均仅为 20.7%。这是由于进水氨氮含量较低,水中氨氮通过硝化作用被迅速转化为硝酸盐,液相中氨离子含量远低于固相,在运行前期通过离子交换吸附作用聚集了大量氨氮的沸石开始释放其内部的氨离子到水溶液中,以达到氨离子含量的固液相平衡。所以虽然通过硝化反应进水中氨氮转化成硝酸盐而被去除,但固相中氨离子不断扩散到水中,出水氨氮含量依然较高,去除率总体表现不高。

在进入第 IV 段后进水氨氮的质量浓度低于 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水氨氮的质量浓度反而高于进水氨氮的质量浓度,在 $1.12 \sim 1.36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率出现负值。说明吸附氨氮饱和的生物沸石滤柱有明显的氨氮反吐现象,可能是因为 HRT 仅为 24 min,受限于固相液相离子转移速度,沸石柱在 HRT 内从固相能够扩散到液相的氨离子含量有限,水中氨氮含量低于硝化生物膜正常运行所需要的最小底物含量,所以硝化反应受限,从此阶段相应硝酸盐生成量也比之前阶段大为减少亦可证明^[7]。

2.4 曝气时间对氨氮去除效果的影响

试验正常运行时 24 h 连续进水、曝气,其中水的体积流量为 $1.5 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,曝气体积流量为 $9 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$,气水体积比 6:1。运行中监测柱内 DO,发现大部分时间处于过饱和状态。虽然硝化反应是好氧反应,根据硝化反应理论计算完全氧化 1 g 氨氮需要氧气 4.57 g ^[8]。但过多的 DO 并不能被硝化反应利用,反而造成能耗的浪费,因此应该根据实际氧需要量合理控制曝气量,使既能保证硝化反应正常进行,又不做过多的无用功。

污水生物处理中,一般认为维持硝化反应正常运行,保持 DO 的质量浓度在 $2 \sim 3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。饮用水处理中,根据徐斌等研究表明,微污染原水预处理中只要保证 DO 的质量浓度大于 $1.85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,即可满足生物硝化不受 DO 含量控制^[7]。仇付国等研究证明在曝气生物滤池中过大的曝气量并不能持续提高 DO 的含量,曝气量过大加剧了对生物膜的冲刷,不利于微生物的增殖,当 DO 含量随气水比提高到一定程度后,硝化效果便不会再有太大幅度提高^[9]。汪胜在生物沸石滤池处理微污染河水的中试研究中发现气、水体积比 1:2 时,出水 DO 平均质量浓度为 $5.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,氨氮平均去除率为 65.1% 左右^[10]。

试验中由于进水流量较小,未能买到合适的曝气设备以维持低的气水比,故在保证连续进水的同时采用间歇曝气的方式与连续曝气方式对比,考察其对氨氮去除和转化的影响,试验结果见图 3 所示。

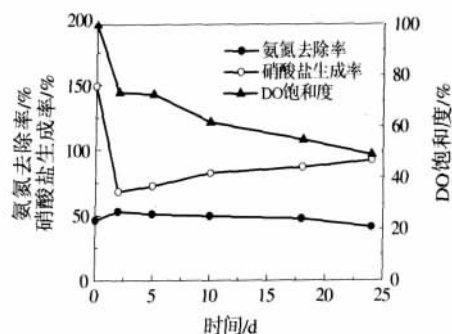


图 3 曝气时间对氨氮去除效果的影响

Fig.3 Effect of aeration time on ammonium nitrogen removal

当 24 h 连续进水曝气时,DO 饱和度为 100%、氨氮去除率为 46.2%,氨氮转化为硝酸盐的比例为 149.1%,此时生物沸石柱解吸氨氮和硝化作用同时进行,所以硝酸盐生成量大于氨氮减少量。停气 2 h 时发现 DO 饱和度为 73.6%,氨氮去除率略有上升,为 53.1%,但硝酸盐生成率下降到 68.3%。此后随着停气时间的延长,氨氮去除率逐渐下降,但氨氮转化为硝酸盐的比例却逐渐上升。停气 24 h 时氨氮去除率仅为 40.7%,但氨氮转化为硝酸盐的比例升高到 91.8%。DO 的质量浓度则随着停气时间的延长呈现逐渐下降趋势,停气 24 h 时降到 $3.78 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,饱和度仅为 49%。

可以看出采用间歇曝气方式,停气时间越长,氨氮去除率越低,但硝酸盐生成率反而越高,说明控制合理的停气时间,保持较低的 DO 含量并不影响硝化反应的进行,可以做到在节约能耗的同时保证效果。

2.5 pH 对氨氮去除效果的影响

生物沸石滤柱进入稳定的生物硝化阶段后,进水维持合适的 pH 对于硝化细菌保持活性具有重要意义。根据以往研究硝化细菌生长最适宜的 pH 是 $7.0 \sim 8.5$ ^[11]。试验通过调节不同的氯化铵和氨水溶液配比来实现不同的进水 pH,考察相应的氨氮去除率和氨氮通过生物硝化作用转化为硝酸盐的情况,结果见图 4。

从图 4 可以看出,随着进水 pH 的逐渐升高,氨氮去除率也逐渐增加,pH=6.5 时氨氮去除率仅为 48.9%,pH=8.5 时氨氮去除率达到 66.9%,增加了 18%;但是 pH 在 $7.7 \sim 8.5$ 时,氨氮去除率均在 65% 以上,相差不大。在 pH 从 6.5 升高到 7.2 过程中硝酸盐的生成量逐渐增加,pH=7.2 时达到最高,之后开始降低,在 $7.7 \sim 8.5$ 又有缓慢增加。这是因为硝化菌进行氨氧化的基质是 $\text{NH}_3\text{-N}$ (不是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 只有转化成 $\text{NH}_3\text{-N}$ 后才能被亚硝酸菌吸收利用。pH 越高,则氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$ 与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 之和) 中 $\text{NH}_3\text{-N}$ 所

占的比例越高,因而亚硝酸菌可以直接利用的基质含量越高,所以硝化菌生长也越快^[12]。

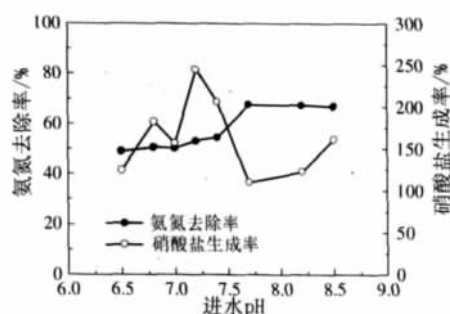


图4 pH对氨氮去除效果的影响

Fig.4 Effect of pH on ammonium nitrogen removal

图4中显见硝酸盐的生成量始终大于氨氮减少量,说明沸石柱内同时进行着生物硝化作用和沸石解吸氨氮的双重作用,这2种作用相互促进,硝化细菌把沸石吸附交换的部分氨氮也转化成了硝酸盐,所以生成的硝酸盐量大于进出水氨氮量之差。综合分析氨氮和硝酸盐的量变可以知道,虽然pH在7.2~7.4时氨氮去除率不是最高,但硝酸盐生成量很高,整个沸石柱系统总的氨氮转化率最高,考虑到解吸了部分氨氮的沸石柱空出部分交换吸附位能再度发挥物理作用吸附交换水中的氨离子,因此可以控制pH在7.2~7.4为最佳反应条件。

3 结 论

生物沸石柱采用自然进水挂膜法启动,启动时间为26 d。前期对氨氮的去除主要是离子交换作用,挂膜过程中兼有离子交换吸附和生物硝化双重作用,挂膜成功后以生物硝化作用为主。

HRT为24 min、水力负荷为 $1 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 时,对氨氮的去除率较高,且较为经济合理。

挂膜成熟运行一段时间(20 d左右)后,当进水氨氮的质量浓度较低($2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下)时,吸附交换

氨氮饱和的沸石柱会解吸氨离子到溶液中,出现出水氨氮含量高于进水的现象,但此时硝化作用不受影响,硝酸盐生成量大于进出水的氨氮之差。

曝气量并非越大越好,控制低的DO质量浓度($3 \sim 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)或采用间歇曝气方式,不影响生物硝化作用对氨氮的转化效果。

pH在6.5~8.5时,氨氮去除率随pH升高而增加,其中pH从6.5升高到7.4,氨氮去除率增加了20%,增幅明显;从7.4到8.5则几乎没有增加。pH在7.2~7.4时硝酸盐生成率很高,反应最佳pH可以控制在7.2~7.4。

参考文献:

- [1] 董秉直,夏丽华,高乃云.天然沸石去除腐殖酸和氨氮的研究[J].环境污染与防治,2005,27(2): 94-96.
- [2] 张硕,张玉先,汪胜,等.生物沸石溶气滤罐处理低温微污染原水的中试[J].中国给水排水,2006,22(23): 47-51.
- [3] 张亮,张玉先,包卫彬,等.生物滤料滤池处理姚江微污染水源水[J].水处理技术,2007,33(1): 58-62.
- [4] GB/T 5750.1—2006 生活饮用水标准检验方法[S].
- [5] 田文华,文湘华,钱易.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,2002,2(12):38-42.
- [6] 田文华,文湘华,钱易,等.沸石滤料曝气生物滤池去除COD和氨氮[J].中国给水排水,2002,18(12):13-15.
- [7] 徐斌,夏四清,胡晨燕,等.微污染原水生物预处理中的硝化动力学[J].中国给水排水,2003,19(4):15-18.
- [8] 章非娟.生物脱氮技术[M].北京:中国环境出版社,1992.
- [9] 仇付国,郝晓地,陈新华.曝气生物滤池处理效果影响因素试验研究[J].环境科学与管理,2008,33(12):81-84.
- [10] 汪胜.生物沸石滤池在处理微污染水源水中的应用研究[D].上海:同济大学,2006.
- [11] 刘辉.全流程生物氧化技术处理微污染原水[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [12] Joost Groeneweg. Ammonia oxidation in nitrosomonas at NH_3 concentration near km: effects of pH and temperature [J]. Wat Res., 1994,28(12): 2561-2566.

EFFECTIVE FACTORS OF LOW-CONCENTRATION AMMONIUM NITROGEN REMOVAL BY BIOLOGICAL ZEOLITE

Xu Hong, Deng Huiping, Pan Ruoping, Liu Xiaocong

(College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China)

Abstract: The effect of HRT, ammonium concentration of inflow, aeration time, pH on low concentration ammonium removal in drinking water were investigated. The results showed the longer the HRT is, the higher removal rate of ammonium is, and 24 min is a reasonable HRT when both effect and cost were considered; with the ammonium concentration of inflow decreased the removal rate of ammonium dropped. Biological zeolite column desorbed ammonium nitrogen when the ammonium concentration of inflow was below $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Intermittent aeration did not have an impact on nitrification but save energy; the higher the pH of inflow is, the higher removal rate of ammonium is; but the removal rate of ammonium increased slightly when pH is between 7.7 and 8.5, and the best range of pH is 7.2 to 7.4

Keywords: biological zeolite; ammonium nitrogen; ion exchange, nitrification; influencing factor