

·环境矿物学·

天然沸石曝气生物滤柱脱氮性能及生物再生

李冰, 崔康平, 彭书传, 陈艳, 钱家忠, 陈天虎

(合肥工业大学 资源与环境工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要:对二级天然沸石曝气生物滤柱的脱氮性能和生物再生进行了实验研究。研究表明,在进水有机负荷 $0.8 \sim 6.4 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、水力负荷 $1 \sim 2 \text{ m}/\text{h}$ 、气水比 $1:1 \sim 4:1$ 的工艺条件下, COD、氨氮和总氮去除率分别达到 $67\% \sim 90\%$ 、 $52\% \sim 82\%$ 和 $33\% \sim 67\%$ 。水中氨氮含量在 $10 \sim 30 \text{ mg}/\text{L}$ 时, 硝化速率为 $0.23 \text{ mg}/\text{min}$ 。生物再生过程中, 微生物不仅硝化解吸氨氮, 还可以深入沸石孔道, 直接利用沸石吸附的氨氮。分级分段进水可以提高沸石生物再生速度, 减少再生时间。

关键词:沸石, 曝气生物滤柱, 脱氮, 生物再生

中图分类号: P579, P578.974

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)01-0067-05

The performance of denitrification in the zeolite biological aerated filter and the bioregeneration of zeolite

LI Bing, CUI Kang-ping, PENG Shu-chuan, CHEN Yan, QIAN Jia-zhong and CHEN Tian-hu
(School of Resources and Environment, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The performance of denitrification in the zeolite biological aerated filter and the biological removal were studied experimentally. The results show that the removal rate of COD is 67% to 90%, that of $\text{NH}_3\text{-N}$ from 52% to 82%, and that of TN from 33% to 67% under the conditions of organic loading $0.8 \sim 6.4 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$, hydraulic loading $1 \sim 2 \text{ m}/\text{h}$, and air to water ratio $1:1 \sim 4:1$. The rate of nitrification is $0.23 \text{ mg}/\text{min}$ under the ammonia concentration of $10 \sim 30 \text{ mg}/\text{L}$. Bacteria can use the ammonia in zeolite. Grading and partitioning water intake can raise the velocity of bioregeneration and reduce the regeneration time.

Key words: zeolite; biological aerated filter(BAF); denitrification; bioregeneration of zeolite

我国水资源短缺, 污染严重, 富营养化成为河流、湖泊、水库的主要污染问题。氨氮是造成水体富营养化的主要污染物质, 脱氮是污水处理的研究重点之一。沸石是一族架状结构的含水铝硅酸盐矿物, 典型的多孔结构使其具有吸附、离子交换、催化和稳定性 (Rozic *et al.*, 2005), 尤其对氨氮的高效选择吸附性能在污水处理中被广泛应用。曝气生物滤柱 (BAF, biological aerated filter) 是 20 世纪 80 年代在欧美发展起来的一种新型污水处理技术, 它借鉴了污水处理接触氧化法和给水快滤的设计思路, 具

有处理效率高、占地面积小、基建及运行费用低、管理方便和抗冲击负荷强等特点 (马军等, 2002; Wang *et al.*, 2006)。本文对二级上流式天然沸石曝气生物滤柱的脱氮性能及生物再生进行了实验研究, 为其在废水深度处理工程中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本次实验选用安徽宣城斜发沸石, 沸石含量达

收稿日期: 2007-02-28; 修订日期: 2007-07-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(40672154); 安徽省自然科学基金项目(070415215)

作者简介: 李冰 (1980-), 女, 汉族, 在读硕士, 环境工程专业; 通讯作者 彭书传, 教授, E-mail: scpeng@vip.sina.com。

80% , 主要杂质为蒙脱石、伊利石和石英。将沸石人工破碎至 4~6 mm , 用清水洗净装柱。

实验废水采用可溶性淀粉、氯化铵、硫酸亚铁、硫酸锰、硫酸镁、氯化钙、碳酸氢钠、磷酸二氢氨、磷酸二氢钾等化学试剂配制的模拟生活污水。

1.2 实验装置

实验用反应器采用 DN60 mm 有机玻璃柱制作 , 二级反应装置 柱高 2 m , 一柱内装 1.4 m 高的沸石滤料 , 二柱内装 1.6 m 高的沸石滤料。沸石粒径 4~6 mm、堆积密度 1.094 kg/L、孔隙率 53.9%。滤料层上每 20 mm 设一取样口 , 实验装置如图 1 所示。BAF 采用上流式设计 , 空气和污水均由下部进入 , 从反应器顶部流出。

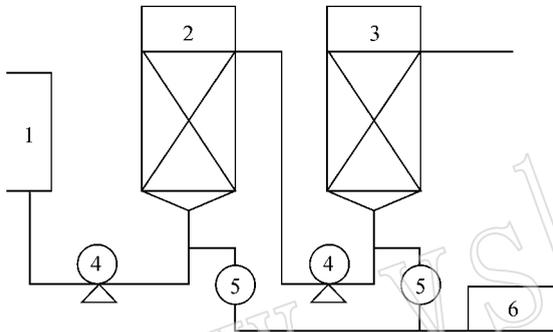


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experiment apparatus chart

1—配水箱 2—一级生物滤柱 3—二级生物滤柱 4—蠕动泵 ;
5—气体流量计 6—空压机

1—water-supply tank ; 2—first phase biological filtration column ;
3—second phase biological filtration column ; 4—peristaltic pump ;
5—gas flow meter ; 6—air compressor

1.3 测试方法

COD 采用 $K_2Cr_2O_4$ 滴定法测定 , NH_3-N 采用纳氏试剂分光光度法测定 , $NO_3^- -N$ 采用紫外分光光度法测定 , $NO_2^- -N$ 采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定。

2 结果与讨论

2.1 BAF 脱氮性能试验

2.1.1 有机负荷对 BAF 性能的影响

在水力负荷 2 m/h、气水比 3:1 的条件下 , 调节有机负荷 0.8~6.4 kg COD/($m^3 \cdot d$) , 有机负荷对 BAF 性能的影响如图 2 所示。随着有机负荷增高 , COD、 NH_3-N 去除率逐步增大 , 总氮去除率波动中增大。

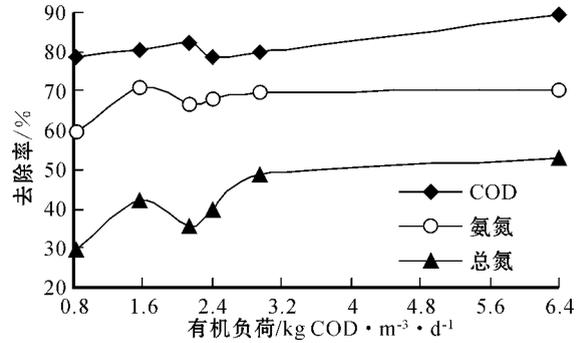


图 2 有机负荷对 BAF 性能的影响

Fig. 2 The effect of organic loading on BAF performance

有机负荷较低时 , 微生物生长受到进水基质数量限制 , 所以随着进水 COD 增大 , 微生物降解的基质数量也增加 , 使出水 COD 浓度增长较缓慢 , 去除率缓慢增大。对于一般的 BAF , 有机负荷变化对氨氮去除率的影响大于对 COD 去除率的影响 (Tay *et al.* 2003)。其一 , 有机负荷增大 , 会造成异养菌大量增加抑制硝化细菌 (金必慧等 2005) , 但本系统为二级处理系统 , 除碳主要在一级滤柱内完成 , 除氮在二级滤柱完成 , 有效地防止了硝化细菌与异养菌的竞争。其二 , 在 C/N 比固定的条件下 , 增大有机负荷也增大了氨氮负荷 , 硝化细菌世代周期长 , 不能在短时间内迅速增长 , 因此 BAF 无抗氨氮冲击能力。但本系统采用对氨氮具有良好选择吸附性能的天然沸石作为滤料 , 在进水氨氮浓度高时 , 沸石迅速吸附 , 并在进水氨氮不足时释放 , 供微生物利用 , 有效地提高了 BAF 对氨氮的抗冲击能力。生物膜法同步硝化反硝化脱氮的原理是 , 生物膜在纵向形成相对稳定的好氧区域和厌氧区域 , 使得好氧硝化和厌氧反硝化能够渐次进行 , 实现生物脱氮 (Michaud *et al.* 2006)。因此 , 有机负荷对总氮去除率的影响是对硝化反应和反硝化反应影响的叠加。在低有机负荷条件下 , 生物膜厚度较小 , 氧气容易进入生物膜内部 , 不利于反硝化反应的进行 (邱立平等 2004)。随着有机负荷的增大 , 生物膜厚度增加 , 逐渐形成相对稳定的好氧区域和厌氧区域 , 使得反硝化反应增强。因此反硝化反应随有机负荷增大而增强。

2.1.2 水力负荷对 BAF 性能的影响

在有机负荷 1.6 kg COD/($m^3 \cdot d$)、气水比 3:1 条件下 , 调节水力负荷为 1~3 m/h , 水力负荷对 BAF 性能的影响如图 3 所示。随着水力负荷增大 , COD 去除率缓慢减小 , NH_3-N 去除率迅速减小 , 总氮去除率先增大后减小。

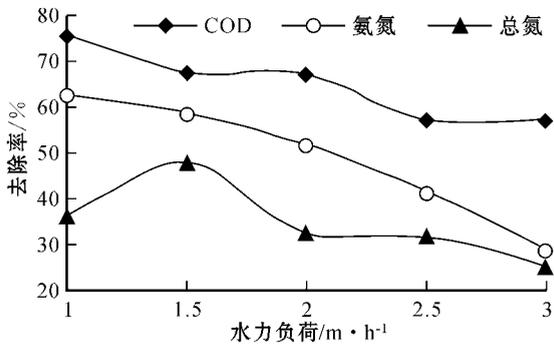


图 3 水力负荷对 BAF 性能的影响

Fig. 3 The effect of hydraulic loading on BAF performance

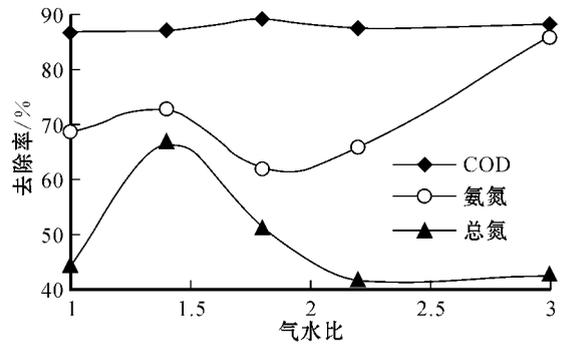


图 4 气水比对 BAF 性能的影响

Fig. 4 The effect of air to water ratio on BAF performance

由于模拟废水浓度相对稳定,增加水力负荷就增大了有机负荷,势必使处理效率受到影响。增大水力负荷使水剪切力增大,生物膜容易脱落,也将导致出水 COD 增大。水力负荷从 1 m/h 到 3 m/h,提高了 3 倍,COD 去除率仅下降了 15%,表现出较好的抗冲击力。氨氮去除率则迅速从 63% 下降到 29%。增大水力负荷减小了反应时间,不利于硝化反应的进行;另一方面,硝化细菌世代周期长,水力剪切作用增强不利于硝化细菌生长,因此造成氨氮去除率显著下降。增大水力负荷有利于污水均匀分布,提高总氮去除率。但随着水力负荷继续增大,这样一则凸现了异养菌比增殖速率较高的生态优势,二则增加了剪切强度,提高了生物膜更新速度,使部分生物膜厚度减小,其中的一些兼性反硝化细菌的生态选择泛化,转而在有氧时利用有机物为底物,总体上降低了反应器的硝化和脱氮能力(余振宝等, 2005)。

2.1.3 气水比对 BAF 性能的影响

在有机负荷 3.2 kg COD/(m³·d) 水力负荷 2 m/h 条件下,调节气水比 3:1,气水比对 BAF 性能的影响如图 4 所示。COD 去除率基本保持不变; NH₃-N 去除率在 1:1~1:2 间缓慢增大,在 2:1~3:1 间减小,在大于 3:1 后迅速增大;总氮去除率在 1:1~2:1 间迅速增大,2:1~4:1 间迅速减小,大于 4:1 后变化不明显。

气水比是控制 DO (dissolved oxygen, 水中溶解氧量) 浓度的主要操作条件,DO 浓度随气水比增大而增大。硝化反应是典型的好氧反应,气水比增大有利于反应进行。氨氮去除率总体上随气水比增大而提高,在气水比 2:1~3:1 之间减小的趋势,可能是出现硝酸、亚硝酸积累抑制了硝化反应。总氮去

除包括硝化和反硝化:硝化反应是典型的好氧反应,气水比增大有利于反应进行;反硝化反应是典型的厌氧反应,气水比增大抑制了反硝化反应。因此,在气水比较低的 1:1~2:1 时,增大气水比有利于硝化反应,总氮去除率升高,在 2:1 时达到最大;再增大气水比,对反硝化的抑制作用增强,生成的硝酸、亚硝酸无法通过反硝化作用去除,因此总氮去除率下降。

2.1.4 滤料高度对 BAF 性能的影响

在有机负荷 3.2 kg COD/(m³·d) 水力负荷 2 m/h、气水比 3:1 条件下,COD、NH₃-N、总氮随滤料高度的变化如图 5 所示。显然,随着滤料高度增加,COD 浓度迅速降低,70% 的 COD 在一级生物滤柱得到去除。氨氮浓度下降比较缓慢。在有机负荷比较高的一级生物滤柱,容易形成较厚的生物膜,达到反硝化所需的厌氧条件,因此一级生物滤柱的硝酸和亚硝酸浓度很低。而二级生物滤柱 COD 浓度低,有利于硝化反应,且生物膜较薄,氧传递效率高,限制了反硝化作用,出现了明显的硝酸和亚硝酸积累。

脱氮动力学方程符合一级动力学方程: $C = -0.2315t + 30.881, R^2 = 0.9776$ 。水中氨氮含量在 10~30 mg/L 时,硝化速率达 0.23 mg/min。

2.2 沸石再生实验

以天然沸石作为滤料,主要是用其对 NH₃-N 的吸附性能,使 BAF 对氨氮具有抗冲击能力。但随着 BAF 的运行,作为滤料的天然沸石吸附废水中氨氮,逐渐丧失吸附能力。因此,在运行一段时间后,需要对沸石进行再生。

沸石再生方法主要有物理再生、化学再生和生物再生。物理再生法主要是焚烧法,即在 500~600℃

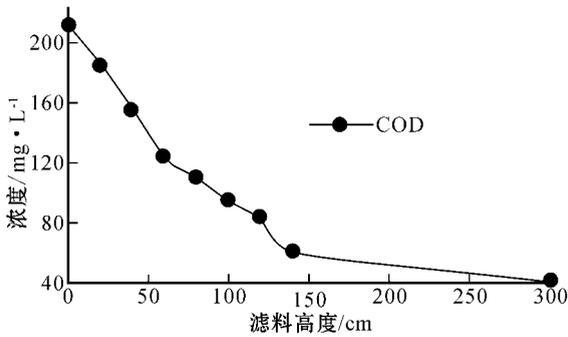
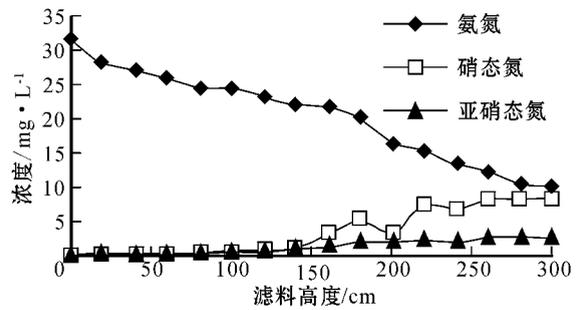


图 5 滤料高度对 BAF 性能的影响

Fig. 5 The effect of filter material height on BAF performance



的高温下,使沸石中 NH_4^+ 转变成 NH_3 逸出,化学再生法是利用离子交换将 NH_4^+ 置换出来,常用的化学试剂为 NaNO_3 、 NaCl 、 NaOH 。物理、化学再生法再生速度快、效率高,但高昂的成本使之无法应用于大规模的工程。Murphy 等在 1978 年提出“生物再生法”,即利用附着在沸石上的硝化细菌,对沸石内氨氮进行硝化反应,是沸石得到再生的方法(转引自余振宝等, 2005)。生物再生法成为近年来研究的热点。

2.2.1 解吸再生实验

在进水氨氮 40~50 mg/L 条件下,吸附 15 d,滤柱内沸石基本吸附饱和,在水力负荷 2 m/h 条件下进清水解吸。间隔一定时间,取滤柱上层沸石,用蒸馏水迅速洗去沸石表面的液体并烘干,进行氨氮吸附实验,测定解吸再生吸附量,与新鲜沸石同条件下氨氮吸附量比较,确定解吸程度。

2.2.2 生物再生实验

进水氨氮浓度 40~50 mg/L 条件下,连续运行两个月,BAF 柱内沸石成为饱和生物沸石,在进水有机负荷 1.6 kg COD/(m³·d)、气水比 3:1、水力负荷 2 m/h 的条件下,对沸石进行生物再生。测出水氨氮、硝态氮、总氮随再生时间变化情况,并分别在两级生物滤柱出水处取沸石,测定沸石再生情况。

沸石的生物再生过程是沸石中吸附的氨氮的解吸与微生物硝化共同作用的结果。如图 6 所示,在整个再生过程中一级生物滤柱内硝态氮、亚硝态氮含量持续保持在 6 mg/L 以下,出水氨氮含量总体趋势减小,受到微生物的硝化作用干扰有明显波动。再生 0~30 h 时,出水中氨氮含量远远高于硝态氮含量,再生 30 h 后,出水中硝态氮含量与氨氮含量接近,并趋于平缓。再生初期,沸石内氨氮含量比较高,解吸速度很快,随着再生的进行,沸石内氨氮含量下降,解吸速度减慢,硝化反应作用表现逐渐明

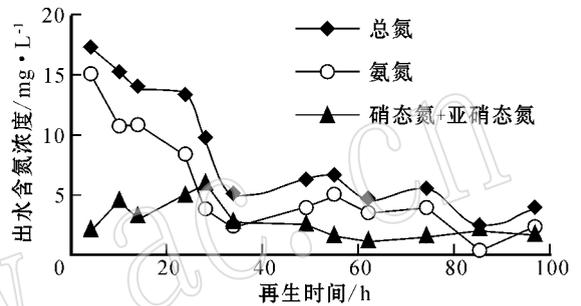


图 6 一级生物滤柱出水实验结果

Fig. 6 Effluent result of first phase biologic filtration column

显。如图 7 所示,二级生物滤柱内硝态氮、亚硝态氮有明显的积累,氨氮含量也比一级生物滤柱内高。再生 0~30 h 时,出水中氨氮含量高于硝态氮含量,总氮含量下降不大,但硝态氮含量迅速升高,到 30 h 时开始超过氨氮含量。BAF 内生物硝化速率比沸石内氨氮解吸速率大很多,解吸出的氨氮可以被迅速硝化去除。由于此段生物滤柱有明显硝态氮、亚硝态氮累积,抑制了硝化作用,因此出水中有较高的氨氮含量。

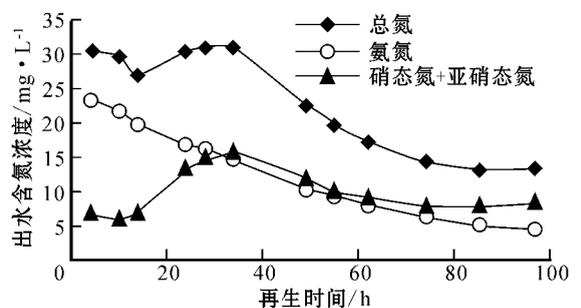


图 7 二级生物滤柱出水实验结果

Fig. 7 Effluent result of second phase biologic filtration column

如图 8 所示,沸石解吸再生速率为 0.007 mg/(g·h),生物再生速率为 0.008 4 mg/(g·h)。生物再生比解吸再生速度高近 20%。微生物不仅可以利用解

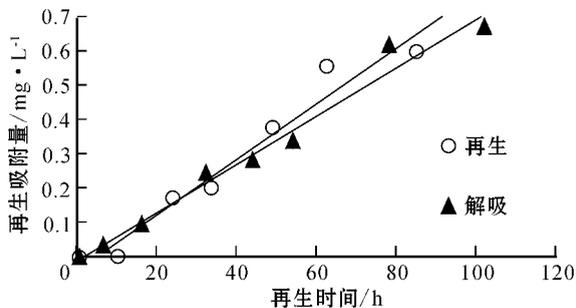


图8 解吸再生与生物再生比较

Fig. 8 Comparison between desorption reclamation and biological reclamation

吸出的氨氮,降低水中氨氮含量,促进解吸进行,还可以深入沸石内部孔道,直接利用沸石吸附的氨氮,将沸石再生。

如图9所示,一级生物滤柱沸石再生速率为 $0.0084 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$,二级生物滤柱沸石再生速率为 $0.0055 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。一则,二级生物滤柱进水中有一级生物滤柱解吸出的氨氮,溶液中氨氮含量高不利于解吸地进行;二则,两段生物滤柱硝化作用生成的硝态氮、亚硝态氮在二级生物滤柱内累积,抑制了硝化反应。结果,二级生物滤柱的再生速率明显低于一级生物滤柱。因此,可以考虑采用分段进水再生方式,即进行生物再生时,将串联的两级生物滤柱改为并联运行,这样可以大大提高二级生物滤柱内沸石再生速度,整体缩短沸石再生时间。

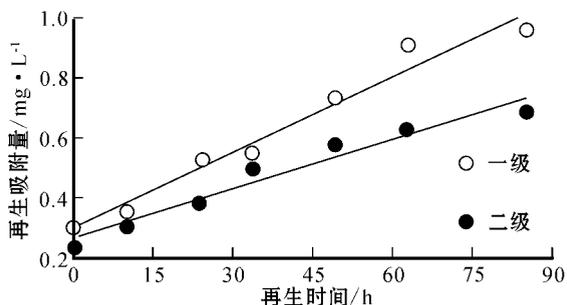


图9 两级生物滤柱再生程度比较

Fig. 9 Comparison between reclamation degrees of two phases

3 结论

(1)在进水有机负荷 $0.8 \sim 6.4 \text{ kg COD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 水力负荷 $1 \sim 2 \text{ m}^3/\text{h}$ 、气水比 $1:1 \sim 4:1$ 的工艺条件下,COD、氨氮和总氮去除率达到 $67\% \sim 90\%$ 、 $52\% \sim 82\%$ 和 $33\% \sim 67\%$ 。BAF表现出良好的抗冲击负荷。

(2)70%的COD在一级生物滤柱得到去除。水中氨氮含量在 $10 \sim 30 \text{ mg}/\text{L}$ 时,硝化速率达 $0.23 \text{ mg}/\text{min}$ 。

(3)生物再生过程中,微生物不仅硝化解吸的氨氮,还可以深入沸石孔道,直接利用沸石吸附的氨氮。分级分段进水可以提高沸石生物再生速度,减少再生时间。

References

- Jin Bihui, Xie Shuibao, He Shaohua, *et al.* 2005. Pilot plant research on the technical improvement of traditional Chinese medicine complex wastewater treatment station[J]. *Industrial Water Treatment*, 25(10):18~21(in Chinese with English abstract).
- Ma Jun and Qiu Liping. 2002. Biological aerated filter and its research progress[J]. *Environmental Engineering*, 20(3):7~11(in Chinese with English abstract).
- Michaud L, Blancheton J, Bruni V, *et al.* 2006. Effect of particulate organic carbon on heterotrophic bacterial populations and nitrification efficiency in biological filters[J]. *Aquacultural Engineering*, 34:224~233.
- Qiu Liping, Ma Jun and Zhang Lixin. 2004. Effect of hydraulic retention time on the treatment efficiency and operational characteristics of biological aerated filter[J]. *Environmental Pollution & Control*, 12(26):433~436(in Chinese with English abstract).
- Rozic M, Cerjan-Stefanovic S, Kurajica S, *et al.* 2005. Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284:48~56.
- She Zhenbao and Song Naizhong. 2005. Zeolite Machining and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press(in Chinese).
- Tay Joo-Hwa, Chui Peng-Cheong and Li Huihua. 2003. Influence of COD:N:P ratio on nitrogen and phosphorus removal in fixed-bed filter[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 129(4):285~290.
- Wang Chunrong, Li Jun, Wang Baozhen, *et al.* 2006. Development of an empirical modestic wastewater treatment by biological aerated filter[J]. *Process Biochemistry*, 41:778~782.

附中文参考文献

- 金必慧,谢水波,何少华,等. 2005. 中药综合废水处理站技术改造中试研究[J]. *工业水处理*, 25(10):18~21.
- 马军,邱立平. 2002. 曝气生物滤柱及其研究进展[J]. *环境工程*, 20(3):7~11.
- 邱立平,马军,张立昕. 2004. 水力停留时间对曝气生物滤柱处理效能及运行特征的影响[J]. *环境污染与防治*, 12(26):433~436.
- 余振宝,宋乃忠. 2005. 沸石加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社.