

生物沸石床污水脱氮效果及机理

张曦, 吴为中, 温东辉, 唐孝炎 (北京大学环境学院环境科学系, 北京 100871)

摘要:研究了生物沸石床对模拟村镇生活污水中各形态氮及 COD 等污染物的去除效果. 结果表明, 生物沸石床对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除效果明显且稳定, 去除率大于 95%, 对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的去除则受水力停留时间的影响较大. 从机理分析, 生物沸石对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除主要依靠化学吸附、离子交换以及生物硝化的协同作用, 而对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的去除主要依赖反硝化作用. 生物沸石的硝化作用明显, 并受溶解氧浓度限制, 沸石床中部沸石硝化强度只有表层沸石的 1/2; 其反硝化能力则随实验条件中 C/N 的不同而变化明显, 当 $\text{COD/TN} = 5$ 时, 反硝化作用最强, 在时间变化规律上, 前 6h 反硝化速率最大.

关键词:生物沸石; 化学吸附; 离子交换; 硝化; 反硝化

中图分类号: X799.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)05-06-0075

Effect and Mechanism of Removal of Nitrogen in the Mimic Sewage Using Bio-zeolite System

Zhang Xi, Wu Weizhong, Wen Donghui, Tang Xiaoyan (College of Environmental Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: On the spot, the removal effect of pollutants such as $\text{NH}_3\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, TN and COD in the mimic sewage by bio-zeolite system was studied. The following results were obtained: it was obvious and stable for the removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ by bio-zeolite with a removal efficiency over 95%, but the removal effect of $\text{NO}_3\text{-N}$ was affected deeply by hydraulic retention time, according to the different removal mechanism; chemical adsorption and ion exchange were the main reasons for the removal of $\text{NH}_3\text{-N}$ as well as nitrification by microbe, while denitrification was the main reason for the removal of $\text{NO}_3\text{-N}$. Nitrification intensity of bio-zeolite was affected by the concentration of dissolved oxygen in the solution, so the nitrification intensity of bio-zeolite on the surface of the zeolite bed was two times of that in the middle in vertical direction. Denitrification intensity changed with different values of C/N in the study, and it could reach the maximum while $\text{COD/TN} = 5$; as for denitrification velocity, it was largest in the first six hour.

Keywords: bio-zeolite; chemical adsorption; ion exchange; nitrification; denitrification

沸石是自然界天然存在的多孔性含水硅铝酸盐晶体的总称^[1], 具有良好的吸附及离子交换性能, 因其价格远远低于人工合成的离子交换树脂, 而且对氨氮具有选择性吸附能力, 因此利用沸石吸附技术去除城市废水中氨氮的研究在国内外已广泛开展^[2~4]. 然而依靠沸石的吸附作用脱氮毕竟不是最终途径, 因为沸石的作用只是将水相中氨氮吸附和交换下来, 保留在沸石固相中, 却不会将氨氮从根本上去除, 所以单纯的沸石只能起到浓缩的作用; 再者, 由于沸石去除氨氮是化学吸附和离子交换作用^[5], 所以其对亚硝氮、硝氮、有机氮等除氨氮以外的其它形态的氮没有去除作用, 从而限制了它在水处理领域的应用.

自然界中, 脱氮终究要靠微生物作用^[6~7]. 有机氮可通过氨化作用转化为氨氮, 氨氮通过硝化作用转化为亚硝氮, 进而转化为硝氮, 而亚硝氮和硝氮通过反硝化作用转化为氮气最终回到自然界, 在这一系列过程中, 微生物起到至关重要的作用. 据报道, 沸石的微孔结构适合微生物生长繁殖, 因而可成为一种优良的微生物载体, 如果将其应用到污水脱氮领域, 不仅可发挥其优良的吸附性能, 而且能利用微生物作用有效地去除各种形态的氮. 因此, 生物沸石具有广

基金项目: 科技部专项攻关课题(K99053502)

作者简介: 张曦(1975~), 男, 武汉人, 博士研究生, 从事水处理方向研究.

收稿日期: 2002-08-27; 修订日期: 2002-11-14

阔的应用前景.本实验在实验室研究的基础上,于滇池流域农业面源污染控制示范区现场研究了生物沸石床对模拟村镇生活污水中各形态氮污染物的去除效果及机理,旨在寻求生物沸石在污水处理方面的应用可能.

1 实验方法

1.1 实验地点

地点选在云南省昆明市呈贡县大渔乡大渔村口,海拔 1880 m.当地属亚热带湿润季风气候,多年平均气温为 14.7℃.受季风影响,干湿分明,年降雨量 800~2000 mm,雨季(5~9月)降水量占全年的 85%左右.

1.2 流程.材料及方法

实验工艺流程见图 1.

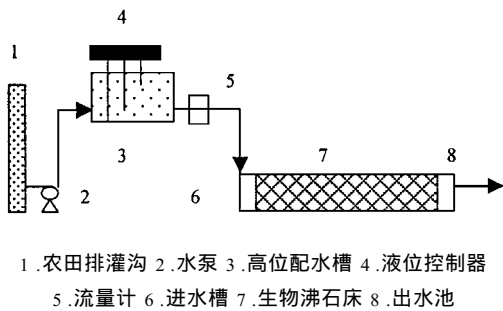


图 1 实验工艺流程

Fig.1 Process chart on the spot

(1) 材料 根据沸石静态吸附实验,选取对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 吸附容量较大的浙江缙云产斜发沸石 (Clinoptilolite, 典型晶胞组成: $\text{Na}_6[\text{(AlO}_2\text{)}_6(\text{SiO}_2\text{)}_{30}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 为实验材料,其主要物化性能如表 1 所示.

表 1 实验所选沸石的主要物化参数

Table 1 Characteristics of zeolite used in the study

Si/Al	粒径/cm	孔隙率/%	吸附容量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	外观
2.7~5.3	2~5	40~50	11.0~12.8	灰白,多孔

(2) 生物沸石床的构建 沸石床尺寸为: 6150 mm×670 mm×700 mm.床体为砖石结构,表面为水泥层,为防止短流,在床体四周及底部钉有木条.在沸石床内填充沸石,填充高度为 500 mm.抽取沟渠水到床体中,使液面与石面相平.

于昆明第二污水处理厂取回流底泥 100 L,活性污泥呈褐色絮状, pH 约为 6.5,加入 0.118 g ($\text{NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$, 0.0048 g KH_2PO_4 , 0.0064 g K_2HPO_4 , 曝气培养 48 h,然后均匀投加到沸石床中,泵循环 1 h,使活性污泥均匀分布于沸石表面.此后每天循环 1 h,并定期投加 N、P 营养物,使生物膜在沸石表面迅速生长.28 d 后,发现有大量褐色絮状物生长于沸石表面,表层部分沸石出现绿色藻类,水体中出现大量浮游动物.此时将沟渠水以 $0.65\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 流量流过沸石床,使之成一开放体系,预备污水脱氮实验.

(3) 生物沸石脱氮 实验中利用潜水泵抽取农田排灌水到高位配水槽(有效容积 4.2 m^3),投加一定量 NH_4NO_3 及葡萄糖以模拟村镇生活污水, pH 为 6.5~7.5,其他污水水质见表 2,搅拌均匀后,将水流以稳定流量连续不断地通过沸石床,根据流量计算水力停留时间,定时取样并测定进出水中各形态污染物($\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、TN、COD)浓度及水质指标(DO 及碱度).实验中改变进水流量,考察其对污染物去除效果的影响.

表 2 模拟村镇生活污水水质/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 2 Components of the mimic sewage / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

SS	$\text{NH}_3\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{NO}_2\text{-N}$	TN	COD
75~240	90~125	95~120	0.8~9	200~245	180~280

(4) 硝化速率及强度测定 生物沸石样品中加入含氮培养液,经短时间振荡防止厌氧环境的出现以抑制反硝化过程,氮氮被氧化为硝氮,测定溶液中硝氮产生量,用以表征生物沸石硝化作用的强度.培养液按 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 : $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ K_2HPO_4 : $0.050\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($\text{NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4=1:2.33:10$ 的比例配制,混匀并用 NaOH 稀溶液调节 pH 至 7.2.于沸石床表层和中部(离表层 25 cm)沿纵向分别取样,以新鲜沸石为对比,准确称取 100 g 沸石置于 250 mL 三角瓶中,加入 100 mL 培养液,用脱脂棉塞住瓶口,于 25℃ 恒温振荡 24 h,其间取样 4 次,样品过滤后测定硝氮浓度,每次取样后用同一培养液及时补足.硝化强度按下式计算:

$$\omega_1 = (c_2 - c_1) \times (V_1 + V_2) / (t \times m \times k) \tag{1}$$

式中： ω_1 为单位时间内单位重量的沸石所产生的硝氮量， $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ ； c_1 为初始溶液中硝氮浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； c_2 为 24h 后溶液中硝氮浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； t 为培养时间，h； V_1 为培养液体积，0.100L； V_2 为沸石样品中水分体积，L； m 为样品质量，g； k 为水分系数。

(5)反硝化速率及强度测定 为了反映沸石床反硝化能力,生物沸石样品中加入反硝化培养液,培养液配比如表 3 所示。

表 3 反硝化培养液组成

Table 3 Components of denitrification culture medium	
培养液种类	培养液组成
不加碳源	150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NO}_3^- - \text{N}$
3 倍碳源	150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NO}_3^- - \text{N}$ + 450 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖
5 倍碳源	150 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NO}_3^- - \text{N}$ + 750 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖

于沸石床中部(离表层 25cm)沿纵向取混合样,以新鲜沸石为对比,准确称取 100g 沸石置于 250 mL 有盖广口塑料瓶中,加入 100 mL 反硝化培养液,盖住瓶口,外套黑色塑料布,于 25℃恒温密封避光静置 24h,其间取样 4 次,测定硝氮浓度,每次取样小心轻放,然后按原样密封.反硝化强度按下式计算:

$$\omega_2 = (c_1 - c_2) \times (V_1 + V_2) / (t \times m \times k)$$

式中： ω_2 为单位时间内单位重量的沸石反硝化减少的硝氮量， $\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$ ，其它参数同式 (1)。

(6)主要测试方法 $\text{NH}_3 - \text{N}$:纳氏试剂分光光度法； $\text{NO}_2^- - \text{N}$:N(1-萘基)乙二胺显色法； $\text{NO}_3^- - \text{N}$:紫外分光光度法；TN:过硫酸钾氧化-紫外分光光度法；COD:重铬酸钾消解法；碱度：盐酸滴定法。

(7)主要仪器 国产 751- GW 可见-紫外分光光度计；美国 Hach 公司产水质分析仪。

2 结果与讨论

2.1 不同 HRT 时生物沸石床对各形态氮的去除

图 2 显示了沸石床水力停留时间为 24h 时

生物沸石对各形态氮的去除情况.图 2 中横坐标对入水而言是指取样时间,对出水而言是指入水经过沸石床停留后开始流出的取样时间.由图 2 可见,生物沸石对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 、TN、COD 均有不同程度的去除,而对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除作用尤为明显,10h 内去除率大于 96%,最大可达 98.2%;对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除率大于 60%,最大为 85.8%;由于模拟水样中的 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 占 TN 的 95% 以上,因此生物沸石对

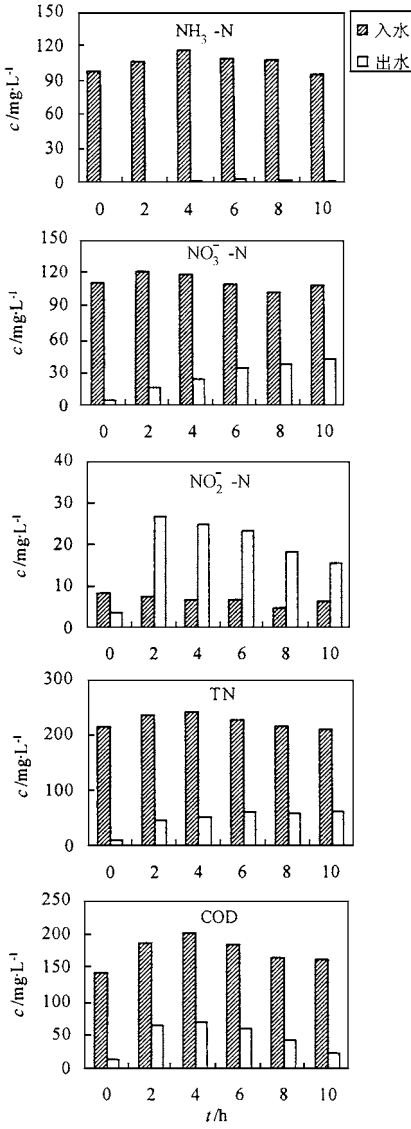


图 2 HRT=24h 时生物沸石床对各形态氮的去除
Fig.2 Removal effect of nitrogen in different form by biozeolite with HRT equal to 24h

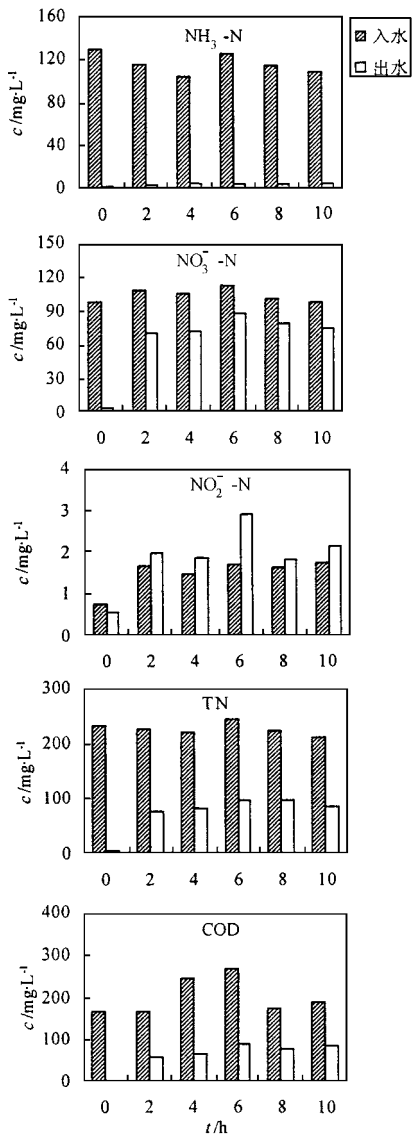


图 3 HRT=2.4h 时生物沸石床对各形态氮的去除
Fig. 3 Removal effect of nitrogen in different form
by biozeolite with HRT equal to 2.4h

TN 也能较好地去除,去除率大于 70 %,最大为 80.4 %;COD 的去除率也在 65 %以上.而只有 NO₂⁻-N 的出水浓度大于进水浓度,而且差别非常明显,其来源有二:首先是 NH₃⁻-N 的硝化作用,其次是 NO₂⁻-N 的反硝化作用.作为这 2 种作用的中间产物,NO₃⁻-N 的积累表明生物沸石床中活跃的微生物作用.

图 3 显示了沸石床水力停留时间为 2.4h

时生物沸石对各形态氮的去除情况.由图 3 可见,当水力停留时间减小 10 倍时,生物沸石对各形态氮的去除呈现出较水力停留时间长时不同的规律.其对 NH₃⁻-N 的去除作用仍然较为明显,10h 内去除率大于 95 %,最大可达 97.8 %,虽略有减小,但差别不大,表明在现场实验条件下,在选定的停留时间范围内,生物沸石对 NH₃⁻-N 的化学吸附和离子交换作用所受影响较小,同时也说明快速的吸附和交换是 NH₄⁺-N 去除的主要原因;然而,沸石对 NO₃⁻-N 的去除率锐减至 22.1 %~34.7 %,表明水流加快时生物沸石床对 NO₃⁻-N 的去除作用较低,这是因为水体中的 NO₃⁻-N 还来不及在沸石表面的生物膜上被反硝化就随水流冲走,反映了 NO₃⁻-N 的去除主要是依赖缓慢的微生物作用;与此同时,NO₂⁻-N 的出水浓度和进水浓度基本持平,表明此时生物沸石床中的微生物作用较弱.由于 NH₃⁻-N 能较好地去除,因此 TN 去除率并不很低,在 56 %以上,最大为 65.8 %;COD 的去除率也大于 55 %.由此可见,生物沸石床处理村镇生活污水具有一定的应用前景.

2.2 去除机理

沸石对 NH₃⁻-N 的去除可以从其结构上加以说明,由于沸石比表面积大,且其晶格中具有电场,表面静电力和色散力较强,同时沸石还具有大量的空腔和孔道,占沸石整体结构的 50 %以上,其大小均匀、固定,使得沸石具有选择吸附 NH₄⁺ 的功能;更重要的是,沸石晶格中部分 Si⁴⁺ 为 Al³⁺ 所取代,因而具有剩余负电荷,致使一价碱金属或二价碱土金属进入晶格内以平衡电荷,它们与沸石结构以不很牢固的静电力结合,所以很容易被 NH₄⁺ 以离子交换作用取代.因此,沸石对 NH₄⁺ 的去除主要是依靠化学吸附和离子交换作用.在生物沸石床中,由于沸石表面有生物膜存在,可能会阻碍化学吸附和离子交换作用的发生,但是考虑到生物膜的疏松孔径以及液相和沸石固相比较大的浓度差,NH₄⁺ 完全可以通过生物膜而到达沸石表面;同时在生物膜内由于硝化细菌的存在,有可能将由水体

进入膜相的 NH_4^+ 直接硝化.在这样 2 种作用的协同作用下,水中 NH_3 在沸石床内部得到较好的去除.从进出水溶解氧的变化(图 4)可见,在 2 种不同流量下,出水溶解氧均小于入水的溶解氧,造成氧气消耗的原因在于水中氨氮在微生物作用下经硝化过程而被氧化为硝氮.而从图 5 可知,在较小的流量下,出水碱度明显低于入水碱度,这是因为硝化作用消耗碱度的缘故.由于氨氮被氧化为硝氮,反应过程中产生了 H^+ ,并和水中碳酸盐、重碳酸盐以及 OH^- 等构成碱度的物质发生作用,从而消耗了部分碱度.而在较大流量下,水中硝化作用较弱,因此进出水碱度相差不大,但仍然表现为入水碱度大于出水碱度.值得注意的是,反硝化作用会补偿一部分碱度,但和硝化作用的消耗量相比,反硝化产生的碱度量较小.

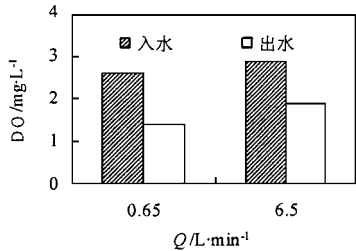


图 4 沸石床进出水溶解氧变化

Fig. 4 DO changing in influent and effluent

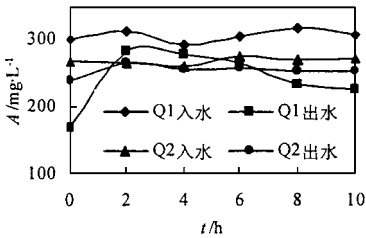


图 5 沸石床进出水碱度变化

Fig. 5 Alkalinity changing in influent and effluent

生物沸石床对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除只能依赖异养厌氧菌的反硝化作用,水体 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在浓度差推动下进入沸石表面的生物膜,反硝化细菌在生物膜内局部厌氧环境下,以 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 为电子受体,将 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 经由一系列过程还原为氮气,并利用反硝化过程产生的能量和水中碳源

合成细胞,从而不断生长.在反硝化过程中,除了 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的还原,还必须消耗碳源.由图 2 和图 3 可见,出水 COD 明显低于入水 COD,表明 COD 的去除有一部分源于反硝化作用.

2.3 生物沸石硝化速率及强度

为了测试沸石床中生物沸石的硝化能力,进行了硝化速率及强度测定,结果如图 6 所示.由图 6 可见,作为对比的新鲜沸石基本上没有硝化能力,这是因为其缺乏微生物生长的条件.而取自沸石床的生物沸石由于投加了活性污泥及营养物并经过培养,表面生长有大量细菌,硝化作用明显,溶液中硝氮浓度随时间近乎直线式上升;而且呈现出沸石床表层沸石硝化强度大于沸石床中部沸石的规律(见表 4).其原因在于硝化过程是多种好氧及兼性硝化细菌完成的,氧气充裕的条件下硝化作用自然较强.沸石床中部由于溶解氧较低,所以硝化作用较弱,硝化强度只有表层沸石的约 1/2.

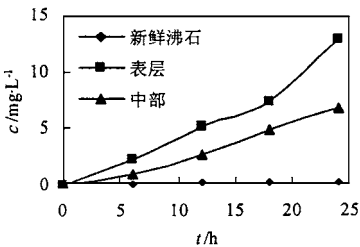


图 6 生物沸石硝化速率曲线

Fig. 6 Nitrification velocity curve of different bio-zeolite

表 4 生物沸石的硝化强度 (ω_1) $\times 10^{-4} / \text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$

Table 4 Nitrification intensity of bio-zeolite			
沸石类别	新鲜沸石	沸石床中部沸石	沸石床表层沸石
ω_1	0.0875	3.42	6.53

2.4 生物沸石反硝化速率

同样地,为了测试沸石床中生物沸石的反硝化能力,进行了反硝化速率及强度的测定,结果见图 7 和表 5.图 7 曲线表明,新鲜沸石同样没有反硝化能力;而生物沸石在不同培养液中都有一定的反硝化能力,溶液中硝氮浓度明显降低,但是反硝化作用随 C/N 的不同而变化明显,当 $\text{COD} / \text{TN} = 5$ 时,反硝化作用最强,而不

加碳源的生物沸石反硝化作用最弱,这是因为反硝化细菌需要碳源来合成其细胞,碳源充足时,细菌繁殖快,反硝化作用强.而在时间变化规律上,都是前 6h 反硝化速率最大,此后反硝化作用减弱,不加碳源的生物沸石反硝化速率曲线更是逐渐趋于平缓.

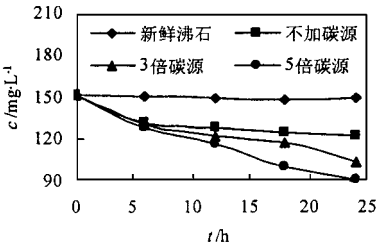


图 7 生物沸石反硝化速率曲线

Fig.7 Denitrification velocity curve of biozeolite in different media

生物沸石硝化和反硝化速率及强度的测定结果表明了其表面生物膜中微生物的存在,这正是各形态氮转化以及模拟污水脱氮的原因所在.有关微生物种类及生理生化特性尚待进一步研究.

表 5 生物沸石的反硝化强度(ω_2) $\times 10^{-3} / \text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$

Table 5 Denitrification intensity of biozeolite in different media $\times 10^{-3} / \text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$

培养液种类	新鲜沸石	不加碳源	3 倍碳源	5 倍碳源
ω_2	0.072	1.47	2.42	3.05

3 结论

(1)沸石床水力停留时间为 24h 时,10h 内生物沸石对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率大于 96 %;对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的去除率大于 60 %;对 TN 去除率大于 70 %;COD 的去除率也在 65 % 以上.而水力停留时间为 2.4h 时,其 10h 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率仍大于95 %;对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的去除率则减至22.1 %

~ 34.7 %;TN 去除率减至 56 %;COD 的去除率亦减至 55 %.

(2)生物沸石对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的去除机理不同,对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除主要依靠快速的化学吸附和离子交换作用,同时还有微生物对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的硝化作用;而对 $\text{NO}_3\text{-N}$ 的去除主要依赖微生物的反硝化作用.

(3)生物沸石硝化速率及强度测定结果表明,溶液中硝氮浓度随时间近乎直线式上升,硝化作用明显;而且沸石床表层沸石的硝化强度大于中部沸石,这是因为沸石床中部溶解氧较低的缘故,其硝化强度只有表层沸石的约 1/2.

(4)生物沸石反硝化速率及强度的测定结果表明,反硝化能力随 C/ N 的不同而变化明显,当 $\text{COD/ TN} = 5$ 时,反硝化作用最强,这是因为反硝化细菌需要碳源来合成其细胞.在时间变化规律上,前 6h 反硝化速率最大.

参考文献:

1 张铨昌,杨华蕊,韩成.天然沸石离子交换性能及其应用 [M].北京:科学出版社,1986.1 ~ 78 .

2 Piirtola L, Hultman B, Lowen M. Effects of detergent zeolite in a nitrogen removal activated sludge process [J]. Water Science and Technology , 1998 ,38(2) : 41 ~ 48 .

3 Lahav O, Green M. Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration [J]. Water Research , 1998 , 32 (7) :2019 ~ 2028 .

4 Zorpas A, Constantinides T, Vlyssides A G et al. Heavy Metal Uptake by Natural Zeolite and Metals Partitioning in Sewage Sludge Compost [J]. Bioresource Technology , 2000 ,72 :113 ~ 119 .

5 徐亚同.废水中氮磷的处理[M].上海:华东师范大学出版社,1996.1 ~ 258 .

6 许保玖,龙腾锐.当代给水与废水处理原理[M].第二版.北京:高等教育出版社,2000.530 ~ 546 .

7 沈耀良,黄勇,赵丹等.固定化微生物污水处理技术[M].北京:化学工业出版社,2002.266 ~ 268 .