

沸石强化生化装置脱氮功能的效果及机理初探

戴兴春, 黄民生*, 徐亚同, 谢冰

(华东师范大学环境科学系, 上海 200062)

摘要: 针对石化工业废水开展沸石强化脱氮处理试验研究, 通过比较沸石浓度 25 mg/L 与空白, 以及沸石浓度 25 mg/L 与 50 mg/L 2 阶段脱氮效果, 探讨了沸石促进脱氮功能的机理。结果表明, 曝气池中投加沸石可明显提高氨氮和总氮的去除率, 硝化细菌总数和硝化功能也得到增强。与空白对照组相比, 沸石浓度 25 mg/L 的试验组稳定运行后, 氨氮去除率提高约 10% ~ 13%, 总氮去除率约提高 13%, 出水中 NO_3^- -N 含量约提高 100%, 氨氮与总氮之比下降 6%, 内源硝化耗氧呼吸速率可提高 138%, 硝化细菌总数是空白对照组 2.2 倍。沸石浓度提高到 50 mg/L 后, 试验组的脱氮效果略有增加, 但效果不明显。通过对试验结果的关联分析, 认为沸石提高系统脱氮能力的原因一方面是因为沸石对 NH_4^+ 及硝态氮的交换吸附, 另一方面 NH_4^+ 离子富集于沸石表面及内部、沸石颗粒独特的好氧-缺氧微环境, 以及沸石溶解出 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 增加碱度等条件, 促进了硝化细菌和反硝化细菌的生长, 从而提高了系统脱氮能力。

关键词: 沸石; 离子交换; 硝化与反硝化; 硝化内源呼吸率

中图分类号: X172; X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)08-1882-07

Experimental Study on the Processes and Mechanism of Enhanced Denitrification by Addition Zeolite in Wastewater Treatment

DAI Xing-chun, HUANG Min-sheng, XU Ya-tong, XIE Bing

(Department of Environmental science, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Aim to enhance nitrogen removal from wastewater, addition zeolite to aeration tank was preformed. The result showed that addition of zeolite could improve the nitrification/denitrification efficiencies by comparing two phase experiment of 25 mg/L with blank and 25 mg/L with 50 mg/L, and the population of nitrifying bacteria in activated sludge increased obviously. When 25 mg/L zeolite was added into aeration tank, NH_4^+ -N and TN removal increased 10% ~ 13% and 13% respectively, endogenous respiration rate of nitrification increased about 138%, and the population of nitrification bacteria increased about 2.2 folds. But the nitrogen removal and endogenous respiration rate of 50 mg/L enhanced indistinct comparing with 25 mg/L. These results indicated that NH_4^+ ion-exchange and accumulation to the interior/outer surfaces of zeolite, co-existence of aerobic and anoxic micro-environments were responsible for the enhanced denitrifying function.

Key words: zeolite; ion exchange; nitrification and denitrification; endogenous respiration of nitrification

天然沸石具有蜂窝状结构, 比表面积大, 孔径均匀, 其分子是以 Al 和 Si 为堆积核心的四面体, 对称分布, 带负电荷, 对水中阳离子污染物(如 NH_4^+ -N)有强烈的离子交换作用^[1~3]。

麦穗海等^[4]研究表明, 沸石可强化污水处理系统脱氮功能, 能有效解决 A^2/O 工艺冬季出水中氨氮含量不达标的问题; 李德生等^[5]利用沸石处理微污染源, 氨氮的去除率达 95%, 出水中氨氮含量低于 0.2 mg/L; 田文华等^[6]采用沸石作为滤料的曝气生物滤池处理低浓度生活污水, 出水可达到生活杂用水标准和冷却回用水标准要求。国外学者将各种类型的沸石用于多种污染水质的处理实验研究及工程实践应用^[7~10], 结果表明, 沸石对水中 NH_4^+ 的选择吸附性能强于阳离子交换树脂, 处理污水厂尾水的沸石生物流化床脱氮能力可达到 37 mg/g。

虽然国内外利用沸石去除污水中氨氮的研究较

多, 但大多侧重于研究沸石的物理吸附功能和离子交换性能。对一定数量的沸石在超出其吸附容量的状态下, 仍可维持污水系统较高脱氮能力尚无可信解释。本试验以沸石强化工业废水脱氮功能为研究目标, 通过比较沸石与空白装置的氨氮去除、出水中硝态氮含量和氨氮与总氮比率、内源硝化耗氧呼吸率、硝化细菌数量等指标的变化, 考察了沸石促进工业废水处理系统脱氮效果, 并分析了作用机理。

1 材料与方法

1.1 装置、材料及运行参数

模拟某石油化工企业污水厂实际污水处理系

收稿日期: 2006-10-24; 修订日期: 2006-12-13

基金项目: 上海市环境保护局项目(02JG05030)

作者简介: 戴兴春(1972~), 男, 博士, 主要研究方向为水污染控制,

E-mail: 52050802003@student.ecnu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: mshuang@des.ecnu.edu.cn

统,构建 2 套试验装置,均采用推流式(图 1)平行运行.曝气池尺寸为长×宽×高=100 cm×20 cm×14 cm.每套装置的进水流量为 4.5 L/h,曝气池水力停留时间 5.5 h,污泥浓度为3 000 mg/L,二沉淀池停留时间 2.5 h,污泥回流比为1/2,污泥龄为 15 d.装置在室内进行,室内温度介于 23~29℃之间.

试验采用浙江缙云高硅斜发沸石,该种沸石对 Cs⁺、NH₄⁺ 和 K⁺ 等阳离子具有较高选择交换性,平均粒径 38.7 μm,密度 2.16 g/cm³,比表面积 200 m²/g.

1.2 进水水质

表 1 试验进水水质/mg·L⁻¹
Table 1 Influent characteristics/mg·L⁻¹

指标	pH	COD	BOD ₅	NH ₄ ⁺ -N	TN	NO ₃ ⁻ -N	碱度
范围	6.2~8.4	436~826	220~320	18~52	40~71	0.2~0.6	130~170
平均	7.4	630	270	35	56	0.4	150

1.3 试验方法

(1) 沸石吸附去除氨氮的研究 2 套小试装置不投加活性污泥,考察无微生物作用条件下,浓度为 25 mg/L和 50 mg/L的沸石吸附去除氨氮的能力.

(2) 沸石强化脱氮机理研究及投加量优化 2 套小试装置平行运行,运行稳定后,第 1 阶段沸石浓度 25 mg/L与空白对照,第 2 阶段沸石浓度 25 mg/L与 50 mg/L作对比.通过 2 阶段氨氮去除、硝酸盐氮含量、内源硝化耗氧速率及硝化细菌总数等指标的测定,分析了沸石强化脱氮功能的机理,并比较沸石不同浓度下系统脱氮功能的优劣.

(3) 沸石投加方式 第 1 次投加时将投加总量分成 8 等份,每 h 投加 1 份,8 h投加完毕,充分混合.之后根据装置排泥量计算沸石排出量,每天补充投加沸石,上下午各 2 次.

1.4 分析方法与仪器

COD: 重铬酸钾法; NH₄⁺-N: 钠氏试剂法; NO₃⁻-N: 酚二磺酸紫外分光光度法; TN: 过硫酸钾紫外分光光度法; 碱度: 酸碱滴定法,酚酞作指示剂^[11]; pH 值: pH 测定仪.

硝化细菌内源耗氧呼吸速率:取定量污泥混合液,离心后弃上清 2 次,蒸馏水补足容积,曝气至溶氧饱和,20℃水浴.封闭条件下测定耗氧量至 DO 为 1 mg/L时止,根据 MLSS 及测定时间,计算内源耗氧呼吸速率^[12,13];再测定抑制硝化耗氧后内源耗氧呼吸速率,重复上述操作,离心后蒸馏水补容积时,加入 0.5 mg/L丙烯基硫脲(ATU),抑制硝化作用^[14~16],

试验进水水质如表 1 所示.

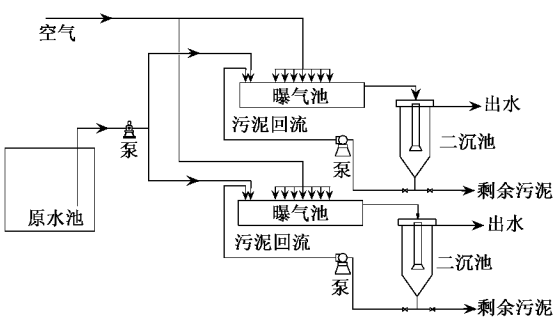


图 1 试验装置模型
Fig.1 Schematic diagram of pilot plant

测定该条件下的内源耗氧呼吸速率;两者之差为内源硝化耗氧呼吸速率.

PCR 扩增:十六烷基三甲基溴化铵-NaCl 破壁+蛋白酶 K 裂解,加酚/氯仿/异戊醇提取 DNA^[17],将 DNA 溶于 100 μL 的 TE 溶液中,配制成 10⁻¹、10⁻²和 10⁻³浓度各 3 组,取 3 μL 上述配制溶液,各加入 0.5 μmol/L(终浓度)引物;5 单位 Taq 酶;200 μmol/L 的 4 × dNTPs;10 × PCR 缓冲液;5~2.0mmol/L MgCl₂,以去离子水补足总体积 50 μL,先 95℃预变性 10 min,再 35 次循环(94℃变性 30 s,60.1℃退火 30 s,72℃延伸 30 s),最后 72℃延伸 5 min^[18].

分析仪器:溶解氧测定仪(YSI5100 型,美国金泉 YSI 公司);HACH 消解器(DRB200 型号,美国 HACH 公司);分光光度计(DR/2010 型,美国 HACH 公司);PCR 扩增仪(PTC-220 型,美国 M. J 公司);电泳仪(WD-2101 型,北京六一仪器公司)及荧光显微镜(DM LB 型,德国 Leica 公司).

2 结果与分析

2.1 沸石吸附去除氨氮的效果

无活性污泥条件下,2 套装置完成进水,测定进水中氨氮浓度为 32.5 mg/L,之后分别投加 25 mg/L 和 50 mg/L浓度沸石,并停止进水,持续曝气混合,每隔4 h取样测定废水中氨氮指标,氨氮去除效果见图 2.

由图 2 可见,沸石吸附去除氨氮能力较强,沸石浓度为 25 mg/L和 50 mg/L的氨氮最终去除率可分别

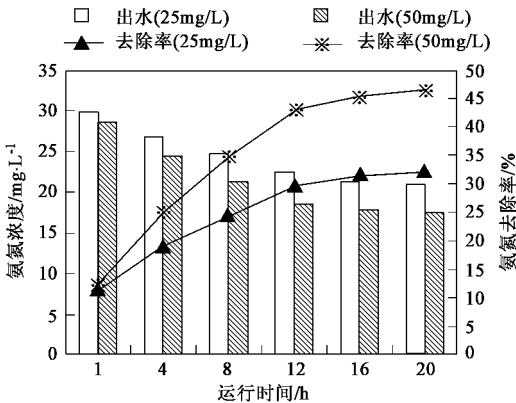


图 2 沸石吸附去除氨氮效果

Fig.2 Result of zeolite on $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal

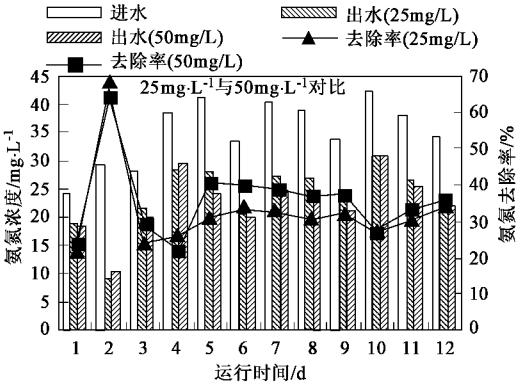
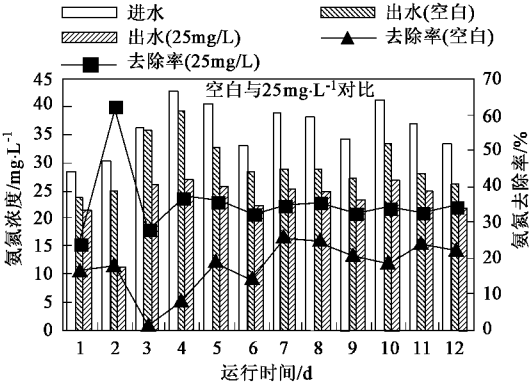


图 3 氨氮去除效果

Fig.3 Removal effect of $\text{NH}_4^+\text{-N}$

率;而浓度 50 mg/L比 25 mg/L去除率平均提高约 3%,显示沸石浓度和氨氮去除率有一定关联.

2.3 出水中硝态氮含量

由图 4 可见,空白装置出水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量基本稳定在 1.4 ~ 1.6 mg/L 的范围内,投加 25 mg/L沸石后,出水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量随运行时间的延长呈逐步增加趋势,最终可达到 2.6 ~ 3.2 mg/L,增长率约

100%;沸石浓度 25 mg/L与 50 mg/L对比中,50 mg/L装置出水中硝酸盐氮含量比 25 mg/L的平均高出约 5%,说明沸石含量与装置的硝化能力成正相关.硝态氮的积累说明投加沸石后,系统硝化功能得到增强,装置中硝化细菌活跃,并优先于反硝化细菌快速增长,系统的硝化能力短期内强于反硝化,导致硝态氮积累;但硝态氮浓度增加后也促进反硝化细菌的

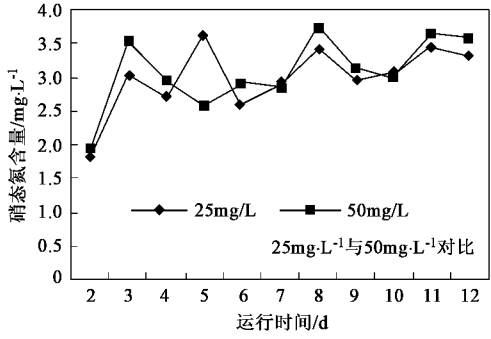
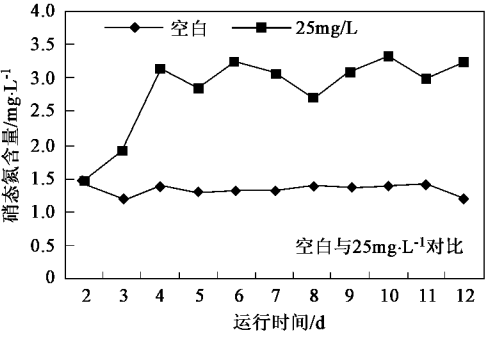


图 4 出水中硝态氮含量

Fig.4 Concentration of $\text{NO}_3^-\text{-N}$ in effluence

增殖,加快了系统反硝化反应速度,因此硝态氮未能过量积累.

2.4 总氮去除效果

在投加沸石的初始阶段,总氮去除率有一峰值,与图 3 中氨氮去除率变化趋势相类似,主要原因是受到氨氮浓度变化影响.沸石吸附饱和后,总氮去除主要依靠微生物硝化反硝化及同化作用,因此各装

置总氮变化趋势一致,但是投加沸石对总氮去除有较明显促进作用.由图 5 可见,沸石浓度 25 mg/L比空白对照总氮去除率平均提高约 13%;沸石浓度 50 mg/L比 25 mg/L总氮去除率平均约提高 5%.根据张曦等^[19]研究结果,沸石中空结构及附着的生物膜容易形成局部的缺氧环境,有助于反硝化反应的进行,从而提高了总氮去除率.

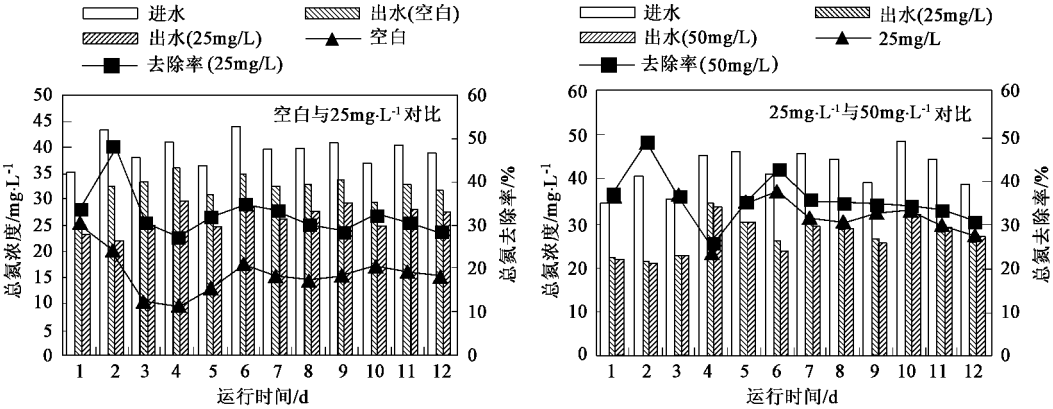


图 5 总氮去除效果
Fig.5 Removal effect of TN

2.5 出水中氨氮与总氮比例

由图 6 可见,稳定运行后,沸石浓度 25 mg/L的装置出水中,氨氮与总氮比例比空白对照平均下降约 6%左右,说明沸石强化了装置硝化功能,促使废

水中更多的氨氮转化为硝态氮,这一结论与图 4 结果有良好的对应关系;沸石浓度对出水中氨氮与总氮比例的影响较小,50 mg/L仅比 25 mg/L平均下降约 1%.

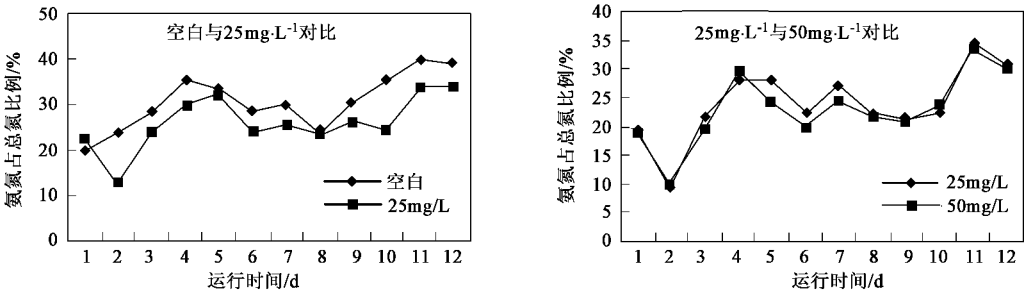


图 6 出水中氨氮占总氮比例
Fig.6 Proportion of NH₄⁺-N to TN in effluence

2.6 活性污泥内源硝化耗氧速率

由图 7 可见,沸石浓度 25 mg/L与空白对比时,空白内源硝化耗氧速率基本恒定于 0.44 mg/(g·h),而浓度为 25 mg/L的装置内源硝化耗氧速率随运行时间延长而逐渐增大(与图 4 变化趋势相同),运行 4 d后的内源硝化耗氧速率平均值达到约 1.05 mg/(g·h),增长率为 138%;沸石浓度 50 mg/L与 25 mg/L对比试验中,内源硝化耗氧呼吸速率同样逐步

上升,运行 4 d后,内源硝化耗氧速率平均值分别为 1.15 mg/(g·h)和 1.09 mg/(g·h),提高约 15%.说明沸石促进了系统中硝化细菌增殖,使硝化功能增强,并且沸石浓度对提高系统硝化功能有一定的帮助.

2.7 活性污泥中硝化细菌组成及数量

分别取第 1 阶段空白、第 2 阶段沸石(25 mg/L)、沸石(50 mg/L)污泥样 1 mL,提取 DNA 并扩增,引物及对应硝化细菌属见表 2.

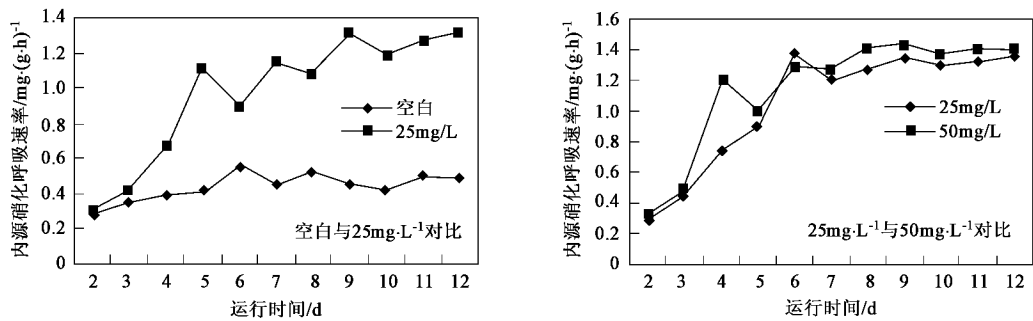


图 7 活性污泥内源硝化耗氧速率

Fig.7 Endogenous respiration rate of nitrification in active sludge

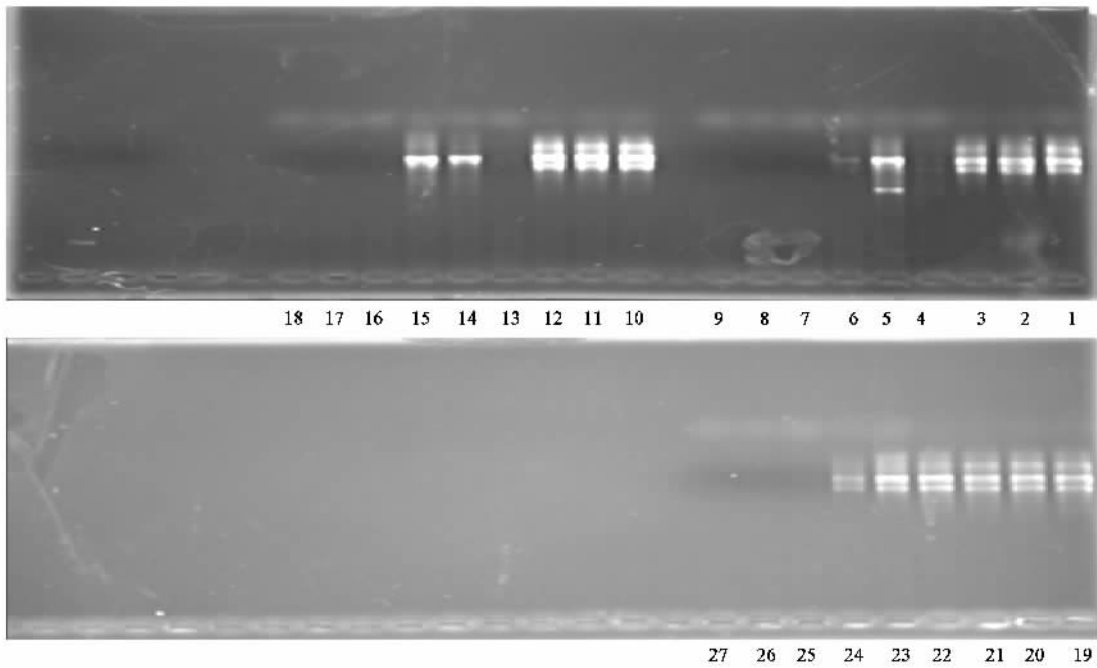
表 2 硝化细菌 DNA 扩增引物设计及产物分析

Table 2 DNA amplification production and primers of nitrifying bacteria

引物	序列(5'-3')	目标位置	种、属
AF363288-1	AAACACGCCCAAATCCTAC	267 ~ 287	维氏硝化杆菌属
AF363288-2	CACTAACGGCTGGCATTATC	753 ~ 733	
X82559-1	AACGGGGAGGAAGGTGGGGATGAC	1 158 ~ 1 181	硝化刺菌属专性嗜盐菌
X82559-2	GTGCTGTGACGGGCGGTGTG	1 404 ~ 1 385	
X90820-1	CACGCCCCAGACTCCTACG	314 ~ 332	亚硝化螺菌属
X90820-2	TTCGCCATCGGTGTTCTCTC	715 ~ 697	

把提取的 DNA 溶于 100 μL TE 溶液中,分别稀
释成 10^{-1} 、 10^{-2} 和 10^{-3} 浓度各 3 组,取 3 μL 上述溶
液,各加入 0.5 $\mu\text{mol/L}$ (终浓度)引物;5 单位 *Taq* 酶;

200 $\mu\text{mol/L}$ 的 4 $\times$ dNTPs; 10 $\times$ PCR 缓冲液; 5 ~ 2.0
mmol/L MgCl_2 ,以去离子水补足总体积 50 μL 后,对
其进行 PCR 扩增,所得结果如图 8.



1 ~ 27 号泳道为 3 种样品扩增结果,其中 1 ~ 3 号为空白样品 10^{-1} ; 4 ~ 6 为空白样品 10^{-2} ; 7 ~ 9 为空白样品 10^{-3} ; 10 ~ 12 为 25 mg/L 样品 10^{-1} ; 13 ~ 15 为 25 mg/L 样品 10^{-2} ; 16 ~ 18 为 25 mg/L 样品 10^{-3} ; 19 ~ 21 为 50 mg/L 样品 10^{-1} ; 22 ~ 24 为 50 mg/L 样品 10^{-2} ; 25 ~ 27 为 50 mg/L 样品 10^{-3}

图 8 硝化细菌特异性引物 PCR 扩增荧光照片

Fig.8 Fluorescence photo by specific amplification of nitrifying bacteria

通过观察到的扩增条带数,对照最近似数(MPN)指数和 95% 置信度检索表^[20] 计算硝化细菌数量,所得结果见表 3. 根据表 3 硝化细菌总数的计算结果,沸石浓度为 25 mg/L 试验装置活性污泥中维

氏硝化杆菌、硝化刺菌和亚硝化螺菌总数是空白对照组 2.2 倍,沸石浓度为 50 mg/L 的试验装置其活性污泥中上述硝化细菌总数是空白对照组 5.5 倍,表明沸石的投加促进了活性污泥中硝化细菌的增殖,

表 3 硝化细菌总数计算结果

Table 3 Calculation result about the population of nitrification bacteria

处理	PCR 扩增每组出现的条带数			每 100 mL 中 MPN 指数	样品稀释 最小倍数	每 mL 样品中 硝化细菌总数 ¹⁾
	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³			
空白	3	1	0	43	10	1.4 × 10 ⁴
25 mg/L	3	2	0	93	10	3.1 × 10 ⁴
50 mg/L	3	3	0	240	10	8.0 × 10 ⁴

1)硝化细菌总数 = A × 最小稀释倍数 × 100/3, 式中 A 为 MPN 指数, 100 为提取 DNA 后溶于溶剂 TE 的体积, 3 为所取样品的量

是系统硝化功能提高的内在机制.

3 讨论

本研究结果表明,在曝气池中投加沸石不但可提高氨氮的去除率,同时还能促进硝化和反硝化,原因分析如下:

(1)由于沸石对 NH₄⁺ 具有较强的交换吸附作用,导致沸石表面产生 NH₄⁺-N 相对高的浓度, NH₄⁺-N 进一步通过液-固相浓度差扩散并附着在沸石颗粒表面生物膜(好氧环境),进而扩散至生物膜和颗粒内部(缺氧环境),因此沸石颗粒独特的内外微环境条件促进了硝化细菌和反硝化细菌的增殖,强化了处理系统的脱氮功能^[21~23].

(2)每硝化 1 g NH₄⁺-N 约消耗 7.14 g 碱度(以 CaCO₃ 计)^[24,25], 本试验所用污水中碱度平均约 150 mg/L, NH₄⁺-N 平均浓度 35 mg/L, 因此碱度不足必然制约硝化和亚硝化作用. 沸石粉末溶于水后,其中的碳酸盐类物质将离解出大量 CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻, 使污水中碱度得以增加,为硝化细菌增殖提供了充足碱度,促进了系统硝化功能.

(3)DNA 扩增计数结果表明,沸石浓度 50 mg/L 系统中硝化细菌数量远大于 25 mg/L 系统,但系统脱氮能力未有大的增强,说明硝化细菌数量并非唯一影响系统脱氮功能的因素,其中原因有待进一步探索.

4 结论

(1)沸石可明显提高石化废水处理系统脱氮功能,主要原因是因为沸石促进了硝化细菌增殖,提高废水处理系统硝化与反硝化作用,从而提高系统生物脱氮能力.

(2)与空白对照组相比,沸石浓度 25 mg/L 的装

置运行稳定后,出水中氨氮去除率提高约 10% ~ 13%, NO₃⁻-N 硝态氮含量约增加 100%, 总氮去除率约提高 13%, 氨氮与总氮比例下降 6%; 系统活性污泥内源硝化耗氧速率增加 138%, 硝化细菌总数是空白对照组 2.2 倍.

(3)沸石浓度 50 mg/L 系统比 25 mg/L 的脱氮效果增加有限,出水中氨氮去除率提高约 3%, NO₃⁻-N 硝态氮含量约增加 5%; 总氮去除率提高约 5%; 氨氮与总氮比例下降 1%; 活性污泥内源硝化耗氧速率提高约 15%. 表明沸石的投加量与系统脱氮能力有正相关对应关系,但并不成正比,说明系统有其他多种因素影响或限制脱氮功能.

参考文献:

[1] Rozi M, Cerjan-Stefanovic S, Kurajica S, *et al.* Ammonia nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites [J]. *Water Research*, 2000, **34**(14):3675 ~ 3681.

[2] 柳萍,王建龙.天然沸石在水污染控制中的应用[J]. *离子交换与吸附*, 1996, **12**(4): 378 ~ 382.

[3] 薛玉,李广贺.沸石结构对氨氮吸附性能的影响[J]. *环境污染与防治*, 2001, **25**(4): 209 ~ 210.

[4] 麦穗海,吴志超,陈绍伟.沸石强化生物脱氮工艺研究[J]. *上海环境科学*, 2002, **21**(10): 641 ~ 646.

[5] 李德生,黄晓东,王占生.生物沸石反应器在微污染水源水处理中的应用[J]. *环境科学*, 2000, **21**(5): 71 ~ 73.

[6] 田文华,文湘华,杨爱华,等.沸石生物滤池处理低浓度生活污水的工艺性能及影响因素[J]. *环境科学*, 2003, **24**(5): 97 ~ 101.

[7] Bookey N A, Cooney E L, Priestley A J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **34**(9): 17 ~ 24.

[8] Jorgensen T C, Weatherley L R. Ammonia removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants [J]. *Water Research*, 2003, **37**: 1723 ~ 1728.

[9] Chung Y C, Son D H. Nitrogen and organics removal from industrial wastewater using natural zeolite media [J]. *Water Science and Technology*, 2000, **42**(5): 5 ~ 6.

[10] Green M, Mels A, Lahav O, *et al.* Biological-ion exchange process for ammonium removal from secondary effluent [J]. *Water Science and Technology*, 1996, **34**(1-2):449 ~ 458.

[11] 国家环境保护总局水和废水监测和分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.

[12] EPA-821-R-01-014, Specific oxygen uptake rate in biosolids. Method 1683[S].

[13] 刘红, 闫怡新, 王文燕, 等. 低强度超声波改善污泥活性[J]. *环境科学*, 2005, **26**(4): 124 ~ 128.

[14] 王建龙, 吴立波, 齐星, 等. 用氧吸收速率(OUR)表征活性污泥硝化活性的研究[J]. *环境科学学报*, 1999, **19**(3): 225 ~ 229.

[15] Nowak O, Svoldal K. Observations on the kinetics of nitrification under inhibiting conditions caused by industrial waste water compounds [J]. *Water Science and Technology*, 1993, **28**(2): 115 ~ 123.

[16] 董春宏, 胡洪营, 魏东斌, 等. 苯取代化合物对底泥氨氧化活性的抑制作用研究[J]. *环境科学*, 2004, **25**(2): 94 ~ 97.

[17] Yan H J, Sil D, Nai H W. RAPD analysis of natural population of *Acanthopanax brachypus* [J]. *Cell Research*, 1997, **7**: 99 ~ 106.

[18] Zhou J, Bruns M A, Tiedje J M. DNA recovery from Soil of diverse composition [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1996, **62**: 316 ~ 322.

[19] 张曦, 吴为中, 温东辉, 等. 生物沸石床污水脱氮效果及机理[J]. *环境科学*, 2003, **24**(5): 75 ~ 80.

[20] 史家梁, 徐亚同, 张圣章. 环境微生物学[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1993. 372 ~ 378.

[21] Yang L. Investigation of nitrification by co-immobilized nitrifying bacteria and zeolite in a batchwise fluidized bed [J]. *Water Science and Technology*, 1997, **35**(8): 169 ~ 175.

[22] Park S J, Lee H S, Yoon T I. The evaluation of enhanced nitrification by immobilized biofilm on a clinoptilolite carrier [J]. *Bioresource Technology*, 2002, **82**: 183 ~ 189.

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

[24] 徐亚同, 黄民生. 废水生物处理的运行管理与异常对策[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 244 ~ 245.

[25] 屈计宁. 上海石化废水生物硝化可行性研究[D]. 上海: 同济大学, 1998. 23 ~ 25.