

【综合评述】

生物沸石脱氨氮技术研究展望*

丁绍兰, 雷小利, 李玲

(陕西科技大学资源与环境学院, 西安, 710021)

摘要:沸石既是氨氮的吸附剂也是硝化细菌的生长介质。介绍了生物沸石脱氨氮技术的国内外研究进展, 分析了生物沸石脱氨氮新技术的原理并对其在制革废水脱氨氮中的应用进行了展望。

关键词:生物沸石; 制革废水; 脱氨氮; 吸附剂; 硝化细菌; 进展

中图分类号: TU991.26*8; TQ424.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2009)02-0046-04

Research Prospects for Removal of Ammonia-nitrogen by Biological Zeolite

DING Shao-lan, LEI Xiao-li, LI Ling

(College of Resource & Environment, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Zeolite is an adsorbent for ammonia-nitrogen, also a growing media for nitrobacteria. The research advances on removal of ammonia-nitrogen by biological zeolite at home and abroad were introduced, and principles of the new technique were analyzed and its application was prospected.

Key words: bio-zeolite; leather making wastewater; removal of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$; adsorbent; nitrobacteria; prospects

氨氮是水体主要污染物之一。当氨氮浓度超过 50 mg/L 时, 会抑制自然硝化, 引起水体缺氧, 降低水体自净能力。目前, 工业废水较实用的脱氮工艺^[1,2]主要有化学沉淀法、氨吹脱-气提法、折点加氯法、选择性离子交换法等物化及生物法。单纯的物化方法能耗药耗较高, 处理效果不佳, 而生物法处理氨氮能力有限, 因此, 有必要开发一种新型生物脱氨氮技术。

1994 年 Tsuno Hiroshi 等^[3]首次提出了“生物沸石”的概念, 并发展了生物沸石反应器。在污(废)水生物处理系统中, 沸石既是氨氮的吸附剂也是硝化细菌的生长介质, 此后, 生物沸石脱氨氮技术逐渐引起人们的重视, 这种生物物化相结合实现废水脱

氨氮的新技术, 将沸石对铵根离子的选择性吸附能力和生物硝化反硝化结合起来, 提高了生物脱氨氮系统的性能和效率^[4]。

1 生物沸石脱氨氮的原理

沸石是具有四面体骨架结构的多孔性含水硅铝酸盐晶体, 有良好的吸附及离子交换性能, 在沸石与溶液的体系中^[5], 固液两相界面是各种过程最为活跃的場所, 这些过程主要包括沸石对 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的交换吸附、微生物趋附于沸石表面生长、生物硝化与反硝化反应。

生物沸石脱氨氮工艺中, 沸石不仅为生物硝化作用提供了营养源, 同时还为微生物的生长提供了

* 收稿日期: 2008--; 修回日期:

基金项目: 陕西科技大学科研启动基金项目 (BJ08-06)

作者简介: 丁绍兰 (1963-), 女, 山西省襄汾县人, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事皮革污染防治、清洁生产、分析检测技术研究, dingsl@sust.edu.cn。通讯作者: 雷小利, 硕士研究生, xiuxingzhong@yahoo.com.cn。

附着表面,经过一定时间后,沸石表面会形成生物膜,在生物膜中^[5],沸石吸附的 NH_4^+ 、微生物、由液相扩散进入的物质以及微生物代谢产物等进行着复杂的反应和传递,其中,硝化菌将吸附在沸石上的氨氮转化为硝酸盐,形成一个自我吸收、自我硝化的循环过程,此时,沸石得以全部或部分自我再生,可以继续循环使用。生物沸石脱氮过程实质是沸石离子交换、化学吸附和生物硝化三个过程。

2 国内外生物沸石脱氮研究进展

2.1 国外研究进展

Tsuno Hiroshi 等^[3]发展的生物沸石反应器是一个物理和生物联合反应器,试验表明,离子交换和生物硝化是两个同时进行的过程,当氨氮负荷大于硝化能力时,氨氮的吸附占优势,但当沸石上吸附的硝化细菌的生长足够时,吸附的氨氮被释放及硝化,从而实现沸石离子交换能力的再生。研究发现,沸石上的单位氨氮负荷是反应器设计的一个重要参数,当负荷到达 $0.15 \text{ mgN}/(\text{g 沸石} \cdot \text{h})$ 时,氨氮的去除率可以高于90%。

Kataoka 等^[6]将含铵废水硝化反硝化,部分反硝化废水回流至硝化段,剩余反硝化废水进行固液分离,上层清液通入沸石填充槽进行氨氮吸附去除,之后对沸石填充槽中已粘附硝化菌的沸石进行曝气,使沸石再生,再生液回流至反硝化段^[19,20],再把沸石加入到活性污泥中处理含氮废水,结果表明,利用沸石对铵的选择性吸附和生物硝化反硝化作用,可以去除废水中几乎所有的铵和硝酸根。

Lahav Ori 等^[7]以长有生物膜的沸石为填料做成离子交换柱处理二级出水,离子交换柱被铵根穿透时,转入到生物再生模式。在生物再生模式中,富集铵的沸石柱成为流化床反应器用于生物硝化。含有阳离子的再生液在系统中循环流动,以解吸被沸石吸附的铵根,使其进入到溶液当中,供微生物硝化。研究结果表明,无悬浮颗粒积累造成的床层堵塞,吸附相中残余 BOD 只产生轻微的异养竞争,不会使生物再生速率明显下降,表面覆盖着生物膜的沸石离子交换容量基本不变。

Gisvold B 等^[8]用两个相同的上流生物过滤床处理生活废水,进行中试试验,结果表明,在必须考虑铵根负荷变化时,一种含膨胀粘附性聚合物并且

具有铵根离子交换能力的 Leca 沸石滤料是理想的生物硝化过滤填料,以 Leca 沸石滤料为填料的硝化过滤与以普通无离子交换能力的沸石为填料的硝化过滤相比,前者具有处理更高铵根负荷的能力。如果大规模应用中此结果仍成立,则 Leca 沸石滤料可为硝化生物过滤节省很多硝化费用。

Chung Y - C 等^[9]对新型 O/A(好氧/厌氧)脱氮工艺进行研究,借助天然沸石在系统内的循环流动来提高废水生物脱氮的能力,试验废水是化肥工业与制革工业中的高浓度氨氮污水,氨氮含量为 $300 \sim 400 \text{ mg/L}$ 。在缺氧段,沸石通过离子交换吸附废水中的铵,同时硝化菌粘附到沸石表面或悬浮在废水中;在好氧段,硝化菌把氨氮转化成亚硝酸盐和硝酸盐,被铵所饱和的沸石被连续地生物再生,氨氮的去除率达到 $88\% \sim 92\%$,且出水沉淀性能较好。试验结果表明,这种新型 O/A 工艺可以有效地处理高氨氮废水。

Dae Hee 等^[10]对类似的工艺进行研究,处理合成废水,试验结果表明,在 O/A 系统中添加循环流动的沸石可以使氨氮去除率提高至97%。沸石表面的生物膜稳定生长,使出水的浊度降低,悬浮颗粒浓度减少。

Lahav Ori 等^[11]通过间歇和连续试验对生物沸石脱氮过程的影响因素进行了相关研究,当沸石离子交换速率减少 $25\% \sim 30\%$,交换容量保持不变,离子交换的控制步骤从沸石内部的多孔扩散转变为沸石表面生物膜上的膜扩散。 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 在生物膜中和在废水中的扩散速率相当,是多孔扩散在数量级上的3~4倍,化学沉淀不导致离子交换速率降低,降低的原因在于膜内侧与沸石表面间的扩散阻力较大,因为该区域的物质密度较高。

国外学者对生物沸石脱氮技术的研究主要集中在沸石离子交换和生物硝化反硝化作用对除氮氮的贡献,沸石作为填料处理氨氮或用来加强现有的脱氮工艺,并且普遍应用于处理低浓度含氮废水,对生物沸石作为填料处理高浓度含氮废水及生物沸石除氮过程影响因素的深入研究将成为今后的热点。

2.2 国内研究进展

盛铭军等^[12]将天然沸石的选择性离子交换性能与曝气生物滤池的硝化功能结合起来,研究了生

物膜与沸石生物滤池结合工艺对城市污水的深度处理,试验同时实现了过滤吸附、离子交换和生物再生等功能,具有挂膜时间短、出水水质好的特点,运行结果表明,生物膜-沸石组合新工艺可去除 60% 的 COD、85% 的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、25% 的 TP,两者结合是城市污水进行深度处理行之有效的办法,处理后的城市污水经过杀菌消毒后完全可以满足工业冷却水、浇花、景观用水和生活杂用水等的水质要求。

田文华等^[13]的沸石滤料曝气生物滤池中试装置启动性能试验表明,初期对氨氮的去除以离子交换作用为主,末期以硝化作用为主,应以氨氮硝化去除率达到稳定作为启动过程结束的标志,硝化细菌对沸石的生物再生功能实质是已被沸石交换的氨氮被水中浓度较大的其它阳离子交换下来后,被硝化菌所利用的现象。

田文华等^[14]开发了沸石滤料曝气生物滤池(ZBAF)工艺,它可以代替二级处理及混凝、沉淀、过滤等,出水只需要消毒就可达到污水回用于循环冷却水的标准,应用单级 ZBAF 处理电厂低浓度生活污水试验表明,为了保证氨氮去除率达到预定值,必须保证反应器有足够的高度或者停留时间。

李冰等^[15]对天然沸石曝气生物滤柱脱氮性能和生物再生进行了试验研究,结果表明,在进水有机负荷 $0.8 \sim 6.4 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、水力负荷 $1 \sim 2 \text{ m}/\text{h}$ 、气水比 $1 \sim 4$ 的工艺条件下,氨氮和总氮去除率分别可达到 82% 和 67%,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。

杜尔登等^[16]运用天然沸石曝气生物滤池处理城市污水厂二级生化出水,结果表明,在气水比为 3:1、水力负荷为 $1 \text{ m}/\text{h}$ 、温度 $> 20^\circ\text{C}$ 情况下,氨氮的去除率可达 96%,曝气生物滤池对水中污染物的去除主要集中在底部进水端部分。

李德生等^[17]采用生物沸石预处理器作为微污染水源水的预处理工艺,长期运行结果表明,该反应器在最佳滤速时,对氨氮和亚硝酸盐氮平均去除率分别为 92.4%、90%。

陈庆伟^[18]对生物沸石滤池处理微污染水源水进行了中试研究,结果表明,自然挂膜两周后,氨氮去除率经历迅速下降后缓慢提高至 75% 左右并趋于稳定,出现的固着型纤毛虫、线虫和甲壳动物表明沸石上生物膜成熟,利用天然沸石为滤料去除微污

染水源水中的氨氮是可行的。

汪胜等^[19]自行研制的生物沸石滤池处理污染水源水的中试结果表明,挂膜期间,初期对氨氮的去除以离子交换和吸附为主,末期以硝化作用为主,氨氮的去除率呈现先下降再上升最后达到稳定的现象。

陈月芳等^[20]研制出一种高效、经济、环保的新型生物沸石填料,该种填料比表面积大,容易挂膜,在稳定状态下能有效处理城市污水厂二级出水,对氨氮的去除率不小于 89%,出水水质能满足再生水用于循环冷却水的水质要求。

张曦等^[21]研究了生物沸石床对模拟村镇生活污水的脱氮效果及机理,结果表明,生物沸石床对氨氮去除效果明显且稳定,去除率大于 95%,生物沸石对氨氮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。

罗鹏安等^[22]对沸石联合生物作用处理焦化废水的研究表明,该技术应用于活性污泥法、SBR 工艺和 A-A-O 工艺中,能使焦化废水氨氮由进水的 $45 \text{ mg}/\text{L}$ 分别降至 $9.7 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $14 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $13.3 \text{ mg}/\text{L}$ 。

黄友谊等^[23]对沸石生物联合吸附再生工艺及铵沸石再生进行了研究,结果表明,沸石和液相之间的 NH_4^+ 是一种动态的离子交换平衡,在微生物的硝化作用下,污水中阳离子对吸附了 NH_4^+ 的沸石粉的再生率达 94%。沸石生物联合吸附再生工艺中,沸石粉的再生是“化学再生”和“生物再生”相结合的过程,生物硝化作用促进了沸石相中 NH_4^+ 的解吸。

国内学者主要集中于研究生物沸石在处理微污染水源水、城市二级出水等低浓度含氮废水中的应用,部分工艺已经用于中试,对影响生物沸石处理效果的因素以及在部分高氮行业废水中应用的研究相对较少,加强这方面的研究对生物沸石脱氨氮技术的进一步发展具有重要作用。

3 生物沸石脱氨氮技术展望

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,将其应用到污水脱氮领域,不仅可以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,在这一过程中,沸石可以连续生物再生,长期循环使用,因此,生

物沸石具有广阔的发展和应用前景。

生物沸石脱氮技术是一种具有广阔前景的应用技术,国内外对生物沸石的研究主要集中于处理城市污水厂二级出水、微污染水源水、村镇生活污水等,处理后出水可以达到相关标准,而对出水氨氮浓度较高的制革废水等并没有相关研究,因此,应该加强生物沸石脱氮技术在处理高浓度氨氮废水中的应用研究。

制革毛皮业是我国污染严重的行业之一,而其污染中尤以制革废水的污染最为严重,而目前大多数制革厂采用生物法处理污水,虽然能脱除很大部分的COD,同时也分解了蛋白质和有机物,使水中的氨氮很难达标,有时候甚至出现出水的氨氮浓度高于进水的情况。大量的文献表明,目前,制革各工序废水中氨氮浓度分布不均匀,如脱灰软化废水可达4 200~5 700 mg/L,而浸水脱毛和浸酸鞣制废水中氨氮浓度从60到200 mg/L不等,这给制革废水氨氮的治理带来一定的难度,研究经济合理的工艺去除制革废水中的氨氮是紧迫而实际的。

初步的研究结果表明,生物沸石脱氮技术具有很好的缓冲氨氮进水冲击负荷的能力^[24]。了解生物沸石脱氮技术的国内外研究进展以及在其它行业废水中的应用,研究生物沸石在去除制革废水氨氮过程中的应用非常重要。

参考文献:

- [1] 张希衡. 水污染控制工程[M]. 北京:冶金工业出版社, 1984.
- [2] 唐受印,戴友芝. 水处理工程师手册[M]. 北京:化学工业出版社, 2000.
- [3] Tsuno Hiroshi, Nishimura Fumitake, Somiya Isao. Removal of ammonium nitrogen in bio-zeolite reactor[J]. Doboku Gakkai Ronbunshu, 1994, 503:159-166.
- [4] 汪超,冯晓西,顾印玉,等. 沸石在废水脱氮中的应用:(II)沸石生化结合脱氮氮[J]. 化学世界, 2002, (增刊): 63-65.
- [5] 温东辉. 天然沸石吸附-生物再生技术及其在滇池流域暴雨径流污染控制中的试验与机理研究[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2003. 115-116.
- [6] Kataoka, Katsuyuki. Highly efficient denitrification of organic wastewater by biological and chemical process[P]. Japan, CLASS: ICM: C02F003-34, Jpn, Kokai Tokkyo Koho JP 09075988A2. 25. 3 1997.
- [7] Lahav O, Green M. Water Sci Technol[J], 2000, 42(1-2): 179-185.
- [8] Glsvold B, O degaard H, Follesdal M. Water Sci Technol[J], 2000, 41(9): 107-114.
- [9] Chung Y-C, Son D-H, Ahn D H. Water Science and Technogy[J], 42(5-6): 127-134.
- [10] Dae Hee Son, Dong Wook Kin, Yun Chul Chung. Biotechnol Lett[J], 2000, 22(1): 35-38.
- [11] Lahav O, Green M. Water S A[J], 2000, 26(1): 51-57.
- [12] 盛铭军,詹健,王秀英. 生物膜-沸石组合工艺深度处理城市二级出水[J]. 南昌大学学报(工科版), 2003, 25(4): 51-54.
- [13] 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, 3(12): 38-42.
- [14] 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.
- [15] 李冰,崔康平,彭书传,等. 天然沸石曝气生物柱脱氮性能及生物再生[J]. 岩石矿物学杂志, 2008, 27(1): 67-71.
- [16] 杜尔登,刘翔,王华,等. 沸石曝气生物滤池去除氨氮性能及生物学特性分析[J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 7(9): 88-93.
- [17] 李德生,张金萍. 生物沸石预处理器处理微污染水源水质研究[J]. 兰州交通大学学报(自然科学版), 2005, 24(1): 49-51.
- [18] 陈庆伟. 生物沸石滤池处理微污染水源水的中试研究[J]. 中国科技信息, 2006, (7): 114-115.
- [19] 汪胜,张玉先,张伟勤,等. 生物沸石滤池处理污染水源水的中试研究[J]. 工业用水与废水, 2006, 37(2): 20-24.
- [20] 陈月芳,宋存义,汪莉,等. 新型生物沸石填料在污水深度处理中的应用研究[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(10): 921-925.
- [21] 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.
- [22] 罗鹏安,吴志超. 沸石联合生物作用处理焦化废水的研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(5): 21-24.
- [23] 黄友谊,吴志超,陈和谦,等. 沸石生物联合吸附再生工艺及铵沸石再生[J]. 环境化学, 2006, 25(5): 615-618.
- [24] Baykal BB. Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak loads[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(9): 235-242.