

沸石生物联合吸附再生工艺及铵沸石再生*

黄友谊¹ 吴志超¹ 陈和谦¹ 张善发² 麦穗海² 王荣生²

(1 同济大学环境科学与工程学院, 上海, 200092; 2 上海市水务局, 上海, 200040)

摘 要 简述了沸石生物联合吸附再生的工艺原理, 重点讨论吸附了 NH_4^+ 的沸石粉的生物再生. 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, 污水的电导率对吸附了 NH_4^+ 的沸石粉的 NH_4^+ 解吸量有明显的影响; 污水中阳离子对吸附了 NH_4^+ 的沸石粉的再生率可达 40%—50%, 在微生物的硝化作用下可达 94%. 沸石生物联合吸附再生工艺中, 吸附了 NH_4^+ 的沸石粉的再生是“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.

关键词 沸石, 生物再生, 铵.

沸石具有离子交换功能, 对 NH_4^+ 具有较高的选择性, 对有机物也有一定的吸附去除作用. 目前, 沸石应用于废水 (或污水) 氨氮处理的工艺主要分二类: (1) 以沸石为过滤或离子交换介质, 利用填料床或柱的形式处理废水, 吸附饱和后进行再生^[1-4]; (2) 将沸石粉投入到传统活性污泥曝气池、或 A/O 工艺生物池、或 O/A 工艺生物池内, 利用沸石的选择吸附性能去除氨氮, 随后, 依靠硝化细菌的作用对沸石进行生物再生^[5-6].

本文利用沸石粉强化 A/O 生物脱氮工艺, 对城市污水厂初沉池的出水进行了研究, 提出了“沸石生物联合吸附再生工艺”, 讨论了吸附了 NH_4^+ 的沸石粉 (简称铵沸石) 的再生机理. 并通过实验室烧杯实验和中试运行结果论证了铵沸石生物再生的可行性及其再生过程.

1 沸石生物联合吸附再生工艺原理

在传统吸附再生活性污泥法中, 废水与微生物体在吸附池中接触, 停留时间为 0.5—1h, 期间只完成底物从液相到生物体表面或内部的转移. 而沸石粉对废水中氨氮的平衡吸附时间也为 0.5—1h, 同时对溶解性有机物也有一定的吸附, 结合沸石对氨氮的选择交换性能, 就可在较短的水力停留时间内将废水中的有机物质和氨氮同时实现转移^[7-9]. 传统吸附再生活性污泥法利用了生物絮体对污染物的混凝吸附性能, 新工艺在这个基础上投加了沸石粉, 利用了沸石对铵离子和溶解性有机物的絮凝吸附性能, 改进了常规生物吸附再生工艺, 故谓之“沸石生物联合吸附再生工艺”.

以沸石为载体的沸石生物联合吸附再生工艺流程如图 1 所示, 整个工艺流程中保持沉砂池、吸附池、二沉池各单体构筑物不变, 在吸附池中投加适量沸石粉, 形成新型的高效脱氮工艺. 首先, 在吸附池中, 新添加的沸石粉和经过再生段再生的沸石粉一起, 利用自身具有的离子选择交换作用交换吸附水中的铵离子, 同时沸石污泥絮体通过吸附、混凝等物化作用固定水中各种形态的有机物. 随后, 沸石污泥混合液进入二沉池进行泥水分离. 在二沉池中, 上清液排放, 吸附了大量有机物和氨氮的沸石污泥进入到生物再生段进行集中处理.

在以 A/O 工艺为基础的生物再生段中, 沸石粉周围具有较高铵离子浓度, 形成 BOD/ $\text{NH}_3\text{-N}$ 比值较

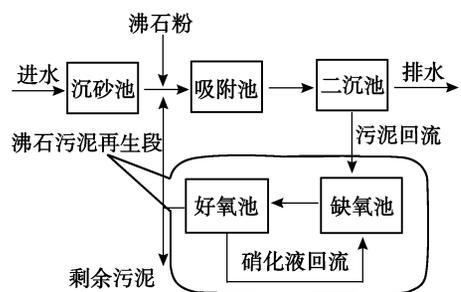


图 1 沸石生物联合再生工艺流程

Fig 1 Process of zeolite-biology-un adsorption and regeneration

低的微环境，促进了硝化菌的生长，增加了硝化菌的比例和活性，使沸石污泥具有更高的硝化速率。在硝化池中，随着水中的铵离子不断被硝化而浓度降低，沸石粉中吸附的铵离子逐渐地被水中的阳离子置换出来，从而实现了再生。该工艺成功的关键之一在于吸附池中饱和吸附了铵离子的沸石粉在再生段能够得到充分的再生，恢复对 NH_4^+ 的吸附能力。

2 再生实验方法及检测

浙江省缙云沸石，粒径为 200 目，比表面积为 $200\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，孔隙率为 30%—40%，动力学直径为 4A，含水率为 10%。

取适量硝化池污泥，在转速为 $4000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 20min，去掉上清液，泥饼加去离子水充分搅拌洗涤，而后在同样条件下离心分离；用同样的方法再清洗一次，泥饼备用。

配制一定浓度的 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、沸石粉浓度 $5\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ 的溶液，充分搅拌 2h，然后在转速 $4000\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 20min，去掉上清液。取样后，立即加浓硫酸至 $\text{pH} < 2$ 终止反应，过滤后用钠氏比色法测定氨氮浓度，紫外分光光度法测定硝酸氮浓度。

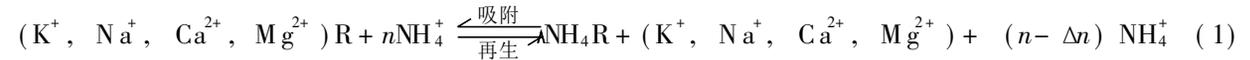
用去离子水和城市污水厂二沉池出水配制不同电导率的水样，加入铵沸石搅拌 1h，计算铵沸石的再生率。

用铵沸石配制以下溶液进行平行实验，第一组为对照组，以消除污染内源消化的影响。I₁：水样为去离子水，加泥饼，不加铵沸石，曝气，DO 保持在 $2\text{—}3\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ；I₂：水样为去离子水，加泥饼，曝气，DO 保持在 $2\text{—}3\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ；I₃：水样为二沉池出水，加泥饼；曝气，DO 保持在 $2\text{—}3\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ；

用铵沸石配制以下溶液进行平行实验：II₁：水样为二沉池出水，不加泥饼；II₂：水样为二沉池出水，加泥饼，缺氧；II₃：水样为二沉池出水，加泥饼，曝气，DO 保持在 $2\text{—}3\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 。

3 电导率对 NH_4^+ 解吸的影响

沸石对 NH_4^+ 的吸附是以离子交换作用为主的专性吸附过程，铵离子和城市污水中常见的其它阳离子共存，离子交换平衡结果表明，沸石对铵离子有较高的选择性，离子交换反应式如下：



式中，R 代表沸石， Δn 代表被沸石交换的铵离子量。

由上式可知，只有在水溶液中有 K^+ ， Na^+ ， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等“离子泵”存在的情况下， NH_4^+ 才能够从沸石上被交换下来，从而获得再生。

污水中的阳离子能够使铵沸石部分再生，在铵沸石的 NH_4^+ 吸附量相同的条件下，铵沸石再生量与电导率密切相关 ($R^2 = 0.9031$)，再生率随电导率的增加而增加。

图 2 结果表明，用去离子水配置样品 I₂ 中没有“离子泵”，微生物不能对铵沸石进行再生；而用二沉池出水配制的样品 I₃ 中存在 K^+ ， Na^+ ， Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等“离子泵”，在微生物的作用下充分再生，4h 的再生率达 75% 以上。这说明微生物并不能直接硝化吸附沸石相中的 NH_4^+ ，而必须先由水中的阳离子“泵送”到水中（离子交换），水中 K^+ ， Na^+ ， Ca^{2+} ， Mg^{2+} 等“离子泵”对铵沸石的化学再生是微生物对铵沸石再生的前提条件。

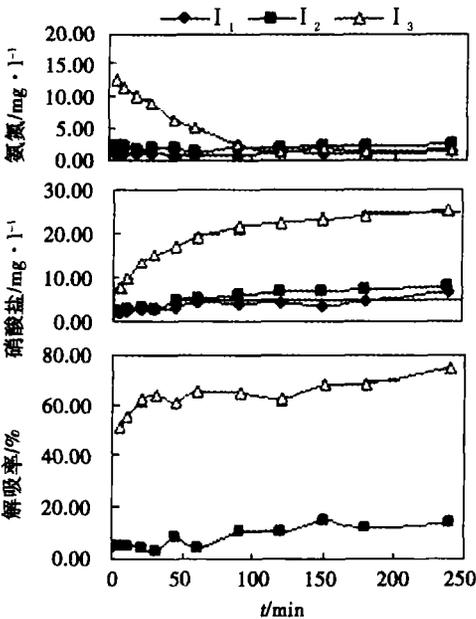


图 2 电导率对铵沸石的影响

Fig 2 The effect of conductance on zeolite adsorbed with ammonium

4 微生物作用对铵沸石再生的影响

分别在 0.25、0.5、2、4、8、12、16、20 和 24h 取样, 测其氨氮浓度. 样品 II₁ 没有投加污泥, 水中 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 很快和铵沸石中的 NH₄⁺ 交换并建立交换平衡, 实现对铵沸石的部分再生, 再生率为 42%. 样品 II₂ 开始阶段保持缺氧, 铵沸石再生率接近样品 II₁, 说明其再生也主要是水中阳离子的作用; 从第 4h 缺氧被破坏, 出现少量复氧, 产生微生物硝化作用, 铵沸石再生率增加; 第 16h 控制复氧后, 铵沸石再生停止. 样品 II₃ 在微生物的硝化作用下, 再生率随着时间持续增加, 4h 再生率达到 75% 左右, 16h 达到 94%, 以后再生率增加不明显 (图 3).

综上所述, 如反应式 (1) 所示, 污水中的阳离子和铵沸石中的 NH₄⁺ 交换并建立交换平衡, 实现铵沸石的部分再生; 微生物硝化作用降低了水中的 NH₄⁺ 浓度, 打破了 NH₄⁺ 在沸石相和水相间的化学平衡, 促使反应向左进行, NH₄⁺ 不断从沸石上解吸下来, 直至建立新的平衡. 微生物的硝化作用促进了铵沸石的再生.

5 铵沸石的再生

在生物活性炭的吸附和生物再生关系的研究中^[10-11], 王树平明确了“广义生物再生”概念, 即活性炭瞬时吸附有机物→炭表面的微生物引起吸附质的缓慢解吸→微生物进一步降解吸附质的过程. 在此基础上, 他又提出了“双向降解理论”, 即炭表面生长的微生物群落不但降解水中的有机污染物, 同时也降解炭内已吸附的有机污染物, 微生物在水和炭两个方向的扩散下, 得到了充足的营养, 生物活性高、繁殖快, 加快了水质的净化. 因此, 在生物活性炭系统中存在广义上的生物再生作用.

沸石吸附氨氮-生物硝化再生过程, 与生物活性炭吸附-生物再生过程相比, 相同之处是: 吸附材料快速吸附污染物质, 通过生物氧化作用, 使吸附材料得以缓慢而稳定的再生, 即“广义再生理论”和“双向降解理论”也适用于沸石吸附-生物再生过程. 不同之处有: (1) 沸石对 NH₄⁺ 的吸附是以离子交换作用为主的专性吸附过程, 溶液中必须存在 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等“离子泵”, NH₄⁺ 才能从沸石上被交换下来而获得再生. 微生物不能硝化交换位上的 NH₄⁺. (2) 沸石的孔径只有 4A, 细菌和胞外酶至少几十 A, 均不可能进入孔隙内在交换位进行再生. (3) NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 等小分子物质, 可以通过促进扩散和主动运输进入微生物细胞, 而无需胞外酶的辅助作用. 由此可见, 生物沸石系统中, 铵沸石的再生过程其实是“化学再生”和“生物再生”相结合的过程. 在 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等“离子泵”的作用下, 沸石相中的 NH₄⁺ 很快和水中游离的 NH₄⁺ 建立交换平衡. 水相中 NH₄⁺ 在生物硝化作用下浓度降低, NH₄⁺ 交换平衡被打破, 沸石相中 NH₄⁺ 不断被交换解吸出来.

以上研究显示, 在“沸石生物联合吸附再生工艺”中, 沸石粉在吸附池中吸附 NH₄⁺ 后, 在再生段可以实现再生, 使沸石粉重新获得对 NH₄⁺ 的吸附能力, 从而实现系统的持续运行. 图 4 是中试两个月的运行结果. 结果显示, 沸石粉在吸附池吸附 NH₄⁺ 之后, 在再生段能够得到充分再生恢复吸附能力. 工艺在水力停留时间 (吸附池 + 再生池) 只有 3h 时, 氨氮平均

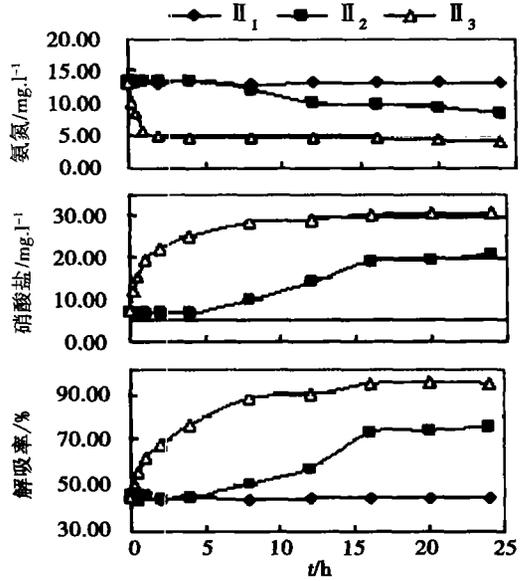


图 3 微生物作用对铵沸石的影响

Fig 3 The effect of microorganism on zeolite adsorbed with ammonium

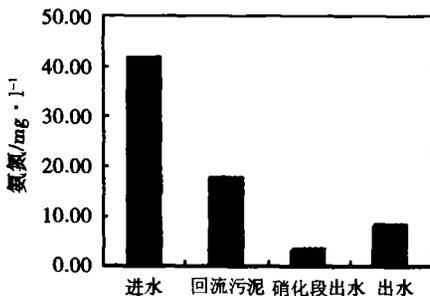


图 4 中试各反应段氨氮浓度

Fig 4 The concentration of ammonia of processes in the pilot plant

去除率达到 80% 以上.

6 结论

铵沸石中的 NH_4^+ 和污水中的 K^+ , Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等阳离子存在离子交换平衡, 污水中的阳离子可通过离子交换对铵沸石进行化学再生, 再生率随污水电导率的增加而增加, 最高可达 40%—50%. 在微生物的硝化作用下, 铵沸石、污泥混合液中, 铵沸石的再生率达 94%. 铵沸石的再生是“化学再生”和“生物再生”相结合的过程, 沸石生物联合吸附再生在工艺原理上是可行的.

参 考 文 献

- [1] Fun iake N shimura Isao Son iya et al., Development of a Combined BAC and BZ Reactor for Removal of Nitrogen in Wastewater from Sludge Drying Process *Wat Sci Tech.*, 1996 **34**: 145—151
- [2] Lahav O, Green M, Ammonium Removal from Primary and Secondary Effluents Using a Bioregenerated Ion-Exchange Process *Wat Sci Tech.*, 2000 **42** (1—2): 179—185
- [3] Ohn JH, Kang H A, Rao K J et al., Biological Ion Exchange Process for Ammonium Removal from Secondary Effluent *Wat Sci Tech.*, 1996 **34**: 449—458
- [4] Mecjal Green, Biological Ion Exchange Process for Ammonium Removal from Secondary Effluent *Wat Sci Tech.*, 2003 **4**: (1—2)
- [5] Chung Y C, Son D H, Ahn D H, Nitrogen and Organics Removal from Industrial Wastewater Using Natural Zeolite Media *Wat Sci Tech.*, 2000 **42**: 5—6
- [6] Piirto L, Huilin B, Lowen M, Effects of Detergent Zeolite in a Nitrogen Removal Activated Sludge Process *Wat Sci Tech.*, 1998 **38** (2): 41—48
- [7] 吴志超, 麦穗海, 杨彩凤等, 沸石吸附去除城市污水厂初沉池出水中氨氮的研究. 环境污染治理技术与设备, 2002 **3** (11): 47—49
- [8] 麦穗海, 吴志超, 陈绍伟, 沸石强化生物脱氮工艺研究. 上海环境科学, 2002 **21** (10): 640—642
- [9] 成官文, 沸石强化 A/O 生物脱氮同步化学除磷研究. 同济大学博士学位论文, 2004
- [10] John G den Blanken, Microbial Activity in Activated Carbon Filters *J. Environ. Eng., ASCE*, 1982 **108** (EE2): 405—425
- [11] 王树平, 生物活性炭再生机理的研究. 同济大学博士学位论文, 1989

ZEOLITE-BIOLOGY-UNION ADSORPTION AND REGENERATION PROCESS AND THE REGENERATION OF ZEOLITE ADSORPTED WITH AMMONIUM

HUANG You-yi¹ WU Zhì-chao¹ CHEN H e-qian¹ ZHANG Shan-fa²
MAI Sui-hai² WANG Rong-sheng²

(1 The School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092 China)

2 Shanghai Water Authority, Shanghai 200040 China)

ABSTRACT

The principle of zeolite-biology-union adsorption and regeneration process was briefly stated and then the key technique of the process—the regeneration of zeolite adsorbed with ammonium, was discussed. The study shows that there is an ion exchange equilibrium of NH_4^+ between the zeolite and the wastewater; the conductance of wastewater is the key factor to the regeneration of NH_4^+ from zeolite; that the regeneration ratio of zeolite is from 40% to 50% readsorbed by the cation in the wastewater and with the effect of nitrification of activated sludge it increases to 94%. In zeolite-biology-union adsorption and regeneration process, the zeolite adsorbed NH_4^+ is regenerated by the effect of both cation and nitrification of activated sludge.

Keywords zeolite, biological regeneration, ammonium.