

生物催化滤池处理高氨氮水源水

郝松泽^{1,2}, 张宏伟¹, 吴云¹, 王捷¹

(1. 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 针对生物滤池处理高氨氮水源水过程中硝酸盐、亚硝酸盐积累的问题, 提出一种能够同时去除“三氮”污染物的强化过滤技术——生物催化滤池。该技术将传统生物过滤与催化还原反应相结合, 在生物过滤去除氨氮的同时, 钯/锡双金属催化滤料可将硝酸盐氮和亚硝酸盐氮还原为氮气。在滤池的滤速为 10 m/h 时, 对氨氮和 TOC 的去除率分别为 82.12% 和 71.94%, 主要依靠生物滤层内微生物的降解作用来去除; 对硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的去除率分别为 58.22% 和 78.65%, 主要通过催化还原滤料的化学反应来去除; 滤池出水浊度 < 3 NTU。生物催化滤池在生化反应和催化还原的共同作用下能够有效缓冲低温、高氨氮、高硝酸盐氮、高亚硝酸盐氮以及高 TOC 等特殊条件下短时间连续冲击, 具有较强的抗冲击负荷能力, 保证产水水质稳定。生物催化滤池可以作为微污染水源水的预处理工艺, 保障后续工艺的稳定运行, 具有良好的应用前景。

关键词: 生物催化滤池; 高氨氮水源水; 催化还原; 钯/锡双金属催化滤料

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)05-0056-06

Treatment of High Ammonia Nitrogen Source Water by Biological Catalytic Filter

HAO Song-ze^{1,2}, ZHANG Hong-wei¹, WU Yun¹, WANG Jie¹

(1. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tianjin 300387, China;
2. School of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Due to the accumulation of nitrate and nitrite in conventional biological filter when treating high ammonia nitrogen source water, a biological catalytic filter was proposed, which was an enhanced filtration technology capable of simultaneously removing three types of nitrogen pollutants. This technology combined traditional biofiltration with catalytic reduction reaction, in which simultaneous ammonia nitrogen removal and reduction of nitrate and nitrite into nitrogen were achieved by biofiltration and palladium/tin bimetallic catalytic filter material, respectively. When filtration rate was 10 m/h, the removal rates of ammonia nitrogen and TOC could reach 82.12% and 71.94% respectively, which were mainly removed in the biological filter. The removal rates of nitrate and nitrite could reach 58.22% and 78.65%, respectively, which were mainly removed by chemical reaction of the catalytic reduction filter material. The turbidity of filter effluent could be less than 3 NTU. Under the combined action of biochemical reaction and catalytic reduction, biological catalytic filter could effectively withstand short-term continuous shock of low temperature, high ammonia nitrogen, high nitrate, high nitrite and high TOC. It had strong shock load resistance ability and guaranteed the stability of water quality. The biological catalytic filter can be used as a pretreatment process for micro-polluted source water to ensure the stable operation of the follow-up process, and has good practical application prospects.

Key words: biological catalytic filter; high ammonia nitrogen source water; catalytic reduction; palladium/tin bimetallic catalytic filter material

目前,大量的氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮随着污水排入地表水体中。据统计,2015年我国工业废水氨氮的排放总量达到 $21.7 \times 10^4 \text{ t}^{[1-3]}$ 。氨氮的大量排放不仅会引起水体富营养化,还会污染饮用水源,威胁用水居民的身体健康^[4-5]。

在微污染水源水处理中,生物滤池依靠硝化细菌去除氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮^[6-7]。Hao^[8]和Aristizábal^[9]等人发现,在单质铁的还原作用下,钼/锡双金属催化剂可以将硝酸盐和亚硝酸盐还原为氮气,催化生成氮气的选择率高达80%以上。据此,笔者提出了一种新型过滤技术——生物催化过滤。该技术将生物过滤和催化还原反应相结合,是在双层滤池的基础上改造形成的新型强化过滤技术。其上层填充活性炭,下层填充附着铁粉的钼/锡双金属氧化铝催化滤料。在双层滤料生物氧化和催化还原的共同作用下,达到同时去除“三氮”的目的。本试验采用已经挂好生物膜的活性炭滤料研究生物催化滤池对氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的去除规律,并考察滤池抗冲击负荷的能力,旨在为实际应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图1所示。

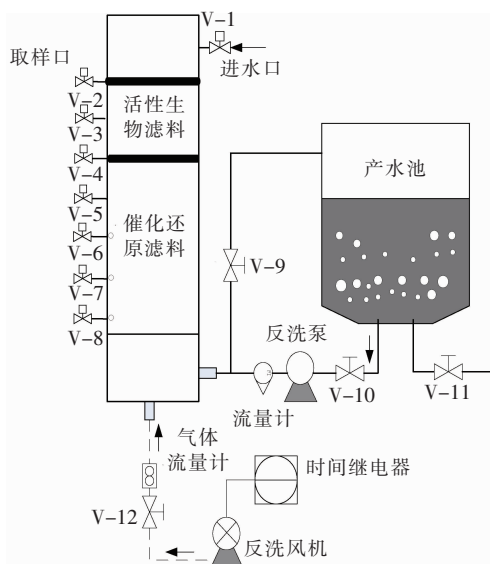


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of experimental device

生物催化滤池分为生物滤层和催化还原滤层,上层填充活性炭颗粒,并生化培养为生物滤料;下层填充改性双金属催化滤料,并负载单质铁粉末^[10]。本试验中,活性炭滤料的直径为0.5~0.8 mm,催化滤料的直径为0.8~1.2 mm,上、下层的填充高度分别为0.4和0.8 m,过滤速度为10 m/h。

1.2 原水水质

试验采用某高校景观湖水模拟微污染水源水,具体水质:pH值为7.25,UV₂₅₄为0.074 cm⁻¹,浊度为6.64 NTU,TOC、DOC、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮分别为5.53、4.65、3.58、0.089和3.59 mg/L,温度为18℃。与《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)相比,试验原水中的氨氮浓度远高于标准限值(0.5 mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 生物催化滤池对污染物的去除效果

2.1.1 沿滤层深度“三氮”的去除效果

生物催化滤池内“三氮”污染物沿滤层深度的变化如图2所示。

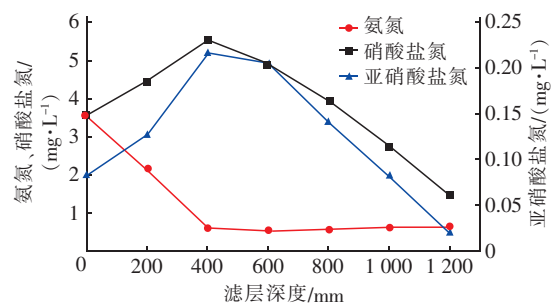


图2 不同滤床高度下“三氮”的去除效果

Fig. 2 Removal effect of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen and nitrite nitrogen at different height of filter bed

由图2可知,对氨氮的去除主要发生在滤层顶部0~400 mm,氨氮浓度由3.58 mg/L快速下降到0.64 mg/L。在400~1200 mm段,氨氮浓度的变化趋于平稳。亚硝酸盐氮浓度沿滤层深度的变化整体波动较大,末端出水亚硝酸盐氮浓度低于滤层进水端亚硝酸盐氮浓度。在0~400 mm段,亚硝酸盐氮浓度由0.089 mg/L升高至0.216 mg/L,这是由于氨氮在滤层内发生了硝化反应。400~1200 mm范围内的亚硝酸盐氮浓度快速下降,出水浓度降低至

0.019 mg/L。此外,硝酸盐氮浓度随着滤层深度的增加总体呈现先升高后降低的趋势,在0~400 mm段,硝酸盐氮浓度由3.59 mg/L升高至5.57 mg/L,在400~1 200 mm的催化层内,硝酸盐氮浓度快速下降,最终出水浓度降低至1.5 mg/L。

在活性炭生物滤层内,分布着大量的好氧硝化细菌,水中的氨氮在硝化作用下被氧化为硝酸盐氮和亚硝酸盐氮。因此,氨氮浓度呈现下降的趋势,硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的浓度则显著增加。当进入催化滤层后,水中的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮在催化剂的催化还原作用下被还原成氮气,硝酸盐氮和亚硝酸盐氮浓度沿滤层深度的增加而逐渐降低。

2.1.2 沿滤层深度有机物的去除效果

生物催化滤池中 TOC 沿滤层深度的去除效果如图3所示。可知,TOC 主要在0~400 mm段生物活性炭滤层被去除,去除率达到52%。这是由于在生物活性炭滤层内存在大量的好氧异养细菌,其可以去除水中大部分有机物。而在改性催化还原滤层中,TOC 的去除率不到20%,催化层内氧气浓度较低,且可利用的有机底物较少,不利于好氧细菌的生长,因此有机物去除率降低。生物催化滤池整体对TOC 的去除率可以达到71.94%左右,出水 TOC 浓度降低至1.55 mg/L。

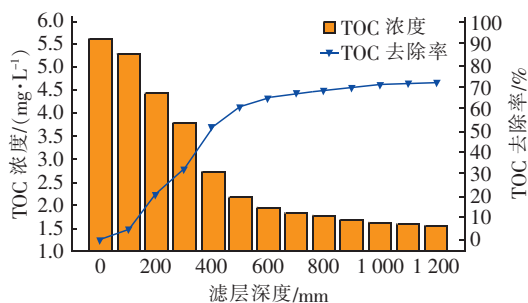


图3 不同滤床高度下 TOC 的去除效果

Fig.3 Removal effect of TOC at different height of filter bed

2.2 冲击负荷对工艺运行效果的影响

2.2.1 低温运行冲击的影响

正常情况下,湖水的温度为20℃,考察低温冲击对工艺的影响时,将原水降温至10℃。结果表明,常温条件下,出水氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、TOC、浊度分别为0.64 mg/L、1.50 mg/L、0.019 mg/L、1.56 mg/L、2.80 NTU,相应的去除率分别为82.12%、58.22%、78.65%、71.94%、57.83%;而在低温条件下,相应指标的出水值分别为0.97 mg/L、

1.98 mg/L、0.023 mg/L、2.88 mg/L、2.69 NTU,去除率分别为72.91%、44.85%、74.16%、48.20%、59.49%。

常温状态下,生物催化滤池对氨氮和亚硝酸盐氮的去除率可分别达到82%和78%以上;而在低温状态下,工艺对氨氮和亚硝酸盐氮的去除率均有不同程度的降低。在低温状态下,尽管工艺对污染物的去除效果有所下降,但各污染物的去除率仍保持在较高水平。在常温和低温状态下,生物催化滤池出水氨氮浓度均高于GB 5749—2006规定的0.5 mg/L,因此仍需进一步处理。

2.2.2 高氨氮冲击的影响

向原水中投加氯化铵,控制水中氨氮浓度约为7.9 mg/L。在其他试验条件不变的情况下,模拟高浓度氨氮水源水对系统进行连续8 h冲击,研究生物催化滤池受到冲击前后各污染物的变化趋势,结果如图4所示。冲击试验在正常运行2 h后进行,通过向原水中投加氯化铵,将氨氮浓度瞬间提高至7.9 mg/L。由图4可知,在系统受到冲击后的1 h内,氨氮去除率由82%降低到67%左右,出水氨氮浓度达到2.68 mg/L。这是因为在短时间的冲击下,系统内的硝化细菌菌群数量有限,不能充分分解水中高浓度的氨氮,使氨氮随水体流出滤池。在第3小时处,滤池出水氨氮浓度开始下降,至10 h时氨氮浓度降低到0.87 mg/L,此时冲击试验完毕,更换回正常原水。此后,出水氨氮浓度逐渐降低,至第13小时恢复到受冲击前的出水浓度(0.64 mg/L)。

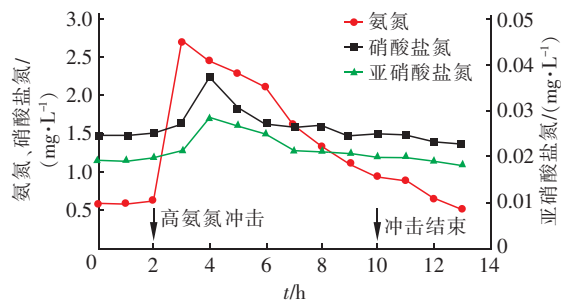


图4 生物催化滤池受高氨氮冲击后出水“三氮”的变化

Fig.4 Change of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in the effluent of biological catalytic filter after high ammonia nitrogen shocking

生物催化滤池在受到高氨氮冲击后,硝化细菌、亚硝化细菌的代谢底物增多,导致硝酸盐氮和亚硝酸盐氮浓度瞬间升高,在受到冲击2 h后,出水硝酸盐氮和亚硝酸盐氮浓度分别增加至2.25和0.028

mg/L。当硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的浓度增加到一定值、滤料的催化还原速率高于二者的生成速率时,出水硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的浓度则表现出下降的趋势,最终滤池出水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮浓度分别为1.4和0.018 mg/L。由此可见,生物催化滤池在受到短时间高氨氮水源水的冲击时,前1 h内出水氨氮浓度增大,但随着生物滤池内硝化细菌和亚硝化细菌生物反馈调节作用,出水氨氮浓度可逐渐降低至正常运行时的水平。

2.2.3 高亚硝酸盐氮冲击的影响

为了分析生物催化滤池抗高亚硝酸盐氮冲击负荷的能力,尤其是下层改性催化滤料抗冲击负荷的能力,将原水中亚硝酸盐氮浓度由0.089 mg/L提高至0.360 mg/L,其他污染物浓度则保持不变。系统在正常运行时更换原水,连续进行8 h的冲击试验,结果如图5所示。

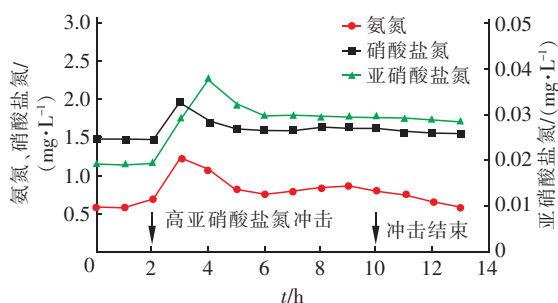


图5 生物催化滤池受高亚硝酸盐氮冲击后出水“三氮”的变化

Fig. 5 Change of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in the effluent of biological catalytic filter after high nitrite nitrogen shocking

由图5可知,滤池出水中的亚硝酸盐氮浓度在受到高亚硝酸盐氮冲击2 h后由0.019 mg/L提高到0.037 mg/L,虽然在第6小时处有了一定程度的下降,但也仅降至0.028 mg/L,仍高于未受冲击前的出水浓度,且在之后保持稳定。此时,亚硝酸盐氮去除率约为92.2%,高于正常运行时的78.6%。冲击结束以后,出水亚硝酸盐氮浓度快速恢复到正常运行水平。滤池受到亚硝酸盐氮冲击后,内部微生物系统可在短时间内迅速适应,催化还原系统在底物浓度增高时向催化还原反应的正方向进行,从而保证了出水亚硝酸盐氮浓度未出现大幅度上升。

滤池出水氨氮在受到冲击后的1 h内出现一定上升,由0.64 mg/L升高到1.25 mg/L,这可能是由于进水中亚硝酸盐氮浓度的增大抑制了生物催化滤

池内亚硝化细菌的代谢,从而降低了氨氮分解速率。此后出水氨氮浓度快速下降,在冲击结束前,氨氮浓度降低至0.7 mg/L左右,冲击结束后可快速恢复到受冲击前的出水浓度。对于硝酸盐氮,在受冲击后的1 h内,出水浓度增加到2.0 mg/L左右,随后降低到1.58 mg/L,此后保持平稳。这是由于亚硝酸盐氮浓度的增加为硝化细菌提供了大量底物,硝酸盐氮的催化降解速率低于硝化生成速率。

2.2.4 高硝酸盐氮冲击的影响

生物催化滤池正常运行2 h后,向原水中滴加硝酸盐氮溶液,使硝酸盐氮浓度由3.62 mg/L提高到6.24 mg/L,连续冲击8 h,滤池受冲击前后出水“三氮”的变化情况如图6所示。可知,在受到高硝酸盐氮冲击后,生物催化滤池出水“三氮”在前2 h内变化较大。滤池出水的硝酸盐氮浓度在受冲击后1 h内由1.52 mg/L升高到2.71 mg/L,随后开始下降。在受到冲击4 h后,滤池出水硝酸盐氮浓度达到稳定,基本保持在1.83 mg/L左右,此时硝酸盐氮的去除率为70.7%,去除率高于未受冲击前12%左右。冲击结束后,硝酸盐氮的出水浓度可恢复到受冲击前水平。

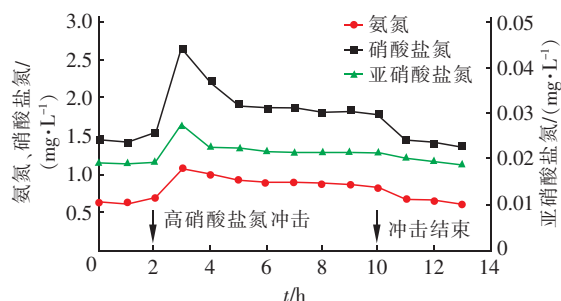


图6 生物催化滤池受高硝酸盐氮冲击后出水“三氮”的变化

Fig. 6 Change of ammonia nitrogen, nitrate nitrogen and nitrite nitrogen in the effluent of biological catalytic filter after high nitrate nitrogen shocking

氨氮和亚硝酸盐氮的浓度在受到冲击后1 h内均有所上升,去除率由82.12%和78.65%分别降低到67.87%和70.72%。随后,二者的出水浓度开始逐渐下降,说明滤池系统正逐渐适应高硝酸盐氮的冲击,在冲击结束前,二者的出水浓度分别降低至0.87和0.02 mg/L。冲击结束以后,二者的出水浓度快速恢复到受冲击前的水平,这表明系统具有较高的抗高硝酸盐氮冲击的能力。

生物催化滤池在受到高硝酸盐氮冲击后,滤池上层生物活性炭中的硝化细菌受到抑制,导致亚硝

酸盐氮的浓度增大。亚硝酸盐氮浓度升高也会抑制亚硝化细菌分解氨氮,从而导致氨氮去除率下降。另外,硝酸盐氮浓度增加可提高催化还原反应速率,在相同停留时间内,可还原的硝酸盐氮量增大,因此系统在受到冲击后硝酸盐氮去除率反而增大。随着硝化细菌逐渐适应高浓度的硝酸盐氮,氨氮去除率开始逐渐升高。此时亚硝酸盐氮浓度虽然增大,但其生成速率低于催化分解的速率,因此亚硝酸盐氮出水浓度也开始逐渐降低。正是由于这种生物反应和催化还原反应的结合,底物浓度和反应速率的相互抑制或相互促进的反馈调节使得生物催化滤池具有稳定的抗冲击负荷能力。

2.2.5 高 TOC 冲击的影响

生物催化滤池正常运行 2 h 后,向原水中投加葡萄糖,将 TOC 由 5.53 mg/L 提高到 9.38 mg/L,模拟高 TOC 对生物催化滤池的冲击,分析滤池抗 TOC 冲击的能力,结果如图 7 所示。可以看出,滤池受到冲击后 2 h,出水 TOC 浓度增加到 2.5 mg/L,此时 TOC 去除率为 73.3% 左右,比受冲击前的去除率(71.94%)有所增加,滤池对有机物的去除总量明显升高。系统在受到高 TOC 冲击后,出水氨氮浓度最高升高到 1.5 mg/L 左右,然后缓慢降低至正常运行水平。出水硝酸盐氮和亚硝酸盐氮浓度在受到冲击后均有所下降,去除率提高。冲击结束后,滤池出水各污染物指标均可恢复到受冲击前的水平,且氨氮去除率可达到 87% 左右。

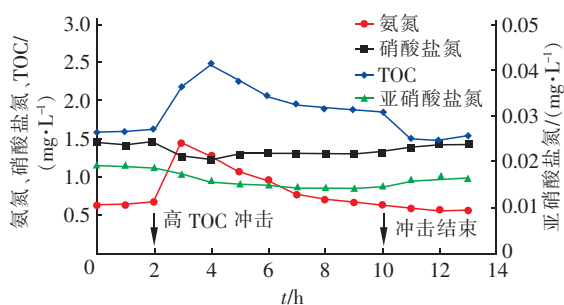


图7 生物催化滤池受高 TOC 冲击后各污染物指标的变化

Fig. 7 Change of pollutants concentration in the effluent of biological catalytic filter after high TOC shocking

滤池在受到高 TOC 冲击后,进水中有机物浓度增大,有利于生物滤池内异养型细菌快速繁殖,系统有机物的去除总量增加。硝化细菌和亚硝化细菌的生长繁殖受到限制,氨氮不能有效降解,导致氨氮浓

度升高,硝酸盐氮和亚硝酸盐氮浓度降低。硝酸盐氮和亚硝酸盐氮经过催化还原后被去除,整体去除率略有升高。随后硝化细菌和亚硝化细菌逐渐适应高 TOC 的进水环境,氨氮去除率开始缓慢增加,冲击结束前氨氮去除率恢复到正常运行水平。

3 结论

生物催化滤池作为新型饮用水处理技术,可以高效去除微污染源水中的氨氮和有机物,去除率可分别达到 82.12% 和 71.94% 左右。同时,生物催化滤池可以通过钼/锡双金属滤料将生物滤层硝化细菌和亚硝化细菌的代谢产物硝酸盐氮和亚硝酸盐氮还原为氮气,二者的去除率分别达到 58.22% 和 78.65%,有效解决了常规滤池出水硝酸盐氮和亚硝酸盐氮积累超标的问题。此外,生物催化滤池具有良好的抗冲击能力,不仅可以在低水温下正常运行,而且还能在生物降解和催化还原的协同作用下有效缓解高浓度氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮以及 TOC 的短时间连续冲击。生物催化滤池同时具有去除“三氮”的功能和抗冲击负荷能力,其作为微污染源水处理过程中的前处理工艺,可保障饮用水处理工艺出水水质的稳定。

参考文献:

- [1] 刘冰,范辉,余国忠,等. 氨氮在饮用水生物滤池内的去除机制[J]. 环境科学,2012,33(7):2394-2402.
Liu Bing, Fan Hui, Yu Guozhong, et al. Mechanism of NH_4^+ -N removal in drinking water biofilter [J]. Environmental Science, 2012, 33(7): 2394-2402 (in Chinese).
- [2] 刘冰,于鑫,富良,等. 饮用水系统中生物滤池性能的研究[J]. 中国给水排水,2010,26(21):72-74.
Liu Bing, Yu Xin, Fu Liang, et al. Study on performance of drinking water biofilter [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(21): 72-74 (in Chinese).
- [3] 李涛. 饮用水生物滤池中微生物群落研究进展[J]. 净水技术,2015,34(3):9-13.
Li Tao. Advances in research of microbial community in biofilters for drinking water treatment [J]. Water Purification Technology, 2015, 34(3): 9-13 (in Chinese).
- [4] Terry L G, Summers R S. Biodegradable organic matter and rapid-rate biofilter performance: A review [J]. Water Res, 2018, 128: 234-245.

(下转第 67 页)