

文章编号: 1004-7271(2005)02-0138-05

四种滤料去除氨氮的效果

蔡云龙¹, 臧维玲², 姚庆祯², 张饮江²

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092;
2. 上海水产大学生命科学与技术学院, 上海 200090)

摘要:测定生化环、沸石、生化石和碎石4种滤料的去除氨氮效果。结果显示,单位体积滤料去氨氮效果以沸石最佳[4.19 mg/(h·L)],生化环和生化石去氨氮能力基本相同,两者分别为3.60 mg/(h·L)与3.58 mg/(h·L),效果最差的碎石仅为2.09 mg/(h·L);若以单位质量滤料表示其去氨氮能力,则不同滤料的去氨氮能力差异显著,其中生化环去氨氮能力最强[5.29 mg/(h·kg)],其次为生化石,其去氨氮能力为4.07 mg/(h·kg),沸石的去氨氮能力较差[1.95 mg/(h·kg)],仅为生化环的37.0%,碎石的去氨氮能力最差[0.87 mg/(h·kg)],为生化环的16.4%。

关键词:生化环;沸石;生化石;碎石;去氨氮效果

中图分类号:S 912 **文献标识码:**A

Effects of removing ammonia with four filters

CAI Yun-long¹, ZANG Wei-ling², YAO Qing-zhen², ZHANG Yin-jiang²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. College of Aqua-life Science and Technology, Shanghai Fisheries University, Shanghai 200090, China)

Abstract: The paper studied the effect of ammonia removal by four kinds of filters. Among four kinds of filters, the effect of per volume ammonia removal by zeolite is the best [4.19 mg/(h·L)], and per volume sin-glass [3.60 mg/(h·L)] has equal effect with biostone [3.58 mg/(h·L)]. The effect of per volume of stone is the poorest [2.09 mg/(h·L)]. The effect of per mass ammonia removal by four kinds of filters implies greater and more obvious difference. The per mass of sin-glass has the best effect [5.29 mg/(h·kg)]. The effect of per mass biostone [4.07 mg/(h·kg)] is poorer than sin-glass, and better than zeolite [1.95 mg/(h·kg)]. The percentage of the effect of per mass zeolite to sin-glass is 37.0%. The effect of per mass stone is the poorest [0.87 mg/(h·kg)].

Key words: sin-glass; zeolite; biostone; stone; removing ammonia

近年来,随着水环境污染的日益加剧,水产养殖逐步从粗放式养殖向集约化养殖发展,其中水处理技术则成为养殖成功与否的关键。目前,生物膜法是一种行之有效的水处理方法^[1-3],是养殖水处理工程中不可缺少的组成部分。在生物过滤装置的设计中,滤料的选择将成为研究的重点,也是提高生物过滤技术的关键问题^[4]。常用滤料的种类很多,通常有砂,碳酸盐类石,各种玻璃材料,沸石类,陶瓷材料,碳纤维,矿渣等滤材。若要设计过滤效果上乘的滤器,人们不仅需要了解滤料一般的物化特性(如孔径,

收稿日期:2004-07-02

基金项目:上海市科技兴农重点攻关项目[农科(99)第1—9号]

作者简介:蔡云龙(1977-),男,河北保定人,博士研究生,专业方向为给水处理技术。E-mail:yunlongcai163@163.com

比表面积,机械强度,抗酸碱性等),同时需了解各种滤料附着生物膜后去除氨氮等物质的能力。如能提供定量描述滤料“去除能力”的资料,则将有助于人们更科学、合理的选用滤料。本试验仅就沸石等经济实用、取材方便的4种滤料对养殖用水中氨氮的定量去除效果进行了测定,所得结果将为今后生物过滤装置中滤料的选择及系统设计提供科学依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与amp;装置

试验于2001年9月在杭州湾畔的上海申漕特种水产开发公司卤虫孵化房进行。试验选常被采用且又廉价的碎石和由上海蓝海水产发展有限公司提供的3种滤料:生化环(又称烧结环)、天然沸石(又称吸氨石)和生化石(又称人造珊瑚石),4种滤料的相关参数见表1。

表1 4种滤料的相关参数

Tab.1 Correlative parameters of four kinds of filters

滤料种类	规格(mm)	比重(kg/m ³)	比表面积(m ² /m ³)	孔径(μm)
生化环	H15, φ15	0.68 × 10 ³	2.7 × 10 ⁵	30 ~ 200
沸石	3 ~ 5	(2.1 ~ 2.2) × 10 ³	2.0 × 10 ⁶	5 ~ 20
生化石	4 ~ 8	0.88 × 10 ³	4.2 × 10 ⁵	30 ~ 100
碎石	3 ~ 5	(2.2 ~ 2.6) × 10 ³	2.5 × 10 ⁴	

注:表中有关参数均由上海蓝海水产发展有限公司提供

自制简易试验装置(图1),采用浸没式生物过滤循环系统,每一循环系统均由蓝色塑料箱(60 cm × 45 cm × 40 cm)、底部具孔的白色塑料桶(H 45 cm × φ 27 cm)与潜水泵(流量1 t/h)三部分组成,并仅用一种滤料,共四套过滤循环系统。将塑料桶架在塑料箱上面,桶内装有滤料(即生物滤器),4种滤料的体积均为0.015 m³,滤床高度0.26 m。利用潜水泵将塑料箱中试验用水导入桶内,并经生物滤器过滤后直接由桶底流回水箱形成循环,试验用水体积为0.1 m³。桶和箱内均布有气石,试验期间连续曝气。

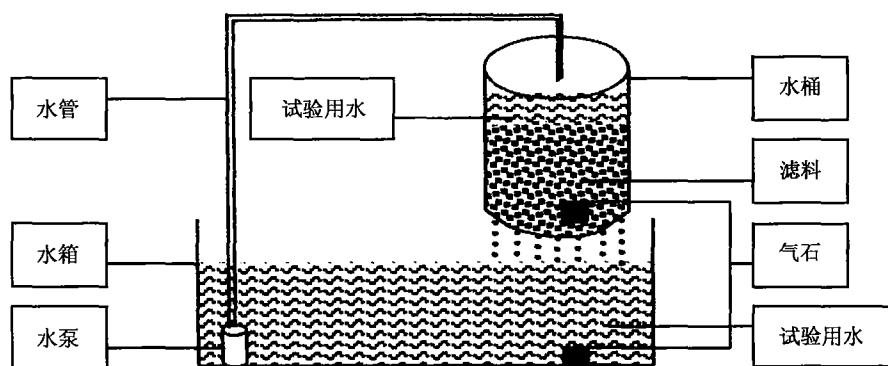


图1 简易浸没式生物过滤系统

Fig.1 Simple system of immersion biological filter

1.2 生物膜培养

采用自然挂膜法培养生物膜。生物膜培养用水为储存于卤虫孵化池的养殖废水,此水系南美白对虾高密度饲养用水,使用时间较长,有机物及氨氮含量较高, COD_{Mn}与 NH₃-Nt 含量分别约为 8.29 mg/L 与 1.50 mg/L, pH 值为 8.40, 现场比重为 1.006。将培养水以恒速(1 t/h)分别连续流经4个生物滤器以进行生物膜的培养。膜培养期间水温为 25 ± 1℃。亚硝化菌约1周即可培养成熟,故当膜培养到第7天时,向4个过滤循环系统注入上述生物膜培养水并进行循环过滤,12 h后检测各系统 NH₃-Nt 含量的变

化,测定结果表明, $\text{NH}_3\text{-Nt}$ 含量均由循环前的 1.50 mg/L 降至 0.10 mg/L 左右,这一结果表明滤器的生物膜中亚硝化菌已经成熟。一般认为滤床生物膜的成熟应该以 $\text{NO}_2\text{-N}$ 浓度的大幅下降为准^[5,6]。

但本试验的目的是研究不同滤料去氨氮能力,故以氨氮含量下降为指标进行检验,因此只需亚硝化菌成熟即可开始试验。此时排除各循环系统内生物膜培养用水,注入试验用水进行 4 种滤料去除氨氮能力的测定试验。

1.3 试验用水与水样采集

试验用水的基础水同生物膜培养用水,另按氨氮浓度约 4.00 mg/L 添加氯化铵,以便更有效地判断不同滤料的去氨氮效果,使试验更具有针对性。水样采集时间从初始水样开始,每小时 1 次,试验历时 12 h,共取样 13 次。

1.4 测定内容与方法

试验前后两次测定水样的 pH、DO,每次取样均测定氨氮值。pH 用 pHB-4 型酸度计测定,用海水比重计测定试验用水的现场比重,溶解氧用修正碘量法测定^[6], COD_{Mn} 用碱性高锰酸钾法测定^[7],氨氮用奈氏比色法测定^[8]。

2 结果

2.1 试验用水的基本水化指标

试验用水的现场比重为 1.006;试验期间水温为 25 ± 1 °C;因连续曝气,试验期间水体 DO 均在 6 mg/L 以上。尽管生物硝化作用能消耗一定量的碱性离子,能降低被处理水体中的 pH 值,但此试验仅持续了 12 h,试验水体 pH 值变化不大,维持在 8.42 ± 0.2 。试验初始水样中 COD_{Mn} 与 $\text{NH}_3\text{-Nt}$ 含量分别为 8.29 mg/L 与 3.89 mg/L。

2.2 4 种滤料去氨氮效果

试验期间氨氮测定结果列于表 2,同时以图 2 表示 4 种滤料氨氮去除率随时间的变化。图 2 表明,在试验条件下,对于含有同等浓度氨氮的水,沸石去氨氮效果最佳。在前 3.5 h 内,沸石对氨氮的去除率达 73% 以上,其余 3 种滤料为 40% ~ 68%。可见沸石去氨氮效果显著高于其它 3 种滤料,其仅用 6h 便将氨氮从 3.89 mg/L 降至 0.12 mg/L,直至试验结束,氨氮去除率保持为 96.9% ~ 97.7%。生化环和生化石达到与前者同样效果,即氨氮去除率达 96% 以上用了 7 h,之后两者去氨氮效果与前者基本相同。碎石则用了 12 h 才将氨氮含量降至 0.13 mg/L,使氨氮去除率达到 96.7%,碎石去除氨氮的速度明显较以上 3 种滤料缓慢。由表 1 中所列 4 种滤料的比表面积(单位体积表面积)与所用滤料体积(0.015 m^3)计算,得出试验生物滤器中生物膜可附着生长的理论表面积分别为:4 050 m^2 (生化环)、30 000 m^2 (沸石)、6 300 m^2 (生化石)、375 m^2 (生化环)。4 套生物滤器中,沸石的表面积最大,数量级为 10^4 ,生化环和生化石表面积数量级为 10^3 ,而碎石的表面积最小,数量级为 10^2 。滤料的去除氨氮效果与单位体积表面积有密切相关性,滤料的单位体积表面积越大,可附着的生物膜越多,去除氨氮的效果越好,反之则越差^[9]。4 种滤料中沸石的单位体积表面积最大,其去氨氮效果应最佳;而碎石的单位体积表面积最小,其去除氨氮效果应最差,显然这一结论与试验结果非常吻合。

表 2 四种滤料去氨氮效果

Tab.2 Effects of removing ammonia with four filters

	NH ₃ -Nt, mg/L												
时间(h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
生化环	3.89	3.13	2.76	1.84	0.64	0.42	0.27	0.11	0.12	0.08	0.13	0.09	0.13
沸石	3.89	2.79	1.86	1.20	0.87	0.48	0.12	0.10	0.13	0.09	0.11	0.09	0.13
生化石	3.89	3.23	2.75	1.61	1.43	0.72	0.36	0.13	0.10	0.12	0.09	0.08	0.12
碎石	3.89	3.32	2.84	2.49	2.22	1.84	1.13	0.92	0.67	0.42	0.39	0.20	0.13

2.3 4 种滤料去氨氮速率

据试验期间氨氮测定值及滤料用量按以下两式计算各滤料的去氨氮平均速率

$$V_v[\text{mg}/(\text{h}\cdot\text{L})] = (C_1 - C_2) \times v_1 / (t \times v_2) \quad (1)$$

$$V_w[\text{mg}/(\text{h}\cdot\text{kg})] = (C_1 - C_2) \times v_1 / (t \times w) \quad (2)$$

式中: V_v - 单位体积滤料去氨氮平均速率; V_w - 单位质量滤料去氨氮平均速率; C_1 - 氨氮初始浓度; C_2 - 水样首次下降至氨氮去除率趋于稳定时的氨氮浓度; v_1 - 试验用水体积(m^3); v_2 - 滤料体积(m^3); w - 滤料质量(kg); t - 水样首次下降至氨氮去除率趋于稳定时所用的时间。利用以上两式计算所得结果列于表 3。

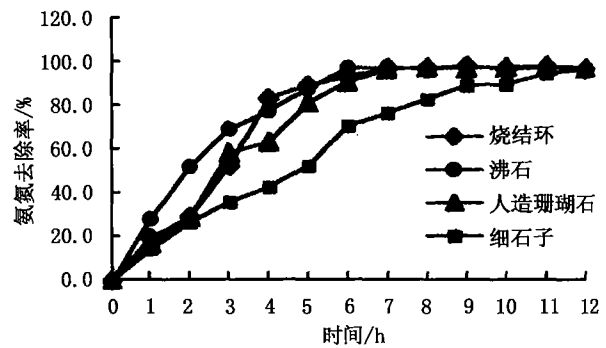


图 2 四种滤料氨氮去除率随时间的变化
Fig.2 The changes of the rate of ammonia removal by four kinds of filters

表 3 四种滤料去氨氮平均速率

Tab.3 The average rate of removing ammonia with four kinds of filters

滤料种类	生化环	沸石	生化石	碎石
单位体积去氨氮速率 [$V_v, \text{mg}/(\text{h}\cdot\text{L})$]	3.60	4.19	3.58	2.09
单位质量去氨氮速率 [$V_w, \text{mg}/(\text{h}\cdot\text{kg})$]	5.29	1.95	4.07	0.87

表 3 表明,单位体积滤料去氨氮效果为沸石最佳[$4.19 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{L})$],生化环和生化石极为接近,两者 V_v 分别为 $3.60 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{L})$ 和 $3.58 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{L})$,此与两者所用材质和加工条件相同、仅是外形差异有关,生化环为圆柱状,生化石为不规则颗粒状。生化石的单位体积表面积大于生化环,因此生化石的去氨氮效果理论上好于生化环,但圆柱状滤料可能较不规则状滤料更易附着生物膜,即圆柱状滤料表面积利用率较高,以致两者的去氨氮效果相近。碎石[$2.09 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{L})$]效果最差;由表 3 可看出,4 种滤料 V_w 的差异远超过其 V_v 之差异。即以单位质量表示滤料去氨氮的能力差异显著,其中生化环去氨氮能力最强[$5.29 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{kg})$],为仍属去氨氮能力最差碎石[$0.87 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{kg})$]的 6.1 倍,其次为生化石[$4.07 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{kg})$],沸石[$1.95 \text{ mg}/(\text{h}\cdot\text{kg})$]较差,分别为生化环和生化石的 37.0% 和 47.6%。显然,以 V_v 表示滤料的去氨氮能力更切合实际。市场出售滤料通常也按体积计。

3 讨论

对于设计者来讲,根据什么样的原则进行生物膜载体 - 滤料的选择,是生物膜反应器技术成功与否的关键一步。滤料的选择得当,就可以达到反应器高效运行。其选择应遵循的原则主要有机械强度,物理形态,生物、化学及热力学稳定性,亲疏水性及表面电性,孔隙度及表面粗糙度,比重,对生物膜活性的影响,可再生性和价格等^[9]。

滤料的物理形态主要是指其几何形态,包括空间体积及形状两方面因素。在生物滤器设计过程中,滤料空间体积的确定应在水力学试验基础上做出优化选择。一般来讲,单个滤料的空间体积越大,其所具有的比表面积越小,即单位滤料质量所能提供的生物膜增长面积较小。反之,单个滤料的空间体积越大,其所具有的比表面积越大,单位滤料质量所能提供的生物膜增长面积较大。四种滤料中沸石的比表面积最大,去氨氮效果也最佳。此外,在确定空间体积时必须考虑到传质效率、能量损耗及操作运行的方便性等。

滤料的形状直接决定其比表面积的大小,但不同形状的滤料所具有的传质效率及对微生物所起的

屏蔽作用也不尽相同,本试验选用的四种滤料形状各异,总体上沸石、生化石和碎石以不规则颗粒状为主,生化环为圆柱状。尽管生化石的比表面积大于生化环,但两者去氨氮效果相近,这可能由圆柱状的生化环表面积利用率和传质效率高于颗粒状的生化石所致。

滤料的选用应以效果好与经济为准则。据试验结果碎石的效果甚差,因此在建造高效率生物滤池时应不予考虑。依来源和经济成本,沸石具有明显的优势。生物过滤装置运行中,滤料的反冲洗是日常管理和维护的一项重要内容。沸石的孔径为 $5 \sim 20 \mu\text{m}$,相对较小,易堵塞,反冲洗阻力较大,处理效率低。生化环、生化石的孔径为 $30 \sim 200 \mu\text{m}$,相对较大,尤其是生化环为圆柱状,不易堵塞,反冲洗阻力较小,处理效率较高,管理和维护成本较前者低。因此,选择滤料时要综合考虑有机负荷、水力负荷及管理成本等各种因素。

建造生物过滤装置时,滤料应有足够的机械强度,能承受一定的压力,且比重应小,以减少支承结构的荷载,可沸石比重大,建造时支撑荷载重,建造成本相应增加。滤料既应能抵抗废水、空气和微生物的侵蚀,又不宜含影响微生物生命活动的杂质^[10],三种滤料均符合此条件。此外,沸石具吸氨特性^[11],沸石吸氨饱和后,不仅会降低去氨氮效率,且对生物过滤装置生化处理有不良影响,需对其进行去氨处理,成本也相应增加。

上述可知,沸石,生化环和生化石作为滤料各有优缺点,且生化环和生化石的性能相似。建造生物过滤装置中,选用应以生化环和生化石为主,并视具体情况,按适当比例搭配沸石。对其它来源丰富,性价比高的滤料也应进行类似的去氨氮能力的测定和比较,为今后设计生物滤器选材提供更广泛、科学的依据。

参考文献:

- [1] 胡伯成,王祖钧.工业化养鱼工程设计浅说[J].渔业机械仪器,1992,19(10):3-7.
- [2] 杨莺莺,李卓佳,贾晓平,等.水质净化作用菌光合细菌 PS2 的生物学特性及环境因子对其生长的影响[J].上海水产大学学报,2003,12(4):293-297.
- [3] 徐元勤,韩月玲.好氧生物滤床去除 COD 及 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的研究[J].大连水产学院学报,1997,19(1):43-50.
- [4] 臧维玲,朱正国,张建达,等.简易过滤装置对罗氏沼虾亲虾越冬池水质的净化作用[J].上海水产大学学报,1995,4(1):20-26.
- [5] 梅志平(译).循环过滤设备的维护和管理[J].水产科技情报,1991,18(2):58-60.
- [6] 中国医学科学院卫生研究所.水质分析法[M].北京:人民卫生出版社,1979.161-167.
- [7] 雷衍之,陈佳荣,臧维玲,等.淡水养殖水化学[M].南宁:广西科学技术出版社,1993.191-192.
- [8] 臧维玲.养鱼水质分析[M].北京:农业出版社,1991.44-96.
- [9] 刘雨,赵庆良,郑兴灿.生物膜法污水处理技术[M].北京:中国建筑工业出版社,2001.38-40.
- [10] 唐受印,汪大翠.废水处理工程[M].北京:化学工业出版社,1998.264-265.
- [11] 王云祥,王庆官.沸石在水产养殖业中的应用研究[J].水产科学,1992,11(8):18-23.