

牡蛎壳填料浸没式生物滤池的除磷特性

熊小京 黄智贤 景有海 洪华生 丁原红

(厦门大学环境科学研究中心, 厦门 361005)

摘要 探讨如何提高普通浸没式生物滤池除磷效果为目的, 采用牡蛎壳为填料, 通过改变水力停留时间来考察牡蛎壳和陶粒两种填料的浸没式生物滤池对 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 以及 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去磷特性。结果表明, 与陶粒填料相比牡蛎壳填料在对 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 的去除方面具有明显的优势, 牡蛎壳良好的除磷性能主要是通过生物诱导的化学沉淀来实现的。

关键词 牡蛎壳填料 除磷 浸没式生物滤池

Performance on phosphorus removal by oyster-shell in a submerged bio-filter Xiong Xiaojing, Huang Zhixian, Jing Youhai, et al. Environmental Sci Res Center, Xiamen Univ., Xiamen 361005

Abstract: The behavior of phosphorus removal by oyster-shell media was investigated at different HRT and phosphorus concentrations in a submerged bio-filter. The experiment was carried out in two bio-filter columns packed with oyster-shell and ceramic media respectively. Both oyster-shell and ceramic media had similar behavior in the removal of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and COD_{Mn} , whereas oyster-shell performed well efficiency in phosphorus removal. It was found that the removal rate of phosphorus for oyster-shell was up to 70%, which was higher than that (30%) for ceramic media. It was evidenced that oyster-shell could remove phosphorus effectively by biologically-induced chemical precipitation.

Keywords: Oyster-shell media Phosphorus removal Submerged bio-filter

磷的去除目前使用的方法有吸附法、化学法、电解法、生物膜法以及活性污泥法等。其中吸附法、化学法和电解法因运行成本高、污泥的产量大; 生物膜法因膜表面易污染、清洗困难, 容易造成膜堵塞, 使它们在应用上受到一定的限制^[1,2]。传统的 A/O 法在除磷方面有一定的优势, 但工艺相对比较复杂, 各操作单元中的溶解氧控制, 污泥龄以及碳/磷比值的确定是其技术关键, 需要严格把关^[3]。如何简化工艺流程, 提高生物除磷的效果将是一个新的研究热点。

M Mauer 等^[4]的研究结果表明, 在活性污泥法中 pH 在 7~8 时, 若有钙盐存在, 能够发生生物诱导的化学沉淀, 即磷酸根离子能够与钙离子反应生成 $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$ 沉淀, 使生物除磷效果显著提高。水产业废物牡蛎壳含有丰富的钙盐, 具有丰富的天然多孔表面, 是微生物附着和生长的理想载体。本实验利用牡蛎壳的这种特点, 采用牡蛎壳作为淹没式生物滤池的生物载体, 并以陶粒填料为对照, 重点考察牡蛎壳对磷的去除特性。

1 材料与方

1.1 装置与流程

实验使用的装置与流程如图 1 所示。装置包括两根内径 7.5 cm, 高 200 cm 的 PVC 柱, 其中一根填装粒径为 2 mm 陶粒, 另一根填装 (2~4) mm × (5~6) mm 牡蛎壳碎片, 高度均为 100 cm。原水由蠕动泵自反应柱的上端进入, 通过溢流来维持液面恒定高度; 对填料层以上集水段进行曝气, 气水比约为 1:1, 通过调节出水流量确定水力停留时间(HRT)。

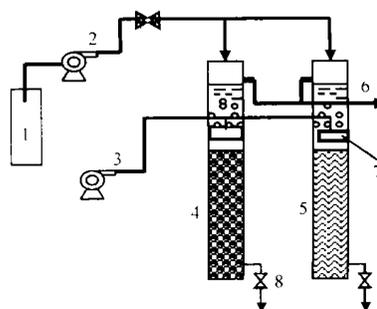


图 1 实验装置图

1. 水槽; 2. 蠕动泵; 3. 增氧机; 4. 陶粒填料;
5. 牡蛎壳填料; 6. 溢流管; 7. 曝气头; 8. 出口

1.2 实验方法

采用自然挂膜启动, 挂膜周期约为 3 周。通过分段改变 HRT 来考察装置的处理性能; HRT 于第一, 二阶段(始于第 26 d)为 12 h, 第三阶段(始于第 48 d)为 5 h。试验中分别测定进出水的 DO、pH 和浊度, 并对 COD_{Mn} 、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 等项目进行分析。

1.3 原水组成

原水水质近似二级处理水, COD_{Mn} 为 25 mg/L, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 为 15 mg/L, $\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 为 10 mg/L, 具体组成见表 1。

1.4 静态除磷实验

在 5 个分别装有 20 g、(2~4) mm × (5~6) mm 牡蛎壳碎片的三角烧瓶中, 分别加入 pH 为 3.5、4.0、5.0、6.0、7.0 的 NaH_2PO_4 溶液 ($\text{PO}_4^{3-} - \text{P}$ 24 mg/L) 100 mL, 然后放在摇床

里振荡 12 h, 最后测定初始及结束时的 $PO_4^{3-}-P$ 浓度。

表 1 原水组成

成分	浓度 / $mg \cdot L^{-1}$
$(NH_4)_2SO_4$	70
KH_2PO_4	43 和 68
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	75
NaCl	50
$NaHCO_3$	50
Glucose	50

1.5 分析方法

COD 采用高锰酸钾指数法测定; NH_4^+-N 采用靛酚蓝分光光度分析; $PO_4^{3-}-P$ 通过钼锑抗分光光度法分析; DO、浊度、pH 都是用仪器来检测的。

2 结果与讨论

2.1 DO、pH 与浊度

图 2 分别给出了充填柱内集水段与出水的 DO 值变化。可以看出, 牡蛎壳柱与陶粒柱的集水段与出水的 DO 值都分别稳定在 $5.0 \sim 6.0$ 和 $1.5 \sim 2.0 mg/L$, 溶解氧沿柱的轴向逐渐减少, 形成高氧和低氧区域, 这种环境有利于硝化与反硝化菌的生长。

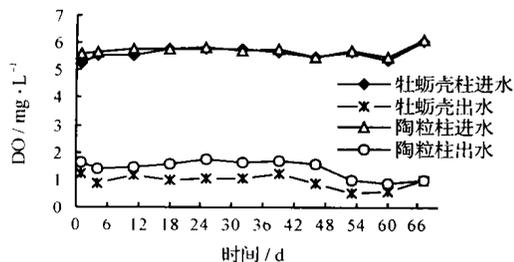


图 2 充填柱内集水段与出水的 DO 值变化

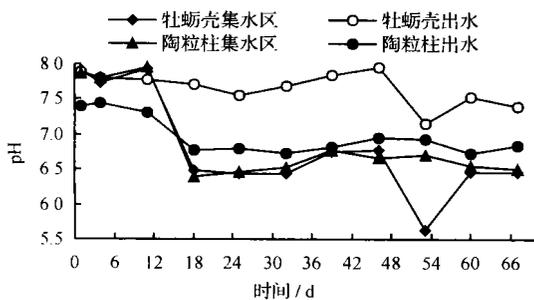


图 3 充填柱内集水段与出水的 pH 变化

图 3 分别给出了充填柱内集水段与出水的 pH 变化。填料层上集水段中好氧微生物将有机成分酸化, 使得 pH 略有下降, 但基本稳定在 $6.5 \sim 7.0$ 之间。牡蛎壳柱的出水 pH 在 $7.5 \sim 8.0$ 之间, 而陶粒柱的出水 pH 略有上升, 但仍在 $6.5 \sim 7.0$ 之间波动。在微酸性条件下, 牡蛎壳里的钙盐会发生部分溶解而放出 Ca^{2+} , 从而使出水的 pH 升高。

由图 4 可以看出, 牡蛎壳柱与陶粒柱的出水浊度在挂膜初期急剧下降, 后期出现了反弹波动, 随后渐渐趋于平稳。特别是当 HRT 从 12 h 缩短为 5 h 时, 没有出现浊度的上升。

2.2 对 COD_{Mn} 的去除效果

由图 5 看出, 陶粒柱与牡蛎壳柱的 COD_{Mn} 去除性能很接

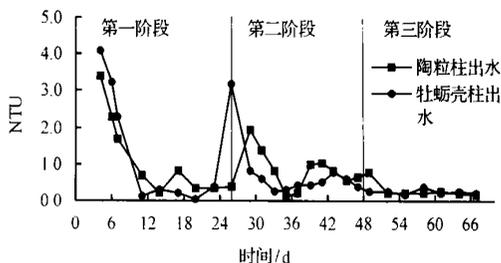


图 4 陶粒与牡蛎壳的出水浊度变化

近, 当 HRT 为 12 h 时, 两柱的最大去除率均能够达到 90%; 当 HRT 缩短为 5 h 时, COD_{Mn} 去除率稍有降低后迅速回升, 基本稳定在 80%~90%。由此可见, 陶粒与牡蛎壳不仅对 COD_{Mn} 的去除效果好, 而且都能耐 COD_{Mn} 负荷的冲击。

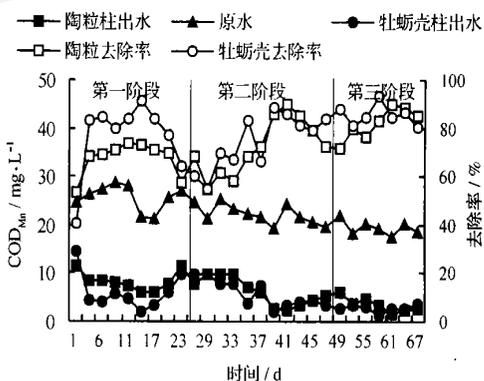


图 5 陶粒柱与牡蛎壳对 COD 的去除特性比较

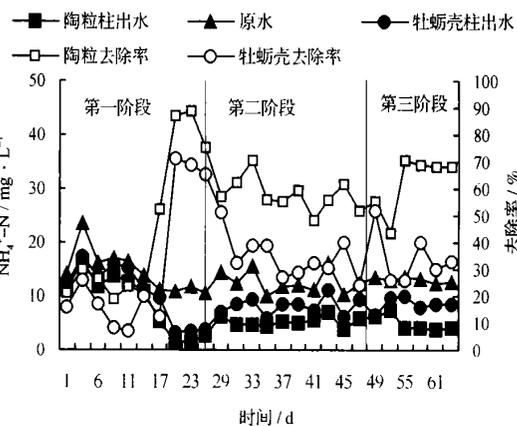


图 6 陶粒柱与牡蛎壳对氨氮的去除特性比较

2.3 对氨氮的去除效果

从图 6 可以看出, 陶粒柱对氨氮的去除率比牡蛎壳好, 最高可达 80%; HRT 的增加对氨氮的去除影响不是很大。由于陶粒层内堆积空隙较为均匀, 使水中的氧容易均匀地送到层内各处的粒子表面; 而牡蛎壳层内堆积空隙不是很均匀, 柱内堆积密度较高水流不畅部分会出现缺氧, 这可能是陶粒柱的氨氮去除率比牡蛎壳柱好的主要原因, 同时也是陶粒柱的 COD_{Mn} 去除率比牡蛎壳柱略高的主要原因 (见图 5)。

2.4 对磷的去除效果

关于生物除磷的机理, 一般认为除磷是通过聚磷菌的生物聚磷作用或生物诱导的化学沉淀作用。在本处理工艺中,

填料层顶部与底部 DO 值都分别在 5.0~6.0 和 1.5~2.0 mg/L。因整个层内流动性存在着差异,所以不能否认填料层内厌氧区的存在;但是,从图 7 中看到陶粒柱对磷的去除效果极低,而且水的流动过程与一般的生物除磷工艺(好氧-厌氧)相反,由此推断聚磷菌因厌氧和好氧存在而产生生物聚磷作用可能性很小。与此相比,图 7 中牡蛎壳柱对磷的去除情况显示出截然不同结果,牡蛎壳柱在 HRT 为 12 h 时的磷去除率达 70%~80%,而在 HRT 为 5 h 期间仍保持在 50%~70%,其除磷效果明显优于陶粒柱。由此可以推断牡蛎壳的除磷机理不是通过聚磷菌的释磷和过量吸磷来实现的。

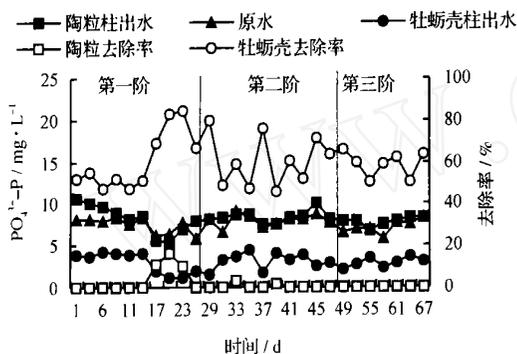


图 7 陶粒柱与牡蛎壳的除磷特性比较

从图 8 可以看出,牡蛎壳与陶粒两柱填料层中 pH 的分布趋势相近。在填料层的上部,由于污泥的浓度较高,随着有机物好氧生物降解的进行,pH 稍有下降;在填料层的中下部的缺氧区,局部的反硝化作用会使 pH 略有上升。与陶粒柱相比,牡蛎壳填料柱中的 pH 具有较大的上升幅度,最高 pH 达到了 8 左右。这可能是牡蛎壳中的主要成分 CaCO_3 在酸性条件和微生物的侵蚀作用下逐渐溶解所致。

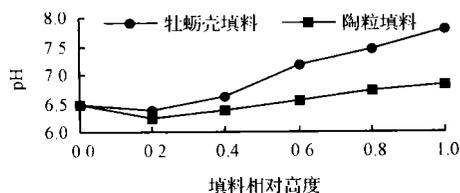
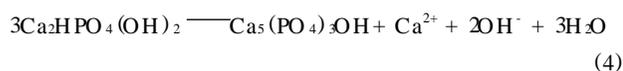
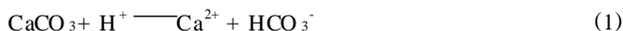


图 8 pH 在填料层中的分布

关于牡蛎壳的除磷作用,认为是通过生物诱导的化学沉淀来实现的,其机理为,微生物在有氧条件下,通过好氧呼吸以及对有机物的降解作用使水体呈微酸性。牡蛎壳体的 CaCO_3 成分在酸性环境中逐渐被溶解,并释放出钙离子,这些钙离子能够与磷酸根离子结合形成沉淀物,同时 pH 回升,反应式如下:



M Maurer 等^[5]的研究表明,上述两个反应步骤可以在 pH 为 7~8 之间进行, $\text{Ca}_2\text{HPO}_4(\text{OH})_2$ 与 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 是较稳定的沉淀物。而本试验的出水 pH 为 7.5~8 正好在沉淀反

应的 pH 范围之内,从而进一步证实,牡蛎壳良好的除磷性能主要是通过生物诱导的化学沉淀来实现的。

此外,从图 5 牡蛎壳柱出水的浊度值变化趋势可以看到,因生物诱导的化学沉淀而发生磷酸钙盐沉淀对出水浊度几乎没有影响。

2.6 静态条件下牡蛎壳的化学除磷作用

表 2 给出了不同 pH 条件下,单位质量牡蛎壳对 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除量和 Ca^{2+} 的理论释放量。可以看出,随着 pH 的逐渐降低,牡蛎壳对磷的去除效果逐渐增强。当溶液的 pH 为 7 时,1 g 牡蛎壳靠吸附作用可去除 0.0023 mg 的磷,而 pH 为 3.5 时,可去除 0.0464 mg 的磷,扣除吸附除磷量可得到 0.0441 mg 的化学除磷量。从理论上讲,牡蛎壳在酸性条件下溶解产生的 Ca^{2+} 能够与 PO_4^{3-} 按 3:2 的化学计量比形成沉淀,由此可以推算出不同 pH 条件下 1 g 牡蛎壳所释放的 Ca^{2+} 质量(结果见表 2)。从表中的数据可以得出,pH 越小,牡蛎壳所释放的 Ca^{2+} 就越多,对磷的去除效果就越明显。

表 2 1 g 牡蛎壳 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 的去除量和 Ca^{2+} 的理论释放量与 pH 的关系

pH	$\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 去除量/mg	Ca^{2+} 理论释放量/mg
7.0	0.0023	0
6.0	0.0233	0.0405
5.0	0.0257	0.0452
4.0	0.0362	0.0656
3.5	0.0464	0.0854

3 结论

- (1) 牡蛎壳柱与陶粒柱对 COD_{Mn} 的去除效果比较好,HRT 的增加对 COD_{Mn} 去除影响不是很明显。
- (2) 陶粒柱对氨氮的去除效果明显的高于牡蛎壳柱,HRT 的增加对氨氮的去除影响不是很大。
- (3) 牡蛎壳柱对磷具有很好的去除效果,HRT 为 12 h 时磷去除率达到了 70%~80%。
- (4) 生物聚磷作用在生物滤池的除磷方面效果很低,牡蛎壳主要是通过生物诱导的化学沉淀来实现磷的去除。
- (5) 水中的 pH 越小,牡蛎壳所释放的 Ca^{2+} 就越多,对磷的去除效果就越明显。

参考文献

- 1 张国照,汪慧珍. 强化吸附作用在生物除磷中的应用. 给水排水, 1999, (6): 33~34
- 2 吴燕,安树林. 废水除磷的现状与展望. 天津工业大学学报, 2000, (2): 74~78
- 3 刘永,朱宛华,崔康平等. 冰箱行业酸洗磷化污水除磷工艺研究. 合肥工业大学学报, 1998, (1): 81~83
- 4 M Maurer, D Abmovich, H Siegrist, et al. Kinetics of biologically induced phosphorus precipitation in water treatment. Wat Res, 1993, 33(2): 484~493
- 5 M Maurer, M Boller. Modelling of phosphorus precipitation in wastewater treatment plants with enhanced biological phosphorus removal. Wat Sci Tech, 1999, 39(1): 147~163

责任编辑: 闵怀 (收到修改稿日期: 2003-04-16)