

沸石滤料曝气生物滤池处理水产养殖废水的工艺特性

蒋轶锋¹, 刘大华², 孙同喜¹, 陈建孟¹

(1. 浙江工业大学生物与环境工程学院, 杭州 310032 2 浙江菲达脱硫工程有限公司, 杭州 310051)

摘要: 采用上流式沸石滤料曝气生物滤池(ZBAF)对水产养殖废水进行处理. 结果表明, 沸石的高效吸附作用可使系统获得快速启动, 异养菌和硝化菌生物膜的成熟分别只需 7d 和 25d. 系统在水力负荷 0.25m³/h 及气水比 20:1 工艺条件下运行效能最佳, COD 和 NH₄⁺-N 去除率分别稳定在 85% 和 70% 左右. 通过对 ZBAF 滤柱沿程水质、微生物等指标分析, 异养菌和硝化菌主要聚居区分别在滤料层下端和上端, DO 值的低谷位置可作为其聚居区分界线; 生物量(磷脂-P)和生物活性(好氧速率)沿高程的分布大体一致, 其最大值均出现在滤柱底部, 分别为 114.12 nmol/g 和 0.67 mg/(g·h).

关键词: 曝气生物滤池; 水产养殖废水; 沸石滤料; 工艺特性; 启动

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)03-0703-06

Process Characteristics of Zeolite Media Biological Aerated Filter for Treating Aquaculture Wastewater

JIANG Yi-feng¹, LIU Da-hua², SUN Tong-xi¹, CHEN Jian-meng¹

(1. College of Biological and Environmental Engineering Zhejiang University of Technology Hangzhou 310032 China 2. Zhejiang Feida Desulfurization Engineering Co. Ltd., Hangzhou 310051, China)

Abstract In this study, an up-flow zeolite media biological aerated filter (ZBAF) was developed and employed for the treatment of aquaculture wastewater. The results showed that ZBAF could start up quickly after 7d and 25d in viewpoint of mineralization and nitrification. 0.25 m³/h and 20:1 were found to be the optimal hydraulic loading and gas/water ratio, under which around 85% of COD and 70% of NH₄⁺-N were removed stably in the ZBAF. Through analysis of water quality and microorganism along the flow direction, the heterotrophic and nitrifying population occupied respectively in the bottom and top of the filter column, and lower DO concentration was regarded as the boundary zone for these two different groups of chemotrophic bacteria. The changing profiles of biomass (phospholipid-P) and activity (oxygen uptake rate) showed the similar mode along the height of ZBAF, and their maximum values of 114.12 nmol/g and 0.67 mg/(g·h) were detected at the bottom of the filter.

Key words biological aerated filter; aquaculture wastewater; zeolite media; process characteristics; start-up

中国是世界渔业大国, 随着集约化水产养殖模式的迅猛发展, 水质恶化与废水排放直接制约了产业的可持续发展, 加剧了水体的富营养化. 世界各国对水产养殖废水处理技术进行了大量的研究, 但现有生化法和化学法等多未能实现资源的合理利用^[1-2]. 针对当前大量水产养殖废水高 COD、高 NH₄⁺-N 的特点, 本研究将采用沸石滤料曝气生物滤池(ZBAF)对污染物进行处理. 沸石具有孔隙率高、比表面积大的特点, 对 NH₄⁺-N 有很强的选择性离子吸附和交换能力^[3-6], 作为 BAF 的理想载体可有效减小含氮废水的冲击负荷, 有利于硝化菌等微生物生存, 并且沸石价格仅是常用陶粒滤料的 1/4~1/6, 应用前景广阔^[6-9].

本试验通过对 ZBAF 的挂膜启动、稳定运行, 以及微生物群落、数量和活性等特性的研究, 探讨 COD 和 NH₄⁺-N 的去除规律和机制, 以期优化 ZBAF 运行工况提供有益参考.

1 材料与方法

1.1 试验装置

如图 1, ZBAF 由有机玻璃制成, 高径分别为 1500 和 50 mm; 采用上流式配水, 底部缓冲区成倒三角状, 内设曝气管兼作反冲洗布气管; 采用天然斜发沸石为滤料, 工作层高 1350 mm, 底部承托板 50 mm 以上填充有粒径 10~15 mm 的沸石, 其余均 3~8 mm; 水样和生物取样口(直径 20 mm, 利于取滤料样品)沿高程分布, 间距约 300 mm, 由下而上依次编号为 0 号(进口)和 1 号、2 号、3 号、4 号(出口),

收稿日期: 2009-05-13; 修订日期: 2009-09-28
基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-002, 2008ZX07101-006-07, 2008ZX07106-2-2); 国家科技支撑计划专题项目(2007BZE58B07); 浙江省重大科技专项(2007C13081); 杭州市重大科技攻关项目(20062912A06); 浙江工业大学重中之重学科开放基金项目(20080210)

作者简介: 蒋轶锋(1978~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为高效生物脱氮除磷技术, E-mail: jy@zjut.edu.cn

以跟踪监测水质和滤料上微生物指标变化。

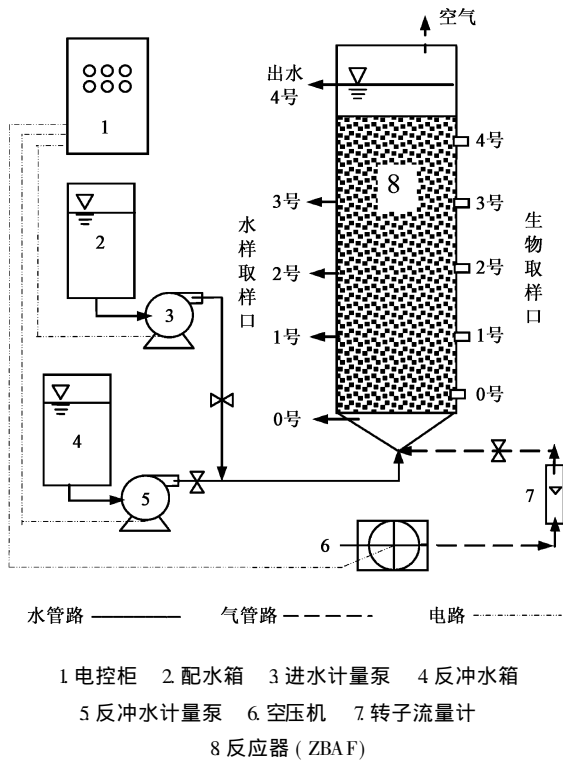


图 1 试验装置流程

Fig 1 Flow diagram of the ZBAF

1.2 废水水质

试验用水取自杭州市余杭区某水产养殖场,初步沉淀后储存于配水箱,然后由计量泵注入反应器底部,主要水质指标如表 1 所示。

1.3 ZBAF 运行

在保持曝气量充足 ($DO \geq 4 \text{ mg/L}$) 条件下,以水力负荷 $0.10 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 启动挂膜;挂膜后,进行水力负荷、气水比等工艺考察;在最佳参数下稳定运行 35 d 考察水质及生物指标的沿程变化,揭示 ZBAF 的除污规律。运行参数如表 2 所示。

ZBAF 对进水中 SS 的截留及生物膜的生长会导致滤料层堵塞和出水水质下降,采用气-水+气-水三阶段反冲方式:单独气冲 $10 \text{ m}^3/\text{h}$ 进气强度为 $8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;气水联合反冲 $5 \text{ m}^3/\text{h}$ 其中进气和进水强度分别为 5 和 $3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;单独水漂洗 $10 \text{ m}^3/\text{h}$ 进水强度为 $3 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

1.4 分析方法

1.4.1 水质指标测定

COD、 NH_4^+-N 、TN 和 TP 等水质指标根据国家标准方法进行分析^[10], pH 和 DO 分别采用 WTW pH-330 和 OX i330 型便携式分析仪检测。

表 1 进水水质

Table 1 Influent water quality

项目	COD/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	NH_4^+-N / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TN/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	TP/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SS/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH
范围	280~360	31.2~43.7	35.3~55.4	2.3~4.7	26~78	6.0~8.6
平均值	325	40.2	51.0	3.1	54	7.6

表 2 运行参数

Table 2 Operational parameters for the ZBAF

运行参数	挂膜考察	水力负荷考察	气水比考察	稳定运行
水力负荷/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	0.10	0.10, 0.25, 0.40, 0.60	最佳水力负荷	最佳水力负荷
气水比	30:1	30:1	5:1, 10:1, 20:1, 30:1, 40:1	最佳气水比
运行时间/d	42	28	28	35

1.4.2 微生物指标测定

于反应器停运放干后用小铲从生物取样口处取出适量滤料(至少可布满反应器的一个横截面)进行生物量和生物活性测定,分别以磷脂中的磷含量(磷脂-P)和好氧速率(OUR)表示。磷脂-P(以 P 计, mmol/g)通过比色法来测定^[11],在 100 mL 具塞三角瓶中进行;OUR [$\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$]表示单位滤料上微生物消耗氧气的速率(以 O_2 计),于已灭菌的 BOD 瓶中,按照参考文献[12]进行分析计算。

2 结果与讨论

2.1 ZBAF 启动

采用接种挂膜法进行 ZBAF 启动。种泥取自杭州四堡污水处理厂好氧池, VSS/SS 在 0.8 左右且活性良好;向反应器内接种 2 L 该污泥混合液,闷曝 3 d 并每天更换一定量的新鲜水产养殖废水;3 d 后改用连续流并对监测进出水水质。

启动期间 COD 的去除如图 2 所示。尽管启动初期系统中滤料表面并未形成稳定的生物膜,大量离散菌被不断淘洗出 ZBAF,但依靠沸石的吸附作用以及微生物的降解作用,ZBAF 获得了快速启动^[13]。COD 去除率随挂膜的进行而快速提高,7 d 时 COD 的去除率达到了 80% 以上,之后一直稳定在 80%~95% 之间,且出水清澈透明,这表明沸石表面的异养

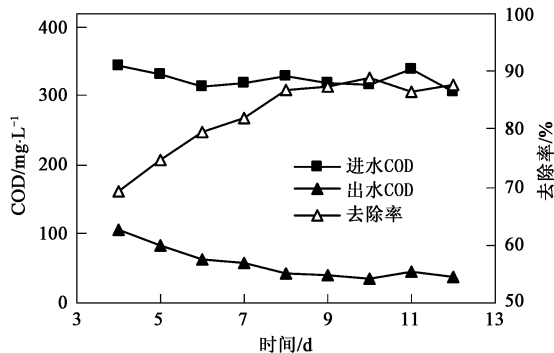
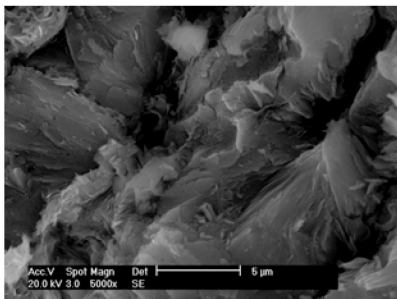
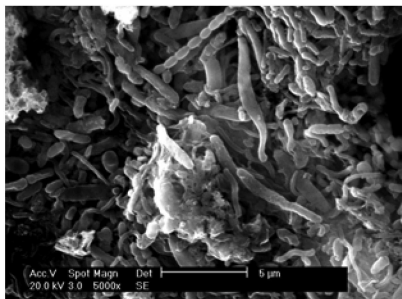


图 2 ZBAF启动期间 COD去除情况

Fig 2 COD removal during the period of ZBAF start-up



(a) 挂膜前



(b) 挂膜7 d时(1号取样口)

图 3 挂膜前后滤料表面电镜照片

Fig 3 Comparison of SEM images before and after the formation of the biofilm

部分 NH_4^+-N 在硝化菌作用下被氧化为 NO_x^--N ($\text{NO}_2^--\text{N} + \text{NO}_3^--\text{N}$), 如图 4 所示, 在 17~25 d 内, NO_x^--N 含量由 6.0 mg/L 迅速积累至 20.0 mg/L, 之后一直稳定在 20.0 mg/L 左右, 表明系统硝化功能启动完成. 由此认为, 自养硝化菌微生物膜 25 d 左右成熟, 比异养菌微生物膜所需时间长. 但沸石滤料对 NH_4^+-N 的吸附^[3-5, 13], 避免了系统在启动期间由于硝化功能低下而引起出水 NH_4^+-N 浓度较高的问题, 改善了传统陶粒滤料 BAF 的抗冲击负荷的

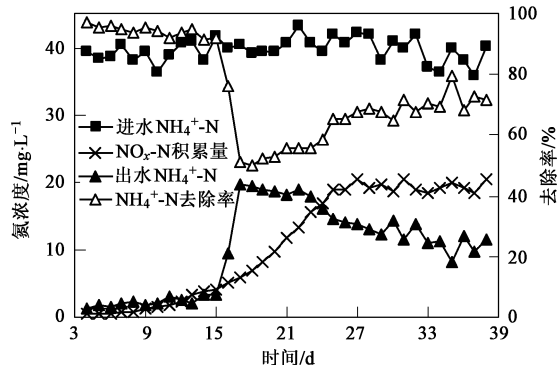


图 4 启动期间 NH_4^+-N 去除情况

Fig 4 Ammonia removal during the period of ZBAF start-up

菌微生物膜趋于成熟. 1号取样口处的电镜照片(图 3)也显示 7 d 时滤料表面已有大量微生物生长.

启动期间 NH_4^+-N 去除情况如图 4 所示. 在前 15 d NH_4^+-N 的去除率都高达 90% 以上, 而第 17 d 骤降至 51%, 然后随运行缓慢上升, 至 25 d 后, 稳定在 65%~75% 之间. 这表明沸石对 NH_4^+-N 的吸附作用和生物硝化作用呈现此消彼长的现象. 在前 15 d 自养型硝化微生物膜由于自身增值速率较慢并未成熟, NH_4^+-N 的去除主要依靠沸石的吸附、离子交换以及异养菌的同化作用; 至 17 d 左右时, 沸石对 NH_4^+-N 的吸附容量快速下降至吸附饱和状态, 而大

能力.

2.2 ZBAF运行

2.2.1 水力负荷的影响

挂膜完成后, ZBAF 运行稳定, 试验在保持气量充足的情况下 ($\text{DO} \geq 4 \text{ mg/L}$), 考察了 4 种水力负荷下的 COD 和 NH_4^+-N 的去除效果, 如图 5 水力负荷由 0.10 m/h 提高到 0.25 m/h 时, COD 和 NH_4^+-N 的去除率分别下降了 4.4% 和 5.0%; 当水力负荷升高到 0.40 m/h 和 0.60 m/h 时, COD 去除率下降不明显, 而 NH_4^+-N 的去除率和 NO_x^--N 积累量迅速下降.

随着水力负荷提高, 微生物与底物的接触反应时间减少, 不利于污染物的去除; 同时, 较高滤速也增大了滤层间的过流速度和水力剪切力, 使生物膜更易被洗脱^[14], 因而去除率呈不断下降的趋势; 但显然, ZBAF 中异养菌和自养菌的共存及其不同的生理生化特性导致系统表现为不同的 COD 和 NH_4^+-N 抗冲击负荷能力, 硝化菌较小的增长速率和生物量上的劣势使得其更易受到水力负荷、底物浓度等环境条件的影响, 进水的有机负荷增加使得滤料中下段的异养微生物群落所占的空间增加, 压缩了硝化微生物群落所占的空间及其对 DO 、 NH_4^+-N

的亲合力, 从而不利于 NH_4^+-N 的硝化去除^[15, 16]. 由图 5 可知, 当水力负荷升高到 0.40 m/h 以上时, NH_4^+-N 的去除率和 NO_x^--N 积累量迅速下降, 因此, 为保证系统对 COD 和 NH_4^+-N 的同时高效去除, 提高反应器使用效率, 0.25 m/h 应为最适水力负荷.



图 5 不同水力负荷条件下 COD 和 NH_4^+-N 的去除率

Fig 5 Removal of COD and ammonia under different hydraulic loads

2.2.2 气水比的影响

保持系统 0.25 m/h 的水力负荷, 调节气量考察气水比 (5:1~40:1) 对运行效能的影响. 如图 6 所示, 气水比的增加有利于系统对污染物的降解, 在大于 10:1 气水比时, COD 和 NH_4^+-N 的平均去除率分别达到了 90% 和 70% 左右. 根据双膜理论, 氧气传递速率的大小由气液两相停滞膜的阻力决定, 气水比越大, 膜间传质越小, 生物膜内溶解氧浓度越高, 相应的提高了微生物的活性和生物的降解速率^[17-19].

另外, 滤料中硝化菌在气液扰动增强时更易获得反应底物, 硝化功能持续改善; 而较少的 NO_x^--N 积累表明系统在 20:1 的气水比条件下, 滤料中存在明显的同步反硝化作用^[20, 21]. 更高气水比 (40:1) 无助于污染物进一步去除, COD 的去除率反而略微下降, 表明部分生物膜可能由于受到强烈冲刷而被淘洗出系统. 因此认为气水比 20:1 对于本系统而言是适宜的, 进水中较高的有机物和悬浮物含量是引起本研究气水比偏高的主要原因.

2.3 ZBAF 除污规律

图 7 为各个取水口 COD、 NH_4^+-N 、DO 和 NO_x^--N 浓度变化. 在 0~1 号段滤料内, 近 60% 的 COD 被去除, 而 NH_4^+-N 去除率仅 16%; 在 3~4 号段内, COD 的去除率为 4.5%, 而 NH_4^+-N 去除率高达 36% (占总去除率的 50%); 在 2 号取样口处 DO 值出现低谷; NO_x^--N 积累量随反应器高度的增加而增加, 并且增

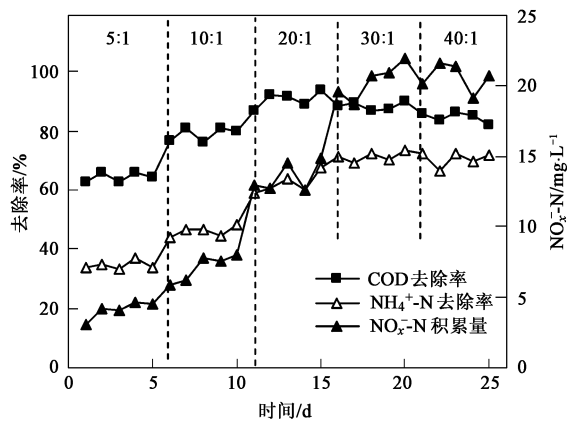


图 6 不同气水比条件下 COD 和 NH_4^+-N 的去除率

Fig 6 Removal rates of COD and ammonia nitrogen under different conditions of gas-water ratio

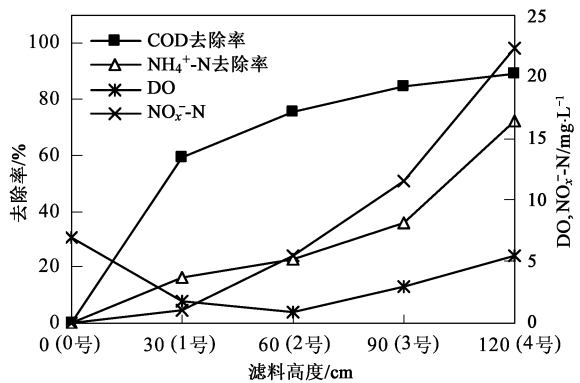


图 7 COD、 NH_4^+-N 、DO 和 NO_x^--N 浓度沿程变化

Fig 7 Changes of COD, NH_4^+-N , DO and NO_x^--N concentrations along ZBAF column

长速度越来越快, 在 3~4 号段内 NO_x^--N 积累量激增 50% 以上.

BAF 的固有特性及微生物的分布状况使 ZBAF 在处理水产养殖废水时表现特定的污染物去除规律. 滤料的 0~1 号段内, 异养菌在充足的有机底物条件下快速生长, COD 被快速去除, 引起 DO 大量消耗, 使得硝化菌处于生态竞争上的劣势, 故 NO_x^--N 积累量很小, NH_4^+-N 的去除主要通过异氧菌的同化作用; 随着有机底物的去除及 DO 增加, 在 3~4 号段内, 硝化菌得以快速增殖, 大部分 NH_4^+-N 被硝化去除, NO_x^--N 积累量激增 50% 以上. 而在 1~3 号段为异养菌和硝化菌竞争共存区域, 由于同时存在 COD 和 NH_4^+-N 生物氧化作用, 导致在 2 号取样口处 DO 出现低谷, 此处可以作为异养菌和硝化菌聚居区的分界线^[22]

污染物的去除规律也符合 ZBAF 中的生物量和生物活性分布特点, 由图 8 可见, 最大生物量、生物活性和单位生物量的生物活性都出现在 1 号取样口处, 最大值分别为 114.12 mmol/g 、 $0.67 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 和 $5.86 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{mmol} \cdot \text{h})$ 。单位生物量的生物活性在出水口附近 (4 号取样口) 有明显的升高趋势。

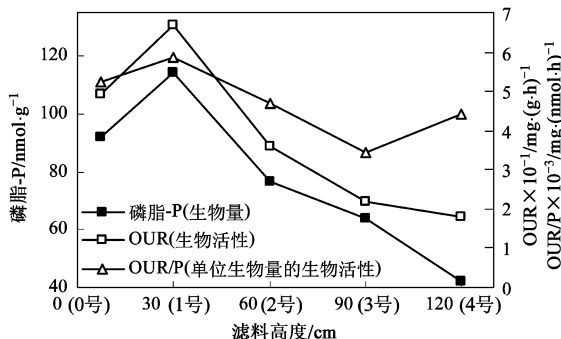


图 8 生物量和生物活性的沿程变化

Fig 8 Changes of biomass and biological activity along media

进水端的滤料截留了大量的悬浮固体, 使营养基质扩散受到限制, 而 1 号取样口附近, 微生物膜受悬浮物和惰性物质的影响较小, 传质效果较好, 并且此处异养型微生物增殖迅速, 活性达到最大。之后, 生物量和活性沿水流方向渐次减小, 这与 COD 的含量降低相关。在反应器上半段, 虽然硝化菌迅速繁殖、数量增多 ($\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 下降), 但由于硝化菌的比增长率较低^[22, 23], 导致总体数量和活性不高^[24, 25]。

生物活性与生物量的比值进一步反映了滤柱中生物膜基质去除能力的沿程变化^[26], 由图 8 可知, 在 0~3 号段, 单位生物量的生物活性的沿程规律与生物量、生物活性的变化规律相似, 但是在 3~4 号段, 单位生物量的生物活性有明显的升高趋势。这表明顶端生物膜相对较薄, 其内部和表面的差距小, 底物和溶解氧的传质距离缩短, 传质阻力缩小^[11, 17, 18]。虽然 3~4 号段内生物量比较低, 但是单位生物量的新陈代谢活性较高, 故具有较高的底物去除能力, 这也是 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 能在此段大量去除的一个重要原因。

3 结论

(1) 尽管水产养殖废水具有高有机负荷、高 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 的特点, 但沸石的强吸附作用使得 ZBAF 仍能快速启动; 异养菌微生物膜比硝化菌的成熟快, 分别需要 7 d 和 25 d 时间; 系统运行的最适水力负荷为 $0.25 \text{ m}^3/\text{h}$, 最佳气水比为 20:1, 该工况下 COD 和

$\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 去除率分别稳定在为 80% ~ 95% 和 65% ~ 75%。

(2) 在反应器的下端主要是异养菌聚居区, 上端主要是硝化菌聚居区; 2 号取样口附近, 异养菌与硝化菌竞争最为激烈, DO 消耗最大, 出现低谷, 此处可以作为异养菌和硝化菌聚居区的分界线。

(3) 生物量和生物活性沿滤料高度的分布大体一致, 最大生物量、生物活性和单位生物量的生物活性都出现在 1 号取样口处附近 (距底部 300 mm 左右), 最大值分别为 114.12 mmol/g 、 $0.67 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 和 $5.86 \times 10^{-3} \text{ mg}/(\text{mmol} \cdot \text{h})$; 在滤料顶端附近, 硝化微生物膜相对比较薄, 底物和溶解氧传质阻力缩短, 故单位生物量的生物活性在此处出现明显的升高趋势。

参考文献:

- [1] Melzer A. Aquatic macrophytes as tools for lake management [J]. *Hydrobiologia* 1999, **395**: 181-190
- [2] Boopathy R, Bonvilain C, Fontenot Q, et al. Biological treatment of low-salinity shrimp aquaculture wastewater using sequencing batch reactor [J]. *Inter Biodegradation Biodegradation* 2007, **59**(1): 16-19
- [3] 李日强, 李松桢, 王江迪. 沸石的活化及其对水中氨氮的吸附 [J]. *环境科学学报*, 2008, **28**(8): 1618-1624
- [4] 张兵, 崔福义, 左金龙, 等. 斜发沸石对氨氮的去除效果及其再生试验研究 [J]. *中国给水排水*, 2008, **24**(23): 85-88
- [5] 林建伟, 朱志良, 赵建夫, 等. HCl 改性沸石和方解石复合覆盖层控制底泥氮磷释放的效果及机理研究 [J]. *环境科学*, 2007, **28**(3): 551-555
- [6] Oklenburg M, Sekouby I. Multipurpose filters with ion-exchanger for the equalization of ammonia peaks [J]. *Water Sci Technol* 1995, **32**(7): 199-206
- [7] Baykal B. Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak load [J]. *Water Sci Technol* 1998, **37**(9): 235-242
- [8] 田文华, 文湘华, 钱易. 沸石滤料曝气生物滤池去除 COD 和 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ [J]. *中国给水排水*, 2002, **18**(12): 13-15
- [9] Pak D, Chang W, Hong S. Use of natural zeolite to enhance nitrification in biofilter [J]. *Environ Engin* 2002, **23**(7): 791-798.
- [10] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- [11] 于鑫, 张晓健, 王占生. 饮用水生物处理中生物量的脂磷法测定 [J]. *给水排水*, 2002, **28**(5): 1-5
- [12] Urfer D, Huck PM. Measurement of biomass activity in drinking water biofilters using a respirometric method [J]. *Water Res* 2001, **35**(6): 1469-1477
- [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] 邱立平, 马军, 张立昕. 水力停留时间对曝气生物滤池处理

- 效能及运行特性的影响 [J]. 环境污染与防治, 2004, 26(6): 433-436.
- [15] Wang H D, Peng Y Z, Wang S Y, *et al*. Enhanced nutrient removal with upflow biological aerated filter for reclaimed water [J]. J Beijing Inst Technol, 2007, 16(3): 369-74.
- [16] Yu H D, Kin D, Lin H E, *et al*. Nitrogen removal from low carbon-to-nitrogen wastewater in four-stage biological aerated filter system [J]. Pro Biochem, 2008, 43(7): 729-735.
- [17] Leung SM, Little JC, Holst T, *et al*. Air/water oxygen transfer in a biological aerated filter [J]. J Environ Eng in-ASCE, 2006, 132(2): 181-189.
- [18] Stenstrom M K, Rosso D, Melcer H, *et al*. Oxygen transfer in a full-depth biological aerated filter [J]. Water Environ Res, 2008, 80(7): 663-671.
- [19] 蔡军, 安立超, 黄荣富, 等. 曝气生物滤池处理焦化废水脱氮的研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(11): 138-141.
- [20] Ha J H, Ong S K. Nitrification and denitrification in partially aerated biological aerated filter (BAF) with dual size sand media [J]. Water Sci Technol, 2007, 55(1-2): 9-17.
- [21] Lemoine C, Payraudeau M, Meinhold J. Aeration control for simultaneous nitrification-denitrification in a biological aerated filter using internal model approach [J]. Water Sci Technol, 2006, 54(8): 129-136.
- [22] 李子敬, 邵立章. 异养菌与硝化菌在曝气生物滤池中的空间分布 [J]. 应用能源技术, 2006, 2(98): 11-15.
- [23] Peng Y Z, Wang H D, Wang S Y. Microorganism population optimization and distribution in biological aerated filter [J]. J Beijing Univ Technol, 2006, 32(6): 542-546.
- [24] 朱小彪, 许春华, 高宝玉, 等. 曝气生物滤池生物量和生物活性的试验研究 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(7): 1135-1140.
- [25] Sumacz-Gorska J, Gemay K, Demuynek C, *et al*. Nitrification monitoring in activated sludge by oxygen uptake rate (OUR) measurements [J]. Water Res, 1996, 30(5): 1228-1236.
- [26] Vollertsen J, Andress J, Nielsen J L, *et al*. Comparison of methods for determination of microbial in wastewater [J]. Water Res, 2001, 35(7): 1649-1658.