

城市污水二级硝化出水的离子交换脱氮除磷^{*}

陈进军 王长伟 韩 蕙 郑少奎^{* *}

(北京师范大学环境学院, 水沙科学教育部重点实验室/水环境模拟国家重点实验室, 北京, 100875)

摘 要 以城市污水二级硝化出水为原水, 对比研究了 3 种强碱性阴离子交换树脂 (201×4 D296、D301F) 动态脱氮除磷情况, 并以 201×4 树脂为模式树脂考察了树脂活化方式 (常规酸碱交替活化与 NaCl 再生液活化)、腐殖酸 (HA) 浓度 (1.1、2.8 和 9.4 mg·L⁻¹) 对树脂动态脱氮除磷的影响. 结果表明, 3 种树脂都具有较好的脱氮除磷效果, 达到 TP 穿透点 (0.1 mg·L⁻¹, 去除率 92%) 时, 201×4 树脂具有最大的穿透体积 (418 BV), 但其对 NO₃⁻-N 的去除率 (69%) 明显低于其它树脂 (97%—98%); 3 种树脂对 SO₄²⁻ 和 HA 的去除率分别为 97%—99%, 71%—80%; 常规酸碱活化使树脂穿透体积较再生液活化仅提高了 12%; 超滤膜法和臭氧氧化法预处理对原水 HA 的去除率分别为 27% 和 68%; 原水 HA 浓度增加使树脂穿透体积从 281BV 降至 239BV, 同时 NO₃⁻-N 去除率从 80% 上升至 92%.

关键词 磷, 离子交换, 城市污水, 氮.

作为城市污水厂生物脱氮除磷主体技术, A²/O 工艺具有同时脱氮除磷的能力, 但由于聚磷菌与硝化菌共同生长在一个系统内, 脱氮过程与除磷过程之间存在碳源冲突和泥龄冲突两大问题, 出水中磷浓度难以达到一级 A 污水排放标准要求, 往往需要采用化学沉淀法处理进一步降低磷浓度, 但该技术存在达标困难、污泥量大、磷资源无法再生利用等不足. 吸附法除磷能够获得理想的除磷效果, 并成为目前的研究热点^[1-3], 但吸附剂容量普遍偏低. 与这两种技术相比, 离子交换法作为一种经典高效的离子去除技术具有大量工业化应用实例和研究深度, 将离子交换技术应用于城市污水深度处理除具有出水水质好的优点外, 还能够通过树脂再生将磷富集到再生液以回收磷资源^[4].

本文以典型城市污水厂二级硝化出水为对象, 重点探讨了离子交换深度处理技术 3 个方面的问题: (1) 不同强碱型阴离子交换树脂对氮磷和其它污染物的深度去除特性; (2) 树脂的活化, 探讨再生过程与活化过程合二为一、降低运行成本的可能; (3) 腐殖酸 (HA) 的影响与预去除.

1 实验部分

1.1 试验装置

试验装置由超滤膜组件 (UEOS503 中空纤维超滤膜, 截留分子量 6000Da)、离子交换柱 (φ20mm (内径) × 510mm (高), 树脂装填高度 400mm) 和隔膜泵 (EH-B10VC-220RI WAKI) 组成 (图 1), 除特别注明外, 离子交换树脂进水均采用超滤膜出水. 交换过程采用上部进水下部出水, 树脂穿透点确定为离子交换柱出口流出液 (简称柱出口) 或集水池中 TP 浓度达到 0.1 mg·L⁻¹ 时. 实验水样取自某城市污水厂 A²/O 中试装置二沉池出水, 其超滤出水水质特征见表 1—3.

城市污水在流速 5 L·h⁻¹, 0.02 MPa 条件下过膜, 间隔 10 min 于膜出口取样测定 HA 浓度.

1.2 分析方法

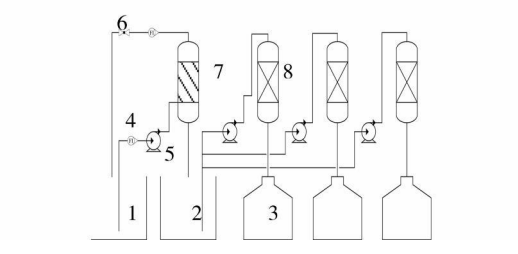


图 1 离子交换深度净化实验系统

1 原水池 2 超滤出水收集池 3 集水池 4 阀门
5 隔膜泵 6 转子流量计 7 超滤膜组件 8 离子交换柱

Fig 1 Experimental device of ion exchange

TP浓度、 SO_4^{2-} 浓度、 NO_3^- -N 浓度分别用钼酸铵分光光度法、离子色谱法、紫外分光光度法测定; pH、电导率、浊度分别用 HANNA8424微电脑 pH 计、Hach Sensin5电导率仪、HACH-2001P浊度计测定, HA 于 254nm 下使用 Varian Cary 50紫外-可见分光光度计测定.

2 结果与讨论

2.1 不同类型树脂污染物去除能力对比研究

将 125.6mL按 GB/T 5476-1996活化的 201×4 、D296、D301T阴离子树脂分别装柱, 将水样以 $21\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 恒定流速泵入离子交换柱, 每隔 1h取样测定柱出口及集水池水质.

TP达到穿透点时 3种树脂的在柱出口、集水池的水质情况分别列于表 1—3中.

表 1 201×4 树脂柱出水水质、去除效果及交换容量							
Table 1 Effluent quality, removal effect and exchange capacity of 201×4 resin column							
	柱进口	柱出口		集水池			
	水质	水质	去除率 /%	交换容量 $/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	水质	去除率 /%	交换容量 $/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$
穿透体积 /BV	—	285	—	—	418	—	—
pH	8.2	8.46	—	—	8.27	—	—
浊度 /NTU	0.5	0.45	—	—	0.42	—	—
电导率 $/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	975	991	—	—	1037	—	—
TP $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.3	0.1	92	0.37	0.1	92	0.51
NO_3^- -N $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	8.5	2.48	71	2.31	2.61	69	2.47
SO_4^{2-} $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	67.0	—	—	—	1.0	99	27.59
HA $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.3	0.89	73	0.74	0.92	72	1.03

表 2 D296树脂柱出水水质、去除效果及交换容量							
Table 2 Effluent quality, removal effect and exchange capacity of D296 resin column							
	柱进口	柱出口		集水池			
	水质	水质	去除率 /%	交换容量 $/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	水质	去除率 /%	交换容量 $/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$
穿透体积 /BV	—	162	—	—	229	—	—
pH	8.2	8.27	—	—	8.26	—	—
浊度 /NTU	0.5	0.51	—	—	0.58	—	—
电导率 $/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	975	996	—	—	1029	—	—
TP $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.3	0.1	92	0.21	0.1	92	0.28
NO_3^- -N $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	8.5	0.27	97	1.34	0.26	97	1.89
SO_4^{2-} $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	67.0	—	—	—	0.74	99	15.20
HA $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.3	0.76	77	0.38	0.98	71	0.54

表 3 D301T树脂柱出水水质、去除效果及交换容量							
Table 3 Effluent quality, removal effect and exchange capacity of D301T resin column							
	柱进口	柱出口		集水池			
	水质	水质	去除率 /%	交换容量 $/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	水质	去除率 /%	交换容量 $/\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$
穿透体积 /BV	—	118	—	—	122	—	—
pH	8.2	5.70	—	—	5.59	—	—
浊度 /NTU	0.5	0.25	—	—	0.33	—	—
电导率 $/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	975	1163	—	—	1143	—	—
TP $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	1.3	0.1	92	0.15	0.1	92	0.19
NO_3^- -N $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	8.5	0.26	97	0.98	0.20	98	1.02
SO_4^{2-} $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	67.0	—	—	—	2.12	97	7.94
HA $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	3.3	0.71	79	0.32	0.68	80	0.33

由表 1—3 可以看出，采用集水池可以大幅度提高 3 种树脂的穿透体积值（集水池取样较柱出口取样的穿透体积分别提高了 47%、41% 和 3%），显著提高了树脂的磷交换容量（分别提高了 38%、33%、27%）、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 交换容量（分别提高了 7%、41%、4%）和 HA 交换容量（分别提高了 28%、30%、3%），这表明集水池的设置有利于在获得理想出水水质的同时充分发挥离子交换树脂的作用。另外，从试验结果还可以看出，在集水池水质达到穿透点时，尽管 3 种树脂具有相似的 TP、浊度、 SO_4^{2-} 、HA、电导率去除效果，但是 3 种树脂对其它污染物去除能力存在如下差异：（1）201×4 树脂对 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的去除效果（69%）明显低于其它两种树脂（97%—98%）；（2）D301T 树脂出水 pH 呈酸性，不满足 GB18918-2002 中对排放污水 pH 值的要求（6—9），而其它两种树脂对 pH 值的影响较小；（3）3 种树脂的 TP、 SO_4^{2-} 、HA 交换容量分别按 201×4、D296、D301T 依次递减，例如 201×4 树脂 TP 交换容量最大（为 $0.51 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-1}$ ），是 D296、D301T 树脂的 1.8 和 2.7 倍；（4）201×4 树脂穿透体积为 418 BV，分别为 D296、D301T 树脂穿透体积的 1.8 和 3.4 倍。

2.2 活化方式对离子交换脱磷效果的影响

考察常规酸碱活化、NaCl 再生液活化对 201×4 树脂脱磷效果的影响，各取 125.6mL 201×4 树脂分别装柱，用去离子水反复洗涤去除机械杂质，然后采用两种方式活化：（1）酸碱交替活化（GB/T 5476-1996）；（2） $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 动态活化 25 min （ $16 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ），用蒸馏水洗涤 40 min （ $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ），重复活化 3 次。活化后将水样以 $21 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ （ $10 \text{ BV} \cdot \text{h}^{-1}$ ）恒定流速过柱，每隔 1h 取样测定柱出口处 TP 浓度。结果如图 2 所示。由图 2 可知，采用酸碱处理的树脂柱穿透体积约为 383 BV，NaCl 再生液活化树脂穿透体积为 344 BV。研究表明，采用常规酸碱活化仅能将穿透体积提高不到 12%，考虑到常规酸碱活化方式可能会大幅度提高城市污水处理成本，增加工艺复杂程度，并且产生酸碱废水，城市污水离子交换深度净化技术中新树脂活化可以采用再生液，并且将新树脂添加安排在再生前进行，合并旧树脂再生过程和新树脂活化过程。

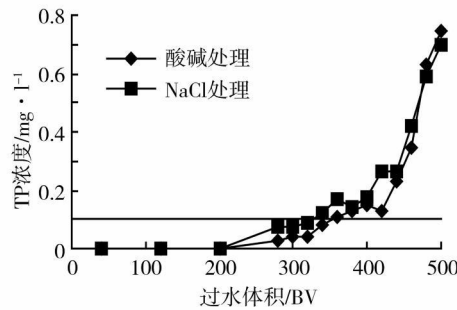


图 2 活化方式对离子交换除磷的影响

Fig 2 Phosphate breakthrough curves of 201×4 resin following two different activation modes

2.3 HA 对离子交换树脂动态除磷的影响

HA 主要通过两种方式影响阴离子交换树脂的交换容量：（1）较大分子量 HA 进入阴离子交换树脂内部或者覆盖阴离子交换基团阻止阴离子从树脂表面水合膜经交换通道进入树脂；（2）通过表面吸附和静电引力作用在阴离子交换树脂上形成强烈的不可逆吸附作用。研究表明，截留分子量为 3000Da、5000Da、10000Da 的超滤膜组件对分子量 2000Da 的 HA 去除率可达 70% 以上^[5]，城市污水厂二级出水中有机物分子量大部分小于 2000Da^[6-7]，本文首先考察了截留分子量为 6000Da 的超滤膜组件对城市污水二级硝化出水 HA 的去除效果，膜组件出水 HA 浓度随时间变化情况如图 3 所示。由图 3 可知，出水 HA 浓度在 0—20min 内迅速升高，并在 60min 后趋于稳定，但出水 HA 浓度仍然较高，去除率仅达到 27%（进水 HA 浓度为 $3.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ），表明初期 HA 去除效果可能与膜表面对 HA 的吸附有关。本文 HA 测试均采用 0.45μm 滤膜过滤后水样，从 HA 超滤去除结果可以断定此时去除的主要是悬浮颗粒物，因此在实际工艺设计时可以采用砂滤作为预处理工序，而不必添加超滤工序。

考察臭氧氧化对城市污水二级硝化出水中 HA 去除的效果（图 4），取膜出水 4L 置于 4.5L 瓶内，

采用两台家用臭氧发生器, 以 $0.4\text{gO}_3\cdot\text{h}^{-1}$ 的速率通入臭氧, 间隔 5min 于反应器内取样 5mL 测定 HA 浓度. 2h 时 HA 的去除率可达 68% , 同时 HA 浓度降至 $1.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

在上述研究基础上, 在超滤出水中添加 HA 使 HA 浓度达到 $9.4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 同时另取超滤出水采用臭氧氧化使 HA 浓度降至 $1.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 然后以超滤出水为参照 ($\text{HA}=2.8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 在流速 $10\text{BV}\cdot\text{h}^{-1}$ 条件下考察不同 HA 浓度对离子交换脱磷效果的影响, 每隔 1h 取样测量集水池 TP 和 NO_3^--N 浓度. 在离子交换脱磷前以 3 个 HA 浓度的水溶液过柱使树脂在不同 HA 浓度下分别达到吸附平衡.

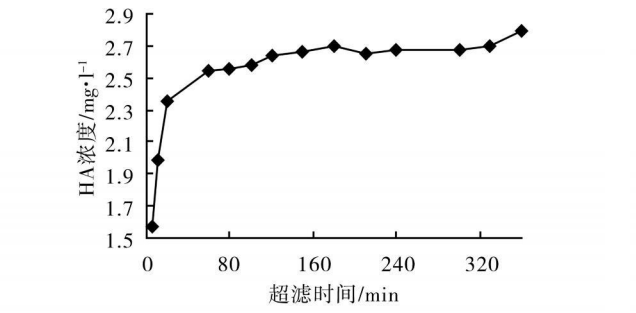


图 3 超滤对 HA 的预去除效果

Fig 3 Pre-removal of HA by ultrafiltration process

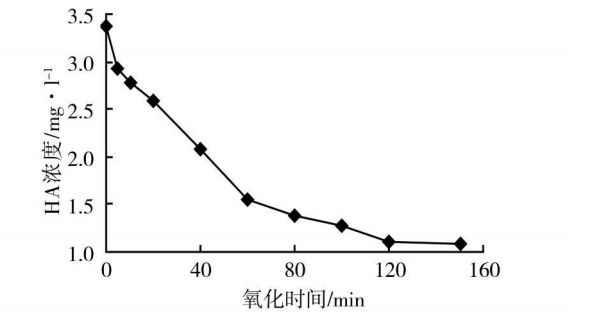


图 4 臭氧氧化对 HA 的净化效果

Fig 4 Pre-removal of HA by ozonation process

本文考察不同 HA 浓度对城市污水离子交换深度净化效果的影响, 结果如表 4 所示. 结果表明, 当城市污水二级硝化出水中分别含有 1.1 、 2.8 、 $9.4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 时, 尽管树脂已分别被 3 种浓度 HA 预先穿透, 201×4 树脂穿透体积仍分别达到 281 、 251 和 239BV , 表明 HA 浓度对 TP 去除存在一定影响, 同时 TP 交换容量维持在 $0.27\text{--}0.31\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 较窄的范围内, 综合 HA 浓度的影响和不同 HA 预去除技术效果可以认为, 从技术经济角度来看, 除采用砂滤作为前处理以去除悬浮物质外, 城市污水离子交换深度净化技术不必采用额外的 HA 预去除技术. 与此同时, 由表 4 可以看出, HA 浓度对 NO_3^--N 去除效果的影响明显不同于 TP 去除效果. 随着进水中 HA 浓度升高, 达到穿透点时 NO_3^--N 浓度呈下降趋势, 相应 NO_3^--N 去除率从 80% 上升至 92% , 同时 NO_3^--N 交换容量维持在 $3.19\text{--}3.35\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 之间.

表 4 不同 HA 浓度对城市污水二级硝化出水离子交换深度净化的影响

Table 4 Effect of HA concentration in raw wastewater on treatment performance of ion exchange

HA 浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	电导率 ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) (NTU)	浊度 (NTU)	穿透体积 (BV)	TP			NO_3^--N		
					浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 / %	交换容量 / $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$	浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率 / %	交换容量 / $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$
1.1	8.53	1000	0.58	281	0.1	92	0.31	3.04	80	3.35
2.8	8.27	983	0.40	251	0.1	92	0.29	1.88	87	3.24
9.4	8.05	1015	1.88	239	0.1	92	0.27	1.23	92	3.19

3 结论

- (1) 利用强碱型阴离子交换树脂处理城市污水二级硝化出水能够同时实现脱氮除磷.
- (2) 在污水处理过程中可以采用 NaCl 再生液活化方式代替常规酸碱活化, 以达到简化废水处理工艺、大幅度降低污水处理成本的目的.
- (3) 从技术经济角度看, 城市污水离子交换深度净化技术可以不必采用额外的 HA 预去除技术.

参 考 文 献

[1] Zeng Le, Li Xiaomei, Liu Jindun et al., Adsorptive Removal of Phosphate from Aqueous Solutions Using Iron Oxide Tailings [J]. *Water Res.*, 2004, 38 (5) : 1318—1326

[2] Kamacı S, Gürses A, Ejler M et al., Adsorptive Removal of Phosphate from Aqueous Solutions Using Raw and Calcinated Dolomite [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2006, 128 (2—3) : 273—279

[3] Li Y, Liu C, Luan Z et al, Phosphate Removal from Aqueous Solutions Using Raw and Activated Red Mud and Fly Ash [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2006, **137** (1) : 374—383

[4] Zhao D Y, Sengupta A K, Ultimate Removal of Phosphate from Wastewater Using a New Class of Polymeric Ion Exchangers [J]. *Water Res.*, 1998, **32** (5) : 1613—1625

[5] Lowe J, Hossain M M, Application of Ultrafiltration Membranes for Removal of Humic Acid from Drinking Water [J]. *Desalination*, 2008, **218** (1—3) : 343—354

[6] 王旭东, 王磊, 康雅等, 水中环境条件对污水深度超滤过程中膜污染研究 [J]. *水处理技术*, 2007, **133** (11) : 49—52

[7] Li L S, Zhu W P, Zhang P Y et al, UV /O₃-BAC Process for Removing Organic Pollutants in Secondary Effluents [J]. *Desalination*, 2007, **207** (1—3) : 114—124

**SIMULTANEOUS NITROGEN AND PHOSPHORUS REMOVAL
FROM MUNICIPAL SECONDARY TREATMENT EFFLUENT
BY ION EXCHANGE**

CHEN Jin-jun WANG Chang-wei HAN Hui ZHENG Shao-kui
(The Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education /State Key Lab of Water
Environment Simulation, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

ABSTRACT

Simultaneous removal of nitrogen and phosphorous from municipal secondary nitrification effluent by ion exchange were investigated using 3 kinds of strong-base anion-exchange resins(201 × 4, D296, D301T) in a dynamic mode in a column reactor. Subsequently, the effects of resin activation methods (conventional acid-base alternate activation, NaCl regenerant activation), the concentration of humic acid(HA) (1.1, 2.8 and 9.4 mg • l⁻¹) on the dynamic adsorption performance of the 201 × 4 resin were also investigated. The following results were obtained: (1) All 3 resins showed excellent simultaneous phosphorus and nitrogen(nitrate) removal performance while 201 × 4 resin achieved the largest breakthrough volumes of 418 BV at a leakage level of 0.1 mg P • l⁻¹ and the lowest NO₃⁻-N removal efficiency(69%), and its SO₄²⁻ and HA removal amounted to 97% —99% and 71% —80% respectively. (2) The breakthrough volumes of 201 × 4 resin increased by only 12% using conventional acid-base alternate activation rather than NaCl regenerant. (3) The HA removal efficiency were 27% and 68%, respectively when ultrafiltration and ozonation were individually used as pretreatment procedure. With the increase in HA concentration in raw wastewater, breakthrough volumes decreased from 281BV to 239 BV and NO₃⁻-N removal efficiency increased from 80% to 92%.

Keywords phosphorus ion exchange municipal sewage nitrogen