

微絮凝超滤对微污染源水中氨氮去除的试验研究

詹 健 ,康晓荣 ,黄福昌

(南昌大学建筑工程学院 ,江西 南昌 330031)

摘要 :采用微絮凝超滤工艺对微污染水中氨氮的去除进行了试验研究。结果表明 ,该工艺能有效地去除水中的氨氮 ,验证了有机物含量对氨氮去除的影响 ,同时得出了采用铝盐和铁盐混凝剂的最佳投加量为 2.5 mg/L ,最佳 pH 值为 5.5 ~ 6.0。

关键词 :微污染源水 ;氨氮 ;微絮凝 ;超滤

中图分类号 :X505 **文献标识码** :B **文章编号** :1004-693X(2009)03-0068-04

Experimental study on micro-flocculation and ultrafiltration for removal of ammonia nitrogen from weakly polluted source water

ZHAN Jian , KANG Xiao-Rong , HUANG Fu-Chang

(School of Architectural Engineering , Nanchang University , Nanchang 330031 , China)

Abstract :The micro-flocculation and ultrafiltration process used for removal of ammonia nitrogen from weakly polluted source water was examined. The results indicate that this technique can effectively remove the ammonia nitrogen from weakly polluted source water , and the influence of the organic content on the ammonia nitrogen removal is validated. Simultaneously , it is concluded that the best dosage of aluminum salt and iron salt coagulant is 25 mg/L , and the optimal pH value is 5.5 ~ 6.0.

Key words :weakly polluted source water ; ammonia nitrogen ; micro-flocculation ; ultrafiltration

近年来 ,随着经济的高速发展 ,我国大部分地表水和地下水受到了不同程度的污染 ,一般情况下微污染地表水源中氮元素可能超标 ;氨氮已成为全国七大水系以及其他地表水源主要污染指标之一。如果受污染的水源水不加处理或处理不当 ,自来水厂出水中的氨氮质量浓度偏高 ,会造成管网中亚硝化菌和硝化菌的繁殖生长 ,从而使管网中硝酸盐和亚硝酸盐的质量浓度超标 ;同时硝酸盐过量会使婴儿患上高铁血红蛋白症 ,当饮用水中硝态氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$)质量浓度高于 10 mg/L 时就会使红血球不能带氧而导致婴儿窒息死亡。另外 ,硝酸盐和亚硝酸盐转化为亚硝胺后会产生“致癌、致突变、致畸”的三致物质^[1]。氮在水中主要存在形式可分为以有机物形式存在的有机氮和以水合离子形式存在的氮(其中氨氮带正电荷 ,硝氮与亚硝氮带负电荷)^[2] ,其中有

氮存在有机物中 ,常规工艺中的混凝过程可以去除 90% 以上的有机物 ,有机氮在有机物中同时得以去除 ,同时带负电荷的硝氮与亚硝氮在混凝过程中也已被吸附去除 ,但是以无机氮形式存在的氨氮在混凝过程中难以去除。随着水源水中氨氮的浓度不断增加 ,为了保证饮用水安全 ,对微污染原水中氨氮去除成为给水处理技术研究的重点之一。通常 ,微污染原水处理中氨氮的去除主要依赖生物化学方法 ,该工艺运行管理复杂^[3] ,笔者采用微絮凝超滤工艺对微污染原水中氨氮去除进行了试验研究。

1 试验部分

试验工艺 :采用配置好的原水经过微絮凝-超滤工艺处理。其中超滤膜的孔径为 0.002 ~ 0.1 μm 。

原水配置 :基样采用自来水 ,氨氮采用 NH_4Cl 配

置,有机物以腐殖酸配置,浊度以投加一定量的高岭土配置。

混凝剂采用的是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 ,其中铝以 Al_2O_3 计,铁以 Fe^{3+} 计。调节 pH 值的药品为 HCl 和 NaOH 。

有机物浓度以 UV254 的吸光度来衡量。紫外线分光光度计为上海光谱仪器有限公司生产产品,型号为 752。浊度采用上海精密科学仪器有限公司的低浊度仪测量,型号为 WZS-180。氨氮检测采用纳氏试剂法。

图 1 为氨氮的标准曲线,此时 $\rho = 0.7 \text{ mg/L}$ 的氨氮吸光度为 0.255 A。

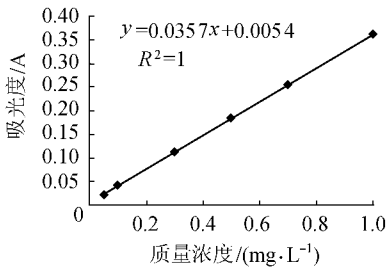


图 1 氨氮标准曲线

2 试验结果及讨论

2.1 有机物对氨氮去除的影响

在基样水中投加 $\rho = 0.7 \text{ mg/L}$ NH_4Cl ,不投加有机物,浊度为 30 NTU、pH 值为 7.8 左右,然后水样直接经过超滤膜,发现超滤膜对氨氮没有去除效果,然后投加腐殖酸(150 ~ 155 A)再进行实验,结果见图 2。

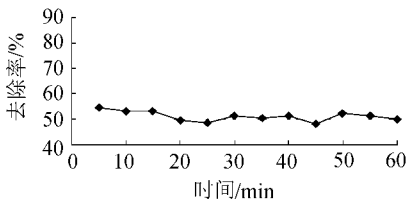


图 2 投加有机物后出水氨氮去除率

从图 2 可以得出在投加有机物后超滤膜直接过滤对氨氮的去除有效果,氨氮的去除率在 50% 左右。分析原因认为腐殖酸在 $\text{pH} > 2.5$ 时,厚度为 10 ~ 30 nm,上面有许多直径 20 ~ 100 nm 孔的海绵状结构,在 $\text{pH} \geq 4.5$ 时,为少量直径 20 ~ 200 nm 收缩多孔的薄片结构,腐殖酸有很大的表面积,可以看做是多元酚和多元醌为芳香核心的高聚物^[2-3]。因此一方面腐殖酸含有的各种官能团能和铵根离子作用,另一方面氨能和有机物之间形成氢键,因而氨氮的成分被有机物吸附,在超滤膜直接过滤时有机物被超滤膜截留,氨氮的去除也随着腐殖酸的去除而被去除。

进一步对投加不同量的腐殖酸进行实验以分析有机物对氨氮去除的影响,结果见图 3。

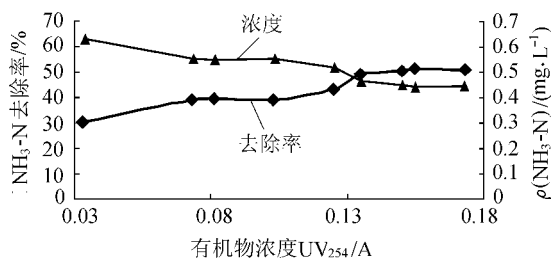


图 3 有机物浓度和氨氮去除率及质量浓度关系

从图 3 可以看出,随着有机物浓度的增加,氨氮去除率有所增加,且有机物浓度在 0.135 A 时,对氨氮的去除趋于平衡。分析认为投加腐殖酸后,超滤膜才对氨氮有截留效果,说明氨氮吸附在腐殖酸上,但是当腐殖酸浓度提高到一定程度后,氨氮去除率趋于平衡,表明腐殖酸与氨氮之间的作用有限。笔者认为腐殖酸和氨氮之间的 NH_4^+ 离子、 Cl^- 离子和腐殖酸的疏水作用、官能团置换、氢键结合等,存在着离子平衡。

2.2 混凝剂对氨氮去除的影响

试验设计:源水采用浊度为 30 NTU,氨氮质量浓度为 0.7 mg/L ,pH 值为 7.8 左右,分别投加了 $\rho = 2.5 \text{ g/mL}$ 和 4.0 g/mL 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,所得结果见图 4、图 5。图 4、图 5 表明,混凝后经过超滤膜的出水氨氮浓度比不投加混凝剂的浓度低,说明投加混凝剂也对氨氮有去除效果。

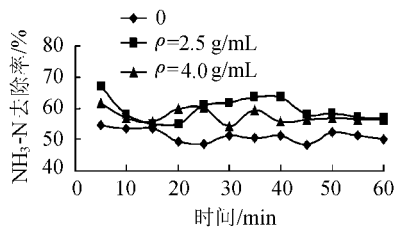


图 4 混凝剂投加量与氨氮去除率关系

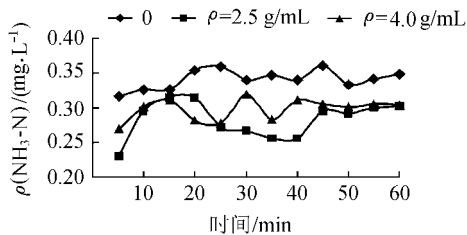


图 5 混凝剂投加量与出水氨氮质量浓度的关系

进一步采用不同的混凝剂投药量,来研究混凝剂对氨氮去除的影响。投加剂质量浓度分别为 1.0 mg/L 、 1.5 mg/L 、 2.0 mg/L 、 2.5 mg/L 、 3.0 mg/L 、 4.0 mg/L 、 5.0 mg/L 、 6.0 mg/L 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 ,经过微絮凝,再经过超滤膜过滤,得到如下结果(图 6 ~ 图 9)。

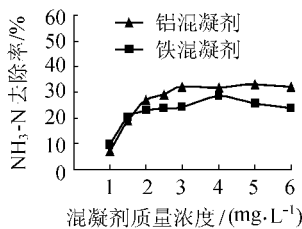


图6 不同混凝剂与氨氮去除率关系

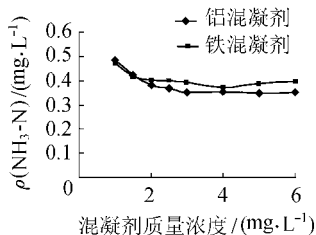


图7 不同混凝剂与出水氨氮质量浓度关系

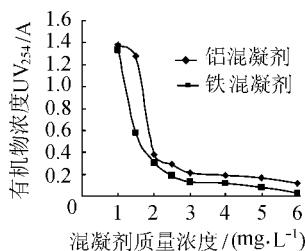


图8 不同混凝剂与出水有机物浓度关系

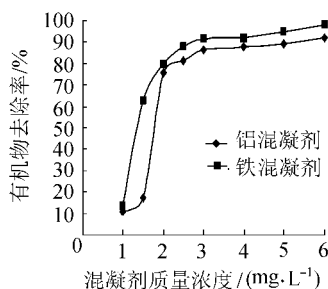


图9 不同混凝剂与有机物去除率关系

投加混凝剂后水样的 pH 值会降低,投加铝盐质量浓度为 3.03 mg/L 时 pH 值为 6.8 左右,铁盐 pH 值为 6.6 左右,水样呈弱酸性。从图 6~图 9 可以看出投加混凝剂后,对有机物和氨氮的去除率有所上升,有机物的去除率达到 90%,氨氮去除率达到了 50%,提高了 20% 左右。对有机物的去除,铁盐效果比铝盐效果略好;对氨氮的去除,铝盐效果略比铁盐效果好;对有机物和氨氮去除,混凝剂的最佳投加量均为 2.5 mg/L。分析认为,有机物去除率的提高主要是在投加混凝剂之后,絮凝使有机物被凝聚变成大颗粒易被超滤截留,铁盐比铝盐略好主要是投加混凝剂后水为弱酸性,在酸性条件下腐殖酸质子化易絮凝形成矾花,铁盐混凝剂比铝盐混凝剂更容易酸化。对氨氮去除率的提高主要是混凝剂在水中以多核羟基配合物的形式存在,混凝之后形成胶体

颗粒,其中胶体颗粒因双电层结构的存在而带电,水合离子态氮可以与颗粒表面进行配位结合,从而被吸附在胶体颗粒上得以去除。铝盐在 pH > 6.0 时,在水中是以多核羟基配合物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 、 $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{3+}$ 等^[4]的形式存在,而铁盐在 pH < 5.5 时,在水中是以多核羟基配合物 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_2^{5+}$ 等的形式存在^[56],因此对氨氮的去除铝盐比铁盐效果略好。

2.3 pH 值对氨氮去除的影响

试验设计:源水采用浊度为 30 NTU,氨氮质量浓度为 0.7 mg/L,有机物吸光度为 150~155 A,铝和铁混凝剂的投加量质量浓度 2.5 mg/L,投加 HCl 和 NaOH 来调节 pH 值,研究 pH 值对氨氮的去除影响,结果见图 10。

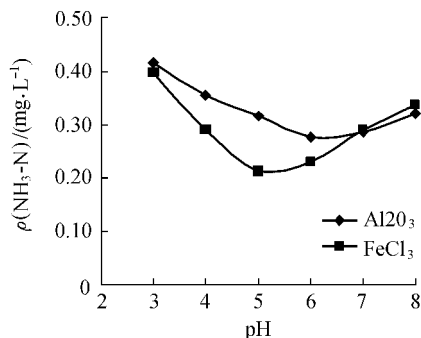


图10 pH 值与出水氨氮质量浓度的关系

从图 10 可以看出,铝盐在 pH 值为 5.0~6.2 时,出水氨氮的浓度较低,为 0.275~0.315 mg/L,氨氮的去除率在 60% 左右(原水氨氮质量浓度为 0.7 mg/L),pH 值为 5.4 时最佳;铁盐在 pH 值在 4.0~6.0 时,出水氨氮的浓度较低,为 0.214~0.229 mg/L,氨氮的去除率在 70% 左右(原水氨氮质量浓度为 0.7 mg/L),pH 值为 4.5 时最佳,表明调整 pH 值,对氨氮有很好的去除效果。分析原因认为主要是铝盐在 pH 值在 5.0~7.0 时,水解的配合物以 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 等形式存在,而 pH 值在 4.5~6.0 时,铁盐中的 Fe^{3+} 才能通过水解形成的配合物以 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 等形式存在^[7];氨氮的去除主要与混凝剂在水中形成的多核羟基配合物有关,通过絮凝沉淀直接吸附氨氮的去除效果是有限的,主要是氨氮和铝盐、铁盐的水解化合物相互作用提高了氨氮去除率。

试验进一步分析了 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对氨氮去除的影响,混凝剂投加 FeCl_3 溶液和 FeCl_3 经过氧化处理形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的悬浊液,结果见图 11。图 11 表明,投加 FeCl_3 溶液氨氮出水浓度在 0.25 mg/L 左右;投加 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 悬浊液氨氮出水浓度在 0.1 mg/L 左右,故 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 比 Fe^{3+} 更容易和氨氮作

用。进一步的研究认为氨氮的去除是和铝盐、铁盐的水解化合物相互作用产生的。

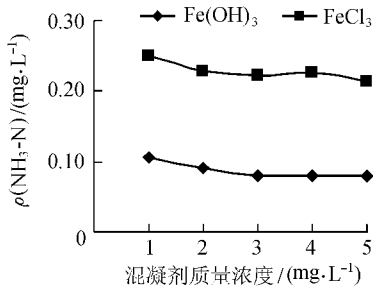


图 11 混凝剂投加量与出水氨氮质量浓度的关系

3 结 语

a. 水中有机物的存在对氨氮去除有效果。氨氮被有机物吸附后,在超滤膜直接过滤时有机物被超滤膜截留,氨氮也随着腐殖酸的去除而去除,因此通过减小超滤膜的孔径可以提高氨氮的去除率。

b. 混凝剂的投加可以提高有机物和氨氮的去除率。对有机物的去除铁盐的效果比铝盐的效果略好,而对氨氮的去除铝盐的效果略微比铁盐的效果好,铝盐、铁盐混凝剂的最佳投加量均为 2.5 mg/L。

c. 铝盐和铁盐形成的氢氧化物絮体对氨氮的吸附能力较小。在弱酸性条件下,铝盐和铁盐混凝剂通过水解形成多种成分的多核羟基配合物或聚合

物,这些水解化合物和铵离子作用来去除水中的氨氮。因此工艺的最佳 pH 值为 5.5~6.0。

d. 随着膜生产技术的提高,膜成本已经大大降低,同时在工程应用中,进一步优化膜组件及其自动控制系统,能最大限度地节省能耗,因此微絮凝-超滤工艺在处理微污染源水中具有推广使用价值。

参考文献：

[1] 朱南文,高廷耀,周增炎. 饮用水生物脱氮技术现状[J]. 水处理技术, 1999, 23(4): 214-218.

[2] 卢静,朱琨,赵艳峰,等. 腐殖酸在去除水体和土壤中有有机污染物的作用[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8): 151-154.

[3] 郭三慎,潘厚磊,苏萍. 微污染原水处理中接触絮凝除氮机理分析[J]. 山西建筑, 2007, 33(19): 174-175.

[4] 周勤,肖锦,朱云,等. 硫酸铝去除给水中腐殖酸机理研究[J]. 工业水处理, 2000, 20(5): 18-20.

[5] 田宝义. 微污染水源水的强化混凝技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.

[6] 严熙世,范谨初. 给水工程[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 220-258.

[7] 陈敬阳,刘志强,陈怀英,等. Fe³⁺+(Al³⁺)-EDTA-H₂O 体系水解平衡的研究及应用[J]. 材料研究与应用, 2007, 1(6): 136-139.

(收稿日期 2007-11-05 编辑 高渭文)

(上接第 67 页)浓度已达到国家安全排放标准以下, 100 min 时水中的 Cr⁶⁺ 已完全去除。本研究选择浸泡时间为 60 min。

3.5 稳定性

经实验处理的铬渣放置 30 d 后,取样 10 g,加 50 mL 水,用硫酸调酸度至 0.5 mol/L 后浸泡 24 h,测得溶液中的 Cr⁶⁺ 质量比为 0.042 mg/kg,即铬渣中水溶性 Cr⁶⁺ 质量比为 0.21 mg/kg,远远小于投海填池铬渣中水溶性 Cr⁶⁺ 质量比最高不得超过 8 mg/kg 的要求。说明处理后的铬渣稳定,可以安全堆放。

4 结 语

本文对工业酒精在酸性条件下将 Cr⁶⁺ 还原为 Cr³⁺ 进行了研究,当酸度为 0.5 mol/L、反应温度为 40 ℃、反应时间为 1 h,用 3 mL 工业酒精可以使 10 g 铬渣完全解毒。滤液经中和后回收铬,可实现铬工业的清洁生产。经处理的铬渣经过长时间放置后,

仍然稳定,可实现铬渣的安全堆放。

参考文献：

[1] 丁翼. 铬化合物生产与利用[M]. 北京: 北京工业出版社, 2003.

[2] 纪柱. 铬渣长期堆存后的组成变化及对治理的影响[J]. 无机盐工业, 2006, 38(9): 8-12.

[3] FARMER J G. Chromium speciation and fractionation in ground and surface waters in the vicinity of chromite ore processing residue disposal sites[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2002, 4(2): 235-243.

[4] 郑礼胜,王士龙,李建霞. 铬渣的稳定化研究[J]. 现代化工, 1999, 19(3): 31-33.

[5] 梁爱琴,匡少平,白卯娟. 铬渣治理与综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2003(1): 15-18.

[6] 石磊,赵由才,牛冬杰. 铬渣的无害化处理和综合利用[J]. 中国资源综合利用, 2004(10): 5-8.

(收稿日期 2008-05-06 编辑 高渭文)