

亚氯酸盐控制滤池亚硝化现象研究

孙伟^{1,2}, 章诗芳², 梁伟杰², 王东升¹, 杨敏¹

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 广州自来水公司, 广州 510160)

摘要:对滤池亚硝化现象进行研究, 综合分析了常规滤池在饮用水处理过程中亚硝酸盐的积累现象及其诸多影响因素. 在提出通常解决方法的基础上, 着重探讨了采用亚氯酸盐控制滤池亚硝化现象的工艺. 结果表明, 亚氯酸盐对亚硝化细菌具有明显的灭活效果, 投加 0.2 mg/L 的亚氯酸盐即可以较好地抑制滤池亚硝化现象.

关键词:水源污染; 氨氮; 亚硝化现象; 亚氯酸盐

中图分类号: X52; TU991.25 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)01-0098-04

Nitrification Control Using Chlorite in the Filtration Tank

SUN Wei^{1,2}, ZHANG Shi-fang², LIANG Wei-jie², WANG Dong-sheng¹, YANG Min¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Guangzhou Water Company, Guangzhou 510160, China)

Abstract: Nitrification phenomenon in the filtration tank was comprehensively discussed and the various influencing factors were analyzed. Besides proposing the normal solution method, the control method using chlorite was investigated in detail. The results show that chlorite has significant effect in disinfect the nitrification bacteria. 0.2 mg/L dose with chlorite will markedly control the nitrification problem.

Key words: source water pollution; $\text{NH}_3\text{-N}$; nitrification; chlorite

随着工农业的迅速发展, 各地水源不同程度地受到污水的影响, 河水中氨氮含量呈现出日益升高的趋势. 氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮是自然界氮循环的一部分, 其中亚硝酸盐氮是相对不稳定的氮氧化状态, 化学和微生物活动可以进一步将亚硝酸盐氮氧化或者还原成为相应的其它各种产物. 这些化学和微生物过程在自来水水厂中也同样存在, 并且引起一系列的生产与水质问题. 春、夏、秋季, 在华南地区的许多水厂经常出现这样的情况: 水厂氯耗突然增加, 加氯机全部用尽仍然不能够满足出厂水总余氯的控制要求. 这种情况对于采用气水反冲洗滤池工艺的水厂尤其明显.

虽然对这个问题曾经进行一些研究讨论, 认为氨氮在过滤工艺通过生物作用逐渐转化成为亚硝酸盐和硝酸盐, 但却没有解释常规滤池在处理饮用水过程中的亚硝酸盐积累现象及其影响作用, 从而缺乏实际有效的控制对策. 为了解决这个问题, 本实验对滤池亚硝化现象进行研究, 在不影响净水生产和不改动生产工艺流程的前提下提出简单高效的处理方法.

1 亚硝化现象及对净水生产的影响

1.1 水厂亚硝化现象的特点

由于滤池滤料提供巨大的接触表面积, 因此生

物可能在滤料表面挂膜^[1]. 华南某水厂一组气水反冲洗滤池在 2002 年的滤前水和滤后水水质变化情况见图 1. 其中 $\Delta(\text{NH}_4^+ \text{-N})$ 为滤池进出水氨氮的减少值, $\Delta(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 为滤池进出水亚硝酸盐氮的增加值. 该组滤池全年都有一定程度的亚硝化现象, 但是在 4、5 和 10 月比较明显, 这时水温处于 26 ~ 29℃. 随着氨氮的减少, 亚硝酸盐相应增加, $\Delta(\text{NO}_2^- \text{-N})$ 小于 $\Delta(\text{NH}_4^+ \text{-N})$, 亚硝酸盐增加值小于氨氮减少值, 但是硝酸盐浓度变化较小.

因此当气候适宜时即出现亚硝化现象, 滤池出水中的亚硝酸盐氮增加 0.05 ~ 1.0 mg/L 都有可能, 硝酸盐氮的变化趋势不明显. 氨氮则明显下降, 降低幅度一般超过亚硝酸盐氮增加幅度. 经过长期水质监测记录发现, 水温一般为 25 ~ 30℃, 阳光照射强烈, 水源水中氨氮含量一般大于 0.5 mg/L, 直链硅藻大量繁殖. 经过滤池后, 滤后水中的总余氯急剧减少, 减少量有时超过 1.5 mg/L. 为了控制亚硝酸盐升高, 需要投加大量氯, 耗氯量与亚硝酸氮比值一般超过 8:1 (理论计算 $\text{Cl}_2:\text{NO}_2^- \text{-N} = 5:1$). 如果水源水碱度较低, 滤池进出水 pH 值可能略有下降. 过滤前后溶解氧下降比较明显. 这时待滤水中浓度 1 ~ 2 mg/L

收稿日期: 2005-11-29; 修订日期: 2006-04-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578155, 20577060)

作者简介: 孙伟(1971 ~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: sunwei96@sina.com

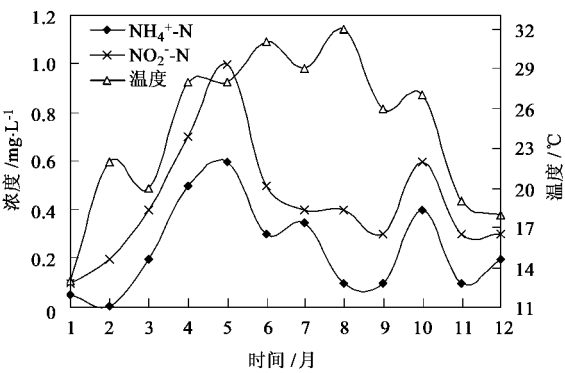


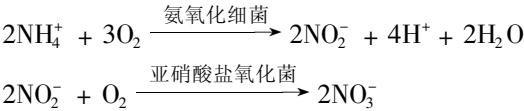
图1 滤前水和滤后水水质变化

Fig.1 Change of water quality before and after filtration

的总余氯根本不能够抑制微生物活动,滤后水的细菌总数增加,总大肠菌群检测过程中经常发现杂菌.

1.2 影响硝化过程的因素

在硝化阶段,化学自养型硝化细菌在好氧条件下将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$.亚硝化细菌又称为氨氧化细菌,硝化细菌又称为亚硝酸盐氧化菌.氨氮一般经过 2 个步骤被氧化为硝酸盐氮:



亚硝化细菌和硝化细菌是 2 类独立的细菌,但在开放体系中,这 2 类细菌普遍存在,互相依存.硝化反应历程受到溶解氧、pH 值、碱度、进出水氨氮浓度、水力停留时间、温度、无机营养盐和反冲洗间隔时间(积泥停留时间)等影响.硝化反应的控制一定程度上取决于环境因素对 2 种硝化细菌的控制.因为硝化细菌和亚硝化细菌的不同生理特性,导致各种影响因素对两者产生不同程度的抑制或促进.

1.2.1 溶解氧

通常亚硝化细菌和硝化细菌都是自养型好氧微生物,依靠 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的氧化获得能量生长,需要 O_2 作为呼吸的最终电子受体.硝化过程是消耗溶解氧的过程,通过化学计量计算表明转化 1 mg/L 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 约需要 3.42 mg/L 的溶解氧,转化 1 mg/L 的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 为 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 约需要 1.14 mg/L 的溶解氧.

由于水源污染加剧,水源水的溶解氧普遍下降.当溶解氧大于 2.0 mg/L 时,亚硝化细菌和硝化细菌的硝化速率基本相同,当溶解氧降低到 1 mg/L 浓度时,亚硝化和硝化过程均受到阻碍,但是对硝化过程(NO_2^- 转化为 NO_3^- 过程)的影响更大,例如溶解氧

在 0.5 ~ 1.0 mg/L 时,亚硝化细菌硝化速率是硝化细菌的 5 ~ 6 倍^[2],即较低的溶解氧有利于亚硝化作用.而溶解氧随着水温的升高而下降,同时,随着水温升高,其他微生物的活性也会加强,这也会增加溶解氧的消耗.因此,水温升高的综合效应是溶解氧下降,从而容易产生亚硝酸盐积累.

监测发现发生亚硝化现象时滤池出水的溶解氧一般偏低(0.5 ~ 1.0 mg/L).

1.2.2 水温

虽然生物硝化反应在 4 ~ 45℃ 范围内均可以进行,但是适宜温度在 20 ~ 30℃ 之间.相对而言硝化细菌比亚硝化细菌受温度的影响更大,当温度低于 15℃ 和高于 30℃ 时都会严重抑制硝化细菌,从而造成 NO_2^- 积累.特别是在高温 30 ~ 35℃ 之间,亚硝酸菌的生长速率明显高于硝酸菌的生长速率^[5].但是本研究中发现,出现亚硝酸盐积累现象时的水温为 26 ~ 29℃.由此推测,在亚硝酸盐积累中水温的直接效应可能不是主要原因.

1.2.3 滤池的结构与反冲洗

硝化细菌的世代周期时间比亚硝化细菌长^[6](硝化细菌的繁殖速率 20℃ 时一般为 24 ~ 36 h 增殖 1 倍),如果滤池的反冲洗周期介于硝化细菌和反硝化细菌的世代周期时间之间,则可以造成滤池系统中的硝化细菌逐渐被洗掉,形成亚硝化细菌成为滤池系统的优势菌群.在一定的温度范围内,亚硝酸菌的增殖速度高于硝酸菌,因此较短的反冲洗间隔时间(积泥停留时间)可以淘汰硝酸菌,延长过滤周期能够减小滤池亚硝化现象.

反冲洗强度也有一定影响,气水反冲洗对生物膜造成强烈冲刷,对世代周期长的硝化细菌非常不利,无法建立稳定的生态体系,这也是发现气水反冲洗滤池亚硝化现象比较明显的原因之一.

反冲洗水含有一定余氯,亚硝化细菌对余氯的耐受程度比硝化细菌高,也是产生亚硝化现象原因之一.

1.3 亚硝化对净水生产的影响

亚硝酸盐氮因为化学不稳定性,比较容易被氯氧化,因此大量消耗消毒剂氯.在生产中为了维持一定量的余氯和保证消毒效果,水厂往往被迫投加超量的氯,不仅影响生产和增加成本,而且大量的预加氯又可能形成更多的消毒副产物,进一步恶化水质.投氯量增加也降低 pH 值,同时硝化现象消耗水体碱度,每氧化 1 mg/L 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 需要碱度 8.6 mg/L (以 HCO_3^- 计),所以水厂被迫投加更多的石灰以维

持 pH 值,增加工人的劳动量.

同时在管网方面,为控制消毒副产物,越来越多的水厂采用氯胺消毒工艺.在南方亚热带地区,采用氯胺消毒肯定存在亚硝化的可能性.在亚硝化现象明显季节,滤后水中可检出一定数量的亚硝化细菌,虽然这些自养菌没有致病性,但是可能在管网内壁生物膜中生长,造成管网水亚硝化现象.还原性的亚硝酸盐与氯胺反应,总余氯降低,对维持管网水消毒能力不利.氯胺游离出来,通过微生物作用转化为亚硝酸盐,进一步降低余氯数值,最后可能影响细菌总数.

2 一般处理对策

亚硝化现象在水质、生产工艺等方面都引起许多问题,因此必须予以控制.对水源水进行生物预处理降低原水氨氮含量是可能的方法,但是实施难度较大.不改动生产工艺的条件下,解决这个问题一般有以下方法:

(1)周期性折点加氯 定期采用折点加氯的方法去除水源水中的氨氮.缺点是纯氯不稳定,氯耗同样较大,而且产生消毒副产物较多.

(2)氯水浸泡滤池 采用高浓度氯水浸泡滤池 24 h 可以有效抑制亚硝化细菌等各种微生物.一般采用 0.01% 的 NaClO 浸泡 24 h,然后反冲洗干净后重新投入使用.但是缺点是停池影响生产,成本高,大大增加劳动强度,控制时间仅仅能维持 1~2 周.往往一批滤池逐个浸泡之后,第 1 个又开始发生亚硝化了.或者采用水射器在反冲洗管投加氯,利用反冲洗水的高浓度余氯控制亚硝化.无论何种方法均污染环境,高浓度加氯带来消毒副产物的问题.而且成本较高,持续效果不长.

(3)增加反冲洗频率 虽然水厂中亚硝化主要是由于滤料、构筑物表面的生物膜引起,实际上滤池砂层含泥量非常小,一般都小于 1%,气水反冲洗滤池的清洗效果也较一般滤池更好,但是亚硝化现象反而严重,所以水厂单纯增加反冲洗强度并不能够有效解决问题.

(4)停产翻晒滤砂 停产翻晒滤砂有一定效果,但是费时费力,滤池停产必然影响产水量,而且条件适宜时重新出现亚硝化现象.

3 采用亚氯酸盐控制滤池亚硝化现象

3.1 亚氯酸盐对亚硝化细菌(氨氧化细菌 AOB)灭活

探讨了利用亚氯酸盐控制氨氧化菌的可行性,图 2 为利用不同浓度亚氯酸盐达到 99% 的氨氧化细菌(AOB)灭活率时所需要的接触时间.试验期间水温为 28℃,亚硝化菌的培养和计数采用标准方法^[8].氨氧化细菌(AOB)被 99% 的灭活时,亚氯酸盐的 CT 值约为 15~24 $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$.亚氯酸盐对亚硝化细菌的灭活效果令人满意.此外试验中发现以上 CT 值范围内,亚氯酸盐对大肠菌群和细菌总数没有明显影响.

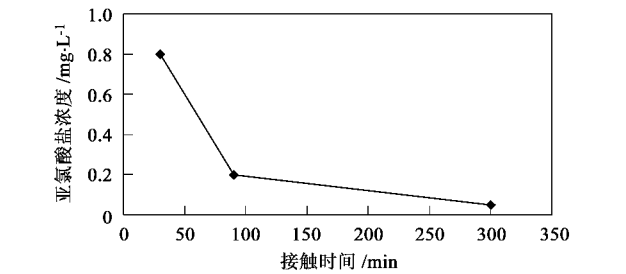


图 2 不同浓度亚氯酸盐灭活 99% 氨氧化细菌的接触时间
Fig.2 Contact time needed to disinfect 99% bacterial using chlorite

3.2 亚氯酸盐控制亚硝化生产试验

采用一组滤池中的 2 座滤池进行平行对照试验.图 3 为滤前水水质变化情况.图 4 为未投加亚氯酸盐的滤池 A 的滤后水水质变化情况.综合比较 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 、 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的变化过程可以发现,进出水的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 总体变化很小, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 明显减少, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 则明显上升,总余氯被大量消耗. $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 减少幅度超过 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 增加幅度,水中有部分无机氮可能被藻类或者生物膜所吸收.图 5 为投加 0.2 mg/L 亚氯酸盐的滤池 B 的滤后水水质变化情况,投加开始 4 h 后 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 增加值明显减低,余氯和氨氮的消耗都减少,与滤池 A 相比较,第 6 h 滤池 B 的亚硝化现象已经受到明显抑制.

亚氯酸钠为制造消毒剂二氧化氯的原料,纯度

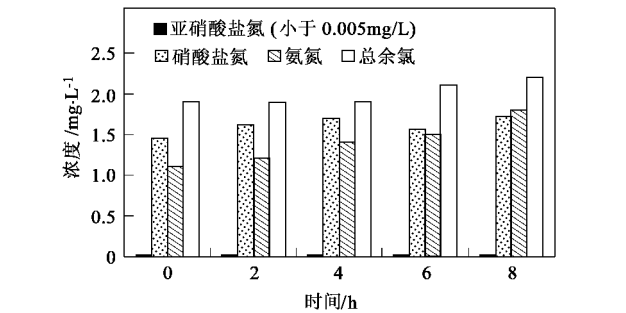


图 3 滤前水水质
Fig.3 Water quality before filtration

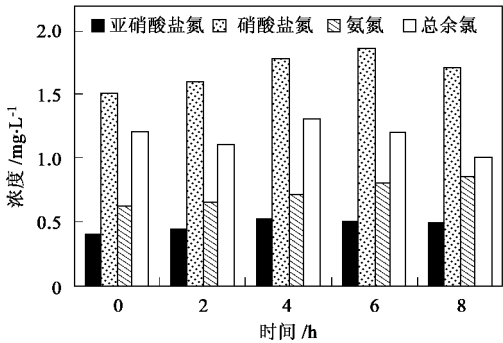


图 4 滤池 A 滤后水质(未投加亚氯酸盐)
Fig.4 Water quality after filtration (Tank A)

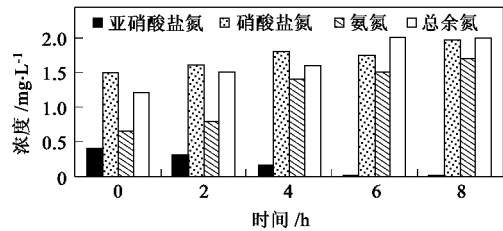


图 5 投加亚氯酸盐的滤池 B 的滤后水水质变化情况
Fig.5 Filtrated water quality after treatment with chlorite (Tank B)

90%的亚氯酸钠价格约为8 000 元/t,因此短时间投加 0.2 mg/L的亚氯酸盐成本几乎可以忽略.一般投加 5 h 以内即可以明显抑制亚硝化现象,维持效果可以长达 1 个月(直至亚硝化菌重新繁殖挂膜).由于微生物的变异性,采用抑制途径实现控制亚硝化现象必然导致微生物逐步对不良环境的适应,所以也需要防止微生物产生适应性.

4 水质安全

亚氯酸盐为受到限制的二氧化氯消毒剂副产物,一般在采用二氧化氯消毒时水中都会出现亚氯酸盐的残留.美国饮用水标准规定出厂水 ClO₂⁻ 小于 1.0 mg/L,我国的生活饮用水卫生规范和世界卫生组织都规定 ClO₂⁻ 必须小于 0.2 mg/L.所以在应用

亚氯酸盐的过程中必须确保亚氯酸盐投加浓度是符合卫生标准的.

此外一组滤池一般由多座滤池组成,如果每座滤池单独轮流进行消毒,残留的亚氯酸盐可以在滤后水总渠中进一步被稀释,这样出厂水中的亚氯酸盐远远低于标准限值,确保饮用水水质的安全.

5 结论

水厂亚硝化现象对南方亚热带地区过滤工艺造成严重地影响.在不改变生产活动和不影响生产的条件下,采用投加亚氯酸钠方法抑制滤池亚硝化现象取得明显效果.投加 0.2 mg/L的亚氯酸盐可以显著控制滤池滤后水水质.投加 4 h 后 NO₂⁻-N 增加值明显减低,余氯和氨氮的消耗都减少.但是生产时应注意亚氯酸盐的残留问题.

参考文献:

[1] Bouwer E, Crowe P. Biological processes in drinking water treatment [J]. Journal AWWA, 1988, **80**(9): 82 ~ 93.

[2] Keisuke H, Chalemraj W, Shinichiro O. Nitrification at low levels of dissolved oxygen with and without organic loading in a suspended growth reactor [J]. Water Res., 1990, **24**(3): 297 ~ 302.

[3] Villaverde S, García-Encina P A. Influence of pH over nitrifying biofilm activity in submerged biofilters[J]. Water Res., 1997, **31** (5): 1180 ~ 1186.

[4] Lazarova V, Manem J. Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment [J]. Water Res., 1995, **29**(10): 2227 ~ 2245.

[5] Andersson A, Laurent P, Kihn A, et al. Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon filters used for drinking water treatment [J]. Water Res., 2001, **35** (12), 2923 ~ 2934.

[6] Daniel S, John H, Riley G. A close look at the bacteriology of nitrification [J]. Aquaculture Engineering, 1998, **18**(4): 223 ~ 244.

[7] Urfer D, Huck P, Booth S, et al. Biological filtration for BOM and particle removal: a critical review [J]. Journal AWWA, 1997, **89** (12): 83 ~ 98.

[8] Wolfe R, Lieu N, Izaguirre G, et al. Ammonia-oxidizing bacteria in a chloraminated Distribution system [J]. Applied Environmental Microbiology, 1990, **56**(2), 451 ~ 462.