

BACF 处理高氨氮进水的硝化与反硝化作用

刘建广^{1,2}, 张晓健¹, 王占生^{1*}

(1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 山东建筑工程学院环境工程系, 济南 250014)

摘要: 采用生物活性炭滤池(BACF)深度处理高 NH_4^+-N 微污染水源水. 结果表明, BACF 对 NH_4^+-N 的去除率与进水 NH_4^+-N 浓度有关, 当进水 $\text{NH}_4^+-\text{N} < 1.0\text{mg/L}$ 时, 去除率达 95% 以上; 当进水 NH_4^+-N 较高(1.5~4.9mg/L 范围), 进水 $\text{DO} \leq 10\text{mg/L}$ 时, 去除率随进水浓度的增加而下降, 最低降到 30% 左右. 限制生物活性炭滤池硝化作用的主要因素是进水的 DO, 由于硝化菌与异养菌的共同竞争, 在滤床 0.4m 深度内 DO 被消耗殆尽, 出水 DO 基本为 0(小于 0.2mg/L), 滤床被自然分成好氧区与缺氧区, 在好氧区发生硝化与有机物的降解反应, 在缺氧区则发生反硝化反应, 由于碳源受限, 反硝化反应进行得不彻底, 造成滤池出水 NO_2^--N 升高. 在缺氧区内除存在反硝化菌外, 还存在好氧的硝化菌与异养菌.

关键词: 生物活性炭; 微污染水源水; 硝化; 反硝化

中图分类号: TU991.24; X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)01-0069-05

Nitrification and Denitrification in BACF for Treating High Ammonia Source Water

LIU Jianguang^{1,2}, ZHANG Xiaojian¹, WANG Zhan-sheng¹

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Environmental Engineering, Shandong Institute of Architecture and Engineering, Jinan 250014, China)

Abstract: A high ammonia micropolluted source water advanced treatment for ammonia removal by biological activated carbon filter was tested. The removal rate of ammonia was high than 95% when influent concentration was under 1.0mg/L. The removal rate decreased with the influent concentration increased when the ammonia concentration was in range of 1.5~4.9mg/L and the influent DO was under 10mg/L, and the minimum removal rate was about 30%. The key factor of restrict nitrification in BACF was the influent DO. When the influent ammonia concentration was high, the DO in water was depleted quickly by nitrify and heterotrophic bacteria in 0.4m deep of filter and the filter layer was divided to aerobic zone and anoxic zone. The denitrification was occurred in the anoxic zone, and because of very low concentration of electron donor led to accumulation of the denitrification intermediates such as NO_2^- . Aerobic bacteria was existed in the anoxic zone.

Key words: biological activated carbon; micropolluted source water; nitrification; denitrification

我国淡水环境的污染严重, 大部分地表水体不符合水源水的水质标准, 成为微污染水源. 传统的给水净化工艺出水已不能满足供水要求, 提高供水水质的生物预处理及活性炭深度处理工艺已成为国内研究热点, 并在国内建成了几个生产规模的深度处理水厂^[1,2], 其中生物活性炭滤池在工艺中起着关键作用, 对有机物及 NH_4^+-N 均具有较好地去除作用. 由于各地水源水的水质存在较大差异, 因此流程选择不同, 研究重点也不同, 国外原水 NH_4^+-N 含量低, 因此, 有关活性炭滤池去除 NH_4^+-N 的深入研究未见文献报道, 国内主要研究了活性炭滤池对 NH_4^+-N 的去除效果, 对 2 类硝化菌群在滤池中的分布及高氨氮条件下滤池中反硝化现象研究未见报道. 本研究以浙江某市的水源水为处理对象, 进行了深度处理中试研究, 基本流程为生物预处理-混凝-沉淀-砂滤池-臭氧-活性炭工艺, 进行了设生物预处

理与不设生物预处理的试验, 并比较了 2 种情况对后续处理工艺单元的影响, 试验中发现了高 NH_4^+-N 进水条件下后一种情况的生物炭滤池中出现反硝化现象, 本文主要对该生物活性炭滤池的运行特性进行探讨.

1 材料与方法

活性炭滤柱由有机玻璃制成, 内径为 400mm, 高度 4.0m, 颗粒活性炭层高度 2.0m, 沿滤柱高度每间隔 0.4m 设一取样口(取水样与活性炭样品). 活性炭规格为 8×16 目(宁夏华辉活性炭厂, $\phi 1.5$ 煤质柱状炭). 采用下向流的方式运行, 反冲洗采用气-水反冲.

收稿日期: 2004-11-09; 修订日期: 2004-12-27

作者简介: 刘建广(1964~), 男, 博士研究生, 教授, 主要从事水污染控制及微污染水源水净化技术研究.

* 通讯联系人

原水经混凝沉淀及砂滤池过滤,经水泵提升至臭氧-活性炭滤池,利用转子流量计控制进水流量,处理量为 $1\text{m}^3/\text{h}$. 试验用水取自水厂一级泵房取水口,由于河水污染较严重,试验期间,原水的 NH_4^+-N 最高达到 6mg/L 以上(平均在 4mg/L 左右),高锰酸盐指数 $5\sim 7.5\text{mg/L}$.

主要检测水质指标与测定方法:高锰酸盐指数(GB/T 11892-1989), NH_4^+-N (纳氏试剂比色法 GB/T 7479-1987), NO_3^--N (酚二磺酸分光光度法 GB/T 7480-1987), NO_2^--N (分光光度法 GB/T 7493-1987). DO 采用便携式溶氧仪(YSI55),生物膜生物量(脂磷法)、生物膜比耗氧速率(SOUR)测定方法与步骤参见文献[3,4].

生物脂磷法测定的是总生物量,无法将各类群的细菌分开. 生物活性炭滤层中的好氧微生物类群可分为异养菌(降解有机物)与自养硝化菌,硝化菌又分为亚硝酸细菌(将 NH_4^+-N 氧化为 NO_2^--N)和硝酸细菌(将 NO_2^--N 氧化为 NO_3^--N). 生物膜中这3类细菌的数量和活性对生物活性炭滤池的运行效果起着决定性作用,为此采用耗氧速率(OUR)测定法,对滤层中的好氧菌进行了分类测定,单位质量填料上生物膜的 OUR 称为比耗氧速率(SOUR).

利用比耗氧速率(SOUR)法可分别测定出生物膜中异养菌、亚硝酸细菌、硝酸细菌的生物活性. 总 SOUR 包括异养菌 SOUR、亚硝酸细菌 SOUR 和硝酸细菌 SOUR. 在耗氧速率测定过程中通过在不同时间分别顺序投加硝酸细菌和亚硝酸细菌的选择性生物抑制剂,可以分别计算得出3类细菌的 SOUR,来表征异养菌、亚硝酸细菌、硝酸细菌的生物活性,通过生物活性又可间接反应生物量的分布. 由于3类细菌均为好氧微生物,在代谢过程中可能存在对 DO 的竞争,因此,利用 SOUR 来表征其生物活性对生物炭滤池来说更具实际意义.

试验用的抑制剂为氯酸钠(NaClO_3)和烯丙基硫脲(Allylthiourea, ATU). 在较短的时间(30min)内, NaClO_3 在 0.02mol/L 的浓度下仅抑制硝酸细菌对 NO_2^--N 的氧化反应,对其它生物反应基本不抑制^[5]; 烯丙基硫脲可以抑制亚硝酸细菌的活性,在 5mg/L 的浓度下能完全抑制亚硝酸细菌对 NH_4^+-N 的氧化反应. 测定步骤如下:先不加生物抑制剂,记录 5min 的 DO 变化值(由此可计算出总 SOUR),然后向混合液中加入 NaClO_3 (使混合液中 NaClO_3 最终浓度达到 0.02mol/L),记录 5min 的 DO 降低量,

总 SOUR 与在 NaClO_3 存在条件下测定的 SOUR 的差值可认为是硝酸细菌氧化 NO_2^--N 的 SOUR; 再向混合液中加入 ATU(使混合液中 ATU 浓度达 5mg/L ,此时,混合液中存在 NaClO_3 和 ATU 2 种抑制剂),记录 5min 的 DO 降低量, NaClO_3 存在条件下测定的 SOUR 与 2 种抑制剂(NaClO_3 和 ATU)都存在条件下的 SOUR 的差值代表亚硝酸细菌氧化 NH_4^+-N 的 SOUR,在 2 种抑制剂同时存在时测定的 SOUR 代表了异养菌的活性.

2 结果与讨论

由于该试验流程没有生物预处理单元,同时,混凝沉淀及砂滤池对 NH_4^+-N 的去除较差,因此,进入生物活性炭滤池的 NH_4^+-N 较高,在 $0.2\sim 4.9\text{mg/L}$ 范围. 该生物活性炭滤池试验时间为 2003-03~2004-01.

2.1 生物炭滤池对 NH_4^+-N 的去除效果

经过 1 个月的进水运行后,活性炭滤池硝化作用明显增强,可认为硝化菌挂膜成功,成为生物活性炭滤池. 生物活性炭滤池对 NH_4^+-N 去除效果见图 1.

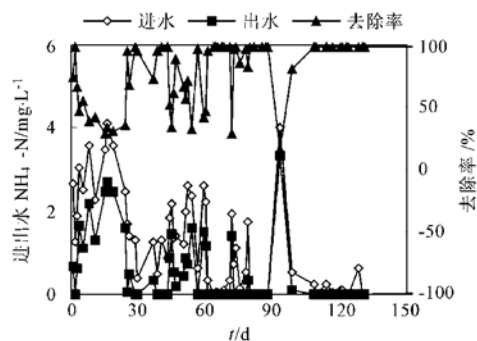


图 1 BACF 对 NH_4^+-N 的去除效果

Fig. 1 Effect of ammonia removal in BACF

从图 1 中看出, BACF 对 NH_4^+-N 的去除率不稳定,随进水 NH_4^+-N 浓度的变化而变化. 在进水 NH_4^+-N 浓度较低(小于 1mg/L)时,去除率与进水浓度无关(在 95% 以上),基本全部去除;在进水浓度较高时($1.5\sim 4.9\text{mg/L}$ 范围),去除率随进水 NH_4^+-N 浓度增加而下降,同时随进水 DO 的降低而下降,去除率最低降到 30% 左右. 从对 DO 的测定结果来看,进水 $\text{DO} \leq 10\text{mg/L}$,出水 DO 基本为 0(小于 0.2mg/L),因此,可以看出, BACF 对 NH_4^+-N 的去除主要受进水 DO 的影响.

利用 BACF 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的净去除量(进水与出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度差)来衡量其对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除能力,对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除量与进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的关系见图 2.

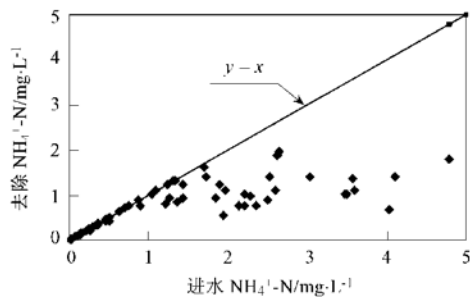


图 2 BACF 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 与去除量的关系
Fig. 2 Relationship between influent ammonia concentration and ammonia removal in BACF

从图 2 看出, BACF 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的净去除量最大不超过 2mg/L. 由于 BACF 不进行曝气, 好氧生物作用只能利用进水中的 DO, 当 DO 被硝化菌和异养菌竞争消耗完毕后, 硝化作用不再进行, 因此, 水中 DO 是 BACF 硝化能力的决定性限制因素. 该试验 BACF 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量的变化与进水中 DO 的变化呈正相关关系, 根据试验测定结果可得出 BACF 对氨氮净去除量($\Delta\text{NH}_4^+\text{-N}$)与进水 DO 的估算关系为: $\Delta\text{NH}_4^+\text{-N} = 0.24 \text{ DO} - 0.6$. 试验发现, BACF 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除主要在进水端 0.4m 深度的滤层中完成, 以 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除量为 1.5mg/L 计算, 该段滤层对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除负荷为 720g/($\text{m}^3 \cdot \text{d}$), 因此, BACF 具有较高的硝化负荷和生物活性.

2.2 生物炭滤池中的反硝化

为了研究污染物沿滤层的变化, 在滤池的不同高度上取水样(以滤床表面为 0 点, 沿水流方向向下每间隔 0.4m 设置一个取样口), 测定结果见图 3.

从图 3 中看出, 沿水流方向, 滤层中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及高锰酸盐指数逐渐降低. 在 0~ 0.4m 深的滤层中去除量最大, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 指标在 0.4m 以下的滤层中基本不再降低, 这主要与水中 DO 的变化有关. 从图 3 中 DO 的变化曲线看出, 在距滤层表面 40cm 高的取样口处 DO 已基本被消耗殆尽, 因此, 在下部滤层中不能继续发生硝化作用, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 不再被去除. $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的变化与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 不同, 在 0.4m 滤层处, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 由进水的 0.71mg/L 降到 0.251mg/L, 然后沿滤层深度逐渐增加到出水的 0.42mg/L. 由于该

段滤层中水的 DO 接近为 0(也就是说, 该段滤层中已处于缺氧甚至是厌氧的状态), 因此, 可能发生了反硝化反应. 为了证实这种假设, 从滤池取水样测定了 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$, 测定结果见表 1.

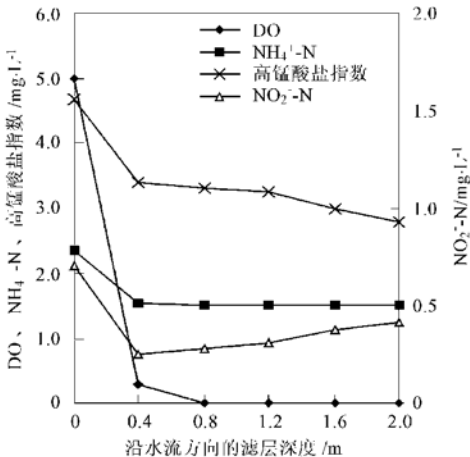


图 3 滤池不同高度取样点的水质变化
Fig. 3 Water quality at different deepness of filter along filtrate direction

表 1 生物炭滤池不同深度取样点的水质/mg·L⁻¹
Table 1 Water quality at different deepness of BACF/mg·L⁻¹

取样点 / m	DO	高锰酸盐指数	$\text{NH}_4^+\text{-N}$	$\text{NO}_2^-\text{-N}$	$\text{NO}_3^-\text{-N}$	三氮总和 ¹⁾
0	5.30	4.97	0.64	0.728	1.03	2.40
0.4	0.26	3.32	0.00	0.027	2.41	2.44
2.0	0.0	2.76	0.00	0.203	1.99	2.19

1) $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 和 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 之和

从表 1 中看出, 出水的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度高于滤层 0.4m 深度处的浓度, 出水的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 和三氮的总和均低于 0.4m 处的水样浓度, 说明少量 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 被还原, 其减少量大于三氮总和的减少量, 说明被还原的 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 并没有被全部转化成 N_2 , 一部分被转化成了 $\text{NO}_2^-\text{-N}$. 反硝化需要碳源, 滤层中反硝化用的碳源可能是水中剩余(未被异养菌降解)的可生化有机物, 由于该部分有机物浓度低, 同时水力停留时间较短, 可能造成反硝化进程不完全, 使中间产物 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累^[6].

为了排除测定误差的干扰, 进一步证实下部滤层的反硝化作用, 进行了静态试验. 从底部滤层中取出少量生物颗粒炭, 放入 250mL 的具塞锥形瓶中(锥形瓶及瓶盖经纯水清洗), 加入配水(利用硝化完全、不含 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的活性炭出水, 加入少量硫代硫酸钠去除水中 DO, 直至 DO 在 0.5mg/L 左右, 应注意

硫代硫酸钠不要过量,向水中加入少量硝酸钠和甲醇,使水中 NO_3^- -N 含量达到 10mg/L 左右、甲醇含量达到 12mg/L 左右),用配水将滤料样品清洗 5 遍,以消除滤料与水样混合后可能造成的水样 NO_3^- -N 浓度变化.将水样加至溢出,放入用纯水清洗过的磁力棒,塞上瓶盖以防溶入氧气,放入生化恒温箱中(25°C)进行搅拌培养 48h,测定培养前后水样中 NO_3^- -N 浓度.试验结果发现,培养前的 NO_3^- -N 浓度为 9.52mg/L ,培养后的浓度为 5.73mg/L ,说明活性炭滤池下部滤层生物膜中确实存在反硝化细菌.

从试验可以看出,在 NH_4^+ -N 较高的条件下,由于进水中 DO 在进水端 0.4m 深度的滤层中基本消耗殆尽,因此, 0.4m 处可看作是分界点或转折点,此点以上的滤层为好氧区,此点以下的滤层为缺氧或厌氧区.在进水 NH_4^+ -N 较高时的去除率较低,不是滤层的硝化能力低,而是由于 DO 的限制,只有进水端少部分滤层参与了硝化反应,大部分滤层未发挥作用.如果有足够的 DO,滤层的硝化作用还有较大潜力.

生物活性炭滤池中出现不完全的反硝化反应是不利的,由于 NO_2^- -N 浓度增加,会增加消毒剂的用量,另外可能会产生其它反硝化中间产物,因此,在进水含 NH_4^+ -N 较高的条件下应采取合理的去除氨氮流程,避免活性炭滤池出现缺氧状态.

2.3 生物炭滤池中生物量及好氧菌的分布特性

为了考察滤层好氧区及缺氧区的生物量,测定了滤料生物膜的脂磷含量,结果见图 4.

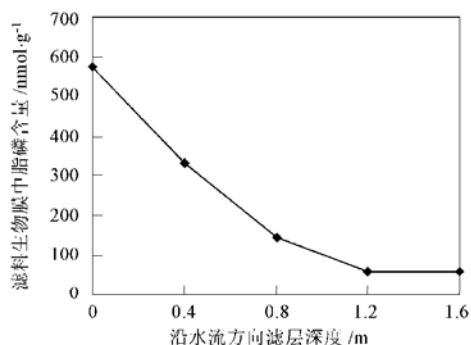


图 4 BACF 不同深度滤层中脂磷含量

Fig. 4 Amount of biofilm at different deepness of filter layer in BACF

从图 4 看出,滤层中的生物量沿水流方向逐渐减小,这与水中可利用基质的浓度变化是一致的.

生物脂磷法测定的是总生物量,无法将各类群

的细菌分开,另外,在缺氧区除了存在反硝化细菌外,是否还存在好氧菌,为此利用比耗氧速率(SOUR)法对滤层中的好氧菌进行了分类测定,分别测定了生物膜中异养菌、亚硝酸细菌、硝酸细菌的生物活性.

从滤层不同高度取活性炭样品,测定 SOUR,结果见图 5.

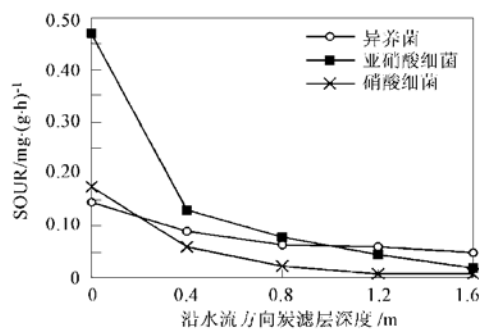


图 5 滤池不同深度滤层 SOUR

Fig. 5 SOUR at different deepness of filter layer

从图 5 看出,单位质量填料的总 SOUR 及各类群细菌的 SOUR 沿水流方向降低,其变化趋势与滤层中生物量的变化是一致的.从 SOUR 来看,在进水端好氧区自养菌占有较大的优势,其中亚硝酸细菌的 SOUR 最大,主要是进水中存在较高的 NH_4^+ -N 及 DO,使硝化菌营养水平较高.在进水端,硝化菌对 DO 的争夺具有优势,其 SOUR 是异养菌的 7 倍左右,因此,生物膜中硝化菌占优势.在污水处理中,异养菌在整个生物膜中占优势,尤其在生物膜表层中,硝化菌主要存在于生物膜内层,在给水处理与污水的处理中生物膜所表现的生态差异是水中基质浓度造成,污水中含有较高浓度的可生物降解有机物,形成的生物膜较厚,异养菌具有较高的产率系数,因此在生物膜中异养菌的数量较大且占据生物膜表面.在本试验的水质条件下,可生物降解的有机物含量很低, NH_4^+ -N 含量相对较高,活性炭上的生物膜厚度很小(通过电镜观察,在 $0\sim 30\mu\text{m}$),不存在生物膜内外的供氧差异,而硝化的需氧量高,因此,硝化菌对 DO 的竞争力大于异养菌.

由于在转化相同质量 N 的条件下,亚硝酸细菌氧化 NH_4^+ -N 的耗氧量大大高于硝酸细菌氧化 NO_2^- -N 的耗氧量,通过 SOUR 无法判断 2 类菌群是否平衡,因此,将亚硝酸细菌与硝酸细菌的 SOUR 折合成以 N 计的 N 转化速率,见图 6.从图 6 看出,在生物活性炭样品中,硝酸细菌对 N 转化能力大于

亚硝酸细菌,主要是由于进水中含有较高浓度的 NO_2^- -N,生物膜中的硝酸细菌既将亚硝酸细菌转化的 NO_2^- -N 完全氧化,还将进水中存在的 NO_2^- -N 完全氧化成了 NO_3^- -N,因此,滤层中的硝酸细菌对 NO_2^- -N 的转化能力大于亚硝酸细菌对 NH_4^+ -N 的转化能力,这是试验中生物活性炭滤池好氧段无 NO_2^- -N 积累的主要原因.可以看出,生物膜中亚硝酸细菌与硝酸细菌处于生态平均状态.

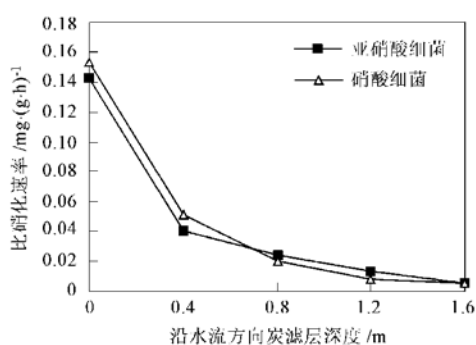


图 6 滤池不同深度滤层中生物膜的比硝化速率

Fig. 6 Specific nitrification rate at different deepness of filter layer

从以上测定结果看,滤层下部厌氧区生物膜的 SOUR 并不为 0,仍然有一定的好氧生物活性.主要有 2 个方面的原因:一是在滤池的反冲过程中由于滤层的乱层,部分上层的生物活性炭进入底层保持了底层滤料的生物量,即在反冲洗完毕后,滤床各层间的生物量发生重新分配;另一方面是以生物膜或菌团形式存在的好氧微生物对环境具有较强的抗性,即使较长时间处于严重缺乏 DO 和基质的贫营养环境中,仍保持了其生物活性,一旦环境适宜其生活条件,活性立即恢复.由于运行中生物炭滤池下部滤层中的 DO 很低,好氧生物实际上处于“休眠”状态,而在 SOUR 的测定中,测试用水的基质和 DO 均较高,微生物的诱导酶水平因基质浓度及 DO 的

增大而提高,表现出生物活性.因此,生物活性炭滤池具有较强的抗冲击负荷能力.

由于下部滤层在较长时间的缺氧条件下运行,且水中含有 NO_3^- -N,因此,生物膜中逐渐生长了一定数量的反硝化细菌,利用水中残余的可降解有机物作为碳源进行反硝化.

3 结论

(1) 当 NH_4^+ -N 较高 (1.5~4.9 mg/L) 进水 DO ≤ 10 mg/L 时,在试验条件下,限制生物活性炭滤池硝化作用的主要因素是进水的 DO, BACF 对氨氮净去除量 (ΔNH_4^+ -N) 与进水 DO 的估算关系为: ΔNH_4^+ -N = 0.24 DO - 0.6, 为了保证出水 NH_4^+ -N 达标,应采取措施将进水 NH_4^+ -N 控制在与进水 DO 相适应的范围.

(2) 在较高的 NH_4^+ -N 条件下,滤池下部滤层中为缺氧或厌氧状态,在该区域发生不完全的反硝化反应,使水中 NO_2^- -N 增加.生物活性炭滤池好氧滤层中存在较高的生物量,具有较高的生物活性.在下部缺氧区,仍然存在好氧的异养菌和硝化菌.

参考文献:

- [1] 张玉先,李宪立,张敏,等. O_3 -沸石-GAC 处理常州运河微污染水源水研究[J]. 给水排水, 2002, 28 (11): 3~7.
- [2] 周胜昔,姚忠东. 桐乡市果园桥水厂深度处理工艺设计和运行[J]. 给水排水, 2004, 30 (1): 6~10.
- [3] 桑军强. BAF 处理三家店水库水和磷与饮用水生物稳定性关系研究[D]. 北京: 清华大学, 2002. 28~31.
- [4] 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.
- [5] 王建龙,吴立波,齐星,等. 用氧吸收速率 (OUR) 表征活性污泥硝化活性的研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19 (3): 225~229.
- [6] Rittmann B E, McCarty P L. Environmental Biotechnology: Principles and Applications[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002. 497~498.