

饮用水生物处理小试工艺中 NH_4^+ -N 的非硝化去除途径分析

于鑫¹, 叶林¹, 李旭东², 张晓健³, 施旭¹, 刘波¹, 李睿华¹

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化国家重点实验室, 南京 210093; 2. 中国科学院成都生物研究所, 成都 610041;
3. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 通过计算 N 和 DO 的质量平衡, 研究饮用水生物处理小试工艺中是否存在 NH_4^+ -N 的非硝化去除途径, 并探讨其可能机制。结果表明, 当生物流化床和生物滤池进水 NH_4^+ -N 浓度大于 2 mg/L 时, 前者进水的 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 之和比出水高出 0.91 mg/L, 后者理论上消耗的 DO 比实际多约 2.90 mg/L, 说明这 2 种工艺中均有氮亏损现象发生, 一部分 NH_4^+ -N 通过与 DO 无关的非硝化作用被去除。对非硝化去除途径的分析表明, 因为反应器对磷元素和有机物的利用不随氮亏损发生变化, 可以排除掉同化作用和反硝化作用; 因为反应器进水低碳高氮的特性和 NO_2^- -N 的积累与发生氮亏损的废水生物处理系统相似, 据此提出在生物膜缺氧内部发生、通过短程硝化和厌氧氨氧化的偶联(或 OLAND 反应)将 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 同时转变为 N_2 脱除的自养脱氮是饮用水生物处理中氮亏损的可能途径。

关键词: 饮用水; 生物处理; NH_4^+ -N; 氮亏损; 硝化作用; 自养脱氮

中图分类号: X52; TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)04-0909-06

Non-nitrification Pathway for NH_4^+ -N Removal in Pilot-Scale Drinking Water Biological Processes

YU Xin¹, YE Lin¹, LI Xu-dong², ZHANG Xiao-jian³, SHI Xu¹, LIU Bo¹, LI Rui-hua¹

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China;
2. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China; 3. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The non-nitrification pathway for NH_4^+ -N removal in pilot-scale drinking water biological treatment processes and its possible mechanism were investigated through calculating N and DO stoichiometric balance. With more than 2 mg/L NH_4^+ -N in the influent, for the fluidized bed bioreactor (FBBR), the total of NH_4^+ -N, NO_2^- -N, NO_3^- -N in the influent was 0.91 mg/L higher than that in the effluent, and for the biofilter, its DO consumption was 2.90 mg/L less than the stoichiometric amount. The results suggested that nitrogen loss occurred in both reactors and a part of NH_4^+ -N was removed through non-nitrification pathway. Because the utilization of phosphorus and organic matters was independent of nitrogen loss, the assimilation and denitrification could be excluded from the possible mechanisms. Because the very low C/N in the influent and the accumulation of NO_2^- -N in the reactors were similar with the wastewater biological processes, the “autotrophic removal of nitrogen” was regarded as the most probable non-nitrification pathway. In this mechanism, the couple of short-cut nitrification and ANAMMOX (or OLAND) leading to the transformation of NH_4^+ -N and NO_2^- -N into gaseous N_2 was responsible for the nitrogen loss in drinking water biological processes.

Key words: drinking water; biological processes; NH_4^+ -N; nitrogen loss; nitrification; autotrophic removal of nitrogen

NH_4^+ -N 是我国微污染水源水中的主要污染物之一, 它除了可以引起饮用水色度、嗅味等方面的问题外, 还是一种耗氯物质, 在折点加氯的过程中消耗大量的消毒剂, 间接引起 THMs、HAAAs 等“三致”消毒副产物水平的上升, 造成饮用水安全性的下降。混凝-沉淀-过滤-消毒的水厂常规工艺对 NH_4^+ -N 基本没有去除作用。目前, 国内外使用最多、最为经济有效的 NH_4^+ -N 控制技术是生物陶粒预处理滤池、生物活性滤池、 O_3 -BAC 以及弹性填料生物接触氧化法等生

物处理工艺, 它们对 NH_4^+ -N 的处理效果非常理想, 在保证 DO 的情况下, 去除效率一般在 80% 以上^[1~4]。

一般认为, 饮用水生物处理反应器中的 NH_4^+ -N 主要通过生物膜中硝化细菌进行的硝化作用被去

收稿日期: 2007-04-19; 修订日期: 2007-07-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(50678080)

作者简介: 于鑫(1973~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水处理技术及水处理微生物学, E-mail: xinyu@nju.edu.cn

除,因此在有关文献中很少见到对 NH_4^+ -N 去除途径的讨论^[1~7].作者曾分别用生物流化床和生物滤池工艺对不同地点的微污染水源水或沉淀池出水进行处理,在整理数据的过程中,通过分析这 2 种小试装置进出水中 N 或者 DO 的质量平衡关系,发现一部分氮的去除无法用硝化作用解释,反应器中存在氮亏损(nitrogen loss)现象,并对其可能途径进行了分析.

1 材料与方法

1.1 实验工艺

工艺 I 为颗粒活性炭(GAC)生物流化床,它的反应区高 100 cm,内径 3 cm,填料为粒径 0.355~0.560 mm 的不规则状 GAC,空床填装高度 20 cm,空床停留时间(EBCT)为 15 min,回流比为 3~4:1(体积比),回流过程中曝气,气水比为 2:1(体积比).进水上向流,反应区上方设沉淀区,以防止填料流失.该装置进水为成都市市区内某河段原水.由于 N 质量平衡的计算同时需要 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N 的数据,而后者在实验进行时不是日常监测指标,所以本研究选取了测定 NO_3^- -N 前后 40 d 的相关数据进行分析,其中进水水质见表 1.

表 1 实验期间 2 种工艺的进水水质/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 1 Influent quality of the two processes during the experiment/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

指标	生物流化床			生物活性滤池		
	最高	最低	平均	最高	最低	平均
高锰酸盐指数	—	—	—	7.23	4.95	5.60
COD	35.18	8.75	18.58	—	—	—
NH_4^+ -N	4.58	1.02	2.36	4.04	1.55	2.17
NO_2^- -N	0.56	0.01	0.17	0.80	0.46	0.57
NO_3^- -N	0.74	0.15	0.59	—	—	—
DO	—	—	—	7.59	7.16	7.37

工艺 II 为并联的 GAC-石英砂生物活性滤池 BF1 和 BF2,它们除 GAC 填料不同外(BF1 为不规则状 GAC,BF2 为柱状 GAC),其它工艺和运行参数均相同,反应器内液面高 250 cm,反应区 90 cm(其中 GAC 填料高 55 cm,石英砂高 35 cm),EBCT 约为 7 min,2 个反应器均不曝气.该装置进水为徐州市地面水厂沉淀池出水,实验期间水质见表 1.因为 BF1 和 BF2 在运行的大部分时间里进水中 NH_4^+ -N 浓度不高,平均只有 0.25 mg/L,造成硝化细菌代谢活性较低,平均只有 40%~50% 的去除率,不能反映反应器对 NH_4^+ -N 的真实去除能力.因此,本研究中选取原水遭受污染期间(NH_4^+ -N 进水平均浓度 2.17

mg/L)的数据,以便更准确地确定 NH_4^+ -N 去除的途径.

1.2 水质指标的测定方法

表 1 中涉及到的水质指标均采用国家标准方法测定^[8],高锰酸盐指数采用酸性高锰酸钾滴定法;COD 采用 0.025 0 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液和 0.01 mol/L $(\text{FeNH}_4)_2(\text{SO}_4)_3$ 标准溶液回滴法; NH_4^+ -N 采用纳氏试剂分光光度法; NO_2^- -N 采用重氮耦合分光光度法; NO_3^- -N 采用酚二磺酸比色法;DO 采用膜电极法.

2 结果与讨论

2.1 生物流化床进出水的 N 质量平衡

在进行生物流化床实验期间,进水 NH_4^+ -N 浓度较高,平均为 2.36 mg/L,反应器对 NH_4^+ -N 的去除效果非常稳定,出水平均浓度仅为 0.04 mg/L,其中一半以上的样品出水浓度低于检出限(图 1).对于平均进水浓度为 0.170 mg/L 的 NO_2^- -N,反应器可以将其出水降到平均 0.004 mg/L,也有理想的去除效果(图 2).按照硝化反应机理[式(1),式(2)],这两者应该转化成 NO_3^- -N.实验期间测定了 7 次 NO_3^- -N 的浓度,进水平均浓度 0.55 mg/L,出水 NO_3^- -N 平均浓度上升到了 2.13 mg/L,上升幅度为 1.58 mg/L(图 3).

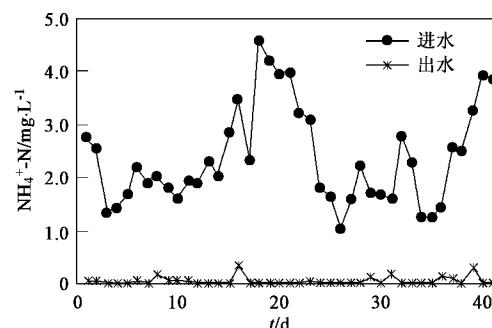
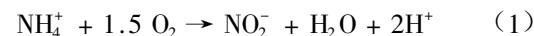


图 1 生物流化床对 NH_4^+ -N 的去除作用

Fig. 1 Removal of NH_4^+ -N by FBRR

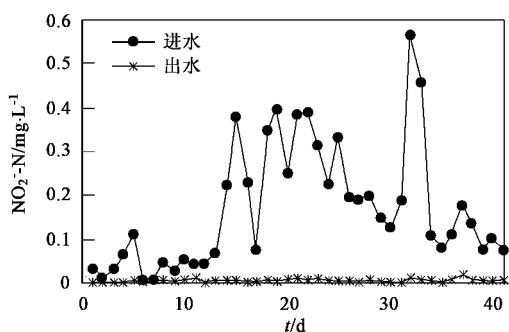
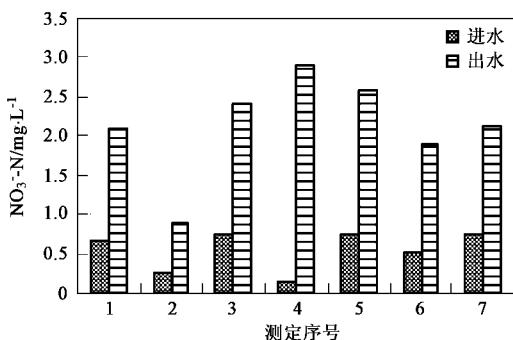
氨氧化细菌(AOB):



亚硝酸盐氧化细菌(NOB):



如果硝化作用是去除 NH_4^+ -N 的唯一机制的话,进出水的无机氮将在 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 三者之间转化,其总量将守恒,即反应器去除的 2.32 mg/L 的 NH_4^+ -N(平均值)和 0.166 mg/L 的 NO_2^- -N(平

图 2 生物流化床对 NO_2^- -N 的去除作用Fig. 2 Removal of NO_2^- -N by FBRR图 3 生物流化床的进出水 NO_3^- -NFig. 3 NO_3^- -N in influent and effluent of FBRR

均值) 将转化为 2.49 mg/L 的 NO_3^- -N, 然而 NO_3^- -N 的增加量只有 1.58 mg/L, 导致进水“三氮”总浓度比出水高出 0.91 mg/L(图 4), 即生物流化床反应器里发生了氮亏损, 有一部分 N 通过非硝化作用的途径被去除。

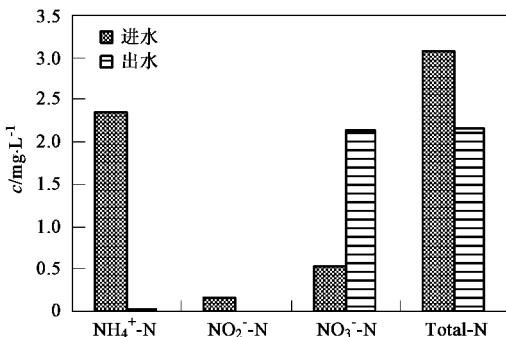


图 4 生物流化床的氮亏损

Fig. 4 Nitrogen loss in FBRR

2.2 生物滤池进出水的 DO 质量平衡

由式(1)和式(2)可以知道, 硝化作用要消耗大量 DO (1 mg NH_4^+ -N 消耗 4.57 mg DO), 因此在进水

NH_4^+ -N 浓度较高的情况下, DO 会成为其去除的限制因子。生物流化床通过曝气不断补充 DO, 无法对 DO 进行定量分析。因此, 本研究通过运行过程中不曝气、完全依靠进水 DO 的生物滤池工艺对 NH_4^+ -N 去除过程中的 DO 平衡进行了分析。

如 1.1 中所述, 本研究采用的是水源水被污染期间的数据, 这期间 2 个生物滤池对高锰酸盐指数的平均去除量分别为 1.29 mg/L 和 1.20 mg/L(图 5)。根据非污染期间半年多的监测数据, 正常水质条件下 2 个生物滤池对 NH_4^+ -N 去除量分别只有 0.12 和 0.10 mg/L 时, 高锰酸盐指数的去除量分别为 0.81 和 0.75 mg/L, 而 DO 的消耗量则分别为 1.10 和 0.87 mg/L, 所以可以近似地认为去除 1 mg 的高锰酸盐指数消耗 1 mg 的 DO; 因此本研究期间 BF1 和 BF2 通过降解有机物消耗掉的 DO 可以分别近似认为在 1.29 mg/L 和 1.20 mg/L 左右。

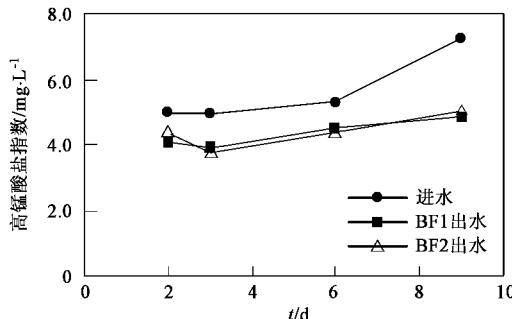
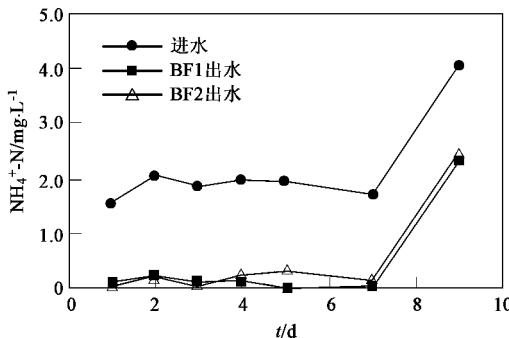


图 5 生物滤池对高锰酸盐指数的去除作用

Fig. 5 Removal of permanganate index by biofilters

反应器可以将进水 NH_4^+ -N 从平均 2.17 mg/L 降到 0.40 和 0.50 mg/L, 去除量分别为 1.77 和 1.67 mg/L(图 6), 如果认为 NH_4^+ -N 通过硝化作用去除的话, 则相应消耗的 DO 为 8.09 和 7.63 mg/L。

由于不能通过曝气补充 DO, 受 DO 限制, 反应

图 6 生物滤池对 NH_4^+ -N 的去除作用Fig. 6 Removal of NH_4^+ -N by biofilters

器对 NO_2^- -N的去除率不高,在进水平均浓度为0.57 mg/L的情况下,BF1和BF2的进出水浓度差分别为-0.26 mg/L和0.05 mg/L(图7),理论上分别没有消耗DO或者消耗0.06 mg/L.

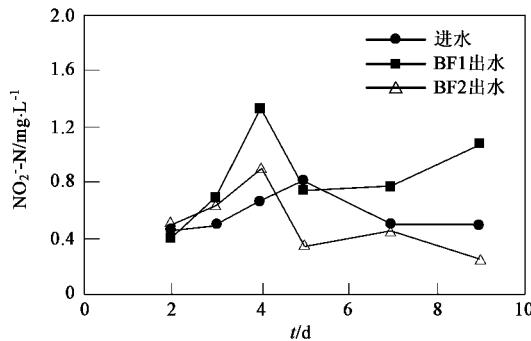


图7 生物滤池对 NO_2^- -N的去除作用

Fig. 7 Removal of NO_2^- -N by biofilters

以上3种耗氧物质对DO的利用在BF1和BF2中理论上应该分别达到9.04和8.89 mg/L;然而尽管反应器对DO的利用非常充分,进水DO平均为7.37 mg/L,出水DO则分别降到了1.27 mg/L和1.42 mg/L,实际消耗也只有6.10和5.96 mg/L(图8),理论预测与实际消耗DO的差值分别为2.94和2.93 mg/L(图9),基于硝化作用是 NH_4^+ -N去除唯一途径的假设,这一差值相当于 $2.94/4.57 = 0.64$ (BF1)和 $2.93/4.57 = 0.64$ mg/L(NH_4^+ -N),这一结果说明在生物滤池中同样有一部分 NH_4^+ -N发生了氮亏损,是通过非硝化作用去除的,而且这一作用与DO无关.

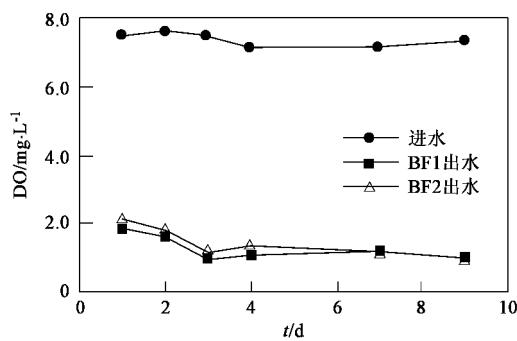


图8 生物滤池进出水的DO

Fig. 8 DO in influent and effluent of biofilters

2.3 NH_4^+ -N的非硝化去除途径分析

2.3.1 同化作用

在上述反应器中,除了氧化 NH_4^+ -N和 NO_2^- -N的硝化细菌外,还有大量氧化降解有机物的好氧异养

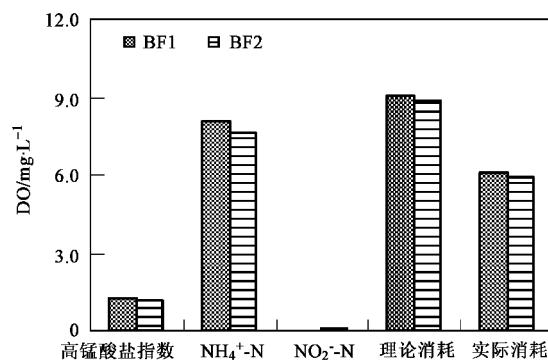


图9 生物滤池中DO的理论与实际消耗量

Fig. 9 Theoretical and factual consumption of DO by biofilters

细菌,这些微生物除了氧化这些电子供体为自身的新陈代谢提供能量外,还要吸收C、N、P以及其他营养元素进行同化作用,以合成各种细胞组分,维持自身生长和繁殖的需要.由于通过能量代谢(异化作用)和合成代谢(同化作用)去除的C源物质无法区别,在这里讨论亏损的N与同化作用的P之间的关系.根据细菌细胞分子式 $C_{60}H_{87}O_{23}N_{12}P^{[9]}$,细胞通过同化作用利用每 $14 \times 12 = 168$ 个质量单位的N时,应该同时利用 $31 \times 1 = 31$ 个质量单位的P.生物流化床和生物滤池中的氮亏损分别为0.91和0.64 mg/L,根据这一比例,相应去除的P就应分别为0.17和0.12 mg/L.而生物滤池的数据表明^[10],BF1和BF2对P的利用分别只有0.008 mg/L左右.因此,可以将同化作用排除在氮亏损的可能途径外.

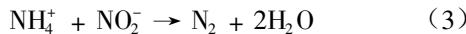
2.3.2 反硝化作用

反硝化作用一般指异养的反硝化细菌在缺氧(或者宏观好氧,微环境缺氧)的条件下,利用有机物作为电子供体,将电子受体 NO_3^- -N或 NO_2^- -N还原为 N_2 或 N_2O ,同样是不需要DO的脱氮途径,但是从其原理可以知道,如果氮亏损可以归结为这一作用,则伴随着亏损质量的提高,反应器对有机物的利用也应该随之增加.但从生物滤池的数据来看^[10],原水被污染发生氮亏损期间和水质正常期间的高锰酸盐指数去除率并没有显著差异,均为20%左右,说明在反应器中发生的氮亏损现象也不是由反硝化作用造成的.

2.3.3 自养脱氮

Hippen等^[11]在用生物转盘处理填埋场渗滤液时曾发现反应器中存在着明显的氮亏损现象, NH_4^+ -N的“损失”率超过了60%,随后许多研究者^[12-15]也证明了在DO受限制的条件下,单级生物

脱氮反应器中确有氮亏损发生,他们将这一现象称之为“好氧脱氨(aerobic deammonification)”作用。通过现代分子生物学技术研究,目前普遍认为该作用是短程硝化和厌氧氨氧化(ANAMMOX)的偶联,即位于生物膜外层的好氧的硝化细菌将 NH_4^+ -N 氧化成 NO_2^- -N,而这 2 种物质在扩散进入缺氧的生物膜内部时,前者作为电子供体,后者作为电子受体,由 *Brocadia anammoxidans* 和 *Kuenen stuttgartiensis* 等通过式(3)的 ANAMMOX 反应实现氮元素的脱除,生成气态的 N_2 ,发生了所谓的氮亏损^[15,16]。后来的研究发现, *Nitrosomonas eutropha* 等自养型氨氧化细菌在 DO 受到限制时,也可发生类似的反应,在将部分 NH_4^+ -N 氧化成 NO_2^- -N 后,再以 NH_4^+ -N 作为电子供体把 NO_2^- -N 还原为 N_2 ,即氧限制自养型硝化-反硝化(OLAND)^[17]。以上 2 种机制的共同点是完全自养条件下的生物脱氮。



一般而言,饮用水生物处理与废水生物处理的运行条件差别很大,但是对上述自养脱氮条件下的氮亏损而言,却有两点关键之处相同:①能发生自养脱氮的废水无一例外都是低 C/N,即低碳高氮水,而本研究中反应器的进水的典型特征之一即是受到 NH_4^+ -N 污染,如生物流化床的进水中 NH_4^+ -N 平均浓度为 2.36 mg/L,但是 BOD_5 平均浓度不超过 3 mg/L^[17],氮相对含量之高远超过一般废水;而且这 2 种反应器的 EBCT 分别仅为 15(生物流化床)和 7 min(生物滤池);其 NH_4^+ -N 负荷则分别高达 226 和 417 g/(m²•d);②式(3)所示反应发生的条件之一是 NO_2^- -N 的积累。在本研究中由于条件限制没有测定 NO_2^- -N 的沿程分布,但是对另外一项水质和运行条件相似的饮用水生物滤池的研究中,观测到了明显的 NO_2^- -N 积累现象(图 10)^[18]。

基于以上分析,认为在饮用水生物处理工艺中发生的氮亏损现象的机理很可能与废水生物处理中的自养脱氮一致,即在受到 NH_4^+ -N 污染的水源水处理中,由于进水 NH_4^+ -N 浓度相对过高,导致反应器中 DO 成为 NH_4^+ -N 去除的限制因子,而 DO 的不足一方面引起了 NO_2^- -N 的积累,另外一方面又能造成生物膜内部的缺氧(厌氧)环境,导致可以同时脱除 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 的自养脱氮发生,这样在不消耗 DO 的情况下,一部分氮成为 N_2 从反应器中逸出,造成了所谓的氮亏损现象。需要说明的是,本研究中的

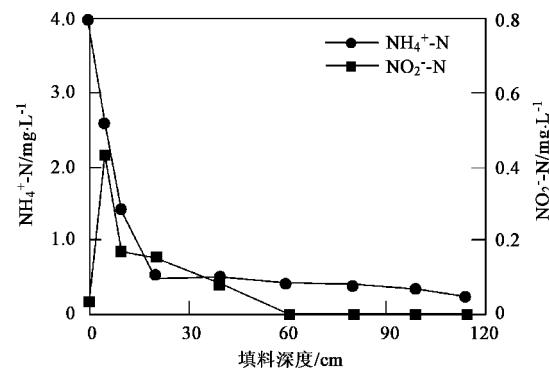


图 10 生物滤池中的 NO_2^- -N 积累

Fig. 10 Accumulation of NO_2^- -N in biofilters

氮亏损现象是在实验结束很长时间后重新整理数据时发现的,在进行实验时并未专门做这方面的工作,在数据监测方面还存在一定不足,例如生物流化床中 NO_3^- -N 测定次数少于 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N,导致不得不采用平均值进行分析;而生物滤池如果对 NO_3^- -N 进行测定的话,则可以更有说服力地针对同一反应器同时从 N 和 DO 平衡的角度论证氮亏损的存在。因此,饮用水生物处理中的氮亏损这一现象还需要更多深入的研究,特别是对气态产物的测定和微生物群落结构的分子生物学分析等,为好氧脱氨这一可能机制提供直接证据。

3 结论

(1) 在进水 NH_4^+ -N 较高的饮用水生物处理工艺中,进出水中的 NH_4^+ -N、 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 质量不守恒,进水“三氮”之和明显高于出水;DO 的理论和实际消耗值也不相等,前者明显高于后者,说明反应器中有一部分 NH_4^+ -N 通过非硝化作用被去除。

(2) 因为反应器对磷元素和有机物的利用不随氮亏损而变化,可以推断出同化作用和反硝化作用与氮亏损基本没有关系。

(3) 不消耗 DO、在低碳高氮条件下通过短程硝化和厌氧氨氧化偶联(或 OLAND 模式)生成 N_2 将氮脱除的自养脱氮作用是饮用水生物处理中非硝化去除(氮亏损)的可能机制。

参考文献:

- [1] 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- [2] Bouwer E J, Crowe P. Biological processes in drinking water treatment [J]. J AWWA, 1988, 80(9):82-93.
- [3] 吴为中, 王占生. 不同生物接触氧化法的净化效果和生物膜特性的比较[J]. 环境科学学报, 2000, 20(增刊): 44-50.

- [4] 黄晓东,于正丰,王占生,等.受污染珠江水源水的生物预处理试验研究[J].给水排水,1998,24(7):35-37.
- [5] Andersson A, Laurent P, Kihl A, et al. Impact of temperature on nitrification in biological activated carbon (BAC) filters used for drinking water treatment[J]. Water Research, 2001, 35: 2923-2934.
- [6] Liu X B, Huck P M, Slawson R M. Factors affecting drinking water biofiltration[J]. J AWWA, 2001, 93(12):90-101.
- [7] 刘建广,张晓健,王占生.温度对生物炭滤池处理高氨氮原水硝化的影响[J].中国环境科学,2004,24(2):233-236.
- [8] 国家环保局《水和废水分析监测方法》编委会.水和废水分析监测方法[M].北京:中国环境科学出版社,1999.
- [9] 张锡辉,刘勇弟译.废水生物处理[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [10] 于鑫.饮用水生物活性滤池工艺与磷的限制因子作用及其应用[D].北京:清华大学,2003.
- [11] Hippen A, Baumgarten G, Rosenwinkel K H, et al. Aerobic deammonification-a new experience in the treatment of wastewaters [J]. Water Science and Technology, 1997, 35 (10):111-120.
- [12] Helmer C, Kunst S. Simultaneous nitrification/ denitrification in an aerobic biofilm system[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(4-5):183-187.
- [13] Gaul T, Filipov E, Schlosser N, et al. Balancing of nitrogen conversion in deammonifying biofilms through batch tests and GC/MS [J]. Water Science and Technology, 2002, 46(4-5):157-162.
- [14] Siegrist H, Reithaar S, Lais P. Nitrogen loss in a nitrifying rotating contactor treating ammonium-rich wastewater without organic carbon [J]. Water Science and Technology, 1998, 38 (8-9):241-248.
- [15] Pynaert K, Smets B. F, Wyffels S, et al. Characterization of an Autotrophic Nitrogen-Removing Biofilm from a Highly Loaded Lab-Scale Rotating Biological Contactor[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(6):3626-3635.
- [16] 郑平,冯孝善.硝化作用的生化原理[J].微生物学通报,1999,26(3):215-217.
- [17] Kuai L, Verstraete W. Ammonia removal by the oxygen-limited autotrophic nitrification-denitrification system [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1998, 64(11):4500-4506.
- [18] 于鑫.微污染水源水的生物流化床预处理工艺及其对饮用水致突变活性的影响[D].成都:中国科学院成都生物研究所,1999.
- [19] 余萍.饮用水生物滤池工艺对氨氮的去除作用及氮亏损现象分析[D].南京:南京大学,2006.