

高氨氮条件下生物活性炭滤池硝化与反硝化作用研究

张春阳¹, 刘建广¹, 张晓健², 王占生²

(1. 山东建筑工程学院 山东济南 250101; 2. 清华大学环境科学与工程系 北京 100084;)

摘要: 进行了生物活性炭滤池(BACF)深度处理高氨氮微污染源水的试验。试验结果表明, BACF 对氨氮的去除率与进水氨氮浓度有关, 当进水氨氮 $<1.0\text{ mg/L}$ 时, 去除率达 95%以上, 当进水氨氮较高时(大于 1.5 mg/L), 去除率随进水浓度的增加而下降, 限制生物活性炭滤池硝化作用的主要因素是进水的溶解氧。当进水氨氮较高时, 由于硝化菌与异养菌的共同竞争, 在滤床一定深度内溶解氧被消耗殆尽, 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, 反硝化反应进行的不彻底, 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; 微污染源水; 硝化; 反硝化

根据国家环保局 2003 年环境公报, 2003 年度七大水系 407 个重点监测断面中, 38.1% 的断面满足 I~III 类水质要求, 32.2% 的断面属 IV、V 类水质, 29.7% 的断面属劣 V 类水质。主要污染指标是石油类、生化需氧量、氨氮、高锰酸盐指数、挥发酚等。可见我国淡水环境的污染依然严重, 大部分地表水体被污染, 不符合水源水的水质标准, 成为污染源。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, 对有机物及氨氮均具有较好的去除作用。由于各地水源水的水质存在较大差异, 因此流程选择也不同。本研究以南方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, 并比较了两种情况对后续处理工艺单元的影响, 试验中发现了高氨氮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. 试验装置与方法

活性炭滤池由有机玻璃制成, 内径为 400 mm, 高度 4.0 m, 颗粒活性炭层高度 2.0 m, 活性炭(煤质炭)规格为 8×12 目(宁夏华辉活性炭厂)。采用下向流的方式运行, 反冲洗采用气、水反冲。

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, 原水的氨氮最高达到 6mg/L 以上(平均在 4mg/L 左右), COD_{Mn} 在 $5\sim 7.5\text{mg/L}$ 的范围。

主要检测水质指标与测定方法: COD_{Mn} (高锰酸盐指数)(GB/T11892-1989), 氨氮(纳氏试剂比色法 GB/T7479-1987), 硝酸盐氮(酚二磺酸分光光度法 GB/T 7480-1987), 亚硝酸盐氮(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)、生物膜比耗氧速率(SOUR)测定参见文献^[3,4]。

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氨氮的去除较差, 因此, 进入生物活性炭滤池的氨氮较高, 在 $0.2\sim 4.9\text{mg/L}$ 范围。该生物活性炭滤池试验从 03 年 3 月初至 04 年 1 月。

2.1 生物炭滤池对氨氮的去除效果

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。生物活性炭滤池对氨氮去除效果见图 1。

从图 1 中看出, BACF 对氨氮的去除率不稳定, 随进水氨氮浓度的变化而变化。在进水氨氮浓度较低时, 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, 去除率随进水浓度增加而下降, 从对溶解氧的测定结果来看, 出水溶解氧基本为零(小于 0.2mg/L), 因此, 可以看出, 对氨氮的去除收溶解氧的影响。

利用 BACF 对氨氮的去除量(进水与出水氨氮浓度差)来判断其对氨氮的去除能力,

对氨氮的去除量与进水氨氮的关系见图 2。

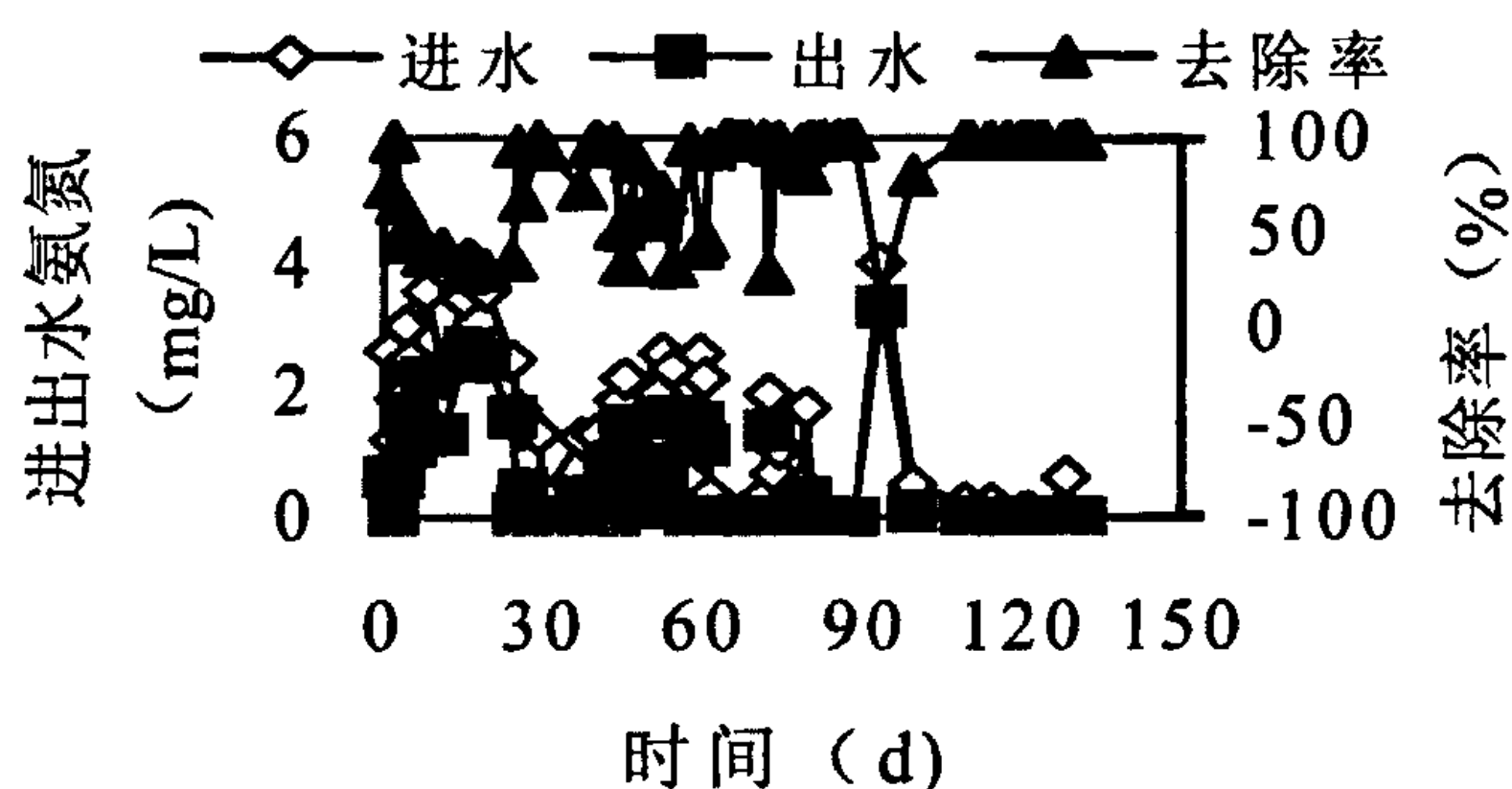


图 1 BACF 对氨氮的去除效果

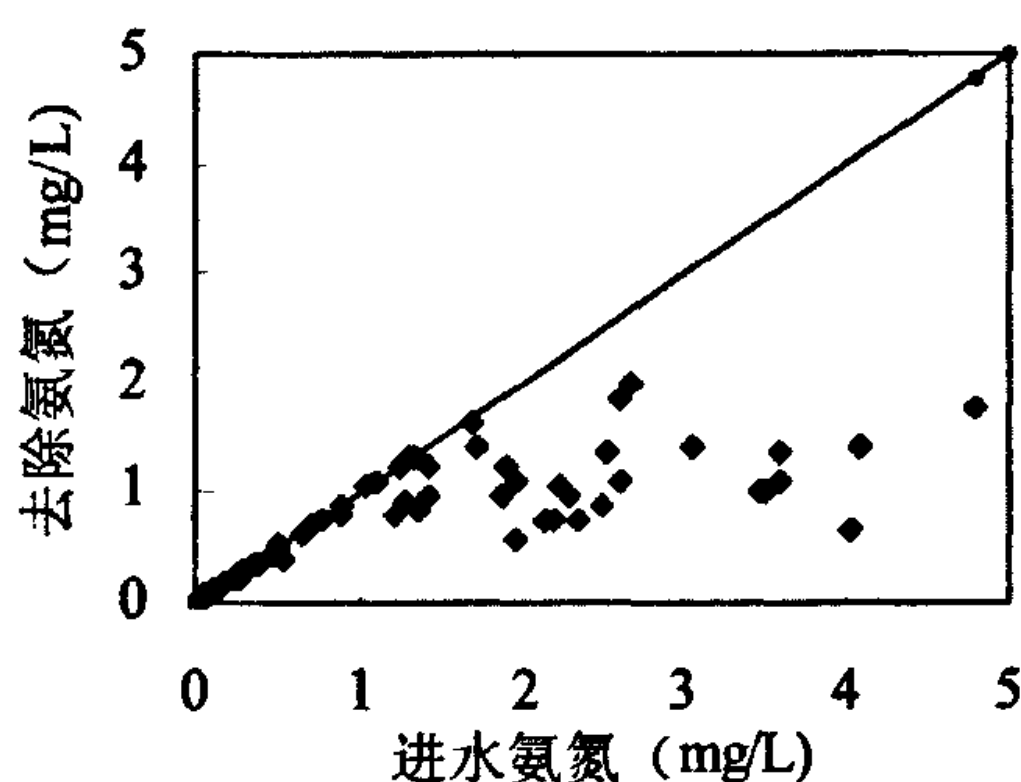


图 2 BACF 进水氨氮与去除量的关系

从图 2 看出, BACF 对氨氮的去除量最大不超过 2 mg/L。由于 BACF 不进行曝气, 好氧生物作用只能利用进水中的溶解氧, 当溶解氧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, 水中溶解氧是 BACF 硝化能力的决定性限制因素。该试验 BACF 对氨氮去除量的变化与进水中溶解氧的变化呈正相关关系。BACF 对氨氮的去除主要在 0~0.4m 的滤层中完成, 以氨氮去除量为 1.5mg/L 计算, 该段滤层对氨氮的去除负荷为 $720\text{gNH}_3\text{-N}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, 因此, 在低溶解氧的条件下, BACF 具有较高的硝化能力和生物活性。

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, 滤层中氨氮及 COD_{Mn} 逐渐降低。在 0~0.4m 深的滤层中去除量最大, 氨氮指标在 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, 从图中 DO 的变化曲线看出, 在距滤层表面 40cm 高的取样口处溶解氧已基本被消耗殆尽, 因此, 在下部滤层中不能继续发生硝化作用, 氨氮不再被去除。亚硝酸盐氮的变化与氨氮不同, 在 0.4m 滤层处, $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 由进水的 0.71 mg/L 降到 0.251mg/L, 然后沿滤层深度逐渐增加到出水的 0.42 mg/L。由于该段滤层中水的 DO 接近为零 (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氨氮、 $\text{NO}_2^- \text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$, 测定结果见表 1

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^[5]。

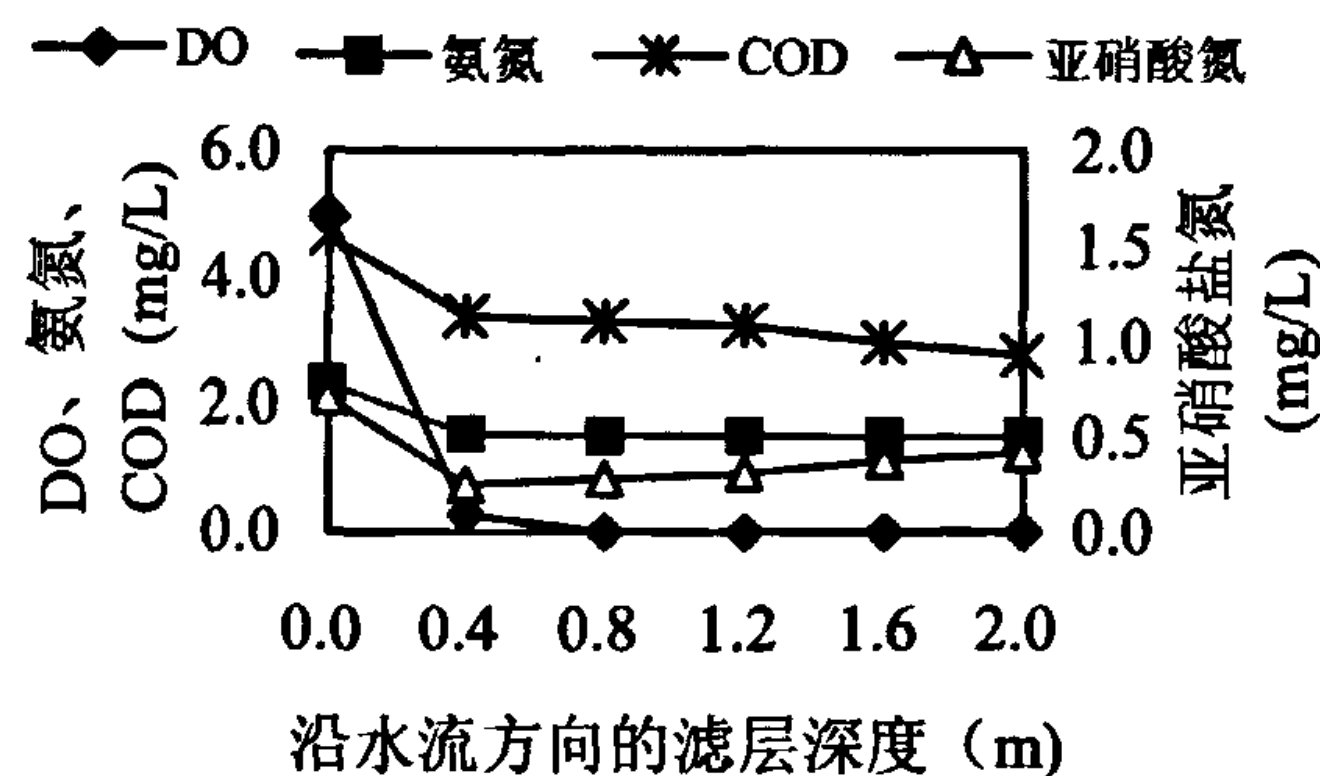


图3 滤池不同高度取样点的水质变化
表1 生物炭滤池不同深度取样点的水质

取样点 (m)	DO (mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)	氨氮 (mg/L)	亚硝酸氮 (mg/L)	硝酸盐氮 (mg/L)	三氮总和 (mg/L)
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

注：以滤层表面为0点，三氮总和指氨氮、NO₂⁻-N、NO₃⁻-N之和。

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250 ml的具塞锥形瓶中（锥形瓶及瓶盖经纯水清洗），加入配水（利用硝化完全无氨氮的活性炭出水，加入少量硫代硫酸钠去除水中DO，直至DO<0.5mg/L，向水中加入少量硝酸钠和甲醇，使水中NO₃⁻-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硝酸盐浓度变化。将水样加至溢出，放入清洗过的磁力棒，塞上瓶盖以防溶入氧气，放入生化恒温箱中进行搅拌培养（25℃）48h，测定培养前后水样中硝酸盐浓度。试验结果发现，培养前的硝酸盐浓度为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，在氨氮较高的条件下，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。在进水氨氮较高时的去除率较低，不是滤层的硝化能力低，而是由于溶解氧的限制，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。如果有足够的溶解氧，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，由于亚硝酸盐浓度增加，会增加消毒剂的用量，另外可能会产生其它中间产物，因此，在进水高氨氮的条件下应采取合理的流程，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。

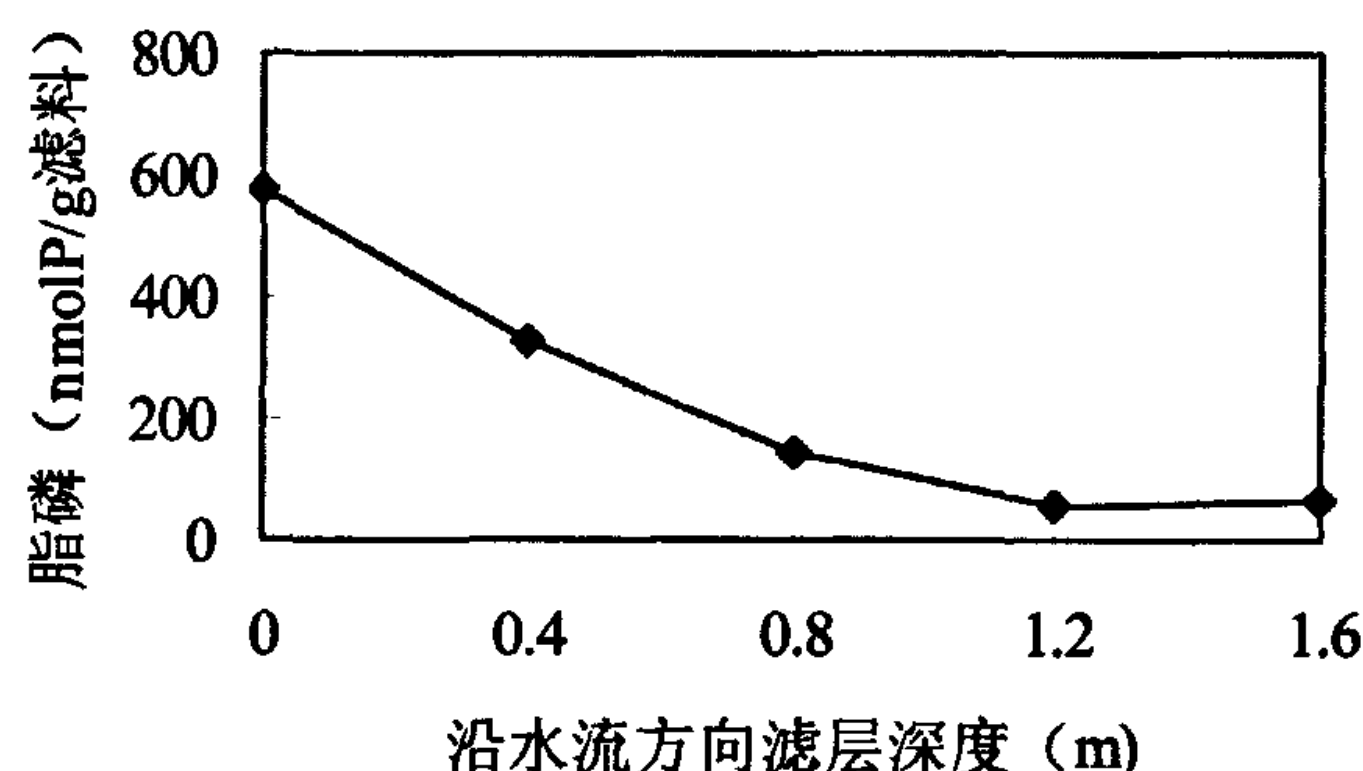


图4 BACF不同深度滤层中脂磷含量

从图 4 中看出,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。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,硝化菌又分为亚硝化细菌(将氨氮氧化为亚硝酸盐)和硝化细菌(将亚硝酸盐氧化为硝酸盐)两类。生物膜中这三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。在厌氧区除了存在反硝化细菌外,是否还存在好氧菌,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、亚硝化细菌、硝化细菌的生物活性,总 SOUR 包括亚硝化菌 SOUR、硝化细菌 SOUR、异养菌 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化细菌和亚硝化菌的选择性生物抑制剂,可以分别得出三类细菌的 SOUR,来表征异养菌、亚硝化细菌、硝化细菌的生物活性。通过生物活性又可间接反应生物量的分布,由于三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,简称 ATU)。在较短的时间内(30min), NaClO_3 在 0.02mol 的浓度下仅抑制硝化细菌对 NO_2^- -N 的氧化反应,对其它生物反应基本不抑制^[6];烯丙基硫脲可以抑制亚硝化菌的活性,在 5mg/L 的浓度下能完全抑制亚硝化菌对氨氮的氧化反应。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 的差值可认为是硝化细菌氧化 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),记录 5min 的 DO 降低量, NaClO_3 存在条件下测定的 SOUR 与两种抑制剂(NaClO_3 和 ATU)都存在时 SOUR 的差值代表亚硝化细菌氧化氨氮的 SOUR,在两种抑制剂同时存在时测定的 SOUR 代表了异养菌的活性。

从滤层不同高度取活性炭样品,测定 SOUR,结果见图 5。

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,其中亚硝化细菌的 SOUR 最大,主要是进水中存在较高的氨氮及 DO,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,氨氮含量相对较高,活性炭上的生物膜厚度很小(通过电镜观察,在 0~30 μm),不存在生物膜内外的供氧差异,而硝化的需氧量高,因此,硝化对 DO 的竞争能力大于异养菌。

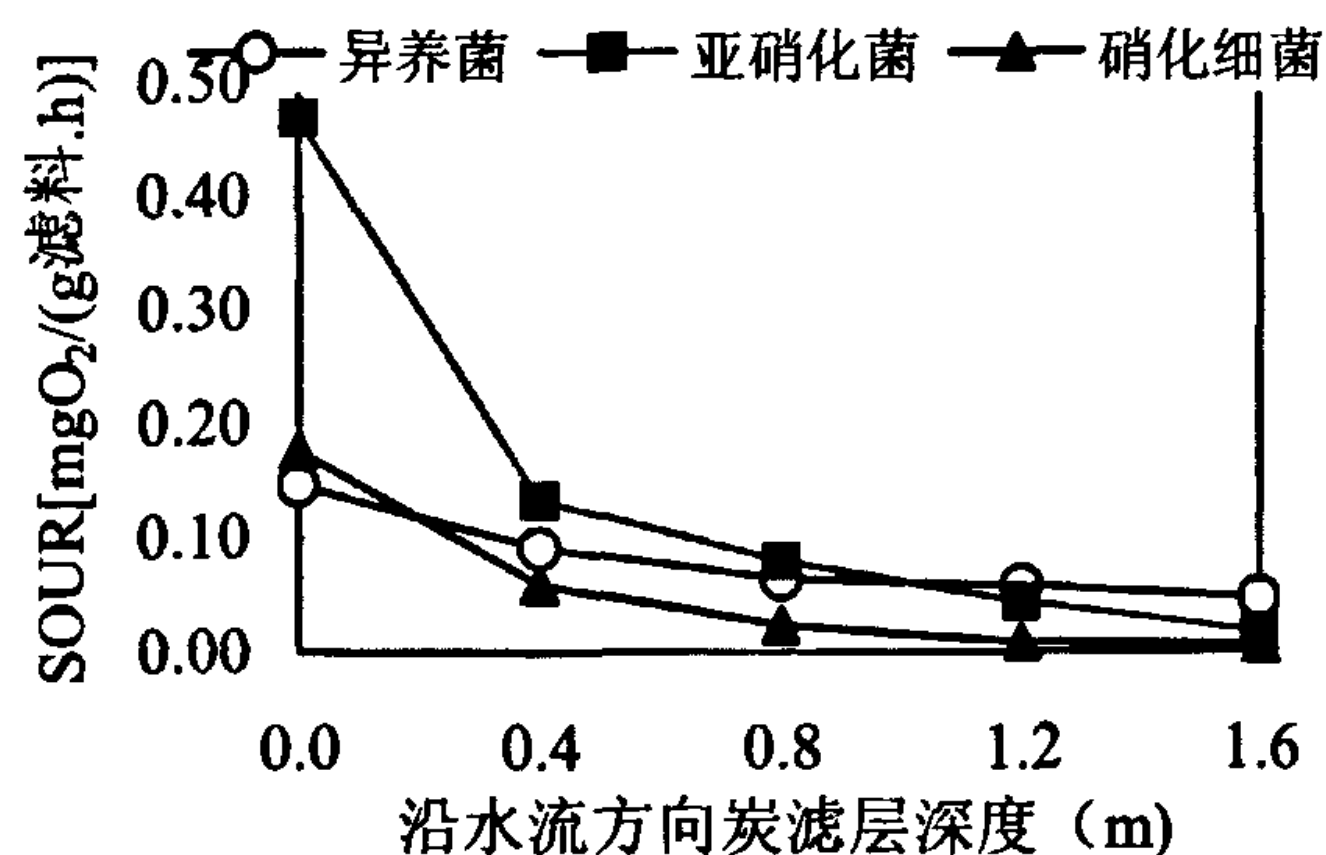


图 5 滤池不同深度滤层 SOUR

由于在转化相同质量 N 的条件下,亚硝化菌氧化氨氮的耗氧量大大高于硝化细菌氧化 NO_2^- -N 的耗氧量,通过 SOUR 无法判断两类菌群是否平衡,因此,将亚硝化细菌与硝化细菌的 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,硝化细菌对 N 转化能力大于亚硝化细菌,主要是由于进水中含有较高浓度的 NO_2^- -N,生物膜中的硝化细菌既将亚硝化细菌转化的 NO_2^- -N 完全氧化,还将进水中存在的 NO_2^- -N 完全氧化成了硝酸盐,因此,滤层中的硝化细菌对 NO_2^- -N 的转化能力大于亚硝化菌对氨氮的转化能力,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。生物膜中,亚硝化菌与硝化细菌处于生态平衡状态。

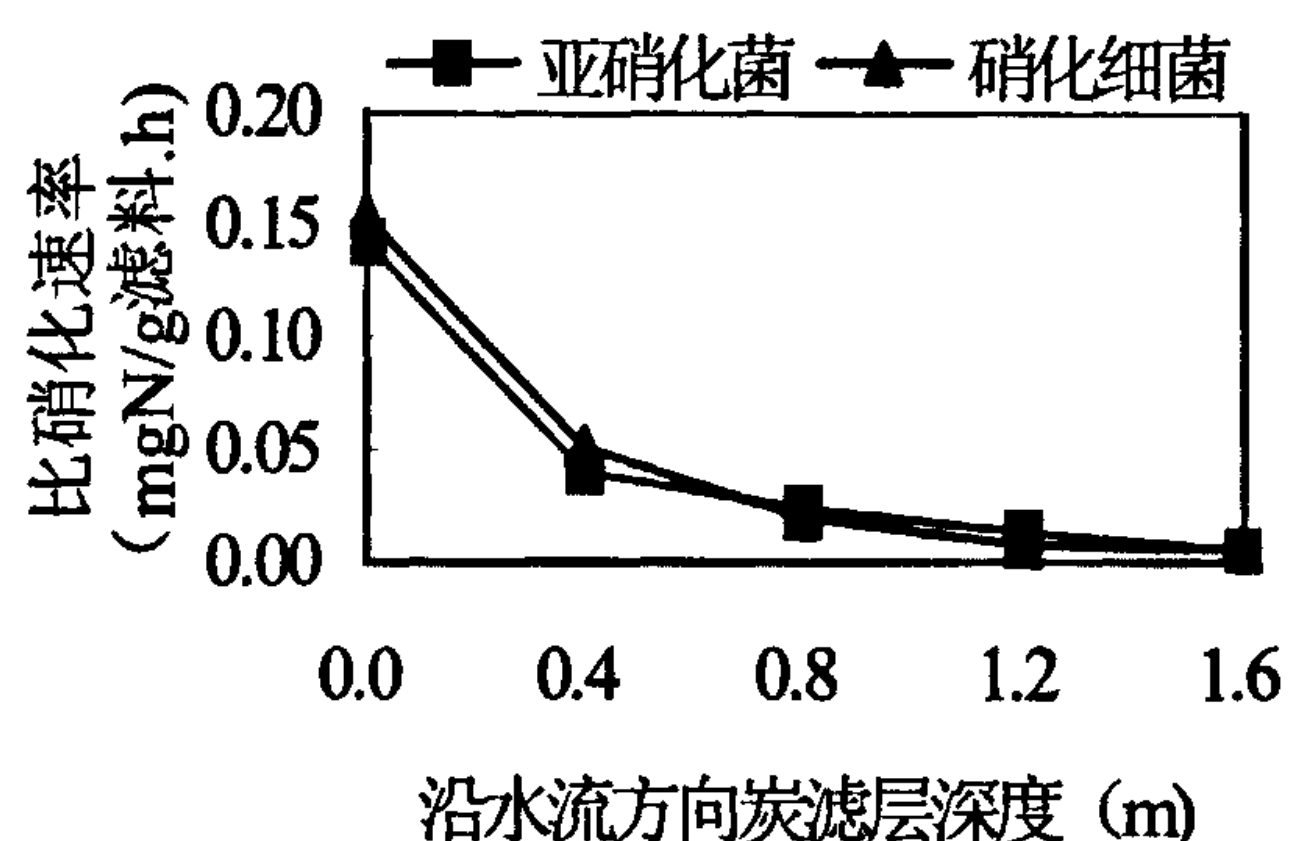


图 6 滤池不同深度滤层中生物膜的比硝化速率

从以上测定结果看,滤层下部厌氧区生物膜的 SOUR 并不为零,仍然有一定的好氧生物活性。主要由两个方面的原因: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,且水中含有硝酸盐,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) 当氨氮较高时,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溶解氧。为了保证出水氨氮达标,应采取措施将进水氨氮控制在与进水 DO 相适应的范围。

(2) 在较高的氨氮条件下,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,使水中亚硝酸盐增加。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,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,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:[博士学位论文]. 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. Rittmann B. E. and McCarty P. L. Environmental Biotechnology: Principles and Applications, 北京:清华大学出版社, 2002, 497~498
6. 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