

预氧化与生物活性炭联用去除微污染原水中氨氮

鞠 然 马 军 刘桂芳

(哈尔滨工业大学 市政与环境工程学院 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 用三种不同氧化剂对取自松花江的原水进行了预氧化与 BAC 联用去除 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 效果的对比研究。实验结果表明: 三种工艺按硝化能力的强弱排序为: $\text{F/BAC} > \text{P/BAC} > \text{O/BAC}$ 。F/BAC、P/BAC 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的平均去除率要分别高出 O/BAC 约 61%、46%; P/BAC、F/BAC 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度变化的冲击均表现出很强的适应能力, 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的绝对去除量的平均值可达到 1.75mg/L、2.20mg/L (O/BAC 只有 0.73mg/L), 而 O/BAC 对原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的变化较为敏感, 处理效果波动较大; 在原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度变化的较大范围内, 三种工艺最后出水中 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度都很低, 在原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度突然升高到 3.0mg/L 以上时, P/BAC、F/BAC 出水中的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 出现积累, 而几天后又恢复稳态运行时低浓度出水。)

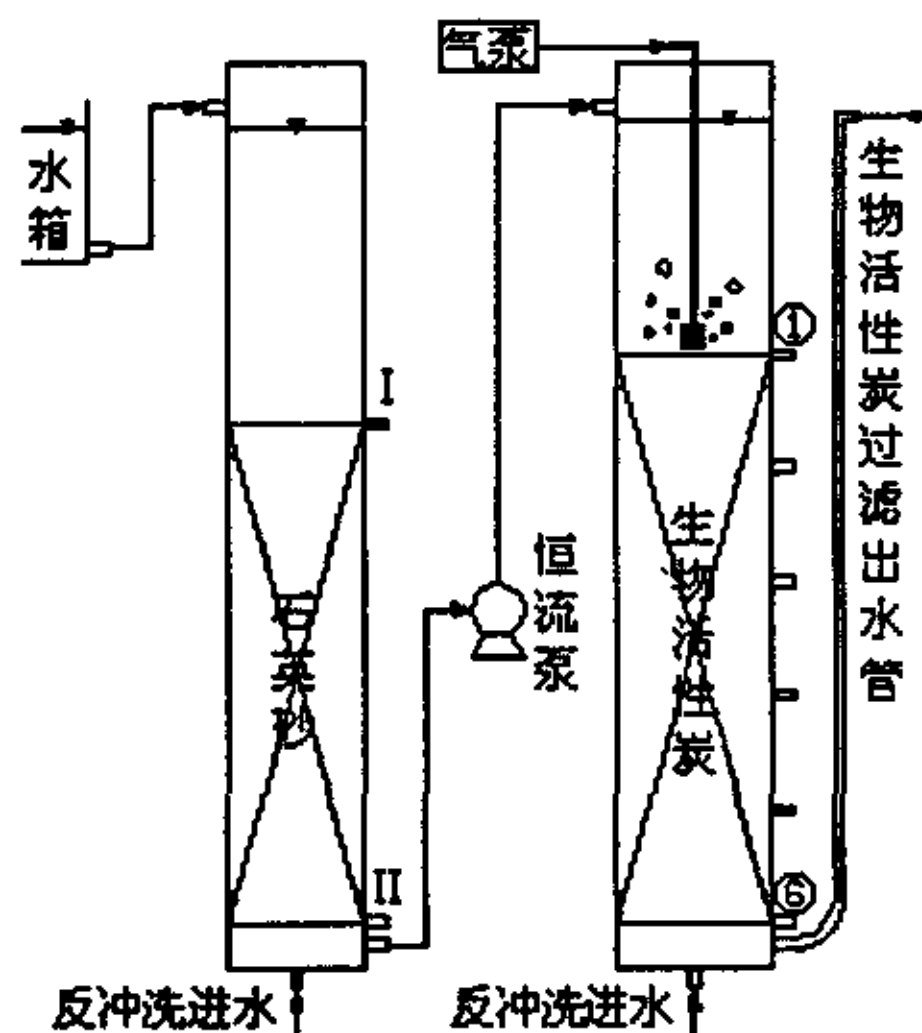
关键词: 预氧化、生物活性炭、氨氮、亚硝酸盐氮、硝化反应

氨是自养菌繁殖的电子供体, 在处理和配水系统中, 氨氮 ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) 浓度 0.25mg/L 就足以使硝化菌生长, 而由硝化菌和氨释放出来的有机物会造成臭味问题。氨形成氯胺也要消耗大量的氯, 降低消毒效率。由于亚硝酸盐氮 ($\text{NO}_2^-\text{-N}$) 还原性质很强, 如果水厂出水中含量过高会大量增加消毒过程中氯耗; 且亚硝酸盐是致癌物质。^[1] 因此, 去除饮用水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 意义重大。

1 实验简介:

实验流程为: 原水、预氧化、混凝沉淀、石英砂过滤、生物活性炭 (BAC) (详见“实验装置流程简图”)。采用的三种预氧化剂分别为高锰酸盐复合药剂 (简写 P), 高铁酸盐 (简写 F) 和臭氧 (简写 O); 投量均为 2.0mg/L 左右。BAC 的进水端进行曝气充氧。实验中, 三种工艺中 BAC 的溶解氧情况为: 进水端为 9~10mg/L 左右 (近似达到饱和状态), 出水端为 4~5mg/L (一般认为生物处理出水溶解氧的浓度应在 4mg/L 以上, 才能有效保证有机物和氨氮的去除率^[1])。每套工艺用水量为 20L/d, 表面负荷为: $q_{\text{砂}} \approx 1.036 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$, $q_{\text{BAC}} \approx 0.663 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

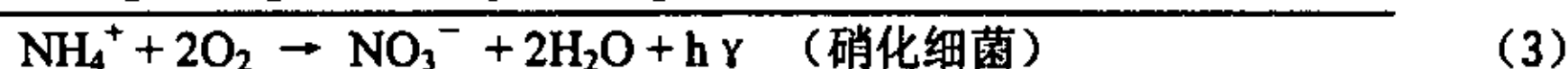
其中原水取自哈尔滨松花江下游江段, 水箱中所盛装的是预氧化、混凝沉淀后的水。I、II 表示为: 砂滤的进、出水取样点; ①、⑥表示为: BAC 的进、出水取样点。“P/BAC、F/BAC、O/BAC”分别为“高锰酸盐复合药剂预氧化和生物活性炭联用、高铁酸盐预氧化和生物活性炭联用、臭氧预氧化和生物活性炭联用”的简写。



试验装置流程简图

2 结果与讨论:

饮用水处理过程中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除主要是由生物的硝化作用完成的^[2]。硝化作用是指水体中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 经硝化菌作用氧化为 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 或 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 的过程。硝化反应是分二步进行的, 是消耗氧, 释放 H^+ 和能量 ($h\nu$) 的反应。基本原理:



2.1 原水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较低时:

2003年9月11日至10月20日,原水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 $0.19\sim 1.40\text{mg/L}$, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度为 $0.012\sim 0.057\text{mg/L}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 浓度为 $1.01\sim 1.88\text{mg/L}$ 。

2.1.1 各工艺对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除情况:

如图1、2、3所示,实验发现:(1)原水经过预氧化后, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度均有不同程度地升高,这可能是由于①氧化作用使水中的有机胺无机化;②氨基酸等物质的水解作用释放出氨基离子。(2)相对于混凝沉淀过程,三种工艺的砂滤过程均出现对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的少量去除,且彼此之间的去除量相差也较小,分析原因可能是由于:石英砂表面生长了少量的硝化细菌;但是,石英砂光滑的表面和相同频率的反冲洗使得硝化细菌不能大量繁殖,所以硝化能力有一定的限度。(3)各工艺对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除主要体现在BAC上,可能因为活性炭表面特性和较长的反冲洗周期、较弱的反冲洗强度使得世代时间较长的硝化细菌能够在其表面大量生长,可充分发挥硝化过程的最大能力。

实验还发现三种工艺对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的最终去除效果有较大差异,按去除能力强弱排序为: F/BAC>P/BAC>O/BAC。详细分析如下:

如图1所示: P/BAC 工艺对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 显示出较强的去除能力,去除率可达到95%以上;实验期间原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度出现了三次峰值: 9月26日 1.40mg/L 、10月2日 1.32mg/L 、10月20日 1.04mg/L ,此时突然升高的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$,使得去除率有所波动,去除率曲线的最低点处在70%左右。但最后出水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较低,约在 0.39mg/L 以下。

对于 F/BAC 工艺见图2, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率长时间稳定在95%~100%之间,在原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度波动不大时可稳定保持近乎完全去除的效果;同样在三次出现波动峰值期间,显然,该工艺和 P/BAC 工艺相比表现出更强的抗冲击负荷能力,去除率下降很小,去除率曲线的最低值仍处在88%左右。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 最后的出水浓度最高值仅约为 0.15mg/L ,去除效果比较理想。

然而,图3显示的 O/BAC 工艺, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除受原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度影响的较为明显,且波动幅度较大:在原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度波动相对较小的情况下,该工艺相对比较稳定的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率区间也较大,在55%~100%范围内,最大的去除率出现在原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度最低值时;当原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度出现峰值时,直接导致该工艺最终出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度升高,去除率下降较大,最低去除率降为20%左右。

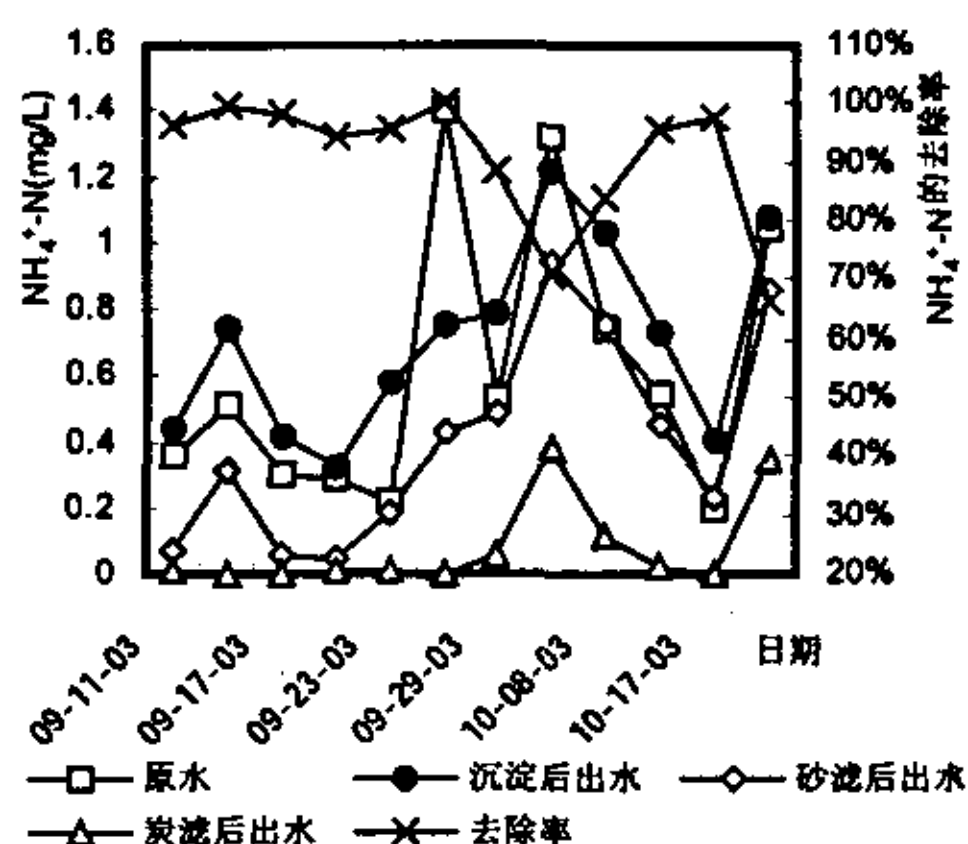


图1 P/BAC 工艺对氨氮的去除情况

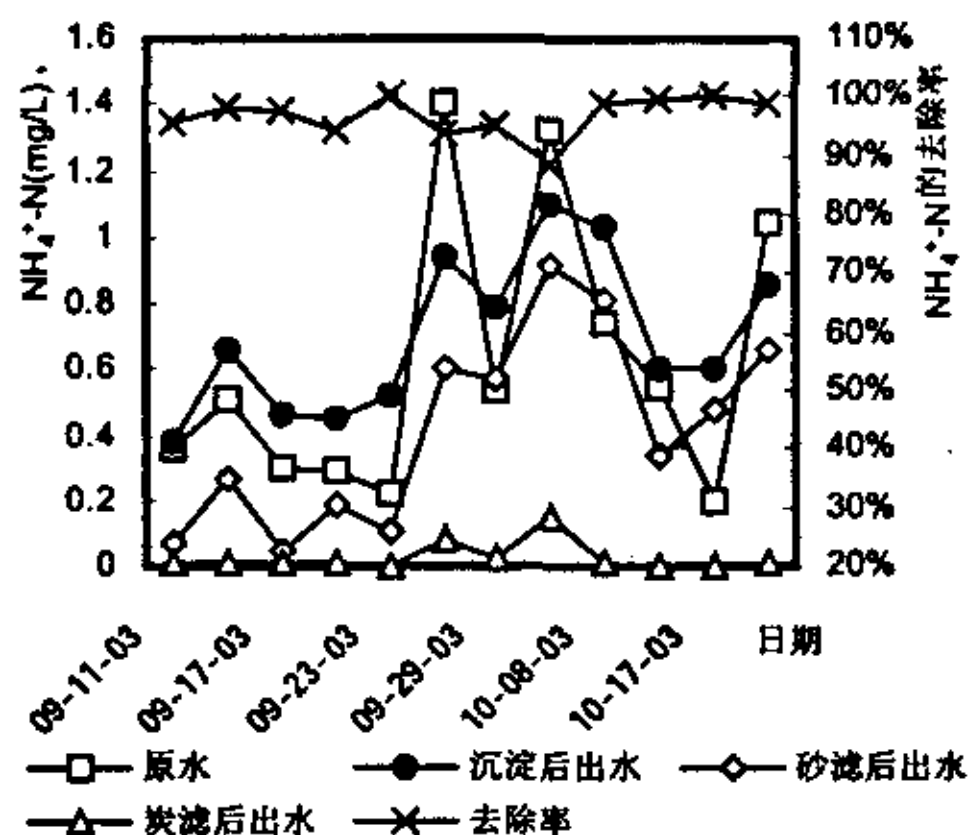


图2 F/BAC 工艺对氨氮的去除情况

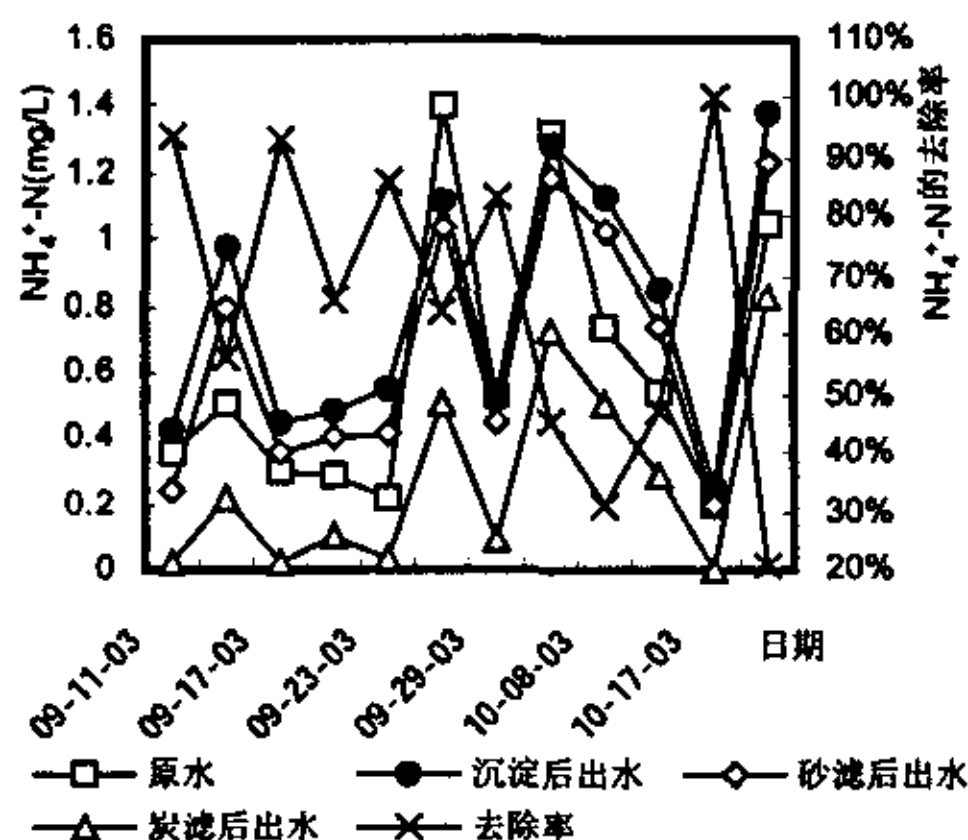


图3 O/BAC 工艺对氨氮的去除情况

2.1.2 各工艺对 NO_2^- -N 的去除情况:

因为硝化反应的中间产物是 NO_2^- , 最终产物是 NO_3^- , 所以 NH_4^+ -N 去除和 NO_2^- -N 息息相关。硝化菌所去除的 NO_2^- -N 由两部分构成: 进水中原有的 NO_2^- -N 和由 NH_4^+ -N 转化而来的 NO_2^- -N。由于进水中 NH_4^+ -N 的浓度要远远大于 NO_2^- -N, 实际上第二部分占的比例更大些, 故对硝化菌的生长影响很大。一般认为, 由于亚硝酸菌的比增长速度(μ_{NS})小于硝酸菌的比增长速度(μ_{NR}), 且硝化反应常数 K_N 很小, 所以在稳态条件下作为硝化过程的中间产物的 NO_2^- -N 积累量是很少的^[1]。同样在表 1 实验结果中, 三种工艺最终出水的 NO_2^- -N 的浓度值也都非常低, 对 NO_2^- -N 的去除率可长时间稳定在 90% 以上。

表 1: 原水中 NH_4^+ -N 浓度较低时 ($<1.5\text{mg/L}$), 各个工艺对 NO_2^- -N 处理效果变化的对照

日期 浓度 (mg/L)	09-11-03	09-14-03	09-17-03	09-20-03	09-23-03	09-26-03	09-29-03	10-02-03	10-08-03	10-11-03	10-17-03	10-20-03
原水 NH_4^+ -N	0.355	0.506	0.303	0.292	0.224	1.404	0.532	1.32	0.741	0.543	0.193	1.044
原水 NO_2^- -N	0.046	0.012	0.037	0.035	0.028	0.023	0.02	0.006	0.157	0.154	0.104	0.036
P/BAC 工艺出水 NO_2^- -N	0.016	0	0.001	0	0	0.001	0.001	0.003	0.009	0.001	0	0.01
F/BAC 工艺出水 NO_2^- -N	0.002	0	0.001	0	0	0.003	0.001	0.002	0	0	0	0
O/BAC 工艺出水 NO_2^- -N	0.023	0.001	0.001	0.001	0	0.002	0.001	0.001	0.004	0.003	0.001	0.006

其中: “0” 表示为检出限以下

实验结果表明: P/BAC、F/BAC 与 O/BAC 相比, 不仅表现出对 NH_4^+ -N 具有较大的去除量, 而且 NO_2^- -N 的最终出水浓度也较低。可能是由于前两种工艺的 BAC 中硝化菌在生物数量和生物活性上均优于后者, 因此硝化反应进行的也较为完全; 而且硝化反应的第一步与第二步基本达到了稳定的动态平衡, 由亚硝酸菌转化来的 NO_2^- -N, 几乎完全被硝酸菌转化成 NO_3^- -N, 并不出现 NO_2^- -N 的积累。在原水 NH_4^+ -N 浓度出现的几次较大波动时, 三者出水的 NO_2^- -N 浓度并没有出现明显的变化, 这可能是由于短时间内的 NH_4^+ -N 升高, 亚硝酸菌在数量和活性上并不能立即达到对其升高量的降解, 最明显的表现是 NH_4^+ -N 去除率的下降, 从而 NO_2^- -N 的生成量仍较稳定, 没有对硝酸菌产生较大冲击。

综上所述, 三种工艺按硝化能力的强弱排序为: F/BAC > P/BAC > O/BAC。F/BAC 的硝化反应进行情况最好, 对原水 NH_4^+ -N 浓度变化的适应能力也最强, NH_4^+ -N 的去除能力稳定, 出水浓度低, 也不产生 NO_2^- -N 的积累。P/BAC 在 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 的去除能力上和前者相比有着较多的相似之处, 也表现出较强的硝化能力, 只是效果略差。O/BAC 受原水中的 NH_4^+ -N 和 NO_2^- -N 浓度影响较大, 硝化能力有限。

2.2 原水中 NH_4^+ -N 浓度较高时:

2003 年 11 月 30 日至 2004 年 1 月 5 日原水的 NH_4^+ -N 为 $0.79\sim3.12\text{mg/L}$, NO_2^- -N 为 $0.014\sim0.046\text{mg/L}$, NO_3^- -N 为 $0.98\sim1.20\text{mg/L}$ 。在实验向原水中投加一定量的氯化铵 (NH_4Cl), 使得原水 NH_4^+ -N 浓度范围扩大到 $0.79\sim4.12\text{mg/L}$ 。

2.2.1 各工艺对 NH_4^+ -N 的去除情况:

从图 4、5、6 中分析得出:

(1) 三种工艺对 NH_4^+ -N 去除能力的大小为: F/BAC > P/BAC > O/BAC; F/BAC 表现出相对最佳的 NH_4^+ -N 去除能力, 对 NH_4^+ -N 去除率比 P/BAC 平均高出约 15%, 比 O/BAC 更是平均高出约 46%; 在正常的原水水质条件下, 即 NH_4^+ -N 的浓度长期稳定在 3.0mg/L 以下, 前两种工艺均可基本达到较低 NH_4^+ -N 浓度的出水效果。

(2) 在本实验条件下, F/BAC 对 NH_4^+ -N 能保持有效去除的最大上限可能处在 3.0mg/L 左右, P/BAC 对 NH_4^+ -N 的去除上限可能略微低一些, 约为 2.5mg/L 左右。当原水的 NH_4^+ -N

浓度继续升高, 达到 4.0mg/L 左右时, 两者对其去除能力已经变化不大了, 未能硝化的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 随出水流出。而 O/BAC 只有当原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度在 1.8mg/L 以下时, 出水才能达到前两种工艺的处理效果。

从图 4、5 可以看到, 当实验用水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度突然升高, 达到 3.0mg/L 以上时, P/BAC、F/BAC 最终出水的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度出现大幅度的升高, 去除率明显下降。虽然 P/BAC、F/BAC 出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度增加, 达到了 1.0mg/L 以上, 但是他们仍然能够对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 保持着较高的绝对去除量, 用平均值表示分别约为 1.75 mg/L、2.20 mg/L。

由于此时, BAC 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度也随着处理水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的升高而升高, 硝化菌在较高的底物浓度的条件下快速生长繁殖, 同时作为硝化反应电子受体的溶解氧被大量消耗; 另外, 降解有机物的营好氧异养菌也会消耗水中的部分溶解氧, 所以当水中的溶解氧浓度下降到一定范围时, 对硝化反应的限制作用就可能表现出来了。有资料显示, 对于硝化反应, 在温度、碱度等较为适宜的条件下, 反应速率主要受溶解氧与 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 两种基质的制约。当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较低时 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 本身为限制因素; 当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较高时溶解氧为限制因素^[3]。

分析图 6 所示 O/BAC 的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除情况, 该工艺最显著的特点为: 随着原水中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度的升高, 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率呈明显的下降趋势; 实验过程中对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 绝对去除量的平均值约为 0.73mg/L 左右; 即使在实验用水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度有较小波动时, 对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除也表现得不够稳定, 抗冲击负荷的能力较差。

2.2.2 各工艺对 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的去除情况:

表 2 表示: 在原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度较高时, P/BAC、F/BAC 稳态运行时出水 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度低于进水; 而 O/BAC 出水的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度稳定, 去除情况良好。

在 03 年 11 月 30 日~12 月 6 日原水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度高达 3.4mg/L~4.0mg/L 时, P/BAC、F/BAC, 出现了最终出水中的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度高于进水浓度的现象, 即出现了 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累的现象, 这可能是由于较高的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 进水浓度使得 BAC 中的亚硝酸菌和硝酸菌相比有较快的增长速率, 并产生了大量的代谢产物 $\text{NO}_2^-\text{-N}$, 同时硝化细菌数量仍然很少, 它们还没有能力将亚硝酸菌的代谢产物 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 完全氧化, 硝化过程中的两步反应存在延时期, 这样就造成了 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的过剩积累; 然而在此后的实验中, 虽然 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度仍然始终保持在

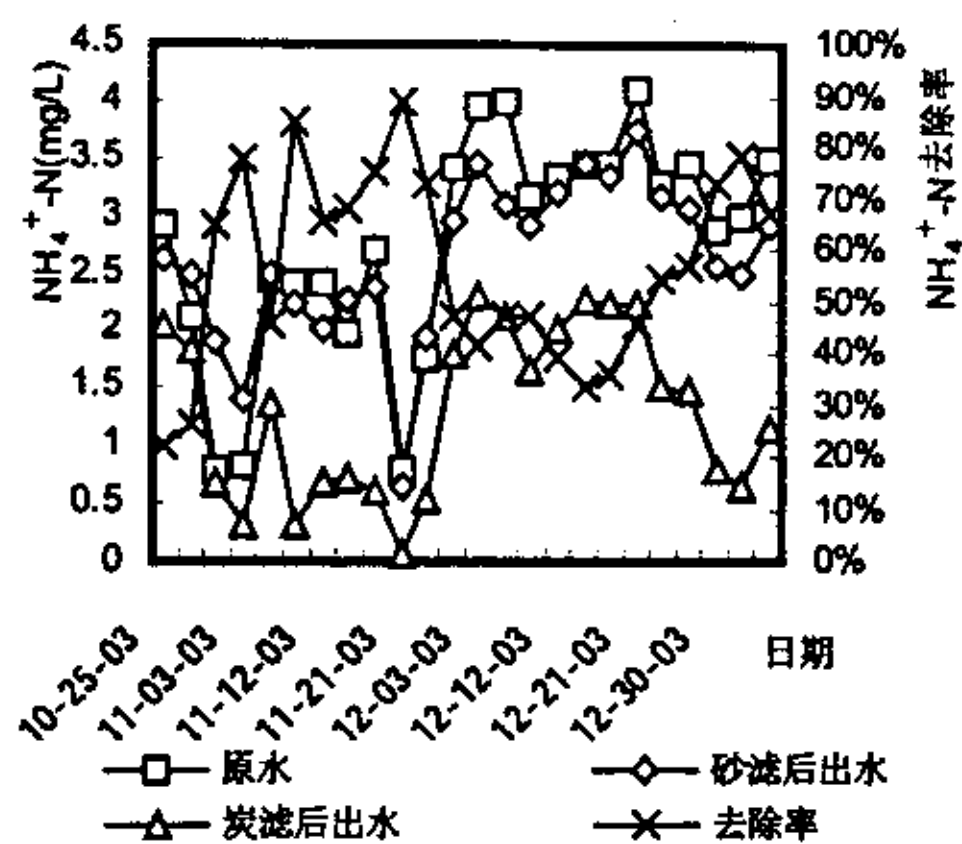


图 4 P/BAC 工艺对氨氮的去除情况

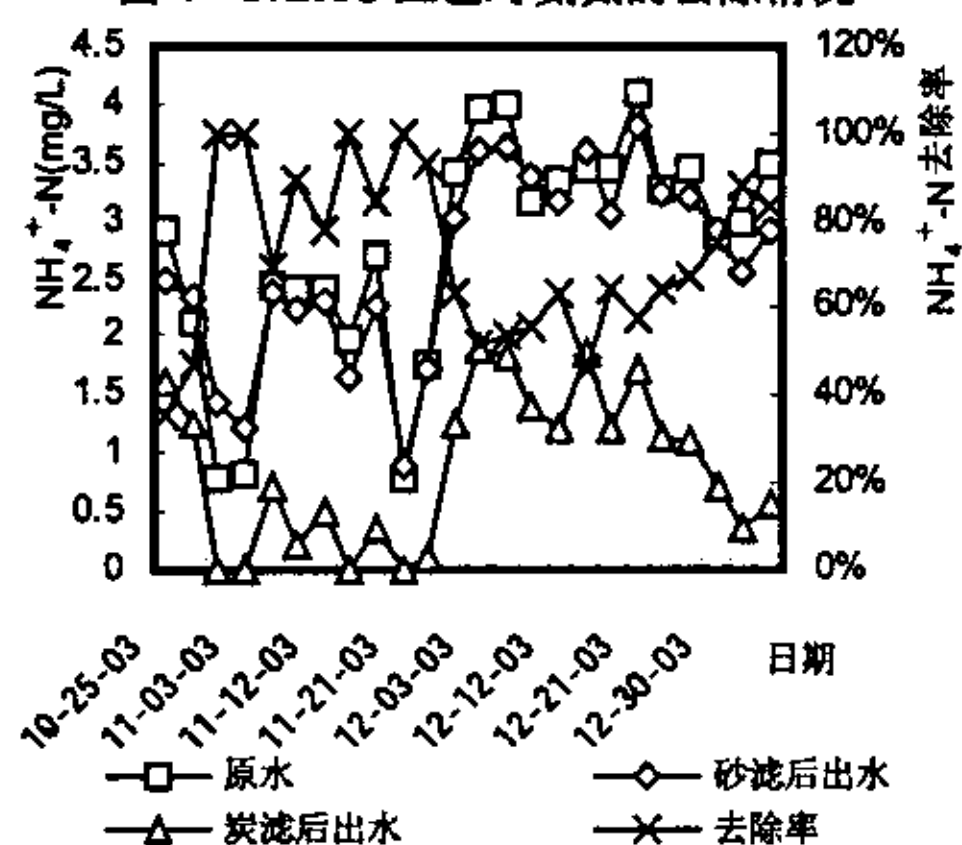


图 5 F/BAC 工艺对氨氮的去除情况

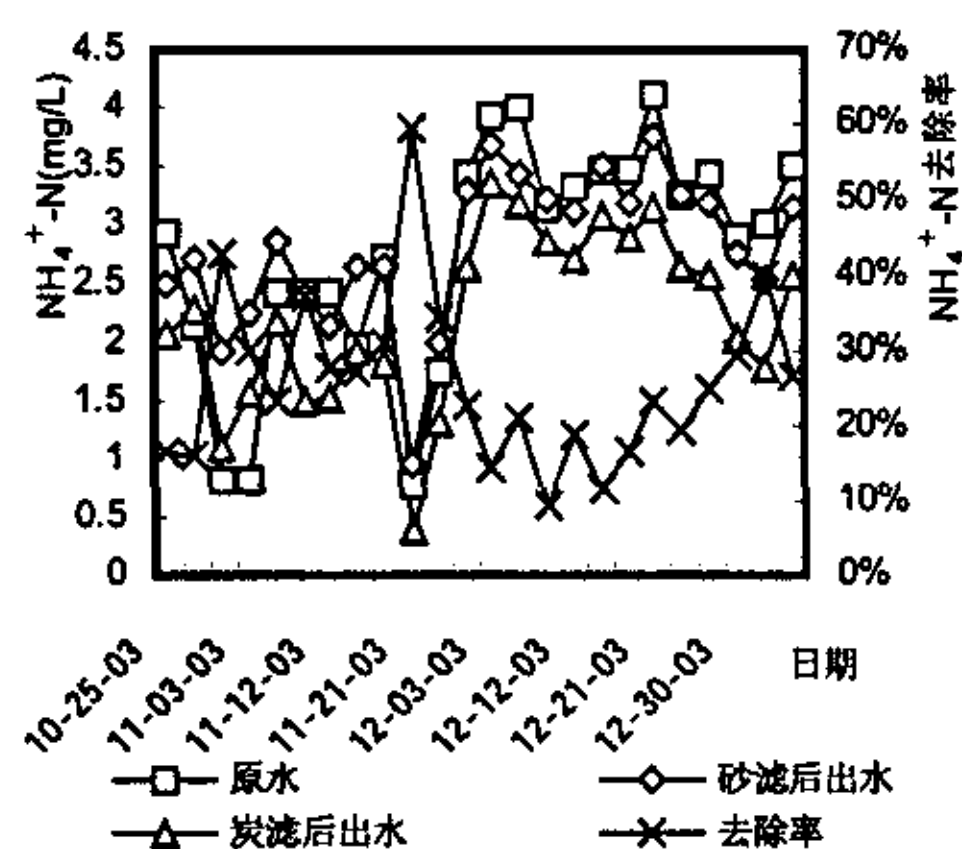


图 6 O/BAC 工艺对氨氮的去除情况

2.9mg/L~4.2mg/L 较高的波动范围,但是随着生长时间的延长硝化菌在营养源较为丰富的条件下数量逐渐增加,对 NO_2^- -N 的氧化能力同时加强,在 BAC 中的硝化反应平衡重新建立,出水 NO_2^- -N 浓度也相对下降,并逐渐低于进水浓度, NO_2^- -N 的去除率有所回升,最终变为正值。

然而, O/BAC 可能因为在 BAC 中硝化菌的生物量和生物活性方面都要弱于前两者,亚硝酸菌对 NH_4^+ -N 有限的转化能力使得硝酸菌有能力降解第一步硝化反应产生的 NO_2^- -N,所以出水中 NO_2^- -N 的量也不致积累,一直能够保持较为稳定的 NO_2^- -N 出水浓度。

表 2: 原水中 NH_4^+ -N 浓度较高时 (<4.2mg/L), 各个工艺对 NO_2^- -N 处理效果变化的对照

日期 浓度(mg/L)	10-25-03	10-28-03	10-31-03	11-03-03	11-06-03	11-09-03	11-12-03	11-15-03	11-18-03	11-21-03	11-24-03	11-30-03
原水 NH_4^+ -N	2.917	2.138	0.807	0.818	2.443	2.426	2.421	1.973	2.708	0.788	1.753	3.429
原水 NO_2^- -N	0.015	0.074	0.097	0.103	0.036	0.048	0.067	0.055	0.059	0.016	0.046	0.03
P/BAC 工艺出水 NO_2^- -N	0.013	0.023	0.021	0.01	0.022	0.014	0.024	0.039	0.077	0.002	0.076	0.057
F/BAC 工艺出水 NO_2^- -N	0.015	0.03	0.004	0.001	0.026	0.01	0.009	0.004	0.012	0	0.008	0.031
O/BAC 工艺出水 NO_2^- -N	0.006	0.01	0.013	0.011	0.01	0.006	0.007	0.009	0.006	0.001	0.003	0.002

(续表)

日期 浓度(mg/L)	12-03-03	12-06-03	12-09-03	12-12-03	12-15-03	12-18-03	12-21-03	12-24-03	12-27-03	12-30-03	01-02-04	01-05-04
原水 NH_4^+ -N	3.945	4.001	3.153	3.333	3.457	3.457	4.119	3.266	3.438	2.881	2.993	3.491
原水 NO_2^- -N	0.022	0.018	0.03	0.028	0.02	0.02	0.014	0.021	0.017	0.024	0.021	0.046
P/BAC 工艺出水 NO_2^- -N	0.055	0.033	0.025	0.019	0.011	0.014	0.007	0.024	0.019	0.017	0.012	0.017
F/BAC 工艺出水 NO_2^- -N	0.031	0.027	0.03	0.011	0.017	0.018	0.001	0.018	0.013	0.019	0.009	0.021
O/BAC 工艺出水 NO_2^- -N	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.008	0	0.001	0	0.004	0	0.016

3 结论:

(1) 三种工艺按硝化能力的强弱排序为: F/BAC > P/BAC > O/BAC。F/BAC、P/BAC 对 NH_4^+ -N 的平均去除率要分别高出 O/BAC 约 61%、46%;

(2) P/BAC、F/BAC 对 NH_4^+ -N 浓度变化的冲击表现出较强的适应能力,对 NH_4^+ -N 的绝对去除量的平均值可达到 1.75mg/L、2.20mg/L (O/BAC 工艺只有 0.73mg/L),而 O/BAC 工艺对进水 NH_4^+ -N 浓度的变化较为敏感,处理效果波动较大;

(3) 在原水 NH_4^+ -N 浓度变化的较大范围内,三种工艺最后出水中 NO_2^- -N 浓度都很低,在原水 NH_4^+ -N 浓度突然升高到 3.0mg/L 以上时, P/BAC、F/BAC 出水中的 NO_2^- -N 出现积累,而几天后又恢复稳态运行时低浓度出水。

参考文献:

- 1、王占生,刘文君,微污染水源饮用水处理,北京:中国建筑工业出版社,1999;
- 2、王琳,王宝贞,优质饮用水净化技术,北京:中国科学出版社,2000;
- 3、龙小庆,富良,等,活性滤池去除微污染水中有机物和氨氮,中国给水排水,2002,18(8):44~45;
- 4、徐斌,夏四清,等,微污染原水生物预处理中的硝化动力学,中国给水排水,2003,19(4):15~18;

Preoxidation/biological activated carbon process for ammonia-nitrogen removal in micro-pollution source water

MA Jun JU Ran Liu Guifang

(School of Municipal & Environmental Eng., Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150090)

Abstract: Effectiveness of ammonia-nitrogen removal is compared in different preoxidation/BAC processes with three kinds of oxidants. Micro-polluted source water is derived from Songhua River. Results of these study show that these processes exhibit different ammonia removal potential in the order of F/BAC>P/BAC>O/BAC. The average ammonia removal of O/BAC is 61% lower than that of F/BAC and 46% lower than that of P/BAC; P/BAC and F/BAC possess good capacities of adapting to variations of initial ammonia concentration. The average ammonia removal of P/BAC and F/BAC can respectively attain much as 1.75mg/L and 2.20mg/L whereas for O/BAC, ammonia removal is low as 0.73mg/L. Furthermore, ammonia removal capability of O/BAC is sensitive to initial ammonia concentration therefore effectiveness of removing ammonia varies to higher extent to that of the other two processes. Additionally, effluent NO_2^- -N is low for these three processes in high range of initial ammonia concentration. Interestingly, when initial ammonia concentration abruptly increases to higher than 3.0mg/L, effluent NO_2^- -N of P/BAC and F/BAC is more than influent NO_2^- -N for several days and then shift to steady state of low effluent NO_2^- -N concentration.

Keywords: preoxidation, biological activated carbon, ammonia-nitrogen, nitrite-nitrogen, nitrification

作者简介:鞠然(1979-),男,黑龙江省哈尔滨人,哈尔滨工业大学市政与环境工程学院,硕士研究生,研究方向:给水深度处理。电话:0451-86282820,13621133449。E-mail: juran_hit@hit.edu.cn 或 juran_hit@163.com。信箱:哈尔滨市南岗区海河路202号,哈工大市政环境工程学院327实验室,邮编150090。