

水源与饮用水保障

赵汗青, 刘永泽, 朱琳, 等. 多级滤池工艺去除地下水硝酸盐的效能与安全性[J]. 净水技术, 2022, 41(8):31-40.

ZHAO H Q, LIU Y Z, ZHU L, et al. Efficiency and safety of multistage filtration process for nitrate removal in groundwater[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(8):31-40.



扫我试试?

多级滤池工艺去除地下水硝酸盐的效能与安全性

赵汗青¹, 刘永泽^{1,*}, 朱琳², 张立秋¹, 封莉¹

(1. 北京林业大学环境科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国建筑设计研究院有限公司, 北京 100044)

摘要 文中探讨以反硝化滤池-曝气生物滤池-砂滤池-活性炭滤池为核心的多级滤池工艺对地下水硝酸盐的处理效能。研究以模拟地下水为原水、以蔗糖作为外加碳源, 考察温度、硝酸盐浓度、碳氮比(C/N)、水力停留时间(HRT)对多级滤池工艺去除NO₃⁻-N效能的影响并优化工艺参数。研究表明, 多级滤池工艺对NO₃⁻-N具有较高的处理效能, 在温度为25~30℃、C/N为4:1、反硝化滤池HRT为6.0h和曝气生物滤池HRT为7.5h的条件下, 能够使NO₃⁻-N质量浓度高达90.00 mg/L的原水在处理后的NO₃⁻-N质量浓度降至约2.92 mg/L, NO₂⁻-N质量浓度约为0.26 mg/L, COD_{Mn}质量浓度约为1.7 mg/L, 浑浊度约为1.8 NTU, 消毒后终端出水中菌落总数约为2 CFU/mL, 均可满足我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。

关键词 地下水 硝酸盐 多级滤池 影响因素 安全性评价

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)08-0031-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.08.005

Efficiency and Safety of Multistage Filtration Process for Nitrate Removal in Groundwater

ZHAO Hanqing¹, LIU Yongze^{1,*}, ZHU Lin², ZHANG Liqiu¹, FENG Li¹

(1. College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. China Architecture Design & Research Group Co., Ltd., Beijing 100044, China)

Abstract In this study, multistage filter process including denitrification filter, biological aerated filter, quartz sand filter and activated carbon filter was proposed to remove NO₃⁻-N in groundwater, and its treatment efficiency was investigated. Taking simulated groundwater as raw water and sucrose as external carbon source, the effects of temperature, NO₃⁻-N concentration, C/N ratio, hydraulic retention time on the NO₃⁻-N removal efficiency by multi-stage filtration process were evaluated. And the operation parameters were optimized. The results showed that the multi-stage filtration process had high removal efficiency for NO₃⁻-N removal. Under the conditions of 90.00 mg/L NO₃⁻-N, the temperature of 25~30℃, C/N of 4:1, HRT denitrifying filter HRT of 6.0 h, and biological aerated filter HRT of 7.5 h, the quality produced water was that NO₃⁻-N was about 2.92 mg/L, NO₂⁻-N was about 0.26 mg/L, COD_{Mn} was about 1.7 mg/L, turbidity was about 1.8 NTU, and the total number of bacterial colonies was about 2 CFU/mL after disinfection, which could meet the *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749—2006) at home.

Keywords groundwater nitrate multistage filter influence factor safety evaluation

[收稿日期] 2021-10-26

[基金项目] 国家自然科学基金(52070014, 41977317)

[作者简介] 赵汗青(1996—), 男, 硕士, 研究方向为水污染控制与生态修复, E-mail: 630569527@qq.com。

[通信作者] 刘永泽(1986—), 男, 研究方向为新型污染物去除与控制技术、水的高级氧化处理技术、污染环境生态修复技术, E-mail: liuyongze@bjfu.edu.cn。

近年来,随着我国经济社会的快速发展,农业氮肥的过量施用,大量含氮生活污水与工业废水进入地下水中,造成了地下水的 NO_3^- -N 污染日益严重^[1],其中辽宁省农村某地区地下水中 NO_3^- -N 的质量浓度甚至高达 112.7 mg/L ^[2]。

据统计,我国约有 70% 的人口以地下水为主要饮用水源^[3]。 NO_3^- -N 本身对人体危害较小,但在人体内会被转化成为 NO_2^- -N 进而与血红蛋白反应,形成高铁血红蛋白严重影响血液中氧的传输能力,人们长期饮用含大量 NO_3^- -N 或 NO_2^- -N 的水源,会使智力下降,如果儿童经常饮用此类水,会使视觉与听觉的反应变得迟缓。有学者认为硝酸盐与甲状腺功能亢进、高血压、糖尿病之间也有一定的关联^[4]。

目前,国内外去除地下水中 NO_3^- -N 的主要方法为物理方法与化学方法^[4]。物理方法去除地下水中的 NO_3^- -N 所需费用较高,且在去除地下水中 NO_3^- -N 的过程中不具有选择性,对人体有益的元素可能与 NO_3^- 同时被去除^[5]。此外,蒸馏法、反渗透及离子交换法都是将 NO_3^- 浓缩在介质或废液中,实际上并没有对其进行彻底地去除;而电渗析法不仅成本高而且维护困难^[6]。化学还原修复技术主要是利用还原剂(金属 Fe、Al 等)将 NO_3^- -N 还原,能快速去除

NO_3^- -N,适应多种反应条件,但是引入新的化学药剂作为还原剂容易形成氨氮等副产物,造成二次污染^[7]。

目前,生物法虽广泛应用于污水中 NO_3^- -N 的去除,但在我国相关研究较少,且仅限于预处理阶段。虽然生物法依然面临缺少碳源、微生物容易泄露等问题,但其具有投资少、占地小、处理效率高和耐冲击负荷能力强等优点^[8],尤其适用于经济条件并不发达的农村地区。因此,本研究尝试将生物法作为处理污水中 NO_3^- -N 的主要处理工艺,探索生物法应用于饮用水处理的可能性,综合 NO_3^- -N 去除效能和出水安全性,优化确定以多级滤池为主体工艺去除污水中的 NO_3^- -N,研究不同因素如 NO_3^- -N 初始浓度、水力停留时间(HRT)、温度、碳氮比(C/N)等对地下水 NO_3^- -N 去除效能的影响规律,为将生物法应用于地下水 NO_3^- -N 去除提供一定的理论技术支持。

1 试验部分

1.1 试验水质

针对辽宁省某县农村地区地下水硝酸盐严重超标的问题,对该地区地下水进行随机取样调查,各水质指标如表 1 所示。

表 1 辽宁省某县农村地区地下水水质指标调查

Tab. 1 Investigation on Groundwater Quality Indices in Rural Areas of Liaoning Province

采样点	硝酸盐 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	硫酸盐 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氟化物 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮 /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD_{Mn} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	浑浊度 /NTU	pH 值	供水人口 /人	日供水量 /($\text{m}^3\cdot\text{d}^{-1}$)
1#屯	59.9	106.5	0.48	0.12	0.7	0.7	7.50	260	15.6
2#屯	32.9	34.7	1.19	0.16	0.8	0.7	7.25	400	26.0
3#屯	23.7	103.3	0.36	0.15	0.8	0.7	7.36	630	37.4
4#屯	44.5	79.1	0.34	0.10	1.0	0.7	7.51	1 200	72.0
5#屯	112.7	117.0	0.20	0.12	1.0	0.8	7.22	500	30.0
平均值	54.7	88.1	0.51	0.13	0.86	0.7	7.37	598	36.2

注:各采样点中铁、锰等指标质量浓度均低于检出限

试验原水采用静置 24 h 后的自来水加入硝酸钠配制而成,其中硝酸钠作为 NO_3^- -N 来源,静置 24 h 以去除自来水中的游离氯。配制原水中 NO_3^- -N 质量浓度为 60.00 mg/L (根据试验条件需求可调整投加量),硫酸盐质量浓度约为 85 mg/L ,氟化物质量浓度约为 0.55 mg/L ,氨氮质量浓度约为 0.15 mg/L , COD_{Mn} 质量浓度约为 1.0 mg/L ,铁质量浓度

约为 0.1 mg/L ,锰质量浓度约为 0.1 mg/L ,浑浊度约为 0.8 NTU ,pH 值约为 7.3,可作为采样点的模拟用水。

1.2 试验设计与运行

根据地下水源硝酸盐质量浓度极高、有机物质量浓度低和其他水质指标均在限值以内的特点,优选使用生物异养反硝化的方法对地下水中

NO₃⁻-N 进行去除,因此,初步决定使用“反硝化滤池-曝气生物滤池-砂滤池”的三级滤池联用处理工艺。

试验中反硝化生物滤料与曝气生物滤料均取自再生水厂成熟滤料,滤料本底为陶粒,触感光滑,表面已形成一层生物膜,其厚度约为 1~3 mm。试验启动期,将质量浓度为 240 mg/L 的蔗糖(COD_{Cr} 约为 270 mg/L)作为营养物质加入试验原水中,利用蠕动泵将试验原水以 80 mL/h 的设计流速连续供入试验装置,不间断连续运行 21 d 以增加生物滤池滤料上的生物量。运行期间温度保持在 25 ℃,反硝化滤池保持厌氧条件,其 DO 质量浓度小于 1 mg/L,曝气生物滤池保持好氧条件,维持其 DO 质量浓度在 9 mg/L。

经 21 d 的连续运行后,肉眼可见反硝化滤池内

生成了淡黄色的生物膜,并且清水区内产生了大量气泡;曝气生物滤池内生成了咖啡色生物膜。二者滤料上生物膜厚度分别约为 1.8~3.2、1.6~3.0 mm。在两个滤池内各取 3 个平行样进行 16S rRNA 高通量测序^[9],测得反硝化滤池与曝气生物滤池滤料上微生物群落组成如图 1 所示。由图 1(a)可知,反硝化滤池中的优势菌群为变形菌门(Proteobacteria, 占 66.8%)与放线菌门(Actinobacteria, 占 15.6%),它们大都为兼性异养型微生物,具有利用有机物还原硝酸盐的能力^[10]。由图 1(b)可知,曝气生物滤池中的优势菌群为变形菌门(Proteobacteria, 占 38.6%)、拟杆菌门(Bacteroidetes, 占 20.8%)与厚壁菌门(Firmicutes, 占 19.6%),它们都具有降解 COD 去除有机物的作用^[11]。

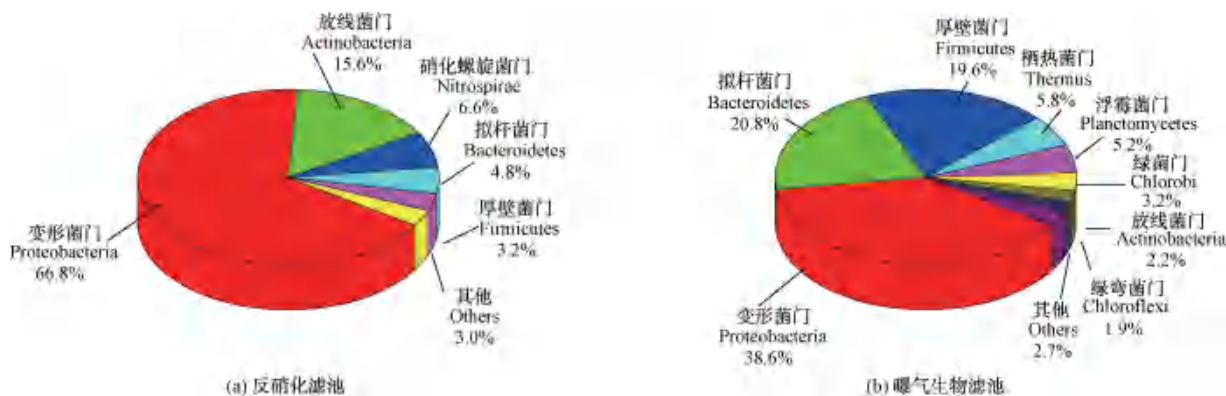


图 1 微生物群落组成

Fig. 1 Composition of Microbial Communities

试验启动期内,原水经过三级滤池工艺处理后,可将 NO₃⁻-N 质量浓度从 60.00 mg/L 降至 15.00 mg/L 左右, COD_{Cr} 质量浓度从 270 mg/L 降至 30 mg/L 左右,进出水氨氮质量浓度几乎没有变化(约为 0.20 mg/L),由此可见反硝化滤池与曝气生物滤池挂膜完成,本工艺已具有良好的硝酸盐去除效能。

三级滤池能够使 NO₃⁻-N 浓度明显降低,但是最终出水的 COD_{Cr} 浓度与浑浊度依然偏高,曝气生物滤池并不能完全去除剩余碳源,砂滤池对前两级生物滤池的微生物截留与降低出水浑浊度的效果也十分有限。因此,决定在三级滤池的基础上再增设一级砂滤池与活性炭滤池,共 5 级滤池,在去除硝酸盐的同时保证最终出水安全性。

1.3 试验工艺与装置

基于多级滤池核心工艺的初步研究发现,反硝化滤池为去除 NO₃⁻-N 的主要单元,曝气生物滤池能够大幅降低水中 COD 质量浓度,两级砂滤池可以有效截留曝气生物滤池出水中的微生物、大幅降低出水浑浊度,活性炭滤池作为保障滤池能够进一步去除曝气生物滤池中无法完全去除的有机物,原水经过 5 级滤池工艺后消毒出水能够满足我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)。因此,本研究优选使用“反硝化滤池-曝气生物滤池-一级砂滤池-二级砂滤池-活性炭滤池”共 5 级滤池联用作为处理工艺,试验装置如图 2 所示。

试验装置各功能参数如下。

反硝化滤池:主要用于去除水中 NO₃⁻-N,在厌

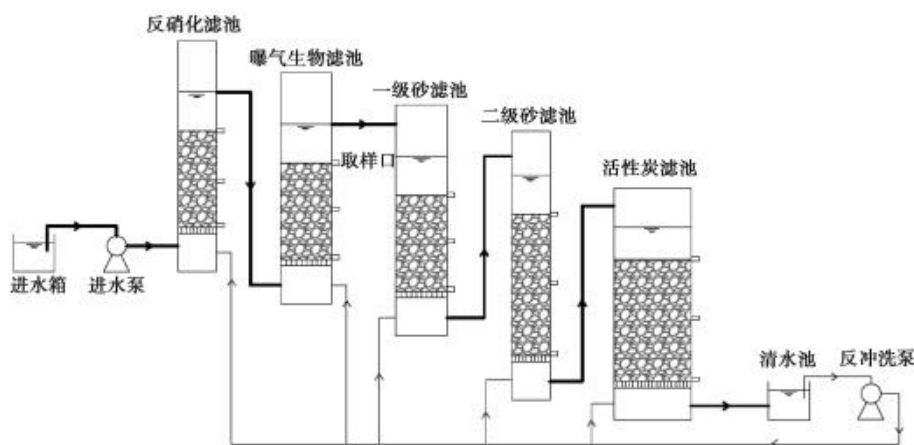


图2 多级滤池试验装置图

Fig. 2 Diagram of Multistage Filtration Test Device

氧条件下运行,保证其中 DO 质量浓度小于 1 mg/L;滤池滤料采用生物陶粒以供微生物附着生长^[12];外加碳源选择价格更低、相同投加量下发生反硝化反应后生成的亚硝酸钠质量浓度更低的蔗糖^[13],碳源投加量为 180~450 mg/L(根据试验需求可调整);设计 HRT 为 2.0~6.0 h(跟随进水量大小变化),每 6 d 反冲洗一次,每次 5 min,水洗强度为 6 L/(m²·s)。

曝气生物滤池:主要用于去除水中剩余碳源,在好氧条件下运行,供气量约 90 mg/h,保证其中 DO 质量浓度大于 9 mg/L;滤料同样选择生物陶粒;设计 HRT 为 2.5~7.5 h(跟随进水量大小变化),每 3 d 反冲洗一次,每次 5 min,水洗强度为 10 L/(m²·s)。

两级砂滤池:主要用于截留上两级生物滤池中可能泄露的微生物以及降低最终出水的浑浊度;设计空床接触时间一级砂滤池为 9.0~26.0 h,二级砂滤池为 9.2~28.0 h,均跟随进水量大小变化,并且二者均为每 3 d 反冲洗一次,每次 5 min,水洗强度为 10 L/(m²·s)。

活性炭滤池:用于去除反硝化滤池与曝气生物滤池中无法完全去除的硝酸盐与有机物,吸附水中有毒有害物质,并充分降低出水浑浊度;设计空床接触时间为 17.5~52.5 h(跟随进水量大小变化),每 3 d 反冲洗一次,每次 5 min,水洗强度为 6 L/(m²·s)。

1.4 检测方法

水样中 DO 浓度采用 COM280 便携式溶解氧测定仪进行实验室快速测定;COD_{Cr} 浓度采用重铬酸钾消解法(GB 11914—1989)测定;COD_{Mn} 浓度采用 LH-3BA 型紫外可见智能型多参数水质测定仪进行

实验室快速测定;TN 质量浓度采用碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法(HJ 636—2012)测定;氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法(HJ 535—2009)测定;NO₃⁻-N 浓度采用盐酸-氨基磺酸紫外分光光度法(HJ 346—2007)测定;NO₂⁻-N 质量浓度采用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法(GB 7493—1987)测定;水中细菌菌落总数采用平皿菌落计数法(GB/T 5750.12—2006)测定;浑浊度采用 LH-3BA 型紫外可见智能型多参数水质测定仪进行实验室快速测定^[14]。

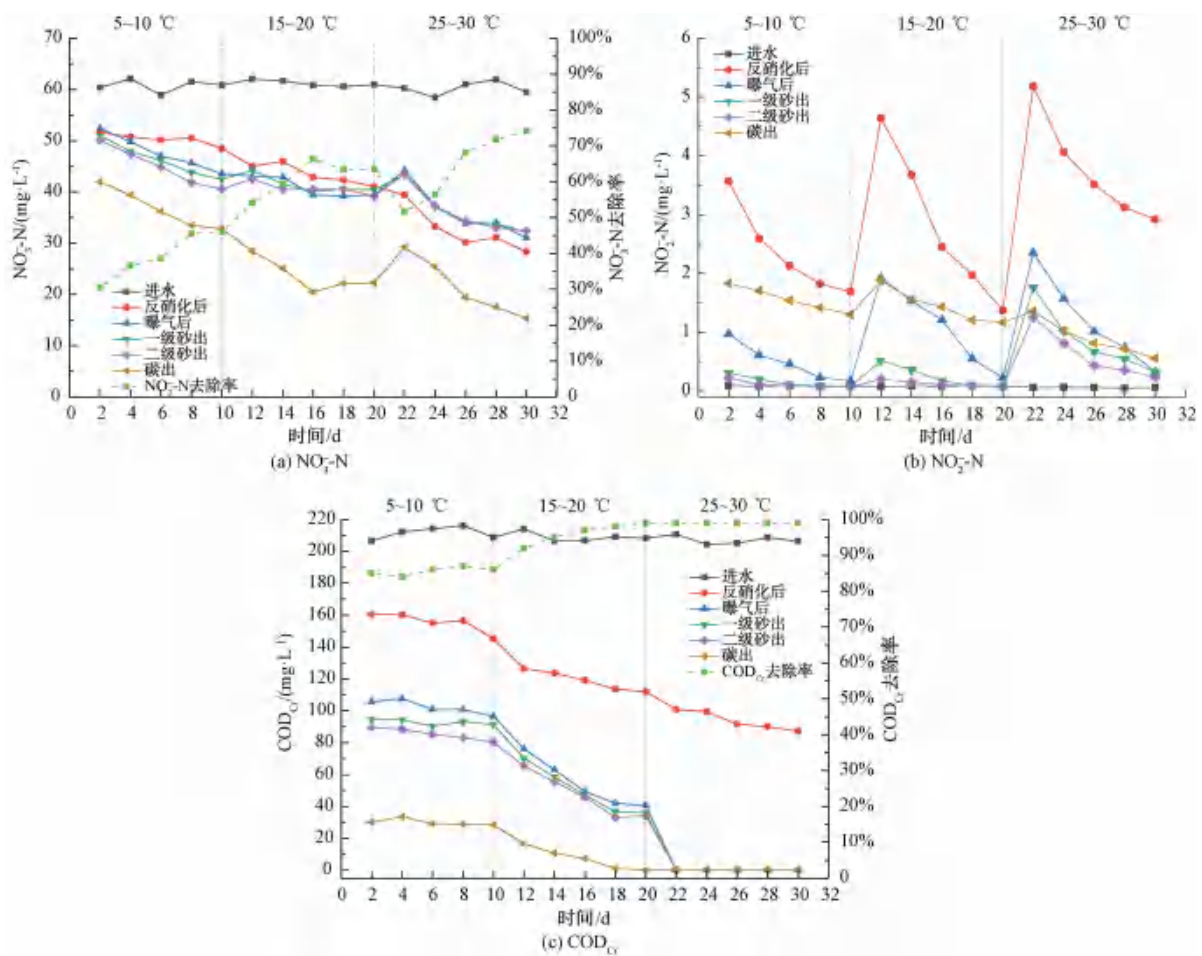
2 结果与讨论

2.1 不同影响因素对硝酸盐去除效能的影响

2.1.1 温度对硝酸盐去除效能的影响

我国东北地区地下水的温度较低,尤其在冬季,地下水温仅为 8℃左右。温度又会直接影响到反硝化菌、硝化菌等细菌的反应活性,进而影响到多级滤池工艺对 NO₃⁻-N 的去除效率^[1]。试验中分别考察在不同温度(5~10、15~20、25~30℃)下各个滤池出水中 NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 和 COD_{Cr} 浓度变化,结果如图 3 所示。

由图 3(a)可知,多级滤池工艺对 NO₃⁻-N 的去除效能会随着温度上升而升高,在 5~10、15~20、25~30℃时,最终出水 NO₃⁻-N 的质量浓度分别为 31.00、22.00、15.00 mg/L。曝气池和两级砂滤池对 NO₃⁻-N 几乎无去除作用,反硝化滤池与活性炭池为多级滤池工艺的主要脱氮单元,这与活性炭池中生长着少量微生物及活性炭的吸附性具有重要关联。



试验条件:进水 NO_3^- -N 质量浓度为 60.00 mg/L、C/N(质量比)为 3:1、反硝化 HRT 为 2.0 h

图 3 温度对多级滤池出水中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 COD_{Cr} 浓度的影响

Fig. 3 Effect of Temperature on Concentrations of NO_3^- -N, NO_2^- -N and COD_{Cr} in Multistage Filtration Process

随着 NO_3^- -N 的去除,反硝化滤池出水与进水的 NO_2^- -N 浓度相比有了大幅度提升[图 3(b)],之后的曝气生物滤池与两级砂滤池出水中 NO_2^- -N 浓度会逐渐下降,而活性炭池出水 NO_2^- -N 浓度又会明显升高。这可能是原水在反硝化池中停留时间不足,导致部分 NO_3^- -N 未被完全还原成 N_2 而转化成了 NO_2^- -N^[15],而活性炭池中剩余的碳源质量浓度不足,无法完成完全反硝化。多级滤池工艺对 COD_{Cr} 的去除效能也会随着温度的提升而提高[图 3(c)],反硝化滤池于反硝化过程中消耗了大量 COD_{Cr} ,在 25~30 °C 的温度下最终出水中未检出 COD_{Cr} (<3 mg/L)。这是由于曝气生物滤池是多级滤池工艺的主要去除 COD_{Cr} 单元,其中微生物活性受温度影响较为明显,需要在 20 °C 以上才能保持较高的活性,从而保证对

COD_{Cr} 有较高的去除效能^[16]。

因此,多级滤池工艺在较低的水力负荷与 C/N(质量比)的条件下,15~20 °C 即可满足工艺要求;若是原水水质出现波动,进水 NO_3^- -N 浓度较高时,在高 C/N(质量比)的条件下,需要保持温度为 20 °C 以上才能使 COD_{Cr} 质量浓度达标。

2.1.2 进水 NO_3^- -N 浓度对硝酸盐去除效能的影响

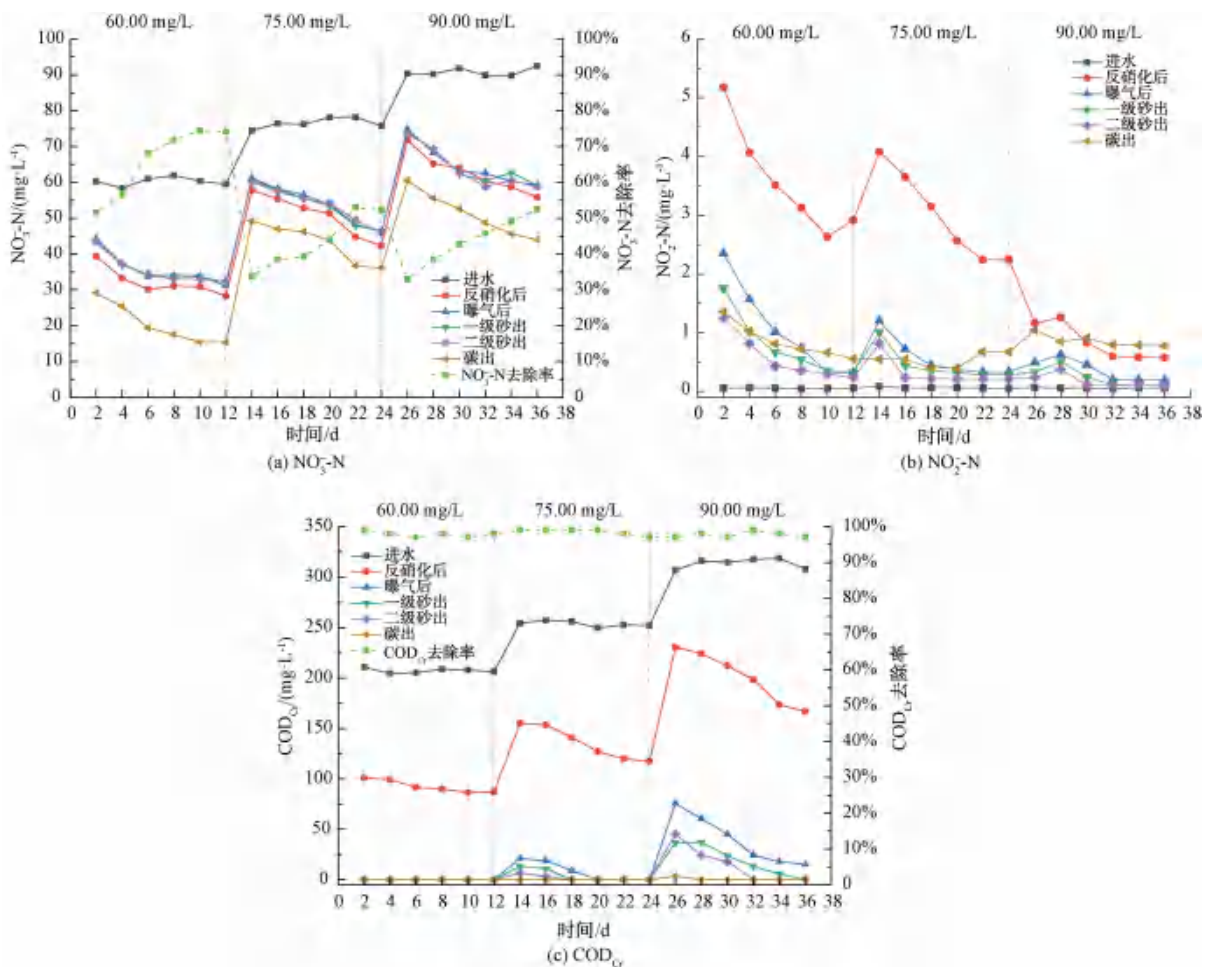
辽宁省某县农业活动较为频繁,农药与化肥的大量使用会导致不同区域内地下水中 NO_3^- -N 的质量浓度存在差异,因此,需要考察多级滤池工艺对不同浓度 NO_3^- -N 的耐冲击负荷性能和适用性,以保证该工艺能够在不同的 NO_3^- -N 浓度负荷下能使出水安全达标。试验中分别考察进水不同 NO_3^- -N 质量浓度下(60.00、75.00、90.00 mg/L)各个滤池出水 NO_3^- -N、

NO_2^- -N 和 COD_{Cr} 的质量浓度变化,其结果如图 4 所示。

由图 4(a)可知,多级滤池工艺对 NO_3^- -N 的去除效能会随着进水硝酸盐浓度的升高而降低,在进水 NO_3^- -N 质量浓度分别为 60.00、75.00、90.00 mg/L 时,多级滤池工艺对 NO_3^- -N 的最大去除率分别为 75.2%、53.8% 和 52.5%。由此可见,在进水 NO_3^- -N 浓度升高时,需要采用延长停留时间或投加更多碳源的方式以保证对 NO_3^- -N 有较高的去除率,详见 2.1.3 小节和 2.1.4 小节。同时,曝气生物滤池出水中的 NO_3^- -N 的浓度略高于反硝化滤池、 NO_2^- -N 的浓度明显低于反硝化滤池[图 4(b)]。这

是因为曝气生物滤池中发生大量氧化反应,导致一部分 NO_2^- -N 被氧化为 NO_3^- -N。

由图 4(c)可知,随着进水 NO_3^- -N 浓度升高,反硝化滤池对 COD_{Cr} 的最大利用率略有降低,由 58.9% 降至 47.7%;曝气生物滤池出水中 COD_{Cr} 质量浓度略有提升,稳定后由 5 mg/L 升至 23 mg/L;最终出水 COD_{Cr} 质量浓度均小于 5 mg/L。这是因为在 C/N(质量比)保持不变的条件下,外加碳源浓度会随着进水 NO_3^- -N 浓度的提升而升高,此时曝气生物滤池 HRT 过短,无法将剩余 COD_{Cr} 全部去除,活性炭池去除了剩余 COD_{Cr} 保障了出水安全性。



试验条件:温度为 25~30 ℃、C/N(质量比)为 3:1、反硝化 HRT 为 2.0 h

图 4 进水 NO_3^- -N 浓度对多级滤池工艺出水 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 COD_{Cr} 的影响

Fig. 4 Effect of Initial NO_3^- -N Concentration on Removal of NO_3^- -N、 NO_2^- -N and COD_{Cr} in Multistage Filtration Process

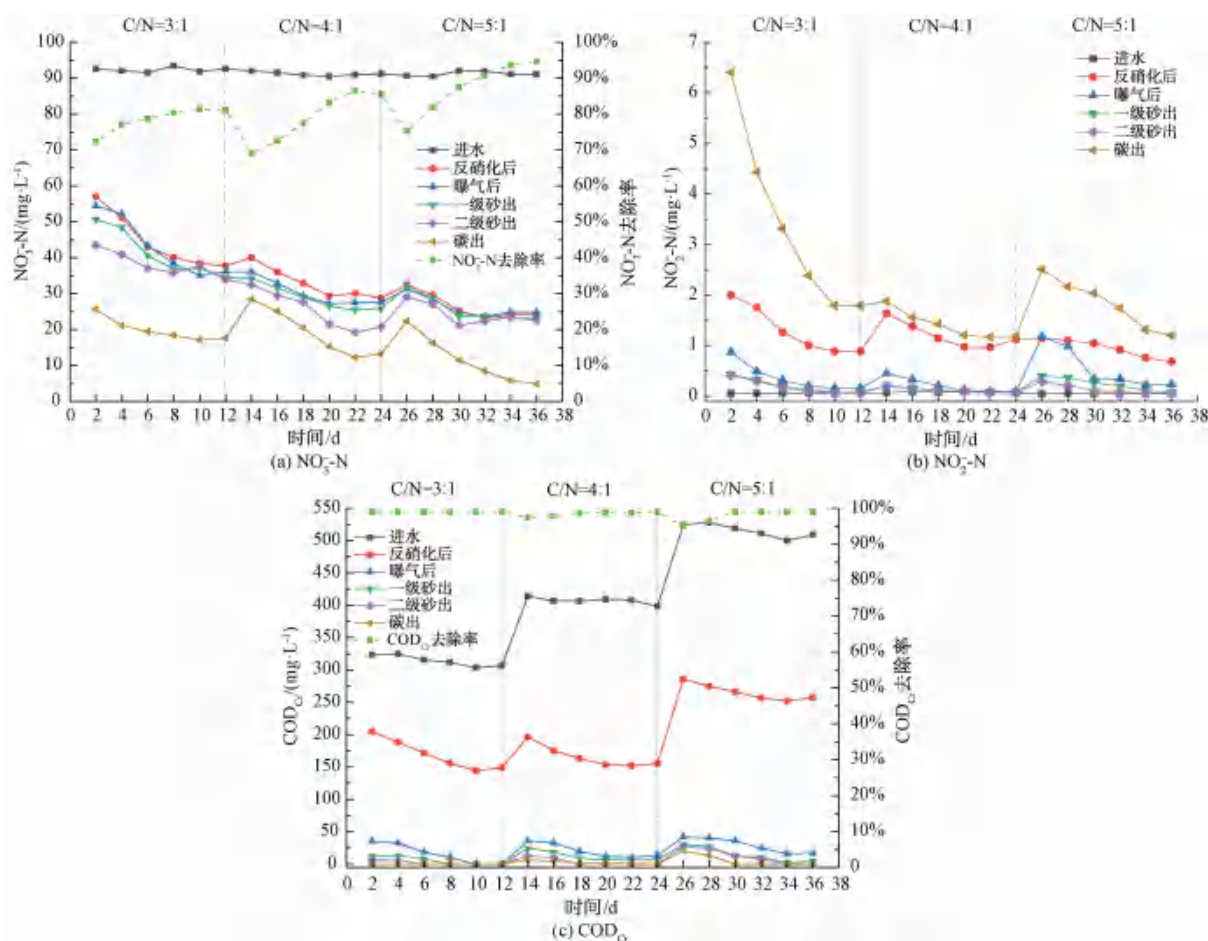
2.1.3 C/N(质量比)对硝酸盐去除效能的影响

地下水有机物质量浓度极低,进行反硝化反应需要额外投加碳源,若外加碳源不足,则反硝化菌

活性降低,使反硝化不完全,导致 NO_2^- -N 积累;若碳源投加过量,微生物不能充分利用,使出水 COD_{Cr} 超标,造成能源损耗与二次污染。外加碳源的量将

直接影响到多级滤池工艺的反硝化效能、运行成本及出水安全性。试验中分别考察不同 C/N (质量

比) (3 : 1、4 : 1、5 : 1) 下, 各个滤池出水 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 COD_{Cr} 浓度变化, 结果如图 5 所示。



试验条件: 进水 NO_3^- -N 质量浓度为 90.00 mg/L、温度为 25~30 ℃、反硝化 HRT 为 4.0 h

图 5 C/N (质量比) 对多级滤池工艺中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 COD_{Cr} 的影响

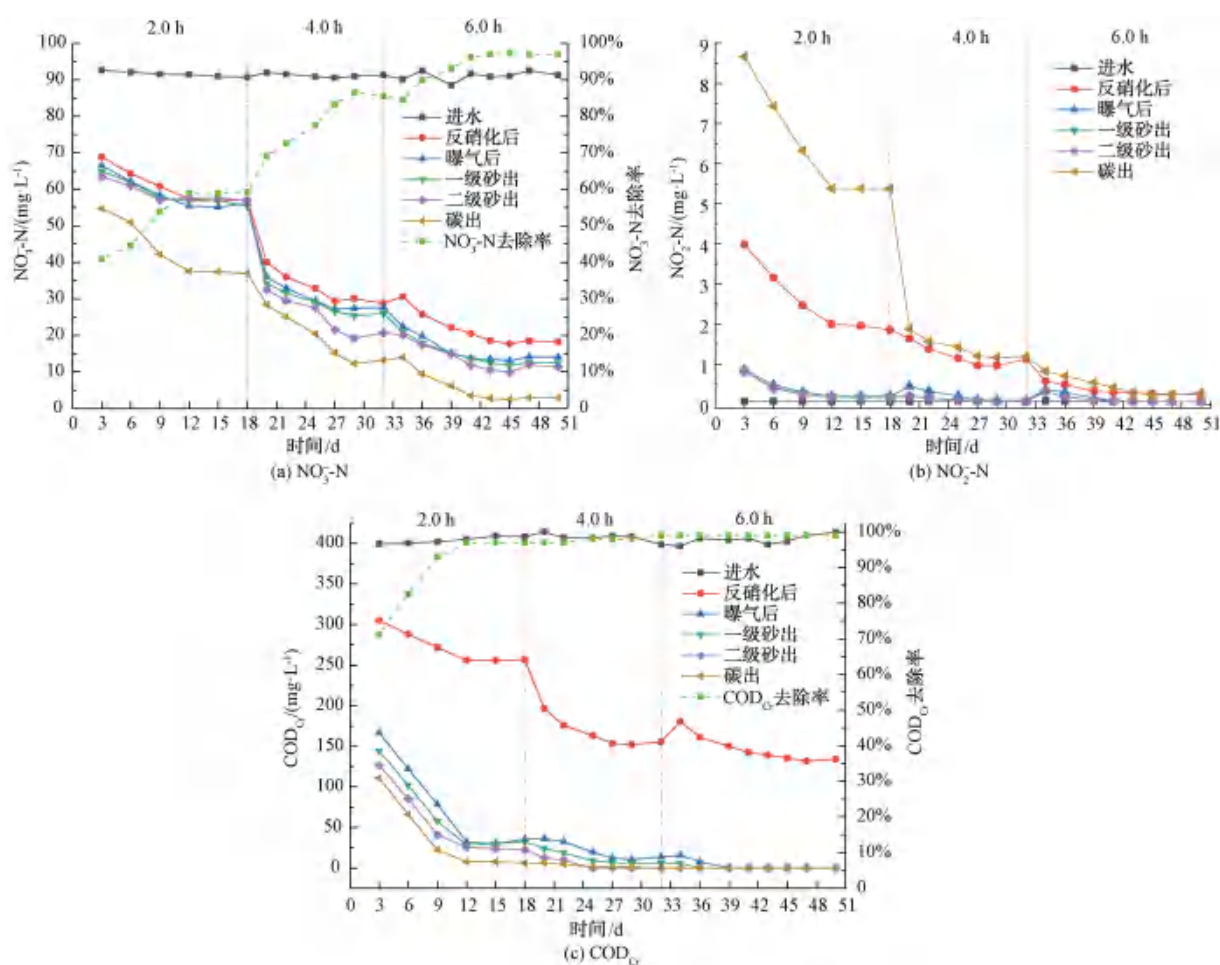
Fig. 5 Effect of C/N (Mass Ratio) on Removal of NO_3^- -N, NO_2^- -N and COD_{Cr} in Multistage Filtration Process

由图 5(a) 可知, 随着 C/N (质量比) 的提高, 多级滤池工艺对 NO_3^- -N 的去除率也会随之升高。在 C/N (质量比) 为 3 : 1、4 : 1、5 : 1 时, 多级滤池工艺对原水中 NO_3^- -N 的去除量分别为 71.00、76.00、85.00 mg/L 时, 最大去除率分别为 81.7%、86.6%、94.5%, 其中反硝化滤池与活性炭滤池为多级滤池工艺的主要脱氮单元。同时发现, 反硝化滤池出水的 NO_2^- -N 质量浓度会随着碳氮比的提高逐渐降低, 但活性炭滤池最终出水的 NO_2^- -N 质量浓度却略有升高并且始终高于 1.00 mg/L [图 5(b)]。这是由于 C/N (质量比) 在逐渐提高, 使反硝化滤池的脱氮效率提高^[17], 但总停留时间依然不够充足, 活性炭池中的 NO_3^- -N 无法完成完全反硝化。在 C/N (质量比) 为

3 : 1、4 : 1、5 : 1 时, 反硝化滤池出水中 COD_{Cr} 的剩余质量浓度分别约为 150、155、235 mg/L [图 5(c)], COD_{Cr} 最大利用率分别为 55.5%、63.3%、52.2%, 在 C/N (质量比) 为 4 : 1 时利用率达到最高, 同时活性炭池最终出水 COD_{Cr} 质量浓度小于 5 mg/L。综上, 选择 C/N (质量比) 为 4 : 1 为适宜的碳源投加比, 既能保证多级滤池工艺对 NO_3^- -N 的去除率, 又能保证活性炭池最终出水中的 COD_{Cr} 质量浓度低于 5 mg/L。

2.1.4 HRT 对硝酸盐去除效能的影响

实际工程中 HRT 与制水成本息息相关。试验中分别考察反硝化滤池在不同 HRT (2.0、4.0、6.0 h) 下各个滤池出水 NO_3^- -N、 NO_2^- -N 和 COD_{Cr} 的浓度变化, 结果如图 6 所示。



试验条件:进水 NO_3^- -N质量浓度为90.00 mg/L、温度为25~30℃、C/N(质量比)为4:1

图6 HRT对多级滤池工艺中 NO_3^- -N、 NO_2^- -N和 COD_{Cr} 的影响

Fig. 6 Effect of HRT on Removal of NO_3^- -N, NO_2^- -N and COD_{Cr} in Multistage Filtration Process

由图6(a)可知,随着HRT延长,多级滤池工艺对 NO_3^- -N的去除效能明显提高,在反硝化滤池HRT为2.0、4.0、6.0h时,对 NO_3^- -N的最大去除率分别为达到60.1%、86.7%、97.3%。在较短的HRT下,反硝化滤池滤速过高而造成滤料上生物膜大量脱落,同时水中的 NO_3^- -N与有机物来不及被微生物利用便流出系统,造成反硝化脱氮效率较低,出水中 NO_3^- -N质量浓度较高^[18]。另外,滤速过高导致滤池中DO质量浓度过大,难以保证缺氧环境,不利于生物反硝化反应的进行^[19]。

由图6(b)可知,在反硝化池HRT=2.0h时,由于停留时间不足,在工艺稳定后活性炭池最终出水中 NO_2^- -N质量浓度依然高于5.00 mg/L。随着HRT的延长,水中的 NO_2^- -N质量浓度降低,在反硝

化池HRT=6.0h时,工艺稳定后活性炭池最终出水的 NO_2^- -N质量浓度低于0.50 mg/L。并且随着HRT的延长,活性炭滤池最终出水 COD_{Cr} 质量浓度也会降低[图6(c)]。其中反硝化池HRT=2.0、4.0、6.0h时,活性炭池最终出水的 COD_{Cr} 质量浓度分别约为11、8 mg/L和未检出(<3 mg/L)。

因此,当进水 NO_3^- -N浓度较高时,应尽量延长各滤池的HRT,保证充分去除 NO_3^- -N的同时无碳源剩余。

2.2 多级滤池工艺处理地下水硝酸盐的安全性分析

多级滤池工艺处理地下水硝酸盐的安全性保障包括水质达标和生物安全性两方面。其中水质达标由上述工艺参数优化研究确定,在多级滤池工艺进

水 NO_3^- -N 质量浓度为 90 mg/L、温度为 25~30 °C 和 C/N(质量比)为 4:1 的条件下,且反硝化滤池 HRT=6.0 h、曝气生物滤池 HRT=7.5 h、一级砂滤池 HRT=13.5 h、滤速为二级砂滤池 HRT=14.0 h、活性炭滤池 HRT=21.0 h 的条件下,最终出水 NO_3^- -N 质量浓度约为 2.92 mg/L, NO_2^- -N 质量浓度约为 0.26 mg/L, COD_{Cr} 质量浓度低于 5 mg/L, COD_{Mn} 质量浓度约为 1.7 mg/L。上述水质参数均满足我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)限值。

由于使用生物法去除地下水中 NO_3^- -N,多级滤池工艺中的生物指标尤其需要关注。分别对工艺中两级砂滤池与活性炭滤池的出水采用平皿菌落计数法进行菌落数量测定^[20],结果如图 7 中 I~III 所示。可看出各滤池出水中细菌菌落数量在逐渐减少,其中一级砂滤池出水中细菌菌落数量严重超标,已经无法计量;二级砂滤池出水中细菌菌落总数远大于 500 CFU/mL;活性炭滤池出水在未消毒的条件下水中细菌菌落总数约为 496 CFU/mL。因此,为保证多级滤池出水的生物安全性,对活性炭滤池出水加入 NaOCl(加氯量为 5 mg/L)进行消毒,消毒后结果如图 7 中IV所示。活性炭滤池出水消毒后细菌菌落总数约为 2 CFU/mL,几乎观察不到明显的细菌菌落,满足我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中菌落总数<100 CFU/mL 的要求,并且余氯量为 1 mg/L。与此同时,分别对一级砂滤池

出水、二级砂滤池出水、活性炭滤池出水以及消毒后出水进行浑浊度测定,消毒后的最终出水浑浊度约为 1.8 NTU,多级滤池工艺对水中的浑浊度降低效果明显,满足我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中“供水方式为农村小型集中式供水和分散式供水时,浑浊度<3 NTU”的要求。

2.3 药剂成本

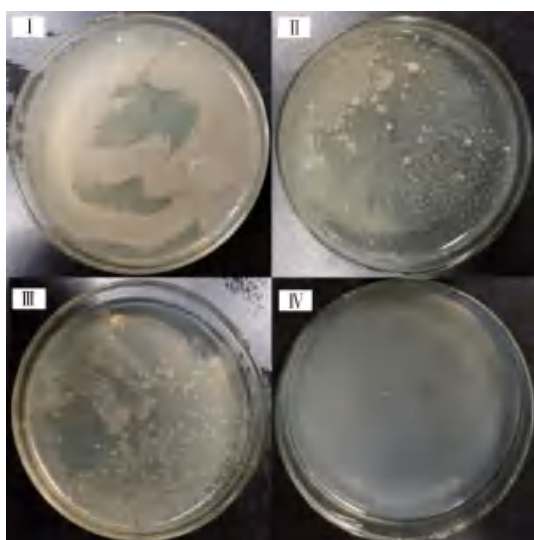
基于本研究所获得的最佳运行参数,以进水 NO_3^- -N 质量浓度为 90.00 mg/L 的地下水达标处理为例进行药剂成本核算:外加碳源为蔗糖,优选的 C/N(质量比)为 4:1(即外加碳源浓度与硝酸盐中 N 元素浓度之比为 4:1),碳源投加量为 360 mg/L,消毒剂 NaOCl 投加量为 5 mg/L。因此,每处理 1 m³ 水所需投加的蔗糖为 0.36 kg,所需投加的 NaOCl 消毒剂为 0.005 kg,基于食品级蔗糖批发价格 2 000 元/t、消毒剂 NaOCl 批发价格 8 000 元/t,综合核算多级滤池工艺日常运行所需的药剂成本为 0.76 元/m³,与表 2 中常用饮用水处理工艺成本相比,在自来水管厂的可接受范围内。

表 2 饮用水处理硝酸盐工艺成本比较

Tab. 2 Cost Comparison of Different Treatment Processes for Nitrate Removal

工艺名称	成本/(元·m ⁻³)
离子交换法 ^[21]	0.8~1.0
纳滤法 ^[22]	1.0~1.2
超滤法 ^[23]	1.2~1.6
反渗透法 ^[24]	2.5~3.0
多级滤池工艺(本研究)	0.76*

注: * 表示仅考虑了药剂成本,综合运行成本与规模有关



注: I~IV 分别为一级砂滤池出水、二级砂滤池出水、活性炭滤池出水与最终消毒后出水中的细菌菌落总数

图 7 滤池出水菌落数量

Fig. 7 Colonies Number in Multistage Filtration Process

2.4 问题与展望

值得注意的是,虽然多级滤池工艺的药剂成本并不高昂,但目前的试验结论仅处于初步研究阶段,研究结果均由实验室小试获得。试验装置受限于规模较小、滤池滤料层厚度较低、以及过滤的过程中存在短流现象,导致两级砂滤池与活性炭滤池对微生物的截留效果不佳与反冲洗频繁等问题,因此,目前所得的两级砂滤池与活性炭滤池的 HRT 与实际工程存在较大差距。为更好地优化多级滤池工艺去除地下水硝酸盐,未来需要进行中试及工程示范研究,进一步优化各滤池的 HRT 与反冲洗周期等工艺参

数,并降低多级滤池工艺的运行与制水成本。

3 结论

本研究针对农村地区地下水仅硝酸盐质量浓度超标的问题,探索提出基于“反硝化滤池-曝气生物滤池-两级砂滤池-活性炭滤池”的多级滤池工艺去除地下水中硝酸盐。

(1)最终优化研究得到的工艺运行参数为在温度为 25~30 ℃ 和 C/N(质量比)为 4:1 的条件下,反硝化滤池 HRT=6.0 h,曝气生物滤池 HRT=7.5 h,一级砂滤池 HRT=13.5 h,二级砂滤池 HRT=14.0 h,活性炭滤池 HRT=21.0 h。

(2)在优化参数运行下,进水 NO_3^- -N 质量浓度为 90.00 mg/L 时,活性炭池出水消毒后的水质参数: NO_3^- -N 质量浓度约为 2.92 mg/L, NO_2^- -N 质量浓度约为 0.26 mg/L, COD_{Mn} 质量浓度约为 1.7 mg/L,浑浊度约为 1.8 NTU,细菌菌落总数约为 2 CFU/mL,均可满足我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)限值。

(3)多级滤池工艺的日常运行吨水药剂成本核算约为 0.76 元/ m^3 。

上述结果表明多级滤池工艺能够有效去除地下水中较高浓度的硝酸盐,同时有效解决了生物法带来的二次污染问题,为我国农村地区地下水中硝酸盐的控制提供了技术参考。

参考文献

- [1] 汪虹西,廖兵,卢涛,等. 零价铁-生物炭复合材料对地下水中硝酸盐的去除[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3317-3328.
- [2] 李月瑶. 阜新市地下水水化学类型及污染分析[J]. 黑龙江水利科技, 2019, 47(6): 41-43.
- [3] 田士良. 地下水 PRB 修复中硝酸盐的生物转化研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2019.
- [4] 于晓梅,李阳,马艳飞. 地下水中硝酸盐氮处理技术[J]. 化工管理, 2021(17): 31-32.
- [5] 段守鹏,郑少奎. 再生液添加 NaHCO_3 对硝酸盐选择性去除工艺的影响[J]. 环境工程, 2020, 38(11): 72-77.
- [6] 白也,张多英,曾伟民,等. 反硝化菌在地下水中除硝酸盐的应用进展[J]. 生物技术, 2018, 28(4): 403-409.
- [7] YU J C, WANG Y F, XIAO Y S, et al. Investigating the effect of nitrate on juvenile turbot (*Scophthalmus maximus*) growth performance, health status, and endocrine function in marine recirculation aquaculture systems [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 208: 111617. DOI: 10.1016/j.ecoenv. 2020. 111617.
- [8] 王波,梅峰,李旭宁,等. 反硝化生物滤池用于白酒废水深度脱氮处理研究[J]. 中国给水排水, 2014, 30(17): 120-122, 127.
- [9] NGUYEN L N, COMMAULT A S, KAHLKE B, et al. Genome sequencing as a new window into the microbial community of membrane bioreactors-Acritical review [J]. Science of the Total Environment, 2020, 704: 135279. DOI: 10.1016/j.scitotenv. 2019. 135279.
- [10] LIANG Q, ZHANG X P, LEE K H, et al. Nitrogen removal and water microbiota in grass carp culture following supplementation with *Bacillus licheniformis* BSK-4 [J]. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2015, 31(11): 1711-1718.
- [11] 师帅. 前置反硝化生物滤池的脱氮效能与微生物群落结构解析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [12] 付昆明,杨宗明,刘凡奇,等. 碳源种类对农村污水反硝化过程脱氮效果的影响[J]. 环境工程学报, 2020, 14(9): 2331-2338.
- [13] 董蓓,郑洁,闻逸铮,等. 滤料对生物滤池启动及污水处理的影响[J]. 环境科学与技术, 2021, 44(s1): 238-245.
- [14] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] GREESHMA J, BINI C D, SEENA J, et al. *Bacillus* as an aquaculture friendly microbe [J]. Aquaculture International, 2021, 29: 323-353. DOI:10.1007/S10499-020-00630-0.
- [16] 窦娜莎,王琳. 不同温度下曝气生物滤池运行效能与微生物群落结构[J]. 环境工程学报, 2016, 10(6): 2800-2806.
- [17] 张明,陈永志,张民安,等. 多段多级 AO 工艺特性及研究进展[J]. 2020, 39(8): 79-81.
- [18] 李文龙,杨碧印,陈益清,等. 不同外加碳源反硝化滤池的深度脱氮特性研究[J]. 水处理技术, 2015, 41(11): 82-85.
- [19] MENG F, ZHANG G M, YANG A Q, et al. Bioconversion of wastewater by photosynthetic bacteria: Nitrogen source range, fundamental kinetics of nitrogen removal, and biomass accumulation [J]. Bioresource Technology Reports, 2018, 4: 9-15. DOI: 10.1016/j.biteb. 2018. 08. 012.
- [20] 姜永伟. 淡水水体中细菌总数检测方法研究[J]. 现代农业科技, 2020(18): 157-158.
- [21] 黄俊亮,刘成,王胜涛,等. 离子交换工艺对地表水中硝酸盐的去除效能及应用模式[J]. 给水排水, 2021, 57(11): 12-18, 26.
- [22] 刘牡,王少华,王同春,等. 微滤-纳滤组合工艺在饮用水深度处理中的大型工程应用[J]. 环境工程, 2021, 39(7): 151-155.
- [23] 范小江,张锡辉,苏子杰,等. 超滤技术在我国饮用水厂中的应用进展[J]. 中国给水排水, 2013, 29(22): 64-70.
- [24] 孙健,刘海燕,陈才高. 反渗透技术在我国饮用水行业中的应用[J]. 净水技术, 2020, 39(s2): 1-6.