

论述与研究

O_3 - BEAC - UV/Cl 工艺去除低温水中氨氮的研究

张多英¹, 李伟光^{1,2}, 公绪金^{1,3}, 秦雯¹, 王筱菊¹, 王鹏¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 城市水资源开发利用
<北方>国家工程研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150090; 3. 哈尔滨商业大学 能源与建筑工程
学院, 黑龙江 哈尔滨 150028)

摘要: 为解决低温水中氨氮难去除的问题, 将新菌种——哈尔滨不动细菌 HITLi 7^T (占总菌量的 80%) 和专利菌种、菌剂构建低温除氨氮的优势菌群, 形成生物增强活性炭工艺 (BEAC), 并前置臭氧 (O_3) 氧化, 后置紫外/氯耦合 (UV/Cl), 构成 O_3 - BEAC - UV/Cl 新工艺, 并在 4 种工况下运行, 确定该工艺的最佳运行条件, 分析其对消毒副产物的控制情况。结果表明, 投加 O_3 可以提高水中可生物降解有机物 (BDOC) 的量, 提高 BEAC 工艺对氨氮的去除率。当臭氧投加量为 1~2 mg/L, 氯氮比为 3~4, 紫外光强为 15 mW/cm² 时, O_3 - BEAC - UV/Cl 工艺可在 0~1 °C 条件下将原水中 1~2 mg/L 的氨氮去除至 0.2~0.3 mg/L, 且消毒副产物生成量极低, 满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 的要求。

关键词: 低温水源水; 氨氮; 生物增强活性炭; 臭氧氧化; 紫外/氯耦合; 新菌种 HITLi 7^T

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2017)01-0001-06

O_3 -BEAC-UV/Cl Process for Removing Ammonia Nitrogen from Low Temperature Source Water

ZHANG Duo-ying¹, LI Wei-guang^{1,2}, GONG Xu-jin^{1,3}, QIN Wen¹, WANG Xiao-ju¹,
WANG Peng¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin 150090, China; 3. School of Energy and Architectural Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

Abstract: For removing ammonia nitrogen from low temperature source water, the novel strain (*Acinetobacter harbinensis* HITLi 7^T), the patent strains and the microbial agent were used to construct the dominant bacterial community for removing ammonia nitrogen at low temperature, which formed the bio-enhanced activated carbon (BEAC) filter process. *Acinetobacter harbinensis* HITLi 7^T accounted for 80% of the total quantity of the dominant bacterial community. The ozone (O_3) oxidation was set before the BEAC filter. The ultraviolet/chlorine (UV/Cl) was used after the BEAC filter. A novel process, O_3 -

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51578178、51608149); 中国博士后科学基金资助项目(2014M551250); 黑龙江省杰出青年基金资助项目(JC200708)

通信作者: 李伟光 E-mail: hitlw@126.com; 公绪金 E-mail: kimkung@126.com

BEAC-UV/Cl, was constructed. The novel process was run under four different conditions for confirming the optimal operational parameters. The disinfection by-products (DBPs) in the novel process were analyzed. The results showed that addition of ozone could improve the biodegradable dissolved organic carbon (BDOC) in water, which could increase the removal rate of ammonia nitrogen by the BEAC process. The novel process could remove ammonia nitrogen in source water from 1–2 mg/L to 0.2–0.3 mg/L at 0 to 1 °C when ozone dosage was 1 to 2 mg/L, Cl/N ratio was 3 to 4, and ultraviolet strength was 15 mW/cm². The DBPs produced from O₃-BEAC-UV/Cl process were much lower than the drinking water standard. The outflow quality from O₃-BEAC-UV/Cl process could meet the requirements of the *Standards for Drinking Water Quality* (GB 5749–2006).

Key words: low temperature source water; ammonia nitrogen; bio-enhanced activated carbon; ozone oxidation; ultraviolet/chlorine coupling; novel strain HITLi 7^T

根据环保部《2014 年中国环境状况公报》,我国 IV ~ V 类和劣 V 类水质断面比例分别为 19.8% 和 9.0%,其中氨氮是主要污染物。水中过量氨氮不仅使氯消毒工艺投氯量增加,提高了消毒副产物的生成风险,而且净水厂出水中残余氨氮会刺激管网中的硝化作用,产生对人体有害的亚硝酸盐,因此在净水工艺中去除原水中的过量氨氮对于保障供水安全具有重要意义。我国大部分地区冬季水温较低,尤其是东北地区,冬季水温低至 0~1 °C,传统的生物硝化方法易受低温抑制而生物活性低,对氨氮基本没有去除效果^[1,2],因此探索新工艺,对于解决冬季低温期去除氨氮的难题、保障供水安全具有重要意义。

生物增强活性炭 (BEAC) 技术是从自然界中筛选驯化菌群,并将其固定在活性炭载体上,从而增强对有机物的降解效能和提高降解速率的一种措施^[3]。菌株 HITLi 7^T 是从冬季松花江水中筛选获得,可在 0~35 °C 范围内生长,是不动细菌属的新菌种,被命名为哈尔滨不动细菌^[4],并已得到国际认可^[5],HITLi 7^T 作为模式菌株已在中国普通微生物菌种保藏管理中心 (CGMCC 1.12528^T) 和韩国典型培养物保藏中心 (KCTC 32411^T) 进行保藏。基于哈尔滨不动细菌构建的 BEAC 工艺,在 2~8 °C 条件下对氨氮的去除量可达 0.25~0.44 mg/L,是普通活性炭滤池的 2.8~4.0 倍^[6,7]。微污染源水中的氨氮浓度一般为 1~2 mg/L,而目前 BEAC 工艺仅能去除 20% 左右的氨氮,单独依靠 BEAC 工艺难以保障出水水质满足《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006) 的要求。

在 BEAC 工艺前设置 O₃ 氧化可以达到如下效

果:①为 BEAC 工艺的优势菌群提供充足的溶解氧;②分解原水中难降解有机物,提高水中有机物的可生化性;③对原水起到消毒作用,防止原水中的土著微生物影响 BEAC 工艺的优势菌群稳定性^[8]。将紫外光与具有持久消毒能力的氯进行优化集成,形成一种新型的紫外/氯耦合技术 (UV/Cl)。与传统折点氯化除氨氮工艺相比,UV/Cl 耦合工艺具有以下优势:①通过光解作用使生成的氯胺 (NH₂Cl) 中 Cl—N 键断裂,并生成含氮自由基 (N·),进一步被氧化成硝态氮 (NO₃⁻-N);②降低投氯量,同时有效地去除氨氮;③控制消毒副产物生成量^[9]。结合 O₃ 氧化和 UV/Cl 的优势,建立 O₃-BEAC-UV/Cl 组合工艺,研究温度、臭氧投加量和紫外光强等工艺参数对氨氮去除效果的影响,确定其最佳运行条件,为去除低温源水中的氨氮提供参考。

1 材料与方法

1.1 工艺流程及参数

O₃-BEAC-UV/Cl 组合工艺流程如图 1 所示。

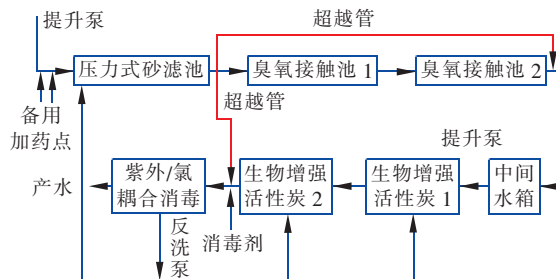


图 1 O₃-BEAC-UV/Cl 工艺流程

Fig. 1 Flow chart of O₃-BEAC-UV/Cl process

中试规模为 1 m³/h,装置于 2013 年 11 月开始进行 BEAC 的生物固定与增强,运行至 2014 年 12

月,期间采用 4 种运行工况(如表 1 所示),研究温度、臭氧投加量和紫外光强等对该工艺去除氨氮的影响。

表 1 O₃-BEAC-UV/Cl 工艺运行工况

Tab. 1 Operational parameters of O₃-BEAC-UV/Cl process

项 目	工况 1	工况 2	工况 3	工况 4
运行时间/d	250	30	30	30
温度/℃	0~26	0~1	0~1	0~1
臭氧/(mg·L ⁻¹)	0	0~3.32	1~2	1~2
氯氮比	0	0	2~6	3~4
紫外光强/(mW·cm ⁻²)	0	0	15	10~18

1.1.1 臭氧氧化

采用两级臭氧接触池串联运行,单个接触池尺寸:直径×高=∅400 mm×2 000 mm,臭氧投加方式为钛板曝气,每一级臭氧接触时间为 9.6 min,共 19.2 min。臭氧发生器电流设置为 0.4 A,臭氧产量为 1.9 g,臭氧总投量为 1.72 mg/L,可通过调节两级臭氧接触池的臭氧气量比来调节臭氧投加量。

1.1.2 生物增强活性炭滤柱

单个 BEAC 滤柱尺寸为:直径×高=∅500 mm×2 110 mm,炭层厚度为 750 mm,承托层厚度为 250 mm,采用新型净水用高效煤质活性炭(C-XHIT)^[10]以强化固定 HITLi 7^T^[11],滤速为 3.75 m/h,采用两级串联运行,每级吸附时间为 12 min,反冲洗周期为 30 d,冲洗强度为 5.1 L/(m²·s),冲洗时间为 7 min。

1.1.3 UV/Cl

UV/Cl 工艺采用一体化接触池,长×宽×高=1 000 mm×700 mm×1 520 mm,水深为 1 200 mm,水力停留时间为 2 h。

1.2 试验用水

中试采用松花江原水,经压力式砂滤池过滤后作为 O₃-BEAC-UV/Cl 工艺的进水(见表 2)。

表 2 O₃-BEAC-UV/Cl 工艺的进水水质

Tab. 2 Influent quality of O₃-BEAC-UV/Cl process

		mg·L ⁻¹			
项 目		0~1℃	2~12℃	12~22℃	22~26℃
氨氮	平均值	1.37	1.24	1.14	1.12
	最大值	1.81	—	—	—
	最小值	1.06	—	—	—
COD _{Mn}	平均值	3.89	2.68	3.45	2.87
	最大值	4.35	3.78	4.56	3.20
	最小值	3.50	2.11	2.96	2.04

在试验期间,冬季原水中氨氮最高可达 1.81 mg/L,而夏季原水中氨氮浓度很低,最低为 0.08 mg/L,为了保证试验效果,向进水中添加 NH₄Cl,保障进水氨氮浓度为 1.1~2 mg/L。原水 COD_{Mn}浓度为 4.5~7.0 mg/L,经过砂滤后,COD_{Mn}得以部分去除,因此进水中的 COD_{Mn}值较低。

1.3 分析项目与方法

氨氮、COD_{Mn}、三卤甲烷、二氯乙酸、三氯乙酸和三氯乙醛均采用国家标准方法进行测定;可生物降解溶解性有机碳根据赵明等人^[12]的方法进行测定;BEAC 工艺活性炭上生物膜由扫描电镜(SEM)观察^[13],生物量以细菌总数表征。

2 结果与分析

2.1 BEAC 工艺启动

HITLi 7^T 筛选自冬季松花江,可在低温条件下(0~2℃)去除源水中氨氮^[14]。并且选择之前获得的专利菌种与菌剂制备成复配菌群,其中哈尔滨不动细菌占生物量的 80%,复配菌群的菌液浓度大于 1×10⁸ CFU/mL。采用间歇固定化方式,菌液停留 30 min,循环 4 h,之后间歇 2 h,经 3 次循环后,形成 BEAC 体系。固定后,初始生物量为(8~9)×10⁸ CFU/g。为了将菌液中培养液清洗干净,应用清洁水对 BEAC 滤池进行反冲洗,反冲洗后的生物量为(4~5)×10⁸ CFU/g。在反冲洗后的 BEAC 滤池中取活性炭样品进行扫描电镜观察,结果如图 2 所示。在活性炭表面能观察到单一的菌体,由于是固定初期,还没有形成连续的生物膜。

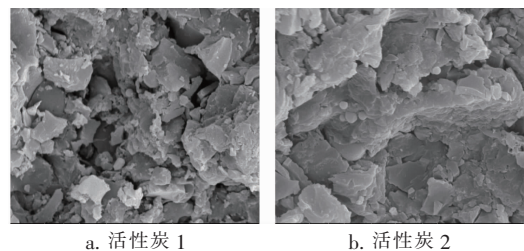


图 2 BEAC 工艺启动期活性炭上微生物的扫描电镜结果

Fig. 2 SEM photos of microbes attached on activated carbon during BEAC start-up stage

2.2 对氨氮的去除

2.2.1 温度对去除氨氮的影响

2013 年 12 月,松花江水温在 0~1℃,2014 年 3 月水温逐渐上升,至 2014 年 7 月—8 月水温升高到 26℃,之后开始回落,至 2014 年 9 月末降至 12℃

左右,在这段时间内工艺按工况1运行,仅启动 BE-AC 工艺,目的是考察温度对工艺去除氨氮的影响,同时可以检验以 HITLi 7^T 为主的菌群对温度波动的适应性。统计每一阶段 BEAC 工艺对氨氮的去除量,结果如图3所示。当温度为 0~1℃ 时,对氨氮的去除量最低,为 0.23 mg/L,随着水温升高,对氨氮的去除量呈增加趋势,当水温升高至 22~26℃ 时,氨氮去除量约为 0~1℃ 时的 3.7 倍,说明温度是限制 BEAC 工艺去除氨氮的关键因素,在春、夏季节, BEAC 工艺可以保障对氨氮的有效去除。

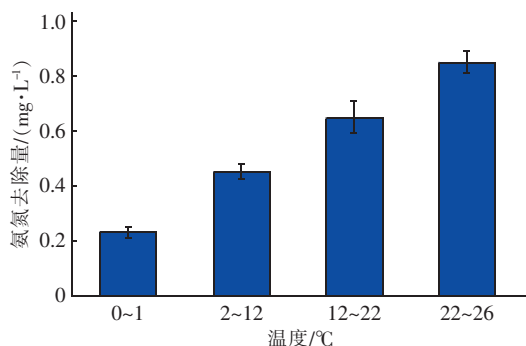


图3 温度对工艺去除氨氮的影响

Fig. 3 Effects of temperature on ammonia nitrogen removal

2.2.2 O₃ 对去除氨氮的影响

O₃ 与 BEAC 工艺联用,既可提高水中有机物的可生化性、补充水中溶解氧,还可以灭活部分微生物,提高 BEAC 工艺的稳定性^[15]。为了研究 O₃ 对 BEAC 工艺去除氨氮效果的影响,开启臭氧工艺,按工况2运行,调节臭氧总投加量分别为 0.70、1.34 和 3.32 mg/L,以未投加臭氧的作为对照,检测出水氨氮浓度,结果如图4所示。

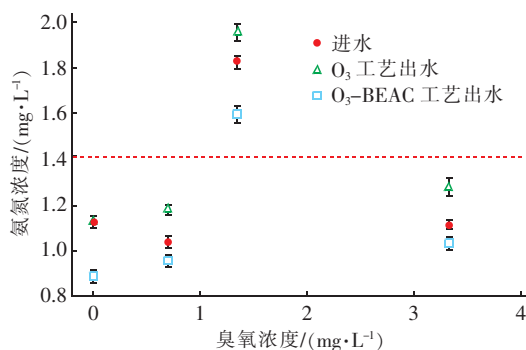


图4 臭氧投量对工艺去除氨氮的影响

Fig. 4 Effects of ozone dosage on ammonia nitrogen removal

O₃ 工艺出水氨氮浓度略高于进水氨氮浓度,这

可能是由于 O₃ 氧化分解了水中有机物,使含氮有机物脱氨基,故增加了水中的氨氮浓度。当臭氧投加量为 1.34 mg/L 时,平均进水氨氮浓度为 1.83 mg/L, O₃ - BEAC 工艺平均出水氨氮浓度为 1.60 mg/L,去除了 0.23 mg/L 的氨氮,是臭氧投加量为 0.70 和 3.32 mg/L 的 3 倍以上。O₃ 的投加提高了 BEAC 工艺对氨氮的去除效果,这可能与 O₃ 氧化提高了水中有机物的可生化性有关,投入 O₃ (1.72 mg/L) 后,水中 BDOC 浓度提高了 10 倍以上(由 0.13 mg/L 提高到 1.64 mg/L)。当温度为 8℃、pH 值为 6.0、C/N 值为 10、水中溶解氧约为 3.5 mg/L 时, HITLi 7^T 对氨氮的去除速率最高^[13]。1~2 mg/L 的臭氧投量为以 HITLi 7^T 为主的菌群提供了充足的碳源和适宜的 C/N 值,而当臭氧投量提高时,可能使水中 DO 浓度过高,导致对氨氮的去除效果降低。

2.2.3 氯氮比对去除氨氮的影响

在 0~1℃ 条件下 O₃ - BEAC 工艺可去除 20% 左右的氨氮,冬季微污染水源水中氨氮通常高于 1 mg/L,仅采用 O₃ - BEAC 工艺难以达到《生活饮用水卫生标准》规定的 0.5 mg/L。因此在 O₃ - BEAC 工艺之后启动了 UV/Cl 耦合工艺,构成 O₃ - BEAC - UV/Cl 组合工艺。当进水平均氨氮浓度为 1.37 mg/L 时,调整投氯量,将氯氮比分别设定为 2、3、4、5、6,对最终出水氨氮浓度的检测结果如图5所示。随着氯氮比升高,对氨氮的去除效果提高,当氯氮比为 6 时,可去除水中 83.0% 的氨氮,当氯氮比超过 3 时,出水氨氮浓度即可低于 0.5 mg/L。常规折点氯化工艺要保证对氨氮的去除效果,需将氯氮比设为 8^[16],由此可见,与折点氯化工艺相比,UV/Cl 耦合工艺的投氯量小,制水成本低。

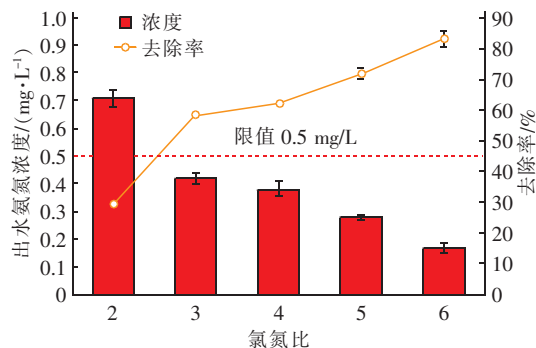


图5 氯氮比对 O₃ - BEAC - UV/Cl 工艺去除氨氮的影响

Fig. 5 Effects of Cl/N ratio on ammonia nitrogen removal efficiency of O₃-BEAC-UV/Cl process

2.2.4 紫外光强对去除氨氮的影响

将氯氮比设为 3~4,在工况 4 下运行组合工艺,研究紫外光强对氨氮去除效果的影响,结果如图 6 所示。在紫外光强为 10、15 和 18 mW/cm² 时,出水氨氮浓度均呈现先降低再略微升高最后降低的趋势,当接触池的水力停留时间超过 10 min 后,出水氨氮即可降至 0.5 mg/L 以下。其中,紫外光强为 18 mW/cm² 时,对氨氮的去除效果最好,出水氨氮浓度一直在 0.2~0.3 mg/L 之间。而当紫外光强为 10 mW/cm²、接触池的水力停留时间低于 10 min 时,出水氨氮浓度高于 0.5 mg/L。在以上三种光强条件下,出水中均未检测到总大肠菌群、耐热大肠菌群和大肠埃希氏菌,细菌总数也为零,说明以上三种光强的消毒效果满足供水需求。为了节约制水成本,并保证出水氨氮符合标准,可将紫外光强设置为 15 mW/cm²。

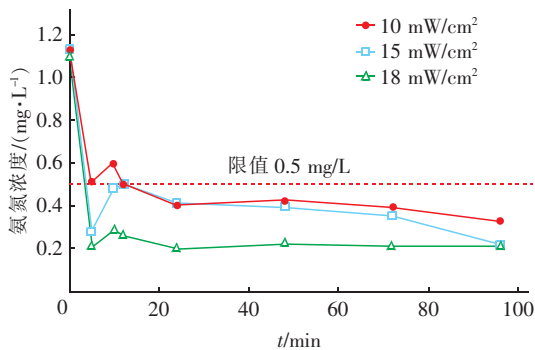


图 6 紫外光强对 O₃-BEAC-UV/Cl 工艺去除氨氮的影响

Fig.6 Effects of UV light intensity on ammonia nitrogen removal efficiency of O₃-BEAC-UV/Cl process

2.3 中试工艺对消毒副产物的控制

由于氯消毒过程中常伴随着消毒剂与水源水中含有的一些天然有机物的化学反应,从而产生多种消毒副产物(DBPs),对人体健康构成潜在的威胁^[17]。因此对比折点氯化工艺,考察了 O₃-BEAC-UV/Cl 工艺对消毒副产物的控制效果,结果如表 3 所示。当进水氨氮浓度为 0.9~1.2 mg/L 时,为了保证 O₃-BEAC-UV/Cl 组合工艺出水氨氮浓度低于 0.5 mg/L,折点氯化工艺设定氯氮比为 8,其他工艺设定氯氮比为 3~4,在运行工况 4 的条件下,设定紫外光强度为 15 mW/cm²。

单独采用折点氯化工艺时,出水三卤甲烷和三氯乙醛浓度明显超出国家标准,而单独的 UV/Cl 工艺没有超标现象,这可能与 UV/Cl 工艺的氯氮比值

低有关。O₃-BEAC 后置折点氯化工艺后没有出现 DBPs 超标现象,这是由于 O₃-BEAC 工艺可去除水中有机物,消除 DBPs 的前驱物,减少了后续折点氯化工艺产生消毒副产物的风险。在 O₃-BEAC-UV/Cl 工艺中,O₃-BEAC 可消除 DBPs 的前驱物,UV/Cl 工艺可以减少氯的投加量,对减少 DBPs 生成而言有双重保障作用。

表 3 O₃-BEAC-UV/Cl 工艺的 DBPs 生成情况

Tab.3 DBPs production from novel O₃-BEAC-UV/Cl

项 目	process			
	折点氯化	UV/Cl	O ₃ -BEAC-折点氯化	O ₃ -BEAC-UV/Cl
进水氨氮	1.20	1.02	0.90	0.91
出水氨氮	0.20	0.26	0.28	0.17
二氯乙酸	0.021	<0.001	<0.001	<0.001
三卤甲烷	1.120	<0.001	<0.001	<0.001
三氯乙酸	0.011	<0.001	0.003	<0.001
三氯乙醛	0.042	<0.001	<0.001	<0.001

3 结论

① 通过投加 O₃,可以提高水中可生物降解有机物的量,促进 BEAC 工艺对氨氮的去除。

② 在 0~1 ℃ 条件下,O₃-BEAC-UV/Cl 组合工艺去除氨氮的最优工况是:臭氧投加量为 1~2 mg/L,氯氮比为 3~4,紫外接触时间为 8~10 min,紫外光强为 15 mW/cm²。在此工况下,组合工艺可将氨氮由 1~2 mg/L 降至 0.2~0.3 mg/L,满足《生活饮用水卫生标准》。

③ O₃-BEAC 可消除 DBPs 的前驱物,与折点氯化相比,UV/Cl 工艺投氯量低,因此 O₃-BEAC-UV/Cl 组合工艺在控制消毒副产物方面明显优于折点氯化工艺。

参考文献:

- [1] Kim D J, Lee D I, Keller J. Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH [J]. Bioresour Technol, 2006, 97 (3): 459-468.
- [2] 张萍萍,花日茂,徐微,等. 生物活性滤池对水中氨氮和亚硝酸盐氮去除效果研究[J]. 安徽农业大学学报, 2013, 40(1): 146-149.
- [3] Gao Y N, Li W G, Zhang D Y, et al. Bio-enhanced activated carbon filter with immobilized microorganisms for removing organic pollutants in the Songhua River [J].

- Water Sci Technol, 2010, 62(12): 2819 – 2828.
- [4] Li W, Zhang D, Huang X, *et al.* *Acinetobacter harbinensis* sp. nov., isolated from river water[J]. Int J Syst Evolut Microbiol, 2014, 64: 1507 – 1513.
- [5] Oren A, Garrity G M. Notification that new names of prokaryotes, new combinations, and new taxonomic opinions have appeared in volume 64, part 5, of the IJSEM [J]. Int J Syst Evolut Microbiol, 2014, 64(8): 2509 – 2511.
- [6] 秦雯, 李伟光, 张多英, 等. 异养硝化菌生物增强活性炭处理低温水的效能[J]. 中国给水排水, 2013, 29(15): 34 – 38.
- [7] Qin W, Li W G, Zhang D Y, *et al.* Ammonium removal of drinking water at low temperature by activated carbon filter biologically enhanced with heterotrophic nitrifying bacteria[J]. Environ Sci Pollut Res, 2016, 23(5): 4650 – 4659.
- [8] 邵玉楠. 土著菌群对生物增强活性炭系统的稳定运行研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [9] Zhang X R, Li W G, Blatchley E R, *et al.* UV/chlorine process for ammonia removal and disinfection by-product reduction: Comparison with chlorination[J]. Water Res, 2015, 68(1): 804 – 811.
- [10] Gong X J, Li W G, Wang G Z, *et al.* Characterization and performance evaluation of an innovative mesoporous activated carbon used for drinking water purification in comparison with commercial carbons[J]. Environ Sci Pollut Res, 2015, 22(17): 13291 – 13304.
- [11] Qin W, Li W G, Zhang D Y, *et al.* Ammonium reduction kinetics in drinking water by newly isolated *Acinetobacter* sp. HITLi 7 at low temperatures[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(24): 11275 – 11282.
- [12] 赵明, 李欣, 王静海, 等. 给水管网中可生物降解溶解性有机碳的变化[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38(8): 1323 – 1325.
- [13] 张多英. 生物增强活性炭优势菌群稳定及竞争特征研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [14] Li W G, Huang X F, Zhang D Y, *et al.* Identification of low-temperature oligotrophic and heterotrophic nitrifying bacteria and safety tests with ICR mice[J]. Pak J Zool, 2014, 46(5): 1295 – 1302.
- [15] 邵玉楠, 李伟光. 臭氧对生物增强活性炭系统中菌群稳定性影响研究[J]. 给水排水, 2012, 38(4): 26 – 30.
- [16] Zhang X R, Li W G, Gong X J, *et al.* Optimization of the UV/chlorine process for ammonia removal and disinfection by-products reduction[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 54(4/5): 1003 – 1012.
- [17] 赵玉丽, 李杏放. 饮用水消毒副产物: 化学特征与毒性[J]. 环境化学, 2011, 30(1): 20 – 33.



作者简介: 张多英(1980 –), 女, 黑龙江明水人, 博士, 副教授, 主要从事微污染源水生物处理技术研究。

E-mail: duo0314@163.com

收稿日期: 2016 – 09 – 28

大力推行节约用水, 全面建设节水型社会