

O_3 /BEAC 工艺去除低温水中氨氮的中试研究

俞 洋¹, 凌 源¹, 朴庸健², 张福贵², 孟东芳², 熊 云², 李伟光¹

(1. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 龙江环保集团股份有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150050)

摘 要: 为解决北方地区某水厂低温水中氨氮去除难的问题,在现场开展了两级臭氧/生物增强活性炭工艺(O_3 /BEAC)去除氨氮的中试研究。利用含一株能去除低温水中氨氮的新菌种 HITLi7^T 构成的优势功能复合菌剂,构建了生物增强活性炭(BEAC),分别考察了进水氨氮浓度、两级臭氧投加量、BEAC 滤柱滤速及其反冲洗方式对该工艺去除氨氮效能的影响,并确定了最佳工艺运行参数。结果表明,随着进水氨氮浓度的变化, O_3 /BEAC 工艺对氨氮的去除率始终比 O_3 /BAC 工艺高;当原水温度为 0~2℃、氨氮为 1.5 mg/L 时,BEAC 滤柱滤速为 4.47 m/h,一级臭氧投加量为 2 mg/L、二级臭氧投加量为 1 mg/L,采用单独水洗 10 min、水洗强度为 8 L/(m²·s)的反冲洗方式,可使 O_3 /BEAC 工艺的氨氮去除效能达到最佳。

关键词: 低温水源水; 氨氮; 生物增强活性炭; 臭氧氧化; 新菌种 HITLi7^T

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2018)09-0033-05

Ammonia Nitrogen Removal of Drinking Water at Low Temperature by O_3 -BEAC Process

YU Yang¹, LING Yuan¹, PIAO Yong-jian², ZHANG Fu-gui², MENG Dong-fang²,
XIONG Yun², LI Wei-guang¹

(1. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Longjiang Environmental Protection Group Co. Ltd., Harbin 150050, China)

Abstract: To solve the problem of ammonia nitrogen removal at low temperature, a new dominant bacterial community was immobilized into normal biological activated carbon, which formed bio-enhanced activated carbon filter (BEAC) process. The two-stage ozone oxidation was used before BEAC and a novel process O_3 -BEAC was constructed. A pilot-scale experiment was established to analyze the ammonia nitrogen removal efficiency of this process at low temperature (0~2℃) from four aspects including influent ammonia nitrogen concentration, dosage of two-stage ozone, filtration velocity and backwash method of filter. The results showed that the ammonia nitrogen removal efficiency of BEAC was always better than that of BAC with different influent ammonia nitrogen concentration when the water temperature was 0~2℃. The optimal operation effect could be realized when the dosage of two-stage ozone was 2 mg/L and 1 mg/L respectively, the ammonia nitrogen concentration was 1.5 mg/L, the filtration velocity was 4.47 m/h and the backwash intensity was 8 L/(m²·s) with water merely for 10 minutes.

Key words: low temperature water source; ammonia nitrogen; bio-enhanced activated carbon; ozone oxidation; new strain HITLi7^T

水中氨氮超标可能导致供水管网微生物滋生、消毒副产物及致癌物质超标等危害。生物活性炭技术中的活性炭滤料可以为去除氨氮的微生物提供良好的载体,同时活性炭还具有一定的吸附和过滤作用,对有机物、浊度、色度具有一定的去除效果^[1]。一般情况下,由于硝化细菌为自养型专性好氧微生物,最适生长温度为10~28℃,生长速度缓慢,对环境条件非常敏感。我国大部分地区的冬季水温低于5℃,尤其是东北地区,冬季水温可低至0~2℃,传统的自养硝化细菌难以有效发挥作用,从而无法保障生物法对氨氮的去除效能^[2]。

生物增强活性炭技术(BEAC)是指从自然水体中筛选并驯化具有高效降解作用的优势功能菌,通过表面固定化技术将其固定在活性炭载体上,从而增强对污染物的去除效能、提高降解速率的一种工艺措施^[3]。本试验所用优势复合功能菌是由冬季松花江水源中筛选得到的异养硝化菌“哈尔滨不动细菌”(Acinetobacter Harbinensis sp. HITLi7^T)和假单胞杆菌WSW-1001两种菌株^[4]构成的。“哈尔滨不动细菌”为不动杆菌属新菌种,菌株HITLi7^T已交至中国普通微生物菌种保藏管理中心和韩国典型培养物保藏中心进行保藏,保藏编号分别为CGMCC 1.12528和KCTC 32411^[5]。在水温为0~8℃条件下,该工艺对氨氮的去除效果是普通生物活性炭工艺的2.8~4.0倍,去除量可达0.25~0.44 mg/L,去除率为20%~25%^[6]。

臭氧氧化可以起到降解大分子有机物、提高可生化性和进一步充氧的作用,同时可以减少土著菌群对优势功能菌的影响,为BEAC表面异养硝化菌提供充足的养料和良好的生存环境,从而大大提高BEAC工艺对氨氮的去除效果。在牡丹江某水厂,通过现场中试研究了进水氨氮浓度、两级臭氧投加量、活性炭柱滤速及其反冲洗方式等参数对该工艺去除氨氮的影响,并确定最佳运行参数,以期为该水厂深度处理升级改造工程的实施提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 工艺流程及参数

中试在牡丹江某水厂进行,该水厂水源为牡丹江,试验原水为水厂常规工艺处理出水,规模为1.5

m³/h。为了进行对比,中试设置为O₃/BAC和O₃/BEAC两套平行工艺,详见图1。

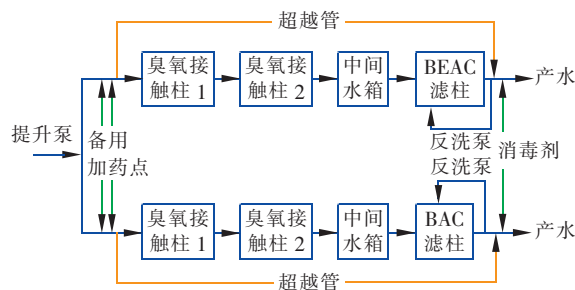


图1 中试工艺流程

Fig. 1 Flow chart of pilot-scale O₃-BAC and O₃-BEAC

1.1.1 臭氧氧化接触柱

采用两级臭氧接触柱串联运行,单个臭氧接触柱尺寸为内径×高=Ø250 mm×5 000 mm,采用微孔钛板释放臭氧。参考相关设计规范,主臭氧接触池一般由2~3级接触室组成,总接触时间宜控制在6~20 min,总投加量一般为1.5~3 mg/L,水中余臭氧为0.2~0.4 mg/L。本试验设置两级臭氧接触柱,臭氧总投加量设定为3 mg/L,每级臭氧接触时间为10 min,进水氨氮浓度为1.5 mg/L。臭氧投加方式A、B、C、D的一级臭氧投加量分别为0、1、2、3 mg/L,相应的二级臭氧投加量为3、2、1、0 mg/L。

1.1.2 生物增强活性炭滤柱

单个BEAC滤柱尺寸为直径×高=Ø500 mm×2 300 mm,炭层厚度为2.0 m,承托层厚度为300 mm。BAC滤柱与BEAC滤柱的区别在于BEAC滤柱接种了优势功能复合菌剂,而BAC上的微生物是自然形成的。生物活性炭炭层填充新型高效煤质破碎活性炭^[7]以强化固定BEAC优势功能复合菌种。

1.2 试验用水

试验阶段常规工艺出水pH值平均为6.8,氨氮平均为0.7 mg/L, COD_{Mn}平均为2.11 mg/L,温度为0~2℃。氨氮浓度随季节变化较大,冬季低温期水源水中氨氮可达1.5 mg/L以上^[8],而夏季的进水氨氮浓度则较低。为进一步研究该工艺对低温原水中高浓度氨氮的去除效果,通过投加氯化铵溶液调节工艺进水氨氮浓度在0.9~1.5 mg/L,在相同运行条件下考察BAC和BEAC对氨氮的去除效能。

1.3 分析方法

氨氮浓度采用纳氏试剂分光光度法测定,采用扫描电镜(SEM)观察 BEAC 上生物膜的生长情况, BEAC 上的生物量采用细菌总数表示。

2 结果与讨论

2.1 BEAC 启动

活性炭滤柱采用贫富营养环境交替的方式驯化异养硝化菌,以加速异养硝化菌对水质的适应过程;采用间歇固定化方式,菌液停留 40 min,循环 4.5 h,之后间歇 3 h,经过若干次循环后形成 BEAC 体系^[9]。经固定后,活性炭上初始生物量可达(5~8)×10⁶ CFU/g,采用滤后水对 BEAC 滤柱进行反冲洗以充分去除菌群培养液,在反冲洗刚完成时从 BEAC 滤柱中取活性炭样品进行扫描电镜观察,结果如图 2(a)所示,由于 BEAC 处于启动初期,可以观测到单个不动杆菌和假单胞菌,但是并未形成连续的生物膜。在反冲洗完成、滤池运行 40 d 后,取 BEAC 滤池中的活性炭样品进行扫描电镜观察,结果如图 2(b)所示,可以清楚地观测到活性炭表面连续附着的生物膜,说明 BEAC 启动完成。

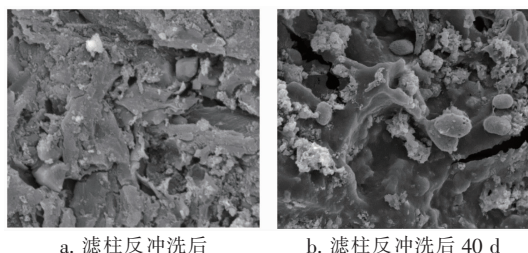


图 2 BEAC 启动期活性炭表面扫描电镜照片

Fig. 2 SEM graph of activated carbon during start-up period of BEAC

2.2 对氨氮的去除效果

2.2.1 进水氨氮浓度对去除效能的影响

采用 NH₄Cl 溶液调节进水氨氮浓度分别为 1.5、1.3、1.1、0.9 和 0.7 mg/L,每 4 d 变化一次进水氨氮浓度,对氨氮的去除效果如图 3 所示。随着进水氨氮浓度的变化, BEAC 工艺对氨氮的去除量和去除率始终高于 BAC 工艺,并且氨氮浓度越高,这种优势越明显。在进水氨氮浓度为 1.5 mg/L 时, BEAC 工艺对氨氮的平均去除量为 0.32 mg/L,比 BAC 工艺高约 0.13 mg/L,去除率提高了 40.62%。由此可见,经过生物增强后的活性炭为优势功能复合菌群提供了稳定、良好的生存环境,使其在低温条

件下能够充分发挥对氨氮的异养硝化作用,对氨氮具有较高的去除效能。

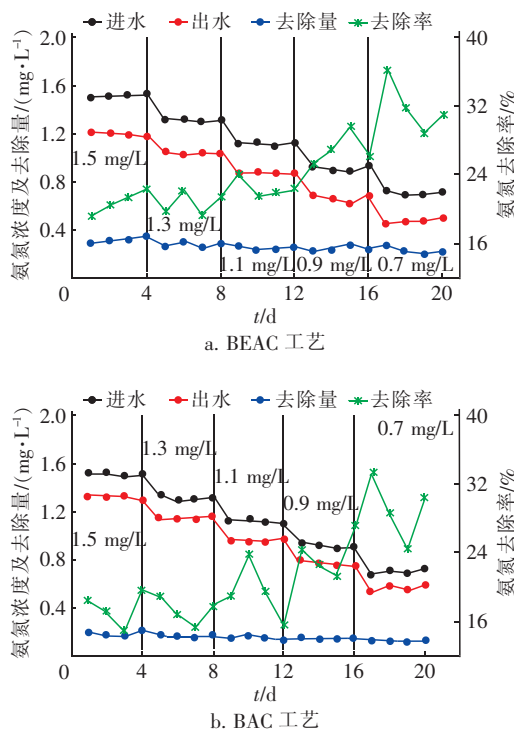


图 3 进水氨氮浓度对去除氨氮的影响

Fig. 3 Influence of influent ammonia nitrogen concentration on its removal

2.2.2 两级臭氧投加量对去除氨氮的影响

臭氧的投加可以进一步提高 BEAC 对氨氮的去除能力,其原因可能是臭氧可以将大分子有机物氧化分解成可生物降解的小分子有机物,为活性炭上的异养硝化菌提供了易于利用的碳源,使其能够在低水温下发挥去除氨氮的作用。不同臭氧投加方式下对氨氮的去除效能如图 4 所示。

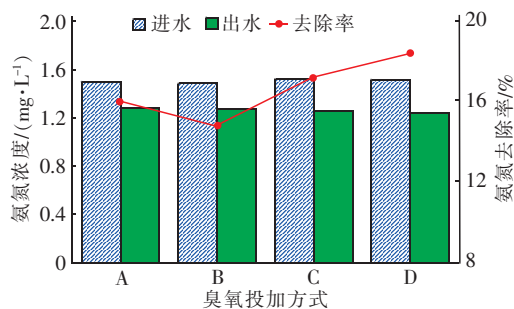


图 4 臭氧投加方式对去除氨氮的影响

Fig. 4 Influence of ozone dosing method on ammonia nitrogen removal

从图 4 可以看出,随着第二级臭氧投量的逐渐

减少, O_3 /BEAC 工艺对氨氮的去除效能逐渐提高。在投加方式 D 下, O_3 /BEAC 工艺对氨氮的去除率最大,可达 18.42%。在投加方式 C 下,生物增强活性炭滤池对氨氮的去除率为 17.21%。在 A、B、C、D 四种臭氧投加方式下,BEAC 滤池对 COD_{Mn} 的去除率分别为 58.08%、59.77%、62.12%、57.81%。

分析两级臭氧不同投加量下 BEAC 滤柱对氨氮和有机物的去除效能,结果表明,在投加方式 A 下,臭氧全部被投加到第二级臭氧柱中,臭氧接触时间过短,对有机物和氨氮的降解作用没有充分发挥,并且导致活性炭滤池进水臭氧浓度过高,影响活性炭上微生物的生长。随着第二级臭氧投加量的逐渐减少,出水中余臭氧超标的情况逐渐改善。方式 B 和 C 均为两级投加,臭氧利用率较高,臭氧对含氮有机物的氧化分解作用较好。其中,在投加方式 C 下, O_3 /BEAC 工艺对 COD_{Mn} 的去除率达到 62.12%,同时对氨氮的去除效能也较高,整体去除效果较佳。在投加方式 D 下,臭氧全部被投加到第一级臭氧柱中,对活性炭池中微生物生长的影响最小,臭氧接触充分,对氨氮的去除率最高,但对有机物的去除效能较差。综上所述,臭氧投加方式 C 中两级臭氧投加量之比为 2:1 时,可以为优势功能菌群提供最合适的碳源、溶解氧和最佳的 C/N 值,使 O_3 /BEAC 工艺对污染物的去除效果最好。

2.2.3 滤柱滤速对去除氨氮的影响

通过调节生物增强活性炭滤柱进水流量来改变滤速,当进水流量分别为 1.1、1.3 和 1.5 m^3/h 时,其对应的滤速和水力停留时间分别为 4.47、5.28、6.09 m/h 和 26.8、22.7、19.7 min。

当滤速为 4.47 m/h 时,氨氮去除率为 30.00%,氨氮去除量为 0.45 mg/L ;滤速为 5.28 m/h 时,氨氮去除率为 25.83%,氨氮去除量为 0.39 mg/L ;当滤速为 6.09 m/h 时,氨氮去除率为 20.80%,氨氮去除量为 0.31 mg/L 。滤速为 6.09 m/h 与滤速为 4.47 m/h 时相比,水力停留时间缩短了 7.1 min, BEAC 滤柱对氨氮的去除量减少了 0.14 mg/L ,去除率下降了 9.20%。

滤柱滤速越低则水力停留时间越长,氨氮与微生物的接触时间增加,有利于微生物对氨氮的降解,进而提高 BEAC 滤柱对氨氮的去除效能。在实际工程应用中,滤速的降低意味着水厂的进水负荷下降,虽然有利于提高氨氮去除效能,但是会增加水厂建

设成本^[10]。所以滤速与水厂的经济效益密切相关,在实际工程中选择合适的滤速显得尤为重要。经综合分析,本试验最终确定最佳滤速为 4.47 m/h ,虽然水力停留时间相对较长,但仍控制在 30 min 以内,且对氨氮的去除率较高。

2.2.4 反冲洗方式对去除氨氮的影响

合理的反冲洗方式是确保活性炭滤柱正常运行的关键,优化反冲洗方式有助于延长活性炭使用寿命,获得较长的工作周期,也可以在一定程度上提高 O_3 /BEAC 工艺对氨氮的去除效能。为此,设定进水氨氮浓度为 1.5 mg/L ,臭氧投加量为零,以 5 d 作为一个周期更换一种反冲洗方式,考察反冲洗方式对去除氨氮的影响。其中,方式 A 的反冲洗强度为 6 $L/(m^2 \cdot s)$,单独水洗 10 min,方式 B 的反冲洗强度为 8 $L/(m^2 \cdot s)$,单独水洗 10 min;方式 C 的水反冲洗强度为 6 $L/(m^2 \cdot s)$,气洗强度为 13 $L/(m^2 \cdot s)$,先气冲 7 min 再水洗 3 min。

在 3 种反冲洗方式下,对氨氮的平均去除率分别为 18.80%、21.28%、20.19%。可见,在反冲洗方式 B 下 BEAC 滤柱对氨氮的去除效果最好。

反冲洗是保障滤柱正常运行的关键因素,对于普通滤柱而言,反冲洗的目的是尽量将滤料冲洗干净,但对于生物增强活性炭滤柱而言,反冲洗的目的在于使滤料冲洗干净的同时,还需要保持优势功能菌群必要的生物量,以确保下一个周期的正常运行。经测定,在 3 种反冲洗方式下,生物增强活性炭滤柱的平均生物量分别为 4.2×10^6 、 4.8×10^6 、 3.3×10^6 CFU/g。从生物量的角度来看,相比于其他两种反冲洗方式,反冲洗方式 B 对优势功能菌群的保护效果最好,这可能是因为水洗强度的增加导致活性炭颗粒之间摩擦剧烈,活性炭表面老化的生物膜脱落,微生物的活性得到有效更新,微生物的新陈代谢作用增强。由于气洗的作用,导致生物膜受到一定的损伤,优势功能菌群的活性降低,从而影响到微生物对氨氮的降解。

单独水洗的方式操作简单,且成本较低,相对于气水联合反冲洗的方式而言更适合生物增强活性炭滤池的反冲洗。所以综合考虑,确定生物增强活性炭滤池采用单独水洗 10 min、水洗强度为 8 $L/(m^2 \cdot s)$ 的反冲洗方式。

3 结论

① 生物增强活性炭工艺在不同进水氨氮浓度

下对氨氮的去除效能均高于普通生物活性炭,且氨氮浓度越高,其优势越明显,当进水氨氮浓度为 1.5 mg/L 时,去除率可提高 40% 以上。

② 生物增强活性炭工艺前置两级臭氧氧化,可提高水的可生化性,为活性炭表面的优势异养硝化功能菌群提供充足的碳源和氧气,促进低温硝化异养菌对氨氮的去除。

③ 在水温为 0~2℃、进水氨氮浓度为 1.0~1.5 mg/L 条件下,O₃/BEAC 工艺去除氨氮的最佳运行参数如下:臭氧投加总量为 3 mg/L,两级臭氧量投加比为 2:1,每级臭氧接触时间为 10 min;活性炭滤柱滤速为 4.47 m/h,采用单独水洗方式,强度为 8 L/(m²·s),水洗时间为 10 min。

参考文献:

- [1] 尹超,陆少鸣,李东,等. 曝气生物活性炭滤池深度处理高浓度氨氮原水[J]. 环境工程学报,2014,8(3): 924-928.
Yin Chao, Lu Shaoming, Li Dong, *et al.* Advanced treatment of raw water with high ammonia nitrogen by aeration-BAC filter[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(3): 924-928 (in Chinese).
- [2] Urakawa H, Tajima Y, Numata Y, *et al.* Low temperature decreases the phylogenetic diversity of ammonia-oxidizing archaea and bacteria in aquarium biofiltration systems[J]. Appl Environ Microbiol, 2008, 74(3): 894-900.
- [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 Evol Microbiol, 2014, 64(5): 1507-1513.
- [5] Qin W, Li W, Zhang D, *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.
- [6] 张多英,李伟光,公绪金,等. O₃-BEAC-UV/Cl 工艺去除低温水中氨氮的研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(1): 1-6.
Zhang Duoying, Li Weiguang, Gong Xujin, *et al.* O₃-BEAC-UV/Cl process for removing ammonia nitrogen

from low temperature source water[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(1): 1-6 (in Chinese).

- [7] 公绪金. 基于生物增强工艺的新型活性炭净水特性与评价指标研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
Gong Xujin. Research on Performance Evaluation and Comprehensive Quantitative Indicators of an Innovative Activated Carbon Tailored for Bio-enhancement Activated Carbon Process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016 (in Chinese).
- [8] 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.
Qin Wen, Li Weiguang, Zhang Duoying, *et al.* Efficiency of heterotrophic nitrification bacteria in biologically enhanced activated carbon process for treatment of low temperature water[J]. China Water & Wastewater, 2013, 29(15): 34-38 (in Chinese).
- [9] Qin W, Li W, Zhang D, *et al.* Ammonium reduction kinetics in drinking water by newly isolated *Acinetobacter* sp. HITLi7 at low temperatures[J]. Desalination & Water Treatment, 2015, 57(24): 1-8.
- [10] 王小,周超,张建锋,等. 三种典型砂滤池过滤参数优化及过滤性能对比[J]. 中国给水排水, 2015, 31(9): 54-58.
Wang Xiao, Zhou Chao, Zhang Jianfeng, *et al.* Filtration parameter optimization and performance comparison of three typical and filters[J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(9): 54-58 (in Chinese).



作者简介:俞洋(1993-),女,河北张家口人,硕士研究生,研究方向为饮用水深度处理。

E-mail: yuyangnovember@163.com

收稿日期:2017-11-19