

官章琴, 周斌, 杨冯睿, 等. 氯/紫外工艺辅助 MBR 出水应急脱氮 [J]. 净水技术, 2023, 42(5):84-92, 101.

GUAN Z Q, ZHOU B, YANG F R, et al. Supplementary emergency denitrification for MBR effluent by Cl/UV process [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(5):84-92, 101.

氯/紫外工艺辅助 MBR 出水应急脱氮

官章琴¹, 周斌^{2,*}, 杨冯睿³, 吴志超³

(1. 上海子征环保科技有限公司, 上海 200086; 2. 上海城投污水处理有限公司, 上海 201203; 3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 氯/紫外(Cl/UV)工艺十分适合低有机物污水的应急脱氮处理。文中研究了 Cl/UV 工艺辅助膜生物反应器(MBR)脱氮的效果和影响因素, 并研究确立了最佳工艺参数。结果表明, Cl/UV 工艺可以在相同 Cl/N 下, 实现比折点氯化更好的脱氮效果、更低的出水余氯含量。工艺进水的 pH 值在 6.5~8.0 对处理效果没有显著影响。当进水氨氮质量浓度<12 mg/L 时, 采用 Cl/UV 工艺比折点氯化更经济, 此时可以通过文中公式计算最佳 Cl/N。过高的进水 COD_{Cr}(>50 mg/L)会导致所需 Cl/N 增加, 且 Cl/UV 工艺对 COD_{Cr} 的去除效果不佳。Cl/UV 工艺产生的消毒副产物主要为三氯甲烷、三氯乙烷、三氯乙醛和二氯乙腈, 生成量随 Cl/N 的增大而增大, 随初始氨氮浓度和 UV 强度的增大而下降。

关键词 氯/紫外(Cl/UV) 脱氮 膜生物反应器(MBR) 响应曲面法 消毒副产物

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)05-0084-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2023.05.012

Supplementary Emergency Denitrification for MBR Effluent by Cl/UV Process

GUAN Zhangqin¹, ZHOU Bin^{2,*}, YANG Fengrui³, WU Zhichao³

(1. Shanghai Zizheng Environmental Technology Co., Ltd., Shanghai 200086, China;

2. Shanghai Chengtou Wastewater Treatment Co., Ltd., Shanghai 201203, China;

3. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract The chlorine/ultraviolet (Cl/UV) process is suitable for emergency ammonia nitrogen removal for wastewater of low organic pollutant concentration. In this paper, the performance and influence factors of the Cl/UV process on ammonia nitrogen removal for membrane bioreactor (MBR) effluent were studied, and the optimum process parameters were determined. The results indicated that with the same Cl/N, a superior ammonia removal efficiency, as well as a lower total chlorine concentration of the effluent, was achieved by Cl/UV process relative to breakpoint chlorination. The fluctuation of influent pH value within the range of 6.5~8.0 did not affect the treatment efficiency significantly. When the influent ammonia concentration was less than 12 mg/L, the Cl/UV process was considered more economical than breakpoint chlorination, and an optimum Cl/N could be calculated by the fitted equation given in this paper. An excessively high influent COD_{Cr}(>50 mg/L) would lead to an increase in the required Cl/N and the Cl/UV process was not effective in removing COD_{Cr}. The disinfection by-products from the Cl/UV process were mainly trichloromethane, trichloroethane, trichloroacetaldehyde and dichloroacetonitrile, whose concentration increased with a higher Cl/N and a lower influent ammonia concentration as well as UV dosage.

Keywords chlorine/ultraviolet(Cl/UV) denitrification membrane bioreactor (MBR) response surface methodology (RSM) disinfection by-products (DBPs)

[收稿日期] 2022-11-07

[作者简介] 官章琴(1983—),女,硕士,研究方向为市政污水处理工艺研究与应用, E-mail: guanzhangqin@163.com。

[通信作者] 周斌(1982—),男,研究方向为污水处理及污泥处理工艺, E-mail: zhoubin@shwwt.com。

随着城市化的发展,城市汇水区的径流总量和管网的排水负荷不断加重。我国目前在 31 个省市区内均分布着合流制排水管道,在降雨天截留泵站负荷急剧增大,超出泵站设计截留能力时溢流将直接排入江河,据统计有超过 70% 的城市存在污水溢

流问题^[1-2]。此外,为应对强降水,泵站在降雨前将前池存水放江,导致受纳水体区域性黑臭的问题,也已成为我国河道污染的主要来源之一^[3]。为了避免溢流及泵站放江的污染,常采用建设雨水泵站排水处理设施的工程手段,来处理这些溢流或强排的污水。其中,具有抗冲击能力强、出水水质好、占地面积小等优点的膜生物反应器(MBR)工艺是一种常见的选择^[4]。

但是,工程实际情况复杂,在运行过程中存在短时间进水流量远超设计值,导致水力停留时间大幅减少的情况。虽然 MBR 以其优良的抗冲击负荷能力仍能维持出水 COD_{Cr} 在较低水平,但会出现硝化不足、氨氮超标的情况,此时需要一种可随时启动的应急工艺进行兜底,实现超标氨氮的快速、有效去除。

目前,我国常用的氨氮应急处理技术为吸附法、电渗析、离子交换、化学沉淀和折点氯化法^[5]。其中,吸附法会产生难以在线再生的饱和吸附剂,不符合长期运行的要求;电渗析和离子交换对操作和维护的要求高,一般用于工业废水处理;化学沉淀法仅在处理高质量浓度氨氮(>100 mg/L)时效果好^[6-7],进水氨氮浓度较低时比药耗大而去除率低。相比之下,折点氯化法十分适合含低浓度有机物污水的深度脱氮处理,并且已得到了较广泛的应用,例如用于饮用水原水氨氮污染的应急处理^[8]、脱硫废水的氨氮脱除^[9]、稀土冶炼高盐废水的高效脱氮^[10]等。但是,单纯折点氯化除氨氮时氯的投加量较高、反应时间较长,无法保证出水余氯达标,且处理水量增加时,运行成本将急剧上升,因此,亟需更加经济有效的耦合工艺。1992年,Nowell等^[11]发现水中的次氯酸对200~400 nm的紫外光(UV)有吸收,并可在UV照射下光解,生成氯自由基(Cl·)、羟基自由

基(·OH)等活性基团,对水中的污染物起到降解作用。为克服折点氯化法在污水处理中遇到的种种不足,可将UV催化与加氯工艺相耦合,形成氯/紫外(chlorine/ultraviolet, Cl/UV)工艺。Cl/UV工艺去除氨氮的主要机理是,UV对氯胺的光解作用可催生Cl·和胺基自由基(NH₂·),Cl·又可攻击游离的铵根离子生成更多的NH₂·,NH₂·易被空气中的氧气氧化,逐步形成最终氧化产物氮气,实现水中氨氮的脱除。

目前对Cl/UV工艺的研究多集中在饮用水处理上,如氨氮超标的微污染饮用水原水处理^[12]、冬季低温江水的氨氮去除^[13]、应用Cl/UV工艺处理饮用水时的消毒副产物控制^[14]等。这些文献表明,对于低质量浓度氨氮(≤2 mg/L)的微污染水,采用Cl/UV工艺可以在所需Cl/N远低于折点氯化的理论值(7.6:1)时,取得良好的氨氮去除效果,实现氯消耗的最大节省。而在污水处理方面,污水成分较为复杂,尤其是其中的有机物可能在氨氮前与投加的氯发生反应,因此,工艺参数的调控比饮用水处理更加精细,目前少有研究。MBR技术由于膜优良的分选性能,出水COD_{Cr}比一般活性污泥法有显著降低,对Cl/UV工艺的干扰更少。而次氯酸钠作为MBR工艺广泛采用的一种消毒剂 and 膜清洗剂,价格较为实惠,一旦摸清Cl/UV工艺的相关工艺参数,该方法便在辅助MBR出水应急脱氮中具有广泛的应用前景。

1 材料和方法

1.1 试验用水

本试验用水有3种,分别是:①去离子水直接添加一定量氯化铵调制的实验室配水;②MBR小试装置出水;③上海市某MBR工艺城镇污水处理厂出水。试验阶段对②、③两种水样取样分析,各相关水质指标平均值如表1所示。

表1 试验用水水质

Tab. 1 Water Quality of Experiment

水样	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	SS/(mg·L ⁻¹)	氨氮/(mg·L ⁻¹)	TN/(mg·L ⁻¹)	总余氯/(mg·L ⁻¹)
②	32	8	8	0.8	10.6	未检出
③	18	5	7	0.1	8.2	未检出

1.2 试验试剂及装置

试验试剂:氯化铵(优级纯);次氯酸钠溶液(有效氯≥5.00%);硫代硫酸钠(优级纯);碘化钾(分析纯);无水磷酸二氢钾(分析纯);无水磷酸氢二钠

(分析纯);乙二胺四乙酸二钠(分析纯)。其余试剂均纯度为分析纯以上,试验过程中所有试剂水溶液均使用超纯水配制。

试验装置:试验装置为紫外光化学反应器(PL-

DY1600,北京普林塞斯科技有限公司)。反应器中含有 16 根辐射波长为 254 nm 的低压汞灯,灯管均匀分布在圆柱体反应室四周,反应室四壁为高反射率材料。反应时盛有水样的石英试管置于一圆形支架上,支架可绕反应室轴线做匀速圆周运动;同时,支架中含有磁力搅拌器,可不断搅拌石英试管中的水样。保证了水样在近似匀强的 UV 环境中进行反应。进行试验时,水样接受的 UV 光强由液相化学光度计法标定。

1.3 UV 光强与剂量的测定

UV 辐照强度(简称“光强”)定义为某面源接收到特定波长段内的 UV 辐射功率(通量)与该面元面积的比值,表示为 $d\phi/dA$ 的数学形式^[15]。本研究利用 H_2O_2 化学光度计法准确测定反应装置中的平均 UV 光强^[16]。 H_2O_2 在波长为 254 nm 的 UV 照射下可发生光化学反应降解,当 H_2O_2 溶液摩尔浓度较高($c \approx 0.055$ mol/L)时,发生的降解反应近似为零级,反应速率积分表达式如式(1)。当 H_2O_2 溶液摩尔浓度较低($c \approx 10^{-4}$ mol/L)时,发生的降解反应近似为一级,反应速率积分表达式如式(2)。

$$c_{ar} = -\Phi_a I_0 t \quad (1)$$

$$\ln \frac{c_{ar}}{c_{a0}} = -2.303 \times \epsilon_a \times L \times I_0 \times \Phi_a \times t \quad (2)$$

其中: c_{ar} ——反应进行到 t 时刻 H_2O_2 的摩尔浓度, mol/L;

c_{a0} —— H_2O_2 初始摩尔浓度, mol/L;

Φ_a —— H_2O_2 降解反应的量子产率,在 254 nm 下 $\Phi_a = 1$ mol/Einstein;

I_0 ——UV 功率密度, Einstein/(L·s);

t ——反应时间, s;

ϵ_a —— H_2O_2 摩尔吸光系数,取 19.6 L/(mol·cm);

L ——反应器有效光程, cm。

分别进行较高浓度、较低浓度 H_2O_2 的 UV 光解试验,拟合式(1)、式(2),即可得到 UV 功率密度 I_0 和反应器有效光程 L ,则反应器中平均 UV 光强 I 可由式(3)计算。

$$I = I_0 \times L \times 10^{-3} \quad (3)$$

其中: I ——反应器中的平均 UV 光强, Einstein/(s·cm²);

10^{-3} ——体积单位转换因子, L/cm³。

得到反应器中平均 UV 光强 I 后,可由式(4)计算反应的 UV 剂量。

$$D = 4.71 \times 10^5 \times I \times t \times 10^3 \quad (4)$$

其中: 4.71×10^5 ——对应波长为 254 nm 光的单位转换因子, J/Einstein;

D ——UV 反应器内水体接收的 UV 剂量, mJ/cm²。

1.4 试验方法

试验在 UV 化学反应器中进行。试验开始前,先加入 0.2 mol/L pH 值=7.0 的磷酸盐缓冲溶液以维持反应过程中 pH 恒定;之后,添加适量次氯酸钠溶液,以调节待反应水样的投加氯与氨氮质量比(Cl/N)。将水样置于 40 mL 的石英反应管中进行反应,通过控制 UV 辐照时间 t 来控制辐照剂量[式(4)]。

反应结束后,立即取样,按照《水质 游离氯和总氯的测定 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法》(HJ 586—2010)所规定流程,测试游离氯和总氯浓度。测试氨氮时,依据《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)所推荐的消除余氯干扰方法,先向水样中滴加适量硫代硫酸钠溶液,并不断使用淀粉-碘化钾试纸检验余氯是否除尽,当余氯恰好除尽后,立即测定水样的氨氮浓度。

测定消毒副产物含量时,将水样添加进预先装有 0.994 g 磷酸盐缓冲盐固体试剂和 0.006 g 氯化铵固体的 60 mL 棕色水样瓶中,在 4 °C 下贮存直到分析。水样的分析方法参考美国 EPA Methods 551^[17],采用 GC-ECD 测定。

2 结果和讨论

2.1 Cl/N 对 Cl/UV 工艺的影响

在使用 Cl/UV 工艺脱氮时,最关键的参数为投加的 Cl/N。因此,首先以出水氨氮和出水余氯两个参数为考量指标,采用实验室配水①,控制进水氨氮质量浓度为 20 mg/L(以 N 计)不变,探究了 Cl/N 的取值范围,并对比了 Cl/UV 工艺与单纯折点氯化工艺的处理效果差异。

在仅折点氯化和施加充足剂量 UV (2 400 mJ/cm²) 两种情况下,各 Cl/N 对应的出水氨氮浓度如图 1 所示。不施加 UV,仅采用折点氯化法除氨氮,当 Cl/N 大于 5:1 时,出水氨氮含量开始迅速下

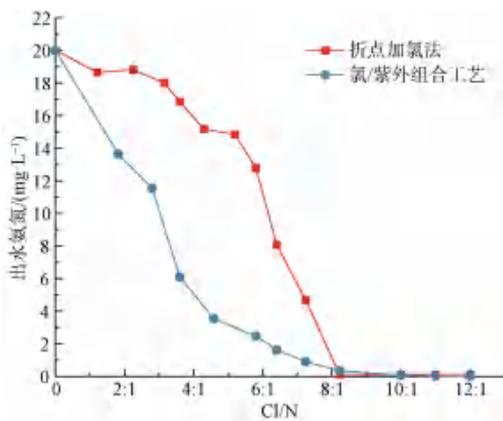
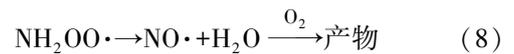
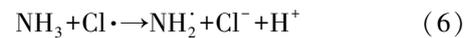
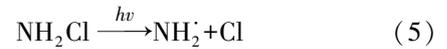


图1 Cl/N对出水氨氮的影响

Fig.1 Influence of Cl/N on Effluent Ammonia Nitrogen Concentration

降,当Cl/N达到8:1时,出水氨氮浓度降低至方法测定下限。因此,若在工程中直接应用折点氯化工艺,为保证出水氨氮质量浓度稳定小于5 mg/L[《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准],投加的Cl/N应大于8:1,耗氯量较大。且在实际工程中不可能投加缓冲物质维持折点氯化过程中pH恒定,氯氧化氨氮产生的氢离子将使体系pH下降,促进二氯胺甚至三氯胺的生成,使氨氮去除效率低于pH恒定时的试验值,并且还会产生刺激性的气味,危害操作人员健康。采用Cl/UV工艺,在UV剂量充足时,出水氨氮浓度则随Cl/N的增加逐渐平缓下降,无突变产生。由Cl/UV工艺原理可知[式(5)~式(8)],此时氯与氨氮生成的一氯胺不断发生光化学反应降解,因此,体系内一

氯胺积累较少,当Cl/N>5:1时,出水氨氮质量浓度已经小于5 mg/L。采用Cl/UV工艺时,出水氨氮浓度与Cl/N之间的平滑变化曲线表明这两个参数之间可以采用较简单的数学方程进行拟合,以寻找满足出水氨氮质量浓度小于5 mg/L的最佳工艺参数。



在仅折点氯化 and 施加充足剂量UV两种情况下,各Cl/N对应的出水余氯浓度如图2所示。试验结果表明,即使进水氨氮质量浓度高达20 mg/L,采用折点氯化时,总氯和游离氯的变化情况均与低氨氮饮用水加氯消毒时的典型曲线相似^[18]。而在采用Cl/UV工艺时,典型的折点氯化曲线并未出现。在Cl/N小于7:1时,随着Cl/N的增大,总氯也逐渐增加,且增速大于游离氯,说明存在氯胺的积累,但体系总氯浓度均小于折点氯化;当Cl/N=7:1时,总氯达峰值(12.58 mg/L),仅约为折点氯化时的16.6%。Cl/UV工艺中施加的UV对氯胺有光解作用,因此,较折点氯化而言此时体系中氯胺的积累量更低。当Cl/N=8:1时,总氯浓度突然降低,这是氯胺被投加的过量次氯酸钠快速氧化造成的,即此时次氯酸钠本身对氯胺的氧化作用已大于UV的催化光解作用。再进一步增大Cl/N,和折点氯化时一样,总氯和游离氯浓度同时上升,且总氯主要为游离氯。

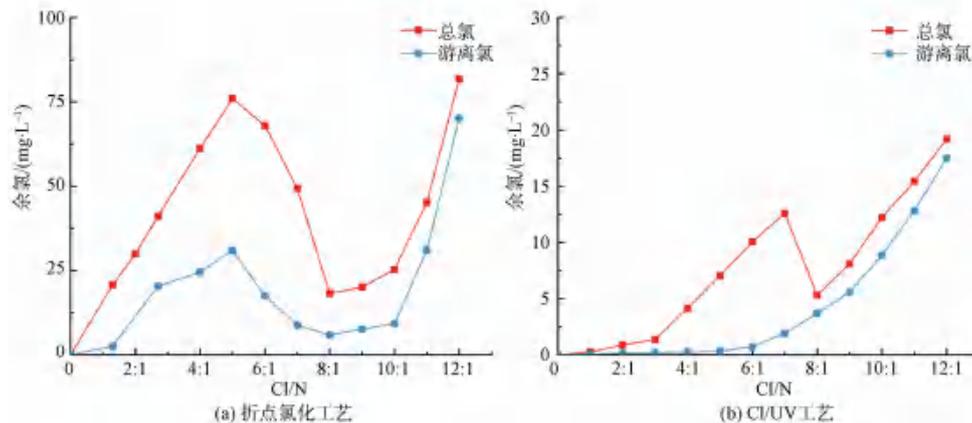


图2 Cl/N对出水游离氯和总氯的影响

Fig.2 Influence of Cl/N on Effluent Free Chlorine and Total Chlorine

2.2 Cl/UV工艺参数的优化

影响Cl/UV工艺的可能因子有4个:初始氨氮

质量浓度(X_1);Cl/N(X_2);UV剂量(X_3);pH(X_4)。为探究这4个因子对Cl/UV的具体影响,以实现工

艺最优化,可采用析因分析和响应曲面设计的方法来筛选最具影响的因子,并确定出水氨氮与各个因子之间的具体关系。本节采用 MBR 小试装置出水②作为试验用水,以确保结果与工程实际相近。

2.2.1 析因分析试验

根据工程经验,高负荷 MBR 出水氨氮质量浓度在 25 mg/L 以内,因此,初始氨氮质量浓度(X_1)的取值定为 5~25 mg/L。为提高模型精度,用两组试验分别研究高、低 Cl/N(X_2)的影响:高 Cl/N 时, X_2 的取值为 4:1~12:1;低 Cl/N 时, X_2 的取值为 1:1~4:1。UV 剂量(X_3)的取值定为 25~350 mJ/cm²,pH 值(X_4)设定为 6.5~8.0。试验的响应值(Y)为反应后水样的氨氮浓度。采用式(9)的二阶经验公式对试验结果进行拟合。

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot X_i \cdot X_j \quad (9)$$

其中: Y ——响应值,mg/L;

X_i, X_j ——拟研究的因子;

k ——拟研究因子的数目;

$\beta_0, \beta_i, \beta_{ij}$ ——分别为常数项系数、主效应项系数、二阶交互项系数。

使用 Design Expert 12 软件进行数据拟合,并进行方差分析(ANOVA),结果如表 2 所示。两组试验对应拟合方程式的模型 p 值均小于 0.01,表明得出的拟合模型具有显著性。模型的失拟项 p 值均大于 0.05,说明各因素与拟合模型的纯误差不明显,模型没有缺失必要项。两模型 R^2 均大于 0.95,说明有 95% 以上的数据变异性均可通过模型解释。两模型的弯曲项 p 值均小于 0.05,弯曲性显著,说明模型拟合范围内存在极大值点,后续有价值进一步进行响应曲面分析。

在实际工程中,希望影响出水氨氮浓度的因子越少越好,对比各因子及其交互效应的显著性可以通过对各因子进行 t 统计量检验进行。 t 统计量检验的 p 值小于 0.05 的项可认为是显著的,而 p 值大于 0.10 的项为非显著项,可以在后续模型分析中剔除。无论高、低 Cl/N,当 pH 值在 6.5~8.0 时,pH 对出水氨氮浓度的影响均不显著,在后续分析以及实际工程中可不考虑 pH 在 Cl/UV 工艺中的影响。在高 Cl/N 时(4:1~12:1),UV 剂量的变化对出水

氨氮浓度变化影响不显著,可见此时次氯酸本身对氨氮的氧化作用主导了脱氮过程;在较低 Cl/N 时(1:1~4:1),Cl/N 和 UV 剂量对出水氨氮浓度的影响均具有显著性。由此可知,为确保出水氨氮浓度始终稳定在一定浓度以下,由于进水氨氮浓度较高而提高 Cl/N 时,存在某一进水氨氮浓度临界值,当进水浓度大于该临界值时,UV 对氨氮去除的贡献可忽略,此时采用 Cl/UV 工艺不如仅采用折点氯化工艺经济;而当进水氨氮浓度小于该临界值时,可以通过同时调控 Cl/N 和 UV 剂量来实现氨氮去除,实现降低加氯量的目的。在后续的响应曲面设计中,将寻找满足出水氨氮质量浓度小于 5 mg/L 所对应的这一进水氨氮浓度临界值。

表 2 拟合方程式方差分析结果
Tab. 2 ANOVA Results of the Fitted Equations

项目	第一组试验: 高 Cl/N	第二组试验: 低 Cl/N
模型 p 值	0.000 2	<0.000 1
失拟项 p 值	0.964 6	0.079 2
弯曲项 p 值	0.009 3	<0.000 1
R^2	0.972 1	0.998 3
R^2_{adj}	0.932 3	0.995 8
标准差	0.128 6	0.048 6
各因子 p 值	X_1	0.083 0
	X_2	<0.000 1
	X_3	0.794 7
	X_4	0.381 0
	X_{12}	0.027 3
	X_{13}	0.703 0
	X_{14}	0.296 4
	X_{23}	0.346 5
	X_{24}	0.411 2
	X_{34}	0.630 7

2.2.2 响应曲面设计

当 pH 值在 6.5~8.0 时,pH 对 Cl/UV 工艺脱除氨氮的影响可以忽略,因此,响应曲面设计时影响因子仅选 3 个,其优化水平如表 3 所示。

利用 Design Expert 12 软件进行三因素五水平试验,为提高模型拟合度,对响应 Y 进行了取自然对数变换,并去除不显著项($p>0.1$),得到的数学拟

表3 因子及其水平
Tab.3 Factors and Levels

独立因子	编码化后的水平取值				
	-1.6	-1	0	1	1.6
初始氨氮(X_1)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	5.00	9.05	15.00	20.95	25.00
Cl/N(X_2)	1.00:1	2.01:1	3.50:1	4.99:1	6.00:1
UV 剂量(X_3)/ ($\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$)	25.00	90.88	187.50	284.12	350.00

合公式如式(10)。经检验(表4),模型 p 值小于 0.01,表明得出的拟合模型具有显著性。模型的失拟项 p 值大于 0.05,说明各因素与拟合模型的纯误差无明显,模型未缺失必要项。模型 R^2 大于 0.95,说明有 95%以上的数据变异性均可通过模型解释。因此,本试验得到的数学拟合模型可以较好地用来

描述和预测 Cl/UV 工艺脱氮的效果。

$$\ln Y = 1.158 + 0.157 \cdot X_1 - 0.136 \cdot X_2 - 0.001 \cdot X_3 - 0.003 X_1^2 \quad (10)$$

表4 模型的方差分析结果
Tab.4 ANOVA Results of the Fitted Model

项目	值
模型 p 值	<0.000 1
失拟项 p 值	0.761 5
R^2	0.978 7
R^2_{adj}	0.973 0
标准差	0.069 5

依据式(10),可以做出特定进水氨氮浓度时,不同 Cl/N 和 UV 剂量所对应的预测出水氨氮浓度等高线图及响应曲面。图 3(a)~图 3(b)、图 3(c)~

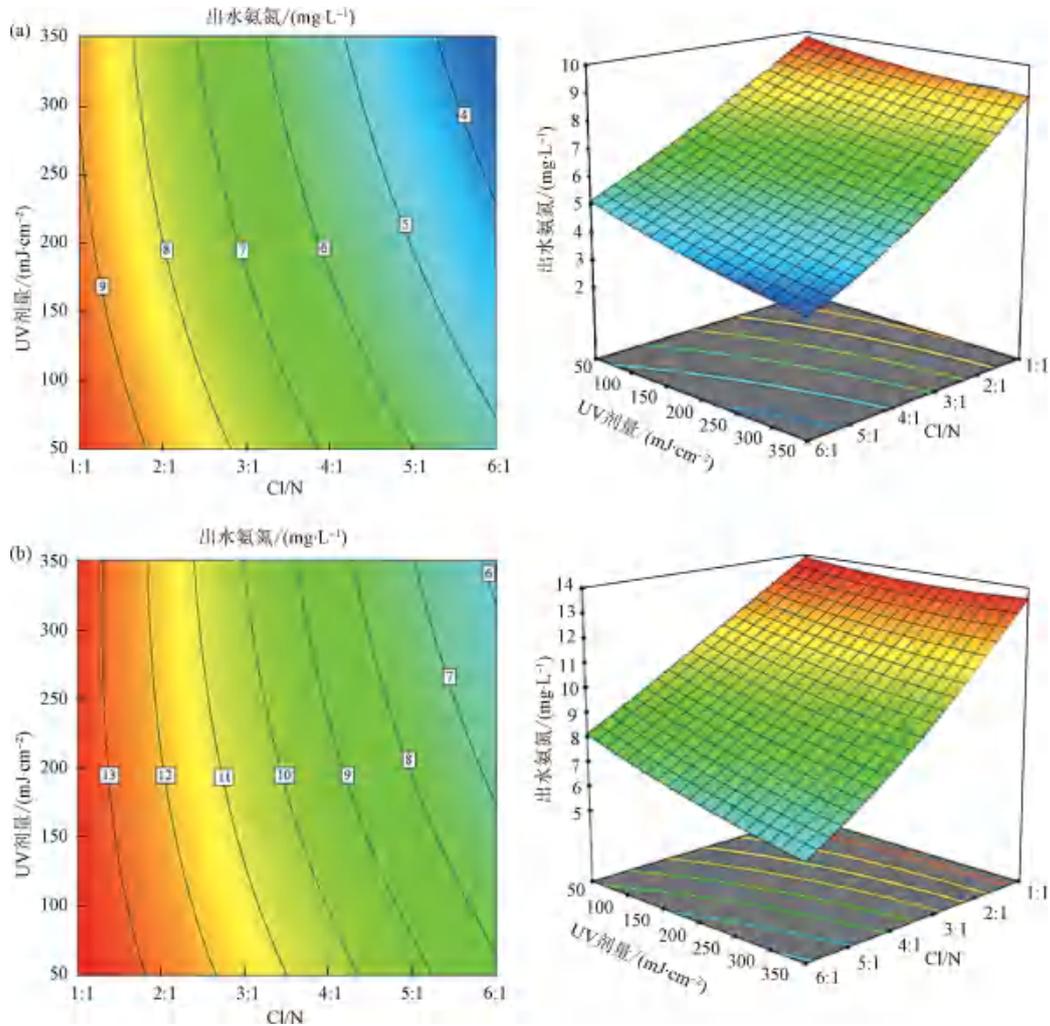


图3 Cl/N 和 UV 剂量对出水氨氮浓度影响的等高线与响应曲面

Fig. 3 Contours and Response Surfaces of Effect of Cl/N and UV Dosage on Effluent Ammonia Nitrogen Concentration

图 3(d)为 10、15 mg/L 两种进水氨氮质量浓度下,不同 Cl/N 和 UV 剂量所对应的预测出水氨氮浓度等高线图及响应曲面。在 10 mg/L 进水氨氮质量浓度下,随 Cl/N 或 UV 剂量的提高,出水氨氮浓度均有显著的下降,且可以通过同时调控 Cl/N 和 UV 剂量将出水氨氮质量浓度控制在 5 mg/L 以下;而当进水氨氮质量浓度提高到 15 mg/L 时,提高 UV 剂量对于氨氮的去除效果已经明显不如提高 Cl/N,此时应进一步增大 Cl/N,达到折点氯化法的加氯折点,通过氯本身的氧化作用去除氨氮,以控制出水氨氮质量浓度在 5 mg/L 以下。

《室外排水设计规范》(GB 50014—2006) (2021 版)中推荐二级污水处理采用 UV 消毒时的 UV 剂量为 15 ~ 25 mJ/cm²,可见进一步采用大于 350 mJ/cm² 的 UV 剂量在工程经济上较不合理。一方面,由图 3 可知,当 UV 剂量大于 200 mJ/cm² 时,增加 UV 剂量对氨氮去除的贡献作用开始减小,因此,可以认为 200 mJ/cm² 为 Cl/UV 工艺去除氨氮时的最大合理 UV 剂量。另一方面,当 Cl/N 进一步增大达 7.6:1 时,达到折点氯化法的理论加氯折点,此时氯本身对氨氮的氧化作用已占主导,因此,若采用 Cl/UV 工艺,Cl/N 应小于 7.6:1,为避免过渡区域对模型造成影响,本试验 Cl/N 最大取到 6:1。将 $X_2 = 6:1$ 、 $X_3 = 200 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $Y = 5 \text{ mg/L}$ 代入,可反算出采用 Cl/UV 工艺的进水氨氮浓度临界值[式(11)],结果为 12.2 mg/L。

$$X_{1,c} = [0.157 - \sqrt{(-0.157)^2 - 4 \times 0.003 \times \sqrt{(\ln Y_1 + 0.136X_2 + 0.001X_3 - 1.158)}}] \div 2 \div 0.003 = 12.2 \text{ mg/L} \quad (11)$$

可见,当进水氨氮质量浓度 $\leq 12 \text{ mg/L}$ 时,可以合理选择 Cl/N 和 UV 剂量,使得出水氨氮质量浓度达标 ($< 5 \text{ mg/L}$); 而当进水氨氮质量浓度 $> 12 \text{ mg/L}$ 时,可以仅采用折点氯化工艺。

2.3 水中有机物对 Cl/UV 工艺的影响

采用 MBR 小试装置出水②作为进水,研究进水中有机物含量对 Cl/UV 工艺的影响。维持初始氨氮质量浓度为 12 mg/L、UV 剂量为 200 mJ/cm² 不变,分别投加葡萄糖和黄腐酸调节水样初始 COD_{Cr} 质量浓度为 120 mg/L,并控制氯投加量使 Cl/N 为 6:1。测定反应结束后水样的氨氮和 COD_{Cr} 浓度,以计算去除率。由图 4 可知,Cl/UV 工艺对氨氮和

COD_{Cr} 的去除率随 COD_{Cr} 浓度的升高而逐步下降,且 COD_{Cr} 在各浓度下均未得到有效去除。黄腐酸可以加重水样的色度,且分子中含有较多不饱和基团,对 UV 的吸收作用强于无色的葡萄糖溶液。因此,添加黄腐酸组的氨氮去除效果比添加葡萄糖组更差,当 COD_{Cr} 质量浓度从 55 mg/L 增加到 120 mg/L 时,氨氮去除率从 36% 下降至了 20%,而在葡萄糖组中,即使 COD_{Cr} 质量浓度达到 180 mg/L 时氨氮去除率仍有 55%。葡萄糖、黄腐酸中的发色团可以吸收 UV,降低了水中的平均 UV 光强,从而降低了氯胺被 UV 活化的效果,导致体系中的自由基稳态浓度下降,最终对氨氮去除产生不利影响。同时,有机物与氨氮存在竞争反应,两者均可消耗水中的 Cl·,这种竞争关系将导致氨氮去除率的进一步下降。此外,由图 4 可知,当 COD_{Cr} 初始质量浓度超过 100 mg/L 时,氨氮去除率几乎不再变化,而 COD_{Cr} 几乎没有得到去除,表明此时体系中氯的浓度不足以维持分解反应继续进行。

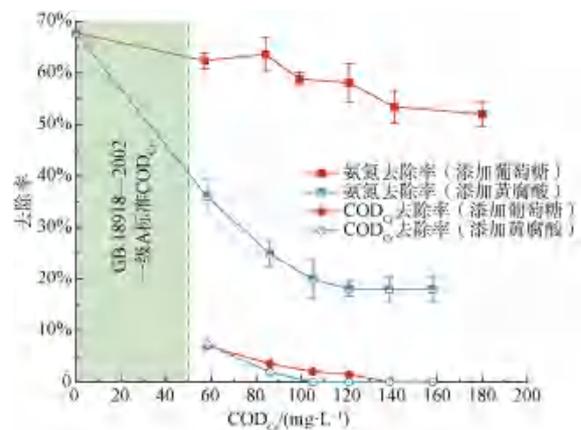


图 4 不同 COD_{Cr} 浓度时氨氮和 COD_{Cr} 的去除率

Fig. 4 Removal Rates of Ammonia Nitrogen and COD_{Cr} with Different Influent COD_{Cr}

为探究在进水 COD_{Cr} 较高时,是否可以通过提高 Cl/N 来提高去除率,研究了进水 COD_{Cr} 质量浓度为 120 mg/L 时,Cl/N 从 6:1 提升至 12:1 时的氨氮和 COD_{Cr} 去除率变化。如图 5 所示,通过提高 Cl/N, COD_{Cr} 和氨氮的去除率均呈现上升趋势。如图 5(a) 所示,在投加葡萄糖组,Cl/N 为 10:1 时氨氮去除率便达到了未投加葡萄糖时的水平,而此时黄腐酸组的氨氮去除率有所上升,但效果不佳。此外,通过提高 Cl 的投加量,也可产生去除 COD_{Cr} 的作用,但如图 5(b) 所示,若需实现 COD_{Cr} 的高效去除,

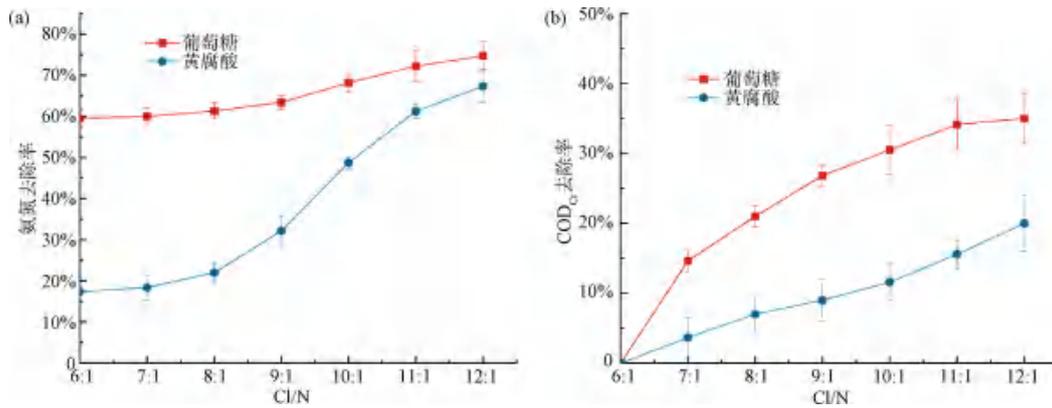


图5 不同 Cl/N 时氨氮和 COD_{Cr} 的去除率变化

Fig. 5 Removal Rates of Ammonia Nitrogen and COD_{Cr} under Different Cl/N

所需 Cl/N 很大,不仅增加药剂成本,同时可能使水中余氯和盐度过高,经济性可能不如其他去除有机污染物的工艺。

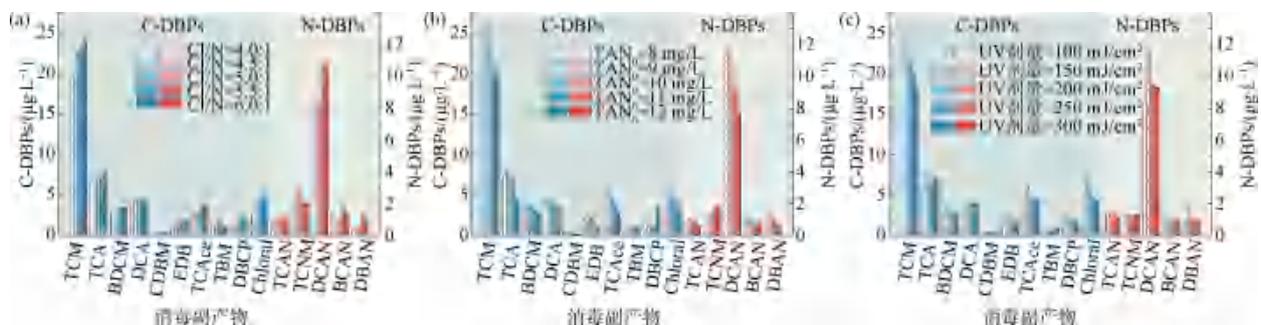
2.4 Cl/UV 工艺消毒副产物的生成情况

本节采用上海市某 MBR 工艺城镇污水处理厂出水③,通过控制变量单因素试验,研究不同工艺参数取值对含碳 (C-DBPs) 和含氮 (N-DBPs) 两类消毒副产物生成的影响。如图 6(a) 所示,各消毒副产物的产生量总体呈现出随 Cl/N 的增大先减小后增加的趋势,多在 Cl/N = 4.5 : 1 附近达到最小值。C-DBPs 中,三氯甲烷 (TCM) 的生成量最大,但是在 Cl/N = 4.5 : 1 时生成量显著降低;三氯乙烷 (TCA) 和三氯乙醛 (Chloral) 生成量次之,且生成趋势随 Cl/N 的变化情况与 TCM 类似;其余检测到的 C-DBPs 生成量均较少。N-DBPs 中,二氯乙腈 (DCAN) 的生成量最高。将试验工况: $X_1 = 10 \text{ mg/L}$ 、 $X_3 = 200 \text{ mJ/cm}^2$ 代入式 (10), 计算得出最佳 Cl/N = 4.55 : 1, 可见在

根据响应曲面设计得出的最佳工况点处 Cl/UV 耦合反应较为完全,余氯与进水中有机物发生反应生成副产物的趋势较低。

如图 6(b) 所示,进水氨氮质量浓度 (TAN_0) 从 8.0 mg/L 上升至 12.0 mg/L 过程中,消毒副产物的生成量总体呈现逐步下降的趋势。这是由于在相同反应条件下,氯与氨氮反应的反应速率远高于氯与水中天然有机物反应的速率,两对反应之间相互竞争,使得后者受到抑制,减少了消毒副产物的生成。并且,氯与氨氮反应生成的一氯胺氧化性远低于游离氯本身,与有机物反应速率极低,几乎不会引起消毒副产物的生成^[19], 因此,进水中的较高氨氮浓度对消毒副产物的生成起到了抑制作用。

由图 6(c) 可知,将 UV 剂量从 100 mJ/cm² 增加到 300 mJ/cm² 的过程中,所有消毒副产物的生成量均呈现出先大幅上升、再逐渐下降的趋势。在 Cl/UV 工艺处理过程中,水中氨氮首先与游离氯反应



注: BDCM 为二氯一溴甲烷; DCA 为二氯丙酮; CDBM 为一氯二溴甲烷; TBM 为三溴甲烷; DBCP 为一氯二溴丙烷; TCAN 为三氯乙腈; BCAN 为溴氯乙腈; DBAN 为二溴乙腈; EDB 为二溴乙烷; TCNM 为三氯硝基甲烷。

图6 Cl/UV 工艺中消毒副产物生成

Fig. 6 Generation of DBPs in Cl/UV Process

生成一氯胺,随 UV 剂量的提高,一氯胺的光解进程加快,所形成的 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的稳态浓度逐渐增大,这些自由基将水中的大分子天然有机物降解成醛、酮、有机胺等小分子中间产物,其更易与水中余氯反应生成消毒副产物,因此,消毒副产物的产生量一开始有显著上升。再继续增大 UV 剂量, $\text{Cl}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的稳态浓度继续上升,醛、酮、有机胺等小分子中间产物的分解速率加快,进一步形成羧酸、氨基酸等较稳定的有机酸,直至被完全矿化,因此,生成消毒副产物的趋势又逐渐降低。将试验工况: $X_1 = 10 \text{ mg/L}$ 、 $X_2 = 5:1$ 代入计算得出最佳 UV 剂量为 140 mJ/cm^2 , 可见在该 UV 剂量下消毒副产物生成的趋势最大,这是由于前文进行的响应曲面设计的目的是尽可能去除氨氮,此时的 UV 剂量不足以产生足以进一步分解醛、酮、有机胺等小分子中间产物的 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。因此,若需对出水中消毒副产物含量进行严格控制,可适当采用比计算值更大的 UV 剂量。

3 结论

(1) 对于 MBR 出水及类似的低色度、 COD_{Cr} 污水,应用 Cl/UV 工艺辅助脱氮,与单纯折点氯化工艺相比,当投加的 Cl/N 相同时,脱氮效果更好,出水中余氯含量更低。

(2) 应用 Cl/UV 工艺辅助脱氮, pH 值在 6.5~8.0 对工艺效果影响不显著。施加 UV 剂量 $> 200 \text{ mJ/cm}^2$ 时, UV 剂量的变化对出水氨氮浓度变化影响不显著。当进水氨氮质量浓度 $\leq 12 \text{ mg/L}$ 时,可以根据响应曲面拟合结果合理选择 Cl/N 和 UV 剂量,使得出水氨氮浓度达标 ($< 5 \text{ mg/L}$); 而当进水氨氮质量浓度 $> 12 \text{ mg/L}$ 时,可以仅采用折点氯化工艺。

(3) 当采用 Cl/UV 工艺时,根据实际的进水氨氮浓度、出水氨氮要求,可以根据式(10)计算出所需 Cl/N 与 UV 剂量之间的函数关系,进而确认最佳工艺参数。

(4) 当进水中 COD_{Cr} 含量过高时,需适当提高 Cl/N 以保持脱氮效果。当初始 COD_{Cr} 质量浓度为 120 mg/L 时,在投加葡萄糖组, Cl/N 为 10:1 时氨氮去除率可达未投加葡萄糖时的水平;而对于有色物质黄腐酸贡献的 COD_{Cr} ,提高 Cl/N 对氨氮去除效果的恢复效果较不显著。

(5) Cl/UV 工艺产生的消毒副产物主要为

TCM、TCA、Chloral 和 DCAN,生成量随 Cl/N 的增大而增大,随初始氨氮浓度和 UV 强度的增大而下降。

参考文献

- [1] 贾蒙蒙,徐旭,任天奇,等. BMR 反应器与絮凝技术在雨水泵站排水应急设施工程中的应用[J]. 净水技术, 2021, 40(5): 124-130.
JIA M M, XU X, REN T Q, et al. Application of BMR reactor and flocculation technology in drainage emergency facilities engineering of rainwater pumping station[J]. Water Purification Technology, 2021, 40(5): 124-130.
- [2] SCHULZ N, BAUR R, KREBS P. Integrated modelling for the evaluation of infiltration effects [J]. Water Science and Technology, 2005, 52(5): 215-223.
- [3] 翟爱贞. 高效加载絮凝工艺对雨水泵站污染物削减的应用[J]. 净水技术, 2020, 39(s1): 260-263.
ZHAI Y Z. Analysis on reduction of pollutant from rainwater pumping station by high-efficiency loading flocculation process [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(s1): 260-263.
- [4] 丁素云,孟冠华,刘宝河. MBR 膜工艺在黑臭水体旁路应急处理中的应用[J]. 冶金动力, 2020(12): 64-65, 70.
DING S Y, MENG G H, LIU B H. Application of MBR membrane technology in bypass emergency treatment of black odorous water[J]. Metallurgical Power, 2020(12): 64-65, 70.
- [5] 邓俊强. 氨氮应急技术研究进展[J]. 广东化工, 2016, 43(11): 110-111.
DENG J Q. The research progress of ammonia nitrogen emergency technology[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(11): 110-111.
- [6] HUANG H M, LIU J H, ZHANG P, et al. Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 307: 696-706. DOI: 10.1016/j.cej.2016.08.134.
- [7] 潘终胜,汤金辉,赵文玉,等. 化学沉淀法去除垃圾渗滤液中氨氮的试验研究[J]. 桂林工学院学报, 2003(1): 89-92.
PAN Z S, TANG J H, ZHAO W Y, et al. Ammonia nitrogen removing in landfill leachates by chemical precipitation [J]. Journal of Guilin Institute of Technology, 2003(1): 89-92.
- [8] 李秋霞,孙洪伟,赖能城,等. 预氯化去除饮用水水源中高浓度氨氮等污染因子的应急处理研究[J]. 水处理技术, 2010, 36(3): 99-103.
LI Q X, SUN H W, LAI N C, et al. Counter-emergency removing pollutants at high concentration of water source of drinking water by pre-chlorination technology [J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(3): 99-103.
- [9] 胡大龙,王正江,杨万荣,等. 折点加氯对脱硫废水中氨氮去除工艺优化[J]. 工业水处理, 2021, 41(6): 227-231.

(下转第 101 页)

- enhanced nitrogen removal from industrial wastewater by MBBR process[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2020, 51(4): 25-29.
- [9] 杨雅琼, 徐相龙, 韦琦, 等. 3种固定式填料在中试 IFAS 系统中的性能比较及菌群结构解析[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(6): 1338-1349.
- YANG Y Q, XU X L, WEI Q, et al. Performance comparison and microbial community structure analysis of three fixed fillers in pilot IFAS system [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2019, 13(6): 1338-1349.
- [10] 胡小兵, 林睿, 张琳, 等. 载体内微孔孔径对生物膜特性及废水处理效果的影响[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(12): 3329-3338.
- HU X B, LIN R, ZHANG L, et al. Effect of carrier micropore diameter on biofilm characteristics and wastewater treatment performance[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2020, 14(12): 3329-3338.
- [11] 张文艺, 赵斌成, 毛林强, 等. MBBR-A²O/MBR 处理农村生活污水水动力学研究[J]. *安全与环境学报*, 2021, 21(1): 351-359.
- ZHANG W Y, ZHAO B C, MAO L Q, et al. Dynamics of the MBBR-A²O/MBR for treating the rural domestic sewage [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2021, 21(1): 351-359.
- [12] 杨文焕, 贾晓硕, 敬双怡, 等. SMBBR 处理城市生活污水的污染物降解动力学[J]. *工业水处理*, 2018, 38(6): 54-57.
- YANG W H, JIA X S, JING S Y, et al. Degradation kinetics of pollutants in urban domestic sewage by SMBBR [J]. *Industrial Water Treatment*, 2018, 38(6): 54-57.

(上接第 92 页)

- HU D L, WANG Z J, YANG W R, et al. Process optimization of removal of ammonia nitrogen from FGD wastewater by breakpoint chlorination [J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(6): 227-231.
- [10] 黄海明, 肖贤明, 晏波. 折点氯化处理低浓度氨氮废水[J]. *水处理技术*, 2008(8): 63-65, 78.
- HUANG H M, XIAO X M, YAN B. Experimental research on the treatment of low concentration ammonia nitrogen wastewater by breakpoint chlorination [J]. *Technology of Water Treatment*, 2008(8): 63-65, 78.
- [11] NOWELL L H, HOIGNÉ J. Photolysis of aqueous chlorine at sunlight and ultraviolet wavelengths-I. Degradation rates [J]. *Water Research*, 1992, 26(5): 593-598.
- [12] 高泽晨, 张天阳, 黄飘怡, 等. 应用紫外/氯组合工艺去除微污染原水中氨氮的特性研究[J]. *环境科学学报*, 2019, 39(10): 3427-3433.
- GAO Z C, ZHANG T Y, HUANG P Y, et al. UV/chlorine process for the removal of ammonia nitrogen in micro-polluted water [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2019, 39(10): 3427-3433.
- [13] 边继踊, 凌源, 朴庸健, 等. 氯/紫外耦合工艺去除低温水中氨氮的中试研究[J]. *给水排水*, 2018, 54(5): 47-51.
- BIAN J Y, LING Y, PIAO Y J, et al. Pilot study on chlorine/UV process for the removal of ammonia in low temperature period [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2018, 54(5): 47-51.
- [14] 夏灵冬. 紫外/氯耦合工艺对氨氮及消毒副产物的同步控制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- XIA L D. Research on UV/chlorine process for ammonia removal and reduction of disinfection by-products [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [15] 黄勃. 提高紫外辐射照度计测量准确度的方法研究[D]. 北京: 中国计量科学研究院, 2009.
- HUANG B. The research on promoting the measuring accuracy of UV radiometers [D]. Beijing: National Institute of Metrology, 2009.
- [16] BELTRAN F J, OVEJERO G, GARCIA-ARAYA J F, et al. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water. 2: UV radiation and ozonation in the presence of UV radiation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(5): 1607-1615.
- [17] United States Environmental Protection Agency. EPA method 551.1: Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection [EB/OL]. (2019-06-12) [2022-11-03]. <https://www.epa.gov/esam/epa-method-5511-determination-chlorination-disinfection-byproducts-chlorinated-solvents-and>.
- [18] BOND T, HUANG J, TEMPLETON M R, et al. Occurrence and control of nitrogenous disinfection by-products in drinking water—A review[J]. *Water Research*, 2011, 45(15): 4341-4354.
- [19] KRISTIANA I, LETHORN A, JOLL C, et al. To add or not to add: The use of quenching agents for the analysis of disinfection by-products in water samples[J]. *Water Research*, 2014, 59: 90-98. DOI: 10.1016/j.watres.2014.04.006.