DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201608031

紫外/臭氧复合压载水处理系统的建立与运行

徐 仲[1,2],陈国桢[2],苏 婷[2],张思源[2],尤 宏[1,2]

(1.城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学),哈尔滨 150090;
2.哈尔滨工业大学(威海) 海洋科学与技术学院,山东 威海 264209)

摘 要:为探究可以实现压载水达标排放的处理手段,建立了可以控制实现O_3、UV单独处理的O_3/UV复合压载水处理中试系统.以大肠杆菌和杜氏盐藻为目标微生物,MPN法计数剩余活菌数,CFDA-AM荧光染色法计数剩余活藻数,对该中试系统灭活微生物性能进行研究;N,N-二乙基对苯二胺(DPD)分光光度法测定该系统产生的总剩余氧化物(total residual oxidants, TRO)的衰减.结果表明,O_3和UV具有协同作用,二者复合要优于单独处理的灭活效果.辐照度67 μW/cm^2、O_3投加量1.62 g/h、处理1.0 s、出水2 h后即检测不到大肠杆菌和杜氏盐藻的存在,能够满足国际海事组织关于微生物灭活标准.TRO浓度会随着时间的延长而衰减,且实验并未检测到菌和藻的复活,说明该系统具有理想的持续灭活性能.O_3/UV复合压载水处理系统弥补了单一处理手段效率低的缺点,二者复合有利于降低能耗,可望成为新一代处理手段.

关键词:压载水;臭氧;紫外;大肠杆菌;杜氏盐藻

中图分类号:P76 **文献标志码**:A **文章编号**:0367-6234(2018)02-0100-04

Establishment and performance of the O_3/UV pilot-scale ballast water treatment

XU Zhong[1,2], CHEN Guozhen[2], SU Ting[2], ZHANG Siyuan[2], YOU Hong[1,2]

(1.State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment(Harbin Institute of Technology), Harbin 150090, China;
2.School of Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology, Weihai 264209, Shandong, China)

Abstract: To explore the treatment method that enables the quality of ballast water to meet the discharge standard, the O_3/UV combined ballast water treatment system was established, in which O_3 and UV can be controlled independently. Escherichia coli and Dunaliellasalina are target microorganisms. To study the system performance in inactivating microorganisms, MPN and CFDA-AM fluorescence staining were used to count residual viable bacteria and residual viable algae respectively. N, N-Diethyl-p-phenylenediamine (DPD) spectrophotometry was used to measure the attenuation of total residual oxide (TRO) generated in the system. The results show that O_3 and UV have a synergistic effect, and the combination of the two has better performance of inactivation than that of the individual treatment. Under the condition of 67 μW/cm^2 UV irradiance, 1.62 g/h of the O_3 dosage for 1s exposure, the Escherichia coli and Dunaliellasalinacan cannot be detected after 2 h, which means the effluent can meet IMO microbial inactivation standards. TRO concentration decayed with time, and the experiment did not detect the resurrection of bacteria and algae, which indicate a good continuous inactivation performance of the system. Compared with individual treatment, the combined system increases the treatment efficiency and reduces the energy consumption, which makes itself a promising method.

Keywords: ballast water; ozone; UV; E.coli; Dunaliellasalina

压载水在船舶航行中起到了至关重要的作用,但由于来自不同的港口及水域,含有大量不同种类的生物,故压载水的远洋运输和排放可能会带来物种入侵问题,由压载水造成的生物入侵已经成为全球环境基金组织(GEF)密切关注的重要问题之一[1].目前,已经确认是由船舶压载水传播而来的入侵生物物种就有约500种之多.中国由压载水携带而来的赤潮微生物已有近20种,其中包括洞刺角刺藻、新月圆柱藻等,这会对海域原有的自然生态系统及生物群落构成威胁[2-3].2004年,国际海事组织IMO通过了《国际船舶压载水及其沉积物管理与控制公约》,并颁布了压载水处理设备的性能标准(即D-2排放标准),标准中规定了压载水排放时所含不同尺寸生物允许排放的最大浓度,大于50 μm微生物为10 cells/mL,10~50 μm的微生物为10 cells/mL,霍乱弧菌、大肠杆菌、肠道球菌分别为1,250和100 CFU/100 mL.

现有研究表明,O_3对压载水有很好的处理效果,产物无二次污染,但单一O_3处理,达标所需O_3浓度较高,耗能较大[4];吴雪飞等[5]的研究表明,O_3投

收稿日期:2016-08-15
作者简介:徐 仲(1962—),男,副教授;
尤 宏(1961—),男,教授,博士生导师
通信作者:尤 宏,youhong@hit.edu.cn

加量为 0.5~0.8 mg/L 时,叶绿素 a 的去除率达 60%.Wright 等[6]研究表明,O_3法处理压载水,投加量在 2.5~7.0 mg/L 时,可达到 IMO 压载水排放标准.UV 作用安全环保,但对藻类灭活效果较差[7].先前的研究表明[8]紫外辐射强度为 100 μW/cm^{2}时,检测到细菌的光复活现象,而郭美婷等[9]的研究表明,紫外辐射剂量越低,对细胞的灭活作用越小.Ole Kristian等[10]发现经 UV 灭菌,菌落检出数为 0,但是 3 d 后菌落数量恢复到处理前的水平.

由于单一处理方式存在一定的局限性,本文在前期研究的基础上[11-12],建立了 O_3/UV 复合压载水处理系统,并探究了系统的微生物灭活性能.实验表明,该系统弥补了单一处理手段效率低的缺点,并且有利于降低能耗.为达到 IMO《公约》要求的压载水处理方法提供了新的方向和途径.

1　实　验

根据前期研究[12-13]建立了如图 1 所示的 O_3/UV 复合压载水处理系统.该处理系统由卧式离心泵、自清洗过滤器、臭氧发生系统和紫外辐射系统 4 部分组成.海水进入系统后首先经过滤器滤除 50 μm以上的生物,然后经射流混合器与臭氧混合,进入紫外辐射单元,在臭氧与紫外辐射复合作用下灭活剩余微生物,出水经气液分离后进入压载舱.

系统采用卧式离心泵,额定流量 8 t/h,扬程 45 m,采用变频系统调节流量,控制水力停留时间为 1.0~3.0 s.压载水处理前端采用过滤精度为 50 μm 的自清洗过滤器.臭氧发生器产生的 O_3通过文丘里射流式扩散体系与压载水进行气液混合,气液接触时间短,混合效果好.O_3质量浓度可变范围为 0~100 g/m^3,流量变化范围为 0.2~3 L/min.紫外辐射系统采用同心圆柱型反应器,低压汞齐紫外灯置于筒体中心位置,外套石英管,石英管外紫外辐射强度为 67 μW/ cm^2.实验所用海水取自山东省威海市近海海域(东经122.14°,北纬 37.52°).其 pH 为 8.3±0.1,温度(20±1)℃,原水细菌总数约($10^6\pm10^2$) CFU/100 mL,大肠菌群数为(40±5) CFU/100 mL.实验符合国际海事组织 G8 导则[14]相关规定,以大肠杆菌作为处理菌种进行灭活实验,菌种由哈尔滨工业大学(威海)微生物学实验室提供,采用 MPN 法(GB17378.7—2007)对其进行检测;选用杜氏盐藻作为实验微藻,藻种由辽宁省海洋水产科学研究院提供,采用 CFDA-AM 染色法用荧光显微镜(奥林巴斯 BX43)进行检测.根据 G8 导则规定,本实验的模拟压载水中细菌浓度为 10^8 CFU/mL,微藻浓度为 10^4个/mL.出水 TRO 浓度采用 DPD 分光光度法(北京普析 YU-1810S)测定[15].

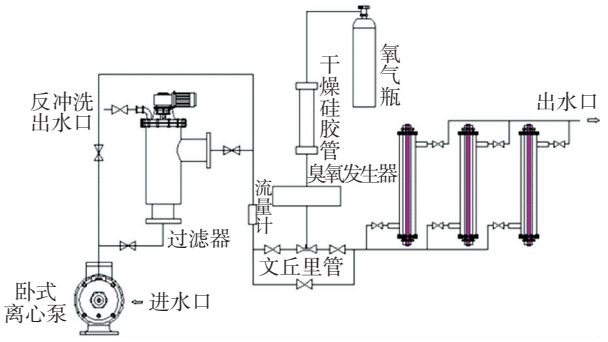


图 1　O_3/UV 复合压载水处理中试系统流程示意

Fig.1　Flowsheet of O_3/UV pilot-scale ballast water treatment

2　结果与讨论

本实验所用大肠杆菌和杜氏盐藻形态微小,可忽略过滤器流速的影响.系统在单独 O_3作用下对微生物的灭活性能如图 2 所示.

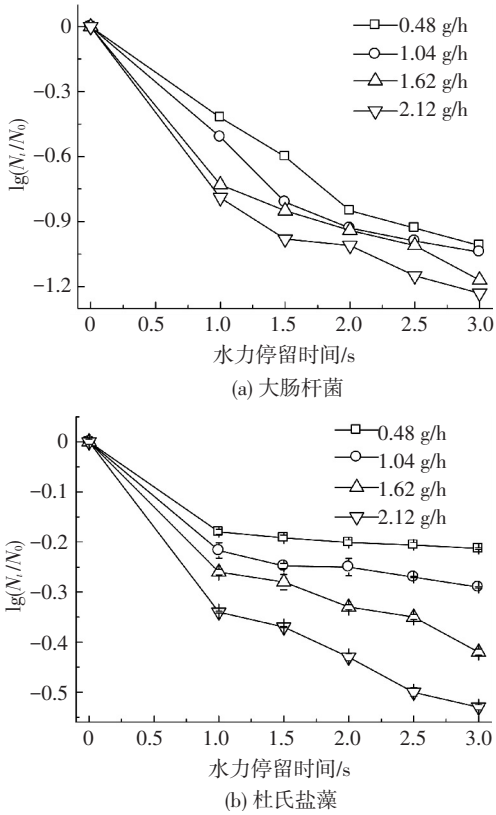
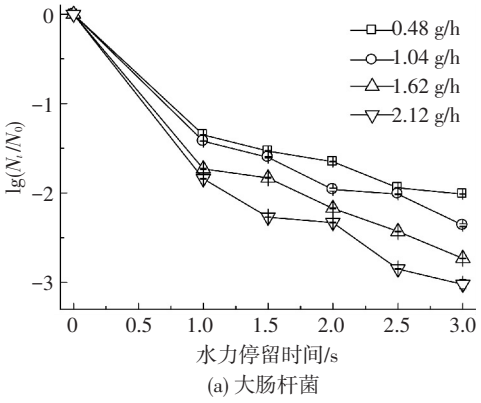


图 2　单独 O_3臭氧作用时系统微生物灭活效果

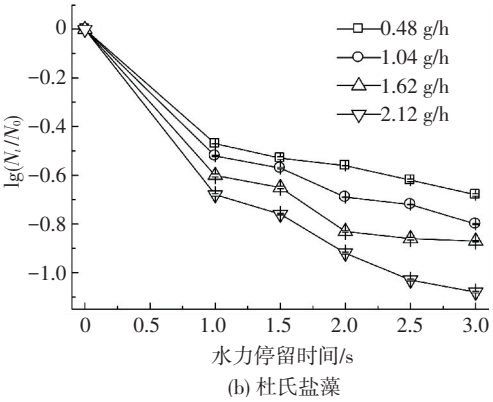
Fig.2　Efficient inactivation of microorganisms by ozone alone

在 O_3投加量为2.12 g/h(0.265 mg/L),处理 3 s 后大肠杆菌和杜氏盐藻的灭活率分别达 1.23lg 和 0.53lg.O_3/UV 复合处理的微生物灭活性能如图 3 所示,同样在 O_3投加量为 2.12 g/h 时,处理 3 s 后大肠杆菌和杜氏盐藻的灭活率分别达 3.02lg 和 1.081g,与单独 O_3相比,灭活效果显著提升.相同 O_3浓度,不同反应体系的灭菌对比结果如图 4 所示,O_3/UV 复合作用下的灭菌效果比单独 UV、单独 O_3作用下以及模拟单独 UV 和 O_3加和的灭菌效果要好,说明

UV、O_3具有一定的协同作用.这可能是因为 O_3在紫外光的照射下会产生过氧化物,如 H_2O_2、· OH 等,使反应体系中的氧化性物质种类及浓度增加[16],从而提升了系统的整体灭菌效果.



(a) 大肠杆菌



(b) 杜氏盐藻

图 3 O_3/UV 复合作用时系统微生物灭活效果

Fig.3 Efficient inactivation of microorganismsby O_3/UV

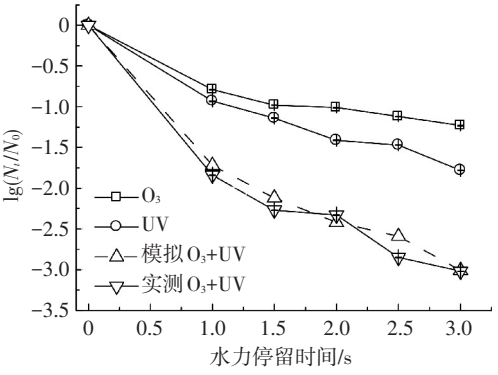


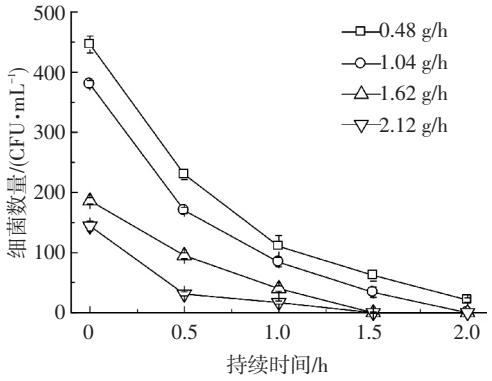
图 4 单独 O_3、UV 和 O_3/UV 复合系统的灭菌效果对比

Fig.4 Comparison of efficient inactivation of microorganisms among O_3, UV and O_3/UV

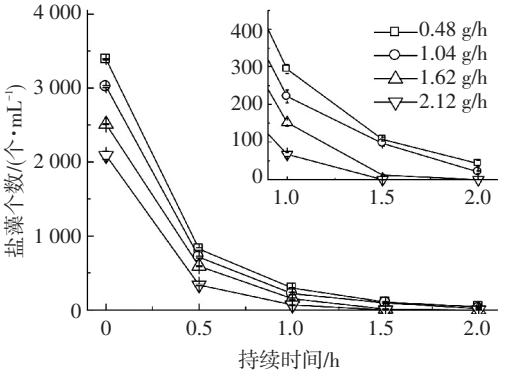
根据 IMO 公约 D-2 的规定,出水中大肠杆菌应少于 250 CFU/100 mL,根据进水菌液浓度计算得出,在臭氧投加量 2.12 g/h、紫外辐射强度 67 μW/cm²条件时,本设计的臭氧/紫外复合处理系统已满足 IMO 公约规定的大肠杆菌出水排放标准.

O_3/UV 复合后的灭藻效果提升显著,这可能是因为 O_3对藻细胞内外物质的氧化[17]和 UV 对藻细胞 DNA 破坏的双重作用[18],同时,O_3在 UV 辐射下产生了一定的协同作用,进一步提升了系统的整体灭藻效果.

O_3/UV 复合处理对微生物的持续灭活效果如图 5.O_3投加量为 1.62 g/h (0.202 mg/L)时,即时出水剩余活菌数为 186 CFU/mL,出水 1 h 剩余活菌数为40 CFU/mL后出水后 2.0 h 检测不到活菌的存在;O_3投加量 2.12 g/h 时,即时出水剩余活菌数为 144 CFU/mL,出水 1 h 剩余活菌数为 17 CFU/mL 后出水后 1.5 h 检测不到活菌的存在.复合处理系统的灭藻性能很好,O_3投加量 1.62 g/h 时,即时出水剩余盐藻数为 2 511 cells/mL,出水后 1.0 h 后活藻细胞数为 152 cells/mL,出水后 2.0 h 无活藻细胞的存在;O_3投加量 2.12 g/h 时,即时出水剩余盐藻数为 2 089 cells/mL,出水后 1.0 h 后活藻细胞数为 67 cells/mL,出水后 1.5 h 无活藻细胞存在,且 5 d 后均未检测到活菌和活藻.这表明 O_3/UV 系统对微生物的持续灭活效果能够满足 IMO 对船舶压载水处理设备的性能需求.



(a) 大肠杆菌



(b) 杜氏盐藻

图 5 O_3/UV 复合处理系统对微生物的持续灭活效果

Fig.5 Sustained efficient inactivation of microorganisms by O_3/UV

本实验对该系统出水 TRO 的测定结果如图 6 所示,出水 TRO 质量浓度随 O_3投加量增加而升高,说明 O_3投加量对 TRO 的影响很大.出水 TRO 质量浓度反映压载水处理系统对微生物的持续灭作用.如图 7 所示,出水后 TRO 质量浓度会随着时间的延长而衰减,在前 10 h TRO 衰减较快,10 h 之后衰减缓慢.同时本实验并未检测到复活现象,可能是 TRO 的存在可以抑制由紫外灭菌系统产生的细胞暗修复和光复活现象[19].

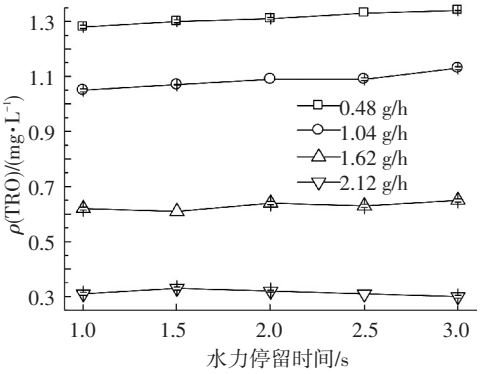


图 6　O_3/UV 复合处理系统的出水 TRO 质量浓度

Fig.6　Effluent TRO concentration under O_3/UV

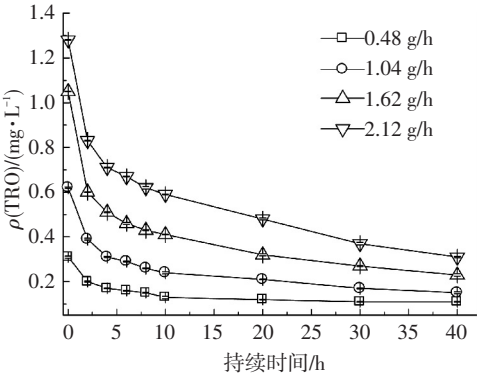


图 7　出水 TRO 的衰减

Fig.7　Decay of effluent TRO

3　结　论

1)通过不同系统灭活性能考察得出,O_3/UV 复合处理系统的灭活效果优于两种单独处理方式,表现出一定的协同效果,克服了单一处理系统效率低的缺点,降低了单独臭氧的耗量,并且未检测到光复活的发生,有利于降低能耗,提高系统的效能.

2)复合系统产生的 TRO 受 O_3影响很大,产生的 TRO 衰减速度在前 10 h 较慢,具有理想持续灭活性能,在辐照度 67 μW/cm^2、O_3投加量为 1.62 g/h 条件下,处理 1.0 s 后的出水 2 h 后即检测不到大肠杆菌和杜氏盐藻的存在,能够满足 IMO 对压载水中 10~50 μm 微生物的灭活要求.

参考文献

[1] TSOLAKI E, DIAMADOPOULOS E. Technologies for ballast water treatment: A review [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2010, 85: 19-32.

[2] 魏国强,赵岩,沙豪,等.船舶压舱水的危害及压舱水处理技术的现状[J].广东化工,2011,38(8):71-72.
WEI Guoqiang, ZHAO Yan, SHA Hao, et al. The harmful effect of ballast water and the development of ballast water treatment [J]. Guangdong Chemical Industry, 2011, 38(8): 71-72.

[3] 孙玉科.船舶压载水处理高效杀菌系统研究[D].镇江:江苏科技大学,2012:9-10.
SUN Yuke. The study on efficient sterilization system of ships' ballast water treatment[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2012: 9-10.

[4] SAKAI H, OGUMA K, KATAYAMA H, et al. Effects of low or medium pressure ultraviolet lamp irradiation on microcystis aeruginosa and anabaena variabilis [J]. Water Research, 2007, 41 (1): 11-18.

[5] 吴雪飞,严祺,王先云,等.原水预臭氧工艺控藻除嗅效果分析[J]. 净水技术,2016,35(S1):16-19.
WU Xuefei, YAN Qi, WANG Xianyun, et al. Removal of algae and 2-methylisoborneol by pre-ozonation in raw water [J]. Water Purification Technology, 2016, 35(S1): 16-19.

[6] WRIGHT D A, GENSEMER R W, MITCHELMORE C L, et al. Shipboard trials of an ozone-based ballast water treatment system [J]. Marine Pollution Bulletin, 2010, 60(9): 1571-1583.

[7] LU Weicai. Main techniques of ballast water treatment[J]. Journal of Dalian Maritime University, 2009, 35(5): 22-25.

[8] 吴东海.臭氧/光催化高效生物灭活及在船舶压载水处理中的应用[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
WU Donghai. Efficient inactivation of microorganisms by photocatalytic ozonation process and its application for ballast water treatment[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011.

[9] 郭美婷,胡洪营,陈健,等.紫外线对铜绿微囊藻的抑制效果及特性研究[J].环境科学,2011,32(6):1609-1613.
GUO Meiting, HU Hongying, CHEN Jian, et al. Inhibitory effects of ultraviolet irradiation on the growth of microcystis aeruginosa [J]. Environmental Science, 2011, 32(6): 1609-1613.

[10] HESS-ERGA O K, BLOMVÅGNES-BAKKE B, VADSTEIN O. Recolonization by heterotrophic bacteria after UV irradiation or ozonation of seawater: A simulation of ballast water treatment [J]. Water Research, 2010, 44(18): 5439-5449.

[11] WU Donghai, YOU Hong, ZHANG Ran, et al. Ballast waters treatment using UV/Ag-TiO_2+O_3 advanced oxidation process with Escherichia coli and Vibrio alginolyticus as indicator microorganisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 174(2/3): 714-718.

[12] WU Donghai, YOU Hong, ZHANG Ran, et al. Inactivation of Escherichia coli using UV/Ag-TiO_2/O_3-mediated advanced oxidation: Implications for ballast water disinfection [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2011, 86(12): 1521-1526.

[13] WU Donghai, YOU Hong, DU Jiaxuan, et al. Effects of UV/Ag-TiO_2/O_3 advanced oxidation on unicellular green alga Dunaliellasalina-implications for removal of invasive species from ballast water [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(3): 513-519.

[14] IMO International Maritime Organization. Guidelines for approval of ballast water management systems (G8) [J]. Annex 4 Resolution MEPC, 2008, 174(58): 1-30.

[15] PERRINS J C, COOPER W J, VAN L J. et al. Ozonation of seawater from different locations: Formation and decay of total residual oxidant-implications for ballast water treatment [J]. Marine Pollution Bulletin, 2006, 52(9): 1023-1033.

[16] 张彭义,祝万鹏.臭氧水处理技术进展[J].环境科学进展, 1995 (6): 18-24.
ZHANG Pengyi, ZHU Wanpeng. Progress of ozonation technology in water treatment[J]. Advance in Environmental Science, 1995(6): 18-24.

[17] PLUMMER J D, EDZWALD J K. Effect of ozone on disinfection by-product formation of algae[J]. Water Science and Technology, 1998, 37(2): 49-55.

[18] 倪福祥,程丽华,王希成,等.污水处理中的紫外消毒技术[J].青岛建筑工程学院学报,2003,24(2):30-32.
NI Fuxiang, CHENG Lihua, WANG Xicheng. Ultraviolet disinfection in sewage treatment[J]. Journal of Qingdao Insitute of Architecture and Engineering, 2003, 24(2): 30-32.

[19] 陈操,孟祥盈,白敏冬,等.基于强电离放电技术制备羟基自由基的船舶压载水处理系统设计[J].高电压技术,2014,40(7): 2238-2244.
CHEN Cao, MENG Xiangying, BAI Mindong, et al. Treatment system of ballast water in oceanic ships using hydroxyl radical (·OH) based on strong electric-field discharge [J]. High Voltage Engineering, 2014, 40(7): 2238-2244.

(编辑　刘　彤)