

城市污水厂二级处理出水深度 处理组合工艺研究

李魁晓¹ 白雪² 李鑫玮¹ 甘一萍¹

(1. 北京城市排水集团有限责任公司科技研发中心,北京 100124;

2. 北京城市排水集团有限责任公司清河污水处理厂,北京 100085)

摘要 为了研究臭氧-曝气生物滤池二级处理出水深度处理组合工艺的处理效果,采用臭氧-曝气生物滤池(biological aerated filter, BAF)组合工艺对城市污水处理厂二级生化处理出水进行深度处理。结果表明,组合工艺对造成水中色度的主要物质腐植酸和富里酸类有机物和嗅味物质中的二甲基三硫和二甲基异苝醇(MIB)能够进行有效去除。臭氧氧化能够显著提高后续BAF单元对COD_{Mn}的去除。在进水COD_{Mn}6~8 mg/L、色度为25~30度、浊度约为8 NTU的条件下,当臭氧投加量为5~6 mg/L、BAF的水力停留时间为1~1.5 h时,出水COD_{Mn}<5 mg/L、色度<5度、浊度<1 NTU,出水水质可满足生产工艺对回用水的水质要求。

关键词 二级出水 深度处理 臭氧 曝气生物滤池

中图分类号 X703.1 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)01-0063-05

Research on advanced treatment of second effluent by ozone and biological aerated filter process

Li Kuixiao¹ Bai Xue² Li Xinwei¹ Gan Yiping¹

(1. Research and Development Center, Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100124, China;

2. Qinghe Wastewater Treatment Plant, Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100085, China)

Abstract Pilot plant with process of ozone and biological aerated filter (BAF) was conducted for advanced purification of the effluent from wastewater treatment plant, which with routine process of AO. Experimental results showed that organics such as humic acid, fulvic acid, dimethyl trisulfide and 2-methyl isoborneol (MIB) can be effectively removed by the combined process. Ozone oxidation can significantly improve the removal of COD_{Mn} by subsequent treatment unit of BAF. COD_{Mn}, chroma and turbidity of the combined process effluent were less than 5 mg/L, 5° and 1 NTU, respectively. The effluent can meet the requirement of the reclaimed water standard.

Key words second effluent; advanced treatment; ozone; biological aerated filter

北京是一个严重缺水的城市,水资源短缺已经成为制约北京经济协调发展的重要因素之一。污水再生利用是解决水资源短缺问题的有效途径,也是满足水资源可持续利用重大需求的有力保障^[1]。传统的深度处理方法包括:混凝/沉淀/过滤、膜过滤、曝气生物滤池(BAF)和臭氧氧化等^[2-9]。混凝/沉淀/过滤法难以有效去除呈高分散系(粒径为0.05~1.5 nm)的有机物;膜过滤法的投资和运行费用均较高,且一旦堵塞清洗困难。城市污水中含有的PPCPs等污染物,经二级生化处理后仍有残留,简单的过滤很难将此类物质去除;曝气生物滤池虽然高效,但无法去除难生物降解有机物;单独臭氧

化的费用较高,且低剂量的臭氧氧化只能将大部分大分子有机物氧化为小分子有机物,而不能将有机物彻底去除。

采用臭氧-曝气生物滤池组合工艺对某城市污水厂二级生化处理出水进行深度处理,利用臭氧预氧化去除色度、浊度和部分有机物,并提高废水的可生化性。后续采用占地面积小、出水水质好、不会发

基金项目:国家“863”高技术研究发展计划项目(2008AA062502);国家“水体污染控制与治理”科技重大专项(2008ZX07314-008)

收稿日期:2010-05-05; **修订日期:**2010-06-01

作者简介:李魁晓(1978~),男,博士,主要从事污水再生处理技术和回用安全性研究。E-mail:kuixiao2008@yahoo.com.cn

生污泥膨胀的 BAF^[10], 以期在较低的处理费用下获得合格的回用水水质。

1 实验装置和方法

1.1 实验装置

采用的臭氧-曝气生物滤池实验装置如图 1 所示。

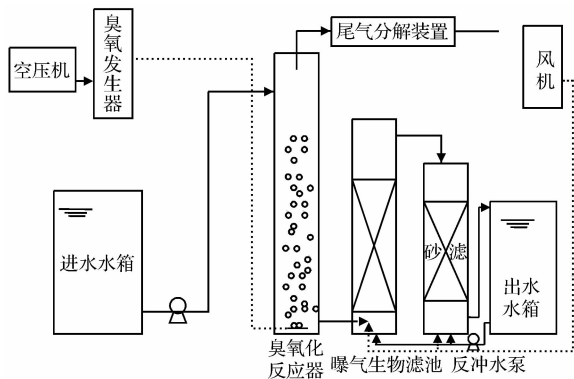


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set-up

臭氧发生器为青岛国林 CF-G-2-500G 型号, 发生量为 500 g/h, 出气口浓度为 20 ~ 30 g/m³, 通过微孔曝气板进行曝气。臭氧反应塔尺寸为 $\varnothing 1\ 000\ \text{mm} \times 7\ 000\ \text{mm}$, 容积为 4.8 m³, 水流量为 20 t/h。上流式曝气生物滤池尺寸为 1 000 mm \times 1 800 mm \times 4 000 mm, 填料选用粒径为 2 ~ 5 mm 的粘土。

1.2 进水水质

臭氧氧化-曝气生物滤池工艺进水为污水处理厂二级处理出水, 水质如表 1 所示。

表 1 臭氧氧化-曝气生物滤池组合工艺进水水质

Table 1 Characters of influent for combined process

项目	最小值	最大值	平均值
COD	29.6	46.6	34.01
BOD	4.62	6.9	5.02
NH ₄ ⁺ -N	0.338	2.72	1.25
NO ₂ ⁻ -N	0	0.23	0.17
NO ₃ ⁻ -N	20.4	24.4	22.64
TN	22.4	27.9	25.1
PO ₄ ⁻ -P	0.13	0.795	0.37

1.3 分析方法

在本研究中, 水质分析方法参照中国国家环境保护总局编写的《水和废水监测分析方法(第 4 版)》标准分析方法。臭氧反应器进气臭氧浓度由

紫外臭氧检测器测定, 反应器出口浓度采用碘量法, 臭氧消耗量为进气浓度与尾气浓度及水中残余浓度之差。

嗅味层次分析法(FPA)参考 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater(APHA, 19th edition)。闻测时, 使用 500 mL 具塞锥形瓶, 内装 200 mL 水样, 在 45 °C 恒温水浴下操作。实验开始时, 单手握取锥形瓶底部, 轻晃水样, 以另一手打开玻璃瓶盖闻测并记录味道的种类及强度。感官气相色谱分析(Sensory GC, SGC)感官气相色谱分析是指将一闻测杯(Olfactory port)连在色谱仪的色谱柱后, 使部分样品气体分流至闻测杯, 通过人的鼻子对在不同时间流出 GC 的气体样品进行嗅味特征定性/定量分析的一种仪器分析方法。结合相应的前处理方法如同时蒸馏萃取(SDE)是鉴别水中嗅味种类及嗅味物质的一个重要手段。

荧光光谱采用 HITACHI F-7000 型荧光分光光度计测定, 实验条件为: 激发波长 200 ~ 400 nm, 发射波长 260 ~ 500 nm, 狭缝宽度 10 nm, 响应时间 0.5 s, PMT 电压 400 V, 扫描速度 1 200 nm/min, 间隔 1 nm。数据采用 Origin 软件进行处理, 以等高线图表征。以超纯水作为空白校正水的拉曼散射。

2 结果与讨论

2.1 臭氧投加量对 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的影响

紫外消光度 UV₂₅₄ 是反映水中能吸收紫外光的有机物的一个综合指标。含不饱和键的有机物、含氮有机物在 254 nm 处都有一定的吸收值。一般认为 UV₂₅₄ 代表带有不饱和双键和苯环的有机物, 它们对紫外光有较强的吸收。臭氧对污水厂二级出水的 COD_{Mn}、UV₂₅₄ 的去除如图 2 所示。

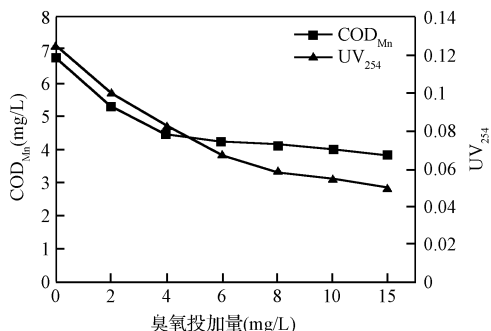


图 2 臭氧投加量对 COD_{Mn} 和 UV₂₅₄ 的影响

Fig. 2 Effect of ozone dose on COD_{Mn}, UV₂₅₄ removal

随着臭氧投加量由 2 mg/L 增加到 10 mg/L 时, COD_{Mn} 的去除率逐渐上升, 臭氧能将部分结构复杂有机物氧化为结构相对简单的有机物, 但不能将其完全矿化, 从而减少了 COD_{Mn} 检测过程中氧化剂的使用量。投量为 4 mg/L 时, 臭氧对 COD_{Mn} 的去除率为 33.9%, 当投加量增加到 6 mg/L 之后, 去除率稳定在 40% 左右。

由图 2 可知, 6 mg/L 的臭氧即可去除 50% 的 UV_{254} , 继续增加臭氧投量, UV_{254} 去除率趋于平缓, 这说明当臭氧投加量在 6 mg/L 时水中可被氧化的芳香族化合物或含有不饱和键类有机物基本已经反应完全。但这并不意味着大分子有机物已经完全矿化。氧的氧化能力虽然比氯强, 氧化程度却很难达到完全矿化, 过程中对紫外光有强吸收性的大分子往往被氧化成小分子。

2.2 臭氧对污水可生化性的影响

在污水处理中底物降解在污水处理中具有十分重要的意义, 如果污水中的底物是可降解的, 说明该污水采用生物处理法进行无害化处理是可行的。

评价污水处理的可生化性有很多方法, 最简单的方法是用 BOD_5 和 COD 之间关系简单评价。臭氧氧化对水中有机物可生化性的影响如图 3 所示。

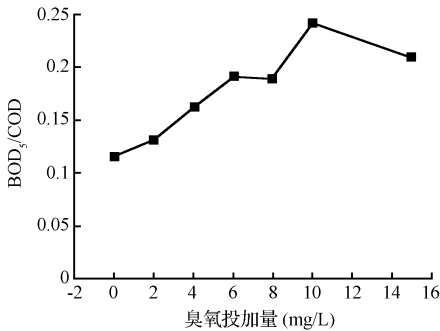


图 3 臭氧投加量与污水可生化性的关系
Fig. 3 Effect of ozone dose on BOD_5/COD

二级处理出水经过传统生物处理后 BOD_5 值较低, 为 4~6 mg/L, 大量的研究结果表明, 具有饱和结构的有机物容易升华降解, 而具有非饱和构造的有机物不易生化降解。臭氧氧化优先攻击不饱和键导致水中具有紫外消光性的物质显著减少, 此外臭氧将大分子氧化成结构相对简单的小分子醛类和羧酸类物质, 从而提高了出水的可生化性 (图 3)。 BOD_5/COD 最初的 0.12 增大到 0.19, 在投量为 10 的时候达到 0.24, 表明可生化性得到显著提高, 继

续增加臭氧投加量可生化性不再发生明显变化。继续增加臭氧投加量导致 BOD_5 呈现缓慢下降的趋势, 这可能是由于臭氧氧化过程中产生的易被生物代谢的小分子有机物在过量臭氧存在的条件下被进一步的氧化矿化, 导致 BOD_5 出现下降。

2.3 组合工艺对再生水中色度的去除

水的色度主要由溶解性有机物、悬浮胶体、铁锰和颗粒物引起, 其中光吸收和散射引起的表色较易去除, 溶解性有机物引起的真色较难去除。致色有机物的特征结构是带双键和芳香环, 代表物是腐殖酸和富里酸。

组合工艺处理过程色度变化如图 4 所示, 二沉水的色度 20~30 度, 组合工艺中臭氧单元对色度有显著的去色效果, 4 mg/L 的臭氧量可去除 80% 的色度, 色度降至 5 mg/L 以下, 后续曝气生物滤池处理对出水色度基本没有影响, 能够稳定在 10 度以下。

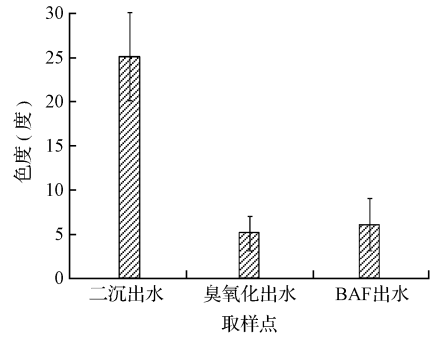


图 4 组合工艺处理过程色度变化
Fig. 4 Color removal of the treatment system

2.4 组合工艺对再生水嗅味的去除

FPA 分析结果如表 2 所示, 由表 2 中数据可以看出, 二级出水中较强的腥臭味 (4) 和微弱的土霉味 (2.5)。感官色谱对二级出水分析的谱图, 表明二级出水中有一定含量的二甲基三硫, 这可能是腥臭味的主要来源之一。同时, 还检测出一定含量的 MIB, 这可能是土霉味的主要来源之一。

表 2 不同单元处理出水 FPA 分析结果
Table 2 Odor removal of treatment system

水样	二级出水	O_3	BAF
FPA 结果	腥臭味 (4) 土霉味 (2.5)	土霉味 (2.5)	土霉味 (3.3)

为了进一步确定嗅味物质的变化, 使用感官色谱分析了处理工艺过程二甲基三硫与 MIB 的变化, 结果如图 5 所示。

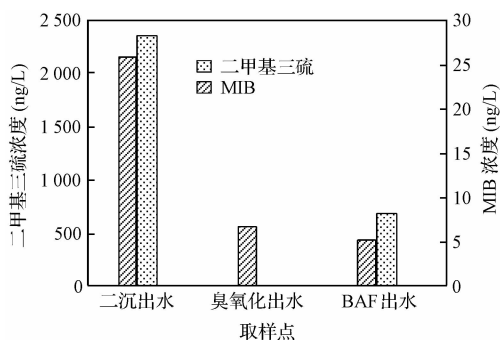


图5 不同单元处理出水二甲基三硫与MIB的变化

Fig. 5 Dimethyl trisulfide and MIB removal of the treatment system

由图5可知,不同单元处理出水二甲基三硫与MIB的变化。二沉水中的浓度较高,臭氧化对2种物质都具有较好的去除效果。经过臭氧化后二甲基三硫低于检测线,但再次经过BAF后又出现了该类物质,但浓度较低。

2.5 组合工艺处理过程有机物的变化

在BAF之前增加预臭氧工艺,以强化对有机物的去除效果。组合工艺对 COD_{Mn} 的去除如图6所示。

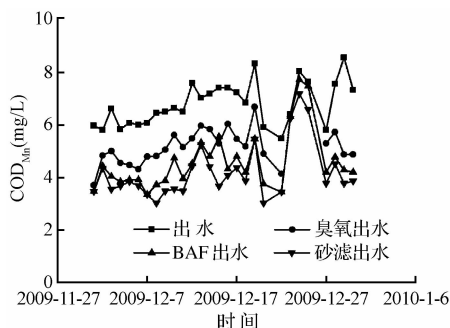
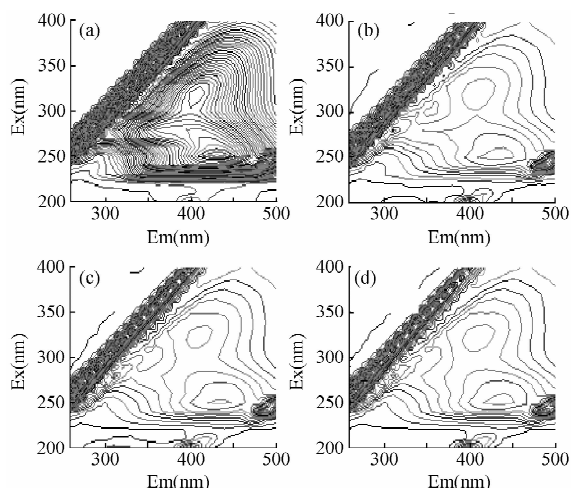


图6 臭氧+BAF+砂滤工艺对 COD_{Mn} 的去除效果

Fig. 6 COD_{Mn} removals of combined process

臭氧氧化对 COD_{Mn} 的去除率约为 $25.8 \pm 6.3\%$,BAF对 COD_{Mn} 的去除率约为 $20.9 \pm 8.7\%$ 。可知,增加臭氧处理单元后,可以显著地提高组合工艺对有机物的去除率。

城市污水二级处理出水中荧光类有机物主要有腐殖酸类、富里酸类、微生物代谢副产物及少量蛋白质类有机物。本实验进一步研究了水中所含荧光类物质在组合工艺深度处理过程中的变化。城市污水深度处理过程中有机物三维光谱的变化如图7所示。



(a)二沉出水;(b)臭氧化出水;(c)BAF出水;(d)砂滤出水

图7 深度处理过程三维荧光的变化

Fig. 7 3DMME spectrum of different samples

由图7可知,臭氧对二沉水中5个区域类型的荧光类有机物具有很好的降解作用。二级处理出水中腐殖酸类物质和富里酸类物质荧光峰强度分别为348和426。臭氧投加量为6 mg/L时对荧光强度的去除率达85.92%和86.62%。经过曝气生物滤池后荧光强度有进一步的去除,但无法彻底去除荧光物质,说明即使经过臭氧-曝气生物滤池处理,再生水中还是存在痕量的荧光物质。

3 结论

(1)臭氧氧化能有效去除水的 COD_{Mn} 、 UV_{254} 和色度。投量为6 mg/L时, COD_{Mn} 、 UV_{254} 和色度去除率分别为33.9%、50%和75%。臭氧氧化能增加 BOD_5/COD 比值,提高有机物的可生化性,有利于后续生物处理。6 mg/L的臭氧可将二级出水的 BOD_5 由3.6 mg/L提高到4.8 mg/L, BOD_5/COD 最初的0.12增大到0.19,在投量为10的时候达到0.24,表明可生化性得到提高,继续增加臭氧投加量可生化性不再发生明显变化。

(2)臭氧+曝气生物滤池+砂滤池组合工艺可以有效地降低出水的色度和嗅味等感官指标。运行稳定时,工艺出水色度能够保证在10度以下, COD_{Mn} 、三维荧光监测表明组合工艺对有机物同样具有较好的去除效果,对 COD_{Mn} 的去除率可达45%,在有机物去除过程臭氧单元起着关键作用。考虑到臭氧氧化的目标和经济运行费用,臭氧氧化最佳设计运行参数建议为臭氧消耗量6 mg/L,臭氧

接触氧化时间 5 ~ 10 min。

参 考 文 献

- [1] 郑兴灿. 城市污水处理的发展趋势与科学决策. 建设科技(建设部), **2006**, (17): 14-15
Zheng Xingcan. Development trend and scientific decision of municipal wastewater treatment. Construction Science and Technology, **2006**, (17): 14-15 (in Chinese)
- [2] 姜应和, 张发根. 混凝法在城市污水强化处理中的应用. 中国给水排水, **2002**, 18(3): 30-32
Jiang Yinghe, Zhang Fagen. Application of coagulation process in enhanced treatment of urban wastewater. China Water & Wastewater, **2002**, 18(3): 30-32 (in Chinese)
- [3] 仇付国, 王晓昌, 纪海霞. 城市污水超滤再生处理效果及安全性评价. 环境污染治理技术与设备, **2004**, 5(2): 56-59
Qiu Fuguo, Wang Xiaochang, Ji Haixia. Treatment effects and safety assessment of municipal sewage reuse by ultrafiltration. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, **2004**, 5(2): 56-59 (in Chinese)
- [4] Yasumoto Magara, Shoichi Kunikane, Masaki Itoh. Advanced membrane technology for application to water treatment. Water Sci. Technol., **1998**, 37(10): 91-99
- [5] Rittmann B. E., Stilwell D., Garside J. C., et al. Treatment of a colored groundwater by ozone-biofiltration: Pilot studies and modeling interpretation. Water Res., **2002**, 36(13): 3387-3397
- [6] Westerman P. W., Bicudo J. R., Kantardjieff A. Upflow biological aerated filters for the treatment of flushed swine manure. Bioresource Technol., **2000**, 74(3): 181-190
- [7] 王树涛, 马军, 田海, 等. 污水厂二级处理出水的臭氧氧化特性及其动力学. 中国给水排水, **2007**, 23(23): 79-81
Wang Shutao, Ma Jun, Tian Hai, et al. Ozonation characteristics and kinetics of secondary effluent from WWTP. China Water & Wastewater, **2007**, 23(23): 79-81 (in Chinese)
- [8] 张绍梅, 周北海, 刘苗, 等. 臭氧/生物活性炭深度处理密云水库水中试研究. 中国给水排水, **2007**, 23(21): 81-84
Zhang Shaomei, Zhou Beihai, Liu Miao, et al. Pilot-scale study on O₃/BAC process for advanced treatment of Miyun Reservoir Water. China Water & Wastewater, **2007**, 23(21): 81-84 (in Chinese)
- [9] 查人光, 韩帮军, 马军, 等. 臭氧多相催化氧化技术在水厂深度处理中的应用. 中国给水排水, **2007**, 23(17): 1-5
Zha Renguang, Han Bangjun, Ma Jun, et al. Application of catalytic ozonation technology to advanced treatment in waterworks. China Water & Wastewater, **2007**, 23(17): 1-5 (in Chinese)
- [10] 张杰, 曹相生, 孟雪征. 曝气生物滤池的研究进展. 中国给水排水, **2002**, 18(8): 26-29
Zhang Jie, Cao Xiangsheng, Meng Xuezheng. Research progress on biological aerated filter. China Water & Wastewater, **2002**, 18(8): 26-29 (in Chinese)