

科研与开发

臭氧预氧化/曝气生物滤池污水深度处理特性研究

王树涛¹, 马 军¹, 田 海¹, 张海洋²

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;

2. 哈尔滨文昌污水处理厂, 黑龙江 哈尔滨 150059)

摘要:研究了臭氧预氧化/曝气生物滤池联合工艺对生活污水二级出水的处理特性。结果表明当臭氧投量为 10 mg/L、接触时间为 4 min 时,臭氧预氧化/BAF 联合工艺对 COD、NH₃-N 的去除率分别达到 58% 和 90%;使 TOC、UV₂₅₄ 和色度分别降低了 25%、75% 和 90%。在上述投量和接触时间条件下,臭氧氧化使 TOC/UV₂₅₄ 值升高 1 倍,使可生化溶解性有机碳(BDOC)由原来的 0.8~1.1 mg/L 提高到 2.0~2.7 mg/L。臭氧预氧化使分子质量小于 1 k 的有机物比例由原来的 52.9% 升高到 72.73%。

关键词:臭氧预氧化;曝气生物滤池(BAF);深度处理;二级出水

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)11-0032-05

Advanced treatment of sewage secondary effluent by preozonation/biological aerated filter (BAF)

WANG Shu-tao¹, MA Jun¹, TIAN Hai¹, ZHANG Hai-yang²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Wenchang Wastewater Treatment Plant of Harbin, Harbin 150059, China)

Abstract: The degradation characteristics of sewage secondary effluent by the preozonation/biological-aerated-filter (BAF) coupling process were studied. The experimental results indicated that the removal rates of COD, NH₃-N, TOC, UV₂₅₄ and the color of secondary effluent reached 58%, 90%, 25%, 75% and 90%, respectively, with 10 mg/L of ozone dosage and 4 min of the contact time. Preozonation enhanced the biodegradability of the secondary effluent by doubling the TOC/UV₂₅₄ ratio and improving the BDOC value from original 0.8-1.1 mg/L to final 2.0-2.7 mg/L with the dosage and contact time mentioned above. At the same time, the rate of organics whose MW < 1 k Dalton in the secondary effluent was increased from original 52.9% to final 72.73% in 4 min of preozonation time.

Key words: preozonation; biological aerated filter (BAF); advanced treatment; secondary effluent

我国城市缺水已经成为阻碍和制约经济持续发展的重要因素^[1-2],而城市污水深度处理与回用是缓解水资源紧张的有效措施。传统的污水深度处理工艺一般为在二级生物处理的基础上采用混凝、沉淀、过滤工艺,但其不可避免地存在占地面积大、处理系统复杂、运行管理难度大等不足^[3]。曝气生物滤池是 20 世纪 80 年代末在欧美发展起来的一种新型污水处理技术,其占地面积小、出水水质好、产污泥量少,并且具有模块化结构、自动化操作性强等特点^[4],近年来成为研究热点^[5-8]。生活污水经二级生化处理以后,有机物负荷通常较低,水中残留的有机物大多是难生物降解的有机物,化学预氧化可以有效地将大分子有机物转化为分子质量较小的有机

物,提高二级处理出水中有机物的可生化性,通过化学预氧化和生物处理(如曝气生物滤池)的组合工艺就可大大提高污水深度处理的效率。臭氧具有很强的氧化性(氧化还原电位为 -2.07 V,仅次于氟),臭氧氧化作为给水或污水深度处理技术或作为生化处理的预处理技术一直受到关注^[9-11]。笔者利用臭氧的强氧化性,建立了臭氧预氧化/曝气生物滤池(BAF)污水深度处理组合工艺,并研究了臭氧预氧化强化曝气生物滤池污水深度处理特性与效能。

1 实验部分

1.1 实验模型及实验过程

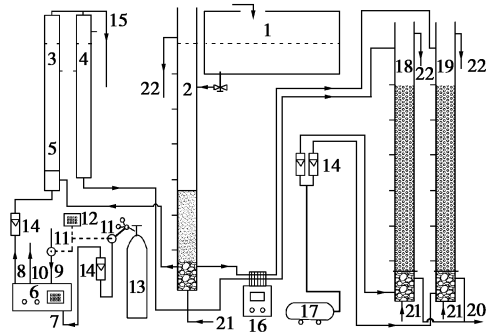
本研究的工艺流程如图 1 所示。原水经砂滤柱

收稿日期:2006-07-18

基金项目:教育部科技创新重大项目培育基金(705013)

作者简介:王树涛(1975-),男,博士生;马军(1962-),男,教授,博士生导师,研究方向为水处理理论与工艺,0451-86284462。

(滤料为粒径 1~3 mm 的石英砂,滤料柱高 300 mm)后,一部分经臭氧预氧化后由蠕动泵送入 1 号 BAF 生物柱,一部分直接由蠕动泵送入 2 号 BAF 生物柱。BAF 生物柱为内径 40 mm、高 2 400 mm 的有机玻璃柱,填料为直径 2~4 mm 的轻质陶粒,填料层高 1 600 mm。2 个 BAF 生物柱均采用下向流,设计流量为 1 L/h,空床停留时间为 0.8 h。



1—原水储水箱;2—砂滤柱;3—臭氧反应柱;4—臭氧缓解柱;
5—砂芯曝气板;6—臭氧发生器;7—氧气入口;8—臭氧出口;
9—冷却水入口;10—冷却水出口;11—电磁阀;12—自动控制器;
13—氧气瓶;14—气体流量计;15—臭氧尾气外排口;
16—蠕动泵;17—空气泵;18—1号BAF柱;19—2号BAF柱;
20—BAF柱出水口;21—反冲洗进水;22—反冲洗出水

图 1 污水深度处理工艺流程示意图

臭氧发生器(G-1型,哈尔滨久久电化学工程技术有限公司)以氧气为气源。臭氧接触反应柱为外径 40 mm、长 1 600 mm 的玻璃柱,曝气板为 5 mm 厚的 G-3 砂芯滤板。臭氧发生器每间隔 36 min 工作 4 min(根据设计流量确定,由自动控制器控制),同时两电磁阀开启接通冷却水和氧气源。所产生的臭氧经流量计计量并通过砂芯滤板曝入后,与砂滤后的污水二级处理出水接触、反应,出水经缓解柱停留后(以保证其中无残余臭氧),进入 BAF 生物柱。臭氧尾气外排到大气中。

1.2 曝气生物滤池生物膜的培养

以哈尔滨工业大学某区新鲜生活污水为原水(COD 质量浓度 350~400 mg/L, $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度 30~40 mg/L),以某污水厂二沉池的活性污泥(污泥质量浓度约 2 000 mg/L)为接种污泥,将其按 3:1 混合后加入到反应器中闷曝 3 d,其间每培养 1 d 由反应器出口放掉一半反应液,再补充相应数量的新鲜生活污水。3 d 后,以该污水处理厂的二级处理出水 and 上述生活污水按一定比例混合后作为原水,并逐渐增加前者的比例,直至完全以前者为原水继续挂膜培养。由于污水二级处理出水的 COD 值比较低(30~50 mg/L),COD 的去除率达到并稳定在 25% 左右时认为挂膜成功。

(上接第 31 页)

- [5] Joseph C, Klein M, David M, *et al.* Surface analysis by photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy of molybdenum-doped raney nickel catalyst[J]. *Anal Chem*, 1984, 56: 685 - 689.
- [6] Irchenko A G, Khakimov Y S, Abidova M F. Use of alloy catalysts for continuous hydrogenation of glucose to sorbitol[J]. *Uzb Khim Zh*, 1990, 3: 66 - 68.
- [7] Azim bekovs R, Ivchenko A G. Semi-continuous hydrogenation of glucose[J]. *Uzb Khim Zh*, 1985, 4: 73 - 74.
- [8] Tai A, Kikukawa T, Sugimura T, *et al.* An improved asymmetrically-modified nickel catalyst prepared from ultrasonicated Raney nickel[J]. *Bell Chem Soc Jpn*, 1994, 67: 2417 - 2473.
- [9] Gallezot P, Cerino P J, Blanc B, *et al.* Glucose hydrogenation on promoted Raney-Nickel catalyst[J]. *J Catal*, 1994, 146(1): 93 - 102.
- [10] Hadley R I. Hydrogenation catalyst: US, 4018835[P]. 1977 - 04 - 19.
- [11] Hoffer B W, Crezee E, Mooijman P R M, *et al.* The role of active phase of Raney-type Ni catalysts in the selective hydrogenation of *D*-glucose to *D*-sorbitol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 253: 437 - 452.
- [12] Hoffer B W, Crezee E, Mooijman P R M, *et al.* Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the selective hydrogenation of *D*-glucose[J]. *Catal Today*, 2003, 79/80: 35 - 41.
- [13] Mickele B, Pierre G, Alain P, *et al.* Active carbons as catalysts for liquid phase reactions[J]. *Catal Today*, 2005, 102/103: 160 - 165.
- [14] Gallezot P, Nicolau N, Fleche G, *et al.* Glucose hydrogenation on ruthenium catalysts in a trickle-bed reactor[J]. *J Catal*, 1998, 180(1): 51 - 55.
- [15] Gorp K V, Boerman E, Cavenaghi C V, *et al.* Catalytic hydrogenation of fine chemicals sorbitol production[J]. *Catal Today*, 1999, 52: 349 - 361.
- [16] Auer A, Freund A, Pietsch J, *et al.* Carbon as supports for industrial precious metal catalysts[J]. *Appl Catal A*, 1998, 173: 259 - 271.
- [17] Gurrero Ruiz A, Badenes P, Rodriguez I. Study of some factors affecting the Ru and Pt dispersions over high surface area graphite-supported catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 173: 313 - 321.
- [18] Betancourt P, Rives A, Hubaut R, *et al.* A study of ruthenium-alumina system[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1998, 170: 307 - 314.
- [19] 余建强. 影响 Ru/C 催化剂性能的若干因素[J]. *稀有金属材料与工程*, 1997, 6: 52 - 55.
- [20] 王向宇, 梁雨珍, 徐三魁. 有机助剂对葡萄糖加氢反应中 Ru/C 催化剂的影响[J]. *郑州大学学报: 理学版*, 2005, 37(4): 80 - 83.
- [21] 卢世刚, 杨汉西, 王长发. 储氢合金用作硝基苯电解加氢的催化电极研究[J]. *电化学*, 1995(1): 15 - 19.
- [22] Luo H S, Guo H B, Li H X, *et al.* A novel ultrafine Ru-B amorphous alloy catalyst for glucose hydrogenation to sorbitol[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2002, 13: 1221 - 1224.
- [23] Li Hexing, Li Hui, Wang Minghui. Glucose hydrogenation over promoted Co-B amorphous alloy catalyst[J]. *Appl Catal A: General*, 2001, 207(1/2): 129 - 137. ■

1.3 分析指标及方法

本研究中的分析项目和分析方法如表 1 所示。

表 1 分析项目及仪器方法

| 分析项目 | 分析方法 |
|------------------------|----------------------------|
| COD, BOD | 重铬酸钾法, 接种培养法 |
| 总有机碳(TOC) | Shimadzu TOC-5000 分析仪 |
| 氨氮(NH ₃ -N) | 纳氏试剂光度比色法 |
| 总氮(TN) | Shimadzu TOC-5000 分析仪 |
| pH | 雷磁 pH 计 |
| UV ₂₅₄ | Shimadzu UV-2550 分析仪 |
| 生化需氧量(BDOC) | 见参考文献[12] |
| 分子质量分布 | 超滤膜法/Shimadzu TOC-5000 分析仪 |
| 色度 | 铂钴标准比色法 ^[13] |

注:用 K₂Cr₂O₇ 和 CoSO₄ 配成标准色列, 420 nm 处测定。吸光度: 所得标准曲线方程为 $y = 0.0004x + 0.0021$, $R^2 = 0.9998$ (其中 y 为色度值, x 为吸光度值)。

实验用水为哈尔滨某污水处理厂生化处理后的二级出水, 使用前先经过 30 cm 高的砂滤柱(滤料当量直径为 1~3 mm)过滤, 以避免 SS 对实验的影响(本文主要研究溶解性有机物的臭氧化规律)。砂滤后的主要水质指标见表 2。

表 2 砂滤后的原水水质

| 指标 | COD 质 量浓度/ mg·L ⁻¹ | BOD 质 量浓度/ mg·L ⁻¹ | NH ₃ -N 质量浓度/ mg·L ⁻¹ | TN 质量 浓度/ mg·L ⁻¹ | TOC 质 量浓度/ mg·L ⁻¹ | UV ₂₅₄ / cm ⁻¹ | pH |
|-----|-------------------------------------|-------------------------------------|---|------------------------------------|-------------------------------------|---|-----|
| 数值 | 30~50 | 8~15 | 12~20 | 20~30 | 9~13 | 0.18~6.9~ 0.24 | 7.9 |
| 平均值 | 40 | 11.5 | 16 | 25 | 11 | 0.21 | 7.4 |

2 实验结果与讨论

2.1 臭氧预氧化时间的确定

在投量为 10 mg/L 情况下, 臭氧单独预氧化对污水二级处理出水中 COD 和 TOC 的去除结果如图 2 所示。可以看出, 臭氧化接触时间为 4 min 时, COD 和 TOC 质量浓度由初始时的 38.2、10.92 mg/L 降低到 29.6、8.11 mg/L, 去除率分别达到 25.7%、16.5%。延长接触时间到 30 min 时, COD 和 TOC 的去除率仅增加 5%, 这说明在该投量条件下, 4 min 为最佳接触时间, 此时臭氧的利用效率最高, 所以该研究的预氧化时间确定为 4 min, 臭氧投量均为 10 mg/L。

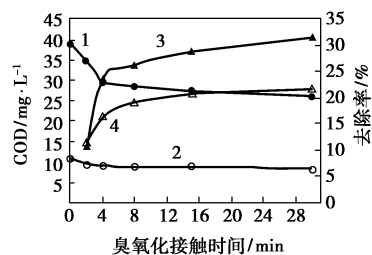


图 2 臭氧预氧化对 COD 和 TOC 的去除
1—COD 质量浓度; 2—TOC 质量浓度; 3—COD 去除率;
4—TOC 去除率

图 2 臭氧预氧化对 COD 和 TOC 的去除

2.2 臭氧预氧化/BAF 联用对二级出水的降解特性

对臭氧预氧化/BAF 联用工艺对污水二级处理出水的降解特性研究持续了 3 个月左右。在工艺运行期间, 每间隔 2~5 d 在各取样点分别取样一次(共 40 批次左右), 考察臭氧预氧化/BAF 联合工艺对 COD 和 NH₃-N 的去除情况, 结果分别见图 3、图 4。由图 3 可知, 臭氧单独预氧化和单独 BAF 对 COD 的去除率分别稳定在 20%~30% 和 17%~25%, 而臭氧预氧化/BAF 联合工艺的去除率达到 46%~63%, 其中臭氧预氧化既具有直接氧化去除 COD 的作用, 又具有增加可生化性而强化 BAF 去除 COD 的作用。由图 4 可以看出, 在实验所采用的臭氧投量和接触时间条件下, 臭氧预氧化对 NH₃-N 的去除率小于 2%, 甚至出现负值, 这是因为臭氧化将水中部分有机氮转化 NH₃-N 的缘故。此外, 单独

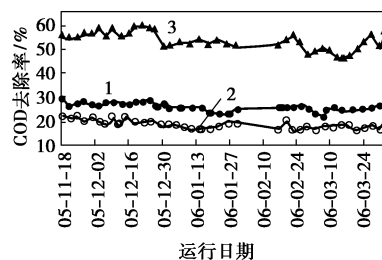


图 3 臭氧预氧化/BAF 工艺对 COD 的去除
1—臭氧预氧化; 2—单独 BAF; 3—臭氧预氧化 + BAF
曝气量 8 L/min、水温 17~22℃、原水 COD 30~50 mg/L(下同)

图 3 臭氧预氧化/BAF 工艺对 COD 的去除

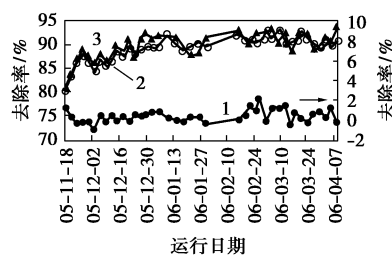
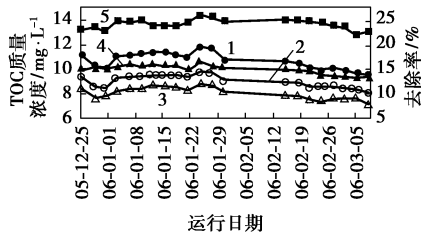


图 4 臭氧预氧化/BAF 工艺对 NH₃-N 的去除
1—臭氧预氧化; 2—单独 BAF; 3—臭氧预氧化 + BAF

图 4 臭氧预氧化/BAF 工艺对 NH₃-N 的去除

BAF及预氧化/BAF联合工艺对NH₃-N的去除率几乎相同,整个实验期间维持在90%左右,出水NH₃-N质量浓度为1.5~3.5 mg/L。可见NH₃-N的去除主要是BAF生物去除的贡献,臭氧预氧化没有明显的强化作用。

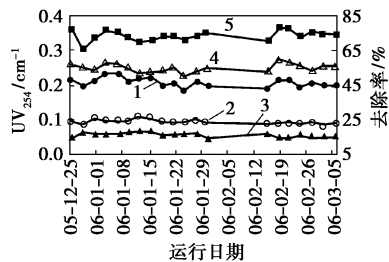
臭氧预氧化/BAF工艺对TOC的去除情况如图5所示。污水二级处理出水的TOC质量浓度为9~12 mg/L,臭氧预氧化对TOC的去除率基本维持在15%左右,而臭氧预氧化/BAF联合工艺将TOC的去除率提高到25%左右。臭氧预氧化虽然不能将有机物完全矿化(仅有15%的去除率),但其可以将大分子有机物部分氧化成小分子有机物而提高其可生化性(见后文),因此强化了后续的BAF工艺的处理效能。



1—原水;2—臭氧氧化后水;3—臭氧化+BAF出水;
4—臭氧化去除率;5—臭氧化+BAF去除率

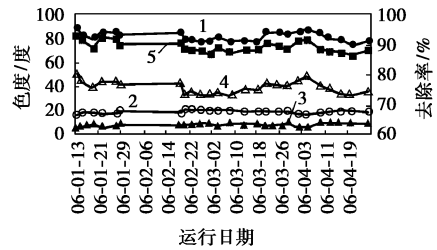
图5 臭氧预氧化/BAF工艺对TOC的去除

臭氧预氧化/BAF对污水二级处理出水UV₂₅₄和色度的去除情况如图6、图7所示。UV₂₅₄主要表示在254 nm处有吸收的具有C=C、C=O双键结构的有机物,如酚类、多环芳烃、芳香酮、芳香醛等含有苯环结构的物质。由图6、图7可以看出,臭氧预氧化/BAF对UV₂₅₄和色度的去除率分别达到75%和90%,而臭氧预氧化对UV₂₅₄和色度的去除率分别达到60%和80%,说明臭氧预氧化以后,大多数有机物的C=C、C=O双键结构以及发色基团都已被破坏,可见臭氧预氧化对UV₂₅₄和色度的去除起主导作用。



1—原水;2—臭氧氧化后水;3—臭氧化+BAF出水;
4—臭氧化去除率;5—臭氧化+BAF去除率

图6 臭氧化对UV₂₅₄的去除

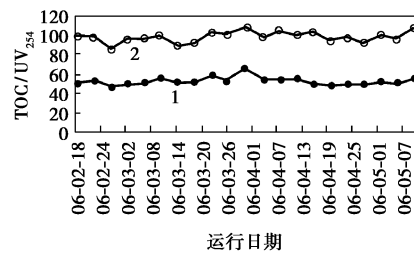


1—原水;2—臭氧氧化后水;3—臭氧化+BAF出水;
4—臭氧化去除率;5—臭氧化+BAF去除率

图7 臭氧化对色度的去除

2.3 臭氧预氧化对污水二级处理出水可生化性的贡献

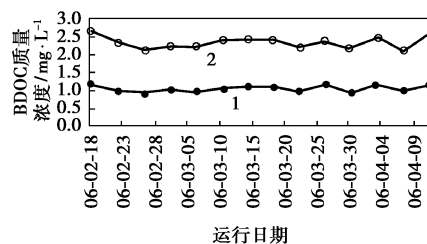
水中有机物的TOC与UV₂₅₄的比值在30以上时,污水适于生化处理^[14]。应用TOC/UV₂₅₄指标研究污水二级处理出水及臭氧化对其可生化性的影响,结果如图8所示。可以看出,污水二级处理出水的TOC/UV₂₅₄为46左右,二级出水有一定的可生化性。臭氧预氧化4 min后,TOC/UV₂₅₄值增加1倍,可见在较短的时间内,臭氧化就可大大地提高二级出水的可生化性。



1—原水;2—臭氧氧化后水

图8 臭氧预氧化对TOC/UV₂₅₄值的影响

可生化溶解性有机碳(BDOC)是水中能被异养菌无机化的那部分有机物,BDOC含量越低,越不利于生长繁殖微生物。臭氧预氧化过程对BDOC的影响如图9所示,可以看出污水二级处理出水的BDOC质量浓度基本为0.8~1.1 mg/L,臭氧化4 min以后,使BDOC质量浓度达到2.0~2.7 mg/L,比原来提高了150%左右。由此可以明显看出,臭氧化可以



1—原水 BDOC;2—臭氧氧化后水 BDOC

图9 臭氧预氧化对BDOC的影响

大幅度地提高污水二级处理出水的可生化性,将其作为生物处理的预处理,可以有效地提高生化处理效率。

2.4 臭氧预氧化对有机物相对分子质量分布的影响

测定二级出水和臭氧化处理水的分子质量分布时,先用 0.45 m 滤膜过滤,然后以高纯氮气为动力(0.5 MPa),采用 Millipore 公司的截流相对分子质量分别为 1 k、3 k、5 k、10 k、100 k 的超滤膜分别过滤后,测定其 TOC 值。改变分子质量分布是臭氧化的典型特征,实验结果显示,污水二级处理出水中溶解性有机物主要集中在分子质量小于 1 k 和 5 k~10 k,分别占总数的 52.9% 和 21.4%。臭氧化 4 min 就使得水中有机物的分子质量分布发生了明显的变化,小于 1 k 的有机物的比例升高到 72.73%,分子质量在 1 k~3 k 的有机物比例由原来的 4.09% 升高到 9.95%。总的趋势是大分子有机物比例明显减少,小分子有机物比例明显增加。

参考文献

- [1] 周彤. 污水回用是解决城市缺水的有效途径[J]. 给水排水, 2001, 27(11): 2-8.
- [2] 王志文, 朱维斌, 许光明. 城市污水回用问题分析[J]. 水资源保护, 2004(3): 16-18.
- [3] 潘孝宇, 宋乾武, 李秀金. 化学混凝与曝气生物滤池组合工艺用于再生水处理中试研究[J]. 环境科学研究, 2005, 18(6): 64-67.
- [4] 崔福义, 张兵, 唐利. 曝气生物滤池技术研究与应用进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(10): 1-7.
- [5] Rebecca M, Joanne Q, Tom S. The effects of media size on the performance of biological aerated filters[J]. Water Science and Technology, 2001, 35(10): 2514-2522.
- [6] Mann A. Performance of floating and sunken media biological aerated filters under unsteady state condition[J]. Water Research, 1999, 33(4): 1108-1113.
- [7] 王春荣, 李军, 王宝贞, 等. 两种不同填料曝气生物滤池处理生活污水的经验模型[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(12): 56-60.
- [8] 王璟, 杨宝红, 王正江, 等. 曝气生物滤池-气浮工艺处理电厂废水及回用[J]. 工业水处理, 2002, 22(12): 57-59.
- [9] 傅金祥, 梁建浩, 杨涛. 臭氧预氧化工艺处理微污染源水的中试研究[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2006, 22(2): 285-288.
- [10] Barredo-Damas S, Iborra-Clar M I, Bes-Pia A. Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile wastewater[J]. Desalination, 2005, 182: 267-274.
- [11] Hsu Yung-Chien, Yang Hsiang-Cheng, Chen Jyh-Herng. The enhancement of the biodegradability of phenolic solution using preozonation based on high ozone utilization[J]. Chemosphere, 2004, 56: 149-158.
- [12] 王占生, 刘文君. 微污染源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 152-160.
- [13] 国家环保局. 水和废水分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [14] Tambo N, Kamei K. Treatability evaluation of general organic matter matrix conception and its application for a regional water and waste water system[J]. Water Research, 1978, 12: 931-950. ■

四位一体——拜耳技术工程(上海)有限公司推出全新的商业模式

2006 年 10 月 11 日, 德国拜耳技术工程有限公司于上海举行新闻发布会, 宣布其“四位一体”的全新商业模式, 即集合技术开发、设备供应、项目管理、咨询服务于一体的国际化工程总承包服务。

拜耳技术工程公司一直以来专注于化工、医药行业的工程建设、工艺开发、厂房维护等贯穿工厂生命周期的服务, 然而, 单一的工程施工并不能满足公司对不断变革的行业市场的探索。凭借雄厚的科研实力和丰富的项目管理经验, 拜耳技术工程公司率先推出了面向亚太地区的“四位一体”的商业模式, 不单为客户提供技术的开发、设备的供应、项目的管理或方案的咨询, 而是一个融合四项为一体的整合服务, 以此为其客户带来持续创新和整合服务的价值和利益。

为实现这一新型商业模式, 拜耳技术工程(上海)有限公司在资质和科技创新方面作出了很大的努力。于 2006 年 9 月, 公司正式获得了由上海市建委授予的外商投资企业建筑施工资质证书, 列于许可认证名单中的项

目工程师可以免于施工安全测试, 从而大大拓宽了拜耳技术工程公司的商业领域, 并提高了其市场的竞争力。

对于技术创新, 公司一直将其视为最值得投入和最有价值的项目。近日, 公司面向亚太区推出了一个名为“创新管理”的计划, 意在招募一批具备相当科研能力的公司及学术机构作为合作伙伴, 以增强拜耳技术工程公司在科研创新方面的资源。

对此, 拜耳技术工程公司副总裁及亚太区总监郭安明博士表示: “我们很高兴看到科技创新与可持续发展在中国已成为热点话题, 拜耳技术工程公司在亚洲区的发展也一直坚持着这样一个方向, 致力于在行业中引领科技发展的趋势。因此, 我们视已有的近 400 名工程、科研、技术人员和各方面专业人才为公司最宝贵的资源, 同时更期待与中国各大科研机构及公司建立合作伙伴关系, 推动‘四位一体’的商业模式, 为客户带来更有价值的全方位服务。”(高燕)