

高级氧化-生化耦合技术处理 低浓度有机污水用作回用水实验研究

钟理, 陈建军, 郭文静, 朱运伟

(华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640)

摘要: 实验研究了臭氧高级氧化-生化耦合技术处理低浓度有机污水。以某炼油厂乙烯废水为例, 在低臭氧投加量 1.5 ~ 2.0 mg/L 及其他一定条件下, 出水 COD_{Cr} 平均不到 33 mg/L, 石油类污染物平均去除率达到了 67.2%, 出水挥发酚最高质量浓度仅 0.016 mg/L, 硫化物平均降解率为 65.2%, 氨氮去除率保持在 87.9% 以上, 优于活性炭处理方法。实验还发现, 低剂量臭氧投加量的影响不如废水流量及水质变化影响显著, 前者既可提高有机物的可生化性, 又不会对微生物产生抑制作用。

关键词: 乙烯废水; 臭氧; 生化处理; 高级氧化

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)01-0039-04

Experimental study on reclamation and reuse of low-concentration organic wastewater treated by coupling advanced oxidation and biodegradation

ZHONG Li, CHEN Jian-jun, GUO Wen-jing, ZHU Yun-wei

(College of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The low-concentration organic wastewater treatment by coupling advanced ozone oxidation and biodegradation was studied experimentally. Using wastewater from a certain ethylene plant as an example, with 1.5 ~ 2 mg/L of a low ozone mass concentration and under certain conditions, the average COD_{Cr} of the effluent is less than 33 mg/L, the highest content of volatile phenyls of the effluent is 0.016 mg/L, and the average removal efficiency of sulfides and oil pollutants is 65.2% and 67.2%, respectively. And the removal efficiency of ammonia-nitrogen is above 87.9%, which is superior to the activated carbon adsorption. The results also indicate that variations of wastewater flow rate and pollutant concentration are dominant comparing to the ozone dosage, and the low ozone concentration can improve the biodegradation of pollutants without negative effects on microorganism.

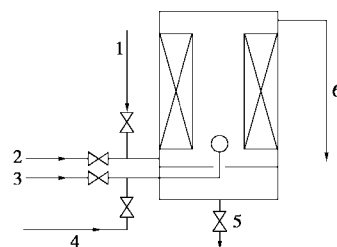
Key words: ethylene wastewater; ozone; biodegradation; advanced oxidation

废水回用深度处理方法主要有活性炭吸附、膜分离、生化处理、高级氧化等^[1], 但是对于经过前期生化处理的废水, 可生化性较差, 再通过生化法深度处理已无能为力; 而采用过滤、活性炭吸附深度处理效果也不明显^[2]; 膜分离技术由于膜污染和昂贵投资在推广应用上还存在实施难度^[3-4]。从理论上讲, 长时间高浓度 O₃ 高级氧化最终能达到好的效果, 可是要消耗大量氧化剂, 成本高, 工业上无法实施。以某炼油厂乙烯废水为例, 为实现废水回用, 笔者对 O₃ 高级氧化-生化耦合技术深度处理乙烯低浓度污水回用于循环冷却水和工艺用水进行了实验研究, 将高级氧化技术与生化处理耦合在一个反应器中, 不仅使装置体积及占地面积大大减少, 而且节省了投资费用。通过对耦合技术处理低浓度污水主要影响因素分析与探讨, 为该技术工业化提供参考。

1 实验

1.1 耦合装置原理及工艺流程

耦合实验装置是在循环式生物膜曝气池 (CBAF) 中实现, 原理如图 1 所示。



1—反冲洗气; 2—进水; 3—曝气; 4—臭氧进气; 5—放空阀; 6—出水

图 1 CBAF 耦合反应器

采用隔离曝气氧化技术, 即将曝气池分为填料

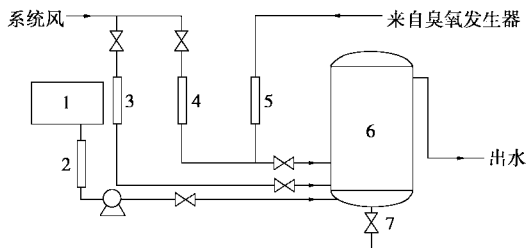
收稿日期: 2004-09-30

基金项目: 广东省科技计划项目 (No. 2004B33301001)

作者简介: 钟理 (1956-), 男, 博士, 教授, 主要从事环保化学工艺与清洁生产研究, celzhong@scut.edu.cn。

区和曝气区 2 个区域。填料中设置隔离筒,隔离筒内为曝气区,筒外为填料区,隔离筒底部开有水回流孔,顶部淹没于水中,曝气头置于隔离筒底部。废水由池底部进入,通过曝气与臭氧反应,向上运动到达曝气筒顶部又从填料区流下,形成以隔离筒为中心的大水流循环。污水不断经过曝气-氧化-生化降解过程,处理后的水从顶部溢流而出。少量 O₃ 的加入,可将生化性差的有机物氧化为低分子产物,易于生化降解。

实验工艺流程如图 2 所示。前期处理的乙烯污水流经二沉池后由 CBAF 底部进入,由空气经臭氧发生器产生的臭氧化空气,与厂内系统风混合后通入 CBAF 进行曝气。曝气污水在循环流过填料区时与填料上附着的生物膜充分接触,通过微生物的生化反应降解,填料同时起到物理过滤的作用。由于臭氧曝气时首先与废水接触,而且曝气的臭氧量很小同时废水量很大,在循环到与生物膜接触时,微量的臭氧已经完全耗尽,不会对生物膜造成损害。



1—二沉池;2—污水流量计;3—反冲洗流量计;4—进气流量计;
5—臭氧流量计;6—CBAF;7—放空阀

图 2 耦合反应废水处理工艺流程

1.2 实验仪器与分析方法

O₃ 由 XY-5 型臭氧发生器(江苏泰兴环境保护设备厂)产生;由 PHs-25 酸度计测 pH 值;由 OCMA-220 油分浓度分析仪测试油含量;由 722 紫外光光度计测定硫化物降解;以蒸馏后 4-氨基安替比林光度法测定挥发酚;用蒸馏酸滴定法测定氨氮;采用重铬酸钾法测定 COD_{Cr} 的含量。

1.3 实验操作条件

实验中臭氧氧化停留时间 10~12 min,臭氧加

入量 1.5~2 mg/L,生化停留时间 1.2~1.5 h。实验在常温(25~30℃)下连续运行了 2 个多月,表 1 给出不同日期取样批次及相应的运行条件(每天取样 2 次)。

表 1 不同分析批次的操作参数

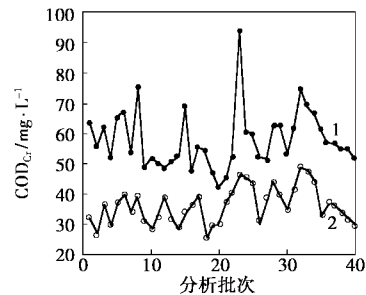
实验批次	废水流量/m ³ ·h ⁻¹	臭氧化空气流量/m ³ ·h ⁻¹
1~5	0.7	0.4
6~10	0.8	0.4
11~15	1.0	0.4
16~20	1.2	0.4
21~25	1.5	0.4
26~30	1.5	0.6
31~35	1.5	0.8
36~40	1.5	0.9

注:曝气量均为 3 m³/h。

2 结果与讨论

2.1 COD_{Cr} 的去除效果

在不同的废水流量和臭氧化空气流量(见表 1)下得到各操作批次下 COD_{Cr} 的变化情况,如图 3 所示。实验中进水 COD_{Cr} 总的平均值为 57.8 mg/L,最大值达到了 93.4 mg/L,最小值为 42.5 mg/L,波动达到 50.9 mg/L。臭氧生化处理出水 COD_{Cr} 的总平均为 32.2 mg/L,最大值为 48.7 mg/L,最小出水为 26.2 mg/L,总的平均去除率达到 37.4%。图 3 表明,用高级氧化-生化耦合法对经过前期处理、COD_{Cr} 降到了 100 mg/L 以下的乙烯废水进行深度处理,可使 COD_{Cr} 平均降到 37 mg/L 以下,接近回用水要求。



1—进水;2—出水

图 3 不同分析批次的 COD_{Cr} 变化情况

(上接第 38 页)

[3] 王世杰,陈丰.[J].矿物学报,1993,13(4):325-330.
[4] 王德强,郭九皋,王辅亚,等.[J].矿物学报,1998,18(2):189-193.
[5] Wu P X, Liao Z W, Zhang H F, et al. [J]. Environment International, 2001, 26: 401-407.

[6] 郭九皋,李丽云,袁汉珍,等.[J].科学通报,1995,40(5):437-439.
[7] 吴平霄.[J].硅酸盐学报,2003,31(10):1016-1020.
[8] 陈丰,林传易,张惠芬,等.矿物物理学概论[M].北京:科学出版社,1995.231-244.
[9] Goodman B A. [J]. Clay Minerals, 1978, 13: 351-356. ■

2.2 油类的去除

乙烯污水石油类污染物降解情况如图4所示。进水中的油含量最高为2.20 mg/L,而经过处理后可以降到0.6 mg/L(图中第30批次)。进水的油类污染物平均指标为1.18 mg/L,出水平均含量为0.387 mg/L,总的平均去除率达到了67.2%。

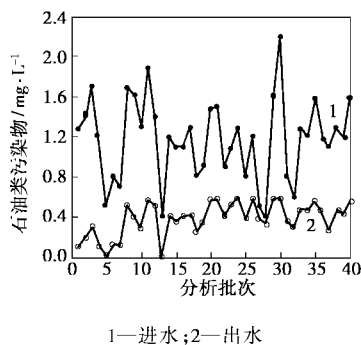


图4 不同分析批次的油类的降解

2.3 挥发酚、氨氮及硫化物的降解效果

在不同的进水和臭氧化空气流量下,对挥发酚、氨氮及硫化物,根据表1将每5批次进、出水取样的平均值整理列于表2。

表2 挥发酚、氨氮及硫化物的进、出水平均含量

臭氧化空气 流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	废水 流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	进水中的质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			处理出水中的质量 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$		
		挥发酚	硫化物	氨氮	挥发酚	硫化物	氨氮
0.4	0.7	0.015	0.019	1.0	0	0	0
0.4	0.8	0.026	0.023	0.7	0.003	0.004	0
0.4	1.0	0.036	0.039	1.6	0.007	0.015	0.034
0.4	1.2	0.021	0.024	1.9	0.005	0.007	0.071
0.4	1.5	0.028	0.027	2.3	0.007	0.010	0.145
0.6	1.5	0.038	0.025	3.3	0.009	0.009	0.360
0.8	1.5	0.032	0.023	2.7	0.006	0.008	0.174
0.9	1.5	1.500	0.011	2.8	0.016	0.002	0.174

对实验中各批次数据的统计表明,单批次进水挥发酚含量最高为1.5 mg/L,最小为0.015 mg/L,进水硫化物最高含量为0.039 mg/L,最小为0.011 mg/L;进水氨氮最高含量为3.29 mg/L,最小为0.7 mg/L。经过臭氧-生化法处理后,单批次分析出水挥发酚最高含量为0.016 mg/L,最低含量为小于挥发酚最低检出限(此时可以认为挥发酚完全去除,达到100%去除率);出水硫化物最大含量为0.015 mg/L,最低含量为小于最低检出限;出水氨氮最高含量为0.36 mg/L,最低含量为小于最低检出限。

从表2的进水平均数据对比,可看出臭氧高级氧化-生化耦合处理含挥发酚、氨氮及硫化物的污水具有明显的效果,其中处理出水的氨氮单批次最高含量(0.36 mg/L)远小于回用水的氨氮控制指标。

2.4 废水流量、臭氧化空气流量及水质变化对生化氧化处理的影响

在臭氧化空气流量为 $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$ 不变的条件下,根据图3、图4及表2不同废水流量(从 $0.65 \sim 1.5 \text{ m}^3/\text{h}$)下的各污染物的进、出水含量平均值,得出不同废水进水流量下的平均去除率,如图5所示。

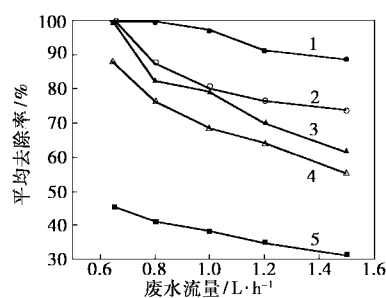


图5 废水流量对污染物降解影响

由图5知,在水流量比较小($0.65 \text{ m}^3/\text{h}$)时挥发酚、硫化物、氨氮的降解率均达100%。水流量增大,挥发酚降解率有所下降,如水流量为 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,挥发酚平均降解率为73.6%,但仍然很高,去除效果明显;废水流量对硫化物降解影响比较显著,从最高100%下降到61.5%;水流量为 $0.65 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,油类污染物平均去除率为88.3%,当水流量增加到 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,平均去除率降低到55.4%,但仍保持较高的降解率;废水流量为 $0.65 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, COD_{Cr} 最大平均去除率达到了45.5%,在废水流量为 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时为最低,去除率31.3%。

图6为废水流量为 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,根据图3、图4及表2不同臭氧化空气流量下各污染物的进、出水

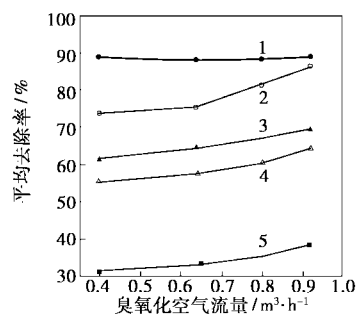


图6 臭氧化空气流量的影响

含量的平均值,得出的各污染物的平均去除率。从图中可知,当臭氧流量从 $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$ 增大到 $0.92 \text{ m}^3/\text{h}$ 时, COD_{Cr} 平均降解率从 31.3% 增大到 38.7%, 变化不很显著; 硫化物和油类降解率的变化幅度也不大; 挥发酚去除率从 73.6% 增大到 86.3%; 氨氮的降解情况基本没有发生变化。臭氧化空气流量的变化对污染物的降解并不显著是因为臭氧浓度投加量低, 臭氧的作用是提高污染物的可生化性, 因此废水流量及水质应是主要影响因素。

由图 5、图 6 可知, 不同废水流量下氨氮去除率都保持很高(最低 87.9%)。前期的实验工作表明^[5], 单一的臭氧氧化处理对乙烯污水中氨氮的降解无能为力。采用臭氧-生化耦合处理后, 氨氮良好的去除效果说明, 生化区内的硝化杆菌在通入臭氧后仍然具备良好的活性。一般认为, 硝化杆菌是最容易受到抑制的微生物种之一, 而将高级氧化与生化结合后, 硝化杆菌并没有受到影响, 因此可以认为整个生化反应的生物相受臭氧的抑制可以忽略, 相反的由于部分臭氧分解产生氧气, 提高了气体中的溶解氧, 有助于好氧微生物的生长。

另外, 从图 3、图 4 进出水污染物含量的波动曲线不难看出, 进水水质中污染物含量的波动对降解效果的影响比较明显。在个别批次点处出现反常, 疑为操作不稳定的缘故, 表明在反应器内加强混合与传质的设计上还有待改进。

2.5 高级氧化-生化耦合与活性炭处理效果比较

实验进水、活性炭工艺处理出水、回用水标准及臭氧-生化耦合处理出水结果对比如表 3 所示。

由表 3 数据可见, 高级氧化-生化耦合处理低浓度乙烯废水, 基本达到回用水要求, 效果优于乙烯厂现有活性炭处理工艺。同时也表明, 少量臭氧的加入, 在成本增加不多的条件下, 对于经过前期处理、生化性较差的低浓度有机污水, 耦合技术不仅改善了污水的可生化性, 而且具有较好的处理效果。此

外, 耦合过程还减少了因活性炭更换(无法再生或成本过高)及处理(固体污染物)的费用。

表 3 进水、回用水及处理出水指标(平均值)

项目	COD_{Cr}	质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				色度 pH 值	
		油类	挥发酚	氨氮	硫化物		
进水	57.8	1.18	0.212	2.1	0.024	55	6~8
活性炭处理	44.2	0.42	0.026	1.0	0.008	20	7.5
臭氧-生化处理	32.2	0.38	0.006	0.1	0.006	<5	7.6
回用水标准	30	1.5	0.5	1.0	1.0	—	6~9

3 结论

高级氧化-生化耦合法处理乙烯低浓度污水, 除 COD_{Cr} 稍微超标外(平均值为 32.2 mg/L , 回用水指标为 30 mg/L), 其他污染物指标均可达到回用水标准。由于臭氧投加量少($1.5 \sim 2.0 \text{ mg/L}$), 处理时间短($1.2 \sim 1.5 \text{ h}$), 加上反应装置紧凑, 大大节省了深度处理费用。小剂量臭氧高级氧化-生化耦合技术可取代活性炭处理技术, 降低处理费用和活性炭(无法再生)产生的固体污染物的二次污染。

高级氧化-生化耦合法处理乙烯废水的主要影响因素有废水流量、臭氧化空气流量(即臭氧投加量)以及进水水质。水质状况和废水流量要比臭氧投加量的影响更为显著。因此在保证一定处理能力的同时, 可以采用较小的臭氧投加量, 以降低处理费用。

参考文献

- [1] Mujerigo R, Asano T. [J]. Water Sci Tech, 1999, 40(4-5): 1-9.
- [2] 马家骅. [J]. 给水排水, 2001, 32(3): 26-28.
- [3] 环国兰, 张宇峰, 杜启云. [J]. 水处理技术, 2003, 29(1): 1-4.
- [4] 魏源送, 郑祥, 刘俊新. [J]. 工业水处理, 2003, 23(1): 1-7.
- [5] 郭文静. 臭氧深度处理乙烯废水用于回用的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2003. ■

你了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 贮存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室