

# 臭氧 + Flopac<sup>TM</sup> 工艺去除化工废水中难降解有机物

姜 鲁<sup>1</sup>, 刘宝峰<sup>1</sup>, 王 乔<sup>2</sup>

(1. 苏伊士新创建有限公司, 上海 200003; 2. 上海化学工业区中法水务发展有限公司, 上海 201507)

**摘 要:** 如何经济、有效地去除难降解有机物是当前水处理领域的难题之一。针对臭氧 + Flopac<sup>TM</sup> 工艺对化工废水难降解有机物的去除效果开展中试研究,并应用于具体工程实例。中试结果表明,增加臭氧投加量可有效提高化工废水的可生化性,当臭氧投加量由 35 mg/L 增加到 75 mg/L 时,出水 B/C 值由 0.13 提高到 0.17,对 COD 的去除率由 27% 提高到 38%,出水 COD 浓度稳定在 60 mg/L 以下。实际工程运行数据表明,臭氧 + Flopac<sup>TM</sup> 工艺可有效去除化工废水中的难降解有机物,出水水质稳定,臭氧投加量为 65 mg/L、Flopac<sup>TM</sup> 平均滤速为 6.7 m/h 时,COD 去除率达到 44%。

**关键词:** 化工废水; 难降解有机物; 臭氧氧化; Flopac<sup>TM</sup>

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)17-0085-04

## Removal of Refractory Organics in Chemical Industry Wastewater by O<sub>3</sub> + Flopac<sup>TM</sup> Process

JIANG Lu<sup>1</sup>, LIU Bao-feng<sup>1</sup>, WANG Qiao<sup>2</sup>

(1. SUEZ NWS Limited, Shanghai 200003, China; 2. Shanghai Chemical Industry Park Sino French Water Development Co. Ltd., Shanghai 201507, China)

**Abstract:** Economic and effective removal of refractory organics is a challenging topic in wastewater treatment. The performance of the O<sub>3</sub> + Flopac<sup>TM</sup> process in removing refractory organics in wastewater of chemical industry was studied in both pilot experiment and actual project. The results showed that biodegradability of wastewater was improved by increasing the dosage of O<sub>3</sub>. When the dosage of O<sub>3</sub> was increased from 35 mg/L to 75 mg/L, the effluent B/C ratio rose from 0.13 to 0.17 and the COD removal rate was improved from 27% to 38%, also the effluent COD was maintained below 60 mg/L. Results from actual project demonstrated effective removal of refractory organics by the O<sub>3</sub> + Flopac<sup>TM</sup> process. When the ozone dosage was 65 mg/L and the filtration rate was 6.7 m/h, the total COD removal rate reached 44%.

**Key words:** chemical industry wastewater; refractory organics; ozone oxidation; Flopac<sup>TM</sup>

随着污水处理标准的逐步提高,化工废水中难降解有机物的去除越来越受重视<sup>[1~4]</sup>。针对难降解有机物的去除,目前应用较多的是物化处理技术,包括颗粒活性炭吸附、芬顿氧化、臭氧氧化等。颗粒活性炭吸附工艺耗炭量大且产生的废活性炭为危险废物,运行费用偏高。芬顿氧化工艺需调整 pH 值、投

加药剂种类多、操作复杂,且产生大量污泥。臭氧氧化能力强,除臭、脱色、去除有机物效果明显<sup>[5~7]</sup>,不产生污泥及二次污染,但制备臭氧电耗较高。可见,运行成本较高是物化处理技术的普遍缺点。将物化处理与生化处理联合运用,达到处理效果与经济成本的最优化,是难降解废水处理的重要方向<sup>[4]</sup>。

Flopac<sup>TM</sup>工艺是苏伊士集团研发的新型生物滤池,可以利用前端臭氧单元出水中丰富的溶解氧,对水中残余的可生化降解有机物进行生物降解,不需设置工艺曝气系统,运行操作简单。臭氧 + Flopac<sup>TM</sup>工艺将物化处理与生化处理技术相结合,具有系统稳定、出水水质好、设备维护简单、投资和运行成本低的优势。笔者针对臭氧 + Flopac<sup>TM</sup>工艺开展中试研究,考察该工艺对化工废水中难降解有机物的去除效果,研究臭氧投加量及 Flopac<sup>TM</sup>滤速对去除效果的影响,并通过具体工程分析其实际运行效果。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验材料

原水:中试水样来自某化工废水经 A/O 生化处

理、混凝气浮、臭氧氧化后的出水,臭氧投加量为 35 mg/L,残余臭氧浓度 < 0.5 mg/L。臭氧氧化单元进水 COD 的平均浓度为 85 mg/L。

试剂:高纯氧(≥ 99.99%);过氧化氢(27.5%);微生物营养液按照 C:N:P=100:5:1(质量比)配制,碳源、氮源、磷源分别采用葡萄糖、尿素和磷酸二氢钾。

### 1.2 中试装置

中试装置由后臭氧单元和 Flopac<sup>TM</sup>单元组成。水样先进入后臭氧单元进行臭氧化处理,然后在 Flopac<sup>TM</sup>单元进行生化处理。Flopac<sup>TM</sup>单元以柱形装置模拟,内设生物填料,运行前需挂膜启动。中试装置的主要参数如表 1 所示。

表 1 中试装置主要参数

Tab. 1 Main parameters of pilot device

项 目	类型/尺寸	主要参数
后臭氧单元	臭氧发生器	OZONIA OZAT CFV - 1
	臭氧接触装置	直径:Ø450 mm 有效高度:6.5 m
	尾气臭氧破坏器	加热分解型
	双氧水投加单元	最大流量:600 mL/h
Flopac <sup>TM</sup> 单元	生物滤池	直径:Ø300 mm 填料高度:1.5 m
	填料	Biolite P 2.0

### 1.3 分析项目及方法

COD:消解比色法,HACH DR5000 分光光度计;TOC:燃烧氧化-非分散红外吸收法,Shimadzu TOC-L 分析仪;BOD<sub>5</sub>:稀释接种法;臭氧:在线臭氧分析仪。

## 2 结果与讨论

### 2.1 挂膜启动

挂膜启动阶段共持续 2 周,该阶段在 Flopac<sup>TM</sup>生物滤池内投加污水厂活性污泥进行驯化培养,每日投加微生物营养液,逐步提高污水滤速至 7.5 m/h。Flopac<sup>TM</sup>反冲洗周期为 7 d。水温不低于 17℃。

启动阶段 Flopac<sup>TM</sup>单元对 TOC 的去除量为 4~12 mg/L(考虑营养液带入的有机物),去除率基本稳定在 15%~30%。滤速提高初期出水水质可能存在一定波动,需注意控制滤速变化幅度。

### 2.2 臭氧投加量对有机物去除效果的影响

中试研究了 O<sub>3</sub> 总投加量分别为 35、75 和 95 mg/L 时有机物的去除情况,每阶段持续 7~10 d。

后臭氧单元的进水流量为 4.1 m<sup>3</sup>/h,水力停留时间为 15 min。Flopac<sup>TM</sup>单元的进水流量为 0.5 m<sup>3</sup>/h,水力停留时间为 12 min,滤速为 7.5 m/h。Flopac<sup>TM</sup>单元的反冲洗周期为 2 d。

难降解有机物的去除效果根据 B/C 值和 COD 指标进行分析。

#### ① B/C 值

臭氧单元进水 B/C 值约为 0.07,臭氧投加量为 35 mg/L 时,出水 B/C 值提高至 0.13;臭氧投加量提高到 75 mg/L 时,B/C 值提高至 0.17,说明更多的难降解有机物转化为可降解有机物。由此可知,增加臭氧投加量可有效提高废水的可生化性。

但进一步提高臭氧投加量至 95 mg/L 时,未能进一步提高 B/C 值,说明对于特定的难降解有机物,臭氧的氧化能力是有限的。

#### ② COD

臭氧投加量对有机物总去除效果的影响如图 1 所示。当臭氧投加量为 35 mg/L 时,COD 去除率为

27%,出水 COD 浓度在 70 mg/L 以下;当臭氧投加量提高到 75 mg/L 时,COD 去除率提高到 38%,出水 COD 浓度稳定在 60 mg/L 以下;进一步提高臭氧投加量至 95 mg/L 时,COD 去除率只提高 4% 左右,出水有机物浓度也只是略微下降,说明新增臭氧的利用率较低。

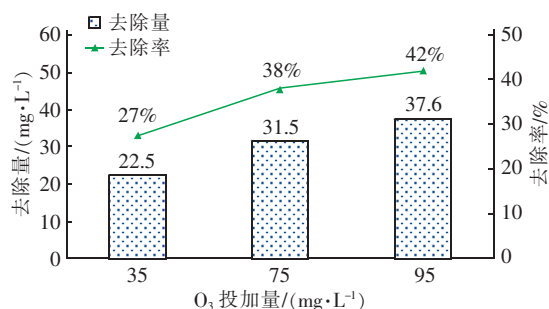


图 1 臭氧投加量对有机物总去除效果的影响

Fig. 1 Effect of O<sub>3</sub> dosage on total organic pollutants removal

Flopac<sup>TM</sup>单元可有效去除部分可降解的有机物,在“臭氧 + Flopac<sup>TM</sup>”工艺中,Flopac<sup>TM</sup>单元对去除有机物的贡献率占 20% ~ 40%。

### 2.3 Flopac<sup>TM</sup>滤速对有机物去除效果的影响

为确定 Flopac<sup>TM</sup>滤速对有机物去除效果的影响,中试研究了滤速分别为 7.5 和 10 m/h 时 Flopac<sup>TM</sup>的运行效果。该阶段仅以 Flopac<sup>TM</sup>单元为研究对象,后臭氧单元不投加臭氧。Flopac<sup>TM</sup>单元的反冲洗周期为 2 d。Flopac<sup>TM</sup>滤速为 7.5 m/h 时,进水流量为 0.5 m<sup>3</sup>/h,水力停留时间为 12 min;Flopac<sup>TM</sup>滤速为 10 m/h 时,进水流量为 0.7 m<sup>3</sup>/h,水力停留时间为 9 min。不同滤速下 Flopac<sup>TM</sup>单元进、出水 COD 浓度的变化如图 2 所示。

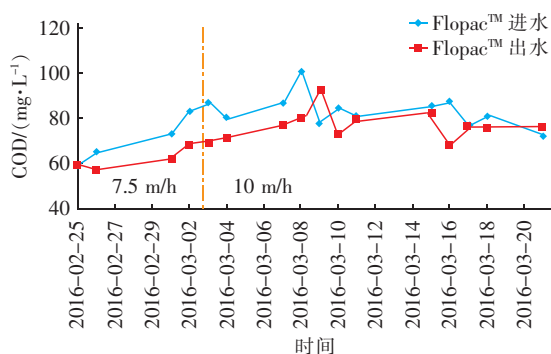


图 2 不同 Flopac<sup>TM</sup>滤速下 COD 浓度的变化

Fig. 2 Change of COD concentration with different filtration rate of Flopac<sup>TM</sup>

由图 2 可以看出,Flopac<sup>TM</sup>滤速为 7.5 m/h 时,

对 COD 的平均去除率为 14%;滤速为 10 m/h 时,对 COD 的平均去除率降低为 7%,COD 去除量降低 44%。由此可见,Flopac<sup>TM</sup>滤速对有机物去除效果的影响显著。

### 3 工程实例

某化工废水污水厂原生化处理后的主体工艺为混凝气浮 + 臭氧 + 消毒,因 COD 排放限值由 100 mg/L 降低到 60 mg/L,故需进行改造。工艺改造以去除难降解有机物为主要目标,采用臭氧 + Flopac<sup>TM</sup>作为核心工艺,在混凝气浮后新增 V 型滤池及 Flopac<sup>TM</sup>,并扩建臭氧氧化设施。改造后的深度处理流程为混凝气浮 + V 型滤池 + 臭氧 + Flopac<sup>TM</sup> + 消毒。V 型滤池的设计目的是进一步去除 SS 及 COD,并提高臭氧利用率。

2017 年改造后各工艺段出水 COD 平均浓度及 COD 去除率如图 3 所示。运行期间的平均臭氧投加量为 65 mg/L,Flopac<sup>TM</sup>平均滤速为 6.7 m/h。从图 3 可以看出,臭氧 + Flopac<sup>TM</sup>工艺出水水质稳定,出水 COD 浓度稳定在 60 mg/L 以下。该工艺可有效去除化工废水中的难降解有机物,其中臭氧单元、Flopac<sup>TM</sup>单元分别去除了 25、13 mg/L 的 COD,臭氧 + Flopac<sup>TM</sup>对 COD 的总去除率达到 44%。

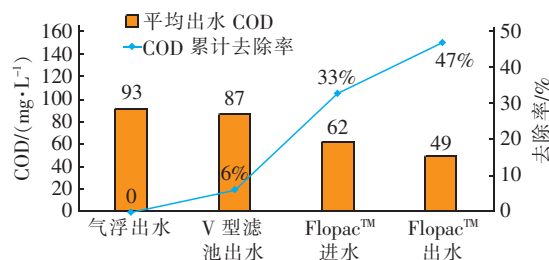


图 3 改造后出水 COD 平均浓度及其去除效果

Fig. 3 Effluent COD and removal efficiency after upgradation

### 4 结论

① 中试研究表明,增加臭氧投加量可有效提高化工废水的可生化性。臭氧投加量由 35 mg/L 增加到 75 mg/L 时,出水 B/C 值由 0.13 提高到 0.17,COD 去除率由 27% 提高到 38%,出水 COD 浓度稳定在 60 mg/L 以下;但进一步提高臭氧投加量至 95 mg/L 时,COD 去除率只提高 4% 左右,说明新增臭氧的利用率较低。

② 实际工程运行数据表明,臭氧 + Flopac<sup>TM</sup>工艺可以有效去除化工废水中的难降解有机物,出水水质稳定,臭氧平均投加量为 65 mg/L、Flopac<sup>TM</sup>平

均滤速为 6.7 m/h 时,COD 去除率达到 44%。

③ 实际工程中的 COD 去除率比中试更高,可能是生产期间水温较高、臭氧接触时间较长等原因所致,具体原因尚需进一步研究。

#### 参考文献:

- [1] 胡洁,王乔,周珉,等. 芬顿和臭氧氧化法深度处理化工废水的对比研究[J]. 四川环境,2015,34(4):23-26.  
Hu Jie, Wang Qiao, Zhou Min, *et al.* Comparison study on the application of Fenton and ozone oxidation in chemical wastewater treatment[J]. Sichuan Environment, 2015, 34(4):23-26 (in Chinese).
- [2] 赵昌爽,张建昆. 芬顿氧化技术在废水处理中的进展研究[J]. 环境科学与管理,2014,39(5):83-87.  
Zhao Changshuang, Zhang Jiankun. Research progress and application on Fenton oxidation technology in wastewater treatment[J]. Environmental Science and Management, 2014, 39(5):83-87 (in Chinese).
- [3] 王春霞,肖书虎,赵旭,等. 光电芬顿氧化法深度处理垃圾渗滤液研究[J]. 环境工程学报,2009,3(1):11-16.  
Wang Chunxia, Xiao Shuhu, Zhao Xu, *et al.* Study on the treatment of landfill leachate by photo-electro-Fenton oxidation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2009, 3(1):11-16 (in Chinese).
- [4] 李凤娟,宿辉,李小龙,等. 高级氧化技术在难降解工业废水处理中的应用研究进展[J]. 环保科技,2017,23(2):55-57.  
Li Fengjuan, Su Hui, Li Xiaolong, *et al.* Review on application of advanced oxidation technology in refractory industrial wastewater treatment[J]. Environmental Protection and Technology, 2017, 23(2):55-57 (in Chinese).
- [5] 崔延瑞,肖颂娜,吴青,等. 臭氧氧化难降解废水生化性改变研究评述[J]. 河南师范大学学报:自然科学版,2013,41(2):78-84.  
Cui Yanrui, Xiao Songna, Wu Qing, *et al.* Review of changing the biodegradability of refractory wastewater by ozonation[J]. Journal of Henan Normal University: Natural Science Edition, 2013, 41(2):78-84 (in Chinese).
- [6] 王树涛,张立珠,马军,等. 臭氧预氧化对城市污水二级出水可生化性的影响[J]. 环境科学与技术,2010,33(6):187-190,210.  
Wang Shutao, Zhang Lizhu, Ma Jun, *et al.* Effect of pre-ozonation on biodegradability of secondary effluents of a WWTP[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(6):187-190,210 (in Chinese).
- [7] 郑晓英,王俭龙,李鑫玮,等. 臭氧氧化深度处理二级处理出水的研究[J]. 中国环境科学,2014,34(5):1159-1165.  
Zheng Xiaoying, Wang Jianlong, Li Xinwei, *et al.* Advanced treatment of secondary effluent by ozonation[J]. China Environmental Science, 2014, 34(5):1159-1165 (in Chinese).



作者简介:姜鲁(1988-),男,山东聊城人,硕士,工程师,水务运营高级工程师,主要从事给排水工程设计及污水厂运营技术研究工作。

E-mail: Jianglu52516@163.com

收稿日期:2018-03-12

## 全面推行河长制湖长制,维护河湖健康生命