

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.23.002

德国某污水厂出水中有机微污染物的深度去除中试

丁颖¹, 刘利², SAUVIGNET Philippe¹, 安源¹, 陈晓华¹

(1. 威立雅水务工程<北京>有限公司, 北京 100004; 2. 青岛市市政工程设计研究院, 山东 青岛 266071)

摘要: 德国某污水处理厂采用一套可移动的水服务设备 Actiflo[®] Carb 去除出水中的有机微污染物, 该设备由粉末活性炭池和高效沉淀池(Actiflo[®])组成, 所用粉末活性炭为雅克比公司生产的 Aquasorb MP23。选取 24 种有机微污染物作为目标去除对象, 在 4 种不同的工况条件下进行中试。结果显示, 大部分有机微污染物在 15 g/m³ 的粉末活性炭投加量下, 就可以达到 60% 以上的去除率; 当粉末活性炭投加量为 50 g/m³ 时, 去除率可超过 80%; 对卡巴咪嗪(抗癫痫剂)和美托洛尔(β 阻断剂)的去除率最高, 平均去除率分别可达到 93% 和 97%。中试结果表明, Actiflo[®] Carb 可有效去除生物处理工艺出水中的有机微污染物。

关键词: 污水处理厂出水; 有机微污染物; 粉末活性炭; Actiflo[®] Carb

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)23-0008-06

Pilot Test on Advanced Removal of Organic Micro-pollutants from Effluent of a Wastewater Treatment Plant in Germany

DING Ying¹, LIU Li², SAUVIGNET Philippe¹, AN Yuan¹, CHEN Xiao-hua¹

(1. Veolia Water Solutions & Technologies <Beijing> Co. Ltd., Beijing 100004, China; 2. Qingdao Municipal Engineering Design & Research Institute, Qingdao 266071, China)

Abstract: Organic micro-pollutants in the effluent of a wastewater treatment plant were removed by Actiflo[®] Carb, a mobile water service equipment in Germany. Actiflo[®] Carb consisted of a powdered activated carbon (PAC) tank and a ballasted clarification tank Actiflo[®], and the selected PAC was Aquasorb MP23 from Jacobi. Twenty-four kinds of organic micro-pollutants were selected and treated in the pilot test with four different operational conditions. The removal efficiency of most organic micro-pollutants could reach more than 60% when the PAC dosage was 15 g/m³. When the PAC dosage increased to 50 g/m³, the removal efficiency could exceed 80%. Among all the organic micro-pollutants, carbamazepine and metoprolol presented the highest removal efficiencies of 93% and 97%, respectively. Therefore, organic micro-pollutants in effluent from biological treatment process can be effectively removed by Actiflo[®] Carb.

Key words: effluent of wastewater treatment plant; organic micro-pollutant; powdered activated carbon; Actiflo[®] Carb

有机微污染物大部分为人类活动所产生, 例如工业、农业、医药以及家庭活动等^[1], 其普遍存在于污水、水源水体(地下水、地表水)中, 甚至在饮用水

中也能检测到痕量有机微污染物^[2]。例如, 几乎所有的医药品都能在污水处理厂的进水和出水中被检测到。大量研究证实, 大部分现有污水处理厂对这

类污染物无能为力^[3]。欧盟环境委员会从2000年就开始着手定义欧洲水域需遵守的有机微污染物排放标准优先级清单,2008年确定了33种物质,到2013年扩大到45种^[1]。在2018年,欧盟开始在欧洲水域对10种有机微污染物进行检测。在法国,据有关报告,部分针对有机微污染物研究的公司已经实现对污水处理厂进出水水质的监控,以确定主要的污染物种类,尽可能在污水厂上游减少有机微污染物排放源。除欧盟外,只有瑞士和中国加强了对污水处理厂出水中有机微污染物和COD浓度的要求。即使现有的物理化学处理方法和生物处理方法能去除城镇污水中的部分有机微污染物^[4-5],但在出水中,甚至在受纳水体中,仍然存在着大量的此类污染物^[6-7]。在后期,它们还会在给水处理厂的进水中被再次检测到^[8]。因此,通过三级或者四级处理,在污水处理厂出水排放之前就把这些微污染物去除是最明智的举措^[2]。

近几年,为去除有机微污染物或者降低其浓度,各种工艺蓬勃发展,威立雅也在欧洲各污水处理厂开展了多项技术测试。笔者选取德国某污水处理厂,对其出水中的有机微污染物进行了一系列的去除中试研究。之所以选择此污水厂,主要有以下原因:首先,该污水厂前段生物处理工艺为威立雅经典工艺,出水水质明确可控;其次,该污水厂正值升级改造可行性研究时期,有此调查需求;同时,威立雅对其技术功能及应用有条件进行紧密监控,使针对有机微污染物的处理效果表现得更为精准。

1 试验材料与方法

1.1 德国污水处理厂简介

该污水处理厂的处理能力为250 000人口当量,其主要工艺为生物滤池(Biostyr®)。污水厂的进水主要由两部分组成,一部分为相当于约130 000人口当量的市政污水,另一部分为相当于约120 000人口当量的工业废水。旱季时期的平均流量为33 000 m³/d。污水处理厂的工艺流程如图1所示。

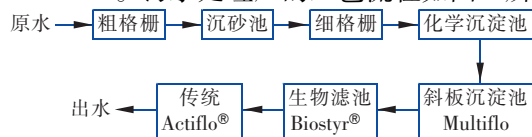


图1 德国某污水处理厂的工艺流程

Fig.1 Flow chart of treatment process in a WWTP in Germany

为了减少出水中COD及有机微污染物的含量,首先对3种可能的处理工艺进行了可行性研究:颗粒活性炭、粉末活性炭(PAC)和臭氧。对其运行成本计算比较之后可得:①颗粒活性炭过滤需要的费用为1 418 200欧元/年;②将现有的Actiflo®构筑物改造成Actiflo® Carb,并投加粉末活性炭,运行费用为810 000欧元/年;③采用臭氧设备的费用在前两者之间,为1 102 700欧元/年。

考虑到后期合理的运行费用以及改造现有构筑物的便利,决定采用粉末活性炭方案。Actiflo® Carb技术因为需要的土建改动最小,以及增加活性炭接触池的可行性也已被确认,而得以实施。确定方案后,污水处理厂采用Actiflo® Carb进行了一系列中试。现有处理工艺对有机微污染物的去除率仅为20%~30%,后续增加Actiflo® Carb处理单元后,总去除率目标是达到80%。

1.2 可移动式Actiflo® Carb工艺

可移动式Actiflo® Carb(可移动水服务设备)工艺原理如图2所示,该工艺因其紧凑性而广为人知。由于其形成的絮体较重,Actiflo®沉淀区的上升流速可达到传统斜板沉淀池的10倍以上^[9]。在该可移动处理单元内部,进水的处理顺序如下:第一步为粉末活性炭投加池,即接触池,在该池中粉末活性炭和原水充分接触,使得有机微污染物及其他有机物被吸附;第二步为快速搅拌池,即混凝池,在该池中投加混凝剂FeClSO₄;第三为慢速搅拌池,即絮凝池,在该池中投加絮凝剂和微砂。

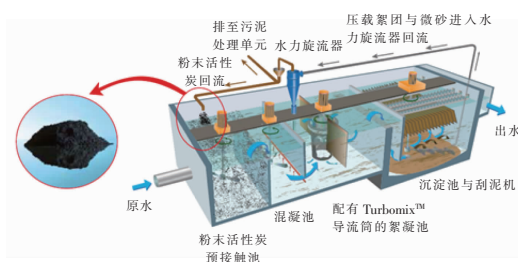


图2 Actiflo® Carb工艺原理示意

Fig.2 Principle of Actiflo® Carb

每个反应池都配有立式搅拌器。微砂在絮凝池前部投加,可促进粉末活性炭-污泥-微砂这类复杂絮体的产生,使下游实现高速沉淀。复杂絮体在沉淀池底部聚集,由泵送往水力旋流器。水力旋流器可将微砂分离,并重新投加到絮凝池。而粉末活性炭则收集在分离箱内,然后重新投加到接触池。

沉淀后出水由位于沉淀池上部的集水槽进行收集。得益于粉末活性炭-污泥-微砂形成的高密度混合体,沉淀区的哈真速度有了很大提高,因此,上升流速可以提高至45~80 m/h。有超过1 000个遍布全球的案例可有力证实,Actiflo®是现今高速沉淀池的主要代表。

中试的可移动水服务设备的安装流量为50 m³/h;测试中上升流速为25~40 m/h;反应时粉末活性炭的接触时间为15~30 min。

1.3 试验用粉末活性炭

试验用粉末活性炭的中位直径D50为10 μm,比表面积(BET)为1 100 m²/g,表观密度为300 kg/m³;活性炭在接触池中的浓度为1.2~1.5 g/L,活性炭投加浓度约为15~50 g/m³。

1.4 采样与检测

每天在固定地点、固定的时间取样5次,混合后作为该天的水样,水样保存在冰箱中备用。检测的项目包括COD、TSS、UV₂₅₄、浊度以及真实色度。其中,COD采用哈希LCI 500测定;UV₂₅₄和真实色度采用DR6000光谱仪测定,检测前先将样品用0.45 μm滤膜过滤;浊度采用哈希2100N浊度仪测定;TSS采用过滤称重法测定。

中试根据德国本地特点,以及在终端排放的水环境中所测得的浓度,确定24种有机微污染物为研究对象,这些物质均在欧盟环境委员会制定的微污染物清单之列,包括:4种化学物质(1种餐具清洁剂中添加的缓蚀剂苯并三唑和3种杀虫剂)、4种医用指示剂(主要用于抗菌和放射治疗)、16种代表了不同类别的药物制剂(3种止痛类药物、3种避孕药、2种抗生素、1种抗癫痫药物、2种精神药品、4种β阻断剂和1种降血脂药物)。

2 试验检测结果

2.1 现有处理工艺的出水水质

该污水厂现有处理工艺出水的常规水质指标如下:TSS<20 mg/L,浊度<15 NTU,COD为35~50 mg/L,色度为<40度,UV₂₅₄平均值为0.15 cm⁻¹。

现有处理工艺出水中24种有机微污染物的检测结果见表1。这24种有机微污染物的检测浓度差异较大。有些微污染物,如碘美普尔、泛影酸盐和苯并三唑,浓度较高;而有些微污染物,如异丙隆、碘普罗胺、激素类(17-α-炔雌醇、17-β-雌二醇和雌激素酮)、安定剂,浓度较低,甚至低于检测限。

美托洛尔、双氯芬酸和碘异酞醇的浓度则大大超过了通常在法国污水处理出水中的检测值;其他微污染物,如酰胺咪嗪、克拉霉素、磺胺甲恶唑和去甲羟基安定,检出浓度与法国大部分污水厂出水相近。

表1 污水厂出水中的有机微污染物检出浓度

Tab.1 Concentration of micro-pollutants in effluent of WWTP
μg·L⁻¹

项 目		浓度			
		最小值	最大值	中位值	95% ile
工业用化学用品和杀虫剂	苯并三唑	3.20	10.00	5.53	7.01
	特丁净	0.05	0.17	0.13	0.16
	二氯苯基二甲脲	<0.05	0.85	0.27	0.49
	异丙隆	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
放射用造影剂	泛影酸盐	5.30	29.00	14.95	24.40
	碘美普尔	<0.05	76.00	44.09	58.00
	碘异酞醇	<0.2	4.30	1.68	3.42
	碘普罗胺	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
止痛剂	双氯芬酸	0.15	3.50	1.67	2.51
	氧萘丙酸	0.07	1.20	0.59	1.04
	安替比林	<0.05	0.09	0.07	0.08
避孕药(丸剂)	17-α-炔雌醇	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
	17-β-雌二醇	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	雌激素酮	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
抗生素	克拉霉素	<0.05	0.17	0.11	0.16
	磺胺甲恶唑	<0.05	0.67	0.33	0.48
抗癫痫剂	酰胺咪嗪	0.46	1.10	0.75	0.97
精神药物	安定剂	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
	去甲羟基安定	0.09	0.84	0.22	0.22
β阻断剂	美托洛尔	1.10	2.60	2.05	2.54
	氨酰心安	0.07	0.17	0.12	0.15
	比索洛尔	0.13	0.35	0.27	0.32
	甲磺胺心定	0.09	0.35	0.25	0.32
降血脂药物	苯扎贝特	<0.05	0.80	0.44	0.57

2.2 Actiflo® Carb对有机微污染物的去除效果

试验用粉末活性炭的饱和处理率为0.3 gCOD/g。选取6种不同类别的微污染物,分别在4种不同的试验条件下考察Actiflo® Carb对有机微污染物的去除效果。6种微污染物分别为:苯并三唑(工业用化学物质)、泛影酸盐、碘美普尔和碘异酞醇(放射用造影剂)、双氯芬酸(抗炎性止痛药)、美托洛尔(β阻断剂)。4种试验条件如下:工况一,净化速度为25 m/h,PAC投加量为50 g/m³;工况二,净化速度为25 m/h,PAC投加量为15 g/m³;工况三,净化速度为40 m/h,PAC投加量为15 g/m³;工况四,净化

速度为 40 m/h, PAC 投加量为 50 g/m³。

2.2.1 对苯并三唑的去除效果

不同试验条件下 Actiflo® Carb 对苯并三唑的去除效果如图 3 所示。当粉末活性炭投加量为 50 g/m³ 时, 对苯并三唑的去除率在 90% 以上; 当粉末活性炭投加量降到 15 g/m³ 时, 对苯并三唑的去除率仍能达到 80% ~ 90%。

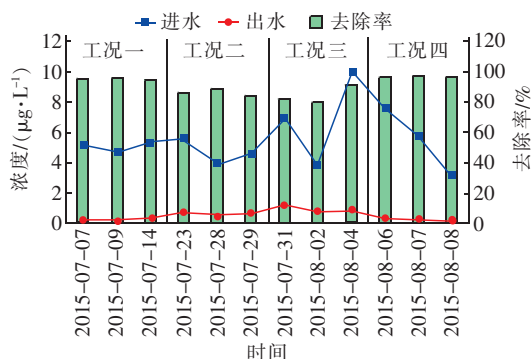


图3 苯并三唑的去除效果

Fig. 3 Removal efficiency of benzotriazole

2.2.2 对泛影酸盐的去除效果

Actiflo® Carb 对放射用造影剂泛影酸盐的去除效果如图 4 所示。泛影酸盐在污水厂现有工艺出水中的检出浓度最高达到 29 μg/L 左右, 但使用粉末活性炭去除泛影酸盐收效甚微。当粉末活性炭投加量较高 (50 g/m³) 时, 对泛影酸盐的去除率基本在 30% ~ 40% 之间; 而当粉末活性炭投加量降低至 15 g/m³ 后, 去除率只有 5% ~ 10%。由此可知, 粉末活性炭对泛影酸盐的吸附效率很低。

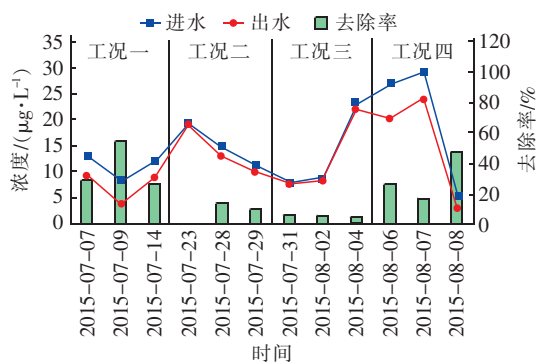


图4 泛影酸盐的去除效果

Fig. 4 Removal efficiency of diatrizoate

2.2.3 对碘美普尔的去除效果

Actiflo® Carb 对碘美普尔的去除效果如图 5 所示。碘美普尔也属于放射用造影剂类, 但与泛影酸盐不同, 当粉末活性炭投加量较高 (50 g/m³) 时, 碘

美普尔能被较好地吸附, 去除率可以达到 50% ~ 60%; 而当粉末活性炭投加量为 15 g/m³ 时, 去除率也可以达到 20% ~ 35%。

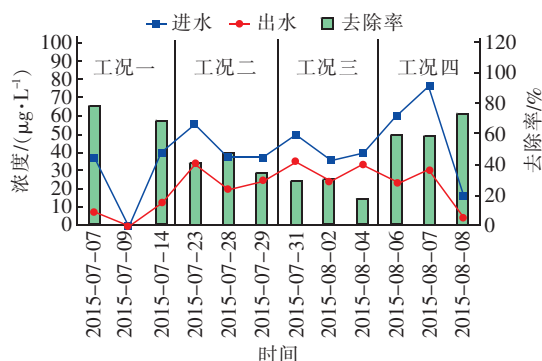


图5 碘美普尔的去除效果

Fig. 5 Removal efficiency of iomeprol

2.2.4 对碘异酞醇的去除效果

碘异酞醇是一种水溶性物质, 无离子性, 且低渗透压。试验结果表明, 在高粉末活性炭投加量 (50 g/m³) 下, 碘异酞醇可以被较好地吸附, 去除率可达到 75% ~ 92%。

2.2.5 对美托洛尔和双氯芬酸的去除效果

美托洛尔是 β 阻断剂类中的一种药物, 通常被用作心脏类疾病的治疗和慢性头疼 (偏头疼) 的预防。试验结果表明, Actiflo® Carb 对美托洛尔具有较好的去除效果, 当粉末活性炭投加量为 15 g/m³ 时, 去除率就能达到 95% (见图 6)。

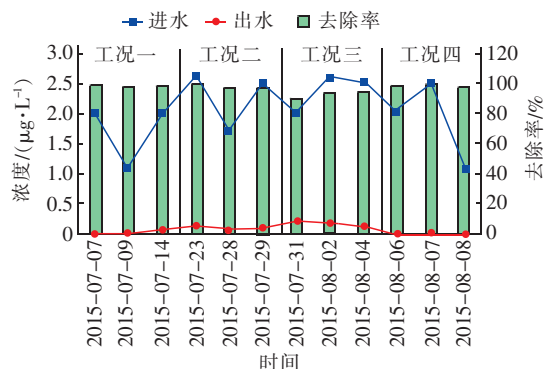


图6 美托洛尔的去除效果

Fig. 6 Removal efficiency of metoprolol

双氯芬酸是治疗炎症及疼痛症的主要用药。试验结果表明, 当粉末活性炭投加量为 50 g/m³ 时, 双氯芬酸的去除率在 80% ~ 95% 之间; 当粉末活性炭投加量下降至 15 g/m³ 时, 去除率也有一定的下降, 在 60% ~ 80% 之间。该试验结果与在其他污水厂

进行的试验结果基本一致。

3 讨论

根据以上中试结果可知,粉末活性炭对泛影酸盐的吸附效果最差,对双氯芬酸的吸附效果尚在接受范围之内,对美托洛尔的吸附效果最好。粉末活性炭对有机微污染物的去除效果可能与每种有机物分子的正辛醇/水分配系数有关。泛影酸盐的正辛醇/水分配系数为负值(-1.28),而双氯芬酸和美托洛尔的则比较高(分别为4.18和1.88)。不过,有机物分子大小,C—O、N—H、C—Cl等基团,以及带电量也都会影响有机微污染物的去除效果。

至于其他有机微污染物,根据其隶属的不同类别总结了在不同试验条件下的去除效果,如图7所示。工业用化学品、镇痛剂、抗痢剂、精神药物、 β 阻断剂都有超过80%的去除率;卡巴咪嗪(抗痢剂)和美托洛尔(β 阻断剂)的平均去除率达到了93%和97%,是所有微污染物中去除率最高的;造影剂的去除率较差,粉末活性炭的投加量必须达到 50 g/m^3 才能使其去除率达到50%,而这些造影剂在现有工艺出水中的检出浓度是非常高的(高于 $20\text{ }\mu\text{g/L}$)。

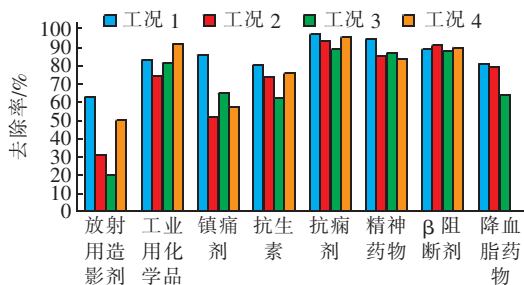


图7 粉末活性炭对不同类别有机微污染物的去除率

Fig.7 Removal efficiency of different kinds of micro-pollutants

综上,中试结果表明,Actiflo® Carb工艺可有效去除有机微污染物。大部分污染物在 15 g/m^3 的粉末活性炭投加量下,就可以达到60%以上的去除率;当粉末活性炭投加量为 50 g/m^3 时,去除率可超过80%。所以,若后期设备正式投入使用,粉末活性炭投加量将极有可能设在 $25\sim 30\text{ g/m}^3$ 之间。当然,这一投加量下的处理效果,还需考虑进水水质,以及不同供货商所提供的粉末活性炭质量。这也解释了在高有机微污染物浓度下,德国以及瑞士的现行法规以去除率80%为指导参数的原因。由此推断,该污水处理厂的污水水质比较特殊,投加大量的粉末活性炭,是进水有机微污染物浓度太高所致。

4 结论

① 对粉末活性炭去除市政污水处理厂出水中的有机微污染物进行了分析,在德国污水处理厂的中试研究证实了可移动 Actiflo® Carb 可有效去除有机微污染物。大部分有机微污染物在 15 g/m^3 的粉末活性炭投加量下,可达到60%以上的去除率;当粉末活性炭投加量为 50 g/m^3 时,去除率可超过80%。有机微污染物的来源非常多样化,本研究只针对粉末活性炭的吸附效果做了大致的鉴别。事实上,在不同的粉末活性炭投加量下,对各种有机微污染物的去除效果差异较大。下一步可继续研究为得到期望的去除效果,在实际工业应用中粉末活性炭投加量的建议值。

② 为了证明在污水厂出水终端(生物处理后沉淀出水)增加粉末活性炭处理单元的效果,在其他三地也进行了一系列比较试验。事实证明,对生物处理出水而言,粉末活性炭在提高有机微污染物去除率上是最有效的选择。这主要是因为通常生物处理出水中的总有机碳(TOC)浓度已经非常低,与有机微污染物的竞争已经明显减少。

③ 得益于其高效性和灵活性,可移动水服务设备 Actiflo® Carb 是处理复杂水质和保护污水处理厂排水接纳水体的理想工具。并且,由于含有混凝处理,该设备可进一步减少剩余磷(正磷酸盐)和总悬浮颗粒。最后,该设备对 UV_{254} 的去除率也有明显提高,这就允许在出水消毒处可使用紫外消毒,使整个工艺的处理效果更好。

参考文献:

- [1] Barbosa M O, Moreira N F, Ribeiro A R, et al. Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495[J]. Water Res, 2016, 94: 257-279.
- [2] Luo Y, Guo W, Ngo H H, et al. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment[J]. Sci Total Environ, 2014, 473/474: 619-641.
- [3] Archer E, Petrie B, Kasprzyk-Hordern B, et al. The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters[J]. Chemosphere, 2017, 174: 437-446.
- [4] Anindita G, Mazumder P, Tyagi V K, et al. Occurrence

- and fate of emerging contaminants in water environment: A review [J]. Groundwater for Sustainable Development, 2018, 6: 169 – 180.
- [5] Gasperi J, Rocher V, Gilbert S, *et al.* Occurrence and removal of priority pollutants by lamella clarification and biofiltration [J]. Water Res, 2010, 44(10): 3065 – 3076.
- [6] Gasperi J, Laborie B, Rocher V. Treatment of combined sewer overflows by ballasted flocculation: Removal study of a large broad spectrum of pollutants [J]. Chem Eng J, 2012, 211/212: 293 – 301.
- [7] Knopp G, Prasse C, Ternes T A, *et al.* Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters [J]. Water Res, 2016, 100: 580 – 592.
- [8] Vilela C L, Bassin J P, Peixoto R S. Water contamination by endocrine disruptors: Impacts, microbiological aspects and trends for environmental protection [J]. Environ Pollut, 2018, 235: 546 – 559.
- [9] 刘利, 高会旺, 王晓华, 等. Actiflo® Carb 高密度加炭沉淀池用于饮用水处理 [J]. 中国给水排水, 2010, 26(8): 64 – 67.

Liu Li, Gao Huiwang, Wang Xiaohua, *et al.* Application of Actiflo® Carb high density settler with PAC in drinking water treatment [J]. China Water & Wastewater, 2010, 26(8): 64 – 67 (in Chinese).



作者简介: 丁颖 (1986 –), 女, 浙江绍兴人, 硕士, 工艺工程师, 主要从事市政污水处理厂和给水处理厂的工艺设计与改造工作。

E-mail: ying.ding@veolia.com

收稿日期: 2020 – 05 – 20

· 信息 ·

业界专家齐聚合肥“论道”助力城市防洪排涝能力提升

2020年10月30日,由安徽省土木建筑学会给排水专业委员会主办,中霖中科环境科技(安徽)股份有限公司承办的“安徽省土木建筑学会给排水专业技术研讨会”在合肥隆重举行。

本次研讨会邀请了合肥市排水办、阜阳市重点局、安庆市市政环卫管理中心、徐州市经开区水务处等相关政府部门领导嘉宾。同时,还邀请了上海市水务规划设计研究院、上海市政工程设计研究总院第六设计院、中国市政工程西北设计研究院、中铁城市规划设计研究院、安徽省交通规划设计研究院、安徽省建筑设计院、合肥市政设计研究院、合肥工业大学设计院、深圳市市政设计研究院等相关领域的资深专家,以及高校、环保企业、权威行业媒体等共同参加研讨。他们以独特的视角,围绕“城市雨污截流及防洪排口产品技术交流”主议题进行深入交流和探讨,共享城市洪涝防治的新思维、新技术、新产品和新趋势。

中霖中科董事长陈希凡代表承办方在会上致辞,他首先向安徽省土木建筑学会的充分信任和大力支持表示感谢,向莅临会议的各位领导、专家表示热烈的欢迎。他表示,回顾创业历程,十余年来在生态水环境领域一直默默耕耘,取得了骄人的成绩,先后承建了中国港珠澳大桥水排放工程、中国青藏铁路雨水收集排放工程、北京国家大剧院水排放工程等国家级超级工程项目,顺利完成了200余项重点水环境工程的建设工作。公司核心产品之一鸭嘴阀广泛应用于水排放系统,在国内市场始终保持排名第一,市场占有率达到70%以上。同时,引进欧美先进水处理技术和设备,自主研发出多款创新型无动力防倒灌截流井排水系统。目前已成功为天津、上海、深圳等地的港口、市政、石油、化工等领域提供了世界一流的产品和服务,并为中国大部分新建码头提供设备和服务,获得客户的一致肯定和好评。未来中霖中科将持续发力,并期待与各位领导专家携手前行,共同为推进生态保护和 water 环境治理贡献力量。

(中霖中科环境科技 <安徽>股份有限公司 供稿)