

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.21.011

电凝聚臭氧氧化耦合工艺对有机物与总磷的去除特性

张少华^{1,2}, 许建军³, 王 威⁴, 金 鑫¹, 金鹏康¹

(1. 西安交通大学 人居环境与建筑工程学院, 陕西 西安 710049; 2. 西安市生态环境局
莲湖分局环境监测站, 陕西 西安 710082; 3. 中机国际工程设计研究院有限责任公司
华东分院, 江苏 南京 210046; 4. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 陕西 西安
710055)

摘 要: 针对污水处理厂尾水水质提升至准Ⅳ类地表水水质标准的需求,以城市污水处理厂的新型一体化污水处理装置出水为研究对象,基于臭氧混凝耦合机理,构建了电凝聚臭氧氧化耦合工艺(E-HOC)中试系统,在不同极板材料、进水流量、电流密度和臭氧投加量条件下,探究了E-HOC工艺对新型一体化污水处理装置出水中COD和TP的去除效果。结果表明,采用铁板作为E-HOC体系的阳极和阴极效果最优。E-HOC工艺的最佳运行工况:最大进水流量为1.0 m³/h、电流密度为3.66 mA/cm²、臭氧投加量为6.8 mg/L,在此条件下出水COD和TP浓度可满足准Ⅳ类地表水水质标准,COD和TP的去除率分别可达到69%和86%,E-HOC工艺的COD和TP最大承载负荷分别为82.9 mg/(cm²·d)和1.72 mg/(cm²·d)。此外,三维荧光分析结果表明,E-HOC工艺对富里酸类和溶解性微生物代谢产物类有机物的去除效果显著。

关键词: 电凝聚臭氧氧化耦合; 准Ⅳ类地表水水质; COD; TP

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)21-0067-06

Characteristics of Electro-Hybrid Ozonation-Coagulation (E-HOC) Process for Removal of Organic Matter and Total Phosphorus

ZHANG Shao-hua^{1,2}, XU Jian-jun³, WANG Wei⁴, JIN Xin¹, JIN Peng-kang¹

(1. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Lianhu Branch Environmental Monitoring Station, Xi'an Ecology and Environment Bureau, Xi'an 710082, China; 3. East China Branch, China Machinery International Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Nanjing 210046, China; 4. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: A pilot-scale electro-hybrid ozonation-coagulation (E-HOC) based on the principle of ozonation coupled with coagulation was constructed for the treatment of the effluent of a new integrated sewage treatment device from a wastewater treatment plant, so as to meet the demand for upgrading the effluent quality from wastewater treatment plants to the quasi class IV surface water quality standard. The

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(52170052、52070151); 国家自然科学基金资助重点项目(52230001); 陕西省秦创原“科学家+工程师”队伍建设项目(2023KXJ-120); 陕西省重点研发计划项目(2021ZDLSF05-06)

通信作者: 金鹏康 E-mail: pkjin@xjtu.edu.cn

performance of the E-HOC process for the removal of COD and TP in the new device effluent was investigated under different plate materials, influent flow rates, current densities and ozone dosages. The best performance of the E-HOC system was obtained when iron plates were used as the anode and cathode. The optimal operational conditions of the process were as follows: the maximum influent flow rate was 1.0 m³/h, the current density was 3.66 mA/cm² and the ozone dosage was 6.8 mg/L, respectively. Under these conditions, the concentrations of COD and TP in the effluent met the quasi class IV surface water quality standard, the removal rates of COD and TP reached 69% and 86%, respectively, and the E-HOC system could withstand the maximum loading rate of 82.9 mg/(cm²·d) and 1.72 mg/(cm²·d) for COD and TP, respectively. In addition, the results of three-dimensional fluorescence analysis showed that the E-HOC process demonstrated significant performance for the removal of organic matter such as fulvic acids and soluble microbial metabolites.

Key words: electro-hybrid ozonation-coagulation process; quasi class IV surface water quality; COD; TP

2015年11月生态环境部公布的《城镇污水处理厂污染物排放标准》(征求意见稿)中新增了特别排放标准的相关指标,因其主要指标参考《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中的Ⅳ类水质指标,故称为准Ⅳ类水标准。随后,北京、天津、广东、江苏、浙江等地区陆续开展了提标准Ⅳ类水的相关工作。2018年6月中共中央、国务院发布的《关于全面加强生态环境保护,坚决打好污染防治攻坚战的意见》以及2019年5月住房和城乡建设部、生态环境部、发展和改革委员会联合发布的《城镇污水处理厂提质增效三年行动方案(2019—2021年)》,明确提出了加快补齐城镇污水收集和处理设施短板,这对污水处理提出了更高的要求^[1]。我国现有的城镇污水处理厂出水水质可达到准Ⅳ类标准的仅占3.8%,为此亟需开发适用于当前污水处理厂提质增效的工艺,以提升水资源利用率、改善河道水生态、缓解水资源短缺、维系健康水循环^[2]。

目前,常用的城市污水提质增效处理以“混凝+沉淀+过滤”作为主流工艺,这一传统工艺对颗粒态污染物的去除效果较好,但对于溶解性有机物的去除效果有限^[3]。相比传统的化学混凝,电絮凝处理技术对一些溶解性有机物的去除效果更好,且无需投加化学药剂,具有设备简单、操作方便、反应迅速、产泥量少、无环境副作用等诸多优点,在污水处理中有着广泛的应用^[4-5]。为此,笔者基于课题组提出的臭氧混凝互促增效机制^[6],将电絮凝与臭氧氧化进行耦合来强化去除有机物^[7],构建了电凝聚臭

氧化耦合工艺(E-HOC)中试系统。该工艺在一个处理流程中可完成氧化、凝聚、气浮、沉淀、脱色、除臭、灭菌等多种功能,设备紧凑、装置简单、成本低廉。笔者探究了E-HOC工艺对污水厂新型一体化污水处理装置出水的处理特性,明确了工艺的关键影响参数和最佳运行条件,以期为城市污水厂深度处理和提标改造提供参考。

1 材料与方法

1.1 中试装置

E-HOC中试装置如图1所示。反应柱高为2.1 m、外径为1 m,材质为有机玻璃,主要由上部电诱导区、中部臭氧氧化区、下部沉淀区构成。原水由原水箱进入电诱导区,流经臭氧氧化区,再进入沉淀区,沉淀出水进入两级砂滤系统,浮渣由顶部排出,反应器底部进行排泥。

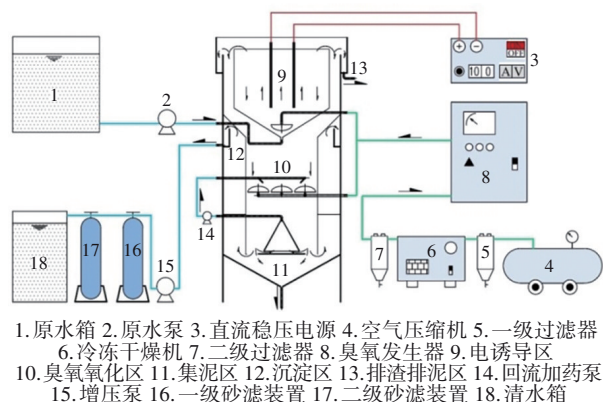


图1 E-HOC 中试装置

Fig.1 Diagram of E-HOC pilot plant

1.2 试验进水

试验进水为课题组在西安某污水厂开发的新型一体化污水处理装置出水^[8],该装置由厌氧池、缺氧池、好氧池、预缺氧池、污泥浓缩池、两侧兼氧池和二沉池组合而成,主体工艺是A²/O与SBR串联而成的MSBR工艺,进水为污水厂曝气沉砂池出水,出水COD、TP分别在70~90、1.5~2.0 mg/L左右。

1.3 分析项目与方法

pH采用精密酸度计测定;COD、TP、NH₄⁺-N等常规水质指标均采用国家标准方法测定;Fe浓度采用邻菲罗啉分光光度法测定;三维荧光光谱采用荧光光谱仪(F-7000,Hitachi)测定。

2 结果与讨论

2.1 电极材料比选

在传统电絮凝工艺中,电极材料的选择对于体系的处理性能至关重要。本研究以铁或铝为电极材料,对比不同电极组合对E-HOC工艺处理效果的影响,结果见图2。可知,采用铁作为E-HOC工艺的阳极与阴极时处理效果最佳,COD和TP的去除率分别可达到60%和71%。原因是铁的电化学当量比铝大,因此在相同条件下铁电极的混凝效率更高^[9];其次,铁阳极原位生成的溶解态Fe²⁺作为活化剂,与臭氧反应生成中间产物FeO²⁺,促进臭氧链式分解产生更多的羟基自由基,从而提高了体系的处理效果^[10];另外,铝的氧化还原电位为-1.662 V,而铁的为-0.447 V,相比之下铁电极的电化学氧化能力更强^[11]。因此,选择铁极板作为E-HOC体系的阳极和阴极。

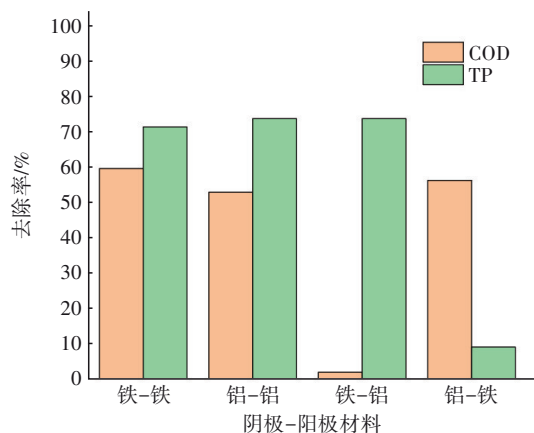


图2 极板材料对E-HOC工艺处理效果的影响

Fig.2 Effect of plate materials on treatment efficiency of E-HOC process

2.2 电流密度对COD和TP去除效果的影响

不同电流密度条件下,E-HOC工艺对COD和TP的去除情况如图3和图4所示。

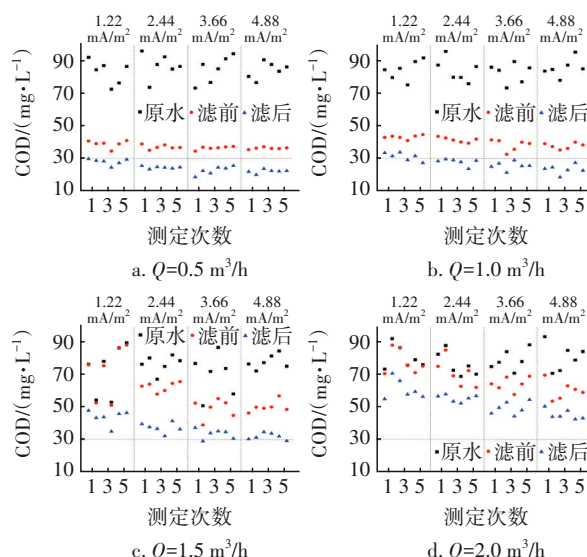


图3 不同电流密度下E-HOC工艺对COD的去除效果

Fig.3 COD removal efficiency of E-HOC process at different current densities

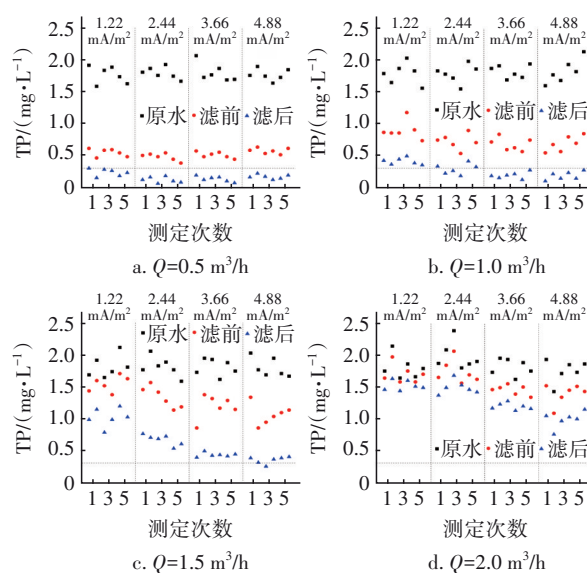


图4 不同电流密度下E-HOC工艺对TP的去除效果

Fig.4 TP removal efficiency of E-HOC process at different current densities

由图3和图4可知,增加电流密度能显著提升E-HOC工艺对COD和TP的去除效果。然而,提高电流密度至4.88 mA/cm²时,系统的处理效果提升不明显,原因是大电流密度下产生过量的金属盐混凝剂,胶体电性逆转发生再稳定现象,导致混凝效果提升不理想。同时,图3和图4表明,提升进水量

至 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 以上时,对 COD 和 TP 的去除效果有所下降,这是因为大流量下反应时间剧减,体系不能完成完整的絮凝分离过程。此外,在 4 种电流密度条件下,E-HOC 系统的 COD 最大承载负荷分别为 82.28 、 82.42 、 102.05 、 $114.05 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,TP 最大承载负荷分别为 0.86 、 1.73 、 1.77 、 $1.77 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。因此,为保证出水 COD 和 TP 浓度稳定达到准 IV 类地表水水质标准,系统的最大进水流量为 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 、最佳电流密度为 $3.66 \text{ mA}/\text{cm}^2$,此时 COD 和 TP 的平均去除率分别为 67% 和 89% ,COD 和 TP 最大承载负荷分别为 $102.05 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 和 $1.77 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。另外,E-HOC 体系的进水总铁浓度为 $1.9 \text{ mg}/\text{L}$,在 4 种电流密度下的出水总铁浓度分别为 2.89 、 5.53 、 8.64 、 $10.6 \text{ mg}/\text{L}$,随着电流密度的增加,出水总铁浓度逐渐增加,但是在最佳电流密度条件下运行时,出水澄清无色,污泥为红褐色,出水总铁浓度相比进水没有增加太多而引起出水色度的增加。

2.3 臭氧投加量对 COD 和 TP 去除效果的影响

图 5 和图 6 为臭氧投加量对 E-HOC 工艺去除 COD 和 TP 效果的影响。可知,E-HOC 工艺较单独电絮凝对 COD 和 TP 的去除效果有明显的提升。然而,高臭氧投加量会使得 TP 去除效果变差,而对 COD 的去除效果影响不大,这是因为 TP 主要通过絮凝作用去除,过量的臭氧会降低絮凝效果,而 COD 可以通过体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 氧化去除。另外,当进水量提升至 $1.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 以上时,COD 和 TP 的去除率波动较大,这是因为进水量增加,反应时间变短,相同电流密度下产生的金属氢氧化物和聚合羟基配合物减少,体系中的臭氧相对过量,导致絮体形成缓慢滞后、沉降性能变差^[6]。此外,在 4 种臭氧投加量下,E-HOC 系统的 COD 最大承载负荷分别为 83.0 、 82.9 、 80.7 、 $83.5 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,TP 最大承载负荷为 1.70 、 1.72 、 2.63 、 $1.74 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$,与不同电流密度下的最大承载负荷基本一致。因此,为保证出水 COD 和 TP 浓度稳定达到准 IV 类地表水水质标准,系统的最大进水流量为 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 、最佳臭氧投加量为 $6.8 \text{ mg}/\text{L}$,此时系统对 COD 和 TP 的平均去除率分别为 69% 和 86% ,COD 和 TP 的承载负荷分别为 $82.9 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 和 $1.72 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 。试验发现,E-HOC 工艺不能有效去除氨氮,这是因为氨氮难以被臭氧氧化^[12],后续可以通过与脱氮工艺联用来进一步去

除氨氮^[13]。

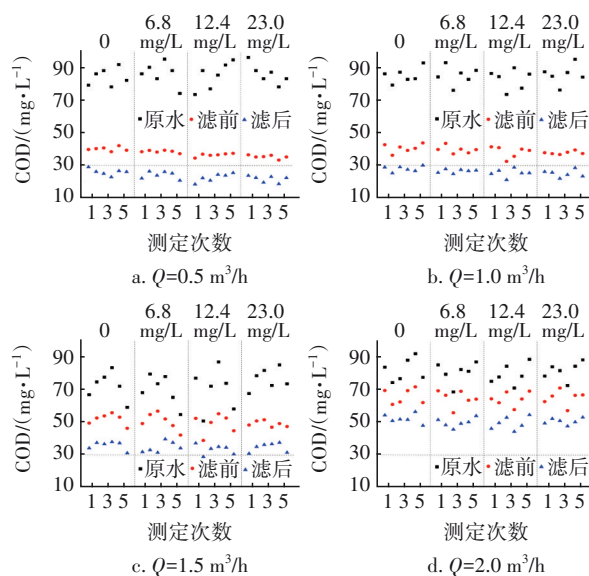


图5 不同臭氧投加量下E-HOC工艺对COD的去除效果
Fig.5 COD removal efficiency of E-HOC process at different ozone dosages

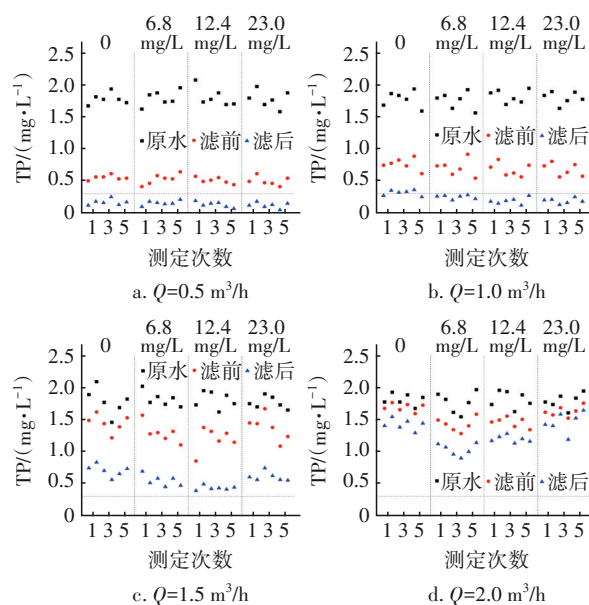


图6 不同臭氧投加量下E-HOC工艺对TP的去除效果
Fig.6 TP removal efficiency of E-HOC process at different ozone dosages

2.4 三维荧光特性

E-HOC 工艺和单独臭氧氧化处理前后污水的三维荧光特性如图 7 和图 8 所示。可知,原水中有两个明显的峰,A 峰($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}=220\sim250 \text{ nm}/380\sim450 \text{ nm}$)代表富里酸类物质^[14],是芳香基和烷烃结构,同时还含有大量的酚羟基、羰基等基团,亲水性强、分子质量小,在污水处理中很难被去除;B 峰($\lambda_{\text{Ex}}/\lambda_{\text{Em}}=$

250~300 nm/325~400 nm)代表溶解性微生物代谢产物^[15]。这说明原水中含有大量的富里酸类和溶解性微生物代谢产物类有机物,同时还含有一定数量的简单芳香蛋白和腐殖质等有机物^[16]。从图7和图

8可以看出,相比于单独臭氧氧化,E-HOC体系对富里酸类和溶解性微生物代谢产物类有机物的去除效果显著。由于过滤不能去除溶解性有机物,因此过滤前后的荧光强度变化不大。

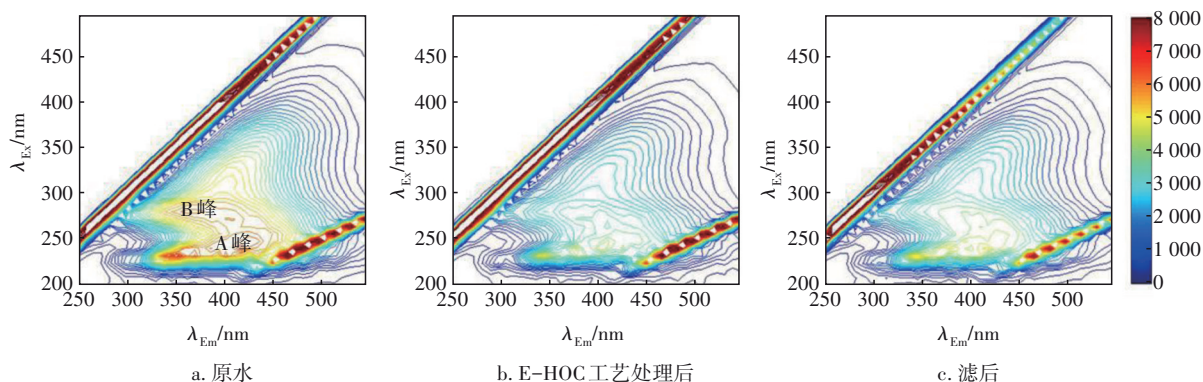


图7 E-HOC工艺处理前后污水的三维荧光光谱

Fig.7 EEM spectra of sewage before and after E-HOC process

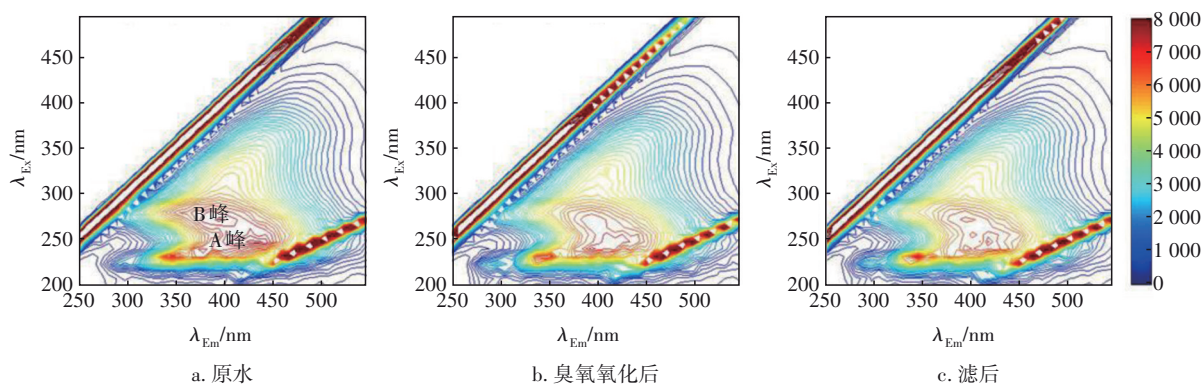


图8 臭氧氧化前后污水的三维荧光光谱

Fig.8 EEM spectra of sewage before and after ozonation

2.5 处理成本

E-HOC工艺的处理成本主要来自电极损耗和电费。极板采购于当地加工厂,每次更换极板的费用为350元,3个月更换一次,则处理1 m³水消耗的铁板成本约为0.17元。系统用电设备主要有空气压缩机、冷冻干燥机、臭氧发生器、直流电源和增压泵,其额定功率分别为0.8、0.5、0.8、6.0、0.5 kW。在最佳运行工况下,设备正常运行时实际每小时平均总用电量为3.8 kW·h,工业用电价格按0.8元/(kW·h)计算,则设备用电费用为3.04元/m³。综上,E-HOC系统的处理成本为3.21元/m³。

3 结论

利用E-HOC工艺对新型一体化污水处理装置出水进行深度处理,采用铁板作为阳极和阴极时效果最优,系统的最佳运行工况如下:最大进水流量

为1.0 m³/h、电流密度为3.66 mA/cm²、臭氧投加量为6.8 mg/L,在该条件下,出水COD和TP浓度可达到准IV类地表水水质标准,去除率分别可达到69%和86%,体系的COD和TP最大承载负荷分别为82.9 mg/(cm²·d)和1.72 mg/(cm²·d)。此外,E-HOC系统对富里酸类和溶解性微生物代谢产物类有机物的去除效果显著。本研究可为城市污水厂准IV类水的提质增效处理提供参考。

参考文献:

- [1] 孙永利. 城镇污水处理提质增效的内涵与思路[J]. 中国给水排水, 2020, 36(2): 1-6.
SUN Yongli. Connotation and way of quality and efficiency improvement of municipal wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(2): 1-6 (in Chinese).

- [2] QU J H, WANG H C, WANG K J, *et al.* Municipal wastewater treatment in China: development history and future perspectives [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13: 88.
- [3] JIN P K, JIN X, WANG X C, *et al.* An analysis of the chemical safety of secondary effluent for reuse purposes and the requirement for advanced treatment [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(4): 558–562.
- [4] HARIF T, KHAI M, ADIN A. Electrocoagulation versus chemical coagulation: coagulation/flocculation mechanisms and resulting floc characteristics [J]. *Water Research*, 2012, 46(10): 3177–3188.
- [5] 张石磊, 江旭佳, 洪国良, 等. 电絮凝技术在水处理中的应用[J]. *工业水处理*, 2013, 33(1): 10–14, 19.
ZHANG Shilei, JIANG Xujia, HONG Guoliang, *et al.* Application of electrocoagulation technology to water treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 2013, 33(1): 10–14, 19 (in Chinese).
- [6] 金鑫. 臭氧混凝互促增效机制及其在污水深度处理中的应用[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
JIN Xin. Mechanism of Synergism Analysis in Hybrid Ozonation–Coagulation System and Its Application in Advanced Wastewater Treatment [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016 (in Chinese).
- [7] JIN X, XIE X Y, LIU Y G, *et al.* The role of synergistic effects between ozone and coagulants (SOC) in the electro-hybrid ozonation–coagulation process [J]. *Water Research*, 2020, 177: 115800.
- [8] 史会欣. 新型一体化污水处理设备性能及农村地域适应性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2019.
SHI Huixin. Study of Performance and Rural Regional Adaptability of New Integrated Sewage Treatment Equipment [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2019 (in Chinese).
- [9] SOLAK M, KILIÇ M, YAZICI H, *et al.* Removal of suspended solids and turbidity from marble processing wastewaters by electrocoagulation: comparison of electrode materials and electrode connection systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(1): 345–352.
- [10] ZHOU S Q, BU L J, SHI Z, *et al.* A novel advanced oxidation process using iron electrodes and ozone in atrazine degradation: performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 719–725.
- [11] AKANKSHA R G, LOKESH K S. Comparative study of electrode material (iron, aluminium and stainless steel) for treatment of textile industry wastewater [J]. *International Journal of Environmental Sciences*, 2014, 4(4): 519–531.
- [12] 申石泉, 叶恒朋, 陆少鸣, 等. “三氮”在深度处理中的去除与转化[J]. *中国给水排水*, 2004, 20(1): 53–54.
SHEN Shiquan, YE Hengpeng, LU Shaoming, *et al.* Removal and transformation of nitrogen in the forms of ammonia, nitrite and nitrate in advanced treatment [J]. *China Water & Wastewater*, 2004, 20(1): 53–54 (in Chinese).
- [13] 关春雨, 马军, 鲍晓丽, 等. 臭氧催化氧化–活性炭处理微污染源水[J]. *水处理技术*, 2007, 33(11): 75–78.
GUAN Chunyu, MA Jun, BAO Xiaoli, *et al.* Studies on efficiency of catalytic ozonation–GAC processes for the purification of micro-polluted source water [J]. *Technology of Water Treatment*, 2007, 33(11): 75–78 (in Chinese).
- [14] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, *et al.* Fluorescence excitation–emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701–5710.
- [15] WANG Z G, CAO J, MENG F G. Interactions between protein-like and humic-like components in dissolved organic matter revealed by fluorescence quenching [J]. *Water Research*, 2015, 68: 404–413.
- [16] 韩芸, 周学瑾, 彭党聪, 等. 污水厂出水DOM各组分的荧光特性及其THMFP[J]. *中国给水排水*, 2011, 27(21): 19–22.
HAN Yun, ZHOU Xuejin, PENG Dangcong, *et al.* Fluorescence characteristic and THMFP of DOM fractions in secondary effluent [J]. *China Water & Wastewater*, 2011, 27(21): 19–22 (in Chinese).

作者简介: 张少华(1996–), 女, 陕西西安人, 硕士研究生, 主要研究方向为水与废水处理技术。

E-mail: yimiy_hua@163.com

收稿日期: 2023-02-16

修回日期: 2023-06-03

(编辑: 刘贵春)