

# 臭氧氧化技术在印染废水回用系统中的应用

周迎科<sup>1</sup>, 夏广洁<sup>2</sup>, 冯雷<sup>2</sup>

(1. 淄博市环境保护局 博山分局, 山东 淄博 255000; 2. 山东中科恒源环境工程有限公司, 山东 淄博 255000)

**摘要:** 以某印染废水深度处理回用工程为例,对臭氧氧化技术在印染废水深度处理回用系统中的应用进行了综合分析。该工程每年可节约  $39.6 \times 10^4 \text{ m}^3$  的生产用水,臭氧单元对该系统出水水质是否达标起到了决定性的作用。此外还从工程应用的角度对印染废水回用系统中臭氧氧化技术去除 COD 和色度的影响因素进行了探讨,发现臭氧的投加量、利用率、作用时间及废水 pH 值、温度等因素均会对臭氧氧化效果产生影响,运行管理中,应根据现场情况进行及时调整,保证出水水质达标。

**关键词:** 印染废水; 臭氧氧化; 回用系统; COD; 色度

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)11-0064-04

## Analysis of Ozonation Technology in Dyeing Wastewater Reuse System

ZHOU Ying-ke<sup>1</sup>, XIA Guang-jie<sup>2</sup>, FENG Lei<sup>2</sup>

(1. Boshan Branch, Zibo Environmental Protection Bureau, Zibo 255000, China; 2. Shandong Zhongkehengyuan Environmental Engineering Co. Ltd., Zibo 255000, China)

**Abstract:** An engineering project of recycling the printing and dyeing wastewater was taken for example to analyze the ozonation technology in general. The project can save  $39.6 \times 10^4 \text{ m}^3$  of water in production every year, and the ozonation plays a decisive role to the effluent quality. In addition, the contributory factors to the removal of COD and chromaticity by ozonation were discussed from the view of engineering application, which considered the dosage and the utilization rate of ozone, wastewater pH and temperature, etc. As a result, the field situation must be considered as the bases in the operation and management, to ensure the reuse of the treated water.

**Key words:** printing and dyeing wastewater; ozonation; reuse system; COD; chromaticity

印染废水因具有色度深、有机污染物含量高、碱性大、水质变化大等特点,为国内外公认的难处理工业废水<sup>[1]</sup>。当前国内主要采用物化—生物法处理,但出水指标仍然普遍偏高,难以达到回用标准,必须进行深度处理<sup>[2~4]</sup>。

臭氧的标准电极电位为 2.07 eV,具有很强的氧化性,可将大多数有机物降解为小分子化合物,如臭氧量充足,还可将中间产物直接矿化。因此臭氧氧化技术已广泛应用于印染、造纸、炼油、含酚、含氰等工业废水以及医院废水、农药废水等的预处理和

深度处理<sup>[5]</sup>。笔者以某印染废水回用工程为例重点介绍臭氧氧化技术在印染废水深度处理回用系统中的应用。

### 1 项目概况

该项目为某纺织股份有限公司产生的印染废水处理工程,厂区内不同车间的废水以及生活污水混合后污水量达到  $3\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ ,其 COD 为  $3\,000 \text{ mg/L}$ 、BOD<sub>5</sub> 为  $600 \text{ mg/L}$ 、色度为 200 倍、pH 值为 8~9。该综合污水经前处理阶段处理后,出水水质达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—

2012)的要求。其中  $1\,200\text{ m}^3/\text{d}$  出水进入回用系统进行深度处理,达到《纺织染整工业回用水水质》(FZ/T 01107—2011)中的回用标准(COD 为  $50\text{ mg/L}$ 、 $\text{BOD}_5$  为  $10\text{ mg/L}$ 、色度为 25 倍、SS 为  $30\text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  为  $8\text{ mg/L}$ 、pH 值为  $6.5\sim 8.5$ )后回用。回用系统进水水质如下:COD 为  $170\text{ mg/L}$ 、 $\text{BOD}_5$  为  $40\text{ mg/L}$ 、色度为 75 倍、SS 为  $80\text{ mg/L}$ 、 $\text{NH}_3\text{-N}$  为  $10\text{ mg/L}$ 、pH 值为  $7\sim 9$ 。可以看出,回用系统的进水水质还远未达到回用标准,需进行后续处理。

## 2 回用系统的工艺流程

综合考虑进水水质、出水要求、工程投资、运行成本等诸多因素,将主体工艺定为 MBBR + 砂滤 + 臭氧氧化,见图 1。

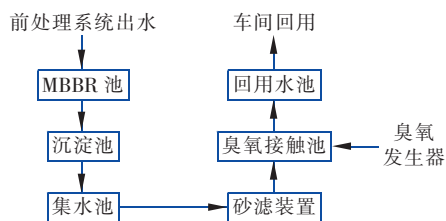


图1 回用系统工艺流程

Fig.1 Flow chart of reuse system

主要处理单元的设计如下:

### ① MBBR 池

MBBR 充分结合了生物膜法与活性污泥法的优点,容积负荷高、耐冲击性强、运行管理方便且生物填料使用寿命长、运行成本低。该池的总有效容积为  $450\text{ m}^3$ ,总有效停留时间为  $9\text{ h}$ ,池高为  $5\text{ m}$ 。池体分三个廊道,污水沿 S 形路线顺序通过,池底均匀布置 280 套微孔曝气器,保证污水与生物填料充分接触以及污水中有适宜的溶解氧量。填料采用密度  $>0.96\text{ g/cm}^3$ 、有效比表面积  $>500\text{ m}^2/\text{m}^3$  的悬浮生物填料,并在出水口设置与填料配套的筛网以防止填料和污泥流失,使微生物种类不受泥龄的限制,硝化细菌等泥龄较长的菌种得以持续生长,有利于氨氮的去除,填料的填充体积为  $230\text{ m}^3$ ,填充率为 50%。该单元出水经集水池收集,经砂滤罐进水泵进入砂滤单元。

### ② 自动砂滤装置

该单元用于去除污水中的 SS。在进水泵后、砂滤罐进水前加装 PAM、PAC 加药系统以及管道混合器,在此加药强化砂滤效果。根据污水水质以及以往的运行经验选取砂滤罐中污水的上升流速为  $8$

$\text{m/h}$ ,因此该单元选用  $\varnothing 2\,800\text{ mm}$  的砂滤罐,并配套进水泵、反冲洗水泵、PLC 以及高质量阀门,当系统压差达到设定限值( $0.05\sim 0.07\text{ MPa}$ )时,设备自动启动反洗,反洗后恢复正常进水,反洗水来自回用水池。

### ③ 臭氧接触池

a. 该单元采用扩散式臭氧接触池(见图 2),该结构能耗较低、处理效果好,且对水量变动的适应能力强,是目前应用较多的池型,适用于较大水量的污水处理。池体分三格串联运行,每格有效容积为  $150\text{ m}^3$ ,池深为  $6\text{ m}$ ,每格停留时间为  $3\text{ h}$ 。

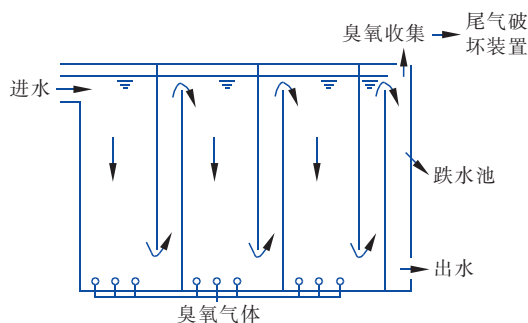


图2 扩散式臭氧接触池示意

Fig.2 Schematic diagram of diffuse type ozone contact tank

b. 曝气装置采用穿孔管,用激光在支管两侧与中心线成  $45^\circ$  的方向打孔。在曝气系统中,激光打孔的最小孔径可达  $0.8\sim 1.2\text{ mm}$ ,并且能保证孔眼的尺寸、形状统一,利于均匀曝气。这种曝气方式改进了传统设计中微孔曝气器成本及安装要求高且易堵塞的劣势,不但有效防止了孔堵塞造成曝气不均、混合差等问题,还提高了气水混合程度及速度,提高了臭氧利用率。

c. 接触池顶盖板密封,并在出水处加设跌水池,在跌水池上方收集逸出的臭氧后配套尾气破坏装置,既能提高池内臭氧利用率,又能防止臭氧外逸造成空气污染。

d. 选用 2 台  $2\text{ kg}$  的空气源臭氧发生器,一用一备。正常运行时,臭氧投加量为  $40\text{ g}/(\text{m}^3\cdot\text{h})$ ,如有水质波动等情况需增加臭氧投加量时,启动备用臭氧发生器。所选臭氧发生器配套由空压机、储气罐、过滤器、冷冻干燥机、吸附干燥机等组成的空气净化系统,且可实现  $10\%\sim 100\%$  连续调节臭氧输出产率,以更方便及时地应对污水水质和水量波动。

e. 该单元设备管道全部采用不锈钢,且臭氧输出管道上必须安装单向阀,以防止废水倒流;臭氧发

生器设备间必须安装排风扇,以保持通风及空气干燥。

### 3 影响因素分析

#### 3.1 臭氧投加量

有研究<sup>[5]</sup>表明,在保证其他条件不变的情况下,臭氧氧化对 COD 和色度的去除率先随臭氧投加量的增加而增大,当臭氧投加量达到临界值后继续增大臭氧投加量,则 COD 和色度去除率的增大幅度变缓直到稳定。

小试研究结果与实验室研究结果类似,当臭氧投加量达到  $40 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  时,出水水质可达标,继续加大臭氧量,处理效率会继续提高,但当投加量达到  $50 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  时,对 COD 和色度的去除率基本趋于稳定,此后,处理效率不再提高且池内残留臭氧量加大。因此,如果臭氧投加量  $> 50 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$  时,不但会造成臭氧利用率降低、成本升高,而且多余的臭氧会逸出对周围环境造成污染。

因此,选用2台2 kg 的空气源臭氧发生器,一用一备,且两台皆可实现 10% ~ 100% 连续调节输出产率。系统正常运行时,保持臭氧投加量为  $40 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ ,只需运行一台臭氧发生器;如果生化系统出现较大波动造成该单元进水 COD 浓度较高或运行的臭氧发生器出现故障需要维修时,则启动备用臭氧发生器,保证出水水质稳定达标。

#### 3.2 臭氧利用率

臭氧不稳定、易分解且在水中的溶解度较低,因此提高臭氧的利用率是臭氧氧化单元设计的一个重要环节。

##### ① 池型

该项目污水量较大,且污染物与臭氧的反应受化学反应速度控制,宜选用具有较大的液相容积、可较长时间保持一定溶解臭氧浓度的接触反应装置,因此选用微孔扩散式接触池。小试结果表明,针对此项目,该池型能有效保证臭氧的利用率,保证出水水质达标。

##### ② 布气装置

小试结果表明,扩散设备的微孔越小,扩散出的气泡直径越小,气泡的溶解能力也就越强,则臭氧的利用率越高。目前国内常采用的扩散设备有微孔钛板、陶瓷滤棒、刚玉微孔扩散板、普通穿孔管等,微孔孔径在  $20 \sim 60 \mu\text{m}$  范围内。本项目中根据小试结果选用了最小孔径可达  $0.8 \sim 1.2 \text{ mm}$  的激光打孔

的穿孔管,这种穿孔管孔径小、孔眼形状统一,所以布气均匀、臭氧利用率高,且兼具普通穿孔管成本低、易管理、不宜堵塞的优势,有效提高了臭氧氧化单元的处理效率。

##### ③ 水力停留时间

小试发现,随着臭氧氧化单元停留时间逐渐增加,臭氧的处理效率逐渐升高,但当停留时间延长到 3 h 时,出水水质已达标,停留 3 h 以上时,对 COD 和色度的去除率几乎不再增大,且臭氧残留量增大。因此该项目中确定臭氧氧化单元的停留时间为 3 h,保证出水水质达标的同时降低运行成本。

#### 3.3 pH 值

##### ① 进水 pH 值对臭氧氧化能力的影响

污水经前处理以及 MBBR 和砂滤处理后,臭氧氧化单元的进水 pH 值保持在 7 ~ 9 之间,在该系统正常运行时,臭氧单元对 COD 和色度的去除率即可分别达到 30% 和 80% 以上。这主要是因为,在偏碱性环境中,臭氧更易产生氧化性强且选择性小的羟基自由基,能有效去除污染物,而在偏酸性条件下,主要是  $\text{O}_3$  分子直接与有机物反应,选择性较强,处理效果较差。

##### ② 投加臭氧对污水 pH 值的影响

随着臭氧的投加以及氧化反应的进行,污水中的有机物被氧化成小分子有机酸或醛类物质,使污水的 pH 值逐渐降低。因此,在臭氧接触池出水处设置了采样点,对出水 pH 值进行了测定。正常运行中,出水 pH 值保持在 7 ~ 8 的范围内,若特殊情况需加大臭氧投加量,在投加量不超过 1.2 倍时出水 pH 值仍能达到回用标准。

#### 3.4 污水温度

对于有生化系统的污水处理流程来说,温度适宜对出水水质是否达标起着至关重要的作用。该项目在北方,冬天低温会导致微生物系统的处理能力下降;北方夏天的温度虽然不至于对生化系统造成太大的危害,但是污水温度超过  $25^\circ\text{C}$  以后,水中的臭氧会快速分解,使臭氧氧化单元的处理效果大幅下降。

为保证出水水质达到回用标准,采取了以下措施:

① 臭氧氧化单元选用2台2 kg 的空气源臭氧发生器,正常运行时臭氧投加量为  $40 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ ,冬天因水温低造成生化系统处理能力降低、出

水水质不能稳定达标时,启用备用臭氧发生器,将臭氧投加量提高到  $50 \text{ g}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。

② 将臭氧接触池池顶密封,起到冬天保温、夏天遮阳以降低水温、提供密闭环境以提高臭氧利用率等多重作用。

表1 回用系统各单元除污效果

Tab. 1 Treatment effect of each unit in reuse system

项 目	COD/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	BOD <sub>5</sub> / ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	色度/倍	SS/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	NH <sub>3</sub> - N/ ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	pH 值
进水	170	40	75	80	10	7~9
MBBR 沉淀池出水	60(64.7%)	15(62.5%)	60(20%)	50(37.5%)	3(70%)	7~9
砂滤装置出水	53(11.7%)	14(6.7%)	55(8.3%)	9(82%)	3	7~9
臭氧接触池出水	30(43.4%)	7(50%)	10(81.8%)	9	3	6.5~8
注: 括号内数据为各单元的去除率;回用系统整体对 COD、BOD <sub>5</sub> 、色度、SS、NH <sub>3</sub> - N 的总去除率分别为 82.3%、82.5%、86.7%、88.7%、70%。						

## 5 技术经济分析

本项目总投资为 172 万元,其中,土建部分为 103 万元,设备部分为 52 万元,其他部分为 17 万元。运行费用为  $1.95 \text{ 元}/\text{m}^3$ ,其中,电费为  $1.42 \text{ 元}/\text{m}^3$ ,人工费为  $0.50 \text{ 元}/\text{m}^3$ ,药剂费为  $0.03 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。

## 6 结论

① 该印染废水处理项目中,经过前处理以及回用系统两级处理,出水水质达到了《纺织染整工业回用水水质》(FZ/T 01107—2011)的要求,每年的生产周期按 330 d 计算,该回用工程每年不但可减少  $39.6 \times 10^4 \text{ m}^3$  的污水排放,还能节约  $39.6 \times 10^4 \text{ m}^3$  的新鲜水,按照工业园区现行水费为  $2.8 \text{ 元}/\text{m}^3$  计算,每年可节约 110 万元左右。

② 臭氧的投加量、利用率、作用时间及污水 pH 值、温度等因素均会对臭氧氧化效果产生影响,正式运行后,需根据现场情况进行适当调整,保证出水水质能持续稳定达标。

③ 回用系统运行稳定后,出水 COD、BOD<sub>5</sub>、色度等指标均已稳定达标,其中臭氧单元对 COD、色度的去除率分别达到了 43.4% 和 81.8%,对出水水质是否达标起到了决定性的作用。

## 参考文献:

- [1] 董倩倩,刘振法,杨静远,等. 曝气生物滤池/活性砂滤池用于印染废水深度处理[J]. 中国给水排水,2016,32(16):107-110.

## 4 运行情况分

污水站经 3 个月的调试运行,出水水质已保持稳定,对 COD 与色度的去除率分别达到了 82.3% 和 86.7%,出水水质达到回用标准。各单元的处理效果见表 1。

- [2] 唐海,李洋,汤同欢,等. CuO/UV/过硫酸盐体系深度降解印染废水[J]. 中国给水排水,2016,32(19):89-94.
- [3] 杨倩,杨静远. 印染废水处理厂运行中出现的问题及解决措施[J]. 中国给水排水,2015,31(4):119-122.
- [4] 雷乐成,杨岳平,汪大翠,等. 污水回用新技术及工程设计[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [5] 李立春,张国亮,许丹宇,等. Fenton/MBR/臭氧组合工艺处理丁苯橡胶废水[J]. 中国给水排水,2017,33(2):87-89,95.



作者简介:周迎科(1978-),男,山东博山人,大学本科,工程师,主要从事水处理技术研究。

E-mail:xiagj\_0812@163.com

收稿日期:2017-03-12