

微米臭氧曝气深度处理工艺的最优曝气孔径研究

卢浩¹, 常莎², 陈思莉², 张政科², 王骥², 潘超逸²

(1. 中信环境技术<广州>有限公司, 广东 广州 510660; 2. 环境保护部 华南环境科学研究所, 广东 广州 510655)

摘要: 采用微米曝气对超滤膜出水通入臭氧进行深度处理,系统探讨了不同投加量(30、50、100、120 mg/L)及曝气孔径(5、10、20、30 μm)对出水 pH 值以及 COD、TOC、TN 去除效果的影响。结果表明:在相同曝气孔径下,出水 pH 值随着臭氧投加量的增大而降低;当臭氧投加量为 30 mg/L 时,出水 pH 值随着曝气孔径的增大而降低,而投加量 ≥ 50 mg/L 时,出水 pH 值随曝气孔径的增大而升高。曝气孔径为 30 μm 时对 COD 的去除效果相对最好,且该孔径下 COD 去除率随着臭氧投加量的增加而逐渐升高。臭氧对 TOC 的去除率小于对 COD 的去除率;曝气头孔径越小、臭氧投加量越大,对 TOC 的去除率越高。当臭氧投加量为 120 mg/L 时,对 TOC 的去除率为 15.2%。臭氧对 TN 的去除率较其对 COD 和 TOC 的去除率低,TN 去除率与臭氧投加量并没有明显的一致性规律。

关键词: 微米曝气; 臭氧; 最优曝气孔径; 超滤膜出水; 深度处理

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)09-0047-04

Optimum Ozone Aeration Aperture in Advanced Micron Aeration Treatment

LU Hao¹, CHANG Sha², CHEN Si-li², ZHANG Zheng-ke², WANG Ji², PAN Chao-yi²

(1. Citic Envirotech <Guangzhou> Ltd., Guangzhou 510660, China; 2. South China Institute of Environmental Science, Ministry of Environmental Protection, Guangzhou 510655, China)

Abstract: Advanced treatment of the effluent from ultrafiltration membrane using micron ozone aeration was researched. The influences of different ozone aeration dosage (30 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 120 mg/L) and apertures (5 μm , 10 μm , 20 μm , 30 μm) on effluent pH and removal efficiency of COD, TOC and TN were investigated. The results showed that the effluent pH decreased as the ozone dosage increased at the same aperture. When the ozone dosage was 30 mg/L, the effluent pH decreased as the apertures increased. When the ozone dosage was more than or equal to 50 mg/L, the effluent pH increased as the apertures increased. The removal of COD reached peak efficiency (26.8%) when aperture was 30 μm , and the removal efficiency of COD increased with the increasing of ozone dosage. The removal efficiency of TOC was less than that of COD, small aperture and large ozone dosage were beneficial to TOC removal. When ozone dosage was 120 mg/L, the removal rate of TOC was 15.2%. The removal efficiency of TN was lower than those of COD and TOC. The ozone dosage demonstrated minimal influence on TN removal.

基金项目: 广东省科技计划项目—应用型科技研发专项(2016B020240007); 中央级公益性科研院所基本科研业务专项(PM-zx097-201701-033); 广州市科技计划项目—产学研协同创新重大专项(201508020078)
通信作者: 常莎 E-mail: changsha@scies.org

Key words: micron aeration; ozone; optimum aperture of aeration; ultrafiltration membrane effluent; advanced treatment

臭氧的氧化还原电位为 2.07 V, 在水中仅比氟原子、氧原子和羟基自由基低, 具有很强的氧化性, 能够起到开环断链的作用, 使一些大分子难降解物质转变成可降解物质^[1], 提高废水的可生化性^[2]。但对于部分有机物, 臭氧本身却无法氧化分解^[3]。传统的曝气方法一般采用向水中注入宏观气泡方式水体增氧, 但由于宏观气泡在水中上升速度较快, 从而使得气液传质效率较低、增氧效果较差、气液传质速率慢、氧化能力弱和臭氧利用效率偏低^[4,5]。研究发现, 将臭氧作为微纳米气泡的承载气体, 能有效分解一些难降解有机物^[3]。

微纳米气泡是指粒径 $< 50 \mu\text{m}$ 的气泡^[6]。这种气泡由于比表面积较大, 在水中受到较强表面张力的作用而上升速度较慢, 与水体的传质效率较高, 有效提高了水体的增氧效率^[4]。在气泡上升过程中进一步增加表面张力, 使得气泡无限收缩, 最终发生湮灭^[7]。在微米气泡湮灭瞬间会产生较多 $\cdot\text{OH}$, 其具有较高的氧化还原电位, 可氧化降解一般情况下较难降解的有机污染物^[8]。臭氧微气泡通过促进 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 提高了臭氧氧化能力, 对小分子有机酸的矿化能力约为传统气泡的 1.6 倍^[9]。

笔者针对江苏某化工工业园污水厂二级生化系统出水进行臭氧高级氧化试验, 探讨在微孔曝气情况下不同曝气孔径对深度处理效果的影响, 旨在为工程应用中曝气头规格参数的选择提供依据。

1 试验材料与方法

1.1 试验用水

试验采用江苏某化工工业园污水厂超滤膜出水, 其 pH 值为 8.49、COD 为 193.2 mg/L、TOC 为 36 mg/L、TN 为 81.67 mg/L。该污水厂采用水解酸化作为预处理, 经过 A/O 工艺后进入超滤系统, 超滤膜出水再经臭氧、混凝和砂滤工艺后达标排放。

1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示。反应器采用耐臭氧腐蚀的有机玻璃加工而成, 分别由底座和两个反应柱通过法兰连接而成, 总高度为 2.3 m, 实际试验水柱高为 2 m 左右, 总容积为 3 L。反应器底座可根据需要更换不同孔径曝气头。曝气头采用纯钛臭氧专用曝气头, 孔径分别为 5、10、30、50 μm 。采用 GL-10 型

青岛国林臭氧发生器, 采用 99.9% 高纯氧气源。按照臭氧发生器产气条件, 在压力为 0.98 MPa、气体流量为 1 L/min、电流为 0.6 A 的条件下进行试验。通过控制曝气时间控制臭氧投加量。每组试验完成后, 更换不同孔径的曝气头, 进行下一组试验。

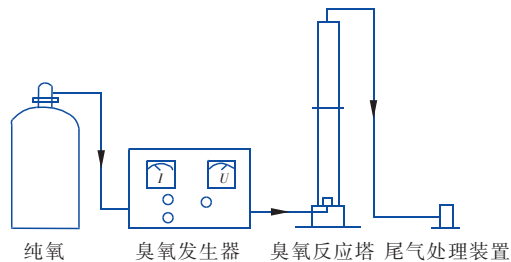


图1 试验装置示意

Fig. 1 Schematic diagram of equipment device

1.3 检测项目与方法

pH 值: 雷磁 PHS-3 型实验室用 pH 计; COD: 由于原水中 Cl^- 为 1 520 mg/L, 所以将水样稀释 5 倍后再采用 0.025 mol/L 的重铬酸钾溶液检测; TOC、TN: 岛津 TOC-L CPH/CPN 分析仪; 臭氧: 碘量法。

2 结果与讨论

2.1 曝气孔径对 pH 值的影响

不同臭氧投加量下, 不同曝气孔径对 pH 值的影响如图 2 所示。原水的 pH 值为 8.49, 偏碱性, 在投加臭氧后, pH 值均有下降, 但不同的投加量和不同的曝气孔径下, 其下降程度不同。

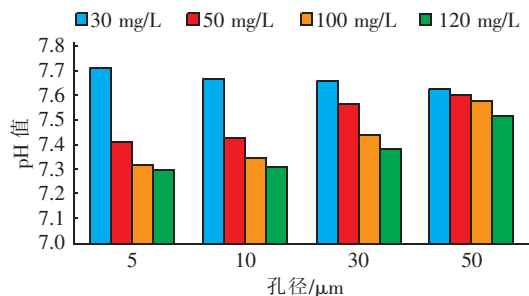


图2 曝气孔径对 pH 值的影响

Fig. 2 Effect of aeration aperture on pH

由图 2 可知, 当臭氧投量为 30 mg/L 时, 随曝气孔径的增大, 出水 pH 值逐渐降低, 5 μm 曝气孔径下出水 pH 值最高; 当臭氧投量 $\geq 50 \text{ mg/L}$ 时, pH 值变化呈现一致性, 都是随曝气孔径的增大而逐渐升

高,但出水 pH 值都小于臭氧投加前的 pH 值。

相同的曝气孔径下,随着臭氧投加量的增加,出水 pH 值逐渐降低。其中,5 μm 和 10 μm 孔径试验组 pH 值降低趋势明显,30 μm 孔径试验组 pH 值呈先快后慢的降低趋势,50 μm 孔径试验组的 pH 值降低幅度开始减小,即 pH 值开始趋于一致。分析原因在于,小分子有机醛、酮、酸与臭氧的反应较慢,因而水体中复杂有机物与臭氧反应后的产物通常是小分子醛、酮、酸(尤其是小分子有机酸),故反应后溶液的 pH 值下降;随着臭氧投量的增加,反应生成的有机酸等中间产物也相应增加,故 pH 值随臭氧投加量的增加而下降。

2.2 曝气孔径对去除 COD 的影响

不同臭氧投加量下,曝气孔径对去除 COD 的影响如图 3 所示。

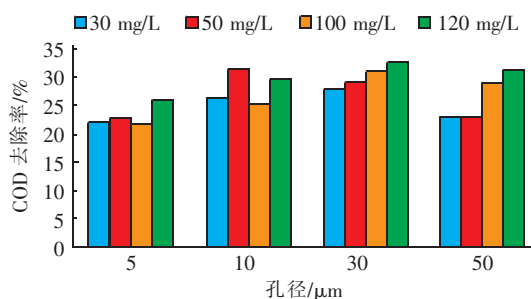


图3 曝气孔径对去除 COD 的影响

Fig. 3 Effect of aeration aperture on COD removal

由图 3 可以看出,当臭氧投加量为 30 mg/L 时,10 μm 曝气孔径下对 COD 的去除率为 26.7%,30 μm 曝气孔径下去除率与 10 μm 曝气孔径下接近,为 28.2%;当臭氧投加量为 50 mg/L 时,最大去除率出现在 10 μm 孔径试验组,去除率为 31.6%;臭氧投加量 ≥ 100 mg/L 时,最大去除率均出现在 30 μm 孔径试验组,去除率分别为 31.2% 和 32.61%。

当臭氧投加量为 30 mg/L 时,单位臭氧去除的 COD 量最高,随着投加量的增加,臭氧利用率逐渐下降。所以,为了提高臭氧利用率,臭氧投加量不宜过大,以小于 100 mg/L 为宜。但当臭氧投加量 < 50 mg/L、曝气孔径 > 30 μm 时,COD 去除率相对较低,小于 24%,不利于臭氧氧化作用的充分发挥。

在曝气孔径方面,并非孔径越小 COD 去除率就越高,30 μm 曝气孔径下对 COD 的去除率最高,为 26.8%,比 10、5 μm 孔径的去除率分别高 1.1% 和 6.1%。在较小的臭氧投加量下,选择孔径较小的曝

气头可提高臭氧利用率,增大 COD 去除率。

2.3 曝气孔径对去除 TOC 的影响

不同臭氧投加量下,曝气孔径对 TOC 去除率的影响如图 4 所示。可以看出,在相同曝气孔径下,随着臭氧投加量的增加,TOC 去除率都呈现出波浪形上升趋势。臭氧投加量为 120 mg/L 时,去除率最高,平均去除率为 15.2%。可见,臭氧投加量越大,TOC 去除率越高。

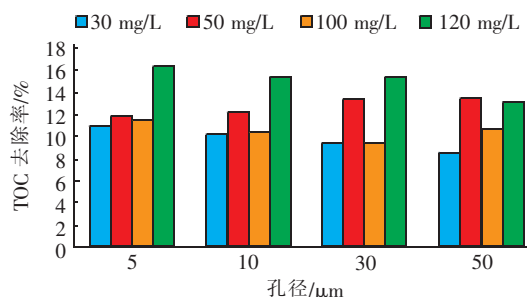


图4 曝气孔径对去除 TOC 的影响

Fig. 4 Effect of aeration aperture on TOC removal

对于不同的曝气孔径,TOC 去除率基本呈现出一致性,即孔径越小,TOC 去除率越高,5 μm 曝气孔径下对 TOC 的去除率最高,平均为 11%。从去除有机物的角度分析,臭氧曝气头孔径越小,臭氧投加量越高,则 TOC 去除率越大。臭氧对 TOC 的去除率小于对 COD 的去除率,因为臭氧的氧化性主要表现在开环断链方面,使一些大分子难降解物质转变成可降解物质,这种改变并非将有机物最终碳化去除,所以 TOC 去除率与臭氧投量的相关性更强。

2.4 曝气孔径对去除 TN 的影响

试验结果表明,臭氧对 TN 的去除率比对 COD 和 TOC 的去除率要低。试验发现,TN 去除率与臭氧投加量并没有明显的一致性规律。臭氧投加量为 30 mg/L 时,TN 平均去除率高于臭氧投加量为 50 mg/L 和 100 mg/L 时的。当臭氧投加量为 30、100 mg/L 时,TN 去除率随曝气孔径的增大而升高;当臭氧投加量为 50 mg/L 时,TN 去除率随曝气孔径的增大呈现 U 形趋势,最大去除率出现在 5 μm 孔径试验组。对此,有研究认为,臭氧对 TN 的去除效果不明显,其原因在于臭氧会把有机氮转化为无机氮(如氨氮等),但臭氧与氨氮的反应很慢^[10],因此对总氮的去除效果不明显。

3 结论

臭氧对工业园区污水厂超滤膜出水的深度处理

是有效果的。在去除 COD 方面,并非曝气孔径越小 COD 去除率就越高,30 μm 曝气孔径下 COD 去除效果相对最好。并且,随着臭氧投加量的增加,去除率逐渐升高,但臭氧利用效率下降。

臭氧对 TOC 的去除率小于对 COD 的去除率;曝气孔径越小,对 TOC 的去除率越高;臭氧投加量越大,对 TOC 的去除率越高。臭氧对 TN 的去除率比对 COD 和 TOC 的去除率低,TN 去除率与臭氧投加量并没有明显的一致性规律,这与原水成分复杂有关。

由于污水厂出水排放指标中并不包含 TOC 指标,且臭氧在污水处理中的主要作用是去除 COD,所以最佳曝气孔径确定为 30 μm 。在此孔径条件下,COD 去除率最高,达到 28.2%;TOC 去除率为 9.51%,比最高值少 1.49 个百分点;TN 去除率为 3.0%,作为次要去除指标,可以接受。所以,在工程实施中,综合考虑对污水的处理效果及经济等因素,采用 30 μm 孔径纯钛曝气头对提高 COD 去除率和臭氧利用率最有效。

参考文献:

- [1] 周迎科,夏广洁,冯雷. 臭氧氧化技术在印染废水回用系统中的应用[J]. 中国给水排水,2017,33(11): 64-67.
- Zhou Yingke, Xia Guangjie, Feng Lei. Analysis of ozonation technology in dyeing wastewater reuse[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(11): 64-67 (in Chinese).
- [2] 刘明国,吴昌永,周岳溪,等. 臭氧-曝气生物滤池组合工艺处理石化二级出水的试验研究[J]. 环境科学,2014,35(2): 651-656.
- Liu Mingguo, Wu Changyong, Zhou Yuexi, et al. Treatment of petrochemical secondary effluent by ozone-biological aerated filter[J]. Environmental Science, 2014, 35(2): 651-656 (in Chinese).
- [3] 吕宙. 微纳米气泡曝气在污水处理中的应用研究[D]. 合肥:合肥工业大学,2014.
- Lv Zhou. Applied Research of Micro-nano Bubble Aeration in Sewage Treatment[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014 (in Chinese).
- [4] Takahashi M, Kawamura T, Yamamoto Y, et al. Effect of shrinking micro-bubble on gas hydrate formation[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(10): 2171-2173.
- [5] 张静,杜亚威,刘晓静,等. 臭氧微气泡处理酸性大红 3R 废水特性研究[J]. 环境科学,2015,36(2): 584-589.
- Zhang Jing, Du Yawei, Liu Xiaojing, et al. Characteristics of acid red 3R wastewater treatment by ozone microbubbles[J]. Environmental Science, 2015, 36(2): 584-589 (in Chinese).
- [6] 潘习习. 微纳米气泡改善工业废水处理效果机理与研究[D]. 芜湖:安徽工程大学,2015.
- Pan Xixi. Micro-nano Bubble Effect Mechanism to Improve Industrial Wastewater Treatment and Research[D]. Wuhu: Anhui Polytechnic University, 2015.
- [7] Zhang J, Liu J S, Liu C, et al. Characteristics of activated carbon modified with nitric acid and its performance in catalytic ozonation of acid red 3R[J]. Advanced Material Research, 2013, 726/731: 1687-1690.
- [8] 戚圣琦,王小佺,周英豪,等. 基于微米气泡的臭氧氧化效果[J]. 净水技术,2015,34(1): 18-21.
- Qi Shengqi, Wang Xiaomao, Zhou Yinghao, et al. Effect of ozone oxidation based on microbubble[J]. Water Purification Technology, 2015, 34(1): 18-21 (in Chinese).
- [9] Keura H, Hamasaki S, Tamaki M. Effects of ozone microbubble treatment on removal of residual pesticides and quality of persimmon leaves[J]. Food Chem, 2013, 138(1): 366-371.
- [10] Hoigné J, Bader H, Haag W R, et al. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals[J]. Water Res, 1985, 19(8): 993-1004.



作者简介:卢浩(1986-),男,安徽亳州人,硕士,工程师,主要从事水污染控制及膜处理工艺研发工作。

E-mail: luhao8604@163.com

收稿日期:2017-11-13