

臭氧氧化二级出水有机物可生化性研究

杨岸明^{1,2}, 常江², 甘一萍², 彭永臻^{1*}, 张树军², 孟春霖²

(1. 北京工业大学北京市水质科学和水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124 2. 北京城市排水集团有限责任公司, 北京 100063)

摘要: 通过臭氧氧化北京 3 个典型城市污水处理厂二级出水, 考察臭氧对二级出水有机物可生化性的提高作用. 采用批量试验方法, 通过调整臭氧投加时间控制臭氧投加浓度为 2、4、6、8、10 mg/L. 结果表明, UV_{254} 与比紫外消光度 SUVA (UV_{254}/DOC) 随臭氧投加量而降低, 臭氧投加量为 6 mg/L 时, UV_{254} 与 SUVA 分别降低 54.4% 与 56.6% 以上; BOD_5/COD 、BDOC 与 BDOC/DOC 分别提高 30%、360% 与 360% 以上, 表明适当的臭氧投加量可提高二级出水难降解有机物的可生化性; 三维荧光指纹光谱分析臭氧氧化前后二级出水中有机物的变化规律, 表明该污水处理厂的二级出水的荧光有机物主要为芳香族蛋白类物质和腐殖质类物质, 臭氧可显著去除该类有机物.

关键词: 臭氧; 二级出水; 有机物; 三维荧光指纹光谱

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)02-0363-05

Research on the Organic Biodegradability of Secondary Effluent Treated by Ozonation

YANG An-ming^{1,2}, CHANG Jiang², GAN Yi-ping², PENG Yong-zhen¹, ZHANG Shu-jun², MENG Chun-lin²

(1. Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and Water Environmental Recovery Engineering Beijing University of Technology, Beijing 100124 China 2. Beijing Drainage Group Co. Ltd., Beijing 100063 China)

Abstract The secondary effluent of three WWTPs was treated by ozonation to investigate organic biodegradability enhancement. The bulk experimental method was used. Ozone adding dosage was controlled to be 2, 4, 6, 8, 10 mg/L by adjusting the adding time. Results showed, UV_{254} and SUVA (UV_{254}/DOC) decreased with the increasing of the ozone dosage. When ozone adding dosage was 6 mg/L, UV_{254} and SUVA decreased about 54.4% and 56.6% respectively, while BOD_5/COD , BDOC and BDOC/DOC were improved above 30%, 360% and 360% respectively. It could be concluded that suitable ozonation could improve the biodegradation of the organic substances in the secondary effluent. The organic substance was analyzed by the excitation-emission matrix (EEM) to investigate the variation regularity of organic matter changes of the ozoned and non-ozoned secondary effluent. The main organic substances of the secondary effluent in the plant were aromatic protein-like substances and humic substances, ozone could significantly remove these types of organic substance.

Key words ozone; secondary effluent; organic substance; excitation-emission matrix (EEM)

水污染的加剧与用水量的增加造成水资源的短缺. 污水处理厂二级出水经深度处理后的再生水回用在水资源的合理利用中占据重要地位^[1~3]. 过滤(砂滤、膜过滤等)、吸附、反渗透、离子交换等常用污水再生水处理工艺可进一步去除二级出水中的氮、磷、悬浮物等污染物^[4~8], 但二级出水的有机污染物已属难降解的有机物, 常规的物理、化学或生物处理均难有较好的去除效果. 臭氧与生物处理联用可提高对难降解有机物的去除效果, 臭氧预氧化提高有机物的生化性, 通过后续生物处理工艺去除难降解有机物^[9~16]. 臭氧与生物处理联用提高二级出水有机物的去除率已有报道^[13~16], 但臭氧氧化后二级出水有机物可生化性的提高作用与有机物的变化特征鲜见报道.

城市污水中含有大量的荧光物质, 如油脂、蛋白

质、表面活性剂、腐殖酸、维生素、酚类等芳香族化合物、药品残余及其代谢产物, 其中氨基酸等类蛋白有机物是生活污水的标志性污染物. 这些污染物分子结构大多具有共轭双键芳香烃或碳基、羧基等共轭体系^[17, 18], 在紫外光区受到特定波长光线的激发照射时会发射不同波长的荧光. 它的荧光光谱因污染物种类和含量不同而各异, 具有与水样一一对应的特点, 就像人的指纹一样具有唯一性, 所以被称为“荧光指纹”^[19].

三维荧光光谱 (excitation-emission matrix, EEM) 是将荧光强度以等高线方式投影在以激发光波长和

收稿日期: 2009-03-31; 修订日期: 2009-08-12

基金项目: 北京市科技计划项目 (D07050601500000); 北京市教委科技创新平台项目 (PXM 2008-014204-050843)

作者简介: 杨岸明 (1975~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为污水生物处理及智能控制, E-mail: aumyang@sina.com

* 通讯联系人, E-mail: py@bjut.edu.cn

发射光波长为横纵坐标的平面上获得的谱图, 它表示激发波长 (excitation wavelength λ_{ex}) 和发射波长 (emission wavelength λ_{em}) 同时变化时的荧光强度信息, 能够揭示有机污染物的分类及其含量信息^[17-18, 20].

试验通过对北京 3 个典型城市污水处理厂二级出水进行臭氧预氧化, 考察了臭氧对二级出水有机物可生化性的提高作用. 并采用三维荧光指纹光谱分析臭氧氧化二级出水的有机物变化特征.

1 材料与方法

1.1 试验装置及试验过程

试验装置如图 1 所示, 反应器为玻璃制圆柱体. 臭氧发生器为广州大环臭氧科技有限公司生产的 OZ-3G 型臭氧发生器, 气源采用干燥空气, 产生臭氧气体流量控制在 350 mL/min, 臭氧气体浓度为 4.0 mg/L. 尾气中的臭氧量采用 KI 吸收法测定.

试验开始时, 向反应器内加入 5L 污水处理厂二级出水, 然后启动臭氧发生器, 控制臭氧投加时间使水中投加的臭氧浓度达到目标值, 取样后, 再重复上述过程, 控制不同的臭氧投加时间, 使水中臭氧浓度分别为 2、4、6、8、10 mg/L.

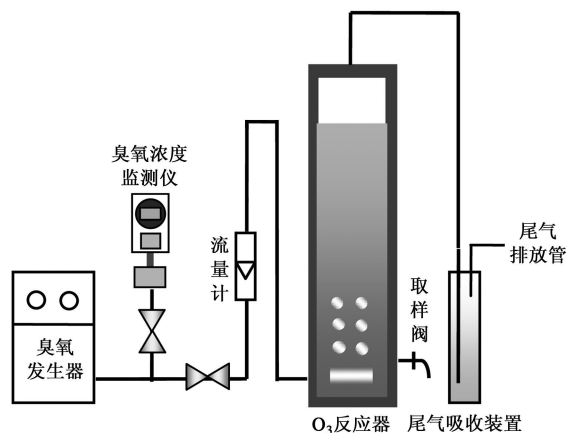


图 1 臭氧试验装置

Fig 1 Schematic diagram of ozone process

1.2 分析方法

1.2.1 三维荧光光谱的测定

荧光光谱采用 HITACHI-F7000 型荧光分光光度计测定, 仪器光源为 150 W 氙灯, 光电倍增管 (PMT) 电压为 400 V, 激发和发射单色器均为衍射光栅, 激发和发射狭缝宽度均为 10 nm, 扫描速度为 120 nm/min. 激发光波长范围和发射光波长范围分别为 200~400 nm 和 260~500 nm, 步长均为 10

nm. 水样测定前采用 0.45 μ m 膜过滤. 数据采用 Origin 软件进行处理, 以等高线图表征.

1.2.2 BDOC 的测定

待测水样用 0.45 μ m 超滤膜进行过滤. 过滤方法为: 先用纯水过 500 mL 左右, 弃之. 然后过滤水样, 前 150~200 mL 滤液弃之不用, 接着过滤 600 mL 左右, 取 500 mL 滤液装入 500 mL 磨口玻璃瓶中. 并同时取水样测 TOC, 此值为 DOC_0 (即初始 DOC 值); 将接种液通过 2 μ m 膜过滤, 分别取滤液 5 mL 加入 500 mL 待测水样中, 盖好盖后摇晃均匀, 将加好接种液的水样放入恒温箱中, 在 20°C 培养 28 d. 常规测定时在第 28 d 取样, 先经过 0.45 μ m 超滤膜过滤然后测定 TOC (过滤程序与前面相同), 此值即为 DOC_{28} . 按文献 [21], $BDOC = DOC_{28} - DOC_0$.

1.2.3 其他水质指标的测定

溶解性有机碳 (DOC) 的测定采用 Analytik Jena Multi N/T 2100 TOC/TN 专家型总有机碳 总氮分析仪, 水样经 0.45 μ m 滤膜过滤, 取滤出液测定总有机碳含量; COD 采用快速 COD 测定法 (兰州连华 5B-3(C) 型 COD 快速测定仪); BOD 采用接种稀释法; UV_{254} 采用 Thermo+T 型紫外分光光度计 (热电, 美国) 测量.

2 结果与讨论

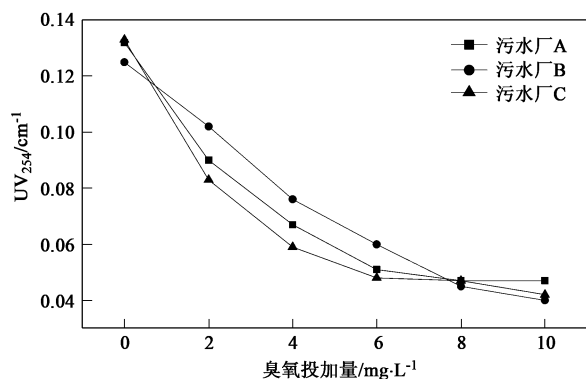
2.1 臭氧对二级出水可生化性的提高作用

2.1.1 臭氧降低了二级出水的 UV_{254}

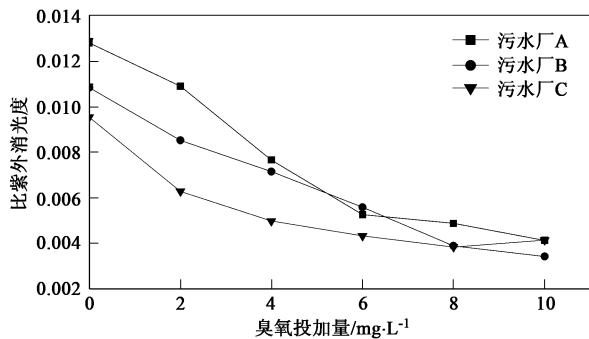
臭氧具有强氧化性, 可使芳香化合物或含有不饱和键有机物的不饱和键断裂. 紫外消光度 UV_{254} 是反映水中能吸收紫外光有机物的一个综合指标. 图 2 给出了臭氧对 UV_{254} 的作用, 随着臭氧投加量的增加, 臭氧出水的 UV_{254} 逐渐降低, 水中不少的有机物在 254 nm 处都有一定的吸收值, 具有饱和构造的有机物 (非紫外消光性) 容易生化降解, 而具有非饱和构造的有机物 (紫外消光性) 不易生化降解. UV_{254} 的降低说明非饱和构造的不易生化降解的有机物含量降低. 当臭氧投加量增加到 6 mg/L 后, UV_{254} 趋于平缓, A、B、C 3 个污水处理厂的去除率分别为 67.8%、68.4%、54.4%.

2.1.2 臭氧降低了二级出水的 SUVA

比紫外消光度 (SUVA), 即 UV_{254}/DOC 可以概略地表示单位 DOC 的有机物中具有非饱和构造成分的多寡, 是表征水中天然有机物 (NOM) 性质的重要指标. SUVA 较低可间接反映非饱和构造有机物的比例较低, 水生化降解性能较好. 图 3 给出了 A、

图2 臭氧投加量对 UV_{254} 的影响Fig 2 Influence of ozone dosage to the UV_{254}

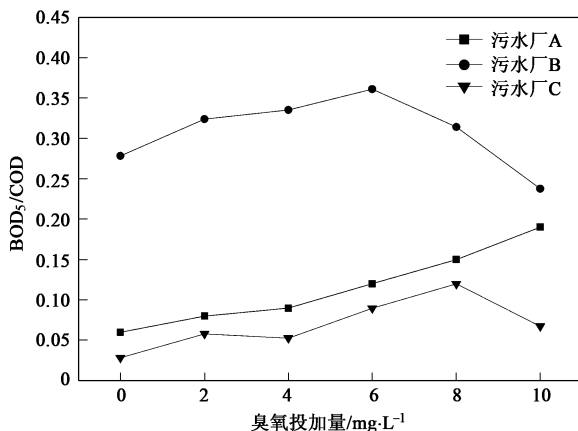
B、C这3个污水处理厂二级出水臭氧氧化后 $SUVA$ 的变化规律。可以看出, 臭氧可大幅降低各污水处理厂二级出水的 $SUVA$ 值, 当臭氧投加量为 6 mg/L 时, 臭氧氧化 A、B、C 3个污水处理厂二级出水的 $SUVA$ 变化趋于稳定, $SUVA$ 分别降低了 67.8%、68.4%与 56.6%, 大幅提高了二级出水中有机物的可生化性。

图3 臭氧投加量对 $SUVA$ 的影响Fig 3 Influence of ozone dosage to the $SUVA$

2.1.3 臭氧提高了二级出水的 BOD_5/COD

图4给出了臭氧氧化后 BOD_5/COD 的变化规律。 BOD_5/COD 随臭氧投加量的增加而增加, 当臭氧投加量为 6 mg/L 时, 臭氧氧化 A、B、C 3个污水处理厂二级出水的 BOD_5/COD 分别提高了 216%、29.7%与 320%。 B厂二级出水臭氧氧化后 BOD_5/COD 提高不明显, 主要由于 B厂二级出水有机物的可生化性较好, B厂二级出水 BOD_5/COD 为 27.8%, 而 A厂与 C厂分别为 8%与 6%, 说明 B厂二级出水的中难生物降解的不饱和有机物较少, 所以臭氧氧化对该厂的有机物可生化性提高作用没有 A厂与 C厂明显, BOD_5/COD 的提高说明臭氧氧化

二级出水的可生化性明显增强, 但由于各厂来水水质及处理工艺的差异导致二级出水中有机物的组分及含量的不同, 臭氧氧化后表现出不同的特性, A厂 BOD_5/COD 随臭氧投加量的增加不断上升, B、C两厂 BOD_5/COD 随臭氧投加量的增加先增加后降低。 BOD_5/COD 增加是由于有机物结构被破坏, 大、中分子转化为了中、小分子, 部分难降解有机物被氧化为易生物降解的小分子有机物。但 B、C两厂当臭氧投加量分别大于 6 mg/L 与 8 mg/L 后, BOD_5/COD 开始下降, 可能是由于臭氧的进一步氧化作用使部分有机物矿化。

图4 臭氧投加量对 BOD_5/COD 的影响Fig 4 Influence of ozone dosage to the BOD_5/COD

2.1.4 臭氧提高了二级出水的 BDOC

图5给出 A厂二级出水臭氧氧化后 BDOC与 $BDOC/DOC$ 的变化。可生物降解溶解性有机碳 (BDOC) 指示可被异养微生物同化、异化作用代谢的溶解性有机物。 BDOC与 $BDOC/DOC$ 随着臭氧投加量的增加而增加, 当臭氧投加量从 0 mg/L 增加至 10 mg/L 时, BDOC从 0.62 mg/L 提高到 2.90 mg/L , $BDOC/DOC$ 从 8.4%增加至 39%, 表明臭氧氧化增加了微生物可利用溶解性有机物及其在总有机物中的比例, 从而提高了二级出水有机物的可生化性。

2.2 臭氧氧化二级出水的三维荧光指纹光谱分析

污水处理 A厂二级出水的三维荧光光谱等高线如图6所示, 主要荧光峰有 $Flu1 \sim Flu5$ 共5个^[22-24], $Flu1$ 表示色氨酸类 (tryptophan-like) 芳香族蛋白质, $Flu2$ 表示溶解性微生物代谢产物 (soluble microbial byproduct-like), $Flu3$ 表示芳香族蛋白质或酚类物质, 而 $Flu4$ 和 $Flu5$ 表示腐殖酸、富里酸等腐殖质 (主要为 visible fulvic-like和 UV fulvic-like)。通过进一步分析二级出水及不同臭氧投加量氧化后的

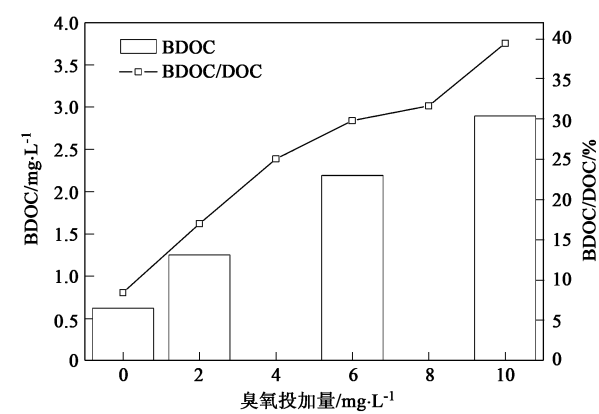


图 5 臭氧投加量对可生物降解溶解性有机碳的影响
Fig 5 Influence of ozone dosage to the BDOC

三维荧光光谱的数据矩阵, 得到各荧光峰的峰值对应的激发/发射波长 (E_x/E_m) 及相应的荧光强度 (F_I), 见表 1.

图 6 中 Flu3、Flu4 及 Flu5 荧光峰处的荧光光谱等高线密集, 表 1 中 Flu3、Flu4 对应的荧光强度较

强, Flu5 对应的荧光强度次之. 表明芳香族蛋白质类物质和腐殖质类物质是二级出水中主要荧光物质, 富里酸类物质也占有较大的比例.

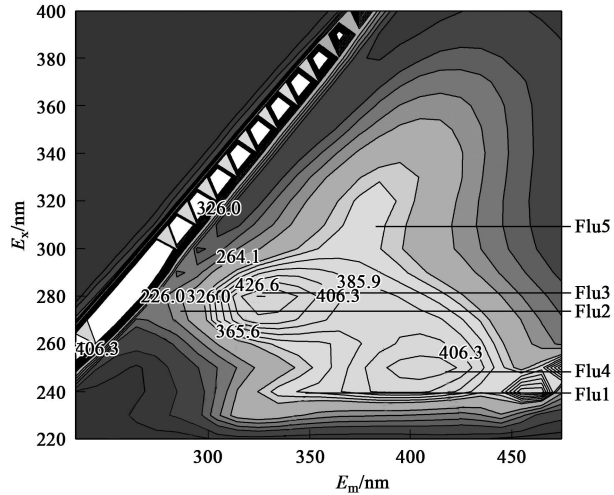


图 6 臭氧氧化前二级出水的三维荧光光谱等高线
Fig 6 3DEEM contours for secondary effluent before ozonation

表 1 二级出水臭氧氧化荧光物质的荧光强度 $\text{m g} \cdot \text{L}^{-1}$

Table 1 Fluorescence intensity of the fluorescent substances in the ozonation of secondary effluent/ $\text{m g} \cdot \text{L}^{-1}$

臭氧投加量 $\text{m g} \cdot \text{L}^{-1}$	Flu 1		Flu 3		Flu 4		Flu 5	
	E_x/E_m	F_I/nm	E_x/E_m	F_I/nm	E_x/E_m	F_I/nm	E_x/E_m	F_I/nm
0	—	—	280/350	468.4	250/430	439.9	320/410	355.6
2	—	—	280/350	461.7	250/430	441.6	320/410	352.0
4	230/350	150.6	280/340	176.7	250/440	217.7	330/420	148.8
6	230/340	70.6	280/310	124.5	250/450	149.8	330/420	100.5
8	—	—	270/300	88.6	250/440	62.7	320/410	49.2
10	—	—	280/310	90.2	250/430	57.1	310/350	45.6

图 7 为二级出水经 4 mg/L 臭氧氧化后的三维荧光光谱等高线图. 臭氧氧化后, 水样的光谱荧光峰明显降低, Flu3 (芳香族蛋白质类物质或酚类物质) 的 F_I 下降 62.3% (从 468.4 nm 下降至 176.7 nm), Flu4 (腐殖酸类物质) 的 F_I 下降 50.9% (从 439.9 nm 下降至 217.7 nm), Flu5 (富里酸类物质) 的 F_I 下降 58.2% (从 355.6 nm 下降至 148.8 nm).

图 8 给出了各荧光峰荧光强度与臭氧投加量的变化. 荧光强度随臭氧投加量的增加而呈降低趋势, 臭氧投加量为 8 mg/L 以上时, 荧光峰荧光强度基本不发生变化, 臭氧对荧光类物质的氧化作用不再明显. 芳香族蛋白质类物质或酚类物质均含有不饱和键, 臭氧氧化使不饱和键断裂导致该类物质荧光峰显著降低, 与前述的 UV_{254} 降低一致.

荧光指数 (fluorescence index, f_{450}/f_{500}) 可以表征 NOM 中腐殖质的来源. f_{450}/f_{500} 是指激发光波

长 $E_x = 370 \text{ nm}$ 时, 荧光发射光谱在 450 nm 与 500

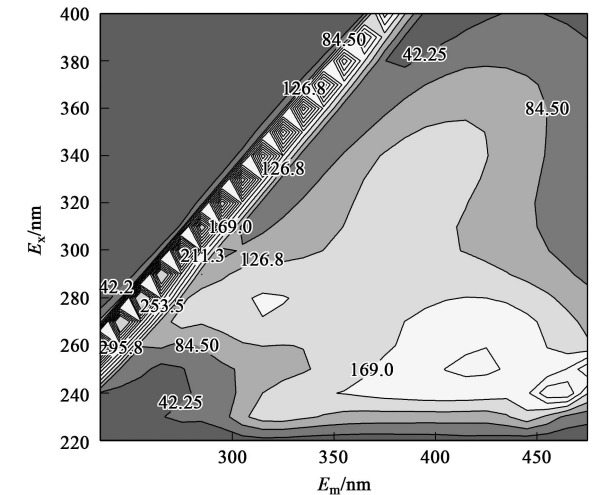


图 7 臭氧投加量为 4 mg/L 的三维荧光光谱等高线
Fig 7 3DEEM contours for secondary effluent of ozone dosage of 4 mg/L

nm 处的强度比值. 陆源 DOM 和生物来源 DOM 2 个端源 $\lambda_{450}/\lambda_{500}$ 值分别为 1.4 和 1.9^[25]. 二级出水的 $\lambda_{450}/\lambda_{500}$ 值为 2.04, 说明其中的腐殖质主要为生物源. 另外, 较高的 $\lambda_{450}/\lambda_{500}$ 值揭示了腐殖类物质芳香性比较弱^[25].

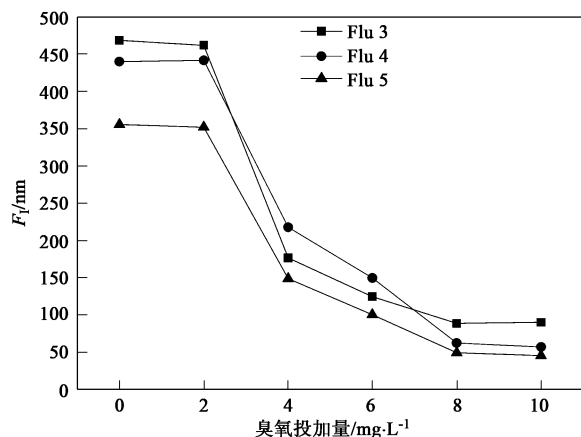


图 8 臭氧投加量与荧光峰荧光强度的关系

Fig 8 Relationship between ozone dosage and the fluorescence intensity of the fluorescence peak

3 结论

(1) 二级出水的可被异养微生物代谢的溶解性有机物可用 BDOC 来表征, 通过对北京 3 个典型城市污水处理厂二级出水臭氧氧化后 UV_{254} 、SUVA、 BOD_5/COD 、BDOC 与 BDOC/DOC 分析可知, 臭氧可提高二级出水的难降解有机物的可生化性.

(2) 二级出水中的主要荧光物质是芳香族蛋白质物质和腐殖质类物质, 富里酸类物质次之, 腐殖类物质芳香性比较弱, 上述荧光类物质荧光强度随臭氧投加量增加而降低.

参考文献:

- [1] 曾德勇. 二级排放水经深度处理回用作循环冷却水 [J]. 中国给水排水, 2001, 17(3): 61-64
- [2] Petala M, Tsiiridis V, Samaras P, *et al*. Wastewater reclamation by advanced treatment of secondary effluents [J]. Desalination, 2006, 195: 109-118
- [3] Zhang R, Vignesswaran S, Ngo H H, *et al*. Magnetic ion exchange (MEXH) resin as a pre-treatment to a submerged membrane system in the treatment of biologically treated wastewater [J]. Desalination, 2006, 192: 296-302
- [4] Hamoda M E, Al-Ghusain I A, Hamutairi N Z. Sand filtration of wastewater for tertiary treatment and water reuse [J]. Desalination, 2004, 164: 203-211.
- [5] Lee C W, Bae S D, Han S W, *et al*. Application of ultrafiltration hybrid membrane processes for reuse of secondary effluent [J]. Desalination, 2007, 202: 239-246
- [6] Arvañ J, Garnañ G, Plaza F, *et al*. Wastewater reuse after treatment by tertiary ultrafiltration and a membrane bioreactor (MBR): a comparative study [J]. Desalination, 2009, 243: 32-41
- [7] Rodríguez J J, Jiménez V, Trujillo O, *et al*. Reuse of reverse osmosis membranes in advanced wastewater treatment [J]. Desalination, 2002, 50: 219-225
- [8] Choo K H, Kang S K. Removal of residual organic matter from secondary effluent by iron oxides adsorption [J]. Desalination, 2003, 154: 139-146
- [9] 顾晓扬, 汪晓军, 陈思莉, 等. 臭氧-曝气生物滤池对纺织洗水的回用处理 [J]. 中国给水排水, 2008, 24(7): 42-45.
- [10] 凌珠钦, 汪晓军, 王开演. 臭氧-曝气生物滤池工艺深度处理石化废水 [J]. 应用化工, 2008, 37(8): 917-920.
- [11] 姚宏, 马放, 李圭白, 等. 臭氧-生物活性炭工艺深度处理石化废水 [J]. 中国给水排水, 2003, 19(6): 39-42
- [12] 张绍梅, 周北海, 刘苗, 等. 臭氧-生物活性炭深度处理密云水库水中试研究 [J]. 中国给水排水, 2007, 23(21): 81-85
- [13] 王树涛, 马军, 田海, 等. 臭氧预氧化-曝气生物滤池污水深度处理特性研究 [J]. 现代化工, 2006, 26(11): 32-37
- [14] 甘莉, 蒋以元, 张昱, 等. 直接过滤-臭氧-生物活性炭工艺用于城市污水二级处理出水深度处理的研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(10): 65-69.
- [15] Wang S T, Ma J, Liu B C, *et al*. Degradation characteristics of secondary effluent of domestic wastewater by combined process of ozonation and biofiltration [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150: 109-114.
- [16] Li L S, Zhu W P, Zhang P Y, *et al*. Comparison of AC/O₃-BAC and O₃-BAC processes for removing organic pollutants in secondary effluent [J]. Chemosphere, 2006, 62: 1514-1522
- [17] 陈茂福, 吴静, 律严励, 等. 城市污水的三维荧光指纹特征 [J]. 光学学报, 2008, 28(3): 578-582
- [18] 郝瑞霞, 曹可心, 邓亦文. 城市污水处理过程中有机污染物三维荧光特性的变化规律 [J]. 分析测试学报, 2007, 26(6): 789-792
- [19] Wu J, Pons M N, Potier O. Wastewater fingerprinting by UV-visible and synchronous fluorescence spectroscopy [J]. Water Science and Technology, 2006, 53(4/5): 449-456
- [20] 吴静, 陈庆俊, 陈茂福, 等. 城市污水的三维荧光指纹特征比较 [J]. 光学学报, 2008, 28(10): 2022-2025
- [21] 刘文君, 吴红伟, 王占生. 饮用水中 BDOC 测定动力学研究 [J]. 环境科学, 1999, 20(4): 20-23
- [22] 郝瑞霞, 曹可心, 邓亦文. 三维荧光光谱法表征污水中溶解性有机污染物 [J]. 分析试验室, 2007, 26(10): 41-45.
- [23] 欧阳二明, 张锡辉, 王伟. 城市水体有机污染类型的三维荧光光谱分析法 [J]. 水资源保护, 2007, 23(3): 56-60
- [24] 钟润生, 张锡辉, 管运涛, 等. 三维荧光指纹光谱用于污染河流溶解性有机物来源示踪研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(12): 247-351
- [25] 王丽莎, 胡洪营, 藤江幸一. 污水氯和二氧化氯消毒过程中溶解性有机物变化的三维荧光光谱解析 [J]. 环境科学, 2007, 28(7): 1524-1529