

高级氧化过程和生物处理法用于污水处理的研究进展

高林峰¹, 来伟良¹, 张颖²

(1. 煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 浙江杭州 311201;
2. 杭州市萧山区城市河道管理处, 浙江杭州 311206)

摘要: 现如今污水处理技术的发展受到了全球的关注, 高级氧化过程(AOP)有高的化学稳定性或低的生物活性, 可用于清除用常规方法不能清除的有机污染物, 它被认为是一种有高度竞争性的水处理技术。用化学氧化法要使得污染物完全矿化(有机态化合物转化为无机态化合物过程)常常是比较昂贵的, 因此把它与生物处理法结合使用以降低运营成本。本文评论了近几年来 AOP 和生物处理法相结合以处理工业废水的技术的研究进展。
关键词: 高级氧化过程、生物处理、工业废水

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8719(2012)04-0012-03

COMBINATION OF ADVANCED OXIDATION PROCESSES AND BIOLOGICAL TREATMENTS FOR WASTEWATER DECONTAMINATION—A REVIEW

LIN Feng-gao¹, WEI Liang-lai¹, YING Zhang²

(1. Hangzhou Institute for Environmental Protection, CCRI, Hangzhou, Zhejiang, 311201, China; 2. Urban River Management Office of Xiaoshan District, Hangzhou, Hangzhou, Zhejiang, 311206, China)

Abstract: Nowadays there is a continuously increasing worldwide concern for development of alternative water reuse technologies. Advanced Oxidation Processes (AOP) are considered a highly competitive water treatment technology for the removal of those organic pollutants not treatable by conventional techniques due to their high chemical stability and/or low biodegradability. Although chemical oxidation for complete mineralization (the process of convert the organic compounds into the inorganic compounds) is usually expensive, its combination with a biological treatment is widely reported to reduce operating costs. This paper reviews recent research combining AOP and bioremediation technologies for the decontamination of industrial wastewater.

Keywords: Advanced Oxidation Processes; Biological treatment; Industrial wastewater

来自于重金属、溶剂、染料、农药等等的化学

污染是水体质量的主要威胁之一, 消除水中有毒化合物的主要途径是生物降解和光降解作用。光降解是降解芳香烃、氯代芳烃、氯代苯酚和许多杀虫剂的一个重要机理, 化学品的生物降解指的是

通过生物的代谢活动来消除污染物,通常用的是微生物和生活在水和土壤中的特殊细菌和真菌。在工业废水处理中,由于产生了对生物处理有毒的或是耐生物处理的有机物质,使得传统的生物处理过程并不总能得到令人满意的结果,因此处理这种生物难降解废水唯一可行的方法是使用基于化学氧化的高级处理技术,比如高级氧化过程(AOP),这种方法已被广泛认为是处理生物难降解废水的有效方法。尽管完全矿化的化学氧化比较昂贵,然而一个有吸引力的潜在替代方法是把这些化学氧化过程应用在前处理中(把初始难降解的有机化合物转化为更多的可生物降解的中间体),然后这些中间体可用更低成本的生物氧化过程来处理^[1]。本文评论了近期把AOP和生物处理法相结合用于处理工业废水的研究进展。

1 AOP/生物处理技术处理工业废水

工业废水中含有大量不同种类和浓度的化合物使净化工业废水变得困难。Scott和Ollis^[2]确定了AOP/生物净化法可处理的四种类型的废水:含有难生物降解化合物的废水比如废水中含有可溶性聚合物类大分子、仍需化学后处理的易生物降解的工业废水、含有抑制类化合物(对一些生物培养菌有毒)的废水、含有惰性中间体的废水。

1.1 含有农药或除草剂的废水

可溶性农药是废水中的重点物质之一,它们的高溶解度使其在环境中的传播非常容易,因此它们是地表水和地下水的严重威胁,在典型的环境条件下大多数农药是耐化学或耐光化学降解并且有致癌作用。为了保护水资源或为了达到饮用水质量标准,必须除去农药。生物处理过程常常是处理含有有机物尤其是农药废水的首选方法,然而生物处理方法通常对这些有毒化合物敏感,有毒物质钝化了降解废物的微生物。一种潜在的可行方法是通过氧化技术前处理有毒废物,产生更易生物降解的中间体。已有很多研究报道了氧化处理技术,包括光化学降解过程(UV/O₃和UV/H₂O₂)^[3]、光催化过程(TiO₂/UV、Fenton法和光助-Fenton法(光助-Fenton法也叫UV/Fenton法,是普通Fenton法与UV/H₂O₂两种系统的复合))^[4]和化学氧化过程(O₃、O₃/H₂O₂和H₂O₂/Fe²⁺)^[5]。起初二氧化钛是最广为接受可消除水中农药的光催化剂,最近几年来用于净化农药废水的均相光催化

作用受到人们关注,应用臭氧降解农药的技术已有研究,还有很多技术比如超声处理、真空紫外氧化等等也已报道,然而这些方法在真实环境中的功效并不能得到评估。AOP需要结合生物降解法才能完全除去废水中的有机物质,可以除去初始浓度的100%的异丙隆和95%的DOC。

1.2 含有药物和新兴污染物的废水

虽然EC(新兴污染物)有几种定义方式,但基本上它们是自然产生或合成的干扰内分泌系统运作而造成不自然反应的物质。家庭和工业使用后,这些EC进入到废水网络中。鉴于普遍出现的和潜在的EC对人体和环境的影响,废水在排放或回用前EC必须除去。传统污水处理技术有三个公认的除去这些有机化合物的途径:吸附悬浮固体、好氧和厌氧降解以及例如通过水解和挥发过程的化学降解^[6]。

颗粒活性炭(GAC)吸附是一种通用技术,特别适合除去水和废水中的EC,然而GAC仅仅是把EC从一种介质(水)转移到另一种介质(GAC)中,另外活性炭较高的成本限制了它的广泛应用。尽管应用AOP处理含有药物和EC的废水已被广泛研究,然而并没有较多的有效的结合化学和生物处理的方法可用。从这个意义上说,臭氧处理作为综合处理的前处理步骤是使用最多的AOP技术中的一种。结合日光照射的光助-Fenton法和好氧生物系统处理药物废水则是另一种广泛使用的AOP技术。臭氧前处理技术至少能部分除去不能进行生物降解的COD,结合臭氧化和移动床生物膜反应器可除去微型污染物,在批处理模式下,光助-Fenton法前处理技术能除去部分污染物且提高它的生物降解力,产生可被在固定生物反应器内完全矿化的与生物相容的废水,这个复合体系可矿化初始浓度的95%的TOC。

1.3 纺织废水

纺织废水中含有添加的各种染料和化学品,污染最严重的纺织废水来自印染和后整理工序。纺织废水中的主要污染物是悬浮固体、难生物降解的化学需氧量、可溶性染料,在纺织工业和染料制造工业废水中,颜色的去除解决了一个重大环境问题。对环境最重要的影响因素是原水的消耗和废水的排放,因此对整个行业来说污水的循环利用是经济和生态的挑战。

这个领域的研究通常都集中在发展新的处理

技术以净化主要含有偶氮染料和表面活性剂的综合废水。AOP 技术对于处理这些纺织废水表现出了很大优势, 尽管单一的普适性的解决方案是不现实的, 但可把不同的技术相结合以用于制定一种在技术和经济上都可行的方案。例如, 结合 AOP 技术(臭氧、过氧化氢、UV 线辐射和 Fenton 试剂)和好氧生物处理技术能很好的净化三种来自生产二苯乙烯荧光增白剂的工业废水的样品。结合光化学(光助-Fenton 法和 $H_2O_2/UV-C$)和在传统序批式反应器中的生物处理法能成功的除去商用染料和非离子/阴离子表面活性剂[7]。其它的生物体系比如生物膜反应器已与 AOP 技术(H_2O_2/UV 、 TiO_2/UV 和光助-Fenton 法)相结合可处理活性偶氮染料, 达到了 99 % 的去除效率。在特定的情况下选择适当的混合技术是一个可行体系的关键。

1.4 造纸废水

把未处理或处理不当的木材制浆和纸制品制造产生的污水排入天然水中时, 会产生大量的特征污染物, 比如 BOD、COD、悬浮固体、毒性和颜色, 目前用于处理该类污水的各种方法中, 仅有少数方法被这个行业普遍采用。它们中的一些比如臭氧化作用、Fenton 试剂、吸附和膜技术是比较有效的, 然而却非常昂贵。在制浆和纸张工业中沉淀是除去悬浮固体最常用的方法, 为了除去废水中的浊度和颜色, 凝结剂是首选的方案, 吸附过程对于消除颜色、COD 和 AOX 比较有效。

作为前氧化和后氧化方案的超声处理再结合生物降解可用于净化造纸废水, 降低废水毒性并提高生物降解力。纤维素和纸张漂白后的废水含有 BOD 与 COD 的比率为 0.11 (不能进行生物降解), 首先通过 $UV/TiO_2/H_2O_2$ 体系使用汞灯进行处理, 提高了生物降解指数到 0.71^[8]。太阳能光催化(光助-Fenton 法和 TiO_2)也能提高造纸废水的生物降解力。电化学前处理(使用铁电极)制浆和造纸废水也能提高生物降解指数, 从 0.11 提高到 0.46。结合臭氧处理与生物技术通过活性污泥或特定生物体可有效降低 COD。

2 大型工业废水处理

前面内容汇编了 AOP/生物处理法处理工业废水的研究评定结果, 但这些研究大部分是实验规模或试验厂处理系统的结果, 很少提及到对于

示范或工业应用是否可行, 因为化学氧化剂和生物培养不能过度的相互接触, 所以化学和生物过程的结合对污水处理厂的运作提出了额外的困难, 比如高浓度的过氧化氢对微生物有不利影响。当化学降解后的污水进行生物降解过程时, 微生物的高度氧化产物代谢值最低, 因此需要控制化学氧化的反应时间, 不仅如此, 在易降解的可生物降解中间体中大量氧化剂被消耗, 降低了整个体系的效率。

1997 年, 文献报道了 AOP/生物处理垃圾渗滤液的大型实验结果^[9]。大于 60 % 的工厂配备了废水处理第一步的生物处理阶段, 15 个工厂选定了化学氧化作为进一步处理废水的方案。德国的一个污水处理厂通过结合生物和化学技术每天处理 $107.4 m^3$ 的垃圾填埋场污水, 该系统有带有沉淀池和砂滤的前反硝化和硝化反应器, 紧接着是紫外氧化处理和砂滤, 然后是后曝气生物滤池填充床阶段。据观察, 并不需要紫外线的援助单独使用臭氧处理技术足以满足要求。此外臭氧处理在滤液中大大增加了 BOD, 这些 BOD 在后生物处理阶段能被成功的除去。降低臭氧的消耗不仅降低了整体处理技术的成本而且也保证了最终排放的要求。2007 年, 某制药厂的新示范工厂设计了一个拥有 $100 m^2$ 的 CPC 集热器表面(用于光助-Fenton 法部分氧化)的前处理装置, 并结合了一个基于固定化生物反应器活性污泥(总体积为 $1 m^3$)的生物处理装置, 这个联合体系的整体效率大约为 95 % 的矿化(在光助-Fenton 法前处理阶段初始 DOC 的 50 % 被降解, 在好氧生物处理中有 45% 的 DOC 被除去)。结合好氧生物系统(SBBGR-序批式生物滤池颗粒堆)和臭氧化作用处理制革废水的技术最近已被应用到示范工厂中, 这个技术能有效除去 COD、TSS、TKN、表面活性剂和颜色, 剩余的残留浓度远远低于当前的排放限值。

3 结论

本文主要阐述的是化学氧化领域, 具体的说是工业废水整治前处理阶段 AOP 的使用。最近几年, 很多技术人员开发了 AOP 与生物体系相结合用以处理多元化工业废水的方法。为了最大限度的提高效率, 为了给目标工业废水设计特定的生

(下转第 30 页)

较稳定,选择此段 pH 值比较合适;吸收液浓度为 5.5 %左右时,脱硫效率达到最大;而温度对脱硫效率影响不大。

4 结论

文章通过实验研究了氨法脱硫中脱硫效率的相关影响因素,对气液比、吸收液 pH 值、吸收液浓度以及进口烟温和脱硫效率的关系进行了深入的分析和研究,得到如下结果:

(1)气液比越小,脱硫效率越高;吸收液 pH 值越大,脱硫效果越好;脱硫效率随吸收液浓度增大,先增加后减小,中间存在最大值;温度对脱硫效果的影响不大。

(2)通过对影响因素的分析,得到使脱硫效果比较好的参数控制范围。即在烟气量为 160 m³/h, SO₂ 浓度为 2 650 mg/m³ 下,气液比选择在 0.2~0.25 L/m³ 范围内,pH 值选择为 6~7.5,吸收液浓度为 5.5 %左右时,实验表明脱硫效果最好,这一结果对实际工程应用有一定指导意义。

参考文献

- [1]王文宗,武文江.火电厂烟气脱硫及脱销实用技术[M].北京:中国水利水电出版社,2009.
- [2]宏哲,梁丽丽,武海俊.湿法烟气脱硫中亚硫酸钙氧化技术的研究进展[J].电力科技与环保,2010,26(2):26-268.
- [3]张永,葛介龙,李文勇等.半干法烟气脱硫中 SO₂ 排放控制研究[J].电力科技与环保,2010,26(2):29-30.
- [4]谷新春,王伟文,王立新等.环流式旋风除尘器内流场的数值模拟[J].高校化学工程学报,2007,21(3):411-416.
- [5]Stefen Obermair, Jakob Woisetschlager, Gemot Staudinger. Investigation of the flow pattern in different dust outlet geometrie of a gas scyclone by laser Dopple ranemometry [J]. Powder Technology, 2003, 138 (223): 2392-2511.
- [6]王宏伟,于凤丽,路洋.烟气脱硫技术的应用与发展[J].黄金,2006,27(2):492-511.
- [7]周长丽,郭东萍,薛士科.燃煤电厂烟气脱硫技术进展[J].中国煤炭,2007,33(7):642-651.
- [8]吕强三,张俊杰,李红霞.工业废气除尘脱硫技术的进展[J].河北理工大学学报,2010,31(1):106-108.
- [9]陈梅倩,何伯述,陈广华,等.氨法脱硫反应特性的化学动力学分析[J].环境科学学报,2005,25(7):886-890.
- [10]颜金培,杨林军,鲍静静等.氨法脱硫过程烟气中细颗粒物的变化特性[J].中国电机工程学报,2009,29(5):21-26.

(上接第 14 页)

物系统,人们对于生物反应器配置的发展有越来越浓厚的兴趣。

参考文献

- [1] Sarria V, Deront M, Péringier P, Pulgarin C. Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron (III) photoassisted-biological treatment. Appl. Catal. B Environ. 2003a, 40, 231-246.
- [2] Scott JP, Ollis DF. Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations. Environ. Prog. 1995, 14, 88-103.
- [3] Chelme-Ayala P, Gamal El-Din M, Smith DW. Degradation of bromoxynil tri?uralin in natural water by direct photolysis and UV plus H₂O₂ advanced oxidation processes. Water Res. 2010, 44, 2221-2228.
- [4] Kitsiou V, Filippidis N, Mantzavinos D, Poullos I. Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions. Appl. Catal. B Environ. 2009, 86,

27-35.

- [5] Benitez FJ, Acero JL, Real FJ. Degradation of carbofuran by using ozone, UV radiation and advanced oxidation processes. J. Hazard Mater. 2002a, B89, 51-65.
- [6] Belgiorno V, Rizzo L, Fatta D, Rocca CD, Lofrano G, Nikolaou A, et al. Review on endocrine disrupting-emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. Desalination 2007, 215, 166-176.
- [7] García-Montaño J, Torrades F, García-Hortal JA, Doménech X, Peral J. Degradation of Procion Red H-E7B reactive dye by coupling a photo-Fenton system with a sequencing batch reactor. J. Hazard Mater. 2006b, B134, 220-229.
- [8] Rodrigues MAS, Amado FDR, Xavier JLN, Streit KF, Bernardes AM, Ferreira JZ. Application of photoelectrochemical-electrodialysis treatment for the recovery and reuse of water from tannery effluents. J. Cleaner Prod. 2008a, 16, 605-611.
- [9] Steensen M. Chemical oxidation for the treatment of leachate-process comparison and results from full-scale plants. Water Sci. Technol. 1997, 35, 249-256.