

臭氧混凝互促 增效机制及其应用

金鹏康 王晓昌 金鑫/著

Mechanism of Synergism in Hybrid
Ozonation-Coagulation System and Its Application



科学出版社

臭氧混凝互促增效机制及其应用

金鹏康 王晓昌 金鑫 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统论述了臭氧氧化与混凝工艺互促增效的基本原理、工艺方法、处理效率及在水和废水处理中的应用。本书的撰写主要基于作者 20 多年来在相关领域的理论和技术研究成果,详细介绍了水中溶解性有机物的种类、性质及臭氧氧化对溶解性有机物的作用机制,深入阐述了臭氧氧化与混凝之间的互促增效原理,最后列举了相关工程应用案例。

本书可为环境科学与工程领域的研究生、教师和相关科研人员提供参考,也可供环境领域从事生产和研发的广大读者阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

臭氧混凝互促增效机制及其应用 / 金鹏康, 王晓昌, 金鑫著. —北京: 科学出版社, 2018. 4

ISBN 978-7-03-056779-6

I. ①臭… II. ①金…②王…③金… III. ①臭氧-应用-复合混凝剂
IV. ①X703.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 045699 号

责任编辑: 王 倩 / 责任校对: 王 瑞
责任印制: 张 伟 / 封面设计: 无极书装

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 4 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2018 年 4 月第一次印刷 印张: 13 1/4

字数: 300 000

定价: 148.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

本书是在作者近 20 年来从事臭氧与混凝处理相关的理论和技术研究工作的基础上撰写而成。众所周知,目前一些以内分泌干扰物、药物及个人护理用品为代表的溶解性有机物向水中过多地排放,使饮用水及再生水的安全受到了严重的威胁,然而传统饮用水及再生水以混凝、沉淀、过滤为主体的常规处理工艺,对溶解性有机物的去除效果十分有限。因此,臭氧氧化这种化学氧化方法得到了较为广泛的应用。长期以来,臭氧氧化作为混凝的预处理工艺在水和废水的深度处理中得到广泛应用,但如何将臭氧氧化更好地和传统处理工艺进行衔接,使两种工艺能互相促进,从而达到更高的污染物去除效果,是目前在饮用水、再生水深度处理及工业废水处理中所面临的突出问题。

为此,在本书的撰写过程中,首先,从我国目前污水深度处理的整体情况入手,明确存在的问题,深入阐述了水中溶解性有机物的种类、性质及臭氧氧化对溶解性有机物的作用。其次,在此基础上,针对性地讨论了臭氧氧化与混凝工艺的处理效果、作用机制及金属盐混凝剂在臭氧氧化过程中的作用,使读者能够更加深入甚至重新认识臭氧氧化与混凝之间的相互关系及作用机制。最后,作者根据近年来在城市污水和工业废水深度处理方面的研究工作,提出了臭氧混凝互促增效机制及其一体化工艺的专利工艺与技术设备,列举了臭氧氧化混凝工艺的实际工程应用,阐述了臭氧混凝互促增效机制的实际应用效果。

基于上述思路,本书由 7 章构成。

第 1 章作为全书的绪论,论述了国内外水质指标的发展,引出了臭氧氧化工艺在水处理中的重要性。

第 2 章论述城市污水及工业废水深度处理的相关问题,包括深度处理的必要性、传统深度处理工艺的局限性、深度处理的强化手段等。

第 3 章集中论述了水中有机物的种类及性质,分别论述了溶解性有机物的分级和分析方法,天然有机物、污水处理厂二级出水、典型工业废水(印染废水、油气田工业废水)的特性,为后续章节奠定基础。

第 4 章对臭氧在水处理中的作用进行了论述,从臭氧的基本性质着手,说明了臭氧氧化在去除臭味、去除有机物、消毒、改善生化性、改善混凝特性 5 方面的效果,最后阐述了常规情况下臭氧在水处理工艺中的投加位置。

第5章着重论述了分级表征前后污水处理厂二级出水溶解性有机物的臭氧氧化特性,从理化指标、荧光特性、分子量分布特性及官能团转变方面阐述了臭氧氧化对有机物特性的改变。

第6章就臭氧氧化和混凝工艺之间的互促增效机制进行论述,这是本书的核心内容,对臭氧氧化混凝反应体系的建立及其处理效果进行了说明,阐明了该体系中臭氧和混凝剂的相互作用机理,具体论述了混凝剂在臭氧氧化过程中的行为机理。

第7章主要列举了臭氧混凝互促增效机制在污水及废水深度处理中的实际工程应用情况,论述了该体系在实际应用中的效果。

本书由西安建筑科技大学金鹏康、金鑫和王晓昌共著,第1章、第2章主要由王晓昌执笔,第3章、第4章、第7章主要由金鹏康执笔,第5章、第6章主要由金鑫执笔。西安建筑科技大学侯瑞、王锐分别参与了第6章、第7章部分内容的撰写。

本书的研究工作得到国家科技支撑计划课题“印染工业园区废水循环利用技术与示范”(2014BAC13B06)和国家自然科学基金项目“有机物去除的臭氧混凝互促增效机制及在再生水深度处理中的应用”(51378414)的支持,在此表示感谢。

由于作者水平有限,书中难免存在不妥之处,恳请读者不吝指正。

金鹏康

2017年12月

目 录

第1章 绪论	1
第2章 城市污水及工业废水深度处理	5
2.1 城市污水处理厂二级出水深度处理	5
2.2 污水深度处理工艺强化	12
2.3 工业废水处理及回用	15
参考文献	30
第3章 水中有机物的种类及性质	34
3.1 溶解性有机物提取分级及分析方法	34
3.2 天然水体有机物特征	43
3.3 污水处理厂二级出水水质特征	56
3.4 污水处理厂二级出水溶解性有机物分级表征特性	59
3.5 典型工业废水水质特征	63
参考文献	72
第4章 臭氧在水处理中的作用	80
4.1 臭氧的性质	80
4.2 臭氧氧化的作用	87
4.3 臭氧氧化在水处理工艺中的投加位置	98
参考文献	99
第5章 污水处理厂二级出水有机物臭氧氧化特性研究	101
5.1 污水处理厂二级出水有机物臭氧氧化特性	101
5.2 臭氧氧化对污水处理厂二级出水溶解性有机物分级表征的影响	111
参考文献	119
第6章 臭氧氧化与混凝工艺的互促增效机制	123
6.1 复合型臭氧氧化混凝反应体系	124
6.2 HOC 反应体系的机理研究	133
6.3 混凝剂在臭氧氧化过程中的行为机理	146
参考文献	155

第7章 臭氧凝互促增效机制的应用	160
7.1 城市污水深度处理	162
7.2 工业废水处理	186
参考文献	205

| 第 1 章 | 绪 论

现代水处理技术发展的历史，如果从 1804 年英国最早使用慢滤池进行集中式水处理算起，总共 200 余年。而水质指标的开始则在 50 年以后，1854 年，Dr. John Snow 研究发现水传染是引起霍乱爆发的原因，这一论断使人们开始研究慢滤池的机理，提出了微生物控制的水质指标。20 世纪初，混凝、沉淀、过滤、消毒在美国已成为定型的水处理技术，随后，开始了关于饮用水水质的立法工作。

世界上第一个正式的水质标准是 1914 年由美国卫生部制定的，主要规定了大肠菌的控制指标（2 个/100 mL），1925 年，该指标被修订为 1 个/100 mL，并补充了一些无机物。20 世纪 30 年代，由于成功地应用过滤和消毒技术，水媒性疾病在美国基本根除。1942 年，美国卫生部规定了管网内大肠菌指标，并增加了一些重金属指标。1962 年，氯仿（ CHCl_3 ）被列入水质指标，与此同时列入的还有氟化物和放射性元素。1970 年，美国国家环境保护署（U. S. Environmental Protection Agency, USEPA）成立后，关于饮用水立法的步子进一步加快。1974 年美国制定了《安全饮水法》（*Safety Drinking Water Act*, SDWA），并在 1986 年、1996 年对 SDWA 先后进行了两次修订。1979 年 USEPA 规定了总三卤甲烷（THM）的最大污染水平（maximum contamination level, MCL）为 100 $\mu\text{g/L}$ 。可以说，20 世纪 70 年代是饮用水水质标准开始走上现代化的年代。

我国的水质指标从 1956 年颁发《生活饮用水卫生标准（试行）》直到 2006 年《生活饮用水卫生标准》的 50 年间，共进行了 5 次修订。2006 年修订的《生活饮用水卫生标准》总项有 106 项，其中，感官性状和一般化学指标为 19 项，无机物指标为 18 项，农药指标为 19 项，有机物指标为 24 项，消毒剂及消毒副产物为 18 项，微生物指标为 6 项，放射性指标为 2 项。有害物质（包括农药、有机物和无机物、消毒副产物）项目总数显著增加。我国的饮用水水质指标已经与国际发达国家水质标准处于同一水平，个别指标还优于欧美发达国家水质标准。

在饮用水源污染日益严重的情况下，水质指标的发展动向为对合成有机化合物（synthetic organic compounds, SOC_s）、挥发性有机化合物（volatile organic compounds, VOC_s）、农药和微生物问题（如 1993 年在美国爆发的隐孢子虫传染

病)等方面的控制。1984年,世界卫生组织(World Health Organization, WHO)的水质指标只有62项,此时还没有农药和消毒副产物的指标,但2011年的水质指标已达384项,极大程度地增加了农药、消毒副产物和有机物等指标。

纵观近几年国内外水质标准的变化情况,可以看出水质标准的变化主要是增加了有机污染物和消毒副产物的指标。因此,水处理的任務除加强常规指标控制外,水中有机污染和消毒副产物的控制是饮用水水质安全保障的重要内容。

自1983年我国首次发布《地面水环境质量标准》(GB 3838—1983)以来,我国水环境质量标准已经进行了3次修订:1988年进行了第1次修订(GB 3838—1988),1999年进行了第2次修订(GHJB 1—1999),2002年进行了第3次修订,即现行的《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)。

GB 3838—1983将地面水环境质量标准分成3级,标准项目共20项,基本为一些综合性指标。GB 3838—1988将地面水环境质量标准分成5类,标准项目共30项,首次规定了相应的测试标准。GHJB 1—1999《地表水环境质量标准》的标准项目共75项。其中,基本项目31项,以控制湖泊水库富营养化为目的的特定项目4项,以控制地表水Ⅰ~Ⅲ类水域有机化学物质为目的的特定项目40项。

现行的《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的标准项目共109项,其中基本项目24项,集中式生活饮用水地表水源地补充项目5项,集中式生活饮用水地表水源地特定项目增加至80项,比原标准(GHJB 1—1999)新增加了42项。其中,有机化学物质30项,无机物12项,虽然对一些指标的限值有所放宽,但是其项目数量有较大幅度的增加,说明除了对基本项目控制日益严苛外,我国对地表水中溶解性有机物、无机物的控制有所增强,因此,对水中有机污染物的去除成为城市污水、工业废水处理及再生水深度处理的重要环节。

我国是一个严重缺水的国家,人均水资源占有量为世界人均占有量的1/4。改革开放以来,我国国民经济高速增长,城市化水平和工业化程度的不断提高,我国65%以上的城市存在水资源短缺的问题,其中严重缺水城市达到110个,水资源短缺已成为亟待解决的问题。污水再生利用已成为缓解城市缺水问题的主要措施,尤其对我国西部干旱缺水地区的水资源是一个重要的补充。通常来说,污水回用途径主要有农业用水、工业回用、城市杂用水、景观环境用水和补充水源等。我国目前城市污水大多回用于农田灌溉、冲洗道路、园林绿化及补充地下水。污水回用灌溉对农业和污水处理都有好处,可以有效利用污水中的有机肥料,减少化学肥料的用量,但是污水回用于农业要防止污水中化学物质和病原微生物对环境和人体健康的危害,防止灌溉后土壤板结,作物中毒素的积累等。污水回用于喷灌生食农作物、公园绿地、运动场及娱乐性景观用水(如游泳、冲浪)等人体暴露量大、与人体接触频繁的場所时,其中的细菌和病毒等病原微生物

物对人体健康会造成风险。城市污水回用于地下回灌时,要防止重金属、难降解有机物对地下水污染;污水回用于景观娱乐用水时,污水中氮磷含量太高会造成水环境的富营养化,有毒化学物质会破坏水环境的生态多样性。另外,再生水用于喷洒浇灌农作物、城市绿化带及其他人们可以自由出入的公共场所时,喷洒所形成的气雾剂对人体健康也会造成风险,它可通过呼吸而进入人体。许多研究证实雾滴中含有细菌和病毒,气雾剂附着在蔬菜、水果及衣服表面都会成为疾病传播的途径。

我国目前也制定了污水再生利用的系列标准来要求再生水的水质,包括《城市污水再生利用分类》(GB/T 18919—2002)、《城市污水再生利用 城市杂用水水质》(GB/T 18920—2002)、《城市污水再生利用 景观环境用水水质》(GB/T 18921—2002)、《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005)、《城市污水再生利用 农田灌溉用水水质》(GB/T 20922—2007)、《城市污水再生利用 地下水回灌水质》(GB/T 19772—2005)和《城市污水再生利用 绿地灌溉水质》(GB/T 25499—2010)。与污水处理厂二级处理水相比,大部分指标都能够满足回用水质要求,尤其是对于有害金属离子、多环芳烃(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)、苯酚、二甲苯等微量有机污染物,以及8种代表性内分泌干扰物均有较高的化学安全保障性。二级生物处理对城市污水中的脂类、雌性激素类内分泌干扰物的去除率可达65%~95%。然而,污水处理厂二级处理水回用的主要问题是水的色度偏高,以化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)、生化需氧量(biochemical oxygen demand, BOD₅)为代表的有机物指标不能满足娱乐性景观环境用水的要求,从回用水的安全角度讲,需对污水处理厂二级出水中的有机物进行进一步的去除,因此,污水的深度处理是十分必要的。

目前,我国通常采用的污水处理工艺是从饮用水处理工艺借鉴而来的,混凝—沉淀—过滤—消毒常规处理工艺,但是城市污水中有机物含量较高,相对于常规处理工艺开发之初面临的地表水中的有机成分而言更为复杂,因此就会造成该工艺对溶解性物质的去除率较低,而且人们在用水环节中过多地排放一些人工合成的有机物,如内分泌干扰物、药品等,这些有机物会吸附在胶体颗粒表面形成有机保护膜,进一步增加了胶体颗粒表面的电荷密度,从而增加常规处理工艺的处理难度,难以保障深度处理的效果。因此,通常采用臭氧氧化的方式来强化和保障深度处理的效果。

臭氧自1785年发现以来,到现在作为一种强氧化剂、消毒剂、精制剂、催化剂等已广泛应用于化工、石油、纺织、食品、制药等领域。臭氧技术在水处理中的研究是从1886年起在法国开始的。用于给水处理的第一例是1906年投入运转的法国 Bon Voyage 水厂的臭氧消毒设备。直到20世纪70年代,臭氧的应用仍

主要在水的消毒方面，且主要是在法国和其他一些西欧国家。近年来，针对常规处理所不能奏效的微量有机污染问题，臭氧除了更加广泛地用于代替氯气作为水的消毒剂以外，还越来越多地被用于 THM 前驱物质去除、水的除臭，以及水的除色和病原性寄生虫（如贾第虫、隐孢子虫）的去除。从 60 年代末开始，我国开始了臭氧发生器的研制，70 年代以后，在北京、上海、鞍山等地也相继开展了臭氧氧化水处理方法的研究与应用，主要用于医院污水的消毒处理。

目前，在污水深度处理中，以投加低浓度臭氧为主，使水中含氧官能团（如羧基、羟基）的含量增多，使更多的铝、铁、镁及钙离子与之络合、沉淀，主要用于改善水的混凝性，提高污水深度处理的效果。对于工业废水处理而言，臭氧氧化主要用于改善其生化性，将大分子有机物转化为生物可以利用的小分子有机物，降低废水的黏度，提高化学药剂在废水中的传质系数，同时臭氧对于工业废水而言，可以很大程度上改善其感官指标，如色度、臭味等，保证其排放或者回用的可靠性。

综上所述，随着国内外水质标准的不断严格，人们生活水平的提高，工业生产水平的不断进步，饮用水及再生水处理的效果及安全性进一步得到了重视，作为水处理中重要的一种强氧化剂，臭氧氧化工艺也越来越多地用于饮用水及污（废）水深度处理中，保障饮用水及再生水的水质安全。自 20 世纪 60 年代末期，我国开始对臭氧氧化工艺进行研究和应用，时至今日，该工艺及其联用工艺仍需要不断地发展，以在水处理中发挥更重要的作用。

| 第 2 章 | 城市污水及工业废水深度处理

2.1 城市污水处理厂二级出水深度处理

2.1.1 我国水环境现状与污水深度处理的必要性

1. 我国水环境现状

我国淡水资源的总储量约为 2.8 万亿 m^3 (肖锦, 2002), 占世界淡水资源的 6%, 排名世界第 6 位, 位于巴西、俄罗斯、美国、加拿大和印度尼西亚之后 (范文军等, 2011)。然而, 我国人均水资源占有量很少, 仅为 2220 m^3 , 该占有量仅为全世界人均占有量的 1/4, 在世界 156 个国家中排名第 121 位, 相当于日本的 1/2, 美国的 1/4, 加拿大的 1/44 (雷乐成等, 2002; 周彤, 2001)。此外, 我国水资源季节性变化比较强烈, 南北跨度较大, 空间分布也不均匀。我国长江流域及其以南地区拥有超过 80% 的水资源, 而人口仅占我国总人口的 54%, 土地面积也只占 36.5%。相反, 对于秦岭—淮河为界的北方地区而言, 其面积占我国陆地面积的 63.5%, 人口占 46%, 而水资源的占有率不到 20% (酆建强等, 2011)。我国的降水量也呈现地域不均衡性, 从东南到西北区域, 降水量的减少十分明显。在我国南部沿海地区 (如广东省和福建省), 年降水量可以达到 2000 mm。然而, 在我国的西北地区, 大多以沙漠和戈壁地形为主, 其中新疆维吾尔自治区的年降水量不足 50 mm。另外, 我国水资源使用率低, 浪费严重, 在我国 600 多座城市中, 65% 以上的城市存在水资源短缺的问题, 其中严重缺水城市达到 110 个, 其中最为严重的缺水地区为华北地区, 其次为传统工业较为集中的东北部地区, 然后依次是西北地区、西南地区、华东地区和中南地区的城市。从流域角度来看, 缺水最为严重的是海河流域的城市, 其次主要集中在辽河中下游, 随后为淮河中下游、黄河中下游和东南沿海地区的城市 (环境保护部, 2012)。

除了严重的水量危机, 我国同时还面临着严重的水质危机, 城市排污是造成所属流域水体污染和水环境恶化的重要原因。2013 年, 长江、黄河、珠江、松

花江、淮河、海河、辽河、浙闽片河流、西北诸河和西南诸河十大流域的国控断面中，Ⅰ～Ⅲ类水质断面比例为 71.7%、Ⅳ～Ⅴ类为 19.3% 和劣Ⅴ类水质为 9.0%。其中，水质为优良的国控重点湖泊（水库）占 60.7%，轻度污染占 26.2%，中度污染和重度污染的比例分别为 1.6% 和 11.5%。在全国 4727 个地下水水质监测点中，较差至极差水质的监测点占 55.0%，主要污染物指标为氨氮、 COD_{Mn} 和 BOD_5 。其中，富营养、中营养和贫营养的湖泊（水库）比例分别为 27.8%、57.4% 和 14.8%，主要污染物指标为 COD_{Mn} 、 BOD_5 和氮类污染物质（张光平和姜黎明，2014）。

2. 污水深度处理的必要性

（1）补充城市水资源

为了解决我国城市水资源短缺的问题，可以采取以下 3 个方面的措施：一是通过开采地下水和远距离调水，如我国的南水北调工程；二是提高用水效率从而降低水资源的浪费，如提高工业用水循环率、推广节水灌溉技术、减少供水管网漏失率等；三是通过污水深度处理产生的再生水作为现有水资源的补充。其中，远距离调水和过度的地下水开采等传统水资源开发措施成本较高，甚至会带来其他的水循环和水环境问题，而推广城市节水技术和提高城市用水效率是一个缓慢的过程，对解决城市缺水问题的帮助比较有限。因此，这两种方式都无法从根本上及可持续的角度解决我国城市的缺水问题。这样一来，城市污水再生利用已成为缓解城市缺水问题的主要措施，尤其对我国西部干旱缺水地区的水资源是一个重要的补充。

城市污水产生量大，其数量级与城市供水量相当，而且流量长、时间稳定，作为城市水源的补充，能够实现连续稳定供水，且同一城市的污水水质在很长一段时间内保持相对稳定，采用可靠的再生利用技术是完全可以满足再生水回用相应的水质要求。不同区域城市再生水的回用处理成本不尽相同，但经过比较，几乎所有再生水的制水成本都要低于城市饮用水的生产成本。并且城市污水可以根据用水途径的不同实现分质供水，对供水水质要求不高的用户使用再生水获得的经济效益将更加明显。

作为水的社会循环的一部分，城市污水再生利用是将城市供水与城市排水建立连接的有效渠道（图 2.1），是闭合城市水系统的唯一办法（李圭白，2002）。在城市水系统中，城市污水再生利用会实现补充城市用水、降低城市取水量、减少城市排污 3 个方面的作用，这就意味着城市再生水水质只要满足所需的供水水质要求，合格的城市再生水可以重新作为水资源进入供水系统，并按照不同的使用目的进行水质和水量的重新调整、分配。同时，城市再生水的有效补充能大幅

度降低城市从常规水源的取水量，维持常规水源的生态基流，保证了常规水源及城市水系统的自我修复能力。通过城市污水的再生有效避免了进入河、湖等天然水体的二级出水水量，减少了对城市地表水和地下水的污染，降低了生态风险 (Urkiaga et al., 2008)。

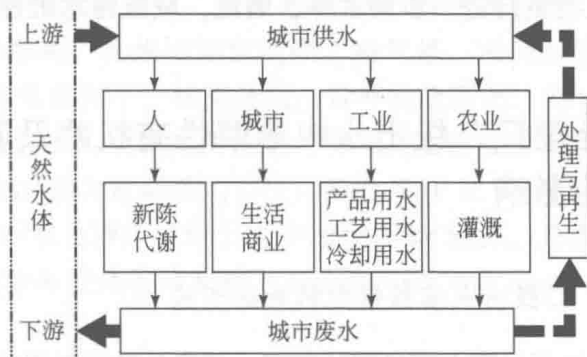


图 2.1 水的社会循环

(2) 保障城市再生水的回用安全

通过污水处理厂二级出水水质与现行的城市杂用水回用水质标准和景观环境用水回用水质标准中的相应指标的比较，就常规化学指标而言，除色度超标外 ($>30\text{c. u.}$)，污水处理厂二级出水的其他指标均能达到城市杂用水和一般景观环境用水回用的要求。对于娱乐性景观环境用水，污水处理厂二级出水难以达到 $\text{BOD}_5 < 6\text{ mg/L}$ ， TP （总磷） $< 0.5\text{ mg/L}$ 的要求。

就有害金属离子而言，它们在污水处理厂二级出水中的浓度均未超过城市污水再生水用于景观环境用水的化学毒理学指标要求。该标准的苯酚和二甲苯指标值分别为 0.3 mg/L 和 0.4 mg/L ，内分泌干扰物中的邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯指标值均为 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ ，这些物质在污水处理厂二级出水中检出的浓度远远低于标准值。

多环芳烃和雌激素等内分泌干扰物是受到广泛关注的环境污染物，参照 USEPA 的饮用水标准和健康建议中对部分物质所建议的指标，多环芳烃中萘、蒽、芴、葱的健康建议值分别为 $100\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $2.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $1.0\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $10\text{ }\mu\text{g/L}$ ，内分泌干扰物中的 2, 4-二氯苯酚、五氯酚的健康建议或标准值分别为 $20\text{ }\mu\text{g/L}$ 、 $1.0\text{ }\mu\text{g/L}$ ，就这些物质而言，它们从污水处理厂二级出水中检出的浓度基本上都在许可的范围内。需要指出的是，生物二级处理能够有效去除城市生活污水中含有的内分泌干扰物，对保障回用水的化学安全性起到了重要作用。

综上所述，污水处理厂二级出水在大部分指标上都能够满足回用的水质要求，尤其是对于有害金属离子、PAHs、苯酚、二甲苯等微量有机污染物，以及 8

种代表性内分泌干扰物均有较高的化学安全保障性。二级生物处理对城市污水中的脂类、雌性激素类内分泌干扰物的去除率可达 65%~95%。然而，污水处理厂二级出水回用的主要问题是水的色度偏高，以 COD、BOD₅ 为代表的有机物指标不能满足娱乐性景观环境用水的要求，从回用水的安全角度讲，需对污水处理厂二级出水中的有机物进行进一步的去除，因此，城市污水的深度处理是十分必要的。

2.1.2 污水处理厂二级出水中溶解性有机物及其对深度处理工艺的影响

1. 污水处理厂二级出水溶解性有机物的组成

按照城市污水处理过程中有机物的来源，污水处理厂二级出水中溶解性有机物（effluent organic matter, EfOM）可分为微生物代谢产物（soluble microbial products, SMPs）、天然有机物（natural organic matter, NOM）、难降解人工合成有机物、尚未辨识的有机污染物等（Shon et al., 2006），如图 2.2 所示。

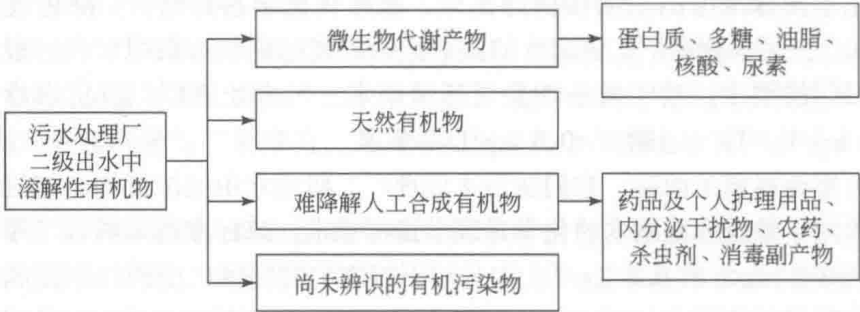


图 2.2 城市污水处理厂二级出水中 EfOM 的来源及分类

(1) 微生物代谢产物

城市污水的二级处理通常采用生物法，即生物系统中的微生物利用污水中的有机物，通过自身的代谢，将污染物质去除，在这一过程中，微生物会产生胞外聚合物（extracellular polymeric substances, EPS）和溶解性微生物代谢产物。EPS 为微生物的一种重要代谢产物，是细胞分泌出的一种聚合态物质，也可以通过细胞的裂解、水解产生，最终黏附在细胞表面。EPS 的主要作用是提供细胞之间的相互聚合，遇到极端环境时，对微生物提供必要的保护，内源呼吸时可以作为微生物的碳源和能源，同时吸附一些营养物质（Raszka et al., 2006；Laspidou and Rittmann, 2002）。

SMP 为微生物生长过程中 (生长相关的产物, substrate utilization associated products, UAP) 或者微生物细胞裂解过程中 (非生长相关的产物, biomass associated products, BAP) 形成的有机物质 (Chalor and Gary, 2007; Jarusutthirak and Amy, 2006)。SMP 为污水处理厂二级出水中的主要成分, 不同污水处理工艺及不同操作条件会使污水处理厂二级出水中 SMP 的性质不同, SMP 的产生也受到很多操作条件的影响, 如水力停留时间、曝气量、污泥龄等 (Garnier et al., 2005)。在极端的操作条件下, 如高负荷、营养物质匮乏、低 pH 时会造成 SMP 的产量增多 (Kimura et al., 2005)。在营养物质充足的情况下, SMP-UAP 的含量会升高, 而 SMP-BAP 的含量降低。其中, SMP-UAP 比 SMP-BAP 更容易被生物降解, 因此, 城市污水处理厂二级出水中 SMP-BAP 较多。总体而言, SMP 主要成分为蛋白质、多糖和胶体态有机物 (Jarusutthirak and Amy, 2007; Barker and Stuckey, 1999)。

(2) 天然有机物

NOM 是天然水体中一种复杂的混合有机物, 其中包含腐殖质类物质、亲水的酸性物质、碳水化合物、氨基酸及羧酸类物质。这些物质大多来自微生物的分解产物, 其中腐殖质类物质含量最多, 成分复杂, 很难通过特定的分子式进行描述。NOM 中如氨基酸、碳水化合物、羧酸类物质等其他成分的含量较低, 很难对其进行定量或者定性的分析 (Alex et al., 2004)。城市污水处理厂二级出水中的天然有机物主要来自上游给水处理厂。

(3) 难降解人工合成有机物

难降解人工合成有机物主要包括内分泌干扰物质 (endocrine disrupting chemicals, EDCs)、药物和个人护理品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 及消毒副产物 (disinfection by-products, DBPs) 等。

EDCs 指一种外源性干扰内分泌系统的化学物质, 它们通过摄入、积累等各种途径进入生物体内, 这类物质不会直接给生物带来危害, 而是通过一定时间的积累, 干扰生物体的内分泌系统, 并导致生物体的异常。这类物质即使含量很低, 也可以使人体或者其他动物体的内分泌出现异常, 具体表现为生物体的生殖器异常、生殖能力下降、行为异常、幼体死亡率高等。EDCs 主要包括天然和人工合成的雌激素、烷基苯酚有机氯、有机卤素 (二氧杂芑、多氯联苯、呋喃)、农药滴滴涕 (dichlorodiphenyltrichloroethane, DDT)、丁基锡 (butyltin, TBT) 等物质, 此类物质往往在浓度仅为 ng/L 级时就能够起干扰内分泌系统的作用 (Zhang and Zhou, 2005)。

PPCPs 是一类含有药物、化妆品、食品添加剂和其他日常用品如洗发水、沐浴液等成分的化合物。由于 PPCPs 大部分溶于水, 而且很难通过生物手段将其降

解,有些 PPCPs 中的药物可以通过水溶液形成配合性更强的物质,这类物质往往会引起一系列的人体健康和环境问题,对生物组织和特定器官造成一定的生物效用,很可能具有生物遗传和富集效应(Joss et al., 2005; Oaks et al., 2004)。污水处理厂二级出水中的 PPCPs 的浓度范围一般为 ng/L 或者 $\mu\text{g/L}$,其浓度大小与污水处理厂服务范围内的企业、人群类别有关。

DBPs 是在消毒过程中有机物与消毒剂作用产生的一类副产物,氯化消毒是普遍采用的一种消毒工艺,在氯化消毒过程中产生的典型消毒副产物有三卤甲烷、卤代乙酸、卤代酮和卤代乙醛等,这类物质具有致癌、致畸、致突变(简称“三致”)作用,一般认为污水处理厂二级出水溶解性有机物是污水处理厂消毒处理过程中 DBPs 前驱物质的重要来源。为了减少三卤甲烷等氯化消毒副产物的生成,一些污水处理厂也会采用其他的一些消毒手段,如臭氧氧化、氯胺等。然而,研究表明这些消毒方式也同样会带来其他类型的消毒产物,如亚硝胺类消毒副产物等,其“三致”作用更强,因此,控制消毒副产物的产生还应从根本上降低污水处理厂二级出水溶解性微生物代谢产物的含量(郭瑾和彭永臻,2007)。

(4) 尚未辨识的有机污染物

污水处理厂二级出水成分非常复杂,目前没有一种检测手段可以完全确定污水处理厂二级出水有机物的组成,因此除上述三类污染物质外,污水处理厂二级出水中还存在一类未被识别的有机污染物。

2. 溶解性有机物对后续处理工艺的影响

污水处理厂二级出水中的溶解性有机物会造成出水的色度、嗅味等感官指标增加,如果直接排放会影响受纳水体的生态安全,如果直接进行回用,难以保证再生水的回用安全。同时,污水处理厂二级出水溶解性有机物是消毒副产物的前驱物质,在氯消毒过程中不但会产生 THM 消毒副产物,而且会产生卤乙酸(haloacetic acid, HAA)等危害性更大的消毒副产物。与此同时,污水处理厂二级出水溶解性有机物对后续深度处理工艺有着较大的影响。

(1) 对传统深度处理工艺的影响

传统污水深度处理工艺以去除水中的悬浮物、胶体物质等浊度物质为主,从而使污水处理厂二级出水中的浊度、细菌总数和总大肠菌群数降低,而水中的溶解性有机物会影响传统处理工艺的处理效果。溶解性有机物会将悬浮物和胶体物质包裹住,形成保护膜,增加颗粒物之间的空间位阻效应,因此如果采用传统工艺,势必会增加混凝剂的投加量使胶体颗粒脱稳,由于溶解性有机物的存在,混凝形成的絮体很容易破碎形成小而且松散的絮体,这样一来会堵塞滤池,降低砂滤的过滤周期,造成反冲洗水量增加,而且污水处理厂二级出水浊度、色度升