

Application of Ozone Oxidation and Flotation Separation in Wastewater Treatment*

Shuangfu Chen, Dejun Kang[#]

Department of Municipal Engineering, College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou
Email: [#]djkang@fzu.edu.cn

Received: May 22nd, 2013; revised: Jun. 20th, 2013; accepted: Jun. 28th, 2013

Copyright © 2013 Shuangfu Chen, Dejun Kang. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: As a strong oxidant, Ozone which was widely used in wastewater treatment played an important role in disinfection and coagulation aid to promote the flotation separation effect in the flotation process. Flotation can significantly reduce the suspended solids in water, and COD can be removed in a certain degree. The ozone followed a flotation process is a combination of the two advantages. The combination of ozone oxidation and flotation separation techniques can use ozone as gas source, and remove suspended particles while decomposition of large amounts of organic disinfection. As a result, it can get emulsion breaking and flocculation, solid-liquid separation, decolorization, deodorant, disinfection and other process in one operating unit.

Keywords: Ozone; Flotation; Disinfection; Advanced Treatment

臭氧 - 气浮分离在水处理中应用研究进展*

陈双福, 康得军[#]

福州大学土木工程学院市政工程系, 福州
Email: [#]djkang@fzu.edu.cn

收稿日期: 2013年5月22日; 修回日期: 2013年6月20日; 录用日期: 2013年6月28日

摘要: 臭氧作为一种强氧化剂, 在水处理中得到了广泛的应用, 有明显的杀菌消毒作用, 同时臭氧又有较强的助凝作用, 能够促进气浮工艺的处理效果, 气浮分离由于不但可以明显的降低水中的悬浮物, 而且 COD 也可得到一定的去除。臭氧 - 气浮工艺则结合二者优点, 将臭氧氧化技术与气浮分离技术相结合, 采用臭氧化空气为气源, 去除悬浮颗粒物同时又分解大量有机物, 且有明显的杀菌消毒作用, 在一个操作单元内实现了破乳或絮凝、固液分离、除色、嗅、味、消毒等多个过程。

关键词: 臭氧; 气浮; 消毒; 深度处理

1. 引言

随着经济的快速发展, 环境污染问题日益严重, 对水资源的威胁也日趋加剧, 为了缓解全球水资源匮乏现状, 将污水作为一种可再生利用的资源成为当今

解决水危机的重要途径。污水资源化就是将城市生活污水进行深度处理后作为再生资源应用到适宜的位置。城市污水是水量稳定、供给可靠的一种潜在水资源, 因此许多国家都将城市污水作为解决缺水问题的选择方案之一。常规的污水回用处理工艺多为混凝沉淀过滤工艺, 混凝沉淀工艺对污水中存在的呈胶体或悬浮态的污染物有明显的效果, 出水浊度较低。但是

*基金项目: 福州大学科研启动基金(0460-022503); 福州大学第十六期 SRTP 项目(16054)。

[#]通讯作者。

由于没有强氧化剂的存在,无法去除污水中残留的难生物降解有机物^[1],因此常规工艺对色度的去除局限在对表观色度的作用,无法去除溶解性的真实色度,对臭味的去除也很有限。

2. 臭氧氧化在水处理中的应用现状

臭氧氧化技术具有反应速度快、脱色效果好、可以处理水溶性高分子等难生物降解物质、以及可杀菌除臭等特点。臭氧技术在饮用水领域的应用主要有:消毒作用、脱色除臭以及助凝作用^[2]。生活污水经二级处理后,多为粒径小、密度低的杂质,增加了用沉淀工艺对其进行处理的难度^[3]。由于絮体沉降速度较慢,造成这种工艺停留时间长、占地面积大,从而提高了基建和维修费用。目前的常规回用水工艺多采用加氯的方式进行消毒,这种方法会在其出水中引入刺激性气味,从而降低了出水水质;另外又会带来对人类及动物有害的影产物,如:三氯甲烷、氯乙酸等。混凝沉淀工艺中的沉淀物含水率高,这不仅降低了产水率,而且对沉淀物的处理难度较大。

用臭氧氧化法代替化学药剂法处理循环冷却水,不会带来对人体有害的革兰氏病原体,也不会降低设备的使用寿命,运行费用也大大降低。臭氧氧化法处理印染废水,能将染料的不饱和键打开,最后生成有机酸和醛类等分子较小的物质,使之失去显色能力,而达到脱色的目的。臭氧用于含氰废水的处理,不需加入其他化学物质,处理后的水质好,操作简单。尽管由于臭氧的设备投资较大,但从总体的综合经济效益上讲,臭氧氧化法优于氯氧化法。无论在酸性还是碱性条件下,臭氧都有很强的杀菌消毒作用,其杀菌速度是氯的 600~3000 倍,甚至在几秒内就可致死细菌;臭氧在水中被还原的产物是氧气,不会像其它的消毒剂那样带来很多副产物,对环境不会带来二次污染^[4]。

3. 气浮工艺的产生及发展

水中通入空气或经减压释放水中溶入的过饱和空气,都会产生气泡。所形成的气泡大小和强度取决于释放空气时的各种条件和水的表面张力的大小。气浮法是在水中通入空气,产生细小气泡,废水中事先加入混凝剂,使水中细小悬浮物形成的矾花粘附在气泡上,随气泡一起上浮到水面上,形成浮渣,从而

回收水中的悬浮物质,同时改善了水质。在一定条件下,气泡在水中的分散度是影响气浮效率的重要因素。传统的重力沉淀法对水中大的悬浮物颗粒有明显的去除效果,但是,当分离水中的油类、纤维和藻类等轻质物质时,这种方法很难达到满意的净水目的,就需要采用气浮的分离方法。

气浮这一工艺来自采矿工业^[5],原称为浮选,是一历史悠久的固液分离技术。早在公元前 2000 年前,古希腊人就应用浮选过程从脉石分离所需要的矿物。十九世纪中期,采用浮选法提取矿石中的有效成分,方法是先将矿石磨碎,加水制成悬浊液,通以气泡,使有效成分粘附在气泡周围,向上浮起。1860 年, Hayne 发明了利用油从脉石中分离矿物的过程,并获得了专利。Elmore 于 1904 年曾建议利用电解法产生气泡进行浮选,并最终发展成为电解浮选过程。同时, Elmore 还发明了真空溶气气浮过程,这与现在用在废水处理、污泥浓缩方面的溶气气浮过程极为相似。由于难以对气泡的尺寸进行控制,气浮法净水从 20 世纪 20 年代开始进行小试以来,一直没有很大的进展。1959 年, Sebba 提出将气浮分离技术应用于分析分离技术。在 20 世纪 70 年代,人们改善了溶气方法,解决了溶气释放中气泡尺寸及其数量方面的关键性难题,气浮法在水处理中才得到广泛应用。

目前,气浮分离工艺在水处理方面得到了广泛的应用。在给水处理方面,气浮法适用于处理腐殖质含量较高或天然色度较高、富营养化、藻含量较高、浊度较低甚至是低温低浊原水^[6]。在废水处理领域,气浮法的应用则更广。由于在处理轻质污染物上存在很大优势,气浮法被广泛的应用于炼油厂含油废水的处理^[7]。在处理造纸废水的处理上,与其它工艺相比气浮工艺具有处理时间短、去除率高、对废水中纤维物质特别有效、工艺流程和设备构造简单、对大多数纸类都很适用。气浮法处理染色废水中的合成洗涤剂 and 比重较小难于沉淀的絮凝物效果较好。处理水量在 1000 m³/d 以上时采用部分加压溶气气浮法较多,水量小于 1000 m³/d 时,为操作管理方便。多采用全部进水加压溶气气浮法。另外,气浮法也用于处理电镀废水、含重金属离子废水^[8]、洗毛废水处理、制革废水、城市生活污水以及富营养化前驱物,在生活污水的二级处理和深度处理方面,气浮工艺也同样得到应用^[9]。

长期以来,在水和废水处理中,基本都采取沉淀法用于固液分离。但对于比重接近于水的物质,沉淀法就难以去除。七十年代以来开发的气浮技术,较好的解决了这一问题。气浮法就是利用高度分散的微小气泡作为载体去粘附废水中的悬浮物,使其密度小于水而上浮到水面以实现固液分离,其中包括吸附、絮凝及水动力学等复杂过程^[10]。它可以用于水中固体与固体、固体与液体、液体与液体乃至溶质中离子的分离^[11]。

4. 气浮技术的应用及研究现状

直到 19 世纪 60 年代以前,气浮净水技术的发展相当缓慢,主要原因是制造微气泡的技术没过关。直至人们采用部分回流式压力溶气法时,才显著的改善了气浮净水技术。我国的压力溶气气浮净水技术的基本理论研究和生产实践方面取得了长足发展,并在有关气浮法净水处理的溶气系统、释气系统、分离系统、测试技术、净水机理和溶气释气规律方面的研究均取得一定的成果^[12]。

目前,气浮技术已广泛应用于炼油、化工、造纸、制革、纺织、印染、钢铁、橡胶、食品、制药、轻工等工业废水和城市生活污水以及生活饮用水的处理中,用于分离地面水中的细小悬浮物、藻类及微絮凝体;回收工业废水中的有用物质,如造纸厂废水中的纸浆纤维及填料等;代替二次沉淀池,分离和浓缩活性污泥;分离回收含油废水中的悬浮油和乳化油;分离回收以分子或离子状态存在的物质,如表面活性物质和金属离子^[13]。气浮净水技术按产生气泡的方式不同而有多种类型,国内已采用的有:压力溶气气浮法、电解凝聚气浮法、微孔布气气浮法和叶轮散气气浮法。电解气浮主要应用于污泥浓缩和产水量较小(10~20 m³/h)的处理厂。布气气浮主要用于选矿过程。叶轮散气气浮在国内应用还较少。而压力溶气气浮法应用最为广泛,同其他气浮法相比,压力溶气气浮法具有以下优点^[14]:在加压情况下,空气的溶解量增加,供气浮用的气泡数量能得到很大程度的满足,从而确保了气浮净水的效果。溶入的空气经骤然减压释放后,产生的气泡不仅尺寸微细均匀,而且上浮稳定,对液体扰动小,因此能适用于疏散颗粒、细小颗粒的固、液分离。工艺设备比较简单,管理和维修方便。

气浮法与传统的沉淀法相比,具有以下明显的优点^[15]:

- 1) 气浮池的表面负荷可达 12 m³/(m²·h),水在池中停留时间只需 10~20 min,池深只需 2 m 左右,故占地少,节省基建投资。
- 2) 气浮池具有预曝气作用,出水和浮渣都含有一定量的氧,有利于后续处理和再用,泥渣不易腐化。
- 3) 对于难用沉淀法去除的低浊含藻水,气浮法处理效率高,甚至可以去除原水中的浮游生物,出水水质好。
- 4) 浮渣含水率低,一般在 96% 以下,比沉淀池污泥体积减少 2~10 倍,对污泥的后续处理有利,而且表面刮渣比沉淀排泥方便。
- 5) 可以回收利用有用物质。
- 6) 气浮法所需药剂量比沉淀法节省。

基于气浮技术的优越性和特殊性,它在水和废水的处理过程中所起的作用也各不相同,作为单项主体处理技术在给水和废水处理工艺中,气浮技术可取代传统流程中的沉淀工艺,组成混凝-气浮-过滤、气浮-过滤、吸附-气浮等处理流程。在废水处理中对于含油、含脂废水以及造纸废水中的白水和染料废水,采用气浮技术,不但处理效果显著,而且还可回收各种有用物质。作为预处理技术气浮技术可作为污水生化处理中的一种有效的预处理技术,去除难降解有机物,提高废水的可生化性,保证后续处理的稳定性^[16]。气浮不但可以明显的降低水中的悬浮物,而且 COD 也可得到一定的去除,同时,剩余污泥量少,污泥含水率低,有利于后续的污泥处理^[17]。作为深度处理技术应用于污水处理二级出水的回用处理工艺中。气浮运行稳定,管理简便,运行成本低,出水水质达到回用水标准。作为浓缩处理技术,代替浓缩池一些实验表明,利用气浮技术浓缩活性污泥具有浓缩效果好,出水 SS 低的优点。

5. 臭氧 - 气浮工艺的现状

将臭氧氧化与高效气浮有机结合起来,能在一个操作单元内同时完成破乳或絮凝、固液分离、除色、嗅、味、消毒等多个过程^[18]。臭氧氧化的主要作用就是对水中的有机物和细菌等物质进行氧化从而使工艺具有良好的除色、嗅、味、消毒等效果,气浮分离

的作用则是对污染物作用,使其脱稳、絮凝,最终完成固液分离^[19,20]。臭氧能够改变水中悬浮物的性质,将悬浮物颗粒粒径变大,使处于溶解状态的有机物变成可絮凝的胶体颗粒等方面。臭氧与水的混合效果又对工艺的处理效果有非常重要的影响,溶气泵良好的混合效果能够使臭氧与水充分、均匀的混合,有利于臭氧各种作用的发挥^[21]。气浮所需的空气量和浮渣的去除也对气浮过程有较大的影响。气浮所需的空气量随选择的溶气压力或回流比而变化。因此不同尺寸的释放器要求不同的流量与压力的组合,从而提供同量的空气。不同的水质经过气浮处理后形成的浮渣具有不同的特性,对于某一特定水质,为了使浮渣去除对出水的影响到最小化,对浮渣的去除方式、刮渣方向、去除频率、刮渣速度和气浮池水位必须进行优化^[22]。

臭氧-气浮工艺是臭氧氧化与气浮过程的有机结合,在一个操作单元内实现了破乳或絮凝、固液分离、除色、嗅、味、消毒等多个过程。

在臭氧-气浮工艺中,使用臭氧化空气或臭氧化氧气代替空气在特殊构造的气浮池中进行气浮处理,臭氧的氧化是非常重要的环节,其优点在于把臭氧氧化的化学现象和气浮净水技术的物理现象有机地结合在一起,充分发挥臭氧的强氧化剂和有力的消毒剂作用^[23]。在经过生物处理以后,原水中还存在大量的难生物降解的有机物,用常规的工艺很难对其进行处理,而臭氧的强氧化性可使有机物的结构发生显著变化,非饱和构造的有机物转化为饱和构造有机物,大分子有机物转化为小分子有机物。由于采用臭氧化空气作为气浮工艺的气源,虽然只是低浓度臭氧,但也具有了在脱色、除臭和有机物去除方面的优势。对于回用水工艺来说,消毒是非常关键的部分,臭氧在本工艺中也发挥了较强的消毒作用,出水的细菌和大肠杆菌指标均达到回用水水质指标。

6. 展望

臭氧-气浮工艺是将臭氧氧化技术与气浮分离技术相结合的一种新型深度处理工艺。由于采用臭氧化空气为气源,对有机物的去除较为彻底,有明显的杀菌消毒作用,同时臭氧又有较强的助凝作用,能够促进气浮工艺的处理效果;气浮工艺则在具有去除悬浮颗粒物能力的同时又比混凝沉淀工艺减少了水力

停留时间,而溶气泵良好的混合效果又为充分发挥臭氧的氧化作用创造条件。近年来,随着水泵生产技术的发展,美国、日本等发达国家生产出专用的溶气泵,能在原水加压过程中溶入一定比例的空气,产生微米量级微气泡,无须使用专门的释放装置。这一成果给加压溶气气浮法带来了革新。国外出现了以溶气泵代替空压机、溶气罐的气浮装置,这样使系统得到简化,大大提高了设备运行的可靠性。另外,全封闭式溶气气浮工艺的出现则克服了传统气浮工艺在排渣方面的弊端。臭氧-气浮工艺在城市污水处理厂二级出水深度处理,解决常规水处理工艺的感官性指标不易去除及氯消毒有害消毒副产物等难题,并提高难降解有机物的有效去除率。

参考文献 (References)

- [1] M. D. Williams, V. Ravindran and M. Pirbazari. Modeling and process evaluation of membrane bioreactor for removing biodegradable organic matter from water. *Chemical Engineering Science*, 2012, 84: 494-511.
- [2] M. S. Siddiqui, G. L. Amy and B. D. Murphy. Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Water Research*, 1997, 31(12): 3098-3106.
- [3] B. S. Bahrami. Modeling an industrial dissolved air flotation tank used for separating oil from wastewater. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2012, 59:1-8.
- [4] P. Xu, M.-L. Janex, P. Savoye, et al. Wastewater disinfection by ozone: Main parameters for process design. *Water Research*, 2002, 36:1043-1055.
- [5] R. A. Hyde, D. G. Miller, R. F. Packham and W. N. Richards. Water Clarification by Flotation. *Journal (American Water Works Association)*, 1977, 69(7): 369-374.
- [6] 张声, 刘洋等. 溶气气浮工艺在给水处理中的应用[J]. *中国给水排水*, 2003, 19(8): 26-29.
- [7] A. A. Al-Shamrani, A. James and H. Xiao. Destabilisation of oil-water emulsions and separation by dissolved air flotation. *Water Research*, 2002, 36(6): 1503-1512.
- [8] C. Blocher, J. Dorda, V. Mavrov, et al. Hybrid flotation-membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater. *Water Research*, 2003, 37: 4018-4026.
- [9] M. Zlokamik. Separation of activated sludge from purified wastewater by induced air flotation (IAF). *Water Research*, 1998, 32: 1095-1102.
- [10] 汤鸿霄, 钱易, 文湘华等. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理(上卷): 水体颗粒物[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.
- [11] W. Qi, Z. Yu, Y. Liu, et al. Removal of emulsion oil from oilfield ASP wastewater by internal circulation flotation and kinetic models. *Chemical Engineering Science*, 91: 122-129.
- [12] 罗固源. 水污染物化控制原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [13] 郑广宁. 人工景观水体微气泡过滤水质净化技术研究[D]. 同济大学, 2009.
- [14] P. Painmanakul, P. Sastaravet, S. Lersjintanakarn, et al. Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF) process. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, 88(5-6): 693-702.

- [15] 毛悌和. 化工废水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [16] M. R. Teixeira. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part II. The effect of water background organics. *Separation and Purification Technology*, 2007, 53(1): 126-134.
- [17] B.-H. Lee. Enhanced separation of water quality parameters in the DAF (Dissolved Air Flotation) system using ozone. *Water Science and Technology*, 2007, 56(10): 149-155.
- [18] C. D. Sopher. The utilization of ozone for treating vegetable processing lines. *Ozone: Science and Engineering*, 2009, 31(4): 309-315.
- [19] Y. Cheng, Y. Juang, G. Liao, et al. Harvesting of *Scenedesmus obliquus* FSP-3 using dispersed ozone flotation original research Article. *Bioresource Technology*, 2011, 102(1): 82-87.
- [20] Y. Cheng, Y. Juang, G. Liao, et al. Dispersed ozone flotation of *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology*, 2010, 101(23): 9092-9096.
- [21] D. Beneventi, F. Almeida, N. Marlin, et al. Hydrodynamics and recovered papers deinking in an ozone flotation column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(11-12): 1517-1526.
- [22] P. R. Wilinski, J. Naumczyk. Dissolved ozone flotation as a innovative and prospect method for treatment of micropollutants and wastewater treatment costs reduction. 12th edition of the World Wide Workshop for Young Environmental Scientists (WWW-YES-2012), Arcueil, 1-7.
- [23] J. L. Campos, L. Otero, A. Franco, et al. Ozonation strategies to reduce sludge production of a seafood industry WWTP. *Bioresource Technology*, 2009, 100(3): 1069-1073.