

我国北方城市污水处理厂二级处理出水的水质特性

王树涛¹, 王虹², 马军^{1*}, 章广德³, 刘惠玲¹

(1. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2. 哈尔滨排水有限责任公司, 哈尔滨 150010; 3. 哈尔滨市环境工程评估中心, 哈尔滨 150076)

摘要:将生活污水二级处理出水分离为悬浮态、近胶体态和溶解态物质, 并分别进行了分析. 结果表明, 溶解态 COD 占二级出水总 COD 的 78.2% ~ 86.5%, 而悬浮态 COD 仅占 10.1% ~ 17.0%, 近胶体态 COD 最高占 4.8%; 溶解态 TOC 占二级出水总 TOC 的 82.6% ~ 86.6%; 悬浮物中有机组分占物质总量的 75.54% ~ 89.93%; 二级出水中 80% 的颗粒分布在 2.00 ~ 6.84 μm 之间; 二级出水的可生化性较差: BOD_5/COD 为 0.195 ~ 0.283, BDOC/DOC 为 0.156 ~ 0.26. 溶解性有机物和悬浮性有机物的 GC/MS 分析表明, 具有环状结构的化合物分别占各自总化合物的 58% 和 35%. 分析认为, 二级出水中大多为难降解有机物, 可生化性很差, 要实现较高的去除效率, 必须首先改善其可生化性, 才能充分发挥后续生化工艺净化有机物的潜力.

关键词: 二级出水; 水质分析; 有机物分离; 污水回用

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)04-1099-06

Analysis of the Secondary Effluent of Municipal Wastewater in North China

WANG Shu-tao¹, WANG Hong², MA Jun¹, ZHANG Guang-de³, LIU Hui-ling¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. Harbin Drainage Limited Company, Harbin 150010, China; 3. Assessment Center of Environmental Engineering of Harbin, Harbin 150076, China)

Abstract: The secondary effluent from a municipal sewage treatment plant was fractionated into three parts: the dissolved, the near-colloidal and the suspended. The variation of each composition was investigated individually during winter, spring and summer. The fractionation study revealed that the dissolved COD and DOC accounted for 78.2%-86.5% of total COD and 82.6%-86.6% of TOC, respectively. The molecular weight distribution (MWD) of the secondary effluent indicated that the organics with molecular weight (MW) < 1 000 accounted for 56.3%-62.8% of total organics. The organic components constituted 75.54%-89.93% of the mixture of suspended and near-colloidal matter. The size distribution of the particles showed that the particles ranging from 2.00 to 6.84 μm constituted more than 80% of the total particles. The secondary effluent was relatively poor biodegradable with only 0.195-0.283 of BOD_5/COD ratio and 0.156-0.26 of BDOC/DOC ratio. The GC/MS analysis detected 43 and 26 kinds of compounds in dissolved and in suspended forms, respectively, and most of them are bio-refractory according to the functional groups of the chemicals. Biodegradability of the secondary effluent should be enhanced for improving the sequential biochemical removal efficiency for the organic matter.

Key words: secondary effluent; analysis of water characteristic; organic matter fractionation; water reuse

生活污水经过二级生化处理以后, 污染物的种类、组成仍十分复杂. 二级出水的水质特性通常以 BOD_5 、COD、SS、 NH_4^+ -N、TP 等常规指标表示. 随着污水回用标准的提高和回用领域的拓宽, 这些指标显得过于粗放. 近年来用于描述饮用水特性的水质参数如总有机碳(TOC)、紫外特性(UV_{254})、BDOC 等也用来表征生活污水处理厂二级出水的水质特性, 使得对于二级出水的特性描述更具体化了. 而对于其更深入的特性分析, 如水中有机污染物的分子量分布、各个分子量分布区间有机物的特性、以及各个形态(溶解态、近胶体态和悬浮态)存在的污染物的种类和各形态之间的污染物的数量关系等, 对于二级出水深度处理工艺的选择、水质净化机制的分析有着至关重要的意义. 基于上述考虑, 对哈尔滨某污水处理厂二级生化处理出水的水质特性进行了系统分

析. 由于哈尔滨位于北温带, 季节温差较大, 而污水处理厂的出水水质直接受到气温的影响, 因此整个工作在冬、春、夏 3 个季节进行.

1 材料与方法

1.1 装置及化学试剂

实验用水为哈尔滨某污水处理厂 A^2/O 工艺的二级生化处理出水. 该工艺基本流程为: 生活污水原水-格栅-沉砂池-初沉池- A^2/O 池-二沉池-出水. 该二级出水的基本指标为: COD, 40 ~ 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; BOD_5 , 8 ~ 15 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; NH_4^+ -N, 9 ~ 20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; TN, 20 ~ 30

收稿日期: 2008-05-21; 修订日期: 2008-08-11

基金项目: 教育部科技创新重大项目培育基金项目(705013); 城市水
资源与水环境国家重点实验室开放研究项目(QA200812)

作者简介: 王树涛(1975 ~), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为污水深度
处理回用理论与技术, E-mail: wshutao@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: majun@sina.com

mg•L⁻¹; pH, 6.8~7.9.

实验装置和试剂如下: 固相萃取装置(Supelco Corp., USA)和 Sep-pak C₁₈ 固相萃取柱(Waters Corp., USA); 测定相对分子质量分布的超滤装置(Stirred Ultrafiltration Cell, Milli. Corp., USA, 膜孔径分别为1 000、3 000、5 000、10 000、100 000); 经重蒸的色谱纯甲醇、丙酮、二氯甲烷; 去离子水等及其它常规试剂.

1.2 分析方法与分析仪器

悬浮态、溶解态和近胶体态有机物通过如下方法分离和界定: 原水经滤纸过滤后滤纸上的残留物为悬浮态有机物; 原水经 0.45 μm 滤膜过滤后滤出液中的污染物为溶解态有机物; 原水经滤纸过滤后的滤出液再经 0.45 μm 滤膜过滤, 滤膜上的残留物为近胶体态有机物.

COD、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N、NO₂⁻-N 和 TP 等常规指标采用《水和废水分析方法》(第四版)中规定的标准方法测定. 溶解性有机碳(DOC)和总氮(TN)分别采用 Shimadzu TOC-5000 analyzer 和 Shimadzu TN-5000 analyzer 测定; 悬浮固体(SS)中 TOC 采用 Shimadzu-SSM-5000A Solid Sample Combustion Unit 和 TOC analyzer 测定; 有机物分子量分布采用超滤膜法测定; 水中颗粒物的粒度分布采用 Liquid Particle Counting System (Royco 9703, HIAC corp., USA)测定; 溶解性有机物和悬浮物中有机物的定性分析采用气质联用仪(GC/MS, 6890/5973N, Agilent Co., USA); 仪器条件如下: 载气为高纯氮, 2 mL/min; 色谱柱: HP-5 (60 m × 0.32 mm I. D., 0.25 μm); 进样口

温度: 270℃; 检测器温度: 320℃; 色谱柱温度程序: 40℃保持 5 min; 5 °C/min升高到 200℃, 保持 5 min; 20 °C/min升高到 280℃, 保持 5 min.

溶解性有机物的 GC/MS 分析时, 先用 SPE 柱进行浓缩富集(水样量为 3.5 L), 再先后用甲醇、丙酮和二氯甲烷洗脱后浓缩至 1 mL, 低温保存, 待分析. 悬浮物中有机物的 GC/MS 分析时, 先将悬浮物样品在 70℃条件下烘干后研磨成粉末, 再先后用丙酮和二氯甲烷萃取, 0.45 μm 油膜过滤后浓缩到 1 mL, 低温保存, 待分析.

本实验采用接种土著菌的方法^[1]测定二级出水可生化溶解性有机碳(BDOC), 培养时间为 5 d.

2 结果与讨论

2.1 溶解态、近胶体态和悬浮态的 COD 和 TOC 分布

对冬、春、夏 3 个季节二级出水中溶解态、近胶体态和悬浮态的有机物总量(COD)的分布进行了分析, 结果见表 1. 可以看出, 3 个季节中, 溶解态 COD 分别占二级出水总 COD 的 78.17%、83.02% 和 86.54% (质量分数, 下同), 而悬浮态 COD 分别为 17.02%、14.13% 和 10.11%, 近胶体态 COD 最高占 4.8%. 该结果与全贵娣等^[2]的研究结果相似. 混凝-沉淀-过滤工艺的去除对象主要是悬浮物, 而对有机物总量的去除一般仅为 15%~25%^[2]. 从上述 COD 分布结果来看, 溶解态有机物占绝大比重, 要提高有机污染物的去除效率, 必须选择针对溶解态有机物的处理工艺.

表 1 溶解态、近胶体态和悬浮态有机物总量的分布

指标	2006-01-04 ~ 2006-01-15		2006-04-02 ~ 2006-04-15		2006-08-03 ~ 2006-08-15	
	质量浓度/mg•L ⁻¹	质量分数/%	质量浓度/mg•L ⁻¹	质量分数/%	质量浓度/mg•L ⁻¹	质量分数/%
溶解态	51.9	78.17	48.34	83.02	52.41	86.54
悬浮态	11.3	17.02	8.23	14.13	6.12	10.11
近胶体态	3.19	4.8	1.66	2.85	2.03	3.35
总 COD	66.39	100	58.23	100	60.56	100

表 2 是冬、春、夏 3 个季节二级出水中溶解态、近胶体态和悬浮态 TOC 的分布情况. 可以看出, 3 个季节中二级出水的 TOC 在 9.38~12.18 mg•L⁻¹ 之间, 而溶解态、近胶体态和悬浮态的 TOC 分别占二级出水 TOC 的 82.59%、85.70% 和 86.57%, 这与 COD 的分布情况相似. 实验还发现, 二级出水中溶解态的 TOC 中 BDOC 浓度在 0.95~1.85 mg•L⁻¹ 之间, 可见二级出水的生化性很差. 对于二级出水的深

度处理, 单独的生化工艺很难实现较高的去除率, 在生化工艺前增加预处理工段以提高二级出水的可生化性, 进而提高水质净化效能是十分必要的.

2.2 悬浮性和近胶体性物质的分析

如前所述, 悬浮物和近胶体物质的有机物总量之和占二级出水中总有机物总量的 15%~20% (表 1). 悬浮物和近胶体物质的主要成分一般为微生物残体、微生物分泌物(如胞外聚合物, extra-cellular poly

substances, EPSs)、微生物产物、吸附的蛋白质、糖类等大分子有机物以及重金属等无机物.悬浮物和近胶体物质混合物中有机物和无机盐的数量关系见表 3.可以看出,固体样品中,有机成分占绝大多数,其含量

(按干重计)占总物质量的 75.54%~89.93%.结果波动较大,这可能由于生活污水进水水质的波动,也可能是季节性水温或运行条件引起的.

二级出水中的颗粒特性对处理工艺的选择也是

表 2 二级出水中溶解态、近胶体态和悬浮态的 TOC 分布

Table 2 TOC distributions in dissolved, near-colloidal and SS forms in secondary effluent

指标	2006-01-04 ~ 2006-01-15		2006-04-02 ~ 2006-04-15		2006-08-03 ~ 2006-08-15	
	质量浓度/mg·L ⁻¹	质量分数/%	质量浓度/mg·L ⁻¹	质量分数/%	质量浓度/mg·L ⁻¹	质量分数/%
溶解态 TOC	10.06	82.59	9.23	85.70	8.12	86.57
悬浮态 TOC	1.81	14.86	1.26	11.70	1.07	11.41
近胶体态 TOC	0.31	2.55	0.28	2.60	0.19	2.03
TOC	12.18	100	10.77	100	9.38	100

表 3 悬浮物和近胶体物质中有机物和无机物的数量关系

Table 3 Ratio of organic and inorganic components in the mixture of suspended solid and near-colloidal matter

实验日期	有机组分		无机组分	
	质量浓度/mg·L ⁻¹	质量分数/%	质量浓度/mg·L ⁻¹	质量分数/%
2005-12-08	13.04	82.52	2.86	17.48
2006-08-01	8.68	75.54	3.81	24.46
2007-05-09	9.21	89.93	1.02	10.07

十分重要的.对二级出水中的颗粒以及混凝-沉淀-过滤工艺(实验室小试)出水中颗粒的粒度分布情况进行了分析,结果如图 1 和图 2 所示.由图 1 可知,二级出水中大约 80%(质量分数)的颗粒分布在 2.00~6.84 μm 之间.可见,生活污水经过二级生化处理并经沉淀之后,颗粒尺寸十分微小.实验还发现,对于 8.75~29.91 μm 的颗粒,混凝-沉淀-过滤具有最高的去除率.而 <6.84 μm 的颗粒的去除率 <30%.可见这些接近胶体尺寸的物质,混凝-沉淀-过滤工艺去除效率相对较差.

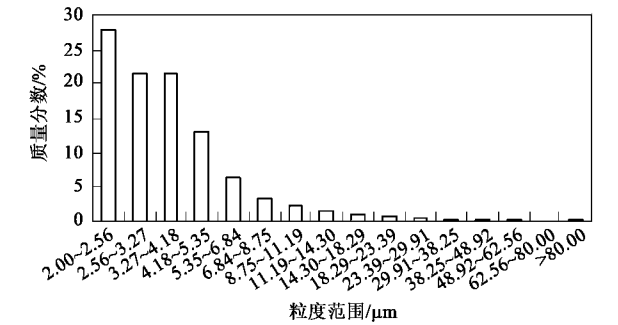


图 1 二级出水的粒度分布特性

Fig.1 Particle size distribution of secondary effluent

2.3 二级出水中有机物的分子量分析

二级出水中有机物种类繁多,物理、化学和生物化学行为也各不相同.然而,由于分析技术的原因,精确、完全地分析水中所有有机物比较繁琐和困难.

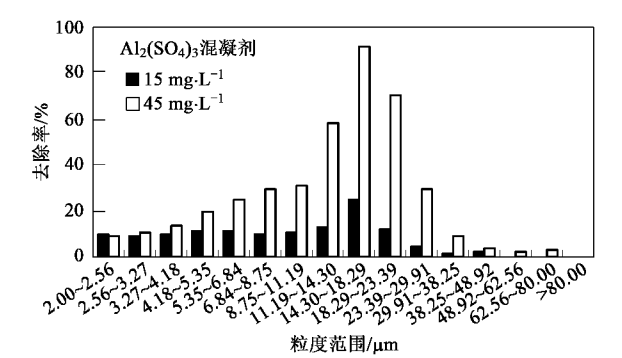


图 2 混凝-沉淀-过滤对对二级出水不同粒度悬浮物去除率的影响

Fig.2 Removal efficiency of SS between different particle-size ranges by coagulation-sediment-filtration process

但有机物的相对分子量分布规律在一定程度上可以表征有机物的特性.本实验中分别在冬、春、夏 3 个季节各进行了相对分子量(M_r)分布分析,结果见图 3 所示.可以看到, $M_r < 1\,000$ 的有机物比例分别占 56.3%、62.1%和 62.8%; $1\,000 < M_r < 3\,000$ 的有机物比例分别为 11.2%、9.96%和 11.9%.可见 60%和 70%左右的有机物的相对分子量分别在 1 000和 3 000 以下.上述结果与文献报道略有不同,但总的趋势基本一致^[3, 4].

2.4 不同相对分子量有机物的紫外吸收特性

带有苯环、碳碳双键、碳氧双键等结构的化合物都是天然水体和污水二级出水中的主体有机物(占 DOC 的 40%~60%),因此在一定程度上 UV₂₅₄ 可以

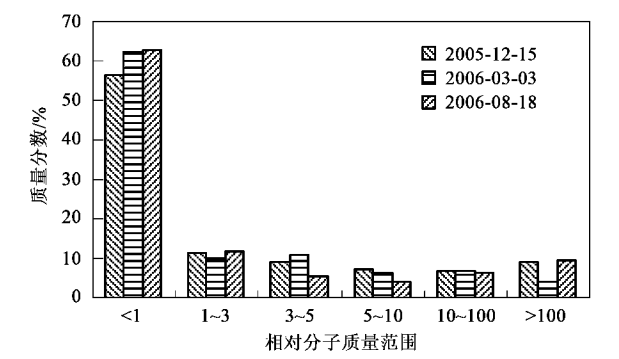


图3 二级出水中有机物的相对分子质量分布

Fig.3 Molecular weight distribution of organics in secondary effluent

表4 不同相对分子质量区间有机物的 SUVA 特性					
Table 4 SUVA characteristics of the organics in different molecular weight ranges					
相对分子质量 范围 × 1 000	UV ₂₅₄ /m ⁻¹		DOC/mg·L ⁻¹		SUVA/ L·(mg·m) ⁻¹
	数值/m ⁻¹	百分比/%	质量浓度/mg·L ⁻¹	质量分数/%	
< 1	11.6	62.7	6.284	58.36	1.8
1 ~ 3	1.6	8.65	1.247	11.18	1.3
3 ~ 5	0.4	2.16	1.015	9.1	0.4
5 ~ 10	2.7	14.59	0.828	7.43	3.3
10 ~ 100	1.6	8.65	0.775	6.95	2.1
> 100	0.6	3.24	1.021	9.16	0.6
Original ¹⁾	18.5	100	11.15	100	1.7

1) 0.45 μm 滤膜滤出液的值

大,其亲水性组分越多.总体上看, $M_r < 1\,000$ 的有机物的亲水性明显大于 $M_r > 1\,000$ 的有机物.

2.5 二级出水的可生化性

可生物降解有机物是水中能被细菌等微生物降解、作为微生物生长的物质和能量来源的部分.城市生活污水经过二级生化处理后,残余的有机污染物一般大多为难生物降解有机物^[6].水中可生物降解

作为它们在水中含量的替代参数.二级出水经过超滤膜和纳滤膜分离后,各相对分子质量区间的有机物的紫外吸收特性如表 4 所示.可以看到, $M_r < 1\,000$ 的有机物的紫外吸收值占总吸收值的 62.7%,由于臭氧等氧化剂与 UV₂₅₄吸收较强的有机物有非常强的反应性,所以这部分有机物有很强的化学预氧化潜力.

SUVA(UV₂₅₄/DOC)可以反应水中有机物的芳香构造化程度.高的 SUVA 值意味着含有苯环结构或双键结构的有机物比例较大.由表 4 可知, $M_r < 1\,000$ 有机物的 SUVA 值最大(1.8),Edzwald 等^[5]认为,SUVA 越

表5 以 BDOC 和 BOD ₅ /COD 表示的二级出水的可生化性						
Table 5 Biodegradability of the secondary effluent indicated with BDOC and BOD ₅ /COD						
实验时间	BDOC/mg·L ⁻¹	DOC/mg·L ⁻¹	BDOC/DOC	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	COD/mg·L ⁻¹	BOD ₅ /COD
2006-01-04 ~ 2006-01-11	1.56	10.06	0.155	10.11	51.9	0.195
2006-04-02 ~ 2006-04-15	1.87	9.23	0.203	13.67	48.34	0.283
2006-08-03 ~ 2006-08-15	2.12	8.12	0.261	13.55	52.41	0.259

通过对不同分子量区间 BDOC 的分析(表 6)可知,BDOC 绝大多数是小分子有机物,其分子量基本在1 000以下,而 $M_r > 1\,000$ 的有机物生化性很差,分子量再继续增加几乎就失去了可生化性.一般来说, $M_r < 1\,000$ 与 $M_r > 1\,000$ 的有机物相比,非腐殖质类有机物占很大成分,而且亲水性较强,这些有机物有亲水酸、蛋白质、氨基酸、低分子糖等组成.

表6 不同分子量区间的 BDOC 占原水 BDOC 的比例 ¹⁾		
Table 6 Percentage of BDOC in different M_r ranges accounting from total BDOC		
相对分子质量 范围 × 1 000	某分子量区间的 BDOC	
	BDOC/mg·L ⁻¹	占原水的质量分数/%
< 1	1.58	83.68
1 ~ 3	0.185	10
3 ~ 5	0.10	6.3
> 5	0	0

1) 原水 BDOC: 1.85 mg·L⁻¹

2.6 二级出水中溶解性和悬浮物中有机物的GC/MS分析

生活污水二级出水中有机物成分十分复杂,特别是诸如胞外聚合物(EPSs)、溶解性微生物产物(SMPs)及其它芳香化合物、有机酸、醌、醛等,化合物性质差异大,需要借助比较高超的分离技术,才能得到较好的分析结果.即使是这样,要得到很全面的定性分析结果仍然比较困难.但二级出水的定性分析对于污染物的去除机制分析、再生回用的化学安全性分析等具有重要意义,因此二级出水中有机物的定性分析,一直是研究者关注的热点^[7-12].本研究对生活污水二级出水进行了GC/MS分析.

图4(A)和(B)分别为溶解性有机物和悬浮物中有机物分析的总离子色谱流图.可以看到,溶解性和

悬浮物中有机物的出峰时间分别在13~23 min和34~50 min.根据经验可以断定,悬浮物中大多化合物的分子量大于溶解性有机物的分子量.这是因为悬浮物的主要成分一般是微生物残体、微生物的分泌物(如胞外聚合物等)以及微生物残体吸附的蛋白质、糖类物质,这些化合物通常是分子量较大的物质.由于GC/MS能检测到的主要是分子量<500的化合物,本研究中GC/MS检测到的溶解性和悬浮物中有机物分别仅为43种和26种.总结发现(表7),对于溶解性和悬浮物中的有机物,具有环状结构(三元、四元、五元和六元环)的化合物分别占各自总化合物的58%和35%;含氮、羧酸类分别占32.6%、16.3%和7.7%、11.5%;较易降解的烷烃和烯烃分别占27.9%、4.7%和15.4%、26.9%.总体来说,生

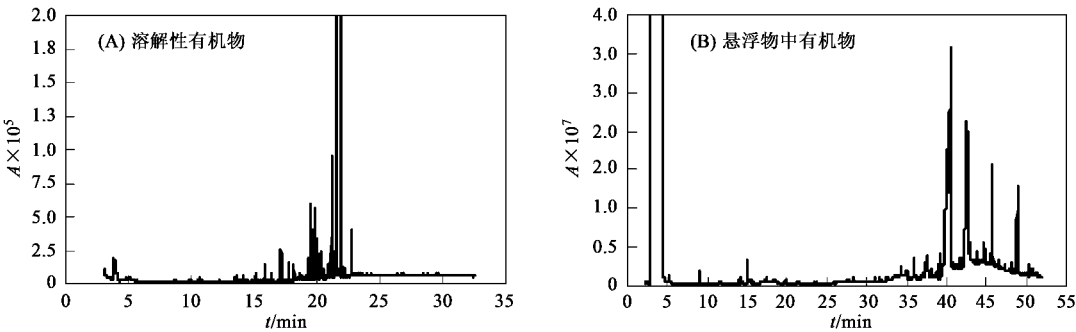


图4 二级出水中溶解性和悬浮物中有机物的总离子流色谱图

Fig.4 Total ion current (TIC) chromatograms of the organics in dissolved and suspended solid forms

表7 二级出水中溶解性和悬浮物中有机物的结构特性分析

Table 7 Structural characteristics of the compounds in dissolved and SS form of secondary effluent

结构	溶解性有机物		悬浮固体中有机物	
	数量 /种	所占比 例/%	数量 /种	所占比 例/%
烷烃	12	27.9	4	15.4
酮	2	4.7	6	23.1
含氮化合物	14	32.6	2	7.7
羧酸	7	16.3	3	11.5
烯烃	2	4.7	7	26.9
硫化化合物	3	7.0	2	7.7
其它	8	18.6	5	19.2
—	43 (合计)	—	26 (合计)	—

物难降解的化合物占绝大多数.

3 结论

(1) 结果表明,溶解态 COD 占二级出水总 COD 的 78.17%~86.54%,而悬浮态 COD 占 10.11%~17.02%,近胶体态 COD 最高占 4.8%;溶解态 TOC

占二级出水总 TOC 的 82.59%~86.57%;悬浮物中有机组分占物质总量的 75.54%~89.93%;二级出水中大约 80%的颗粒分布在 2.00~6.84 μm 之间.

(2) 二级出水的可生化性的较差,BOD₅/COD 为 0.195~0.283,BDOC 仅占 DOC 的 15.6%~26%.溶解性和悬浮物中有机物的 GC/MS 检测结果表明,具有环状结构(三元、四元、五元和六元环)的化合物分别占各自总化合物的 58%和 35%.从有机物的结构上看,大多为难降解有机物.

(3) 由于二级出水中大多为难降解有机物,其可生化性很差,要实现较高的有机物去除效率,必须首先改善其可生化性,才能充分发挥后续生物膜法等生化工艺净化有机物的潜力.

致谢:感谢教育部科技创新重大项目培育基金(705013)对本研究的支持,感谢哈尔滨文昌污水处理厂给予的支持和帮助.

参考文献:

[1] 王占生,刘文君.微污染饮用水处理[M].北京:中国建筑工

- 业出版社, 1999. 248-250.
- [2] 全贵婵, 叶裕才. 城市污水深度处理中的有机物的去除[J]. 环境科学, 2000, **21**(11): 73-76.
- [3] 何其虎. 水中有机物分子量分布的研究[J]. 环境化学, 1991, **10**(6): 68-72.
- [4] Rozzi A, Malpei F, Colli S, *et al.* Distribution of absorbance in the visible spectrum related to molecular size fractions in secondary and tertiary municipal-textile effluent [J]. Wat Sci Tech, 1998, **38**(4): 473-480.
- [5] Edzwald J K, Tobiason J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view [J]. Wat Sci Tech, 1999, **40**(9): 63-70.
- [6] 董秉直, 李伟英, 陈艳, 等. 用有机物分子量分布变化评价不同处理方法去除有机物的效果[J]. 水处理技术, 2003, **3**(6): 155-158.
- [7] 戴树桂, 游道新. 城市污水有色物质的分离鉴定[J]. 环境化学, 1993, **12**(3): 225-229.
- [8] Ding W H, Tzing S H. Analysis of nonylphenol polyethoxylates and their degradation products in river water and sewage effluent by gas chromatography-ion trap (tandem) mass spectrometry with electron impact and chemical ionization [J]. J Chromatography A, 1998, **824**: 79-90.
- [9] Uchler T K, Brzezinski H. Application of GC-MS/MS for the analysis of PCDD/Fs in Sewage Effluent [J]. Chemosphere, 2000, **40**: 213-220.
- [10] Hilton M J, Thomas K V. Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry [J]. J Chromatography A, 2003, **1015**: 129-141.
- [11] Rodriguez I, Quintana J. B, Carpintero J. Determination of acidic drugs in sewage water by gas chromatography-mass spectrometry as tert-butyldimethylsilyl derivatives [J]. J Chromatography A, 2003, **985**: 265-274.
- [12] Osemwengie L I, Steinberg S. On-site solid-phase extraction and laboratory analysis of ultra-trace synthetic musks in municipal sewage effluent using gas chromatography-mass spectrometry in the full-scan mode [J]. J Chromatography A, 2001, **932**: 107-118.