刘伟刚, 张欢, 刘欣, 等. 泥膜共生/臭氧催化氧化工艺在污水处理厂提标改造中的应用[J]. 净水技术, 2024, 43(4):178-189. LIU W G, ZHANG H, LIU X, et al. Application of integrated fixed film activated sludge/catalytic ozonation processes in upgrading and reconstruction of WWTP[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(4):178-189.

# 泥膜共生/臭氧催化氧化工艺在污水处理厂提标改造中的应用

刘伟刚1,张 欢2,\*,刘 欣1,谷雷严2,杨卫华1,刘营营2

(1. 中国石化集团胜利石油管理局有限公司供水分公司,山东东营 257000; 2. 中国城市建设研究院有限公司,北京 100120)

摘 要 为满足更加严格的污水排放标准,将泥膜共生/臭氧催化氧化工艺在处理水量为 2×10<sup>4</sup> m³/d 的东营 S 污水处理厂提标改造中应用。运行结果表明,新工艺运行后,系统去除有机物和氮素的效率提升。在进水水质、水温等条件基本相同的情况下,生化池反应碳氮比(C/N)由 5.74 降至 4.53,乙酸钠碳源投加量降低 58.9%,生化出水化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)、氨氮、总氮质量浓度分别由改造前的 52.2、2、2、14.0 mg/L 降至 42.8、1.2、8.7 mg/L,臭氧催化氧化出水 COD<sub>Cr</sub> 均值为 20.4 mg/L。改造后泥膜共生系统中,通过扫描电子显微镜(SEM)可观察到密实、连续的生物膜体,检测出 Candidatus\_competibacte、Nitrospira等优势菌群,有效保证了系统稳定的氮转化和有机物去除效果,生化段溶解性有机物(DOM)去除率由 32.4%提高至 44.7%,臭氧催化氧化工艺基本将生化出水中残留的对甲酚、甲苯等难降解有机物完全去除。此外,在满足更高排放要求的情况下,提标改造前后水处理药剂成本基本不变。

关键词 泥膜共生 臭氧催化氧化 优势菌群 溶解性有机物(DOM)

中图分类号: TU992 文献标识码: B 文章编号: 1009-0177(2024)04-0178-12

DOI: 10. 15890/j. cnki. jsjs. 2024. 04. 022

# Application of Integrated Fixed Film Activated Sludge/Catalytic Ozonation Processes in Upgrading and Reconstruction of WWTP

LIU Weigang<sup>1</sup>, ZHANG Huan<sup>2,\*</sup>, LIU Xin<sup>1</sup>, GU Leiyan<sup>2</sup>, YANG Weihua<sup>1</sup>, LIU Yingying<sup>2</sup>

(1. Water Supply Branch of Sinopec Shengli Petroleum Administration Co., Ltd., Dongying 257000, China;

2. China Urban Construction Design & Research Institute Co. , Ltd. , Beijing 100120 , China)

Abstract Dongying S wastewater treatment plant (WWTP) underwent an upgrade to comply with more stringent sewage discharge standards. With a capacity of 20 000 m³/d, the WWTP is retrofitted with an integrated fixed film activated sludge/ozone catalytic oxidation process. The process operation results indicate that the implementation of this novel process has significantly improved the removal efficiency of organic matter and nitrogen. Simultaneously, C/N in the biochemical tank decreased from 5.74 to 4.53 with a 58.9% reduction in sodium acetate carbon source dosage under virtually similar influent water quality and temperature conditions. The biochemical effluent had reductions in COD<sub>Cr</sub>, ammonia nitrogen and total nitrogen from 52.2, 2.2, 14.0 mg/L before the upgrade to 42.8, 1.2, 8.7 mg/L respectively. The average COD<sub>Cr</sub> of the ozone catalytic oxidation effluent is measured at 20.4 mg/L. The integrated fixed film activated sludge system forms a dense and continuous biofilm, which includes dominant bacterial groups such as *Candidatus\_competibacte and Nitrospira*, ensures stable nitrogen conversion and effective organic matter removal. The dissolved organic matter (DOM) removal efficiency in the biochemical stage increases from 32.4% to 44.7%, and the ozone catalytic oxidation process essentially eliminated difficult-to-degrade organic compounds such as cresol and toluene in the biochemical effluent. Moreover, the cost of water treatment chemicals remains essentially unchanged before and after upgrading, meeting the increased emission requirements.

Keywords integrated fixed film activated sludge catalytic ozonation dominant bacterial groups dissolved organic matter (DOM)

<sup>「</sup>收稿日期] 2023-12-14

<sup>[</sup>基金项目] 中国石化集团胜利石油管理局有限公司科技攻关项目(GKG2204)

<sup>「</sup>作者简介] 刘伟刚(1975— ),男,高级工程师,研究方向为污水处理高效脱氮及高级氧化工艺,E-mail;slgslwg@126.com。

<sup>[</sup>通信作者] 张欢(1992— ),女,工程师,研究方向为给排水处理工艺优化与应用,E-mail:liuncepu@163.com。

随着国家环保战略的推行,污水处理厂出水排 放标准日趋严格。东营市政府明确要求辖区内污水 处理厂排放标准由《城镇污水处理厂污染物排放标 准》(GB 18918-2002)中的一级 A 标准提升到《地 表水环境质量标准》(GB 3838-2002)中的"准IV 类"标准[化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)≤30 mg/L, 氨氮≤ 1.5(3) mg/L, 总氮  $\leq 10(12) \text{ mg/L}$ , 总磷  $\leq 0.3$ mg/L,括号内数值为水温≤12 ℃时的控制指标]。 而对于建设年代较为久远的污水处理厂,普遍存在 工艺老旧问题,工艺效率低、药剂投加量大、吨水处 理成本高。若仍采用老旧工艺应对新标准,一方面 导致药剂、能耗等处理成本增高,厂区运行负担加 剧;另一方面受限于传统工艺本身,即使提高药剂成 本与停留时间,也难以满足更严格的排污要求[1-3]。 因此,亟需在提标过程中引入适合原位改造、占地面 积小并且对氮素及有机物去除效率较高的新工艺或 新材料,以提高出水水质,降低处理能耗。

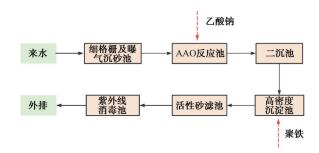
泥膜共生工艺的提出和应用为水厂提标改造提 供了新思路与新方法,利用在活性污泥系统中原位 布设生物填料,构建稳定而高效的生物膜以富集微 生物,提高对氮素及有机物的去除效率,并解决用地 面积有限等问题[4-5]。臭氧催化氧化深度处理工 艺,通过催化臭氧氧化反应产生强氧化性·OH,可将 水中的难降解有机物开环、断链,或直接矿化为CO。 和 H,O,进一步降低出水 CODc, 浓度[6-8]。目前,大 量研究主要集中在移动床生物膜反应器(MBBR)系 统中的微生物结构及功能[9-10],而缺乏工程运行过 程中对泥膜共生系统实际效果跟踪反馈、微生物菌 群变化、全流程有机物转化等工程性研究。

鉴于此,2022年10月,将"泥膜共生/臭氧催化 氧化工艺"在东营 S 污水处理厂提标改造工程中应 用。项目运行后,通过分析工艺改造前后 COD<sub>cr</sub>、氨 氮、总氮的去除效果和碳源投加量变化,阐明微生物 菌群变化,揭示有机物降解规律等,为泥膜共生及臭 氧催化氧化工艺的工程应用研究,以及同类型污水 处理厂提标改造提供技术支持与示范案例。

# 1 项目概况

# 1.1 处理规模与工艺

东营 S 污水处理厂建成于 2013 年,污水处理厂 处理规模为 2×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>/d.原水主要为区域内的生活 污水及少量石化废水。厂区主体工艺流程如图 1 所 示,工艺为细格栅及曝气沉砂池→厌氧-缺氧-好氧 法(AAO)生化池→二沉池→高密度沉淀池→活性 砂滤池→紫外线消毒池。其中,在 AAO 生化池缺氧 段投加乙酸钠作为外加碳源;在高密度沉淀池投加 聚铁去除悬浮物(SS)、总磷等。



改造前工艺流程

Fig. 1 Process Flow before Reconstruction

## 1.2 原水水质分析

不同季节下原水水质如表 1 所示。由表 1 可 知,厂区来水中CODc,、五日生化需氧量(BOD,)、总 氮等指标表现出"夏高冬低"的特点。全年 CODc. 为60~400 mg/L,BOD,为15~120 mg/L,全年B/C 均值为 0.29。此外,来水中总氮质量浓度较高(最 高时超 100 mg/L),表征进水中碳氮相对丰富程度 的 C/N 值偏低,主要集中在 2.9~3.7。

表 1 不同季节下的原水水质

Tab. 1 Raw Water Quality in Different Seasons

水质指标	夏季	冬季
$COD_{Cr}/(mg \cdot L^{-1})$	232~400	60~350
$BOD_5/(mg\!\cdot\!L^{-1})$	60~120	15~98
氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	27~92	22~70
总氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	45~103	32~82
总磷/(mg·L <sup>-1</sup> )	2. 1~10. 6	1.8~9.4
$SS/(mg \cdot L^{-1})$	5. 3~72. 4	2.9~33.6

#### 1.3 改造前工艺面临问题

通过对东营 S 污水处理厂近 3 年运行情况综合 分析,原工艺面临问题如下。

- (1)污水处理厂来水 BOD, 数值偏低,总氮数值 偏高,为满足排放标准,厂区需大量投加乙酸钠作为 反硝化电子供体。在高碳源投加量下,基本可满足 现行排放标准,但若继续提高出水标准,需大量增加 碳源投加量,厂区运行成本压力陡增。
  - (2)污水处理厂来水中含有少量工业废水,现有

混凝沉淀工艺对 SS、总磷等有一定去除效率,但溶解性有机质(DOM)通常以分子形式存在,混凝工艺对其去除率较低,受限于工艺本身,即使提高聚铁等混凝剂投加量,也难以满足新标准 COD<sub>C</sub>, 排放要求。

# 2 污水处理厂提标改造工艺方案

## 2.1 工艺思路分析

根据现状工程出水水质情况以及厂区可用占地,本次提标改造需充分挖掘现有设施潜力,并结合现有工艺,强化生化处理以及提升深度处理设施处理能力,全面降低出水各项指标,保证出水稳定达标。同时,进一步降低厂区能耗、药耗和污泥产量。经综合对比分析,采用泥膜共生工艺对 AAO 生化池进行改造,在缺氧区和好氧区增加聚乙烯生物填料提高有效污泥浓度,形成生物膜内外同步反硝化;同时,新建臭氧催化氧化深度处理工艺,进一步去除水中的难降解有机污染物,应对原水水质变化。改造后工艺流程如图 2 所示。

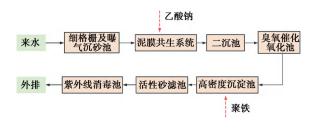


图 2 改造后工艺流程

Fig. 2 Process Flow after Reconstruction

## 2.2 泥膜共生/臭氧催化氧化工程设计

生化处理工艺具体改造方法和工程内容包括对生化处理池重新进行功能分区,其中,设置预反硝化段停留时间为 0.78 h;厌氧段停留时间为 1.20 h;缺氧一段停留时间为 5.40 h;好氧一段停留时间为 9.11 h;缺氧二段停留时间为 1.65 h;好氧二段停留时间为 1.45 h;总停留时间为 19.59 h。内回流比为 150%~300%。改造后池体布设剖面图如图 3 所示。

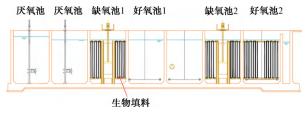


图 3 泥膜共生系统布设剖面图

Fig. 3 Layout Section of Integrated Fixed Film Activated Sludge

深度处理工艺中的臭氧催化氧化池体采用钢筋

混凝土结构,如图 4 所示,池体尺寸为 30.0 m×13.2 m×(7.85~9.10) m,设计为 1 座,分 2 格,有效水深 为 7.3~8.3 m,单格停留时间为 0.5 h,催化填料填 充高度为 1.0 m,粒径为 0.5~1.5 mm。臭氧发生器 臭氧制备量为 7 kg  $O_3$ /h,3 台,2 备 1 用,臭氧最大 投加量为 15 mg/L,臭氧质量分数为 10%。

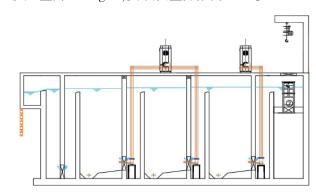


图 4 臭氧催化氧化罐布设剖面图

Fig. 4 Layout Section of Catalytic Ozonation Tank

## 2.3 检测与分析方法

COD<sub>cr</sub> 采用《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017)测定;氨氮采用《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009)测定;总氮采用《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》(HJ 636—2012)测定。

微生物多样性组成谱:采用 Illumina 平台分析改造前后物种组成及微生物形态变化。活性污泥与生物填料形貌:采用捷克 TESCAN MIRA LMS 扫描电子显微镜,将样品真空冷冻干燥后喷金,观察形貌与结构。DOM 种类及荧光强度:采用日本 Hitachi F-7000 荧光分光光度计表征改造前后 DOM 种类及荧光强度变化。特征有机物:采用 Agilent 7890A-5975C 气质联用仪(GC-MS)分析改造前后水中特征有机物的变化。

# 3 工程应用效果与性能分析

2022 年 10 月下旬,工艺通水运行并完成调试。新工艺运行后,臭氧投加量为 10 mg/L,接触氧化时间为 30 min。为判断工艺改造后的工程应用效果,对比改造前 2022 年 1 月—3 月(气温为-6~4  $^{\circ}$ C,水温为 7~11  $^{\circ}$ C)与改造后 2023 年 1 月—3 月(气温为-13~5  $^{\circ}$ C,水温为 6~10  $^{\circ}$ C)的运行数据。

# 3.1 污染物去除效果变化分析

2022 年 1 月—3 月和 2023 年 1 月—3 月污染物 去除效果如图 5 所示。由图 5 可知,2022 年 1 月—

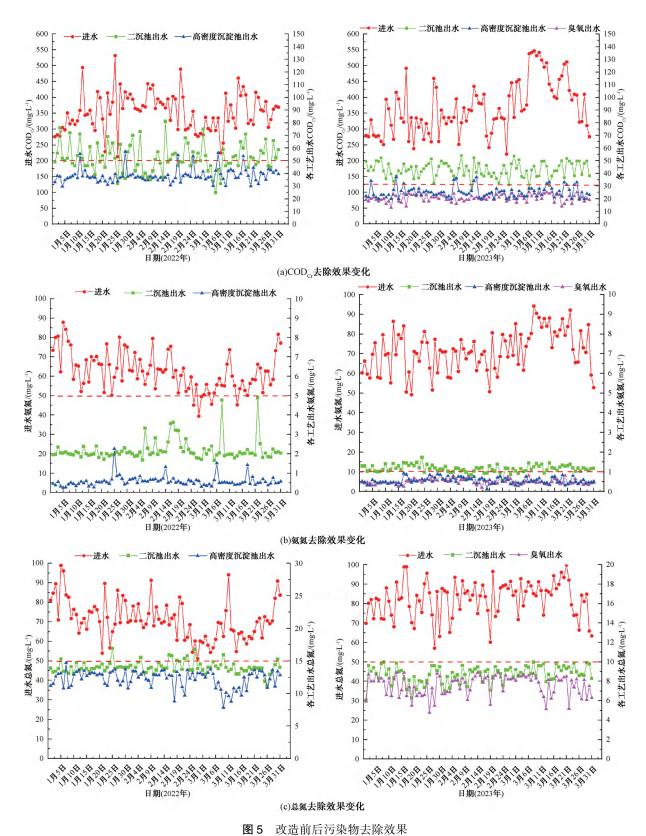


图3 以但的归行朱物云陈双木

Fig. 5 Results of Pollutant Removal before and after Reconstruction

3月与2023年1月—3月,原水COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总氮 等水质指标日变化幅度较大,但原水污染物范围基

本相同。

图5(a)为改造前后CODc,去除效果变化。 2022年1月—3月,进水、二沉池出水、高密度沉淀 池出水的 COD cr 质量浓度分别为 213~532、25~81、 29.8~57.2 mg/L,均值分别为 354.3、52.2、38.3 mg/L;再经砂滤池及消毒工艺后,可基本满足原标 准中CODc. 不高于50 mg/L 的排放要求。工艺改造 后,2023 年 1 月—3 月,进水 COD<sub>cr</sub> 为 221~547 mg/L,均值为 367.1 mg/L,比 2022 年度略有升高。 经生化处理后,二沉池出水降至 26.6~54 mg/L,二 沉池出水 CODcr 均值自改造前的 52.2 mg/L 降至 42.8 mg/L。分析原因是泥膜共生提供了相对稳定 的微环境,包括适当的氧气和营养物质供应,生物膜 的存在能够保护微生物免受外部环境变化的影响, 有助于功能菌在填料表面的集聚和增殖,增加了有 机物降解的速率。经高密度沉淀池后,CODc 均值 为 25. 2 mg/L, 个别时段出水高于 30 mg/L。因此, 控制深度处理工艺的臭氧投加量为 10 mg/L,臭氧 催化氧化出水 COD<sub>cr</sub> 稳定在 25 mg/L 以下,均值为 20.4 mg/L,稳定满足达标排放。

图 5(b) 为改造前后氨氮去除效果变化。改造前后进水氨氮变化幅度基本一致,改造前二沉池出水氨氮质量浓度集中在 1.6~2.6 mg/L,均值为 2.2 mg/L;改造后二沉池出水氨氮集中在 0.9~1.3 mg/L,均值自 2.2 mg/L 降至 1.2 mg/L。经高密度沉淀池后,氨氮质量浓度均值在改造前后均继续降低至 0.6 mg/L 以内。

图 5(c) 为改造前后总氮去除效果变化。改造前 2022 年 1 月—3 月,进水、二沉池出水、高密度沉淀池出水的总氮分别为  $54.5 \sim 98.9$ 、 $12.93 \sim 16.9$ 、 $8.8 \sim 14.7$  mg/L,均值分别为 71.1、14.0、12.2 mg/L。改造后 2023 年 1 月—3 月,进水、二沉池出水、臭氧出水的总氮质量浓度分别为  $57.1 \sim 99.9$ 、 $6.1 \sim 10.0$ 、 $4.8 \sim 8.9$  mg/L,均值分别为 82.3、8.7、7.6 mg/L。

图 6 为改造前后碳源投加量及生化池反应 C/N 变化。原水 C/N 较低,反硝化过程电子供体不足,因此,在缺氧段投加有效含量为 25%的乙酸钠作为外加碳源,投加量为 120~154 mg/L,均值为 140 mg/L。统计期间,生化池内反应的 C/N 主要集中在4.3~8.1,均值为 5.74。改造后在缺氧段投加规格完全相同的乙酸钠,投加量为 42~66 mg/L,均值为

57.6 mg/L,比改造前碳源投加量降低 58.9%。统计期间,生化池内反应的 C/N 主要集中在 3.3~5.8,均值自 5.74 降至 4.53。分析引入泥膜共生工艺后可提高脱氮效率、降低碳源投加量的原因为通过泥膜工艺构建了共生微生物群落,对世代较长的菌种有更好的截留和富集作用,种群丰度提高,多种微生物协同共生,有利于高效脱氮[11-12]。此外,相关研究[13]表明,泥膜内部的微生物群体会产生有机物代谢的副产物,这些有机物可以作为内部碳源,提供给脱氮微生物,从而降低了对外部碳源的需求。

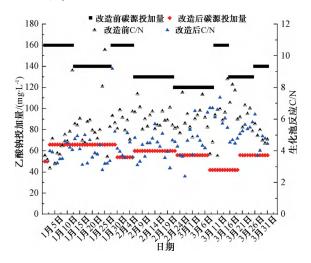


图 6 改造前后碳源投加量及生化池反应 C/N 变化 Fig. 6 Changes of Carbon Source Dosages and Biochemical Tank Reaction C/N before and after Reconstruction

## 3.2 物种组成及微生物形态变化分析

改造前后缺氧池活性污泥中微生物群落系统发育树如图 7 所示,门水平上的相对丰度如表 2 所示。由图 7、表 2 可知,检测出的丰度前 10 的菌门中,变形菌门(Proteobacteria)、绿弯菌门(Chloroflexi)、拟杆菌门(Bacteroidetes)、硝化螺旋菌门(Nitrospirae)在改造前后占比皆较为丰富。改造后 Proteobacteria菌门相对丰度由 50.9%提升至 62.7%,Nitrospirae相对丰度由 6.4%提升至 6.7%。研究<sup>[14-15]</sup>表明,Proteobacteria 在有机物降解、生物脱氮及除磷过程中起到重要作用,Nitrospirae 主要与氨氧化有关。表明增设填料后影响了微生物群落结构,使其更有利于脱氮和去 COD<sub>C</sub> 的功能菌群富集。

改造前后缺氧池微生物菌群在属水平上的相对 丰度如表 3 所示。由表 3 可知,改造后, Candidatus\_ competibacter 菌属相对丰度自 2.2%提高至 14.8%,

# 净 水 技 术 WATER PURIFICATION TECHNOLOGY

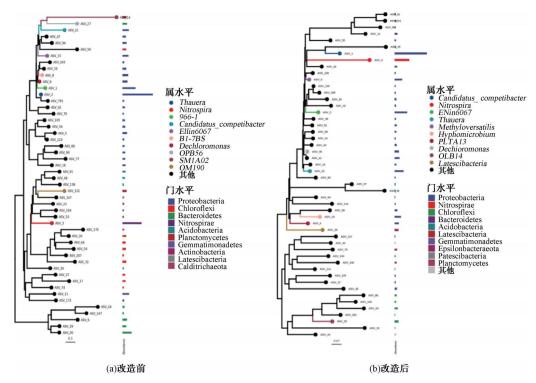


图 7 缺氧池物种进化树图

Fig. 7 Tree Diagram of Species Evolution in Anoxic Pools

# 表 2 改造前后缺氧池微生物菌群在门水平上的相 对丰度(前10)

Tab. 2 Relative Abundance of Microbial Communities under Phylum Level in Anaerobic Tanks before and after Reconstruction (Top 10)

改造前		改造后		
门水平	微生物 相对丰度	门水平	微生物 相对丰度	
Proteobacteria	50.9%	Proteobacteria	62. 7%	
Chloroflexi	11.7%	Chloroflexi	7.8%	
Bacteroidetes	10.7%	Bacteroidetes	6.8%	
Nitrospirae	6.4%	Nitrospirae	6.7%	
Acidobacteria	4. 8%	Acidobacteria	3. 1%	
Planctomycetes	3.7%	Actinobacteria	2.5%	
Actinobacteria	3.4%	Latescibacteria	1.8%	
Gemmatimonadetes	2.5%	Planctomycetes	1.6%	
Firmicutes	1.6%	Epsilonbacteraeota	1.4%	
Latescibacteria	0.8%	Patescibacteria	1.4%	

研究<sup>[16]</sup>表明,该菌普遍存在于污泥龄较长的系统,如生物膜或颗粒污泥系统,其主要与脱氮、除磷及改善污泥沉降性有关。硝化菌属(*Nitrospira*)和自养反硝化菌属(*Ellin*6067)较改造前相对丰度均得到提

表 3 改造前后缺氧池微生物菌群在属水平上的 相对丰度(前 10)

Tab. 3 Relative Abundance of Microbial Communities under Genus Level in Anaerobic Tanks before and after Reconstruction (Top 10)

reconstruction (10p 10)				
改造前		改造后		
属水平	微生物 相对丰度	属水平	微生物 相对丰度	
Thauera	10.0%	Candidatus_ competibacter	14. 8%	
Nitrospira	6.4%	Nitrospira	6.7%	
966-1	4.4%	Ellin6067	5.7%	
Candidatus_ competibacter	2. 2%	Thauera	4. 1%	
Ellin6067	2.0%	Methylover satilis	3.4%	
B1-7BS	1.9%	Hyphomic robium	2.9%	
Dechloromonas	1.7%	Dechloromonas	1.9%	
OPB56	1.6%	PLTA13	1.9%	
SM1A02	1.5%	OLB14	1.9%	
OM190	1.4%	Latescibacteria	1.8%	

高,其可在缺氧环境中提高硝化过程的稳定性,提高 氮转化效率;陶厄氏菌属(Thauera)、丝状细菌属 (Hyphomicrobium)和脱氯单孢菌属(Dechloromonas) 等具有反硝化作用<sup>[17-18]</sup>。微生物菌群变化与改造后二沉池出水氨氮、总氮浓度同时降低的结果相符。此外,微生物测序结果表明了通过泥膜共生系统,可对世代时间较长的 Nitrospira 等菌种进行截留,为有机物去除和氮转化的功能菌群提供了更适宜的增殖

环境。

改造前后好氧池活性污泥中微生物群落系统发育树如图 8 所示,门水平上的相对丰度如表 4 所示。由表 4 可知,改造后,泥膜共生系统中 Nitrospirae 明显提升,相对丰度增加 10.7%。

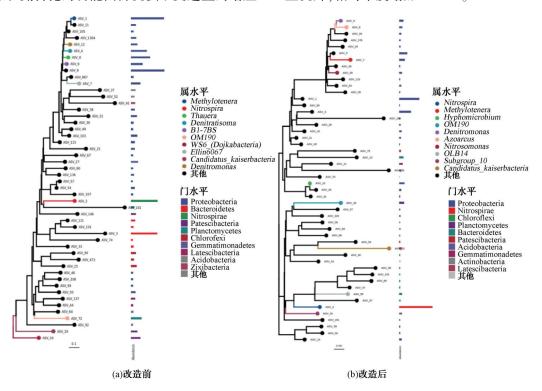


图 8 好氧池物种进化树图

Fig. 8 Species Evolution Tree of Aerobic Pool

# 表 4 改造前后好氧池微生物菌群在门水平上的 相对丰度(前 10)

Tab. 4 Relative Abundance of Microbial Communities under Phylum Level in Aerobic Tanks before and after Reconstruction (Top 10)

改造前		改造后		
门水平	微生物 相对丰度	门水平	微生物 相对丰度	
Proteobacteria	56.3%	Proteobacteria	53.6%	
Bacteroidetes	11.9%	Nitrospirae	16.1%	
Nitrospirae	5.4%	Chloroflexi	5.3%	
Patescibacteria	5. 2%	Planctomycetes	4.9%	
Chloroflexi	5.1%	Bacteroidetes	4.6%	
Planctomycetes	3.9%	Actinobacteria	3.5%	
Acidobacteria	2.5%	Patescibacteria	2.9%	
Actinobacteria	1.5%	Acidobacteria	2.5%	
Gemmatimonadetes	1.4%	Gemmatimonadetes	1.6%	
Latescibacteria	1.3%	Firmicutes	1.4%	

改造前后好氧池活性污泥中微生物菌群在属水平上的相对丰度,如表 5 所示。由表 4 可知,改造后,与氨氧化有关的 Nitrospirae 相对丰度自 5.4%提高至 16.1%,表明构建泥膜共生系统后,提高了对好氧池硝化功能菌的截留、富集,增强了生物系统对来水中氨氮的转化去除能力。

改造前活性污泥与改造后生物填料扫描电子显微镜(SEM)表征,如图 9 所示。由图 9(a)可知,在 5 000 倍放大倍数下,改造前菌群结构聚集相对松散,具有明显的多孔性结构,并在 20 000 倍放大倍数下可以观察到不同大小、形状的絮体。由图 9(b)可知,在 5 000 倍放大倍数下,微生物细胞排列形成多层结构,物菌落结构交织在一起,形成稳定、密实的生物膜体。在 20 000 倍放大倍数下,微生物细胞聚集附着在填料表面,形成连续覆盖层。

净

水 技 术

## 改造前后好氧池微生物菌群在属水平上的 相对丰度(前10)

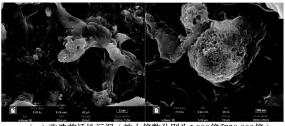
Tab. 5 Relative Abundance of Microbial Communities at Genus Level in Aerobic Tanks before and after Reconstruction (Top 10)

改造前		改造后		
属水平	微生物 相对丰度	属水平	微生物 相对丰度	
Methylotenera	6.5%	Nitrospira	16. 1%	
Nitrospira	5.4%	Methylotenera	2.7%	
Thauera	3.8%	Hyphomic robium	<ol> <li>6%</li> <li>4%</li> <li>0%</li> </ol>	
Denitratisoma	3.2%	OM190		
B1-7BS	2.3%	Denitromonas		
OM190	2.1%	Azoarcus	1.5%	
Ellin6067	1.9%	Nitrosomonas	1.3%	
WS6_( Dojkabacteria )	1.8%	$Subgroup\_10$	1.3%	
Candidatus_ kaiserbacteria	1.3%	OLB14	1.2%	
Denitromonas 1.3%		Candidatus_ kaiserbacteria	1.1%	

### 3.3 全流程有机物变化分析

三维荧光光谱图可分为5个区[19]: [区域[E/  $E_m = (220 \sim 250) \text{ nm}/(280 \sim 330) \text{ nm}$ ]的峰为类蛋白 质荧光团,主要为类酪氨酸;  $\mathbb{I}$  区域[ $E_x/E_m$ =(220~ 250) nm/(330~380) nm]的峰表示类色氨酸物质; III区域[ $E_x/E_m = (220 \sim 250) \text{ nm}/(380 \sim 550) \text{ nm}$ ] 表 示类富里酸; Ⅳ区域[E<sub>x</sub>/E<sub>m</sub> = (250 ~ 400) nm/ (280~380)nm]的峰表示类蛋白有机物,属于溶解 性微生物代谢产物;  $V \boxtimes \, \text{[} E_x/E_m = (250 \sim 400)$ 

nm/(380~550)nm]为类腐植酸。



(a) 改造前活性污泥(放大倍数分别为5000倍和20000倍)

(b) 改造后生物填料(放大倍数分别为5000倍和20000倍)

图 9 改造前活性污泥与改造后生物填料 SEM 表征 Fig. 9 SEM Characterization of Pre Reconstruction Activated Sludge and Post Reconstruction Biological Filler

改造前原水及二沉池出水三维荧光光谱如图 10 所示。由图 10(a)可知,改造前,原水中的有机 物以类色氨酸物质、类富里酸和溶解性微生物代谢 产物为主,利用荧光区域积分法,原水中5种荧光组 分的含量分别为 7.3%、35.5%、21.5%、19.1% 和 16.7%;经过 AAO 工艺处理后二沉池出水类酪氨酸 浓度降低 75.3%, 类色氨酸物质浓度降低 63.5%, 类富里酸类物质浓度降低50.8%,微生物代谢产物 浓度降低 29.7%,类腐殖质类物质浓度降低 15.0%, 总 DOM 去除率为 32.4%。

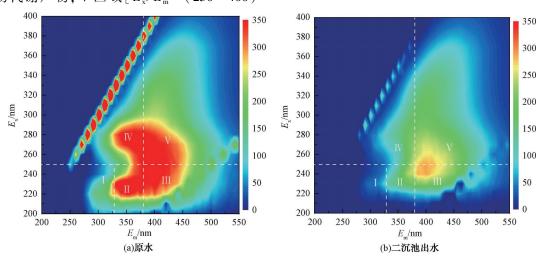


图 10 改造前原水及二沉池出水三维荧光谱图

Fig. 10 Three Dimensional Fluorescence Spectra of Raw Water and Secondary Sedimentation Tank Effluent before Reconstruction

改造后原水、二沉池出水三维荧光光谱如图 11 所示。由图 11(a)可知,改造后原水中的荧光强度较改造前增强 9.40%,5 种荧光组分的含量分别为 9.6%、34.5%、17.3%、24.1%和 14.5%。由图 11(b)可知,经过泥膜共生系统处理后二沉池出水类酪氨酸浓度降低 86.5%,类色氨酸、类富里酸类、微生物代谢产物、类腐殖质浓度分别降低 67.0%、42.7%、65.1%、23.2%,总 DOM 去除率从改造前的 32.4%提高至 44.7%,这也与生化工艺改造后 COD<sub>Cr</sub> 去除率提高的结果相符。表明泥膜共生系统

中生物填料对微生物富集,系统中 Proteobacteria 等与有机物分解相关的菌门丰度增加,去除有机物芳香化及不饱和程度的能力增强,有机物去除效率升高。由图 11(c) 可知,臭氧出水中未观察到荧光峰,通过比较类蛋白物质相对浓度水平( $F_{n280}$ ) 和类腐殖质物质相对浓度水平( $F_{n355}$ ),臭氧对类蛋白物质及类腐殖质去除率可达 97.0%以上,表明经臭氧催化氧化后,利用自由基的强氧化作用,将上述 5 种荧光组分有效去除。

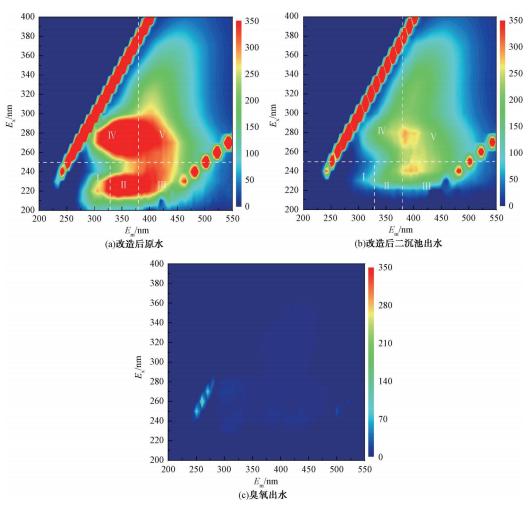


图 11 改造后原水、二沉池出水及臭氧出水三维荧光谱图

Fig. 11 Three Dimensional Fluorescence Spectra of Raw Water, Secondary Sedimentation Tank Effluent, and Ozone Effluent after Reconstruction

为了进一步分析改造前后水中有机物的变化, 采用 GC-MS 对有机物种类进行分析。改造前后原 水及各工艺出水 GC-MS 谱图如图 12 所示。由图 12 (a)可知,改造前取样时原水特征污染物以(+)-柠 檬烯、甲氧基-1-萘甲醛、丁酸丁酯为主,生化工艺 对来水中酯类的去除率为 86.3%,醚类、醛类基本未去除。由图 12(b)可知,改造后原水特征污染物以甲苯、(-)-薄荷醇、对甲酚为主,相较于改造前原水中有机物复杂度增加,改造后生化工艺对甲酚、甲苯的去除率分别为 98.6%、77.5%,二沉池出水中未检出

# 净 水 技 术 WATER PURIFICATION TECHNOLOGY



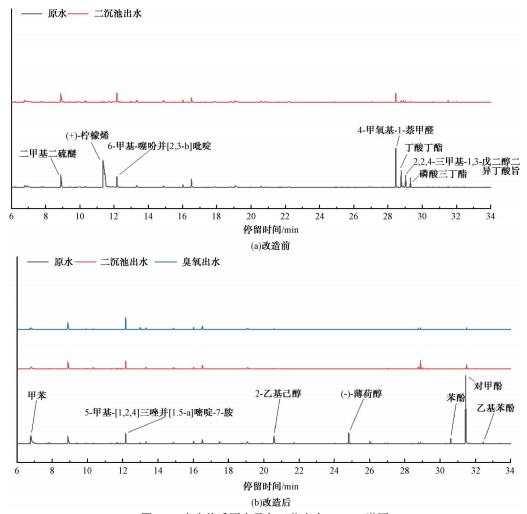


图 12 改造前后原水及各工艺出水 GC-MS 谱图

Fig. 12 GC-MS Spectra of Raw Water and Effluent from Various Sections before and after Reconstruction

(-)-薄荷醇、苯酚与乙基苯酚;臭氧催化氧化工艺对 残余对甲酚、甲苯等有机物的去除率接近100%。

## 3.4 运行成本分析

对提标改造前后的药剂投加量及成本进行对 比,同时,考虑在不对工艺进行升级改造而仅增加药 剂投加量的运行方式。3种情况的运行成本分析如 表6所示,改造前为去除总氮的碳源投加成本为 0.238 元/t,聚铁絮凝剂成本为 0.024 元/t,水处理 药剂总成本为 0.262 元/t;工艺提标改造后,碳源成 本降低至 0.098 元/t,增加臭氧成本为 0.15 元/t,聚 铁絮凝剂成本不变,水处理药剂总成本为 0.272 元/t,与改造前基本持平。

表 6 运行成本分析 Tab. 6 Analysis of Operation Costs

Tubi of Specialist Goods							
	碳源		聚铁絮凝剂		臭氧		1. / 1 ===== -1=-1=1
项目	投加量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	单项成本/ (元·t <sup>-1</sup> )	投加量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	单项成本/ (元·t <sup>-1</sup> )	投加量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	单项成本/ (元·t <sup>-1</sup> )	放坐/( 兀・t
改造前	140	0. 238	60	0. 024	0	0	0. 262
未进行工艺改造(预估)	360	0. 612	135	0.054	0	0	0.666
改造后	57. 6	0.098	60	0.024	10	0. 15	0. 272

注:碳源(液体乙酸钠,有效质量分数为25%)价格按市价1700元/t计算;聚铁絮凝剂(有效质量分数为11%)价格按市价400元/t计算;臭 氧按17元/kg生成成本计算。

同时,由表 6 可知,若未进行工艺升级改造而仅增加药剂投加量,预估水处理药剂总成本为 0.666元/t,给厂区带来极大的运行压力。

# 4 结论

在处理水量为 2×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>/d 的东营 S 污水处理 厂进行泥膜共生/臭氧工艺提标改造,通过对 2022 年与 2023 年同一时期内工艺改造前后出水水质、微 生物测序和全流程有机物分析等,得出结论如下。

- (1)提标改造后,系统去除有机物和脱氮能力提升,二沉池出水  $COD_{cr}$ 、氦氮、总氮均值分别降至42.8、1.2、8.7 mg/L,生化池反应 C/N 由 5.74 降至4.53,碳源投加量降低58.9%;臭氧出水  $COD_{cr}$  稳定不高于25 mg/L,完全满足新标准水质要求。
- (2)高通量测序结果表明,泥膜共生系统中 Proteobacteria、Nitrospirae 等对有机物降解、氮转化 等起关键作用的菌门相对丰度提高, Candidatus\_ competibacter、Nitrospira 和 Ellin606 等菌群在生物填 料上富集。SEM 结果表明,填料上形成了稳定、密 实的生物膜体。
- (3)三维荧光结果表明,改造后生化工艺对DOM 去除率从改造前的32.4%提高至44.7%,臭氧对类蛋白物质及类腐殖质去除率可达97.0%以上;GC-MS结果表明,生化工艺对甲酚、甲苯的去除率分别为98.6%、77.5%。
- (4)提标改造前后,吨水处理药剂成本分别为 0.262元与0.272元,在满足更高排放要求的情况 下,前后成本基本持平。

### 参考文献

- [1] MULKERRINS D, JORDAN C, MCMAHON S, et al.

  Evaluation of the parameters affecting nitrogen and phosphorus removal in anaerobic/anoxic/oxic (A/A/O) biological nutrient removal systems [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2000, 75(4): 261-268.
- [2] LIN Z J, ZHOU Z C, ZHU L, et al. Behavior of antibiotic resistance genes in a wastewater treatment plant with different upgrading processes [J]. Science of the Total Environment, 2021, 771; 144814. DOI;10.1016/j.scitotenv.2020.144814.
- [3] 张申旺,杨硕,张向阳,等.某污水处理厂 MSBR 工艺升级改造为 MBBR 工艺的工程应用[J].净水技术,2023,42(10):173-178.

  ZHANG S W, YANG S, ZHANG X Y, et al. Engineering
  - APPLICATION AND S. ALANG X Y, et al. Engineering application of upgrading and reconstruction MSBR process to MBBR process in a WWTP[J]. Water Purification Technology,

- 2023, 42(10): 173-178.
- [4] WU H, ZHANG Q, CHEN X, et al. Effect of HRT and BDPs types on nitrogen removal and microbial community of solid carbon source SND process treating low carbon/nitrogen domestic wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020; 101854. DOI; 10. 1016/j. jwpe. 2020. 101854.
- [5] 李明杰. 初沉池改造及泥膜共生系统在市政污水处理厂提标 改造中的应用[J]. 净水技术, 2020, 39(s1): 138-142. LI M J. Application of primary sedimentation tank reconstruction and mud membrane symbiosis system in reconstruction of WWTP [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(s1): 138-142.
- [6] 高俊贤, 阮智宇, 徐科威, 等. 臭氧催化氧化工艺对污水处理厂二级出水的处理特性[J]. 环境工程, 2020, 38(7): 88-92.

  GAO J X, RUAN Z Y, XU K W, et al. Characteristics of ozone oxidation process on secondary effluent of wastewater treatment
- [7] RICE R G. Applications of ozone for industrial wastewater treatment—A review[J]. Ozone: Science & Engineering, 1996, 18(6): 477-515.

plant[J]. Environmental Engineering, 2020, 38(7): 88-92.

- [8] REKHATE C V, SRIVASTAV J K. Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater-A review[J]. Chemical Engineering Journal Advances, 2020, 3: 100031. DOI: 10.1016/j.ceja.2020.100031.
- [ 9 ] LIANG D, GUO W, LI D, et al. Enhanced aerobic granulation for treating low-strength wastewater in an anaerobic-aerobicanoxic sequencing batch reactor by selecting slow-growing organisms and adding carriers [ J ]. Environmental Research, 2022, 205; 112547. DOI; 10.1016/j. envres. 2021. 112547.
- [10] 梁一帆,潘增锐,喻盛华,等. MBBR 污水生化处理系统中 泥膜的生物群落分析[J]. 中国给水排水,2023,39(23): 15-22.
  - LIANG Y F, PAN Z R, YU S H, et al. Microbial community of sludge and biofilm in a moving bed biofilm reactor [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(23): 15-22.
- [11] 王永磊, 刘宇雷, 王尚, 等. A<sup>2</sup>O 生物膜工艺强化生物脱氮和污泥减量研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(3): 72-76. WANG Y L, LIU Y L, WANG S, et al. Enhanced biological nitrogen removal and sludge reduction by A<sup>2</sup>O biofilm process [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(3): 72-76.
- [12] 孙治治,李保安,李玫,等. 基于 MABR 的市政污水处理强 化脱氮中试研究[J]. 化学工业与工程,2020,37(6):61-69.
  - SUN Z Y, LI B A, LI M, et al. Pilot study on enhanced nitrogen removal of municipal wastewater treatment based on MABR[J]. Chemical Industry and Engineering, 2020, 37(6): 61-69.
- [13] ZHU X Z, LEE L W, SONG G Q, et al. Deciphering mono/multivalent draw solute? Induced microbial ecology and membrane fouling in anaerobic osmotic membrane bioreactor [J].

#### WATER PURIFICATION TECHNOLOGY

- Water Research, 2022, 209; 117869. DOI; 10. 1016/j. watres. 2011. 117869.
- [14] NGUYEN H T T, LE V Q, HANSEN A A, et al. Highdiversity and abundance of putative polyphosphate-accumulating Tetrasphaera-related bacteria in activated sludge systems [J]. FEMs Microbiology Ecology, 2011, 76(2): 256–267.
- [15] LI J, CHEN T, YIN J, et al. Effect of nano-magnetite on the propionic acid degradation in anaerobic digestion system with acclimated sludge [J]. Bioresource Technology, 2021, 334: 125143. DOI: 10.1016/j. biortech. 2021. 125143.
- [16] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation Emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701–5710.
- [17] ANDERSON C R, CONDRON L M, CLOUGH T J, et al.

- Biochar induced soil microbial community change: Implications for biogeochemical cycling of carbon, nitrogen and phosphorus [J]. Pedobiologia, 2011, 54(5/6): 309-320. DOI: 10.1016/j. pedobi. 2011. 07. 005.
- [18] ZHANG M, WANG, C, PENG Y Z, et al. Organic substrate transformation and sludge characteristics in the integrated anaerobic anoxic oxic-biological contact oxidation (A<sup>2</sup>/O-BCO) system treating wastewater with low carbon/nitrogen ratio [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 47 57. DOI: 10.1016/j.cej.2015.04.111.
- [19] MCILROY S J, ALBERTSEN M, ANDRESEN E K, et al. 'Candidatus Competibacter'-lineage genomes retrieved from metagenomes reveal functional metabolic diversity[J]. The ISME Journal, 2014, 8(3): 613-624.

## (上接第 144 页)

快速调度移动排水车到达事故处地面进行排水作业,快速抽出积水。

(5)给水管道应安装智能报警系统,在供水管道的关键位置间距 0.8~1.0 km 处安装高频压力计和水窃听计,通过实时检测在爆管时能够快速定位爆管区域,以期最大限度地减少突发性爆管造成的影响。

## 参考文献

- [1] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 城市综合管廊工程技术规范: GB 50838—2015[S]. 北京: 中国计划出版社, 2015. Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Technical code for urban utility tunnel engineering: GB 50838—2015[S]. Beijing: China Planning Press, 2015.
- [2] 刘阳, 兰惠清, 张峥茂, 等. 综合管廊排水系统潜水泵的临界淹没深度[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(5): 2026-2033.
  - LIU Y, LAN H Q, ZHANG Z M, et al. Critical submerged depth of sump pump for drainage system in utility tunnel [J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(5): 2026–2033.
- [3] 国家能源局. 电力电缆隧道设计规程: DL/T 5484—2013 [S]. 北京: 中国计划出版社, 2013.

  National Energy Administration. Code for design of power cables tunnel; DL/T 5484—2013[S]. Beijing: China Planning Press, 2013.
- [4] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 地下工程防水技术规范: GB 50108—2008[S]. 北京: 中国计划出版社, 2008.

  Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Technical code for waterproof of

- underground works: GB 50108—2008 [S]. Beijing: China Planning Press, 2008.
- [5] 严煦世, 高乃云. 给水工程[M]. 5版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2021.
  YAN X S, GAO N Y. Water supply engineering [M]. 5th ed.
  - YAN X S, GAO N Y. Water supply engineering [M]. 5th ed. Beijing: China Architecture and Building Press, 2021.
- [6] 贺金川, 谢孝奎, 郑山锁, 等. 供水管网震后功能快速修复决策研究[J]. 世界地震工程, 2019, 35(4): 1-10.

  HE J C, XIE X K, ZHENG S S, et al. Research on the decision-making of post-earthquake rapid function restoration on water supply network[J]. World Earthquake Engineering, 2019, 35(4): 1-10.
- [7] 缪惠全, 韦杰, 钟紫蓝, 等. 生命线工程的可靠性研究进展分析(I)—国内供水管网的抗震可靠性研究[J]. 北京工业大学学报, 2022, 48(11): 1189-1207.

  MIAO H Q, WEI J, ZHONG Z L, et al. Research progress on reliability of lifeline engineering (I)—Domestic research on seismic reliability of water supply networks [J]. Journal of
- [8] LIU Y B, KHADIMALLAH M A, BEHSHAD A. Seismic response of pipes under the effect of fluid based on exact solution [J]. Earthquakes and Structures, 2022, 22(4): 431-437.

Beijing University of Technology, 2022, 48(11): 1189-1207.

- [9] 彭森, 程蕊, 吴卿, 等. 基于极限学习机算法的供水管网爆管识别研究[J]. 中国给水排水, 2022, 38(7): 56-62. PENG S, CHENG R, WU Q, et al. Identification of water supply network pipe burst based on extreme learning machine algorithm [J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(7): 56-62.
- [10] 李鸿,张欢,王雅然,等.集中供热管网泄漏的分类识别
  [J]. 暖通空调,2022,52(11):175-184.
  LI H, ZHANG H, WANG Y R, et al. Classification and identification of leakage in central heating networks [J]. Heating Ventilating & Air Conditioning, 2022, 52(11):175-184.