

一体化 MBR 组合工艺(CWT)处理工业园区混合污水

陈春生, 刘纪成, 付进南, 张 勇
(北京碧水源科技股份有限公司, 北京 102206)

摘 要: 工业园区混合污水水质复杂,含有一定的难降解有机物或有毒有害物质,采用常规工艺处理很难达到较高的排放标准。采用强化预处理+一体化 MBR(CWT)+高级氧化组合工艺处理某工业园区综合排放污水,出水水质可稳定达到北京市《城镇污水处理厂污染物排放标准》(DB 11/890—2012)的 B 标准。运行结果表明,预处理阶段采用多核絮凝药剂,投加量为 100~200 mg/L,可去除 20% 的 COD;CWT 强化生化降解,COD 去除率可达到 60%~80%,出水 COD 可稳定在 30~40 mg/L;高级氧化采用臭氧催化氧化技术,COD 去除率可达 30%~50%,出水 COD 稳定低于 30 mg/L。高级氧化单元的综合成本约为 0.04~0.05 元/mgCOD。

关键词: 工业废水; 一体化 MBR; 高级氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)08-0093-06

Application of Integrated MBR Combined Process in Industrial Wastewater Treatment

CHEN Chun-sheng, LIU Ji-cheng, FU Jin-nan, ZHANG Yong
(Beijing OriginWater Technology Co. Ltd., Beijing 102206, China)

Abstract: The quality of mixed sewage produced in industrial parks is complex and contains a certain amount of refractory organics or toxic and hazardous substances, which is difficult to meet higher discharge standards with conventional treatment process. A combined process of enhanced pretreatment, CWT (Compact Wastewater Treatment System) and advanced oxidation process was applied to deal with integrated sewage in an industrial park. It was showed that effluent quality could meet level B criteria in Beijing local *Discharge Standard of Water Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (DB 11/890-2012). It was indicated that 20% of COD could be removed by adding polynuclear flocculants (100-200 mg/L) in the pretreatment stage. After CWT enhanced biochemical degradation process, the removal rate of COD could reach 60%-80%, and the concentration of effluent COD could be stabilized at 30-40 mg/L. Ozone catalytic oxidation technology was used for advanced oxidation reaction, after which COD could be further removed by 30%-50% and the concentration of effluent COD was stably below 30 mg/L. The combined cost of the advanced oxidation unit is about 0.04-0.05 CNY/mgCOD.

Key words: industrial wastewater; integrated MBR; advanced oxidation

1 工程背景

CWT-M (Compact Wastewater Treatment of Membrane) 是北京碧水源科技股份有限公司自主研发的智能一体化污水净化装置,核心工艺采用 MBR 技术^[1],它具有设备集成化程度高、出水水质好等

优点。

以北京市某再生水厂为例,设计规模为 3 000 m³/d,原水为某汽车产业园区生活污水和工业废水的混合污水,其中工业废水为生产车间涂装废水经厂区预处理后,达到《污水排入城镇下水道水质标

准》(CJ 343—2010),再排入污水管网^[2]。原水中工业废水约占 70%~80%,处理后出水水质要求达到北京市《城镇污水处理厂污染物排放标准》(DB 11/890—2012)的 B 标准^[3]。

该再生水厂原工艺流程如图 1 所示。

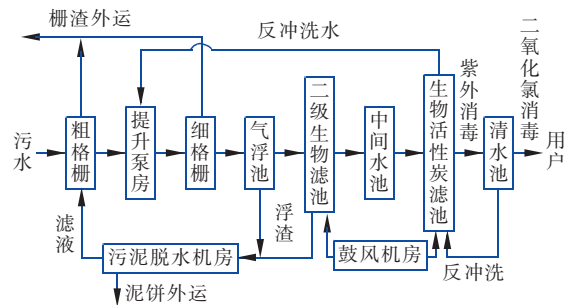


图 1 再生水厂原有工艺流程

Fig. 1 Flow chart of original process of the water reclamation plant

设计进、出水水质如表 1 所示。

表 1 再生水厂设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality of the water reclamation plant

项目	进水/(mg·L ⁻¹)	出水/(mg·L ⁻¹)	去除率/%
COD	400	30	92.5
BOD ₅	250	6	97.6
SS	400	10	97.5
TN	40	15	62.5
氨氮	25	1.5	94.0
TP	8	0.3	96.25

注: 设计进、出水 pH 值均为 6~9。

该再生水厂工程建成后,由于系统设计缺陷和进水水质复杂、波动大、可生化性差等原因,使得处理出水水质一直无法达到设计要求,迟迟不能进行环保验收。该工程项目实际进、出水水质如表 2 所示。

表 2 再生水厂实际进、出水水质

Tab. 2 Actual influent and effluent quality of the water reclamation plant

项目	进水/(mg·L ⁻¹)	出水/(mg·L ⁻¹)	去除率/%
COD	206~388	45~102	74~78
BOD ₅	39~210	16~34	58~84
SS	30.0~166.0	8.0~52.0	68.7~73.3
TN	12.99~35.93	8.88~20.32	31.60~43.40
氨氮	6.48~25.17	1.17~16.34	35.10~81.90
TP	0.84~5.02	0.21~3.29	34.50~75.00

注: 实际进水 pH 值为 5.74~8.04,出水 pH 值为 7.53~8.00。

2 改造技术路线与工艺设计

针对该项目的实际调试和运行情况,对现场进行了详尽的调研和数据分析,识别出了影响出水达标的关键影响因子——进水中含有高浓度、不可生物降解的有机物,并且浓度波动较大;其余污染物指标,如氨氮、总氮、总磷等处于正常浓度范围,处理难度小。原设计采用气浮去除高浓度 SS 和部分石油类,降低固体负荷,避免后续填料堵塞;但是二级生物滤池填料挂膜率低,微生物总量小,生物降解效率很低;后续采用生物活性炭工艺,由于前面单元除污效果差,导致有机物负荷和氨氮负荷、SS 负荷均较高,一直堵塞严重,不能稳定运行;同时,由于生物活性炭自身吸附容量有限,生物膜对难降解有机物的去除能力低等因素,其出水水量、水质都不能稳定达标。

针对原工艺的设计缺陷和原水特点,进行了充分的数据分析,并在实验室进行了大量的烧杯实验和小试,进行工艺的论证、比选和设计参数的选取,最终提出了“强化预处理+CWT+高级氧化”的组合工艺。

① 强化预处理单元。针对进水 B/C 值低、污染物浓度波动大的特点,在气浮阶段如果能够投加高效的混凝药剂,在去除 SS 和油脂的同时,对原水中一部分固态、溶解态、胶体态的难降解有机物也有一定的去除效果,会降低后续单元的降解压力。因此高效混凝药剂的选择与投加方式是本环节的设计关键。

② CWT 单元。一体化 CWT 装置安装在原生物滤池后,利用原有滤池作生物反应池,包括缺氧段和好氧段,并进行污泥内回流。CWT 和生物池内维持 8 000~12 000 mg/L 的高浓度活性污泥,是常规工艺污泥浓度的 2~3 倍以上,极大地强化了微生物的降解能力,保证膜出水中除 COD 以外,其他指标均能稳定达标。出水 BOD₅ 低于检测限,说明了能够生物降解的有机物均已被此单元去除;出水 COD 指标尽量降低,减少了后续高级氧化单元的负荷和处理成本。本环节的设计关键:污泥浓度和污泥负荷的选择,好氧停留时间的选择,膜污染的控制,水量平衡和自控条件。

③ 高级氧化单元。由于 CWT 出水只有 COD 未达到 30 mg/L 以下的控制标准,因此拟比选经济有效的高级氧化技术,对难降解有机物进行精准、定

量去除,在达标的前提下,尽量降低药剂投加量、化学污泥产生量和运行成本。比选的工艺:投加一般性氧化剂、芬顿氧化和臭氧催化氧化。由于芬顿工艺需要调节 pH 值,同时会产生大量化学污泥,出水 SS 易超标,处理成本相对较高等因素,最终对投加氧化剂和臭氧催化工艺进行比选,决定采用以颗粒活性炭为基体的高效催化剂。

各单元的工艺设计参数如下:

① 预处理单元。混凝剂投加浓度为 50 ~ 150 mg/L,混合时间为 2 ~ 5 min,气浮时间为 30 min,一般情况下不调节 pH 值。

② CWT 单元。采用 10 套 CWT - A - 300 型设备,每套设备处理能力为 300 m³/d;通过管道联通,并联控制,根据实际水量自动控制投入的设备数量。缺氧池污泥浓度 MLSS 为 5 000 mg/L,HRT 为 2.0 h;好氧池 MLSS 为 8 000 mg/L,HRT 为 8.0 h;CWT 的 MLSS 为 10 000 mg/L,HRT 为 6 h;单级回流,膜池污泥经过消氧后,直接回流到缺氧池,回流比为 400%。膜通量为 15 ~ 20 L/(m² · h),TMP 为 10 ~ 60 kPa,每周进行一次原位(CIP)化学清洗。

③ 高级氧化单元。一般性氧化剂投加量为 10 ~ 500 mg/L;臭氧投加量为 10 ~ 100 mg/L,停留时间为 30 ~ 60 min,上向流接触反应池。

强化预处理利用原有气浮单元;CWT 单元利用原有生物滤池和中间水池;高级氧化单元利用原生物活性炭单元改造;其余配套单元均利用原有设施,只增加了加药系统、配电系统和回流系统。改造后的工艺流程如图 2 所示。

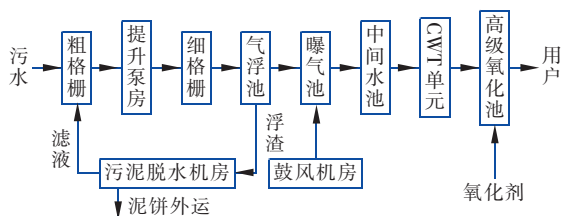


图 2 技术改造工艺流程

Fig. 2 Technological transformation process

将 10 台设备的进水管通过一根 DN300 的母管联通和配水,将各设备的膜池放空管通过 DN200 的管道进行联通,并通过管道泵进行污泥回流,各设备的出水汇总到一根总管,流向高级氧化单元。各设备轮流进行化学清洗,并根据实际水量确定投运

的设备数量。

3 系统调试与数据分析

3.1 絮凝剂的选择与投加

根据以往高浓度有机废水的处理经验,选取了两种高效絮凝剂进行比选。一种为多核絮凝剂,广泛应用于化学除磷、混合液调控、原水混凝沉淀等;另一种为商业 M180 复合药剂,较多用于难降解有机工业废水的混凝预处理,用于脱色、去除悬浮物和 COD。

① 多核絮凝剂

多核复合型絮凝剂是一种新型的无机-有机复合型高分子絮凝剂。根据实验结果指导水厂不间断投加 100 ~ 300 mg/L 的多核絮凝剂,保证多核絮凝剂与进水有效地混合反应和气浮去除。实际去除效果表明,随着多核絮凝剂投加量增加,沉淀物逐渐增多,对 COD 的去除率也逐渐增加,当投加量为 200 ~ 300 mg/L 时,对 COD 的去除率曲线趋于平缓,保持在 20% 左右。考虑工程应用中的经济效益和对系统后段的影响,多核絮凝剂实际投加量选取在 200 mg/L。

② M180 絮凝剂

M180 是集脱色、絮凝、去除 COD 等多种功能于一体的阳离子高分子化合物。当 M180 投加量为 400 ~ 600 mg/L 时,对 COD 的去除率达到 20.4%,与多核絮凝剂去除效果相当,但由于 M180 投加量大,单价高,性价比不如多核絮凝剂,因此最终选择多核絮凝剂。

3.2 CWT 强化生物处理

本系统中的微生物系统主要是原二级生物滤池改造后的生物反应池和 CWT,根据水量计算曝气池水力停留时间为 8 h,CWT 设计停留时间为 6 h,总体好氧停留时间为 14 h。由于进水中难降解性物质占比较大,为使出水 COD 达标,充分利用系统的曝气池和 CWT 设备,但又要避免过度的延时曝气和成本增加,通过序批式烧杯小试,验证强化曝气对 COD 去除的极限效果、合理的污泥负荷。

取 CWT 膜池回流污泥作为接种微生物,对 CWT 出水和系统进水的水样进行空曝气。连续曝气 6 h 后取第一次水样,之后每隔 4 h 取一次,测每次的 COD 值,如图 3 所示。从图 3 可以看出,CWT 出水在继续曝气条件下,COD 值有缓慢的降低趋势,在曝气 10 h 后 COD 去除率达到最大,此时 COD

为 54.92 mg/L, 去除率提高 16.26%。再继续曝气时, COD 开始出现上升现象, 曝气到 22 h 时对 COD 的去除率出现负值。观察此时烧杯中的污泥有膨胀和死亡现象, 污泥沉降性变差。分析原因是强曝气条件下 CWT 出水中的难降解有机物被再次分解, 随着曝气时间的增加, 并不能更多地分解有机物。相反, 延时曝气时间过长使微生物出现死亡和溶胞现象, 导致 COD 值不降反升。

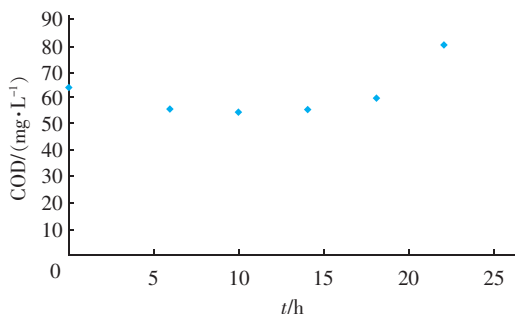


图3 出水静态强化曝气降解实验

Fig.3 Experimental study on static enhanced aeration degradation of effluent

原水静态强化曝气降解 COD 的效果如图 4 所示。

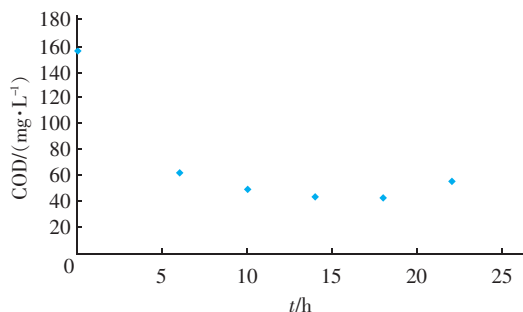


图4 原水静态强化曝气降解 COD 效果

Fig.4 Experimental study on static enhanced aeration degradation of influent

从图 4 可以看出, 对进水进行强化曝气后, 在曝气的前 10 h 内 COD 浓度迅速下降, 曝气 6 h 时对 COD 的去除率达到 60.36%, 曝气 18 h 时去除率达到最大值(72.52%)。随着曝气时间的延长, 到 22 h 时对 COD 的去除率开始降低, 与 CWT 出水的强化曝气实验有相同的现象。这说明进水的最佳生物反应时间为 14~18 h, 而该厂生物系统好氧停留时间为 14 h, 因此生物系统基本能达到最佳的反应条件。

3.3 高级氧化实验

由于 CWT 出水 COD 仍然在 40~50 mg/L, 所

以需要对出水做进一步的化学氧化处理, 以达到排放标准(30 mg/L)。

① 专用 COD 氧化剂

进行不同投加浓度的实验, 测试专用 COD 氧化剂对 CWT 出水 COD 的去除效果。实验结果表明, 该专用 COD 氧化剂具有一定的氧化能力, 但是不能达到理想的去除效果, 对 CWT 出水的 COD 去除能力不足以达标排放。同时, 氧化剂投加量过大, 也会带来巨大的成本压力。

COD 氧化剂的投加浓度在 100~200 mg/L 时, 对 COD 的去除率为 20% 左右, 出水 COD 为 44 mg/L。当投加浓度增加到 400 mg/L 和 800 mg/L 时, 对 COD 的去除率基本没有变化, 约 60%。但是, 由于 COD 氧化剂具有很高的色度, 投加浓度过高会引起出水色度加深, 而且从经济角度考虑, COD 氧化剂价格比其他氧化剂昂贵, 故最终放弃 COD 氧化剂的投加。

② 双氧水氧化剂

本项目利用双氧水的氧化性来降解水中的 COD。当双氧水投加量 ≤ 10 mg/L 时, COD 去除率随着投加量的增加而升高。继续增加投加量, 则 COD 去除率不升反降。这是因为双氧水同时具有氧化性和还原性, 投加过量时不能被完全分解, 则其还原性对 COD 检测试剂重铬酸钾造成影响, 导致 COD 数据变高; 而投加量低时, 双氧水的氧化能力弱, 去除效果差。

③ 次氯酸钠氧化剂

在 CWT 出水中投加不同浓度的次氯酸钠, 测试次氯酸钠对 COD 的去除效果。次氯酸钠投加浓度在 5~10 mg/L 时对 COD 的去除率在 30% 左右, 出水 COD 为 36.61 mg/L, 随着投加浓度的增加, 对 COD 的去除率反而降低。因为次氯酸钠的投加浓度低, 去除效果比较明显, 价格适中, 所以选择次氯酸钠作为氧化剂, 在清水池中投加浓度为 5 mg/L。运行结果表明, 在清水池中投加 5 mg/L 的次氯酸钠可以使出水 COD 稳定在 30~40 mg/L, 为进一步的臭氧催化氧化节省了投资和运行成本。

④ 臭氧催化氧化

臭氧氧化技术是高级氧化技术的一种, 在深度处理和进一步降解出水 COD 中得到广泛应用^[4]。在本项目中, 经过次氯酸钠分解后的出水 COD 稳定在 30~40 mg/L, 所以臭氧催化氧化段需要再去除

10 mg/L 的 COD 即可使出水达到排放标准。在实验室内进行了臭氧催化氧化的效果验证和参数试验,臭氧催化氧化可使 COD 稳定降至 30 mg/L 以下,COD 去除量为 10 ~ 12 mg/L,去除率为 30% 左右。如 CWT 出水 COD 能稳定在 35 ~ 40 mg/L,则臭氧催化氧化每去除 1 mgCOD 成本为 0.04 ~ 0.05 元,去除 10 mgCOD 的成本约为 0.4 ~ 0.5 元。因此,可以看出,稳定前面单元的 COD 值,充分利用预处理和强化生化降解的作用,能够有效降低臭氧的投加量和高级氧化的成本。

3.4 实际运行效果

该污水处理厂经过 CWT 强化生物处理和系统调试后,稳定运行一个月的 COD 数据曲线如图 5 所示。

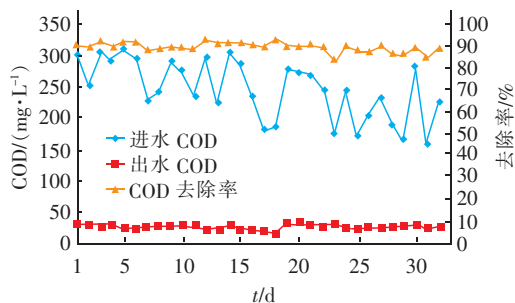
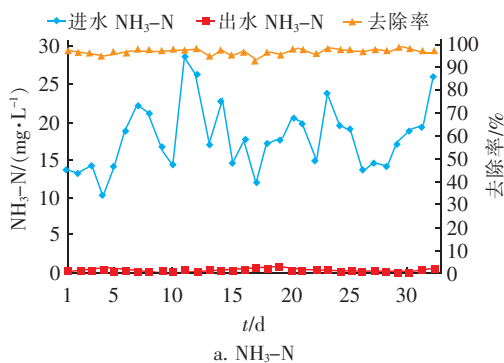


图 5 调试完成后实际运行一个月 COD 去除效果

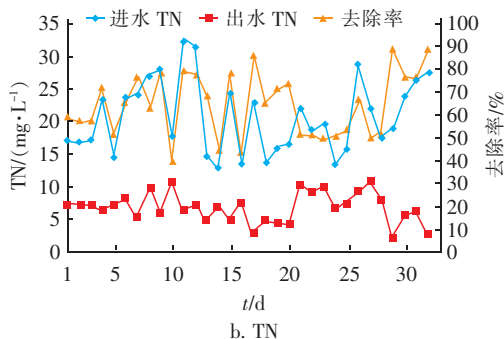
Fig. 5 COD removal effect for one month after commissioning

由图 5 可以看出,进水 COD 浓度波动较大,在 156 ~ 310 mg/L 范围内变化,而出水 COD 稳定在 30.0 mg/L 以下,COD 去除率 > 83.33%。与系统调试之前相比,COD 去除率提升 10.0% ~ 18.8%,满足设计出水要求,这说明 CWT 强化生物处理可充分利用微生物的降解能力,提高 CWT 的污泥负荷,将难降解有机物通过系统的综合作用而处理达标。

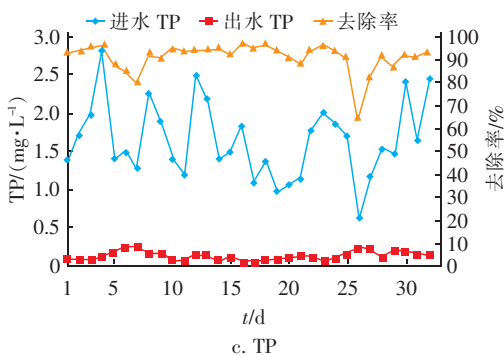
系统稳定运行一个月对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN、TP 的去除效果如图 6 所示。由于进水氨氮、总氮和总磷较低,经过系统调试后,出水指标能稳定达到排放标准。氨氮去除率能维持在 94.0% 以上,出水氨氮只有 0.2 ~ 0.7 mg/L。因为进水 C/N 比基本在 5 以上,满足微生物脱氮所需要的碳源,所以系统脱氮效果较好,出水总氮保持在 10.5 mg/L 以下。进水总磷浓度为 0.62 ~ 2.50 mg/L,而 CWT 系统具有很高的污泥浓度(8 ~ 10 g/L),所以对系统总磷的去除效果较好(去除率为 80.3% ~ 96.7%),满足设计排放标准。



a. $\text{NH}_3\text{-N}$



b. TN



c. TP

图 6 调试完成后实际运行一个月水质变化情况

Fig. 6 Variation of water quality for a month after commissioning

4 结论

① 该类型工业园区混合污水处理达标的因子是难生物降解有机物,应通过多种技术手段联合去除,才能保证稳定、高效达标处理。

② 在进水端利用高效絮凝剂进行混凝-气浮反应,可将进水中难降解有机物去除 10% ~ 20%,有效降低后续生物单元、高级氧化单元的负荷。多核絮凝剂可作为除磷和脱除有机物的有效絮凝剂。

③ 通过强化生物处理,污泥浓度提高到 8 ~ 10 g/L,好氧停留时间为 10 ~ 16 h,可将进水中能生化降解的有机物几乎全部去除,去除率约 60% ~ 80%,出水 COD 可达到 30 ~ 40 mg/L,可有效降低

后续氧化单元的负荷和成本。

④ CWT 出水投加适量次氯酸钠氧化剂,不但可以消毒,还可降低部分 COD,减少臭氧催化氧化的负荷和成本。

⑤ 臭氧催化氧化可有效去除 CWT 出水中残存的难降解有机物,臭氧投加量与 COD 去除量比率约为(4~5):1,成本约 0.04~0.05 元/mgCOD。

参考文献:

- [1] 罗瑞春,郭慧枝,常明,等. 多段 AO+MBR 工艺在煤化工废水处理中的应用[J]. 中国给水排水,2017,33(4):71-74.
Luo Ruichun,Guo Huizhi,Chang Ming,*et al.* Application of multistage AO/MBR process to coal chemical industry wastewater[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(4):71-74(in Chinese).
- [2] 周鹏飞,雷睿,陈莉,等. 工业园区综合废水处理提标改扩建工艺设计及优化运行[J]. 中国给水排水,2016,32(20):71-74.
Zhou Pengfei,Lei Rui,Chen Li,*et al.* Design and optimization of upgrading and retrofit project for comprehensive wastewater treatment in industrial park[J]. China Water & Wastewater,2016,32(20):71-74(in Chinese).
- [3] 李伟,卢东昱,陈永玲,等. 北京市某污水厂基于准地表Ⅲ类水体出水标准的工程实践[J]. 中国给水排水,2017,33(2):56-60.
Li Wei,Lu Dongyu,Chen Yongling,*et al.* Engineering pr-

actice of a WWTP in Beijing City based on quasi-class Ⅲ criteria of surface water[J]. China Water & Wastewater, 2017,33(2):56-60(in Chinese).

- [4] 唐国卿,邱家洲,沈燕,等. 臭氧高级氧化组合技术处理垃圾渗滤液浓缩液[J]. 中国给水排水,2016,32(8):88-91.

Tang Guoqing,Qiu Jiazhou,Shen Yan,*et al.* Application of combined process of ozone-based AOP to landfill leachate concentrate treatment[J]. China Water & Wastewater,2016,32(8):88-91(in Chinese).



作者简介:陈春生(1977-),男,北京人,在职博士研究生,工程师,注册环保工程师,主要从事市政和工业污水处理工艺研究、运营管理以及膜技术开发与应用工作。

E-mail:fjn1989@yeah.net

收稿日期:2017-07-11

· 信息 ·

“国家水专项研究进展”栏目征稿

“国家水体污染控制与治理科技重大专项”(简称水专项)课题验收,通常有这样一条要求:课题 5 000 字成果报告和成果宣传报道材料(课题在验收前至少在省级以上媒体宣传 1 次,向有关部门和国家水专项办至少报送 1 期成果专报)。考虑到一方面水专项参与单位和人员要严格执行这一硬性规定,另一方面大量业内人士非常渴望了解水专项的研究动态,因此《中国给水排水》作为本行业主流专业媒体,从 2017 年 6 月开始,特辟“国家水专项研究进展”专栏,专门报道国家水专项课题的阶段性研究成果和研究动态,完全满足水专项对媒体发布的严格要求。《中国给水排水》为中文核心期刊,在同类纸媒中,刊期最短,内文全彩色印刷,注重内容和编校质量,可以省心、省力、省钱、省时地完成相关报道工作。同时,传统纸媒辅以《中国给水排水》微信平台(10 万多专业粉丝),兼顾快捷和长效,传播快,范围广,效果更佳。

欢迎踊跃投稿,本刊提供专业写作模板!

(本刊编辑部)