

# 芬顿高级氧化用于工业污水厂深度处理提标改造

郭庆英, 刘晓茜, 李 晶

(中国市政工程华北设计研究总院有限公司, 天津 300381)

**摘 要:** 天津某开发区工业污水处理厂规模为  $5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , 进水中含有制药企业、轮胎制造业、汽车工业等多种工业企业排放的废水, COD 成分复杂。该厂原采用活性污泥法 HYBAS 工艺, 设计出水水质为一级 B 标准, 为使出水水质提高至天津市地方标准《城镇污水处理厂污染物排放标准》(DB 12/599—2015) 中的 A 标准, 实施了提标改造工程, 设计采用“反硝化滤池 + Fenton 高级氧化法”深度处理工艺。中试结果及投产后的实际运行数据均显示, Fenton 高级氧化法可将进水 COD 为 60 mg/L 的污水, 稳定处理至 30 mg/L 以下。该提标改造工程处理成本为 2.50 元/ $\text{m}^3$ , 运营成本为 2.03 元/ $\text{m}^3$ 。

**关键词:** 工业废水; 芬顿高级氧化法; 提标改造工程

**中图分类号:** TU992.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2019)10-0064-04

## Application of Fenton Advanced Oxidation Process for Upgrading and Reconstruction Project of an Industrial Wastewater Treatment Plant

GUO Qing-ying, LIU Xiao-qian, LI Jing

(North China Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Tianjin 300381, China)

**Abstract:** The treatment capacity of an industrial wastewater treatment plant in a development zone in Tianjin City was  $5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ . The influent contained wastewater from pharmaceutical enterprises, tire manufacturing, automobile industry and other industrial enterprises, and the COD composition was complex. The plant used the activated sludge HYBAS process, the design effluent quality was first grade B standard. In order to improve the effluent quality to the A standard of Tianjin local standard *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (DB 12/599 – 2015), the main advanced treatment process of “denitrification filter + Fenton advanced oxidation” was adopted. The results of pilot test and actual operation data after commissioning showed that Fenton advanced oxidation process could reduce the effluent COD from 60 mg/L to less than 30 mg/L stably. The treatment cost of the project was 2.50 yuan/ $\text{m}^3$ , and the operation cost was 2.03 yuan/ $\text{m}^3$ .

**Key words:** industrial wastewater; Fenton advanced oxidation process; upgrading and reconstruction project

天津某开发区工业污水处理厂一、二期工程于 2010 年完工, 处理规模为  $5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ , 进水中含有制药企业、轮胎制造业、汽车工业等多种工业企业排放的废水, COD 成分复杂。原主体工艺采用活性污泥法 HYBAS 工艺, 设计出水水质为一级 B 标准。

由于该污水处理厂投产后, 80% 以上的污水成分是工业企业废水, 出水水质难以稳定达到一级 B 标准, 因此该厂于 2015 年实施了深度处理达标工程, 采用“气浮池 + 炭吸附澄清池”工艺, 使出水水质稳定达到一级 B 标准。随后, 为了使出水标准进一步

达到天津市地方标准《城镇污水处理厂污染物排放标准》(DB 12/599—2015)中的 A 标准,该污水处理厂于 2017 年实施了提标改造工程,深度处理主体工艺采用“反硝化滤池 + Fenton 高级氧化法”。

### 1 提标改造工程设计进、出水水质

本工程以原设计一级 B 出水标准为参考,根据该污水处理厂 2015 年—2016 年的实际运行数据 85% 保证率加以修正,确定了本工程设计进水水质。出水水质为天津市地方标准《城镇污水处理厂污染物排放标准》(DB 12/599—2015)中的 A 标准,具体设计进、出水水质数据见表 1。

表 1 提标改造工程设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality of upgrading and reconstruction project  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	COD	BOD <sub>5</sub>	SS	TN	氨氮	TP
进水	60	6	20	20	1.5	1
出水	30	6	5	10	1.5(3)	0.3

### 2 工艺选择

该污水厂是典型的工业区污水厂,进水中工业废水占到了 80% 以上,溶解性生物难降解 COD 含量高,污水来水水质易变化,出水提标到非常严格的天津地标 A 标,尤其是 COD 要稳定达到 30 mg/L,目前还没有类似的工程经验可供参考,因此工艺路线最好通过现场中试后给予设计指导。提标工艺路线总原则是紧密结合原厂已建设的二级和深度处理工程情况,充分挖掘现有污水处理设施的潜力,避免重复建设,过多投资。为了验证 Fenton 高级氧化法对于该工业污水厂 COD 的处理效果,设计前进行了中试。

#### 2.1 中试水质及规模

中试进水取自该厂现状二沉池后出水,经测定其 COD 值为 42 ~ 63 mg/L。试验规模为 500 L/h。

#### 2.2 试验方法

试验工艺流程及装置见图 1、2。

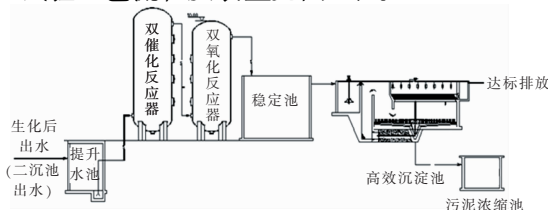


图 1 中试工艺流程

Fig. 1 Flow chart of pilot test



图 2 中试装置

Fig. 2 Device of pilot test

污水经 Fenton 氧化反应器 (Fenton 氧化法 + 某种专利复合催化材料) 段停留 2 h, 在沉淀池段停留 4 h。

中试期间, 每天上午 8:00、9:00、10:00、11:00 取中试进水水样, 下午 14:00、15:00、16:00、17:00 取对应中试出水水样, 每个取样时间点取 4 个瞬时水样, 并各自混合成一个进、出水混合样, 检测进、出水混合样的 COD。

### 2.3 试验结果

中试进水 COD 在 42 ~ 63 mg/L, 经 Fenton 氧化系统处理后, COD 降至 21.9 ~ 30 mg/L, 去除率为 36.6% ~ 55.1%, 可使出水 COD 稳定在 30 mg/L 以下。可见, 采用 Fenton 高级氧化法可以有效去除该污水处理厂进水中的 COD。

### 3 工艺流程及设计参数<sup>[1-2]</sup>

#### 3.1 工艺流程

本提标改造工程确定采用“反硝化滤池 + Fenton 高级氧化法”深度处理工艺, 该工艺流程可与原厂深度处理紧密结合, 具体见图 3。

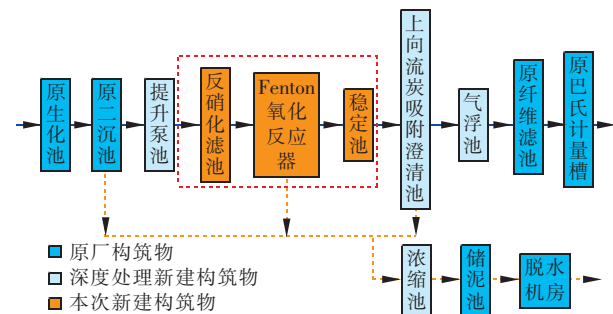


图 3 提标改造工程工艺流程

Fig. 3 Process flow chart of upgrading and reconstruction project

本工程 Fenton 高级氧化法产生的污泥量约为 0.08 ~ 0.1 kg/m<sup>3</sup>。经核算, 原厂经深度处理工程

后,污泥处理规模可以消化本工程产生的污泥量。故本工程新增污泥并入原污泥处理路线,无需新建污泥处理构筑物,污泥处理目标是脱水至含水率为80%。

### 3.2 主要构筑物设计

#### ① 反硝化滤池

反硝化滤池1座,2组,平均流量为 $5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d} = 0.59 \text{ m}^3/\text{s}$ ,变化系数 $K_z = 1.37$ ,设计流量 $Q_{\max} = 0.75 \text{ m}^3/\text{s}$ 。

反硝化滤池前端为乙酸钠混合池,池内配有快速搅拌器,用于进水和碳源乙酸钠的快速混合。乙酸钠混合池设计参数:单个混凝池水力停留时间为0.5 min,单个混凝池有效容积为 $23 \text{ m}^3$ 。主要设备为1台混合快速搅拌器,功率为3 kW,转速为1 500 r/min。

反硝化滤池内滤头均匀分布在滤板上,用以确保滤床内原水的有效分配,借助于滤头的特殊形状及其均匀分布,过滤速度在滤池整个面积都是相同的,没有优先路径,基于同一原因,反冲洗可达滤池整个面积,无死区;因此,可以在滤池的整个表面进行过滤。水重力穿过滤床,滤后水被收集到一个出水井,然后流入一条V型深床滤池组共用的清水渠。冲洗废水将溢流入每座V型深床滤池中部的H槽,并从该渠通过一条管道至共用冲洗废水管道,进入冲洗废水池。

在反硝化生物滤池工艺装置运行过程中,生物体繁殖与悬浮固体截留将会逐渐堵塞滤床。运行一段时间后,需要进行反冲洗,每个滤池可以单独进行冲洗,无需全线停产。

反硝化生物滤池反冲洗系统由反冲洗水池、反冲洗水泵、反冲洗鼓风机、反冲洗废水池组成。冲洗过程为气水联合冲洗:由观察池贮存清水供水,由冲洗风机装置供气。正常冲洗过程与计时器联锁,由各个生物滤池内的水头损失计进行控制。每周正常冲洗时间约为1 h,预计冲洗频率间隔为24 h。每月必须对每格生物滤池进行一次高强度冲洗,这一过程由操作员执行,手动启动。

反硝化滤池共分4池,单池面积为 $57 \text{ m}^2$ ,滤速为 $9.1 \text{ m/h}$ ,最大滤速为 $12.5 \text{ m/h}$ ,滤料为球形陶粒滤料,单层滤料有效粒径为2 mm,滤层厚度为2 m,滤料容积为 $768 \text{ m}^3$ 。

设置反冲洗离心鼓风机3台(2用1备), $Q =$

$2\,250 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 85 \text{ kPa}$ , $N = 75 \text{ kW}$ ;卧式离心反冲洗水泵3台(2用1备), $Q = 450 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 150 \text{ kPa}$ , $N = 45 \text{ kW}$ ;螺杆式空压机2台, $Q = 78 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , $H = 0.75 \sim 0.9 \text{ MPa}$ , $N = 7.5 \text{ kW}$ ;容积为 $1 \text{ m}^3$ 的空气罐1台;废水排放泵3台, $Q = 150 \text{ m}^3/\text{h}$ , $H = 100 \text{ kPa}$ , $N = 7.5 \text{ kW}$ 。

#### ② Fenton 氧化反应器

提升水池废水经提升泵进入反硝化滤池后,进入Fenton氧化反应系统:首先经过催化反应器实施预处理,再自流进入氧化反应器进行催化氧化反应。

设置尺寸为 $\varnothing 3.5 \text{ m} \times 12 \text{ m}$ 的双催化反应器5台,尺寸为 $\varnothing 3.5 \text{ m} \times 12 \text{ m}$ 的双氧化反应器1台,设备基础平面尺寸为 $15.5 \text{ m} \times 12.5 \text{ m}$ 。

在室外设置钢平台,用以放置硫酸及过氧化氢加药装置各1套,尺寸均为 $0.8 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ 。加药装置设有溢流口、事故口及正常加药出口,溢流及事故时,药液进入邻近废液坑。硫酸及过氧化氢储存装置设置在加药间。

#### ③ 稳定池

稳定池设计平均流量为 $5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d} (0.59 \text{ m}^3/\text{s})$ ,变化系数 $K_z = 1.37$ ,最大设计流量 $Q_{\max} = 0.75 \text{ m}^3/\text{s}$ 。构筑物为1座2格,有效池容为 $4\,200 \text{ m}^3$ ,水力停留时间为2.0 h。

Fenton氧化反应器出水自流入稳定池,稳定池设有搅拌系统和消泡系统,对因水质不同可能产生的泡沫有预防和去除作用,提高水力分配的均匀性,促进催化反应完全。

稳定池设有2台多级离心风机(全变频), $Q = 45 \text{ m}^3/\text{min}$ , $H = 80 \text{ kPa}$ , $N = 75 \text{ kW}$ ;脱气中和系统8套;消泡系统装置1套。

#### ④ 加药间

加药间主要有以下药品:乙酸钠(为反硝化滤池投加碳源)、硫酸亚铁及液碱(为Fenton反应提供 $\text{Fe}^{2+}$ 及铁盐沉淀药剂)。

商品液体乙酸钠(纯度为30%)投加量为 $22 \text{ m}^3/\text{d}$ ;设置1台 $\varnothing 3.5 \text{ m} \times 5.7 \text{ m}$ 的乙酸钠储罐,2台(1用1备)流量为 $370 \text{ L/h}$ 、扬程为 $300 \text{ kPa}$ 、功率为 $0.55 \text{ kW}$ 的隔膜计量泵。

加药间设有铁盐储池,池内设有1台搅拌器,用以稀释30%硫酸亚铁;硫酸亚铁经3台(2用1备) $Q = 1\,500 \text{ L/h}$ 、 $H = 200 \text{ kPa}$ 、 $N = 0.75 \text{ kW}$ 的投加泵投加至Fenton氧化反应器内。

液碱( <32% )储罐 2 台,尺寸为  $\varnothing 3.5\text{ m}\times 5.7\text{ m}$ ,液碱投加泵 2 台(1 用 1 备),流量为 400 L/h、扬程为 300 kPa、功率为 1.1 kW。

另加药间内设有 2 台尺寸均为  $\varnothing 3.5\text{ m}\times 5.7\text{ m}$  的硫酸( <96% )储罐,硫酸投加泵 2 台(1 用 1 备), $Q=500\text{ L/h}$ 、 $H=20\text{ kPa}$ 、 $N=0.37\text{ kW}$ 。尺寸均为

$\varnothing 3.5\text{ m}\times 5.7\text{ m}$  的双氧水( <8% )储罐 2 台,双氧水投加泵 2 台(1 用 1 备), $Q=500\text{ L/h}$ 、 $H=200\text{ kPa}$ 、 $N=0.37\text{ kW}$ 。

4 运行效果

提标改造工程运行后,该污水处理厂 2018 年 3 月—5 月 Fenton 反应器运行数据见表 2。

表 2 Fenton 反应器实际运行数据  
Tab.2 Actual operating data of Fenton reactor

项目	COD			氨氮			TP			TN		
	进水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除 率/%	进水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除 率/%	进水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除 率/%	进水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	出水/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	去除 率/%
3 月	50	24	52.0	22.0	0.4	98.0	2.3	0.02	99.1	33.1	7.0	79.0
4 月	42	18	57.1	19.0	0.5	97.3	2.0	0.02	99.0	31.4	6.5	79.2
5 月	47	22	53.1	14.5	0.3	97.9	2.4	0.02	99.2	26.9	6.0	77.7

由表 2 可以看出, Fenton 氧化法耐冲击负荷能力较强,对 COD 有较强的去除作用,出水 COD 可稳定降至 30 mg/L 以下,其他指标也满足出水水质要求。

本工程总投资约为 14 800 万元,处理成本为 2.50 元/m<sup>3</sup>,经营成本为 2.03 元/m<sup>3</sup>。

5 结语

天津某开发区工业污水处理厂提标改造工程设计采用“反硝化滤池 + Fenton 高级氧化法”深度处理工艺,出水水质稳定达到天津市地方标准《城镇污水处理厂污染物排放标准》(DB 12/599—2015)中的 A 标准。

Fenton 高级氧化法可将进水 COD 为 60 mg/L 的污水,稳定处理至 30 mg/L 以下,该工艺可与其他工艺联用,广泛应用于工业类污水处理厂的提标改造工程中,保障出水水质稳定达标。

参考文献:

[1] 于雷. OR - SON 催化芬顿氧化技术及在工业废水深度处理中应用[D]. 天津:天津大学,2014.  
Yu Lei. Fenton Oxidation Catalyzed by OR - SON and its Application in Advanced Treatment of Industrial Wastewater[D]. Tianjin:Tianjin University,2014(in

Chinese).

[2] 李凤娟,宿辉,李小龙,等. 高级氧化技术在难降解工业废水处理中的应用研究进展[J]. 环保科技,2017,23(2):55 - 57,64.  
Li Fengjuan, Su Hui, Li Xiaolong, et al. Review on application of advanced oxidation technology in refractory industrial wastewater treatment [J]. Environmental Protection and Technology,2017,23(2):55 - 57,64 (in Chinese).



作者简介:郭庆英(1976 - ),女,天津人,本科,高级工程师,主要从事市政给排水设计工作。  
E - mail:guoqingying99@cemi.com.cn  
收稿日期:2018 - 11 - 13