

化工农药废水处理提标改造工程设计与实践

原效凯, 李巍, 毕芳, 苏昭忠, 张志贤
(广东省建筑设计研究院, 广东 广州 510010)

摘要: 湖南某化工农药产业基地污水处理厂提标改造工程处理规模为 $2.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 在充分分析现有污水厂处理工艺、进出水指标以及运行状况的基础上, 采用高级氧化前置预处理 + 强化生化 + 后置高级氧化 + 深度处理工艺进行提标改造, 出水水质稳定达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 的一级 A 标准, 直接运行费用为 8.004 元/ m^3 。

关键词: 化工农药废水; 芬顿; 曝气生物滤池

中图分类号: TU993 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2020)04-0114-05

Design and Practice of Upgrading and Reconstruction of Chemical Pesticide Wastewater Treatment Plant

YUAN Xiao-kai, LI Wei, BI Fang, SU Zhao-zhong, ZHANG Zhi-xian
(Architectural Design and Research Institute of Guangdong Province, Guangzhou 510010, China)

Abstract: The design capacity of upgrading and reconstruction project of a chemical pesticide wastewater treatment plant (WWTP) in Hunan Province is $2.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$. Based on the comprehensive analysis of the existing process, influent and effluent quality indexes and operation of the WWTP, the upgraded project integrated the technology of advanced oxidation pretreatment, enhanced biochemical, post-stage advanced oxidation and advanced treatment. The effluent quality met the first level A criteria in *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918-2002), with the direct operating cost of 8.004 yuan/ m^3 .

Key words: chemical pesticide wastewater; Fenton; BAF

1 项目背景

湖南某化工农药产业基地包括农药和制药工业、精细化工、冶金工业、石油化工为主的产业集聚区, 主要引进发展农药、制药类、精细化工、石油化工、精细化工、冶金行业类等企业。园区污水处理厂设计总规模为 $4.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 目前一期工程($2.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$)已于2016年建成投产。原水经各生产企业自行处理到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)三级标准后进入该厂, 采用预处理(粗格栅 + 细格栅) + A^2/O 氧化沟 + 混凝沉淀工艺组合, 设计出水水质为《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准和《城镇污水处理厂污染物排放标准》

(GB 18918—2002)的一级 B 标准的加权平均值(各占 50% 权重)。监测数据表明, 污水处理厂进水水质波动较大, 进水 COD、氨氮、总氮浓度超标严重, 由此导致污水处理系统运行不稳定, 出水水质波动较大, 超标情况时有发生。根据最新的环保要求, 园区污水厂出水水质需提升至《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级 A 标准, 故需对原有污水处理工艺进行提标改造。

2 原有工艺问题分析

原废水处理工艺流程如图 1 所示。由于化工农药废水中多为具有苯环类、杂环类等复杂结构的难降解有机污染物, COD 浓度高、盐分高, 还具有一定的毒性。化工农药废水经过园区企业预处理后, 易

生物降解有机物优先被去除,剩下难降解有机物处理难度较大。原有处理工艺对废水水质的复杂性、进水水质超标处理难度认识不足,缺乏针对性的工艺设计,如调节池停留时间(5.8 h)过短、水解酸化

池水力停留时间(6 h)过短、缺少强氧化预处理、废水可生化性差、系统处理效率低、设计进水水质(如盐分)与实际存在较大差异等,导致实际运行效果较差,出水不能稳定达标排放。

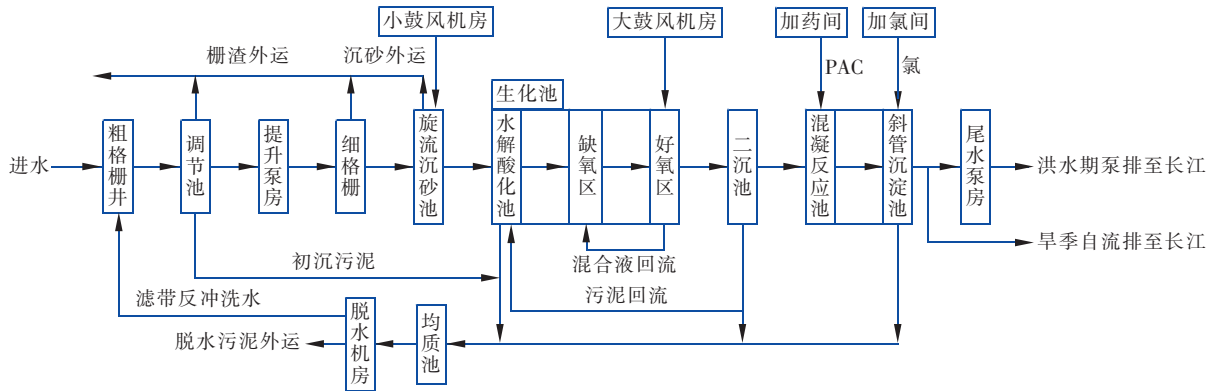


图1 原废水处理工艺流程

Fig. 1 Original wastewater treatment process

3 改造工程设计

3.1 设计规模及进、出水水质

根据园区企业的废水排放现状,结合污水处理厂进水水质要求,确定设计进、出水水质见表1。出水水质需达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准。

表1 设计进、出水水质

Tab. 1 Design influent and effluent quality

项 目	进水水质	出水水质
pH 值	6~9	6~9
COD/(mg·L ⁻¹)	500	≤50
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	300	≤10
SS/(mg·L ⁻¹)	350	≤10
石油类/(mg·L ⁻¹)	20	≤1
色度/倍	150	≤30
挥发酚/(mg·L ⁻¹)	2	≤0.5
总氮/(mg·L ⁻¹)	70	≤15
总磷/(mg·L ⁻¹)	10	≤0.5
氨氮/(mg·L ⁻¹)	45	≤5(8)
硫化物/(mg·L ⁻¹)	1	≤1
硝基苯类/(mg·L ⁻¹)	5	≤2.0
苯胺类/(mg·L ⁻¹)	5	≤0.5
全盐量/(mg·L ⁻¹)	6 000~10 000	
粪大肠菌群数/(个·L ⁻¹)		≤1 000

根据建设单位要求及对园区污水处理厂进水类别及水质的摸查,改造工程设计规模为 2.0×10^4 m³/d,其中低浓度废水为 0.6×10^4 m³/d,高浓度废

水为 1.4×10^4 m³/d,低浓度废水包括:园区生活污水、锅炉废水、地面冲洗水、企业收集的初期雨水、预处理后生化性较好(B/C > 0.3)的排水以及低COD(<100 mg/L)的废水。高浓度废水包括:除低浓度废水之外经预处理后的企业生产废水。

3.2 改造工艺

由于化工农药废水中含有多环芳香烃和杂环化合物等复杂有机物,属于难降解废水,单纯的生化工艺无法对其开环开链,所以生化处理之前需要进行高级氧化预处理^[1]。采用高级氧化前置预处理+强化生化+后置高级氧化+深度处理的工艺改造路线,工艺流程如图2所示。企业高浓度废水经过预处理进入粗格栅池、调节池、细格栅池、沉砂池,随后进入Fenton池,通过强氧化作用进行开环、断链,提高废水的可生化性^[2]。然后与经粗格栅池预处理的低浓度废水一同进入复合水解酸化池进行厌氧生物反应,使大分子有机物分解转化为小分子有机物,可生化性大大提高,随后进入氧化沟,在氧化沟好氧段设有曝气系统。好氧微生物在氧气充足的条件下,利用微生物新陈代谢的作用将废水中的有机物分解成二氧化碳和水,硝化细菌则将氨氮转化为硝酸盐,混合液通过回流至缺氧段,在缺氧段内进行反硝化脱氮。随后废水经过沉淀池,活性污泥在此单元沉淀后回流,上清液再次絮凝沉淀,絮凝沉淀出水进入臭氧催化反应池充分反应,再次提高可生化

性后进入曝气生物滤池 (BAF), 废水中的有机物在 BAF 池内进一步降解, 然后经消毒后达标排放。

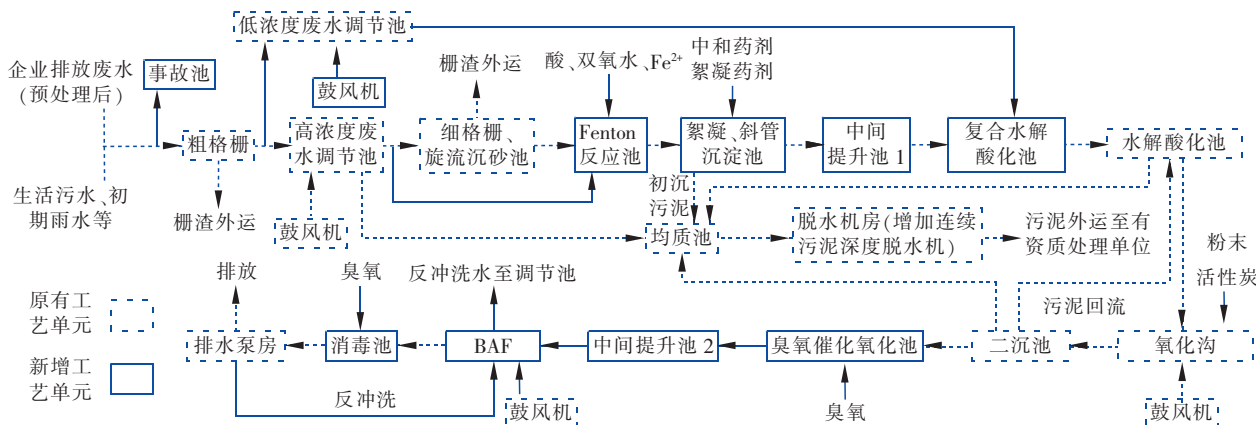


图2 改造后工艺流程

Fig. 2 Flow chart of wastewater treatment process after transformation

3.3 提标改造构筑物及主要技术参数

要技术参数见表2。

提标改造工程主要新建、改造建(构)筑物及主

要设备及参数见表3。

表2 主要新建、改造建(构)筑物及技术参数

Tab. 2 Main constructed and reconstructed buildings and technical parameters

项目	尺寸	主要技术参数	结构形式
事故池	50 m × 15 m × 7.7 m	停留时间: 6 h	新增, 钢筋混凝土全地埋
Fenton 及絮凝沉淀池	37.8 m × 17.2 m × 7.0 m	Fenton 池分为 2 组, 絮凝池、沉淀池分为 2 组, 中间水池 1 座; 停留时间: Fenton 为 124 min, 絮凝池为 47 min, 中间水池为 30 min	新增, 钢筋混凝土半地埋
复合水解酸化池	51.0 m × 43.8 m × 6.0 m	停留时间: 16 h	新增, 钢筋混凝土半地埋
臭氧池	12.4 m × 27.0 m × 5.4 m	臭氧氧化池 2 组, 中间水池 1 组, 消毒池 1 组	新增, 钢筋混凝土半地埋
BAF	45.5 m × 24.0 m × 8.9 m	分二级, 滤速: 一级 3.7 m/h, 二级 1.9 m/h	新增, 钢筋混凝土半地埋
臭氧车间	18.0 m × 12.0 m × 5.0 m		新增, 钢筋混凝土半地埋
加药间	16.0 m × 12.0 m × 4.5 m		新增, 框架地上式
BAF 配电间	8.0 m × 4.5 m × 4.5 m		新增, 钢筋混凝土全地埋
液氧罐区	4.0 m × 12.0 m		新增, 硬底化设备基础
除臭装置	18.0 m × 10.0 m × 3.5 m		新增, 框架地上式
粗格栅	8.46 m × 3.40 m × 4.90 m	粗格栅分两组; 难降解废水调节池一组, 易降解废水调节池一组; 难降解废水 HRT 为 6.0 h, 易降解废水 HRT 为 13.0 h	改造, 钢筋混凝土全地埋
调节池	42.0 m × 36.0 m × 4.3 m		改造, 钢筋混凝土全地埋
一体化氧化沟	78.0 m × 52.5 m × 6.8 m	沟内加设筛网及填料, 调整推流设备, 增加活性炭投加系统	改造, 钢筋混凝土半地埋
水解酸化池	52.5 m × 15.0 m × 7.2 m		改造, 钢筋混凝土半地埋
污泥浓缩脱水间	42.0 m × 12.0 m × 6.4 m (改造后)	加长房间长度, 以便放置深度脱水系统的相应设备	改造, 框架地上式

表3 主要设备及参数

Tab. 3 Main equipment and parameters

项目	规格	材质	数量
钛曝气器	外径 180 mm, 微孔孔径为 0.22 ~ 100 μm, 孔隙度为 35% ~ 50%	钛	270 套
臭氧尾气破坏器	臭氧催化剂 260 kg, 加热器 4 台, 8.2 kW/台	不锈钢罐体	1 套
中间水池提升泵	潜水排污泵, $Q = 250 \text{ m}^3/\text{h}$, $H = 150 \text{ kPa}$, $N = 18.5 \text{ kW}$	不锈钢 304	5 台 (4 用 1 备)
滤料	密度为 0.3 ~ 0.5 g/cm ³	陶粒	2 352 m ³

续表 3 (Continued)

项目	规格	材质	数量
长柄滤头	36 个/m ²	ABS	24 192 个
单孔膜片曝气器	氧传递效率为 10%,服务面积为 0.25 m ² /个	ABS	11 520 个
滤板	尺寸为 960 mm×960 mm×180 mm	混凝土	672 块
BAF 曝气风机	$Q=12\text{ m}^3/\text{min},\Delta H=70\text{ kPa},N=22\text{ kW}$	组合	5 台(4 用 1 备)
BAF 反洗风机	$Q=50.4\text{ m}^3/\text{min},\Delta H=70\text{ kPa},N=90\text{ kW}$	组合	2 台(1 用 1 备)
BAF 反洗水泵	陆上式清水泵, $Q=520\text{ m}^3/\text{h},\Delta H=220\text{ kPa},N=55\text{ kW}$,带防雨罩	组合	3 台(2 用 1 备)
臭氧发生器	臭氧量为 8 kg/h,工作压力为 0.09 MPa,功率为 60 kW,尺寸为 3 200 mm×1 992 mm×2 033 mm	组合	4 台
液氧储存系统	液氧储量为 20 t,压力为 1.6 MPa,尺寸为 $\varnothing 2\,600\text{ mm}\times 8\,000\text{ mm}$,满重 36 400 kg,含罐体、空温式气化器、减压装置以及相应管阀配件	罐体内胆不锈钢,外壳碳钢	2 套
生物滤池	$Q=22\,500\text{ m}^3/\text{h}$,尺寸为 12.5 m×8.0 m×3.0 m	不锈钢瓦楞板	1 组
MBBR 填料	尺寸: $\varnothing 25\text{ mm}\times 12\text{ mm}$,密度:0.97 g/cm ³ ,比表面积>500 m ² /m ³	PP	2 280 m ³
连续污泥深度脱水机	一次脱水污泥量为 3 t/h,全自动纠偏,4.4 kW	机架 304 不锈钢	1 套
固化剂投加系统	含溶药箱、加药箱和搅拌装置,1.5 kW	组合	1 套

3.4 运行效果

该项目自 2017 年 11 月开工,2018 年 6 月完工投入试运行,2019 年 4 月环保监测验收合格。表 4 为 2019 年 4 月 1 日—3 日的验收监测数据。

表 4 验收监测数据

Tab. 4 Acceptance monitoring data

项 目	平均进水水质	平均出水水质
COD/(mg·L ⁻¹)	460	30
BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	123.8	10
SS/(mg·L ⁻¹)	—	4L
TN/(mg·L ⁻¹)	77.59	7.42
NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)	16.3	1.84
TP/(mg·L ⁻¹)	1.06	0.15
石油类/(mg·L ⁻¹)	—	0.63
色度/倍	—	1L
粪大肠菌群数/(个·L ⁻¹)	—	10L

注:“—”为未监测水质,未检出以“检出限+L”表示。

3.5 提标改造特色及经验

① 充分考虑进水水质的复杂性和波动性,加强废水水质监控和事故调节。由于园区废水种类的多样性,不同企业的废水特征污染物的差异很大,混合处理难度大,且投资和运行成本过高。通过“一企多管(或一企一管)”,园区污水处理厂单独对每根管道废水进行监测,如发现污染物超标,即通过阀门阻断排污管或将超标废水排入污水处理厂增设的事故池另行处理,以确保系统稳定运行。

② 增加前端高级氧化和水解酸化,彻底解决原生化处理效率低的问题,保证生化处理效果。由

于难降解废水中大多为难生物降解的复杂有机物,实际可利用作为脱氮除磷的易降解碳源有限,原水解酸化池水力停留时间也较短。在改造工艺采用化学预处理和强化水解酸化相结合的预处理工艺,可以提高废水的可生化性。

化学预处理采用芬顿氧化,将难降解的高分子有机物转化为易降解的有机物^[3];新建水解酸化池,大幅提高水解酸化池水力停留时间,强化水解酸化效果,利用水解酸化菌对复杂有机物进行开环、断链,提高废水的可生化性,为后续氧化沟脱氮除磷提供充足的可利用碳源^[4],提高处理系统的效能。

③ 充分利用现有处理设施,挖掘池体潜力,强化好氧生物处理。现状氧化沟水力停留时间相对较长,采用简单易行的改造方式,在氧化沟内加设填料,充分挖掘其潜力,提高其脱除 COD、脱氮除磷效率,对毒性、冲击负荷和高含盐量有较强的适应能力。

④ 增加深度处理工艺,有效保证出水水质。因废水成分复杂,处理难度很大,故在氧化沟后再设置臭氧催化氧化和 BAF 结合的深度处理工艺,进一步去除废水中的难降解有机物(包括微生物代谢产物等)和 SS^[5],提高水质稳定达标率。

4 主要技术经济指标

本次提标改造工程直接投资(建筑安装费)约为 6 141 万元,其中土建为 2 662 万元,设备及安装工程为 3 479 万元。

直接运行费用为 8.004 元/m³,包括电费、药剂

费、人工费、污泥处置费。其中:工业用电价格为0.62元/(kW·h),用电量为 850×10^4 kW·h/a,折合用电成本为0.722元/m³;药剂包括硫酸、H₂O₂、七水合硫酸亚铁、NaOH、PAM、粉末活性炭、纯氧、PAC、二氧化氯等,费用为55 144元/d,折合药剂成本为2.755元/m³;污水厂定员16人,费用为90万元/a,折合人工费为0.12元/m³;污泥运输处置费用为5 000元/t,污泥产量为17.5 t/d,折合污泥运输处置费为4.407元/m³。

废水处理量为 2×10^4 m³/d, COD去除率为93.4%, TN去除率为90.4%。按年运行360 d计,则可减少向环境排放的COD约为3 096 t/a, TN约为505 t/a。

5 结语

① 提标改造采用Fenton+混凝沉淀+水解酸化+氧化沟+臭氧氧化+BAF的工艺组合处理化工农药废水,于2019年4月通过环保监测验收,处理能力达到设计要求,出水水质稳定达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准。

② 该工艺运行效果良好,运行直接费用为8.004元/m³;每年可减少向环境排放COD约为3 096 t/a, TN约为505 t/a。

③ 充分利用原有设施,做到新旧设施衔接顺畅,减少了工程投资。

参考文献:

- [1] 李耀辰,鲍建国,周旋,等.高盐度有机废水对生物处理系统的影响研究进展[J].环境科学与技术,2006,29(6):109-111.
Li Yaochen, Bao Jianguo, Zhou Xuan, et al. Review on biotreatment system affected by high salinity organic wastewater[J]. Environmental Science and Technology, 2006, 29(6): 109-111 (in Chinese).
- [2] 苏荣军,陆占国,陈平,等.Fenton试剂深度处理胃必治制药废水[J].工业用水与废水,2008,39(3):68-71.
Su Rongjun, Lu Zhanguo, Chen Ping, et al. Advanced treatment of wastewater from bismuth aluminate compound

tablets production using Fenton reagent[J]. Industrial Water and Wastewater, 2008, 39(3): 68-71 (in Chinese).

- [3] 李宏. Fenton高级氧化技术氧化降解多环芳烃类染料废水的研究[D].重庆:重庆大学,2007.
Li Hong. Study on Treatment of PAHs Dye Wastewater by Fenton Advanced Oxidation Process [D]. Chongqing: Chongqing University, 2007 (in Chinese).
- [4] 张强. 水解酸化在工业园区污水处理工程中的应用[J]. 中国给水排水, 2015, 31(4): 14-17.
Zhang Qiang. Application of hydrolysis acidification to wastewater treatment engineering in industrial park [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(4): 14-17 (in Chinese).
- [5] 曹国民,盛梅,刘勇弟.高级氧化-生化组合工艺处理难降解有机废水的研究进展[J].化工环保,2010,30(1):1-7.
Cao Guomin, Sheng Mei, Liu Yongdi. Research progresses in treatment of refractory organic wastewater by advanced oxidation-biochemical treatment combined processes [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2010, 30(1): 1-7 (in Chinese).



作者简介:原效凯(1973—),男,山西河津人,工程硕士,正高级工程师,所长,总工,主要从事市政给水排水、城市固废处理处置、危险废物处理处置、环境卫生管理等市政环保项目的规划、咨询、设计和技术研究管理工作。

E-mail: yxkcom@163.com

收稿日期: 2019-09-17