

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.19.012

宁波某化工园区污水厂一级 A 升级改造工艺中试

姚 通, 余华东, 郑元武, 吴玉华, 周 杰, 周俊杰
(浙江海拓环境技术有限公司, 浙江 杭州 310000)

摘 要: 为了使出水 COD 和 TN 满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 中一级 A 标准要求, 宁波某化工园区污水厂升级改造项目拟采用反硝化生物滤池 + 臭氧催化氧化组合工艺。为了优化工艺参数, 进行了规模为 $0.1 \sim 0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ 的中试。反硝化生物滤池工艺中试结果表明, 当滤速为 $2 \sim 4 \text{ m/h}$ 、C/N 比值为 $5 \sim 6$ 时, 对 TN 的去除率可达 85% 以上。臭氧催化氧化工艺中试结果表明, 当臭氧投加量为 65 mg/L 、气液比为 $1.5:1$ 时, 对 COD 的去除效果最好, 可将进水 COD 由 117 mg/L 稳定降至 40 mg/L 以下。组合工艺连续运行结果表明, 出水 COD 可稳定在 40 mg/L 以下、TN 可稳定在 5 mg/L 以下, 达到一级 A 排放标准。

关键词: 化工园区废水; 臭氧催化氧化; 反硝化生物滤池

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)19-0072-05

Pilot-scale Test on First Grade A Upgrading and Reconstruction of a Wastewater Treatment Plant in a Chemical Industrial Park in Ningbo City

YAO Tong, YU Hua-dong, ZHENG Yuan-wu, WU Yu-hua, ZHOU Jie, ZHOU Jun-jie
(Zhejiang Hi-Tech Environmental Technology Co. Ltd., Hangzhou 310000, China)

Abstract: In order to make COD and TN in the effluent meeting first grade A criteria specified in *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918 - 2002), a wastewater treatment plant in a chemical industrial park in Ningbo City was upgraded by using a combined process of denitrification biofilter and ozone catalytic oxidation. The pilot-scale test with treatment capacity of $0.1 - 0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ was carried out to optimize the operational parameters. When filtration velocity was $2 - 4 \text{ m/h}$ and C/N ratio was $5 - 6$, the removal efficiency of TN in the denitrification biofilter could reach more than 85%. When dosage of ozone was 65 mg/L , and gas-liquid ratio was $1.5:1$, COD removal efficiency of the ozone catalytic oxidation process was the best, which could be stably decreased from 117 mg/L to less than 40 mg/L . COD and TN in the effluent of the combined process were always no more than 40 mg/L and 5 mg/L , respectively, which all met the first grade A discharge standard.

Key words: chemical industrial park wastewater; ozone catalytic oxidation; denitrification biofilter

宁波某化工园区污水处理厂负责集中处理园区企业的生产生活废水, 原执行纳管排放标准。近年

来, 由于园区入驻企业数量不断增加, 污水处理量也越来越大, 下游综合污水处理厂未来将不再接收园

区所排废水,园区废水将按照《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中一级 A 标准进行排放。与之相悖的是,现有工艺难以保障出水 COD 和 TN 满足一级 A 标准。因此,污水厂将进行一级 A 提标改造,一期改造工程设计水量为 15 000 m³/d。

化工园区废水水质复杂,含有大量的难降解有机污染物,同时又具有较高的盐度和电导率,传统的生化处理工艺难以适应新的排放要求^[1-4]。

反硝化生物滤池作为主流的生物脱氮工艺,在污水处理领域有着广泛应用^[5-8]。臭氧催化氧化工艺作为一种高级氧化技术,近年来也开始广泛地用

于工业废水的深度处理,并取得了良好的效果^[9-12]。因而,针对宁波某化工园区污水处理厂的升级改造,采用反硝化生物滤池+臭氧催化氧化组合工艺来保障出水 COD 和 TN 达到一级 A 的排放要求,并于 2018 年 7 月—9 月在现场开展中试。

1 试验材料与方法

1.1 试验水质

中试进水为化工园区二沉池出水,具体水质如表 1 所示。可见,废水 COD、TN、TP 均不满足一级 A 排放标准的要求。其中,TP 和 SS 轻微超标,拟通过除磷药剂结合高效气浮工艺加以去除。因此,中试工艺设计以满足 TN 和 COD 达标为主。

表 1 二沉池出水水质

Tab. 1 Effluent quality of secondary sedimentation tank

项目	COD/ (mg · L ⁻¹)	NH ₃ - N/ (mg · L ⁻¹)	TN/ (mg · L ⁻¹)	NO ₃ ⁻ - N/ (mg · L ⁻¹)	TP/ (mg · L ⁻¹)	SS/ (mg · L ⁻¹)	电导率/ (μS · cm ⁻¹)
数值	110 ~ 120	1.5	23 ~ 33	21 ~ 30	1.25	47	10 337

1.2 工艺流程

中试装置由 5 部分构成,包括精密过滤器、反硝化生物滤池、中间水池、臭氧发生器以及臭氧催化氧化反应器,工艺流程如图 1 所示。

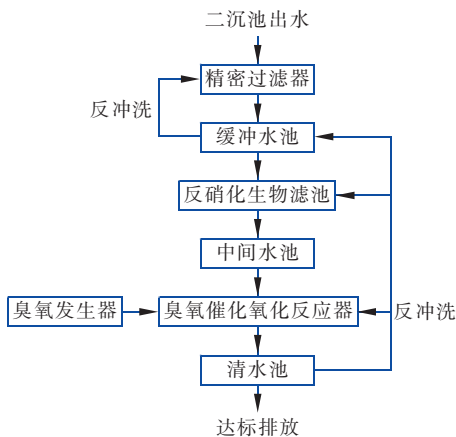


图 1 中试工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of pilot-scale test

精密过滤器规格为 5 芯,过滤尺寸为 1 μm,在反硝化生物滤池前端,用以去除二沉池出水中过多的悬浮物(SS)。

反硝化生物滤池选用有机玻璃材质,规格为 Ø600 mm × 1 500 mm,底部用鹅卵石作为垫层,上部采用普通陶粒作为滤料,陶粒粒径为 3 ~ 5 mm,滤料填充率为 70%。采用乙酸钠作为碳源,通过进水管路进行投加,挂膜阶段保证碳源足量供应。挂膜完

成后根据出水 COD 和 TN 数据调整碳源投加量。

臭氧发生器型号为 CF - G - 3 - 10 g(青岛国林环保科技有限公司),产量为 10 g/h。臭氧催化氧化反应器采用有机玻璃材质,规格为 Ø300 mm × 3 200 mm,选用粒径为 3 ~ 5 mm 的氧化铝基负载型催化剂,填充率为 60%。

1.3 中试内容

中试分两个阶段进行:参数优化阶段和连续运行阶段。在参数优化阶段分别考察滤速和 C/N 比值对反硝化脱氮效率的影响以及气液比、臭氧投加量对臭氧催化氧化工艺去除废水 COD 效果的影响,得到最佳的工艺参数。连续运行阶段在最佳工艺参数条件下进行,考察组合工艺保障废水 COD 和 TN 连续稳定达标的情况。

中试现场以及中试工艺进、出水对比如图 2 所示。

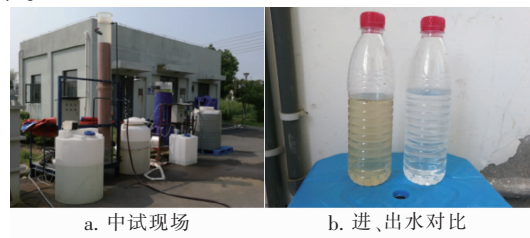


图 2 中试现场及进、出水对比

Fig. 2 Pilot-scale test site and comparison of actual influent and effluent

1.4 检测方法

废水 COD 的检测参照《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(HJ 828—2017);总氮和硝态氮的检测参照《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);氨氮的检测参照《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》(HJ 535—2009);总磷的测定参照《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB 11893—89)。

2 结果与讨论

2.1 反硝化生物滤池工艺参数优化

反硝化生物滤池工艺参数调整在挂膜完成后进行,主要考察滤速和 C/N 比值对 TN 脱除效率的影响,试验结果如表 2 所示。随着 C/N 比值的增加,对 TN 的去除率呈现上升的趋势。当滤速保持在较低水平(2.4 m/h)、C/N 比值为 5 时,TN 去除率可达 85% 以上;当 C/N 比值增加至 6 时,TN 去除率可以达到 90% 以上;此后继续增加碳源对 TN 去除率的提升不明显,且出水 COD 比进水略高(碳源不能完全消耗)。由此可见,当滤速为 2~4 m/h、C/N 比值在 5~6 之间时,反硝化滤池的脱氮效率和经济性均较好。

表 2 不同滤速、C/N 比值条件下的 TN 去除率

Tab.2 TN removal efficiency under different filtration velocity and C/N ratio %

项 目	C/N=4	C/N=5	C/N=6	C/N=7
滤速为 2 m/h	82.7	89.2	92.5	93.1
滤速为 4 m/h	79.2	85.6	93.7	94.5
滤速为 8 m/h	55.2	68.4	74.7	83.1

2.2 臭氧催化氧化工艺参数优化

2.2.1 臭氧投加量对 COD 去除效果的影响

臭氧投加量对废水 COD 的去除效果有着显著的影响,合适的臭氧投加量是保证废水 COD 去除效果的关键。试验结果见表 3。

表 3 臭氧投加量对 COD 去除效果的影响

Tab.3 Effect of ozone dosage on COD removal

进水 COD/ (mg · L ⁻¹)	进水流量/ (L · h ⁻¹)	气液比	臭氧投加量/ (mg · L ⁻¹)	出水 COD/ (mg · L ⁻¹)
117	300	1.5 : 1	35	78
117	200	1.5 : 1	55	56
117	150	1.5 : 1	65	34
117	100	1.5 : 1	100	29

可见,当臭氧投加量为 35 mg/L 时,废水 COD 仅从 117 mg/L 降至 78 mg/L。随着臭氧投加量的

增加,对 COD 的去除效果也逐步升高。当臭氧投加量增大至 65 mg/L 时,COD 可降至 34 mg/L,满足一级 A 排放标准。

2.2.2 气液比对 COD 去除效果的影响

臭氧在水中的溶解效率除了与温度、压力、臭氧出口浓度等因素有关外,还与气液比有着密切的关系,合适的气液比有助于减少臭氧投加量,提升废水的处理效果。保持臭氧投加量为 65 mg/L,考察不同气液比条件下出水 COD 的去除情况,结果如表 4 所示。可见,气液比在(1:1)~(2:1)之间时,对 COD 的去除效果均比较好。其中,当气液比在 1.5:1 时,出水 COD 可达 34 mg/L。

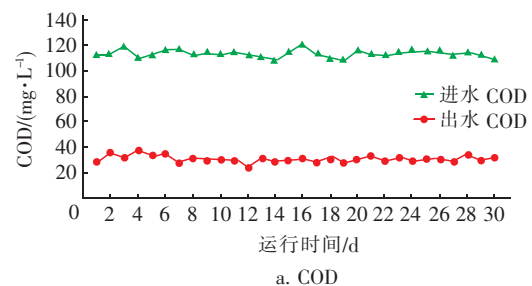
表 4 气液比对 COD 去除效果的影响

Tab.4 Effect of gas-liquid ratio on COD removal

进水 COD/ (mg · L ⁻¹)	进水流量/ (L · h ⁻¹)	气液比	臭氧投加量/ (mg · L ⁻¹)	出水 COD/ (mg · L ⁻¹)
117	150	0.5 : 1	65	70
117	150	1 : 1	65	37
117	150	1.5 : 1	65	34
117	150	2 : 1	65	44

2.3 组合工艺连续运行效果分析

根据上述试验结果开展连续试验。臭氧催化氧化工艺段:臭氧投加量为 65 mg/L,气液比为 1.5:1,催化氧化反应时间为 40 min;反硝化工艺段:以乙酸钠为碳源,C/N 比值控制在 5~6 之间,滤速为 4 m/h。组合工艺连续运行 1 个月,运行数据如图 3 所示。可见,运行期间进水 COD 保持在 110~120 mg/L,均值为 113 mg/L,出水 COD 稳定在 40 mg/L 以下,均值为 30.9 mg/L,平均 1 g 臭氧约去除 1.2 g COD。进水 TN 平均为 28.8 mg/L,硝态氮平均为 26.1 mg/L,出水 TN 稳定在 5 mg/L 以下,均值为 3.8 mg/L,出水硝态氮均值为 2.1 mg/L。因此,中试结果表明,反硝化生物滤池+臭氧催化氧化组合工艺足以保障出水 COD、TN 稳定达到一级 A 排放标准。



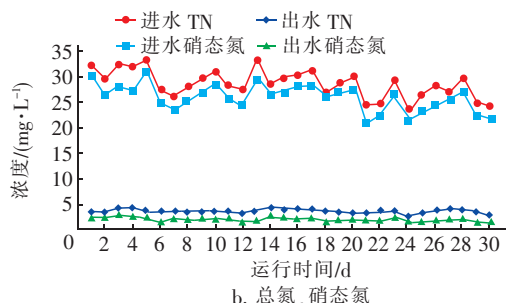


图 3 组合工艺连续运行对污染物的去除效果

Fig. 3 Removal effect of pollutants by continuous operation of combined process

3 结论

① 采用乙酸钠作为碳源时,反硝化生物滤池工艺具有良好的脱氮效果,当滤速为 2 ~ 4 m/h、C/N 比值在 5 ~ 6 之间时,对 TN 的去除率可以达到 85% 以上。

② 臭氧投加量和气液比对臭氧催化氧化工艺去除废水 COD 的效果具有十分显著的影响,当臭氧投加量为 65 mg/L、气液比为 1.5 : 1 时对废水 COD 的去除效果最好。

③ 组合工艺连续运行试验结果表明,反硝化生物滤池 + 臭氧催化氧化工艺可以稳定保障出水 COD 和 TN 满足一级 A 标准要求。

参考文献:

- [1] 陆彩霞,杨清华,白云波,等. 高效硝化耦合臭氧催化氧化深度处理石化废水中试[J]. 中国给水排水, 2014, 30(15): 129 - 131.
Lu Caixia, Yang Qinghua, Bai Yunbo, *et al.* Pilot-scale test on advanced treatment of petrochemical wastewater by coupling process of high efficiency nitrifying tank and catalytic ozone oxidation [J]. China Water & Wastewater, 2014, 30(15): 129 - 131 (in Chinese).
- [2] 王坤,王忠泉,秦树林,等. MBR 与 ABFT 工艺处理精细化工废水的中试对比[J]. 中国给水排水, 2017, 33(19): 100 - 103.
Wang Kun, Wang Zhongquan, Qin Shulin, *et al.* A pilot-scale comparison of MBR and ABFT in treatment of fine chemical plant wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(19): 100 - 103 (in Chinese).
- [3] 王宝莲. MBR + 反渗透工艺的煤化工废水回用处理中试[J]. 水处理技术, 2018, 44(8): 86 - 88, 93.
Wang Baolian. Pilot-scale test of coal chemical industrial wastewater reuse treatment by MBR + RO process [J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(8): 86 - 88, 93 (in Chinese).
- [4] 郭训文,李炳辉,黄永秋,等. 执行准 IV 类地表水标准的印染废水深度处理实例[J]. 中国给水排水, 2019, 35(4): 89 - 92.
Guo Xunwen, Li Binghui, Huang Yongqiu, *et al.* Case study of advanced treatment for printing and dyeing wastewater in accordance with surface water quasi IV standard [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(4): 89 - 92 (in Chinese).
- [5] 杜创,李栋. 反硝化滤池在某工业园区污水处理厂的中试研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(9): 73 - 76.
Du Chuang, Li Dong. Pilot scale test of denitrification filter in an industrial zone wastewater treatment plant [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(9): 73 - 76 (in Chinese).
- [6] 石东,丁磊,董良飞. 反硝化生物滤池脱氮的中试研究[J]. 中国给水排水, 2017, 33(1): 43 - 47.
Shi Dong, Ding Lei, Dong Liangfei. Pilot study on denitrification biofilter for nitrogen removal [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(1): 43 - 47 (in Chinese).
- [7] 汪荣,张有铭,杨卫东. 前置反硝化 BIOSTYR 工艺处理生活污水的效能研究[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(4): 60 - 64.
Wang Rong, Zhang Youming, Yang Weidong. Study on the performance of BIOSTYR process combining with prepositive denitrification for municipal sewage treatment [J]. Environmental Pollution and Control, 2014, 36(4): 60 - 64 (in Chinese).
- [8] 高欣,高梦国,周丹丹,等. 前置反硝化 - 曝气生物滤池低温脱氮效能中试研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(6): 76 - 79.
Gao Xin, Gao Mengguo, Zhou Dandan, *et al.* Pilot scale study on nitrogen removal efficiency of predenitrification biological aerated filter under low temperature condition [J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(6): 76 - 79 (in Chinese).
- [9] 王舜和,郭淑琴,李朦. 降低负荷 + 臭氧催化氧化用于张贵庄污水处理厂提标改造[J]. 中国给水排水, 2017, 33(6): 56 - 58, 62.
Wang Shunhe, Guo Shuqin, Li Meng. Renovation upgrading project of Zhangguizhuang wastewater treatment plant via reduction pollutants load + ozone catalytic oxidation process [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(6): 56 - 58, 62 (in Chinese).

- [10] 陈莉,周鹏飞,刘洋,等. 电磁催化臭氧氧化在难降解废水升级改造中的应用[J]. 水处理技术,2017,43(6):120-122.

Chen Li, Zhou Pengfei, Liu Yang, *et al.* Application of EM catalytic oxidation technology to upgrading and reconstruction of refractory wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2017, 43 (6): 120 - 122 (in Chinese).

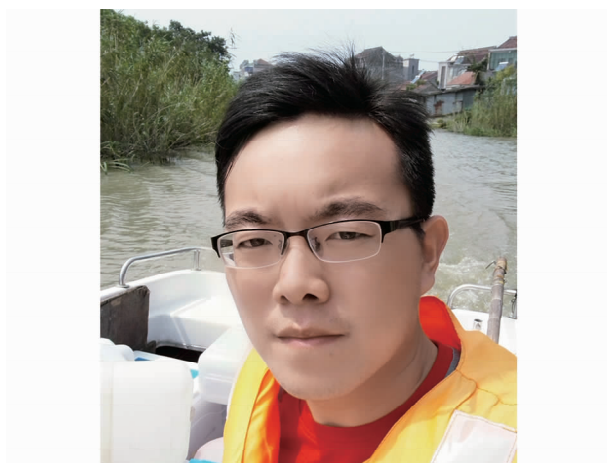
- [11] 管相宁,马宗凯,李之鹏,等. 浮动床臭氧催化氧化系统深度处理印染废水研究[J]. 水处理技术,2018,44(11):80-83.

Guan Xiangning, Ma Zongkai, Li Zhipeng, *et al.* Study on the floating bed ozone catalytic oxidation system for printing and dyeing wastewater advanced treatment[J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44 (11): 80 - 83 (in Chinese).

- [12] 王瑞,夏文辉,原建光. MBBR + 臭氧电磁催化氧化用于污水处理厂提标扩建[J]. 中国给水排水,2017,33(8):86-89.

Wang Rui, Xia Wenhui, Yuan Jianguang. MBBR + ozonation together with electromagnetic catalytic oxidation for upgrading project of wastewater treatment

plant[J]. China Water & Wastewater, 2017, 33 (8): 86 - 89 (in Chinese).



作者简介:姚通(1990 -),男,安徽蚌埠人,硕士,工程师,研究方向为高级氧化技术在工业污水处理中的应用,已发表SCI论文3篇,科技核心期刊论文1篇,申请专利4项(2项已授权)。

E-mail: yaotong90@163.com

收稿日期:2019-05-13

(上接第71页)

- [7] Jeong B, Oh M S, Park H M, *et al.* Elimination of microcystin-LR and residual Mn species using permanganate and powdered activated carbon: Oxidation products and pathways [J]. Water Res, 2017, 114: 189 - 199.

- [8] 罗岳平,施周,张丽娟,等. 用粉末活性炭作前助凝剂提高PAC除藻效果的研究[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(8): 77 - 81.

Luo Yueping, Shi Zhou, Zhang Lijuan, *et al.* Study on the enhanced removal of algae by adding powdered activated carbon in PAC flocculation process [J]. Environmental Science and Management, 2011, 36 (8): 77 - 81 (in Chinese).

- [9] Zhang L, Qiao J, Lei Q. The study of green algae removal by potassium permanganate pre-oxidation enhanced coagulation [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(1): 73 - 78.

- [10] 李春梅,许仕荣,王长平,等. 高锰酸钾对藻细胞及胞外有机物的控制效果[J]. 环境工程学报, 2018, 12(7): 1879 - 1887.

Li Chunmei, Xu Shirong, Wang Changping, *et al.* Effect of potassium permanganate on algal cells and extracellular organics control [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12 (7): 1879 - 1887 (in Chinese).



作者简介:李思敏(1968 -),男,陕西乾县人,博士,教授,主要研究方向为水及废水处理理论与技术。

E-mail: chyei@126.com

收稿日期:2019-12-04