

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.10.024

皮革加工企业废水提标改造工程实例

朱召军¹, 陈涛², 范安亿¹, 王元东¹, 刘博¹

(1. 河南省正大环境科技咨询工程有限公司, 河南 郑州 450000; 2. 郑州大学环境技术咨询工程有限公司, 河南 郑州 450000)

摘要: 河南某皮革加工企业废水处理工程设计规模为 $1 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 采用初沉+物化反应沉淀+ABR+A/O氧化沟组合处理工艺。由于废水水质和执行排放标准的变化(由间接排放变为直接排放), 需对原有工艺进行改造。高磷废水增加Fenton氧化预处理工艺; 含硫、脱脂废水增加A/O工艺, 强化脱氮; 末端采用两级Fenton氧化深度处理工艺。连续1年的运行结果表明, 即使进水水质波动较大, 改造后的深度处理工艺对COD、TP、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 及TN的平均去除率分别达到89.0%、94.4%、28.4%、23.3%, 出水主要指标可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准。该工程改造投资为5 700万元, 综合运行费用为9.4元/ m^3 。

关键词: 皮革废水; 提标改造; Fenton氧化

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2023)10-0144-06

An Example of Tannery Wastewater Treatment Upgrading Project

ZHU Zhao-jun¹, CHEN Tao², FAN An-yi¹, WANG Yuan-dong¹, LIU Bo¹

(1. Henan Zhengda Environmental Technology & Consulting Co. Ltd., Zhengzhou 450000, China; 2. Zhengzhou University Environmental Technology Consulting Engineering Co. Ltd., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The design capacity of a tannery wastewater treatment project in Henan Province is $1 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, and the combined process of primary sedimentation, physicochemical reaction sedimentation, anaerobic baffled reactor, and oxidation ditch was used. Due to the change of wastewater quality and discharge standard from indirect emissions to direct emissions, the original treatment process needs to be transformed. The pretreatment of Fenton oxidation is added for high phosphorus wastewater, the anoxic/aerobic process and enhanced nitrogen removal are added for wastewater containing sulfur and degreasing, and two-stage Fenton oxidation advanced treatment process are added at the end. The operation results of a year indicate that even if the influent quality fluctuated greatly, the average removal rates of COD, TP, $\text{NH}_3\text{-N}$ and TN by the modified advanced treatment process reached 89.0%, 94.4%, 28.4%, 23.3%, respectively, and the main indicators of effluent could reach the first level A criteria of *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918-2002). The investment of renovation is 57 million yuan, and the comprehensive operating cost is 9.4 yuan/ m^3 .

Key words: tannery wastewater; upgrading and reconstruction; Fenton oxidation

池有效池容 80 m^3 , $\text{HRT}=57.8\text{ min}$;沉淀池采用辐流式,表面水力负荷 $0.54\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,沉淀时间 4.6 h ;设不锈钢搅拌机3台、半桥式刮泥机1台、排泥泵2台。调酸池控制废水 pH 为 $4\sim 5$,反应池投加芬顿试剂、PAM,中和池投加 NaOH 控制 pH 为 $6\sim 9$ 。沉淀池出水自流进入预酸化池。

3.2.2 含硫、脱脂废水预处理系统($1\,000\text{ m}^3/\text{d}$)

① 2#格栅、调节池。钢混结构,1座,有效池容 337.5 m^3 , $\text{HRT}=8.1\text{ h}$ 。设机械细格栅1台、高速潜水推流器2台、潜污泵2台。

② 吹脱池。钢混结构,1座,有效容积 225 m^3 , $\text{HRT}=5.4\text{ h}$ 。池底设置曝气系统,曝气强度 $3\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$;投加药剂为硫酸、脱硫剂、PAM。

③ 3#初沉池。钢混结构,1座,表面水力负荷 $0.37\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,沉淀时间 6.8 h 。设半桥式周边传动刮泥机1台、排泥泵2台。

④ 脱硫曝气池。钢混结构,1座,有效容积为 $1\,212\text{ m}^3$, $\text{HRT}=1.2\text{ d}$ 。池底设置曝气系统,曝气强度 $4\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

⑤ 中沉池。同3#初沉池。

⑥ A/O池。新建,钢混结构,1座,缺氧区有效容积为 525 m^3 , $\text{HRT}=12.6\text{ h}$,好氧区有效容积为 $1\,725\text{ m}^3$, $\text{HRT}=1.7\text{ d}$, MLSS 为 $5\,500\text{ mg/L}$,污泥负荷 $0.21\text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$,污泥回流比 100% ,混合液回流比 300% ;设潜水推流器3台、穿墙泵3台,池底设置曝气系统,曝气强度 $4\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。

⑦ 终沉池。新建,同3#初沉池;设污泥泵3台,用于污泥回流及剩余污泥排放。

⑧ 中间提升池。新建,钢混结构,1座,有效容积 84 m^3 , $\text{HRT}=2\text{ h}$ 。设潜污泵3台,污水提升至ABR池。

3.2.3 综合废水预处理系统($7\,000\text{ m}^3/\text{d}$)

① 格栅、集水池。联建,钢混结构,2组并联;集水池,2座,有效容积 312 m^3 ;设置机械粗格栅2套(配套螺旋输送机1台)、潜水搅拌器2台、提升泵4台。

② 细格栅、旋流沉砂池。联建,钢混结构,2组并联;旋流沉砂池,2座, $\text{HRT}=130\text{ s}$;设机械细格栅2套(配螺旋输送机1台)、沉砂器2台、砂水分离器1台。

③ 1#初沉池。钢混结构,2座,表面水力负荷为 $0.73\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,沉淀时间为 4.1 h ;设置半桥式

周边传动刮泥机2台、螺杆排泥泵3台。

④ 调节池。钢混结构,2座,有效容积为 $2\,722.5\text{ m}^3$, $\text{HRT}=18.7\text{ h}$ 。设潜水搅拌机8台。

⑤ 物化反应沉淀池。同1#初沉池;另在进水口设置2座絮凝反应池,单池反应时间 23.0 min ,设框式搅拌机4台。

3.2.4 综合废水生化处理系统($10\,000\text{ m}^3/\text{d}$)

① 预酸化池。与调节池、加药间联建,钢混结构,1座,有效容积为 $3\,942\text{ m}^3$, $\text{HRT}=13.5\text{ h}$;设潜水推流器4台、潜污泵3台。

② ABR池。钢混结构,2座,有效池容为 $14\,840\text{ m}^3$, $\text{HRT}=1.5\text{ d}$,上流室与下流室的宽度比为 $3.3:1$,容积负荷为 $1.2\text{ kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$;每个上流室设3个泥斗、1套排泥管,每个下流室设1套污泥回流管;池顶设置水封器2个,气水分离器1套。

③ ABR沉淀池。钢混结构,2座;表面水力负荷为 $0.46\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,沉淀时间为 4.3 h ;配套1座污泥井;设半桥式周边传动刮泥机2台,排泥泵3台。

④ A/O氧化沟。钢混结构,2座,有效容积为 $52\,576\text{ m}^3$;兼氧区 $14\,870\text{ m}^3$, $\text{HRT}=1.5\text{ d}$;好氧区 $37\,706\text{ m}^3$, $\text{HRT}=3.8\text{ d}$, MLSS 为 $6\,000\text{ mg/L}$,有机污泥负荷 $0.04\text{ kgCOD}/(\text{kgMLSS}\cdot\text{d})$,混合液回流比 300% 。

设低速推流器28台,管式微孔曝气器 $8\,900$ 套,曝气量为 $2\sim 4\text{ m}^3/(\text{个}\cdot\text{h})$,混合液回流泵4台。

⑤ 二沉池。钢混结构,2座,表面水力负荷为 $0.34\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,沉淀时间为 5.8 h ;与污泥提升泵房联建;设半桥式周边传动刮泥机2台、排泥泵3台。

⑥ 中间水池。钢混结构,1座,有效容积 525 m^3 ,设潜污泵3台。

3.2.5 综合废水深度处理系统($10\,000\text{ m}^3/\text{d}$)

① 臭氧高级氧化池

新建,钢混结构,2座,有效容积 600 m^3 , $\text{HRT}=1.4\text{ h}$ 。设臭氧发生器2台。

② 一级芬顿氧化池

新建,钢混结构,1座,有效容积 540 m^3 , $\text{HRT}=1.3\text{ h}$ 。池底设空气搅拌系统。

③ 1#三沉池

新建,钢混结构,1座,表面水力负荷为 $0.68\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,沉淀时间为 2.9 h 。设半桥式周边传动刮泥机1台、排泥泵3台。

④ 二级芬顿氧化池

新建,钢混结构,1座,有效容积800 m³,HRT=1.9 h。池底设空气搅拌系统。

⑤ 2#三沉池

新建,同1#三沉池。

3.2.6 污泥处理系统

① 污泥浓缩池

新建1座(共3座),钢混结构,设全桥式污泥浓缩机3台。

② 污泥脱水间

框架结构,1座,新增全自动隔膜式板框压滤机

1台(共4台),同时配套高压污泥泵4台以及加药装置4套。

4 实际运行效果及经济分析

该项目于2019年建成并投入运行。近一年来,污水厂实际处理水量为6 550~10 179 m³/d,平均为8 791 m³/d,以2021年全年运行数据(月均值,各预处理及生化段水质数据源于污水厂化验室,总出水水质数据源于在线监测设备)分析各主要工艺单元对COD、NH₃-N、TP、TN的去除效果,具体分别如表2~5所示。

表2 2021年污水处理厂COD运行数据

Tab.2 Operation data of COD of the wastewater treatment plant in 2021 mg·L⁻¹

月份	高磷废水预处理进水	高磷废水预处理出水	含硫、脱脂废水预处理进水	含硫、脱脂废水预处理出水	综合废水预处理进水	综合废水预处理出水	综合废水生化处理出水	综合废水深度处理出水
1	2 960	532	8 080	285	6 010	3 200	192	25
2	2 430	720	5 750	347	4 280	2 150	240	28
3	4 300	594	8 150	466	4 020	2 770	208	24
4	4 530	786	9 850	525	4 610	3 430	216	25
5	5 590	877	10 500	567	4 760	3 470	225	24
6	4 940	751	10 600	538	3 980	2 980	244	23
7	5 020	741	10 600	428	4 180	3 920	224	22
8	6 240	870	10 000	574	4 300	3 990	201	21
9	6 500	834	10 800	559	4 310	4 280	204	22
10	7 260	918	10 200	460	4 320	3 960	230	25
11	4 750	892	10 800	362	4 790	4 010	241	29
12	5 890	1 150	9 470	385	4 270	3 800	253	27

由表2可知:①高磷、含硫及脱脂废水的COD波动较大,分别为2 430~7 260、5 750~10 800 mg/L;综合废水的COD波动相对较小,平均为4 485 mg/L;②

高磷、含硫及脱脂废水预处理及综合废水深度处理对COD的平均去除率分别达到83.1%、95.2%、89.0%。

表3 2021年污水处理厂NH₃-N运行数据

Tab.3 Operation data of NH₃-N of the wastewater treatment plant in 2021 mg·L⁻¹

月份	高磷废水预处理进水	高磷废水预处理出水	含硫、脱脂废水预处理进水	含硫、脱脂废水预处理出水	综合废水预处理进水	综合废水预处理出水	综合废水生化处理出水	综合废水深度处理出水
1	32	24	199	96	40	31	7.3	4.6
2	39	28	171	86	70	40	11	4.7
3	46	33	124	84	74	42	8.7	4.9
4	38	26	208	82	65	37	1.6	1.2
5	35	27	211	82	72	38	2.0	1.8
6	40	31	202	104	90	64	2.0	1.8
7	38	33	165	93	88	74	2.5	1.8
8	45	39	253	94	88	73	1.8	1.7
9	35	27	192	91	87	75	1.6	1.2
10	35	25	190	71	88	72	2.0	1.5
11	46	36	135	64	87	70	1.9	1.3
12	32	26	133	98	84	65	2.8	1.6

由表 3 可知:①含硫、脱脂废水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度高且波动较大,是其他废水的 1.4~7.9 倍;②高磷、含硫及脱脂废水预处理及综合废水深度处理对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的平均去除率分别为 23.6%、50.3%、28.4%。

表 4 2021 年污水处理厂 TP 运行数据

Tab.4 Operation data of TP of the wastewater treatment plant in 2021 mg·L⁻¹

月份	高磷废水预处理进水	高磷废水预处理出水	含硫、脱脂废水预处理进水	含硫、脱脂废水预处理出水	综合废水预处理进水	综合废水预处理出水	综合废水生化处理出水	综合废水深度处理出水
1	113	17	8.7	6.4	40	21	7.7	0.41
2	77	17	6.9	5.3	22	18	7.5	0.40
3	104	15	5.8	3.7	23	20	8.8	0.43
4	109	28	8.2	4.1	30	20	7.5	0.47
5	112	37	15	7.1	43	30	8.4	0.40
6	109	33	12	6.7	25	21	9.5	0.43
7	112	33	11	6.0	20	16	5.8	0.35
8	97	30	7.7	5.6	21	14	5.0	0.27
9	111	31	7.9	6.1	19	15	4.9	0.26
10	143	29	7.8	5.0	17	15	4.6	0.29
11	137	28	7.1	6.2	18	14	4.8	0.33
12	120	34	7.6	5.6	16	15	5.9	0.39

由表 4 可知:高磷废水 TP 平均为 112.1 mg/L, 处理后平均为 0.37 mg/L;预处理及综合废水深度处理经预处理及生化处理后平均为 6.7 mg/L,经深度处理对 TP 的平均去除率分别为 75.2%、94.4%。

表 5 2021 年污水处理厂 TN 运行数据

Tab.5 Operation data of TN of the wastewater treatment plant in 2021 mg·L⁻¹

月份	高磷废水预处理进水	高磷废水预处理出水	含硫、脱脂废水预处理进水	含硫、脱脂废水预处理出水	综合废水预处理进水	综合废水预处理出水	综合废水生化处理出水	综合废水深度处理出水
1	50	31	447	121	93	64	21	15
2	57	35	286	113	100	80	20	14
3	65	40	229	98	90	76	11	9
4	49	32	469	108	93	80	14	11
5	52	33	364	99	106	84	13	10
6	58	42	421	125	101	85	12	9
7	56	40	372	121	105	85	12	9
8	66	47	418	123	98	77	11	10
9	52	34	376	119	112	73	19	14
10	52	31	461	102	95	66	16	11
11	60	43	305	85	99	78	12	10
12	55	32	315	128	89	61	10	8

由表 5 可知:①含硫、脱脂废水 TN 波动较大,平均为 371.8 mg/L,经预处理后平均为 111.7 mg/L;②含硫、脱脂和高磷废水预处理及深度处理对 TN 的平均去除率分别为 68.9%、34.7%、23.3%,总出水 TN 平均为 10.8 mg/L。

该提标改造工程总投资为 5 700 万元。直接运行费用共计 9.4 元/m³,其中:人工费 0.4 元/m³,电费 2.7 元/m³,药剂(双氧水、硫酸亚铁、硫酸、液碱等)费 5.9 元/m³,污泥处置费 0.4 元/m³。主要运行经验总结如下:

- ① 高级氧化工艺对有机磷去除效果较好,但运行成本相对较高。
- ② 由于水质、水量波动较大,所有加药单元需每天检测水质,确定最佳加药量,避免浪费。
- ③ 混合液回流泵出口宜设置流量计,以便精准控制回流比。

5 结语

① 由于皮革加工过程中需加入大量酸、碱、洗涤剂、盐、脱脂剂、加脂剂、染料等药剂,因此其外排废水具有水质水量波动大、色度高、氮高、有机磷高、硫化物高等特点,属于较难处理的高浓度有机废水。

② 由于废水水质和执行排放标准的变化,废水处理工程改造包括高磷废水增加Fenton氧化预处理工艺;含硫、脱脂废水增加A/O工艺,强化脱氮;末端采用两级Fenton氧化深度处理工艺。该工程投资为5700万元,综合运行费用为9.4元/m³。

③ 即使进水水质波动较大,改造后的深度处理工艺对COD、TP、氨氮、总氮的平均去除率分别达到89.0%、94.4%、28.4%、23.3%,出水主要污染物指标可达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准。

参考文献:

- [1] 李明智,王晓敏,王震,等. 皮革废水原位强化生物脱氮工程示范研究[J]. 工业水处理, 2018, 38(12): 105-108.
- LI Mingzhi, WANG Xiaomin, WANG Zhen, *et al.* Research on tannery wastewater treatment demonstration by in situ enhanced bio-denitrification technology [J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(12): 105-108 (in Chinese).
- [2] 黄小琴,汪晓军,饶力,等. 臭氧/曝气生物滤池/Fenton工艺深度处理皮革废水[J]. 中国给水排水, 2016, 32(20): 103-105, 110.
- HUANG Xiaoqin, WANG Xiaojun, RAO Li, *et al.* Advanced treatment of tannery wastewater by combined process of catalytic ozonation, biological aerated filter and Fenton oxidation [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(20): 103-105, 110 (in Chinese).
- [3] 刘兴静,玄鹤林,杨迪,等. 天津某工业园区污水厂扩容与提标改造工程实例[J]. 中国给水排水, 2020, 36(2): 103-108.
- LIU Xingjing, XUAN Helin, YANG Di, *et al.* Case of expansion and upgrading project of wastewater treatment plant in an industrial park in Tianjin [J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(2): 103-108 (in Chinese).
- [4] 苟晓东,陈华东,滕龙,等. 某皮革企业废水处理改扩建工程设计实例[J]. 中国给水排水, 2017, 33(18): 94-98.
- GOU Xiaodong, CHEN Huadong, TENG Long, *et al.* An example of reconstruction project design of leather production wastewater treatment [J]. China Water & Wastewater, 2017, 33(18): 94-98 (in Chinese).
- [5] 王勇,李伟光,宿程远,等. 响应曲面法优化均相Fenton深度处理皮革废水[J]. 环境科学学报, 2012, 32(10): 2408-2414.
- WANG Yong, LI Weiguang, SU Chengyuan, *et al.* Optimization on homogeneous Fenton advanced treatment of tannery wastewater using response surface methodology [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(10): 2408-2414 (in Chinese).

作者简介:朱召军(1988—),男,河南平顶山人,硕士,工程师,主要研究方向为水污染控制与生态修复。

E-mail:376588534@qq.com

收稿日期:2022-05-25

修回日期:2022-06-27

(编辑:衣春敏)

尊法学法守法用法, 治水管水兴水护水