

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.06.018

Bardenpho-臭氧催化氧化-双膜法用于再生水厂

王秋晨¹, 姜红², 张勇³, 陈娣¹

(1. 山东省城建设计院, 山东 济南 250021; 2. 山东省建设建工集团消防工程有限公司, 山东 济南 250101; 3. 山东省工程咨询院, 山东 济南 250013)

摘要: 山东省某县经济开发区污水处理厂总规模为 $4.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 一期采用 A^2O 生化池+气浮池+纤维束滤池工艺, 二期采用调节池-涡凹气浮池-水解酸化池- A^2O 生化池-二沉池-高效沉淀池-臭氧接触池-V型砂滤池工艺。现状一期和二期工程出水水质均能稳定达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准。因服务范围内多家企业有再生水使用需求, 通过改造二期工程生化系统及深度处理系统, 使出水水质提标至地表准Ⅳ类水质后, 再与一期出水勾兑进入再生水系统。二期改造采用Bardenpho及臭氧催化氧化工艺, 再生水系统采用双膜法(UF+RO)进一步去除盐分。2022年通水以来, 实际再生水量为 $1\,530 \text{ m}^3/\text{d}$, 再生水费用为 $2.0 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。整个系统运行安全稳定, 出水满足企业用水要求, 效果良好。

关键词: Bardenpho工艺; 臭氧催化氧化; UF工艺; RO工艺; 再生水厂; 脱盐

中图分类号: TU992 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2024)06-0103-05

Application of Bardenpho, Ozone Catalytic Oxidation and Dual Membrane (UF & RO) Method in a Reclaimed Water Plant

WANG Qiu-chen¹, JIANG Hong², ZHANG Yong³, CHEN Di¹

(1. Shandong Urban Construction Design Institute, Jinan 250021, China; 2. Shandong Building Construction Engineering Group Fire Protection Engineering Co. Ltd., Jinan 250101, China; 3. Shandong Engineering Consulting Institute, Jinan 250013, China)

Abstract: The total capacity of the wastewater treatment plant (WWTP) in a county in Shandong Province is $4.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$. The first phase adopts A^2O biochemical tank, air floating tank, and fiber buddle filter process, while phase II adopts regulating tank, vortex cavity floating tank, hydrolytic tank, A^2O biochemical tank, secondary sedimentation tank, high-efficiency sedimentation tank, ozone contact tank and V-shaped sand filter. The effluent quality of the first and second phase of the project can stably meet the first-level A criteria of the *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918—2002). Due to the demand for reclaimed water by multiple enterprises in the service scope, by renovating the biochemical system and advanced treatment system in phase II project, the effluent quality is upgraded to quasi-Ⅳ of *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838—2002), and then blended with the first phase effluent to enter the reclaimed water system. The renovated phase II project adopts Bardenpho and ozone catalytic oxidation technology, while the reclaimed water system uses the UF and RO membrane method to further remove salt. Since operation in 2022, the actual reclaimed water volume is $1\,530 \text{ m}^3/\text{d}$, and the cost of reclaimed water is $2.0 \text{ yuan}/\text{m}^3$. The system operates safely and stably, and the effluent meets the water requirements of enterprises with good effect.

Key words: Bardenpho process; ozone catalytic oxidation; UF process; RO process; reclaimed water plant; salt removal

1 工程概况、水质及问题分析

1.1 工程概况

山东省某县经济开发区污水处理厂总规模 $4.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 分两期建设。一期工程于2009年开工建设, 规模 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 采用粗、细格栅-曝气沉砂池-A²O生化池-气浮池-纤维束滤池-二氧化氯消毒工艺; 二期工程于2017年开工建设, 扩建规模 $3.0 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 采用粗、细格栅-曝气沉砂池-调节池-涡凹气浮池-水解酸化池-A²O生化池-二沉池-高效沉淀池-臭氧接触池-V型砂滤池-二氧化氯消毒工艺, 出水水质均执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002) 的一级A标准。现状进水多为生物、化工及能源加工废水, 含油脂较多, 根据当地环保要求, 外排水需达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002) 的准IV类水质要求, 再生水需达到特定企业回用要求, 因此提标改造及再生水厂的建设需重视有机物的进一步减量及盐分的削减。

一期工程现状进水为市政污水, 以生活污水居多, 盐分较少, 水质较好, 出水水质能稳定达到一级A标准, 本次直接作为再生水工程的进水源, 不再另外进行提标改造。二期工程提标后取其中 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 与现状一期 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 合并进入新建的再生水工程, 作为再生水工程的水源水, 剩余的 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 达到地表水准IV类标准后外排。

1.2 现状水质分析

① 一期工程水质

一期工程进水以生活污水为主, 主要设计水质: COD $\leq 500 \text{ mg/L}$, BOD₅ $\leq 280 \text{ mg/L}$, SS $\leq 300 \text{ mg/L}$, NH₃-N $\leq 40 \text{ mg/L}$, TN $\leq 50 \text{ mg/L}$, TP $\leq 5.0 \text{ mg/L}$, 实际平均进水水质: COD $\leq 200 \text{ mg/L}$, BOD₅ $\leq 150 \text{ mg/L}$, SS $\leq 200 \text{ mg/L}$, NH₃-N $\leq 20 \text{ mg/L}$, TN $\leq 30 \text{ mg/L}$, TP $\leq 1.5 \text{ mg/L}$; 出水水质执行一级A标准。

② 二期工程水质

二期工程进水混有几种工业废水且含油脂较多。二期工程采用不同的工艺先进行分质处理, 再与一期工程出水混合后水质能稳定达到一级A标准。

二期工程的进、出水水质分析如表1所示。

表1 二期工程进、出水水质

Tab.1 Influent and effluent quality of phase II

mg·L⁻¹

项目		COD	NH ₃ -N	TN	TP
二期设计进水		500 (800)	40	50	5
实际进水	平均值	210	20.10	27.95	1.20
	最高值	460	30.18	36.60	2.07
	最低值	94	10.15	18.67	0.89
实际出水	平均值	28.7	0.41	7.04	0.21
	最高值	38.6	1.57	12.30	0.36
	最低值	15.3	0.26	3.13	0.01
现状厂区设计出水 (一级A标准)		≤50	≤5(8)	≤15	≤0.5
提标改造后出水 (地表水准Ⅳ类标准)		≤30	≤1.5	≤10	≤0.3

③ 再生水水质

监测总出水口水质: TDS $\leq 4\,000 \text{ mg/L}$, 电导率 $\leq 6\,240 \mu\text{S/cm}$, 硬度 $\leq 3\,150 \text{ mg/L}$, 氯离子 $\leq 2\,000 \text{ mg/L}$ 。

再生水出水水质需要满足《城市污水再生利用 工业用水水质》(GB/T 19923—2005) 及《城市污水再生利用 城市杂用水水质》(GB/T 18920—2020) 标准及企业回用标准: TDS $\leq 1\,000 \text{ mg/L}$, 电导率 $\leq 1\,500 \mu\text{S/cm}$, 硬度 $\leq 450 \text{ mg/L}$, 氯离子 $\leq 250 \text{ mg/L}$, 浊度 $\leq 5 \text{ NTU}$, 余氯 $\geq 0.05 \text{ mg/L}$ 。

1.3 现状问题及提标核心工艺

1.3.1 提标改造工程

二期工程目前运行效果较好, 出水水质能够稳定达到一级A标准。与地表水准IV类水质相比, COD及TN不能稳定达标, 氨氮、TP偶尔超标。

① 根据山东省内“两清零一提标”要求, 本次设计出水TN $\leq 10 \text{ mg/L}$ 。新标准下, 要求脱氮率至少高于80%, TN的脱除全部由二级生化处理完成。此次将生化池由A²O改为Bardenpho(A²O+AO)工艺, 同时增加碳源投加设施, 以进一步提高二级生化系统的脱氮率。对TN的去除几乎完全靠生物脱氮去除。Bardenpho(A²O+AO)工艺是目前比较流行的一种AAO污水处理工艺, 其工艺模式为AAO+AO, 形

式上与多级AO类似,但实际设计和原理有较大不同。由于采用了两级A/O工艺,脱氮除磷效果较好,脱氮效率可达90%~95%。

本次将现状AAO生化池改造为五段Bardenpho生化池。由于采用了两段缺氧、两段好氧工艺,污染物在各段之间存在浓度差,形成较高的降解梯度,提高了污染物去除效率。与传统的AAO相比,在第二级A/O工艺中,由第一好氧池而来的混合液进入第二缺氧池后,反硝化菌利用混合液中的内源代谢物质进一步反硝化,反硝化产生的 N_2 在第二好氧池经曝气吹脱释放,改善了污泥的沉降性能,大大提高了反硝化脱氮效率。此次改造在总停留时间不变的情况下,重新调整优化各分区停留时间:厌氧池1.85 h、一级缺氧池3.7 h、一级好氧池11.68 h、二级缺氧池2.66 h、二级好氧池2.66 h,结合碳源投加优化调整,确保出水TN稳定达标。

② 二期工程由于预处理完善、生化系统停留时间较长、生化池负荷较低,在保证充足的曝气和较长的污泥龄情况下,结合生化系统的优化改造(在现状好氧区后端增加搅拌设备,将部分好氧区改造为二级缺氧区),出水氨氮基本能稳定达到地表水Ⅳ类标准。

③ 对于本次提标改造重点控制指标COD,可通过改造臭氧接触方式提高臭氧氧化效率,进一步去除难降解COD。将二期普通臭氧氧化池改造为均相催化氧化工艺(由普通曝气头改为效率更高的射流曝气),进一步降低出水COD。

二期工程的工业废水中含有一定量的难降解物质,对难降解物质再进行深度生化处理意义不大,一般采用高级氧化法去除^[1]。目前常用的高级氧化技术主要为芬顿氧化和臭氧催化氧化。由于芬顿氧化需调酸调碱,大大增加成本,同时产生大量疑似危废污泥,不适用本项目。本工程重点采用臭氧氧化进行处理。由于普通臭氧氧化能力有限,且臭氧投加量很大,效果不理想,因此采用臭氧催化氧化技术。

与单一臭氧氧化技术相比,臭氧催化氧化技术的特色主要体现在两个方面:①高效臭氧溶气系统,利用电磁作用改变污水中分子的微观物质形态,提高臭氧气体的溶解效率,并有效减少臭氧投加量。②高效催化系统,分为均相催化和非均相催化两种^[2]。本次采用的均相催化反应机理是:a. 金

属离子促进臭氧分解,然后生成 $\cdot OH$,利用高活性的 $\cdot OH$ 氧化有机物;b. 金属离子和有机物络合,最终被臭氧氧化^[3]。

二期臭氧催化氧化小试结果见表2。现状臭氧投加量为25 mg/L。由表1可知,实际出水COD指标不能稳定达到30 mg/L。而根据表2数据,小试投加10 mg/L臭氧即可控制出水COD达到30 mg/L以下。为稳定出水指标,设计投加值为20 mg/L,即臭氧投加量由25 mg/L降至20 mg/L。由此可知,臭氧催化氧化在去除有机物方面确实优于普通臭氧氧化。

表2 二期臭氧催化氧化小试结果

Tab.2 Results of phase II ozone catalytic oxidation pilot test

项目	COD/ ($mg \cdot L^{-1}$)	氯离子/ ($mg \cdot L^{-1}$)	pH	电导率/ ($\mu S \cdot cm^{-1}$)	碳酸氢根/ ($mg \cdot L^{-1}$)
高效沉淀池出水	35	1 462		5 790	341
投加臭氧10 mg/L	26	1 480	8.56	5 290	317
投加臭氧20 mg/L	20	1 472	8.07	5 350	
投加臭氧30 mg/L	14	1 509	8.18	5 340	325

1.3.2 再生水工程

根据现状出水水质检测数据,含盐量、硬度及部分指标无法达到企业回用要求。本次新增 $3 \times 10^4 m^3/d$ 超滤+ $2 \times 10^4 m^3/d$ 反渗透系统处理污水处理厂出水,降低出水盐分、硬度等指标,达到企业回用要求。

2 再生水厂工艺设计

2.1 工艺方案

① 改造二期生化池,将现状 A^2O 工艺改造为Bardenpho(A^2O+AO)工艺,增加二级缺氧段,强化脱氮除磷能力。

② 改造二期臭氧氧化系统,将现状普通臭氧接触池改造为臭氧催化氧化池,强化对COD的去除。

③ 新建膜车间,内设双膜(UF+RO)膜组件;建设配套综合水池,提供和贮存膜池进出水;新建再生水泵房,将制备好的再生水泵入城区回用企业。

2.2 主要构(建)筑物及实际运行参数

该工程已竣工通水且运行良好,所有参数均为现状实际数据。

2.2.1 生化池改造

改造内容:在现状好氧区后端增加搅拌设备,

将部分好氧区改造为二级缺氧区,改造后形成厌氧区、一级缺氧区、一级好氧区、二级缺氧区、二级好氧区的分区布局。改造数量:2座。单座设计流量 $906\text{ m}^3/\text{h}$,有效水深 5.5 m ,有效容积 $15\,824\text{ m}^3$,污泥浓度(MLSS) $3\,500\text{ mg/L}$,污泥龄 21 d 。改造后各分区停留时间:厌氧池 1.85 h 、一级缺氧池 3.7 h 、一级好氧池 11.68 h 、二级缺氧池 2.66 h 、二级好氧池 2.66 h 。改造增加设备情况:低速潜水推进器 5 台,单池 2 台, 1 台冷备。单台参数: $D=720\text{ mm}$, $n=460\text{ r/min}$, $N=5.5\text{ kW}$ 。

2.2.2 臭氧池改造

改造目的:利用羟基自由基的强氧化性去除有机物。池体数量: 1 座, 2 格。设计流量 $1\,813\text{ m}^3/\text{h}$,设计臭氧投加量 20 mg/L ,反应时间 60 min 。臭氧催化氧化池的臭氧总投加量为 20 mg/L 。臭氧接触池改造:原外池壁不变,重做内部隔墙,改造后单格尺寸 $10.0\text{ m}\times 3.6\text{ m}$ 。新增主要设备及材料:高效臭氧溶气装置,不锈钢 316L 材质, $N=0.4\text{ kW}$, 4 套;定制泵, $Q=200\text{ m}^3/\text{h}$, $H=240\text{ kPa}$, $N=22\text{ kW}$,不锈钢 316L 材质,变频, 5 台, 4 用 1 冷备;二次混合设备,不锈钢 316L 材质, 4 套;均相催化反应器, $N=7.2\text{ kW}$, 2 台。原有臭氧发生器设备间及液氧站满足臭氧投加 20 mg/L 使用要求,本次利旧使用,不再进行变动。

2.2.3 新建再生水系统

① 膜车间

尺寸 $45.6\text{ m}\times 41.6\text{ m}\times 7.5\text{ m}$ 。设计 8 组UF系统,单组产水量 $144\text{ m}^3/\text{h}$,设计 6 组RO系统,单组产水量 $150\text{ m}^3/\text{h}$,COD去除率 98.0% ,脱盐率 97.0% 。
a. 超滤膜系统:原水泵,卧式单级离心泵 4 台(3 用 1 备,交替运行),额定流量 $440\text{ m}^3/\text{h}$,扬程 300 kPa ,功

率 55 kW ;超滤膜 512 支,膜元件面积 55.7 m^2 ,聚偏二氟乙烯材质,标称孔径 $0.02\text{ }\mu\text{m}$,中空纤维直径为 1.1 mm 外径/ 0.66 mm 内径,采用全流过滤(死端过滤)模式;b. RO系统:进水泵,卧式单级离心泵 4 台(3 用 1 备),额定流量 $420\text{ m}^3/\text{h}$,扬程 240 kPa ,功率 45 kW ;滤芯骨架为聚丙烯PP,滤芯精度 $5\text{ }\mu\text{m}$;高压泵立式多级离心高压泵 6 台,额定流量 $200\text{ m}^3/\text{h}$,扬程 $1\,380\text{ kPa}$,额定功率 110 kW ;反渗透膜元件 $1\,296$ 支,卷式芳香聚酰胺复合膜(TFC)材质,平均膜通量 $28\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,脱盐率为 $99.0\%\sim 99.6\%$;压力容器: 8 英寸($1\text{ 英寸}=2.54\text{ cm}$)侧联(六芯),FRT增强型玻璃钢材质,工作压力为 2.1 MPa ,RO膜壳数量为 216 根。

② 综合池

尺寸 $43.8\text{ m}\times 23.3\text{ m}\times 6.5\text{ m}$ (地下 2.0 m ,地上 4.5 m)。原水池处理能力 $30\,000\text{ m}^3/\text{d}$,有效池容 953.5 m^3 ,停留时间 0.76 h ;超滤产水池处理能力 $27\,000\text{ m}^3/\text{d}$,有效池容 806.93 m^3 ,停留时间 0.72 h ;反渗透产水池处理能力 $20\,000\text{ m}^3/\text{d}$,有效池容 467.17 m^3 ,停留时间 0.56 h ;清水池处理能力 $20\,000\text{ m}^3/\text{d}$,有效池容 $3\,238\text{ m}^3$,有效水深 6.0 m ,全部用作超滤产水时停留时间 2.87 h ,全部用作反渗透产水时停留时间 3.88 h 。由原污水处理厂加氯间引入消毒管加氯消毒。

③ 再生水泵房

加压送水至再生水管网,尺寸 $22.7\text{ m}\times 7.4\text{ m}\times 7.7\text{ m}$ (地下 2.0 m ,地上 5.7 m);主要设备:单级双吸卧式离心泵 6 台, 4 用 2 备, 2 台变频, $Q=209\text{ m}^3/\text{h}$, $H=450\text{ kPa}$, $N=45\text{ kW}$ 。

2.3 工艺流程

改造后的整体工艺流程见图1。

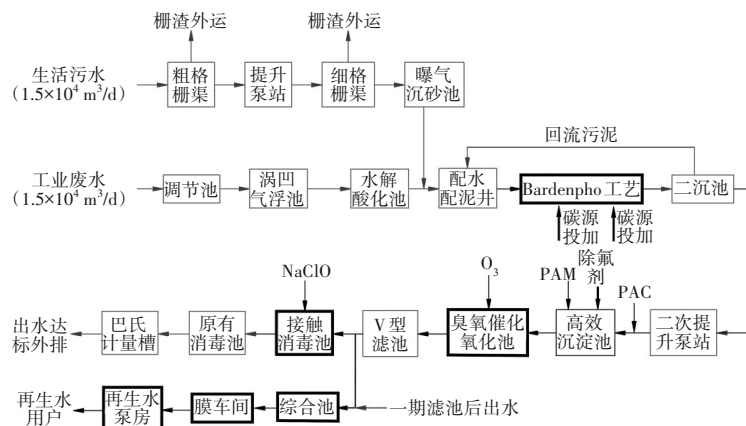


图1 改造后的整体工艺流程

Fig.1 Integrated process flow after renovation

3 工程投资及运行情况

该工程于 2021 年 10 月底完成竣工验收,总投资 6 483. 12 万元,工程直接费 5 176. 12 万元。2022 年通水以来,实际供水量为 1 530 m³/d,累计供水量为 47 400 m³/月。超滤膜组运行 3 组,2 用 1 备,循环使用;RO 膜组运行 2 组;根据各池液位、ORP、pH 等指标数据自动运行。改造后的实际出水水质、再生水水质分别见表 3、4。

表 3 改造后实际出水水质

Tab.3 Actual effluent quality after renovation

项目		mg·L ⁻¹			
实际出水	平均值	COD	NH ₃ -N	TN	TP
	最高值	16	0.31	5.2	0.13
	最低值	22	0.53	8.3	0.23
提标改造后出水标准 (地表水准Ⅳ类标准)		10	0.10	2.3	0.01
		≤30	≤1.5	≤10	≤0.3

表 4 改造后实际再生水水质

Tab.4 Actual reclaimed water quality after renovation

项目		TDS/ (mg·L ⁻¹)	电导率/ (μS·cm ⁻¹)	氯离子/ (mg·L ⁻¹)	浊度/ NTU
实际出水	平均值	53	74	18	1
	最高值	57	77	20	1
	最低值	43	72	16	1
再生水标准		≤1 000	≤1 500	≤250	≤5

由表 3、4 可知,该项目竣工后,生产运行良好,二期工程出水水质稳定达到地表水准Ⅳ类标准,反渗透最终出水 TDS≤57 mg/L、电导率≤77 μS/cm、总硬度未检出、氯离子≤20 mg/L、浊度≤1 NTU,余氯≥0. 05 mg/L,各项指标均达到且远优于企业回用水要求。提标改造工程运行单位费用(增量费用)为 0. 6 元/m³,再生水费用为 2. 0 元/m³。现状县城内非居民用水水价为 5. 3 元/m³,再生水费用远低于自来水费,可大大降低企业用水成本。

4 结论

山东省某县城污水厂采用 Bardenpho (A²O+

AO)+臭氧催化氧化工艺对原一级 A 标准出水进行准Ⅳ类提标改造,并以此为原水采用双膜法(UF+RO)进行再生水处理回用。二级生化 Bardenpho (A²O+AO)工艺的应用强化了对有机物及总氮的去除,臭氧催化氧化池的改造减少了臭氧用量,保障了出水水质的稳定达标。该工程竣工至今,系统运行安全稳定,盐分去除效果明显,回用至企业后提高了水的重复利用率。

参考文献:

[1] 高宗仁,张开海. 自养型反硝化+臭氧催化氧化应用于污水厂准Ⅳ类出水提标改造[J]. 工业水处理, 2022,42(9):190-195.
GAO Zongren, ZHANG Kaihai. Application of autotrophic denitrification+ozone catalytic oxidation in quasi class Ⅳ effluent standard extraction of sewage plant [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42 (9) : 190-195(in Chinese).
[2] 王磊,王婷. 臭氧催化氧化在污水处理厂提标改造中的应用[J]. 给水排水,2020,46(S1):540-543.
WANG Lei, WANG Ting. Catalytic ozonation in upgrading reconstruction of a WWTP [J]. Water & Wastewater Engineering, 2020, 46 (S1) : 540-543 (in Chinese).
[3] 孙志忠. 臭氧/多相催化氧化去除水中有机污染物效能与机理[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
SUN Zhizhong. Efficiency and Mechanism of Ozone/ Heterogeneous Catalytic Oxidation for Removal of Organic Pollutants in Water [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006(in Chinese).

作者简介:王秋晨(1984-),女,山东济南人,本科,高级工程师,注册公用设备工程师(给水排水),主要研究方向为水污染防治理论与技术。

E-mail:271958504@qq.com

收稿日期:2023-08-16

修回日期:2023-09-02

(编辑:衣春敏)