

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2022.20.011

A²O+MBR+臭氧催化氧化用于化工园区污水厂升级改造

张方方, 刘骁智, 张波

(青岛水务碧水源科技发展有限公司, 山东 青岛 266034)

摘要: 在山东省乐陵市铁营镇循环经济工业园1×10⁴ m³/d规模污水处理厂提标改造工程设计中,针对来水水量不稳定且水质成分复杂、污染物含量高、有毒有害物质多、难生物降解物质多、色度高等特点,以及污水处理厂无水量水质调节工艺且生化出水可溶性难降解COD高等问题,采用了增加应急事故调节池、通过更换碳源等手段强化原有A²O+MBR工艺处理效果,并增加臭氧催化氧化工艺的改造思路。试运行结果表明,出水水质可以稳定达到地表水Ⅳ类标准(TN除外)。污水处理厂提标改造工程总投资1 900万元,提标改造后直接运行成本约为1.99元/m³(不包括污泥处置、折旧、维修、膜工艺材料更换等费用)。

关键词: 化工园区污水处理厂; 提标改造; 臭氧催化氧化

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-4602(2022)20-0061-04

Application of A²O/MBR/Catalytic Ozonation in Upgrading and Reconstruction of Wastewater Treatment Plant in Chemical Industrial Park

ZHANG Fang-fang, LIU Xiao-zhi, ZHANG Bo

(Qingdao Water Origin Water Technology Development Co. Ltd., Qingdao 266034, China)

Abstract: In the design of a wastewater treatment plant upgrading project with scale of 1×10⁴ m³/d in Circular Economy Industrial Park, Tiejing Town, Laoling City, Shandong Province, the inflow is unstable and the water quality is characterized by complex composition, high pollutant concentration, containing lots of toxic, harmful and refractory substances and high chroma. In addition, there is no wastewater flow and quality adjustment process in the wastewater treatment plant, and high soluble refractory COD in the effluent from the biochemical process is detected. To solve these problems, a reconstruction scheme was proposed, including constructing an accident regulating tank and changing the carbon source to enhance the treatment performance of the original A²O/MBR process and adding catalytic ozonation process. The results of trial operation showed that the effluent quality stably reached the surface water class Ⅳ standard (except TN). The total investment of the wastewater treatment plant upgrading project was 19 million yuan, and the direct operating cost after upgrading was approximately 1.99 yuan/m³ (excluding the cost of sludge disposal, depreciation, maintenance, membrane process material replacement, etc.).

Key words: wastewater treatment plant in chemical industrial park; upgrading and reconstruction; catalytic ozonation

山东省乐陵市铁营污水处理厂BOT项目位于循环经济园区及辖区生活污水处理需要而规划建设
乐陵市铁营镇循环经济工业园内,是铁营镇为满足设置的污水处理设施。污水处理厂规模1×10⁴ m³/d,

2015年11月开始建设,2017年5月接纳污水,10月正式运行,出水水质满足《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级A标准。

2018年,按照入河排污许可和省级化工园区复评的要求,该污水厂出水水质需达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅳ类水质标准(TN除外),因此需实施提标改造。

1 提标改造工程设计水质水量

乐陵市铁营镇循环经济工业园规划面积13.5 km²。2011年—2015年主要发展生物制造、石油化工、精细化工及化工新材料、再生资源四大产业,2015年以后产业细化微调,发展精细化工和新材料、医药、石油化工深加工、再生资源等产业。

经调查,2023年服务范围内化工企业废水排放量将增加至250.4×10⁴ m³/a,企业正常生产按照330 d计算,工业废水排放量增加至0.75×10⁴ m³/d,外加服务范围内生活污水,按照折污系数0.9计算,2023年生活污水约0.21×10⁴ m³/d,另考虑管网10%的入渗量,预测2023年总污水量达到10 721 m³/d。故提标工程设计水量沿用原设计规模1×10⁴ m³/d。

污水厂接管水质特点如下:工业企业生产废水含有酸碱物质(pH)、各类难降解有机物(烃、卤代烃、醇、醚、醛、酮、酸、酯、酚、苯酚、酰胺、硝类化合物、有机胺类、有机硫类、杂环类化合物)等,具有水质成分复杂、污染物含量高、有毒有害物质多、难生物降解物质多、色度高等特点。从前期运行至今,污水厂来水各水质指标较设计进水水质偏低,但考虑未来随着示范园区工业废水量的逐年增加及水质的恶化,提标改造工程设计进水水质仍沿用原设计值,出水水质执行《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)Ⅳ类标准(TN除外),具体见表1。

表1 提标工程进、出水水质

Tab.1 Influent and effluent quality of upgrading project

项目	BOD ₅ / (mg·L ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	NH ₃ -N/ (mg·L ⁻¹)	TN/ (mg·L ⁻¹)	TP/ (mg·L ⁻¹)	pH
进水	150 (350)*	500	400	40	55	4.0	6~9
出水	6	30	6	1.5	15	0.3	6~9
注: *括号外数值为BOD ₅ /COD≤0.3时的控制指标,括号内数值为BOD ₅ /COD>0.3时的控制指标。							

2 提标改造工艺流程

2.1 提标前工艺流程

提标前污水处理厂工艺流程为污水进水→预处理→水解酸化池→A²O池→MBR膜池→臭氧接触池→活性炭滤池→消毒池。

2.2 提标工艺流程选择

污水处理厂接纳的废水主要为化工、石化废水和极少量生活污水,水质复杂,特征有机污染物众多,从前期运行分析,污水处理厂各进水指标浓度偏低且波动范围较大,具有较高的冲击负荷。原设计的A²O+MBR工艺,具有较强的抗冲击负荷能力及膜分离能力^[1],现状条件下,MBR膜出水的SS和NH₃-N已满足地表Ⅳ类水质要求,通过投加碳源和除磷药剂可保障TN、TP提标后达标,BOD₅通过生化处理和MBR膜截留作用,也可满足出水要求,重点是如何保证COD达标。污水处理厂进水COD数值虽低,但都已经过各企业污水处理系统处理,难生物降解有机物比例较高,臭氧活性炭深度处理工艺可保证出水COD<50 mg/L,但若想通过该工艺段将其降到30 mg/L,比较困难,所以可溶性难降解COD指标为本次提标改造的重点和难点。

根据此类化工工业园区废水的处理经验,提标改造仍然采用预处理+生化处理+深度处理的组合工艺^[2]。由于园区“一企一管”还未建设,目前仍然采用重力自流的方式收集接管废水,水质、水量具有较高的冲击负荷,因此必须充分考虑应急措施,新建事故调节池。现状生化系统的HRT约18 h,通过校核及实际运行经验,BOD₅、NH₃-N、TN等指标已满足提标排放要求,因此本次改造沿用原A²O+MBR工艺,只稍做调整强化其处理效果。本次改造主要考虑的指标是可溶性难降解COD,主要针对深度处理进行整改。原单纯臭氧氧化工艺中,臭氧分子氧化具有选择性,不能与原水中某些物质发生反应,导致COD去除率受限。相比单纯的臭氧氧化,以金属盐类为催化剂的均相催化氧化技术可更好地推动臭氧分解产生具有非选择强氧化性的羟基自由基,间接地与水中有机物作用。由于羟基自由基的氧化性强且具有广谱性,因此其降解效果更佳,可比单纯的臭氧氧化效率提升10%~30%左右^[3-4],故本次提标新增臭氧高级催化氧化工艺,代替原单纯臭氧氧化,并保留原活性炭滤池作为双重保障。新

增高级催化氧化工艺利用原臭氧制备系统及臭氧发生间。

具体工艺流程如图1所示。

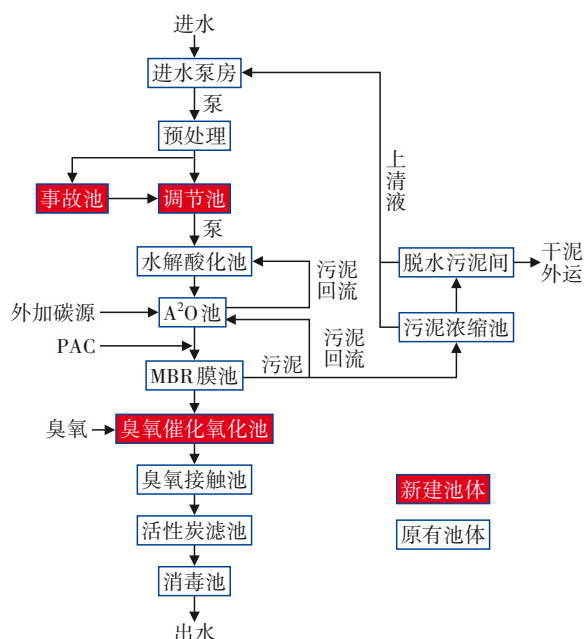


图1 改造后污水处理厂工艺流程

Fig.1 Process flow chart of the WWTP after reconstruction

3 改造工程设计

3.1 一级处理

新建事故调节池,设计水量为10 000 m³/d,分为4格,总停留时间8.79 h,搅拌方式为穿孔管曝气搅拌,4格交替曝气搅拌。曝气负荷5 m³/(m²·h)。事故调节池的主要作用在于调节水量水质,保证后续工艺的稳定运行,当有事故水进入时,兼作事故池贮存事故水,之后缓缓打入后续处理工艺,从而降低对污水厂正常运营的冲击。

启用原有水解酸化池。前期运行中,该工艺段未能很好运行,只起到过水作用。本次提标中,重新接种培养污泥,启用该工艺段,以增加污水的可生化性,便于后续生化处理。水解酸化池2座,单座设计流量208 m³/h,采用脉冲方式布水,上升流速0.90 m/h,混合区污泥浓度MLSS为15~20 g/L,停留时间6.8 h。

3.2 二级处理

本次提标改造工程二级处理沿用原来的A²O+MBR工艺。厌氧、缺氧、好氧、MBR膜池设计HRT分别为2.2、4.2、12.3、1.2 h。一般采用MBR工艺

的市政污水厂,其好氧池MLSS维持在6 000~8 000 mg/L,本项目由于进水浓度较低,好氧池MLSS在4 000~6 000 mg/L,MLVSS约为3 000 mg/L,*F/M*约为0.047 kgCOD/(kgMLSS·d),从前期运行来看,可满足目前水质水量的处理要求,如果未来进水负荷提高,生化池MLSS也会相应提高,依然可以实现各污染物指标的生化阶段去除率要求。故本次提标改造只对原工艺稍做调整:更换关闭不严的生化系列闸门,解决不能单系列运行问题;另外通过更换碳源等手段强化该段工艺效果,改造前采用过淀粉、乙酸钠等单一碳源,效果均不佳,改造工程采用针对本厂水质的液体复合碳源(主成分为葡萄糖,添加微生物益生因子)。

3.3 深度处理

新建臭氧催化氧化池1座,为二段式设计,单池平面尺寸4.5 m×6.0 m,单系列由两个滤池组成,共两个系列。总占地为26.6 m×14.6 m,臭氧接触区水深3.35 m(平均),池深8.0 m。设计进水COD为50 mg/L,出水COD为30 mg/L。为保证出水稳定达标,本方案初步设计采用2段投加,一段填料接触时间15 min,二段填料接触时间15 min,清水区停留时间30 min,总停留时间60 min。根据小试,O₃和去除COD的比值为1.2,故臭氧投加浓度为24 mg/L。臭氧投加采用射流曝气方式。

3.4 新建附属设施

新增1座综合加药间,内设碳源加药装置。原厂膜设备间内有碳源投加系统,但储存量较少,只能储存3 d的投加量,本次提标改造于新建加药间内增设两个乙酸钠储罐,达到10 d的药剂储量。

4 实际运行效果

乐陵市循环经济示范园区污水处理厂于2020年8月完成调试进入试运行阶段,试运行时间6个月,截至目前已稳定运行4个月,出水水质达标,主要指标如表2所示。

由表2中的数据可知,污水厂进水各指标波动较大,目前没有设置“一企一管”,对来水水质监控能力较为薄弱,很难实现对超标偷排的有效监管和溯源。MBR膜工艺体现了良好的抗水量和水质冲击负荷能力,针对缺碳源、缺营养的化工废水,可保证生化系统的稳定运行。除磷药剂选用聚合氯化铝。

表2 各工艺段主要指标监测值

Tab.2 Monitoring values of main indicators of each process section

项 目	COD		BOD ₅		NH ₃ -N		TP		TN	
	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值	范围	平均值
进水/(mg·L ⁻¹)	49.84~1 029	161.99	7.00~98.00	26.33	1.20~58.00	11.23	0.73~3.90	1.57	7.19~59	15.76
水解酸化池出水/(mg·L ⁻¹)	52.67~773.74	145.54			2.78~13.16	7.98	0.83~5.65	1.82	7.15~39.12	13.83
A ² O出水/(mg·L ⁻¹)	48.16~124.9	74.69			0.65~2.84	1.47	0.68~1.92	0.82	3.71~15.57	6.66
MBR出水/(mg·L ⁻¹)	23.45~57.19	36.98			0.30~2.65	0.89	0.18~0.50	0.27	3.54~13.07	6.45
高级催化氧化出水/(mg·L ⁻¹)	11.73~32.25	21.74			0.16~1.13	0.47	0.17~0.33	0.27	3.06~12.27	5.48
总出水/(mg·L ⁻¹)	9.03~30.10	20.09	3.00~6.00	5.20	0.09~0.88	0.26	0.16~0.33	0.22	2.09~9.57	4.63
总去除率/%	63.83~93.14	79.31	50.00~92.86	69.10	79.63~99.22	95.42	68.00~94.87	83.30	46.34~90.07	64.27

5 经济分析

改造工程总投资1 900万元,其中建筑工程费650万元(只包括新建池体与改造部分)、安装工程费186万元、设备购置费920万元、其他工程费144万元。

主要从电耗、药耗两方面来分析比较项目试运行期间实际运行费用和设计运行费用。工程设计水质和水量条件下,设计运行电费为0.84元/m³,电价为0.60元/(kW·h);设计药剂费为0.64元/m³。两者合计为1.48元/m³。实际电耗包括原有设备电耗0.59元/m³,及新增臭氧催化氧化工艺臭氧发生器电耗0.25元/m³,合计0.84元/m³,与设计值吻合。所用药剂包括碳源、除磷药剂PAC、MBR膜清洗用次氯酸钠和液氧,试运行期间,各部分药剂费用平均值:碳源0.33元/m³,除磷剂0.07元/m³,次氯酸钠0.034元/m³,液氧0.23元/m³,合计0.66元/m³。综上,电耗和药剂消耗费用合计约为1.5元/m³。药剂投加量根据进水水质水量实行人工调节,其中碳源投加量范围为90~150 mg/L,除磷剂PAC投加量范围为30~90 mg/L。废水处理厂目前定员13人,人均工资4 500元/月,人工费为0.49元/m³,则改造后污水厂实际直接运行成本约为1.99元/m³(不包括污泥处置、折旧、维修、膜工艺材料更换等费用)。

6 结论

在精细化工园区污水厂提标改造工程中,采用增加应急处理设施、强化生化处理、优化深度处理的改造思路,将污水厂工艺调整为进水→预处理→事故调节池→水解酸化池→A²O池→MBR膜池→臭氧催化氧化池→臭氧接触池→活性炭滤池→消毒池,

出水水质稳定达到地表水Ⅳ类水质标准(TN除外)。

参考文献:

- [1] 李力. 膜生物反应器技术在石化污水处理中的应用进展[J]. 化工环保, 2008, 28(2): 95-97.
LI Li. Progresses in application of membrane bioreactor technology to petrochemical wastewater treatment [J]. Environmental Protection Chemical Industry, 2008, 28(2): 95-97(in Chinese).
- [2] CAO G, YANG G, SHENG M, et al. Chemical industrial wastewater treated by combined biological and chemical oxidation process [J]. Water Science and Technology, 2009, 59(5): 1019-1024.
- [3] 彭澍晗, 吴德礼. 催化臭氧氧化深度处理工业废水的研究及应用[J]. 工业水处理, 2019, 39(1): 1-7.
PENG Shuhan, WU Deli. Research on catalytic ozonation and its application to the advanced treatment of industrial wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(1): 1-7(in Chinese).
- [4] 张耀辉, 涂勇, 唐敏, 等. Fe₂O₃-TiO₂-MnO₂/Al₂O₃催化臭氧氧化催化剂的制备及表征[J]. 中国环境科学, 2016, 36(10): 3003-3009.
ZHANG Yaohui, TU Yong, TANG Min, et al. Preparation and characterization of Fe₂O₃-TiO₂-MnO₂/Al₂O₃ catalysts [J]. China Environmental Science, 2016, 36(10): 3003-3009(in Chinese).

作者简介: 张方方(1984-), 女, 山东临沂人, 硕士, 工程师, 从事污水处理工程研究和设计工作。

E-mail: 1147480620@qq.com

收稿日期: 2021-05-21

修回日期: 2021-06-17

(编辑: 孔红春)