

## 工艺与设备

# 混凝-臭氧催化氧化-曝气生物滤池 处理工业园区污水

史振宇<sup>1,2</sup>, 刘建伟<sup>1\*</sup>, 王元月<sup>2</sup>, 李海涛<sup>2</sup>, 徐伟<sup>2</sup>

(1.北京建筑大学环境与能源工程学院,北京100044;

2.中节能工程技术研究院有限公司,北京100082)

**摘要:**考察了混凝-臭氧催化氧化-曝气生物滤池组合工艺对某工业园区污水厂沉砂池出水COD的去除效果。结果表明,当进水COD质量浓度在92.8~1365 mg/L波动时,出水COD质量浓度平均降至57.5 mg/L,平均去除率为81.8%。臭氧催化氧化和曝气生物滤池单元对COD的平均去除率分别为35.9%和56.7%。在进一步优化工艺参数基础上,本组合工艺处理工业园区污水可以实现稳定达标排放。

**关键词:**混凝;臭氧催化氧化;曝气生物滤池;工业园区;工业废水

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)08-0203-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.08.042

## Treatment of industrial parks wastewater by coagulation-catalytic ozonation-BAF combining process

SHI Zhen-yu<sup>1,2</sup>, LIU Jian-wei<sup>1\*</sup>, WANG Yuan-yue<sup>2</sup>, LI Hai-tao<sup>2</sup>, XU Wei<sup>2</sup>

(1.School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2.CECEP Engineering Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100082, China)

**Abstract:** COD removal performance of coagulation-catalytic ozonation-biological aerated filter (BAF) combining process in treating the effluent of grit chamber in the wastewater treatment plant at a certain industrial park is investigated. The results reveal that the average COD concentration in effluent by the combining process drops to 57.5 mg·L<sup>-1</sup> as the COD concentration in the influent is in the range of 92.8~1365 mg·L<sup>-1</sup>, representing an average COD removal rate of 81.8%. In comparison, the removal rates by the catalytic ozonation and BAF are 35.9% and 56.7%, respectively. Based on further optimizing the technological parameters, the stable up-to-standard discharge of the wastewater from industrial parks can be realized by the combining process.

**Key words:** coagulation; catalytic ozonation; biological aerated filter; industrial park; industrial wastewater

自1979年我国设立第一个工业区—深圳蛇口工业区以来,我国工业园区得到了迅猛发展。工业园区在调整区域经济结构、引导产业集聚、推动城市化进程等方面发挥了突出作用。根据《中国开发区审核公告目录》(2018年版),我国现有国家级工业区552家,省级工业园区1991家。另外,据估计还有未经批准设立的县级及以下往往被称作“工业聚集区”或“工业集中区”的工业园区2万~3万家<sup>[1]</sup>。然而,随着“腾格里沙漠污染”等事件的相继曝光,工业园区发展中产生的环境问题也不断凸显,水污染防治形势尤其严峻。2015年4月颁布实施的《水污染防治行动计划》(简称“水十条”)明确提出了集中治理工业园区污水的要求,但由于工业园区规划缺乏约束力,对企业排污监控不足,污水收集与处理

设施不切合实际需求等原因,企业偷排、园区污水处理不达标等问题依然存在<sup>[2-3]</sup>。

工业园区废水主要来自化工、食品、冶炼、电镀、纺织印染、矿山、造纸、皮革、制药、石油等工业在生产过程中产生的废水和废液,主要含有随水流失的工业生产用料、中间产物以及生产过程中产生的污染物,具有成分复杂、污染物浓度高、可生化性差等特点<sup>[4]</sup>,传统工艺很难取得较好的处理效果。臭氧催化氧化技术是利用臭氧在催化剂作用下产生具有强氧化性的·OH特点,使有机物充分矿化,具有工艺简单、处理速度快、占地面积小等特点<sup>[5-6]</sup>。曝气生物滤池(BAF)是一种发展较快的新型生物处理技术,集生物处理与深层过滤于一身,具有运行能耗低、出水水质好等特点<sup>[7]</sup>。本文中以某混合型工业

收稿日期:2019-04-15;修回日期:2019-06-02

作者简介:史振宇(1985-),男,学士,工程师,研究方向为工业水处理,13488619567@163.com;刘建伟(1979-),男,博士,副教授,研究方向为污水处理理论及技术,通讯联系人,liujianwei0322@163.com。

园区污水厂实际沉砂池出水为对象,以 COD 为指标,考察混凝-臭氧催化氧化-BAF 组合工艺的处理效果,以期能够为工业园区污水处理提供新的技术路径。

## 1 材料与方 法

### 1.1 废水来源与水质分析

表 1 给出了该工业园区污水厂某月进水水质情况。该污水厂进水水质波动剧烈,以 COD 为主要污染物,且可生化差。本试验废水取自该污水厂沉砂池的出水,研究混凝-臭氧催化氧化-BAF 组合工艺替代原有厌氧-好氧常规组合工艺的技术可行性。

表 1 工业园区污水厂进水水质

指标	数值	指标	数值
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	97~742	TN/(mg·L <sup>-1</sup> )	13.5~42.6
BOD <sub>5</sub> /(mg·L <sup>-1</sup> )	14.6~175.8	TP/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.45~7.4
SS/(mg·L <sup>-1</sup> )	28~712	pH	7.1~7.8
氨氮/(mg·L <sup>-1</sup> )	6.9~22.2	色度/倍	8~512

### 1.2 试验装置

试验装置如图 1 所示。沉砂池出水首先进入混凝沉淀装置,沉淀后上清液进入进水箱,然后由蠕动泵输送至臭氧催化氧化塔。臭氧发生器采用氧气源制备臭氧,臭氧从催化氧化塔底部进入,与水充分混合后进入塔上部的催化氧化填料区,水中难降解污染物被臭氧氧化分解。催化氧化后出水进入中间水箱,水中残留的臭氧分解逸出之后,再由蠕动泵输送至 BAF,在陶粒填料的吸附截留以及陶粒表面附着生长的微生物联合作用下,水中 SS、COD 等得到高效去除,BAF 出水实现达标排放。

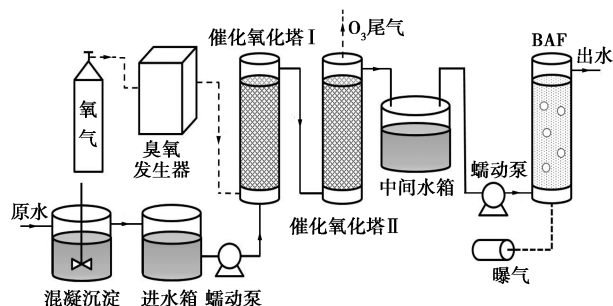


图 1 试验装置示意图

### 1.3 试验方法

混凝沉淀采用聚合硫酸亚铁(PFS)混凝剂和阳离子聚丙烯酰胺(PAM)絮凝剂。在原水 pH 条件下,前期预试验优化得到的最佳 PFS 投加量为

200 mg/L,PAM 投加量为 2‰。首先加入 PFS 后,以 150 r/min 快速搅拌 1 min,然后加入 PAM 后,再以 50 r/min 慢速搅拌 1 min,静置沉淀 1 h 后,取上清液用于后续试验。

由蠕动泵将进水箱中储存的混凝沉淀出水输送至催化氧化塔,进水流量为 5 L/h,废水在催化氧化塔中的停留时间为 1 h,臭氧投加流量为 0.5 L/min。

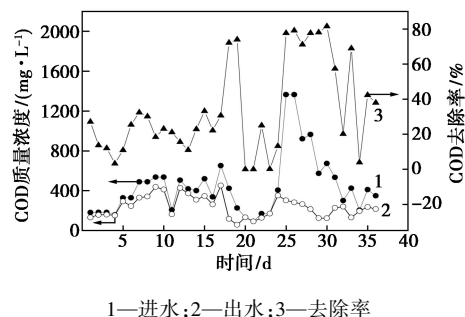
臭氧出水在中间水箱停留至少 30 min,再由蠕动泵输送至曝气生物滤池。废水在曝气生物滤池内的停留时间为 3~5 h,气水比为(1~3):1。

COD 采用哈希预制试剂测量,消解仪器型号为哈希 DRB200,比色仪型号为哈希 DR1010。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混凝沉淀处理效果

取沉砂池出水首先进行混凝沉淀试验,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,在 36 d 的试验过程中,进水 COD 浓度范围为 92.8~1 365 mg/L,波动剧烈。经过混凝沉淀后,出水的 COD 浓度范围为 59~452 mg/L,COD 去除率最高可达 81.6%,平均为 34.3%。



1—进水;2—出水;3—去除率

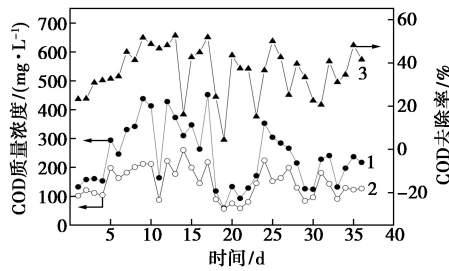
图 2 混凝沉淀处理效果

园区内纤维板生产企业的间歇性排污导致大量木屑、木纤维等进入污水厂,进水 SS 较高,这是造成进水 COD 波动剧烈的主要原因。混凝沉淀对颗粒态物质具有较好的去除效果(图 2)。由此说明,针对该园区废水的水质特征,混凝沉淀是一种高效的处理手段,还能起到稳定水质的功能。

### 2.2 臭氧催化氧化处理效果

混凝沉淀的上清液储存于进水箱,通过蠕动泵输送至臭氧催化氧化塔内。臭氧在塔内催化剂填料的作用下,生成大量·OH,氧化还原电位高达 2.80 eV,能够非选择性地将有有机物迅速氧化<sup>[5]</sup>。臭氧催化氧化处理效果如图 3 所示,对 COD 的去除率最高可达 52.5%,平均为 35.9%,处理后出水的 COD 质

量浓度降至平均 146.2 mg/L。必要说明的是,臭氧催化氧化一方面能够将水中有机物直接氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,另一方面是更能够将难降解有机物中的稳定分子结构破坏,使其转化为易生物利用的有机物,为后续生物处理做准备。因此,为了减少臭氧消耗量,降低处理成本,臭氧催化氧化的主要目的是对废水可生化性的改善,提高 B/C 比,为后续 BAF 生物去除 COD 创造条件。

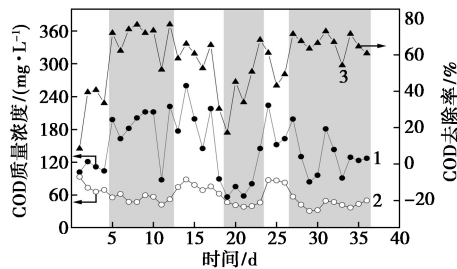


1—进水;2—出水;3—去除率

图3 臭氧催化氧化处理效果

### 2.3 曝气生物滤池处理效果

臭氧催化氧化出水进入中间水箱,然后用蠕动泵输送至后续的 BAF,处理效果如图 4 所示。臭氧催化氧化显著改善废水可生化性后,BAF 对 COD 的去除效果大幅提高。从图 4 中可以看出,COD 最高去除率可达 76.6%,平均去除率为 56.7%,明显高于臭氧催化氧化处理效果。出水的平均 COD 质量浓度为 57.5 mg/L。



1—进水;2—出水;3—去除率

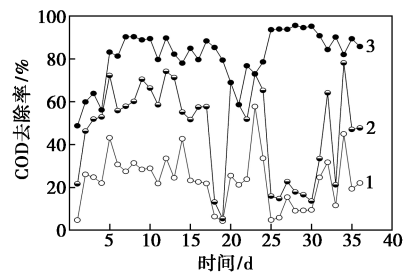
图4 曝气生物滤池处理效果

图 4 中阴影部分表示出水 COD 质量浓度低于 60 mg/L,说明该工业园区污水厂沉砂池出水经过混凝沉淀-臭氧催化氧化-BAF 组合工艺处理后能够达到《城镇污水厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中的一级 B 标准,达标天数占总试验时间的比例为 63.9%。分析其他未能实现达标的试验主要原因在于臭氧催化氧化未能够充分氧化水中的难降解物质,可生化性改善有限,导致 BAF 对 COD 去除率偏低。因此,后续应深入开展臭氧投加量优化、

探索增加双氧水等形成多元复合催化氧化、优化水力停留时间等方面的研究。

### 2.4 组合工艺总体处理效果

图 5 给出了混凝-臭氧催化氧化-BAF 组合工艺的各单元在整体 COD 去除中的贡献百分比。组合工艺整体对 COD 的平均去除率为 81.8%。在试验的第 25~31 d,受园区纤维板生产企业的集中排污带来大量悬浮物的影响,导致该期间混凝沉淀对 COD 去除的贡献量最大,平均达到 74.7%,除此以外,在其他试验期间,混凝沉淀在 COD 总去除量中的贡献占比平均为 24.9%。臭氧催化氧化对 COD 总去除量的贡献比例在 1.15%~46.8%,平均为 24.2%。BAF 对 COD 总去除量的贡献比例为 4.27%~57.8%,平均为 23.3%。分析表明,在本试验中,臭氧催化氧化和 BAF 去除 COD 的量相当,说明经过臭氧催化氧化处理之后,BAF 生物法也能够对难降解工业废水取得较好的处理效果。



1—曝气生物滤池;2—臭氧催化氧化+曝气生物滤池;  
3—混凝沉淀+臭氧催化氧化+曝气生物滤池

图5 组合工艺总体处理效果

臭氧催化氧化还能够破坏废水中有机物含有的  $\text{C}=\text{C}$  双键、 $\text{C}=\text{O}$  双键以及苯环结构等发色基团,生成无色的中间产物,如脂肪酸、酮和醛等<sup>[8]</sup>,从而能够降低废水色度。图 6 给出了在试验第 31 d 的组合工艺处理效果实际照片,可以看出,混凝沉淀有效去除了进水中的黑色悬浮物,臭氧催化氧化脱色效果显著。此外,BAF 中填料及生物膜的截留吸附作用也能够去除一定量的色度,最终 BAF 出水接近无色。

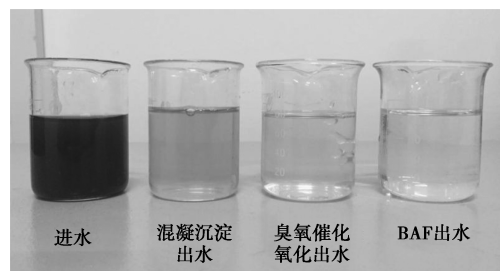


图6 组合工艺实际处理效果照片

(下转第 209 页)

表1 高压脱丙烷塔塔顶物料组成(摩尔分数) %

时间	氢气	一氧化碳	甲烷	乙烷	乙烯	丙烷
2018-09-01 2:15	13.12	0.07	26.14	6.31	37.54	1.54
2018-09-01 2:30	12.9	0.07	26.94	6.14	38.24	1.31
时间	环丙烷	丙烯	乙炔	丙二烯	甲基乙炔	C <sub>4</sub>
2018-09-01 2:15	0.01	14.23	0.53	0.24	0.25	0.02
2018-09-01 2:30	0	13.2	0.76	0.22	0.21	0.01

前加氢反应器入口物料中对 C<sub>4</sub> 组分有严格要求,尤其是丁二烯组分会在加氢催化剂作用下发生加氢反应,放出大量热量,如这些热量不能及时被取走,就会导致反应器床层温度急剧上升,甚至引起飞温<sup>[6]</sup>。由表1可知,C<sub>4</sub> 摩尔分数小于 200×10<sup>-6</sup> 已满足催化剂要求,且组成数据已接近设计值。对反应器进行充压,充压结束后,反应器复位,开始逐步提高 A 床反应器入口温度,A 床入口温度达到 40℃ 后,床层开始出现温升,随着入口温度提高,催化剂转化率逐步提高<sup>[7]</sup>,此后根据床层温升情况,控制 A 床入口温度以 1~2℃/min 速率升温,当 A 床入口温度达到 60℃ 时,开始对 B 床及 C 床升温,最终 3 段床层入口温度分别控制在 68、70、70℃ 左右,各床层

表2 碳二加氢反应器运行参数

项目	一段反应器	二段反应器	三段反应器
入口温度/℃	70.1	74.3	74
床层温升/℃	12.3	9.6	4
入口乙炔摩尔分数/%	0.776	0.278	0.03
出口乙炔摩尔分数/%	0.278	0.03	0.00003
乙炔转化率/%	64.18	31.96	3.86

(上接第 205 页)

### 3 结论

(1) 混凝-臭氧催化氧化-BAF 组合工艺对工业园区污水厂沉砂池出水具有较好的处理效果,当进水 COD 质量浓度在 92.8~1 365 mg/L 之间波动时,出水 COD 平均质量浓度为 57.5 mg/L,达到《城镇污水厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)中的一级 B 标准,平均 COD 去除率为 81.8%。

(2) 臭氧催化氧化的主要目的在于提高废水可生化性,而非直接去除 COD。本试验得到臭氧催化氧化、BAF 单元对 COD 的平均去除率分别为 35.9% 和 56.7%,以生物法去除为主。

(3) 臭氧催化氧化和 BAF 对 COD 总去除量的贡献相当,分别为 24.2% 和 23.3%。在进一步优化工艺参数基础上,组合工艺可以替代现有工艺,实现工业园区污水达标排放。

乙炔转化率控制在:一段 60%~70%、二段 30%~40%、三段小于 5%,反应器出口乙炔合格时运行参数见表 2。

### 3 结论

本装置碳二加氢系统在 2 次大检修期间进行技术改造,通过充压线改造,有效避免充压过程中反应器床层异常温升问题,同时通过裂解气压缩机五段防喘振控制方式的优化,解决装置投料初期反应器空速不足及高压塔顶温降温过慢问题。通过上述措施,在大检修后碳二加氢反应器一次开车成功,且自投用至出口乙炔合格仅用时 2 h,有效缩短装置乙烯产品合格时间及减少物料放火炬损失,为同类乙烯装置碳二加氢系统开工提供宝贵经验。

### 参考文献

- [1] 王松汉. 乙烯装置技术与运行[M]. 北京: 中国石化出版社, 2009.
- [2] 李磊, 刘益材, 刘军. 乙烯装置碳二加氢反应器改造及开车条件优化[J]. 化工设计, 2018, 28(2): 19-45.
- [3] 黄文娇. KL7741B-T 碳二加氢催化剂的工业应用及操作优化[J]. 工业催化, 2016, 24(8): 58-63.
- [4] 彭晖. 碳二加氢催化剂操作参数对加氢反应的影响及优化[J]. 乙烯工业, 2014, 26(2): 60-64.
- [5] 王松汉, 何细藕. 乙烯工艺与技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2008.
- [6] 卫国宾, 李前, 张敬畅, 等. 碳二前加氢催化剂工业应用研究[J]. 石油化工, 2012, 41(8): 938-943.
- [7] 车春霞, 程琳, 谷丽份, 等. 工艺条件对碳二前加氢催化剂性能的影响[J]. 当代化工, 2013, 42(9): 1207-1209. ■

### 参考文献

- [1] 陈瑶, 付军, 邵晓龙, 等. 工业园区水污染防治的问题与对策探讨[J]. 中国环境管理, 2016, 8(2): 99-101.
- [2] 王妍, 李宝娟, 王鸯鸯. 工业园区水污染防治中存在的问题与对策[J]. 中国环保产业, 2016, (11): 57-60.
- [3] 赵旭雯, 张敏芳. 工业园区水污染及处理问题探讨[J]. 水工业市场, 2011, (11): 7-26.
- [4] 王林, 李咏梅, 杨殿海, 等. 工业园区废水处理技术研究与应用进展[J]. 四川环境, 2016, 35(2): 142-148.
- [5] 朱秋实, 陈进富, 姜海洋, 等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(4): 1010-1014, 1034.
- [6] 任燕飞, 王晓慧, 张杉, 等. 催化臭氧氧化与组合工艺处理废水的研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(6): 24-28.
- [7] 崔福义, 张兵, 唐利. 曝气生物滤池技术研究与应用进展[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(10): 4-10.
- [8] 周义辉, 刘东方, 孟凡盛, 等. 混凝-臭氧-生化法组合工艺深度处理制药厂二级出水[J]. 工业水处理, 2017, 37(12): 38-42. ■