

MCR—O₃—BAC 组合工艺在工业园区 污水处理厂提标改造中的运用研究

张 锋¹ 徐凯立¹ 刘 佳² 谢柏明¹ 邱 晖¹ 鲁大政¹

(1. 杭州天创环境科技股份有限公司, 浙江 杭州 311121; 2. 浙江理工大学理学院, 浙江 杭州 310018)

摘要 以膜混凝反应器(MCR)—O₃—生物活性炭(BAC)组合工艺作为出水提标改造工艺,在浙江某工业园区污水处理厂进行了现场试验,考察了组合工艺对有机物和色度的去除情况,并验证了膜过滤(MCR 工艺段)在组合工艺中的作用。结果表明,MCR 工艺段对 COD 和色度均有不同程度的去除,去除效果均与进水 SS 浓度有关;MCR—O₃—BAC 组合工艺运行中,COD 去除率最高的是在 BAC 工艺段,稳定运行阶段(70~90 d 左右,下同)最终出水 COD 基本不超过 50 mg/L,色度去除率最高的主要是在 O₃ 工艺段,去除率达到 37.5%~68.8%,稳定运行阶段最终出水色度小于 30 倍,均符合《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)一级 A 标准;通过定期的清洗维护,MCR 系统中膜可以在 35 L/(m²·h)的通量下稳定运行,维护性清洗周期为 20~30 d;MCR 工艺段的引入可以显著减少 O₃ 的消耗量。

关键词 MCR O₃ 生物活性炭 园区污水 提标

Application of MCR-O₃-BAC integrated process to upgrading project of an industry park sewage treatment plant ZHANG Feng¹, XU Kaili¹, LIU Jia², XIE Boming¹, QIU Hui¹, LU Dazheng¹. (1. Hangzhou Tianchuang Environment Technology Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang 311121; 2. School of Science, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou Zhejiang 310018)

Abstract: The integrated processes of membrane coagulation reactor (MCR)-O₃-biological activated carbon (BAC) was applied for the upgrading of an industry park sewage treatment plant. A field test with treatment scale of 300 L/h was carried out to investigate the performance of MCR-O₃-BAC process in COD and chroma removal. The function of MCR section in the integrated process was also analyzed. Results showed that the MCR could remove COD and chromaticity to different extent, the removal efficiency was related to the influent SS concentration. The highest COD removal rate was found in BAC process and the highest chroma removal (37.5%-68.8%) was achieved in O₃ process. In the steady operation stage (70-90 d), the final effluent COD and chroma was lower than 50 mg/L and 30 times respectively, which could meet the first grade A standards of urban sewage disposal plant contamination integrated discharge standard (GB 18918-2002). Membrane of MCR process could operate stably under flux of 35 L/(m²·h), the membrane cleansing cycle was about 20-30 d, the introduction of MCR process could decrease the O₃ consumption.

Keywords: membrane coagulation reactor; ozone; biological activated carbon; industry park sewage; upgrading

随着我国“退城进园”工作的稳步推进,目前大部分的工业企业已经进入规划的工业园区进行生产,废水等污染物也逐步得到统一的处理处置,这在很大程度上减少了污染物的排放量。但是,目前我国仍然面临着很大的环境压力,各大水系的污染状况并没有得到明显的改善^[1],因此我国的“十二五”环境保护规划中对工业园区污水处理厂出水提出了更为严格的排放要求。

印染、造纸、精细化工、制药、农化、制革、电镀等行业的用水量普遍很高,且排放的废水具有色度高、生化降解性差、有毒有害物质含量高等特点^[2-7],而不

同行业排放废水的混合导致其中的成分更加复杂,增加了出水提标改造工作的难度。

目前,很多的企业、高校和科研院所都投入了极大的精力来研究效果佳、经济效益好的工业园区污水处理厂出水提标改造工艺^[8-10]。膜混凝反应器(MCR)工艺是将混凝和膜分离工艺相结合的固液分离技术,它通过加药混凝或者直接分离的方法将不溶物和水分离,不溶物通过吸附去除(同时会带走少量溶解物质)。O₃—生物活性炭(BAC)工艺已在微污染水源的处理上得到了大规模的应用^[11-12],目前很多研究者也开始尝试将该工艺引入废水处理领

表 1 某工业园区污水处理厂进水、SBR 出水水质及排放标准
 Table 1 Influent quality of an industry park sewage,effluent treated by SBR process and discharge standard

项目	COD /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	BOD ₅ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	色度 /倍	SS /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TP /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
进水	300~500	100~160	20~50	200~300	200.0~300.0	2.0~6.0
SBR 出水	50~140	5~10	1~3	60~140	14.8~73.5	0.1~0.3
GB 18918—2002 一级 A 标准	50	10	5	30	10	0.5

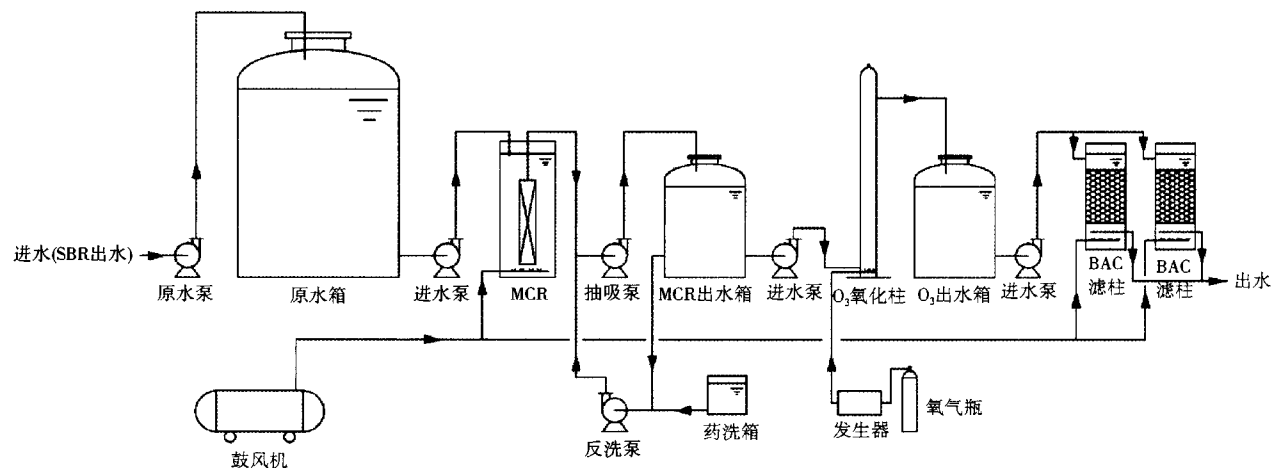


图 1 工艺流程及试验装置示意图
 Fig.1 Flow diagram of experiment apparatus

域^[13-16]。本研究采用 MCR—O₃—BAC 组合工艺作为出水提标改造工艺,在浙江某工业园区污水处理厂进行了现场试验,取得了较为理想的效果。

1 材料与方法

1.1 水质

试验用水取自某工业园区污水处理厂序批式活性污泥池(SBR)出水,主要水质指标如表 1 所示。经过现有工艺处理后,出水 COD 和色度无法达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级 A 标准。

1.2 工艺流程

MCR—O₃—BAC 工艺流程及试验装置如图 1 所示。用泵将 SBR 出水抽至原水箱中,再经过泵提升以 300 L/h 进入到安装有膜组件的 MCR 中,其出水收集到 MCR 出水箱,MCR 出水箱中的水少量用于 MCR 膜组件的反洗,大部分进入 O₃氧化柱。纯氧经过 O₃发生器后,经过 O₃氧化柱底部的微孔曝气盘分散到柱中,O₃氧化柱采用上向流的方式,其出水通过溢流的方式进入到 O₃出水箱。O₃出水箱中的水经过泵提升后,以恒流量均匀进入到 2 个并联运行的 BAC 滤柱(下向流)中,滤柱通过倒 U 型管控制液位,出水直接排放,底部采用穿孔管进行曝气。

MCR 工艺段为自动控制运行,每运行 11 min,

进行 1 min 的气水联合反冲洗,反洗流量为 300 L/h,经过 15 个反洗周期,MCR 中的水进行一次放空;每 3 天进行一次化学强化反冲洗,冲洗药剂为 300 mg/L 的次氯酸钠溶液,再根据运行情况,定期进行维护性清洗,清洗药剂为 800 mg/L 的次氯酸钠溶液。

原水箱容积 5 m³,其余水箱容积均为 1 m³。MCR 尺寸为 800 mm(长)×500 mm(宽)×1 500 mm(高),停留时间为 1.6 h;池中安装 2 片膜组件(三菱丽阳 5CE0006SM),总膜面积 12 m²,膜孔径 0.4 μm。O₃氧化柱尺寸为 Φ200 mm×5 200 mm,停留时间 30 min。2 个 BAC 滤柱尺寸均为 Φ700 mm×3 000 mm,其中装填 BAC(为煤质柱状活性炭,主要性能参数见表 2)的高度 1 500 mm,空床接触时间(EBCT)3.8 h。

1.3 试验方法

BAC 在使用之前用试验用水进行过滤,确保其达到吸附饱和。在进行试验的前 2 周,将试验用水引入组合工艺系统,进行微生物的预培养。

现场试验共进行 3 个阶段:第 1 阶段为 BAC 滤柱的微生物挂膜及驯化(MCR、O₃工艺段均不运行),共进行 20 d;第 2 阶段为 MCR—O₃—BAC 组合工艺运行阶段,共进行 71 d;第 3 阶段为 O₃—BAC 工艺运行阶段,MCR 工艺段不运行,主要验证

表 2 采用的 BAC 的主要性能参数
Table 2 The performance parameters of applied BAC

孔隙体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	pH	强度/%	灰分/%	粒度/mm
≥0.80	≥950	6~10	≥85	9~12	3~6

膜过滤在组合工艺中的作用,共进行 37 d。试验过程中,会根据出水水质对 O₃ 的使用量进行调整,以确定较优的使用量。

1.4 测试指标及方法

COD:《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(GB 11914—89);色度:稀释倍数法;O₃:碘量法;浊度:SGZ-200B 型浊度仪;SS:重量法。

2 结果与讨论

2.1 去污效果

2.1.1 COD 的去除效果

工艺系统对 COD 的去除情况见图 2。在试验第 1 阶段,向进水(SBR 出水)中加入葡萄糖等营养物质(C、N、P 按照 100:5:1(质量比)的比例添加),维持 BAC 滤柱进水 COD 为 150~200 mg/L。这个阶段主要进行微生物的培养及驯化,COD 的去除量有限,最终出水 COD 在 80 mg/L 以上,稳定后 COD 的去除率为 40%~50%。

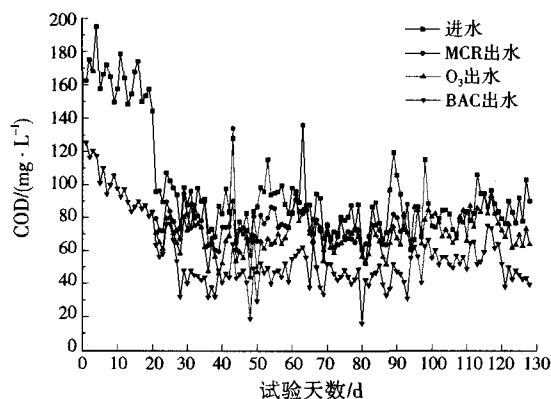


图 2 工艺系统对 COD 的去除情况
Fig. 2 COD removal by experiment system

试验的第 2 阶段,停止向进水加入营养物质,开启 MCR、O₃ 工艺,组合系统正常运行。最初的一周,由于水质的变化,微生物对 COD 的去除效果较差,随后逐渐好转。MCR、O₃、BAC 每个工艺段都对 COD 均有一定的去除效果,稳定运行(70~90 d 左右)后,去除率最高的为 BAC 工艺段,最终出水 COD 基本不超过 50 mg/L,达到 GB 18918—2002 一级 A 标准。在监测过程中还发现,当进水 COD 浓度较高时,浊度也较高,而 MCR 对 COD 的去除率也越高,说明 COD 的去除效果很大程度上受进

水 SS 浓度的影响,SS 高时去除效果更好。

试验的第 3 阶段,不开启 MCR 工艺段,最终出水 COD 浓度开始出现波动,无法达标排放,而随着 O₃ 使用量的逐步提高,能将出水 COD 质量浓度稳定在 50 mg/L 左右,但是仍然会出现波动。O₃ 工艺段出水 COD 浓度有时会高于进水,这是由于氧化过程中 SS 吸附的溶解性有机物释放出来,增加了溶解性有机物的含量,另一方面,大分子量、结构复杂呈胶体悬浮态的有机物被氧化分解,成为分子量较小的溶解性有机物。

2.1.2 色度的去除效果

工艺系统对色度的去除情况见图 3。由图 3 可见,进水色度在 60~140 倍,对色度去除率最高的是 O₃ 工艺段,去除率(针对本工艺段进出水,下同)达到 37.5%~68.8%;通过 O₃ 的强氧化作用,废水中显色物质的分子结构被打断,显色基团丧失功能,色度显著降低。MCR、BAC 工艺段也对色度有一定的去除效果,去除率分别为 6.3%~40.7%、0~60.0%,整个组合工艺对色度的去除率达到 50.0%~85.7%。MCR—O₃—BAC 组合工艺稳定运行阶段(70~90 d 左右)的最终出水色度小于 30 倍,达到 GB 18918—2002 一级 A 标准。

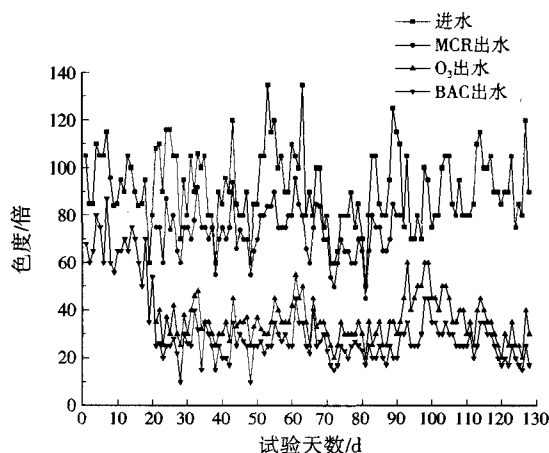


图 3 工艺系统对色度的去除情况
Fig. 3 Chroma removal by experiment system

从 MCR 工艺段出水色度情况来看,BAC 工艺段对色度的去除主要是因为滤柱截留吸附 SS,而不是由于生物降解作用,因为废水中的有色物质分子结构复杂,基本不具备可生化降解性。由于 MCR 工艺段中分离膜孔径为 0.4 μm,属于微滤膜,不能

够截留溶解性有机物,因此 MCR 对色度的去除主要靠截留水中的 SS。从试验情况看,MCR 工艺段的色度去除率随着进水色度的升高而升高,而进水色度升高一定程度上是受其中 SS 浓度的影响,可见与 COD 类似,该工艺段对色度的去除与进水 SS 浓度有关,总体而言进水 SS 浓度越高,色度去除率也越高。

第3阶段,由于 SS 直接进入到 O_3 氧化柱系统,增加了处理负荷,导致 O_3 工艺段对色度的去除率降低,但随着 O_3 使用量的增加,色度的去除率可以恢复到第2试验阶段的水平。

2.1.3 SS 的去除效果

工艺系统对 SS 的去除情况见图4。由图4可见,进水 SS 为 14.8~73.5 mg/L,主要受污水处理厂的进水水质和沉淀效果的影响。在第1、3试验阶段没有膜过滤的情况下,SS 主要被 BAC 滤柱截留,平均出水 SS<10.0 mg/L,去除率大于 81.5%。

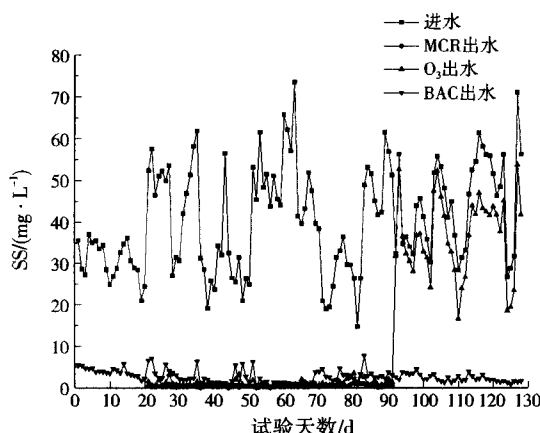


图4 工艺系统对 SS 的去除情况
Fig. 4 SS removal by experiment system

试验第2阶段,SS 主要被膜截留,因此对 SS 有很高的去除率,平均去除率达到 98.9%,平均出水 SS<0.4 mg/L。在第2试验阶段的 O_3 工艺段,出水 SS 稍高于进水 SS,主要可能是由氧气中带入的微量 SS 在水体中富集而引起,但影响并不大, O_3 工艺段平均出水 SS<1.0 mg/L。由于 BAC 工艺段的进水 SS 浓度低,平均出水 SS<2.6 mg/L,SS 的去除率为负值,主要是因为出水带出了细小活性炭粉末和脱落的微生物。

3个试验阶段的出水 SS 均能稳定达到排放要求,但由于第1、3试验阶段的 BAC 工艺段起到过滤和吸附降解的作用,导致滤柱堵塞情况严重,大大增加了反洗频率。

2.2 工艺的主要技术参数

2.2.1 膜性能

MCR 系统的处理效果主要依赖膜性能。图5显示了试验第2阶段的膜通量和跨膜压差变化情况。由图5可见,在前20天的运行中,膜性能基本稳定,从第28天产水量快速下降,第34天,提高运行通量后跨膜压差快速上升,为维持产水量,最大跨膜压差达到 0.042 MPa,化学强化反洗效果不明显,因此对膜进行了一次维护性清洗,膜通量恢复,跨膜压差降至 0.020 MPa 以下。可见,膜可以在 35 L/(m²·h) 的通量下稳定运行,维护性清洗周期为 20~30 d。

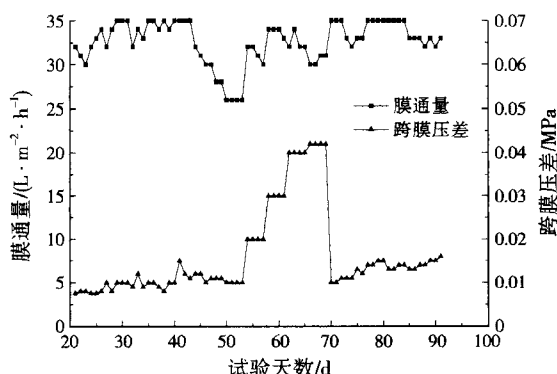


图5 试验第2阶段 MCR 系统的膜通量和跨膜压差变化情况
Fig. 5 The change of the membrane flux and trans-membrane pressure of MCR at the second stage

2.2.2 O_3 消耗量

O_3 消耗量是影响组合工艺稳定运行的另一核心因素,它关系到系统的初期投入和运行维护成本。图6显示了试验过程中单位产水量的 O_3 消耗情况。试验的第2阶段,开始时 O_3 消耗量为 22~28 mg/L,在出水 COD 和色度达标的前提下,逐渐减少 O_3 消耗量,当消耗量降低至 10~14 mg/L 时,出水 COD 部分时段不达标,再将 O_3 消耗量提高至 16~

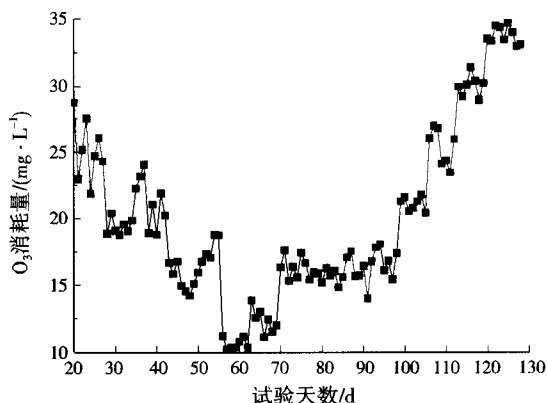


图6 试验过程中单位产水量的 O_3 消耗情况
Fig. 6 Unit ozone consumption of water production during the experiment

20 mg/L,此时出水能稳定达标。

试验的第3阶段,不经过MCR膜过滤,废水中的SS全部进入到O₃工艺段,初期出水COD和色度均不能达标,逐步提高O₃量,当O₃消耗量提高到32~36 mg/L时,出水能稳定达标。

由此可见,MCR工艺段的引入可以显著减少O₃的消耗量。这是因为MCR工艺段截留废水中的SS和微生物,O₃几乎全部用于氧化溶解性有机污染物,因此提高了氧化的针对性和效率。

3 结 论

(1) MCR工艺段对COD和色度均有不同程度的去除,去除效果均与进水SS浓度有关,一般来说SS浓度高时,两者的去除效果均更好。MCR—O₃—BAC组合工艺运行中,COD去除率最高的是在BAC工艺段,稳定运行阶段最终出水COD基本不超过50 mg/L,色度去除率最高的主要是在O₃工艺段,去除率达到37.5%~68.8%,稳定运行阶段最终出水色度小于30倍,均符合GB 18918—2002一级A标准。

(2) 通过定期的清洗维护,MCR系统中膜可以在35 L/(m²·h)的通量下稳定运行,维护性清洗周期为20~30 d。

(3) MCR工艺段的引入可以显著减少O₃的消耗量。这是因为MCR工艺段截留废水中的SS和微生物,O₃几乎全部用于氧化溶解性有机污染物,因此提高了氧化的针对性和效率。

参考文献:

- [1] 环境保护部. 2011年中国环境状况公报[R]. 北京:环境保护部,2012.
- [2] 果婷,姚远. 典型工业区废水集中处理技术概况与问题[J]. 价值工程,2011,30(30):7-8.
- [3] 唐景春,王敏,郑先强,等. 化工园区污水特征分析及生物毒性研究[J]. 中国环境监测,2012,28(1):20-24.
- [4] 韦朝海,何勤聪,帅伟,等. 精细化工废水的污染特性分析及控制策略[J]. 化工进展,2009,28(11):2047-2051.
- [5] 常艳君. 医药化工园区水环境影响减缓措施[J]. 广东化工,2011,38(3):163-165.
- [6] 石宁宁. 不同类型农药园区周边农田土壤-作物重金属分布特征及评价研究[D]. 南京:南京农业大学,2010.
- [7] 陈维红. 皮革园区废水集中治理方案[J]. 当代化工,2012,41(8):868-870.
- [8] 陈友岚,曾令斌. “两级物化+生化”工艺处理精细化工废水的

试验研究[J]. 安徽农业科学,2012,40(31):15385-15387.

- [9] 郭春禹,吉春红,郭嘉,等. 双膜法技术在市政园区污水再生回用中的应用[J]. 膜科学与技术,2011,31(5):73-77.
- [10] 董晓静,赵红宁,曹德佳. 化工综合废水处理研究进展[J]. 水处理技术,2012,38(增刊):23-27.
- [11] 王蕾,范国翔. 臭氧-生物活性炭工艺在直饮水厂中的应用[J]. 天津城市建设学院学报,2006,12(3):211-214.
- [12] 王占金,于衍真. 臭氧生物活性炭工艺去除水源水中有机物的研究进展[J]. 江苏化工,2008,35(5):7-10.
- [13] TSAI T Y, LIU J C, CHEN M C. Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and bac advanced treatment system[J]. Water Research,2001,35(3):699-704.
- [14] KALKAN C, YAPSAKLI K, MERTOGLU B, et al. Evaluation of Biological Activated Carbon (BAC) process in wastewater treatment secondary effluent for reclamation purposes[J]. Desalination,2011,265(1/2/3):266-273.
- [15] 刘锐,程家迪,余彬,等. O₃/BAC工艺深度处理某工业园区废水的效果[J]. 中国给水排水,2012,28(15):16-20.
- [16] 余彬,刘锐,程家迪,等. O₃-BAF深度处理制革废水中沿程污染物降解规律[J]. 环境科学,2013,34(3):974-978.

编辑:卜岩枫 (修改稿收到日期:2014-07-21)

(上接第62页)

- [5] 谢勇,刘晓宇,姬勇. 毛细管气相色谱法测定香梨中有机氯农药六六六、DDT的残留量[J]. 石河子大学学报:自然科学版,2002,6(2):166-167.
- [6] DOUGHERTY C P, HENRICKS H S, REINERT J C, et al. Dietary exposures to food contaminants across the United States[J]. Environmental Research,2000,84(2):170-185.
- [7] KAREN H W, FRANK W D, ARUNTHAVARANI T, et al. Fish tissue quality in the lower Mississippi River and the risks from fish consumption[J]. The Science of the Total Environment,2003,302(1/2/3).
- [8] 王益鸣,王晓华,胡颖琰,等. 浙江沿岸海产品中有机氯农药的残留水平[J]. 东海海洋,2005,23(1):54-64.
- [9] 甘居利,林钦,贾晓平. 广东近江牡蛎(*Crassos trearivularis*)农药残留与健康风险评估[J]. 农业环境科学学报,2007,26(10):2323-2328.
- [10] 任敏,秦铭俐,刘莲,等. 象山港海域生物体中有机氯农药残留水平及人体健康风险评估[J]. 海洋环境科学,2009,28(增刊1):5-7.

编辑:卜岩枫 (修改稿收到日期:2014-07-27)