

工程实例

HA-MBR-臭氧工艺处理印染废水的实践

任 刚^{1,3}, 余 燕², 李明玉^{1,3}, 彭素芬^{1,3}

(1. 暨南大学环境学院, 广东广州 510632; 2. 广东省食品药品检验所, 广东广州 510630;
3. 广东省高校水土环境毒性污染物防治与生物修复重点实验室, 广东广州 510632)

[摘要] 佛山市某印染企业废水产生量约为 2 000 m³/d, 采用 HA-MBR-臭氧的处理工艺。运行结果表明, HA 段对废水色度、COD 去除率分别为 54%~65%、48%~58%; MBR 段对废水 COD、色度和氨氮的去除分为 2 个不同阶段, 16~45 d 为 阶段, 46~70 d 为 阶段, 相对于 阶段, 阶段的 COD、色度和氨氮去除率明显上升, 至此阶段, COD、色度和氨氮去除率分别达到 94%~98%、78%~84% 和 88%~92%; 臭氧对废水色度和 COD 去除率分别为 58%~78.1% 和 25%~46%, 出水色度为 27~43 倍。出水水质满足相关排放标准和回用水水质要求。直接运行成本为 4.03 元/m³。

[关键词] 水解酸化; 膜生物反应器; 臭氧; 印染废水

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2015)02-0094-04

Practice of HA-MBR-ozone process for treating printing and dyeing wastewater

Ren Gang^{1,3}, Yu Yan², Li Mingyu^{1,3}, Peng Sufen^{1,3}

(1. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Guangdong Institute for Food and Drug Control, Guangzhou 510630, China; 3. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation, Guangdong Higher Education Institutes, Guangzhou 510632, China)

Abstract: The wastewater output of a printing and dyeing mill by HA-MBR-ozone treatment process in Foshan, Guangdong Province, is about 2 000 m³/d. The running results show that in HA section, the removing rates of chroma and COD are about 54%~65% and 48%~58%, respectively. In MBR section, the removal of wastewater COD, chroma, and ammonia-nitrogen can be divided into two different stages: 16~45 days is Stage 1, and 46~70 days is Stage 2. The removing rates of COD, chroma and ammonia-nitrogen in Stage 2 are obviously higher than those in Stage 1. So far, the removing rates of COD, chroma and ammonia-nitrogen are 94%~98%, 78%~84% and 88%~92%, respectively. The removing rates of wastewater chroma and COD by ozone are 58%~78.1% and 25%~46%, respectively, and effluent chroma is 27~43 times. The effluent water quality can meet the requirements for relevant discharge standard and recycling water quality. The direct running cost is 4.03 yuan/m³.

Key words: hydrolytic acidification; membrane bioreactor; ozone; printing and dyeing wastewater

印染行业是我国国民经济的重要支柱性产业之一, 同时也是废水产生量和排放量较大的行业, 目前印染废水排放总量约为 1.20×10⁹ m³/a, 居我国各工业部门废水排放总量的第 3 位。“印染行业十二五发展规划”指出, 到 2015 年末, 单位工业增加值废水排放量应比 2010 年降低 30%, 主要污染物排放量应比 2010 年下降 10%。印染废水在工业废水治理中的重要性日益突出。

对印染废水的处理一直是业界内的难题之一, 主要体现在 2 方面: 可生化性差, 色度高。可生化性

差主要是因为印染行业所采用的染料多为偶氮类化合物^[1-3], 其对紫外线或生物降解作用抵抗力较强; 其次, 印染废水色度普遍较高, 而普通的生物处理工艺难以有效去除色度^[4]。

1 项目概况

佛山市某印染企业位于佛山市三水区, 公司占地面积为 60 000 m², 其中建筑面积为 20 000 m², 投资总额为 10 000 万元。厂区分为 2 期工程建设, 目前已建成一期工程, 设计年生产能力为 2.4×10⁷ m。主

[基金项目] 广东省研究生教育创新计划项目(2013JGXM-ZC01); 广东省科技计划项目(2013B020800005); 暨南大学科研培育与创新项目(11611345); 广州市科技支撑项目(2010Z1-E141)

要废水产生环节为退煮漂、丝光、水洗等。2011年全厂日产生印染废水约2000 t。该厂产生的印染废水水质如表1所示。

表1 佛山市某印染企业生产废水水质

水质指标	水温/ ℃	pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	BOD/ (mg·L ⁻¹)	色度/ 倍	NH ₃ -N (mg·L ⁻¹)
实际废水	25~45	7.8~10.9	805~1033	132~301	150~750	15.5~42.6
排放标准	—	6~9	≤65	≤20	≤40	≤15

由表1可以看出,废水BOD/COD<0.3,说明该厂印染废水可生化性较差,仅靠传统的好氧生物处理工艺难以达到处理要求。2011年该企业投资1800万元建设污水处理厂1座,该污水厂采用水解酸化(hydrolysis acidification,HA)-膜生物反应器(membrane bioreactor,MBR)-臭氧氧化的处理工艺。其中,水解酸化池分2格,每格尺寸为25 m×20 m×4 m,有效容积为1800 m³,平均HRT为21.5 h;一期工程MBR池分为8格,每格尺寸为6 m×6 m×4 m,有效容积为900 m³,HRT为11 h。MBR段膜区设内循环导流板,以增强水流对膜面的冲刷作用,降低膜污染和膜堵塞。MBR段和HA段均设置半软性填料并采用微孔曝气。臭氧池采用折板流封闭式布置,分为2格,每格尺寸为3 m×6 m×5 m,有效容积为60 m³,HRT为0.75 h,臭氧池尾气用颗粒活性炭吸收处理。

污水厂其他主要构筑物包括:15 m×20 m×6 m的中和-调节池1座(HRT=24 h),5 m×12 m×4 m的二沉池2座(HRT=2.4 h),污泥脱水间,配电房,格栅和半地下式泵房等。

2 结果与讨论

2.1 污泥培养驯化与启动

水解酸化的主要目的是将原废水中的非溶解性有机物转变为溶解性有机物,将难降解有机物转变为易降解有机物,从而提高废水的可生化性,为后续生物处理提供良好的基质条件^[4]。水解酸化的优势微生物主要为兼性的水解酸化菌,其生长环境较宽松,对温度、pH适应性较强,可在较短的HRT内,有效地转化和降解某些毒性物质和难生物降解物质,改善废水的生物降解性能^[5]。MBR是将膜分离装置与生物反应器结合而成的一种新型污水处理系统,其与传统的二沉池相比,既达到了良好的固液分离效果,又减小了占地面积,运行控制灵活稳定。

水解酸化与MBR所用接种污泥取自佛山市三水区大塘工业园污水厂的剩余污泥。HA段污泥接种量按6 g/L设计,由于印染废水可生化性较差,碳、氮、磷营养比失调,污泥培养期按照体积比为1:1稀释印染废水,稀释水主要采用该企业生活区及相邻工业园的生活污水,并采用人工投加外源葡萄糖、磷酸二氢钾、尿素等方式适量补充营养物质,以间歇进水-间歇排水方式运行。运行5 d后,MLSS稳定在4 g/L,进水和排水量由1/4池容逐渐增大到1/3池容,同时逐步增加进水中印染废水的比例至100%并开始少量排泥。

同时,MBR段从第5天开始也按6 g/L接种污泥,根据COD按照m(C):m(N):m(P)为100:5:1投加磷酸二氢钾和尿素。15 d后反应器出水COD、MLSS、色度都达到相对稳定状态,启动结束。

2.2 HA-MBR连续运行效果

连续运行期间,HA段和MBR段的运行效果分别如图1和图2所示。

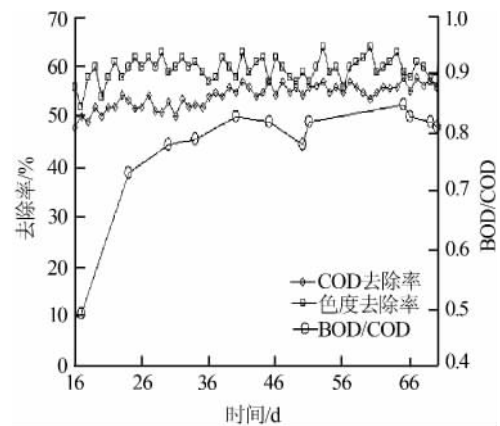


图1 连续运行期间HA的运行效果

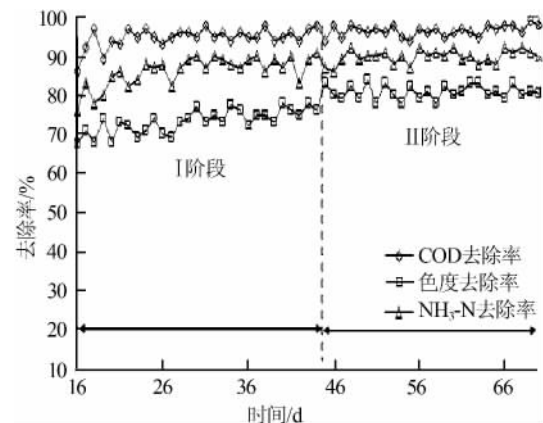


图2 连续运行期间MBR的运行效果

连续运行期间,HA段DO为0.2~0.4 mg/L,MBR段DO控制在1.8~2.5 mg/L。

由图 1 可知, HA 段在 16~70 d 之间运行平稳, 色度、COD 去除率分别为 54%~65%、48%~58%。废水可生化性变化显著, 从正式运行初期的 0.49 迅速上升, 到 40 d 后稳定在 0.78~0.85, 可生化性大大改善。值得注意的是, MBR 段(见图 2)对 COD、色度和氨氮的去除分为 2 个不同阶段, 16~45 d 为 阶段, 至该阶段 COD、色度和氨氮的总去除率分别为 86%~95%、67%~82%、76%~90%; 46~70 d 为 阶段, 至该阶段 COD、色度和氨氮去除率分别上升至 94%~98%、78%~84%和 88%~92%, 且趋于稳定。印染废水的可生化性对 MBR 的运行效果有很大影响。印染废水中可能存在 2 类有机物, 一部分易于生物降解, 可在 HA 段微氧条件下得到去除; 而较难降解部分则可通过 HA 段中的驯化污泥提高其可生化性, 进而在 MBR 段得以去除。对于该企业印染废水, 驯化时间约为 46 d。

2.3 臭氧投加量的确定及臭氧池运行效果

臭氧作为强氧化剂可氧化印染废水中的多数有机物, 并有效去除色度。经 HA-MBR 处理后, 废水 COD 已降至 50 mg/L 以下, 满足广东省《水污染物排放限值》(DB 44/26—2001) 第二时段一级标准的 $COD \leq 65$ mg/L 的要求, $BOD \leq 15$ mg/L, 但色度仍高达 35~90 倍。在确定臭氧投加量实验中发现, 臭氧投加量控制在 8~10 mg/L 即可有效去除色度, 且增大投加量至 20 mg/L 也无明显返色问题, 该现象与部分文献报道的不同^[6-7], 这可能与使用的染料种类不同有关; 另外, 与传统生物处理不同的是, MBR 的膜截留作用也使出水中不溶性有机物和大分子有机物大大减少。根据小试结果以及从经济角度出发, 选择臭氧投加量为 8 mg/L。

连续运行期间, 臭氧氧化对废水 COD 和色度的去除效果如图 3 所示。

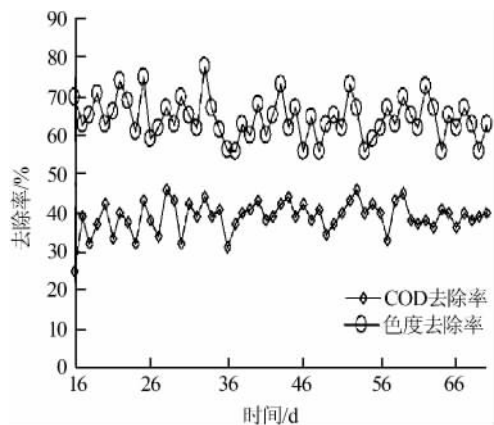


图 3 连续运行期间臭氧氧化除色、除 COD 效果

运行结果表明, 实际运行中臭氧对 COD 和色度的去除率均略低于小试数据, 分别为 25%~46%和 58%~78.1%, 出水色度为 27~43 倍, 出水水质不仅满足广东省《水污染物排放限值》(DB 44/26—2001) 中的规定, 且均满足《纺织染整工业废水治理工程技术规范》(征求意见稿) 中对于回用水的建议值。

3 成本分析

该污水厂建设项目占地总面积约为 2 500 m², 总投资为 1 800 万元, 折合吨废水占地约 1.2 m², 建设成本约 2 800 元。与传统的印染废水处理设施相比, 由于省去了二沉池以及后续的絮凝池与沉淀池, 节省占地面积约 30%, 但由于采用膜组件和臭氧发生器、密闭式接触反应池等, 以及对施工安装工艺要求特别是管道附件防腐要求的提高, 建设成本比采用传统处理工艺约高 32%^[8]。

直接运行成本包括: 电费 2.95 元/m³, 药剂费 0.76 元/m³, 污泥外运及处置费 0.32 元/m³, 折合直接运行成本为 4.03 元/m³。

4 结论

采用 HA-MBR-臭氧工艺处理佛山市某印染企业产生的印染废水, HA 段和 MBR 段污泥接种量均为 6 g/L, 启动期为 15 d。运行期间, HA 段对废水色度、COD 的去除率分别为 54%~65%、48%~58%, BOD/COD 从初期的 0.49 上升至 0.78~0.85; MBR 段对废水 COD、色度和氨氮的去除分为 2 个不同阶段, 16~45 d 为 阶段, 至该阶段 COD、色度和氨氮去除率分别为 86%~95%、67%~82%、76%~90%; 46~70 d 为 阶段, 相对于 阶段, 阶段的 COD、色度和氨氮去除率明显上升, 至此阶段, COD、色度和氨氮去除率分别达到 94%~98%、78%~84%和 88%~92%。臭氧投加量为 8 mg/L, 其对 COD 和色度的去除率分别为 25%~46%和 58%~78.1%, 出水色度为 27~43 倍。经组合工艺处理后, 出水水质均满足相关排放标准和回用水水质要求, 目前已尝试将部分处理后达标废水用于间接工艺补充水。

建议条件成熟时可以从以下角度考虑对现有工艺加以改造: 一是采用臭氧-生物活性炭进一步降低污染物浓度, 稳定水质, 实现废水处理后的回用和资源化; 二是对 MBR 的运行工况进行优化, 减少膜堵塞和提高产水量。

超滤-反渗透用于煤化工回用水处理的工程设计

王永华¹, 赵科²

(1. 惠生工程(中国)有限公司河南化工设计院分公司, 河南郑州 450000;
2. 河南绿地广场置业发展有限公司, 河南郑州 450000)

[摘要] 鄂尔多斯某煤化工工厂回用水处理装置主要进水水源为污水处理装置出水、循环水场排污水及脱盐水站的排污水, 采用匀质池+高效澄清器+多介质过滤器+超滤及反渗透的组合处理工艺, 出水用作循环水场补水。本回用水处理装置已经建成运行近 1 a, 运行结果表明, 装置运行稳定, 出水水质达到《污水再生利用工程设计规范》(GB 50335—2002)中再生水用作循环冷却系统补充水的水质标准。

[关键词] 煤化工厂; 回用水处理装置; 超滤; 反渗透; 循环水场补水

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2015)02-0097-03

Engineering design of reclaimed water reuse by UF/RO process in coal chemical industry

Wang Yonghua¹, Zhao Ke²

(1. Henan Chemical Design Institute Branch of Wison Engineering Co., Ltd., Zhengzhou 450000, China;
2. Henan Green Land Square Real Estate Property Development Co., Zhengzhou 450000, China)

Abstract: The main influent water sources of reclaimed water treatment device of a coal chemical plant in Ordos are as follows: the effluent from wastewater treatment device, the sewerage from circulating cooling water system, and sewerage from desalted water station. The combined process, homogeneous basin+efficient clarifier+multi media filter+ultrafiltration and RO, has been used and the effluent used as make-up water for the circulating water system. This reclaimed water treatment device has been built up and operated for nearly one year. The running results show that the system has been running steadily, and the effluent water quality can meet the standard of the water quality of reclaimed water, reused as make-up water of circulating cooling water in the "Standard of Engineering Design of Wastewater Reclaiming" (GB 50335—2002).

Key words: coal chemical plant; reclamation water treatment system; ultrafiltration; reverse osmosis; make-up water of circulating cooling water system

参考文献

- [1] O'neil C, Hawkes F R, Hawkes D L. Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: A review[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1999, 74(11): 1009-1018.
- [2] Bisschops I, Spanjers H. Literature review on textile wastewater characterisation[J]. Environmental Technology, 2003, 24(11): 1399-1411.
- [3] 陆继来, 任洪强, 夏明芳, 等. 新排放标准的印染废水深度处理技术进展[J]. 工业水处理, 2009, 29(7): 7-11.
- [4] Zissi U, Lyberatos G. Azo-dye biodegradation under anoxic conditions[J]. Water Science and Technology, 1996, 34(5/6): 495-500.
- [5] Alaton I A, Dogruel S, Baykal E, et al. Combined chemical and biological oxidation of penicillin formulation effluent[J]. Journal of Environmental Management, 2004, 73(2): 155-163.
- [6] Lee B H, Song W C, Manna B, et al. Dissolved ozone flotation (DOF): A promising technology in municipal wastewater treatment[J]. Desalination, 2008, 225(1/2/3): 260-273.
- [7] Chang E E, Hsing H J, Chiang P C, et al. The chemical and biological characteristics of coke-oven wastewater by ozonation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 156(1/2/3): 560-567.
- [8] 李勇华. 印染废水处理工程建设成本及案例分析[D]. 天津: 河北工业大学, 2010.

[作者简介] 任刚(1977—), 博士, 讲师。电话: 020-85226615, E-mail: clark_hit@163.com。

[收稿日期] 2014-11-20(修改稿)