

难降解COD处理技术之Oxyblue工艺

程忠红

苏伊士新创建有限公司



1 | SUEZ NWS

目录

背景简介

SUEZ难降解废水处理之道

Oxyblue工艺

Oxyblue工程案例

2 | SUEZ NWS



苏伊士160年的历史

- 1858: 斐迪南·德·雷赛布成立苏伊士运河公司，以资助世纪工程——苏伊士运河
- 1869: 苏伊士运河通航，联合水务成立
- 1880: 里昂水务成立
- 1919: 升达在巴黎成立，以满足巴黎市的废料收集需求
- 1939: 水处理公司 得利满 在巴黎成立
- 1975: 第一个利用反渗透技术的海水淡化工厂在沙特利雅得建立
- 1997: 里昂水务和Compagnie financière de Suez合并，创建苏伊士里昂水务
- 2002: 苏伊士的环境业务整合到同一单元
- 2008: 苏伊士环境上市
- 2015: 集团下属40多个子公司和品牌（得利满、升达等）整合同一品牌——苏伊士
- 2017: 收购GE水处理，成立苏伊士水务技术及方案

3 | SUEZ NWS

90000 全球9万多名员工，中国8000多名员工

20 36 在20多个城市运营逾36个水项目

300 建造300多座水和污水处理厂

HONGKONG 在香港，运营管理两座世界级的垃圾填埋场

SHANGHAI 在上海，运营着亚洲最大的危废焚烧厂

15 为国内15个大型工业园区提供环境相关服务

苏伊士在中国



4 |

2017年，苏伊士与长期合作伙伴新创建正式成立**苏伊士新创建**有限公司
大中华地区全部的水务运营、固废资源管理、水务工程及咨询以及工业水务服务业务将纳入该合资公司
并将以“苏伊士新创建”为**单一品牌**实行**统一管理**



苏伊士在国内业务

“
包括饮用水处理技术提供、
全方位供水服务



饮用水处理

“
市政污水处理、工业废水处理、
园区污水处理等



污水处理

“
污泥处理处置、固废资源回收、
危废焚烧、土壤修复等



资源回收

“
智慧水务、海绵城市、雨洪
管理等



智慧水务









6 | SUEZ NWS



SUEZ难降解废水处理之道

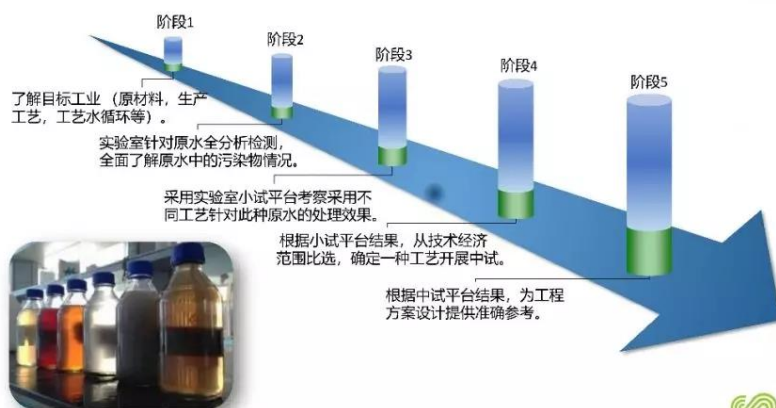
7 | SUEZ NWS

苏伊士难降解COD去除技术

| 臭氧及高级氧化系列 | | | 活性炭吸附系列 | | 生物滤池系列 | | |
|--|--|---|--|---|--|--|---|
| 纯臭氧氧化 (O₃)  臭氧本身具有极强的氧化能力，产生的羟基自由基氧化能力更强，无选择性，且处理后水中的臭氧易分解，不产生二次污染。 | 臭氧+双氧水 (O₃-H₂O₂)  投入H ₂ O ₂ 加速臭氧分解产生高活性羟基自由基，可大幅度提高对难降解有机物的处理效果。工艺简单，易于操作和维护，无污泥副产物等优势。 | 催化臭氧 (TOCCATA)  专利化的催化剂，对臭氧的催化分解并促进羟基自由基的生成，极大提高臭氧对有机物的氧化能力，并且不用引入外加能量处理效果。 | 粉末炭脉冲池 (Pulsagreen)  污泥层式澄清池结合粉末活性炭的应用，保证了足够的水质接触时间，提高活性炭的使用效率，可采用不同种类的粉炭。 | 颗粒活性炭滤池 (Carbazur)  利用颗粒活性炭作为吸附介质，用向下重力流的过滤过程对难降解有机物进行吸附。 | Oxyblue (O₃+Biofor)  结合了臭氧的强氧化与生物滤池的生物降解作用；通过臭氧提高来水的可生物降解性，再经生物滤池去除难降解有机物。 | Oxyblue (O₃+Flopac)  利用臭氧氧化后水中的残余DO作为微生物的氧气来源，无需曝气装置，可大大节约投资及运行成本，非常适用于低浓度难降解有机物去除。 | ABR 高效生物反应器  结合了生物滤池和特殊高效微生物菌种的作用，处理难降解废水，具有运行成本低、滤池反洗周期长等特点。 |

针对不同工业难降解废水的专业处理技术。

针对难降解废水处理的解决流程



小试平台



中试平台



11 | SUEZ NWS



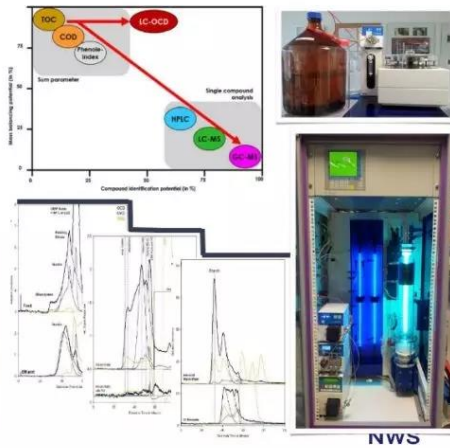
分析测试平台

- 从有机物分子量角度分析该废水的有机物成份；
- 结合传统水质分析指标，研究处理工艺对废水中有机物的降解历程；
- 为寻找进一步提高有机物去除率的方法提供科学借鉴



12 | SUEZ NWS

LC-OCD：液相色谱-总有机碳联用测试仪

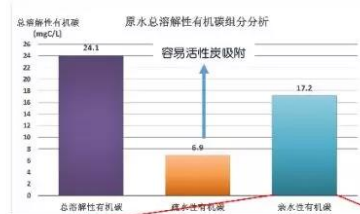


NWS

有机物成份分析的重要性

针对难降解COD处理的常见问题：

1. COD 150mg/L，处理到50以下有没有推荐工艺？
2. 难降解COD处理的技术，哪个更有竞争力？
3. 某个技术在A项目上很好用，B项目为什么没作用？
4. 能否根据经验估计一下去除效果？



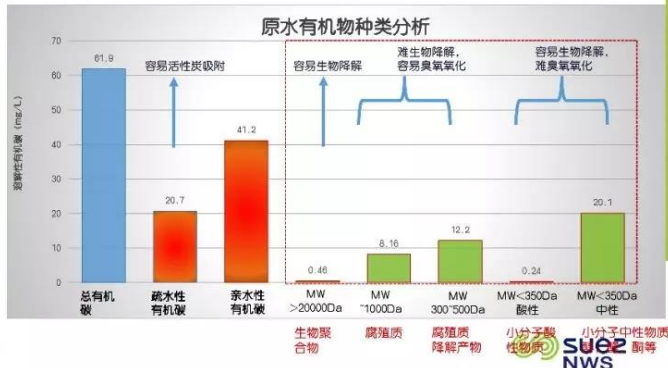
13 | SUEZ NWS

小分子中性物质 醇、醚、酮等

难降解COD去除评估

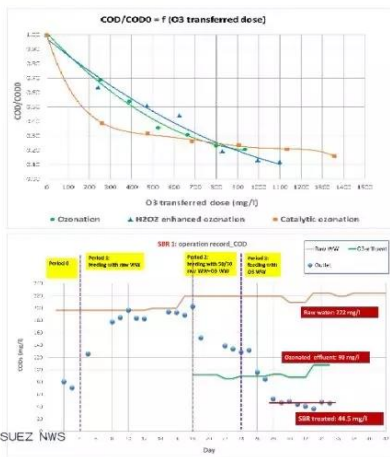
- 石化浓水：回用线RO和NF浓水
- 处理水量：4800 m³/d
- 评估实验：耗时1.5月

| 主要水质指标 | |
|-----------|----------|
| COD | 220 mg/L |
| TOC | 60 mg/L |
| 处理目标 | |
| COD total | 50 mg/L |
| TOC | 15 mg/L |

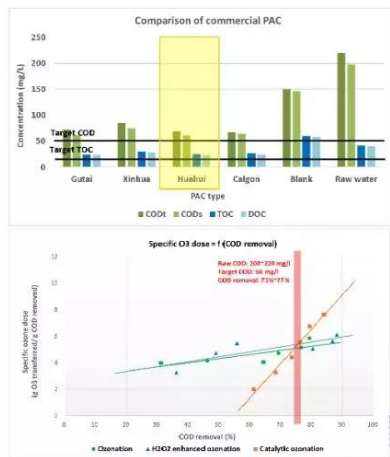


14 | SUEZ NWS

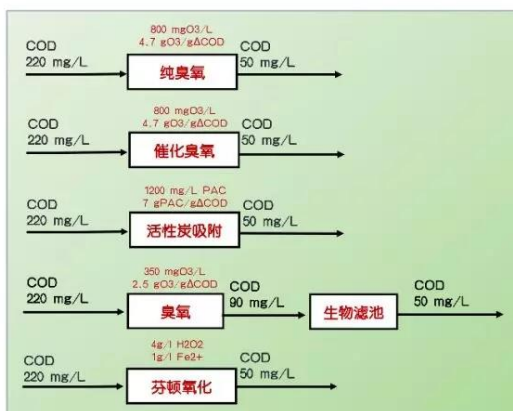
评估—技术比选



15 | SUEZ NWS

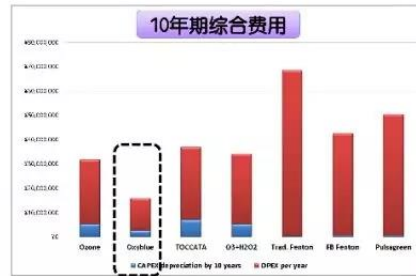
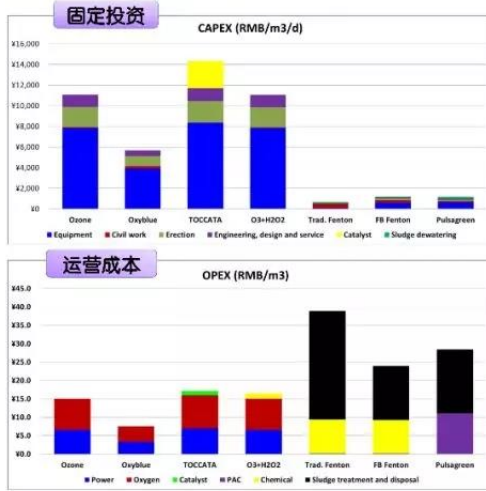


评估—技术比选



16 | SUEZ NWS

评估—经济比选



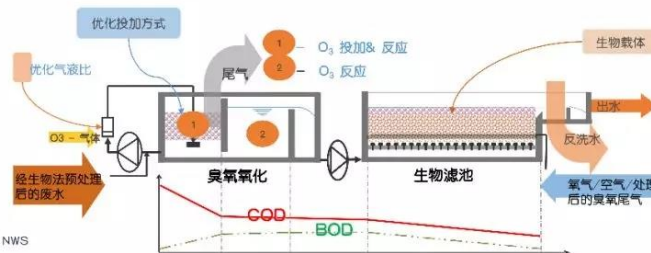
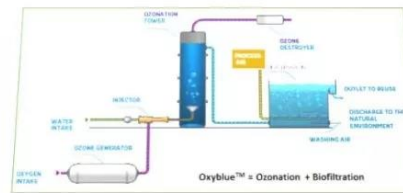
若采用Oxyblue（臭氧+生物滤池）工艺，项目固定投资及运营成本综合考虑，综合认为此方案是针对这个项目的最优方案。



Oxyblue臭氧生物滤池

Oxyblue臭氧生物滤池

- 臭氧氧化**
 - ✓ 难降解长链、大分子有机物，提高可生化性；脱色
 - ✓ 水中溶解氧含量增加
- 生物滤池**
 - ✓ 依靠生物降解进一步将小分子有机物去除



Ozonia臭氧发生器

Ozonia臭氧发生器

独立保险丝、陶瓷放电管、高效臭氧发生器

技术优势

- 独立保险丝设计，保障连续运行
- 第三代陶瓷放电管技术，更高强度更耐用、更低电耗
- 臭氧浓度更高，可达12wt%臭氧浓度或更高
- 安全耐用的尾气破坏系统，近零维护量操作
- 高品质仪表配置，全自动无人值守控制
- 最大单台臭氧发生量 250kg O₃/h

20 | SUEZ NWS



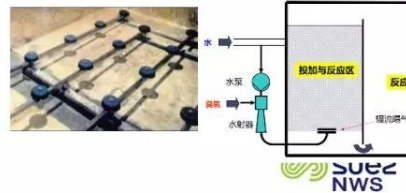
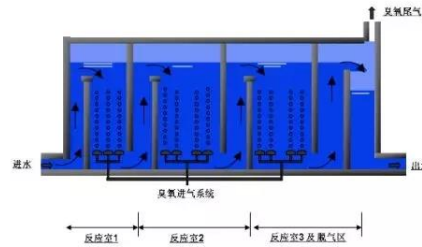
- 全球超过1200个业绩
- 全国超过100个业绩
- 广泛应用于饮用水、市政污水、工业废水等领域



臭氧接触池

- 臭氧接触时间：通常30min以上，工业废水可适当延长，接触反应室：2~3个
- 每个接触反应室臭氧投加量可调节
- 臭氧投加系统：微孔曝气盘
- 臭氧接触池的末端仍然设置了一个脱气区，用于消解可能存在的过量余臭氧浓度
- 臭氧接触池出口或后续生物滤池前端设置余臭氧浓度仪，通过报警监控，进一步防止出水中过高浓度的余臭氧可能对后续微生物系统的影响

21 | SUEZ NWS



臭氧投加系统

- 投加取决于投加器与反应池
- 尽可能多的将臭氧投加到液相中
- 如果臭氧没有被投加到水体中，意味着浪费臭氧，也就是提高了运行费用
- 臭氧投加系统的设对成本至关重要

接触池中常用的微孔曝气盘



拱形曝气头



辐流曝气器



静态混合器



喷嘴式投加



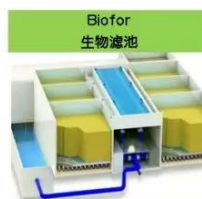
水射器



22 | SUEZ NWS

Oxyblue工艺中的生物滤池

- 两种生物滤池均可用于去除难降解COD
- Biofor生物滤池
 - BOD负荷高
 - 需要曝气系统
 - 上向流生物滤池
 - Biolite滤料 粒径2.7或3.0
- Flopac生物滤池
 - BOD负荷低
 - 无需安装曝气设备, 利用臭氧氧化后水中饱和DO
 - 下向流生物滤池
 - Biolite滤料 粒径 2.0或2.5



23 | SUEZ NWS

Oxyblue中的生物滤池——Biofor®生物滤池

Biofor生物滤池工艺是苏伊士公司的专利技术, 是一种采用固定生物膜技术的好氧或缺氧生物反应过滤器, 适用于市政污水或工业废水的除碳和除氮处理工艺。是苏伊士水务工程(前得利满) 继滴滤池、Biodrof干式过滤系统之后的专为污水处理厂设计的第三代生物膜反应池。

BIOFOR: 生物氧化+物理过滤的反应器

BIOlogical/生物

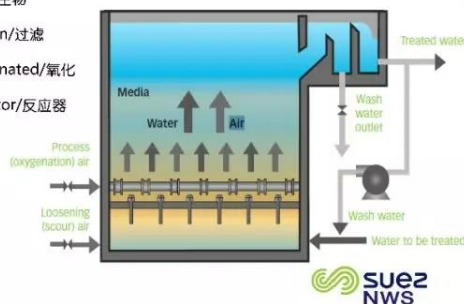
Filtration/过滤

Oxygenated/氧化

Reactor/反应器

工艺原理

- 气水同向上向流生物滤池
- 在滤料间隙截留悬浮物
- 以细菌繁殖构成生物膜去除有机污染物
- 为了恢复滤料的截污能力和提升生物细菌的氧化能力, 需要定期进行反冲洗



SUEZ NWS

Biofor® 生物滤池

工艺原理

- 气水同向上向流生物滤池
- 在滤料间隙截留悬浮物
- 以细菌繁殖构成生物膜去除有机污染物
- 为了恢复滤料的截污能力和提升生物细菌的氧化能力, 需要按时进行反冲洗

工艺优势

- 生物量浓度高→可以减少反应器尺寸
- 去除悬浮物的能力→摆脱二沉池及相关问题

❖ Biofor C 去除含碳污染物

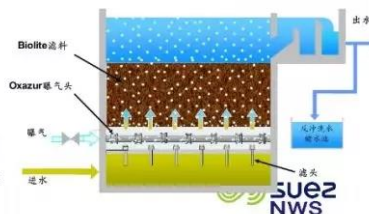
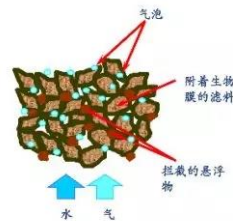
❖ Biofor CN 去除含碳污染物和氨氮

❖ Biofor N 去除氨氮(硝化)

❖ Biofor Pre-DN 前置反硝化

❖ Biofor Post-DN 后置反硝化

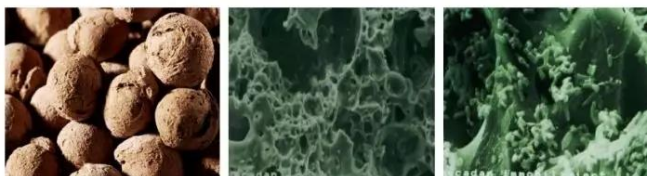
SUEZ NWS



Biofor专用滤料

Biolite滤料

- 重质陶粒滤料，密度大于1.2g/cm³
- 比表面积大，生物膜附着力强，截留悬浮物能力优异
- 多种粒径（P2.7，L2.7，P3.5，P4.5），适应不同类型的生物滤池
- 滤料机械强度高，不变形，易于储存和运输，耐腐蚀性强，减少反冲洗过程中的磨损
- 滤料表面多孔性为菌胶团提供最佳生长条件



26 | SUEZ NWS



Biofor生物滤池负荷高

Biofor[®]设计参数与国内生物滤池规范对比

* 参考《HJ 2014-2012 生物滤池污水处理工程技术规范》及《CECS 265 - 曝气生物滤池工程技术规程》

| 类型 | 参数 | 规范取值* | SUEZ 苏伊士 |
|-----------|--|----------|----------|
| 除BOD | 滤池表面水力负荷（滤速） m ³ /m ² ·h (m/h) | 2.0~10.0 | 3.0~12.0 |
| | BOD ₅ 负荷kgBOD ₅ /m ³ ·d | 3.0~6.0 | 2.0~8.0 |
| 硝化 | 滤池表面水力负荷（滤速） m ³ /m ² ·h (m/h) | 3.0~12.0 | 3.0~16.0 |
| | 硝化负荷kgNH ₃ -N/m ³ ·d | 0.6~1.0 | 0.5~2.2 |
| 后置反硝化生物滤池 | 滤池表面水力负荷（滤速） m ³ /m ² ·h (m/h) | 8.0~12.0 | 10~30 |
| | 反硝化负荷kgNO ₃ -N/m ³ ·d | 1.5~3.0 | 1.5~5 |

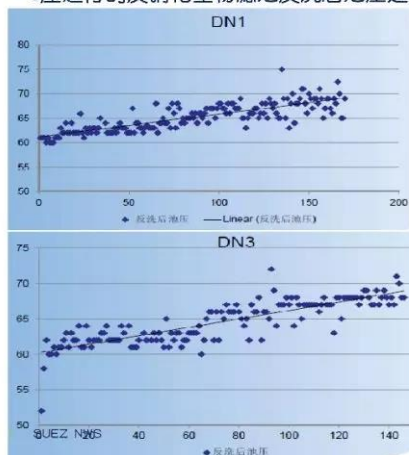
苏伊士Biofor[®]生物滤池：气洗+水洗+气水联合反洗，多次循环，确保滤池清洗彻底

27 | SUEZ NWS



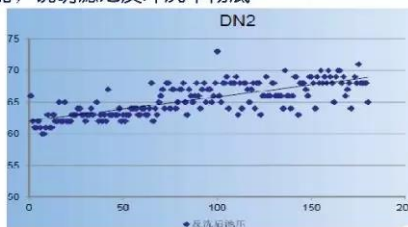
普通生物滤池反洗存在问题

3座运行的反硝化生物滤池反洗后池压逐渐增加，说明滤池反冲洗不彻底



28

SUEZ NWS



按照上述规范设计可能带来的问题：

- 设计反冲洗（尤其是气洗）强度不足、滤料容易堵塞、板结
- 设计反冲洗水量和废水排放量明显偏低
- 生物滤料上部清水区过高，延长了漂洗时间并增加了废水量

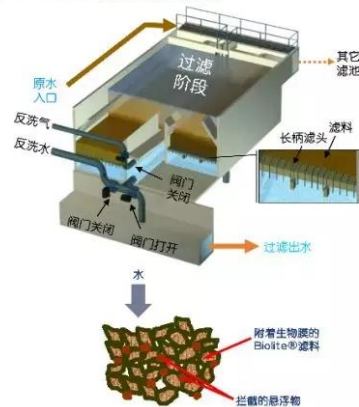


Oxyblue中的生物滤池—— Flopac生物滤池

目的：下向流采用固定生物膜技术的反应过滤器，可用于深度和或浓盐水处理，去除水中的悬浮物、BOD

特点：

- 采用预曝气增加溶解氧，池内不设曝气装置
- 陶粒滤料Biolite®，挂膜量大，不易磨损，截污能力强
- V型滤池池型，下向流过滤方式
- 可投加混凝剂同步除磷
- 高效的气水反冲+表面扫洗的反洗模式，废水量<3%



29 | SUEZ NWS



Biofor 和Flopac对比

| 项目 | Biofor C滤池 (Biofor C) | Flopac滤池 |
|-------|-----------------------|----------------------------|
| 水流方向 | 上向流 | 下向流 |
| 滤速 | 3-16m/h | 5-10m/h |
| BOD负荷 | 高 | 低 |
| 滤料厚度 | 2.9-3.7 m | 1.2-2 m |
| 滤料粒径 | P 2.7/P3.5 mm | P2.0/P2.5 mm |
| 曝气系统 | 有 | 无 |
| 出水SS | <10-20 mg/L | <5-10 mg/L |
| 砾石承托层 | 需要 | 不需要 |
| 反洗强度 | 气100N m/h,水20~30m/h | 气55N m/h,水15m/h,表面扫洗5~7m/h |
| 微絮凝除磷 | 否 | 可以 |

Flopac适用于较低BOD负荷，与Biofor C相比，其结构和操作更为简单，出水水质更好

30 | SUEZ NWS



Oxyblue工程案例

31 | SUEZ NWS

Oxyblue部分业绩

| | 项目名称 | 类型 | 客户及项目地点 |
|-------|-------------------------|---------------|----------|
| 全流程业绩 | 中国石油四川石化公司综合污水处理场 | 污水、回用 雨水处理 | 四川石化, 彭州 |
| | 中国石油云南石化有限公司污水处理场 | 污水及回用 | 云南石化, 安宁 |
| | 中海油惠州炼化二期污水处理场 | 污水 | 惠州炼化, 惠州 |
| | 大连恒力石化 | 污水、回用 | 恒力石化, 大连 |
| 提标改造 | 中国石油云南石化公司污水处理场浓水提标改造项目 | 污水 | 云南石化, 安宁 |
| | 中国石油兰州石化有限公司化工污水升级改造项目 | 污水 | 兰州石化, 兰州 |
| | 中国石油四川石化公司污水处理场浓水提标改造项目 | 污水 | 四川石化, 彭州 |

32 | SUEZ NWS



中石油四川石化

炼油污水处理线: 1250 m³/h; 化工污水处理线: 1250 m³/h; 深度及回用处理线: 2500 m³/h; 浓水处理线: 430 m³/h; 清洁雨水处理线: 1000 m³/h

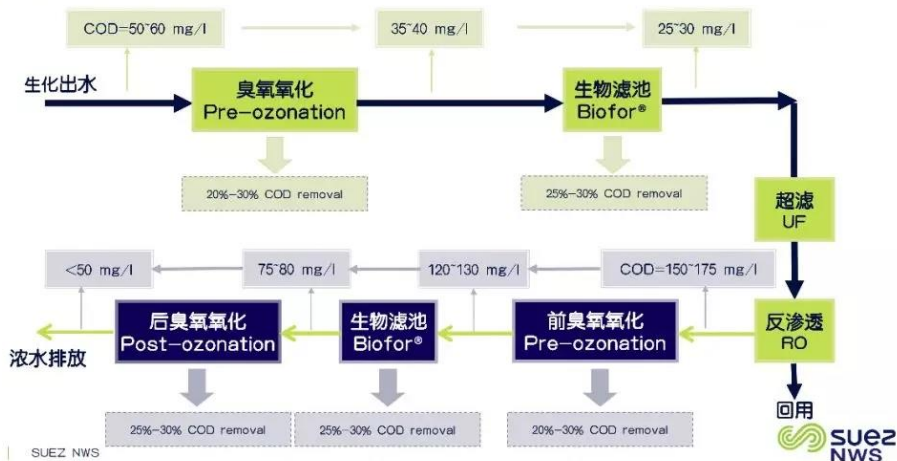
- 1000万吨炼油和80万吨乙烯的炼化一体化
- 当时国内第一个反渗透浓盐水处理项目
- 全流程整体技术解决方案, 中国石化领域第一个结合了常规污水处理、污水回用、浓盐水处理和雨水处理
- 是苏伊士在中国水务技术的集中展示
- 较高的回收率要求, 总回收率要求达到75%
- 遵守严格排放标准, 浓水除难降解COD从175mg/L到60mg/L



33 | SUEZ NWS



回用水及浓水处理线



34 | SUEZ NWS



中石油四川石化浓盐水提标改造

- 浓盐水系统进水TDS 12000-15000 mg/L
- 原工艺无法实现TN的去除，通过提标改造，满足 GB31570-2015 《石油炼制工业污染物排放标准》

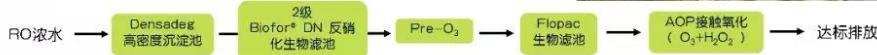
| | 设计进水 | 设计出水 |
|---------------------------|------|------|
| pH | 6~9 | 6~9 |
| COD (mg/L) | <100 | <40 |
| TOC (mg/L) | <30 | <15 |
| NH ₄ -N (mg/L) | <3 | <3 |
| TN (mg/L) | <75 | <15 |
| TP (mg/L) | <1 | <0.5 |



35 | SUEZ NWS

烟台万华工业园

- 处理量: 1000m³/h
- RO浓水TN高, TDS高 (15000-18000 mg/L)



| 名称 | pH | SS mg/L | COD mg/L | TOC mg/L | BOD ₅ mg/L | NH ₄ -N mg/L | TN mg/L | TP mg/L |
|------|-----|---------|----------|----------|-----------------------|-------------------------|---------|---------|
| 进水水质 | 7~9 | <200 | <260 | <100 | <10 | <5 | <150 | <10 |
| 出水水质 | 6~9 | <10 | <50 | <20 | <10 | <5 | <15 | <0.5 |

- 浓盐水处理后排海，达到国家污水排放一级A类标准、山东地标、石油炼化行业标准，按最严格执行

- 臭氧投加量: 2.6g O₃/g COD
- 原水B/C比: 0.038
- 预臭氧氧化后B/C比: ~0.25
- Flopac: 4座
- 滤速: 7m/h
- 滤料: 1.5m厚biolite P2.0

36 | SUEZ NWS

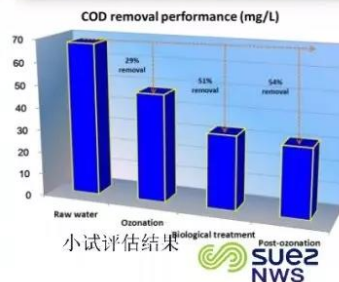


工程案例-兰州石化乙烯污水提标改造



设计进水水质与出水要求

| 序号 | 项目 | 单位 | 进水 (二沉池出水) | 出水 |
|----|---------------------------------|------|------------|------|
| 1 | pH | - | 6~9 | 6~9 |
| 2 | SS | mg/l | 30 | <10 |
| 3 | COD | mg/l | 90 | <45 |
| 4 | BOD ₅ | mg/l | 3 | <10 |
| 5 | 石油类 | mg/l | 3 | <3 |
| 6 | NH ₄ ⁺ -N | mg/l | 5 | <5 |
| 7 | 总氮 | mg/l | 30 | <30 |
| 8 | 总磷 | mg/l | 0.5 | <0.5 |
| 9 | 色度 | 稀释倍数 | 50 | <30 |



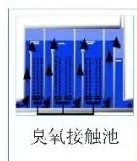
37 | SUEZ NWS



兰州石化乙烯污水提标改造解决方案

Q=35000m³/d

化工污水
二沉池出水



出水

实际运行进出水水质:

| 参数 | 进水 | 出水 |
|-----------|--------|-------|
| COD, mg/L | 70~100 | 30~45 |
| BOD, mg/L | 5~10 | <5 |
| SS, mg/L | 10~30 | <5 |

38 | SUEZ NWS

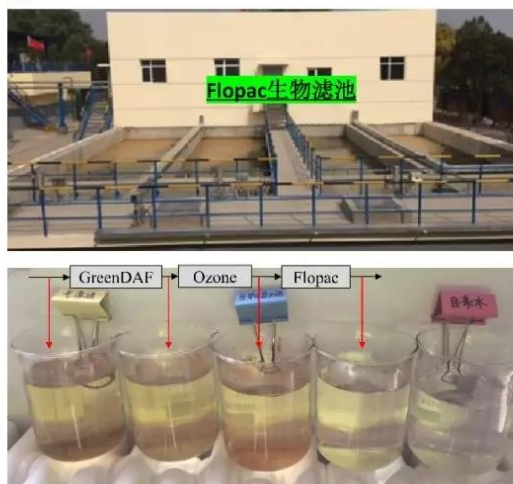


兰州石化乙烯污水提标改造

- 臭氧投加量:
 - 单独臭氧氧化: 2.0kgO₃/kgΔCOD
 - O₃+Flopac: 1.4kgO₃/kgΔCOD
 - 高速气浮+O₃+Flopac: 1.0kgO₃/kgΔCOD
- Flopac生物滤池:
 - 4座, 单池面积36.7 m²
 - 滤速: ~8.5 m/h
 - 滤料: 1.5m厚 Biolite P2.0

相比单独臭氧氧化工艺, 本次提标所选用的工艺组合所需要的臭氧投加量仅为1/2 !!!

39 | SUEZ NWS



上海化工园区深度处理项目

- 处理量: 1760m³/h (42000吨/天), 污水类型: 工业园区废水经二级处理后的出水
- 客户面临的问题:
 - 出水COD、SS、TP无法满足新标准的要求
 - 二沉池后的DAF池出水SS浓度高, 影响后续臭氧工艺段投加效率, 该问题一直困扰客户
- 深度处理工艺: V型滤池+臭氧+FLOPAC生物滤池
 - 在DAF和臭氧接触池中间增加V型滤池, 降低DAF出水SS, 改善进入臭氧接触池的水质, 提高臭氧接触池的处理效果, 为后续臭氧系统和生物滤池稳定经济运行提供保障
 - 臭氧接触池后增加FLOPAC生物滤池, 利用水中的溶解氧, 通过生物作用进一步降低水中COD, 并过滤SS



40 | SUEZ NWS



上海化学工业区污水处理厂IV期提标改造

实际运行情况:

处理水量: 45,000 m³/d

处理水质:

COD_{in}: 100 mg/L TOC_{in}: 30 mg/L
 COD_{out}: <60 mg/L TOC_{out}: <20 mg/L
 COD removal: >40% TOC removal: >42%

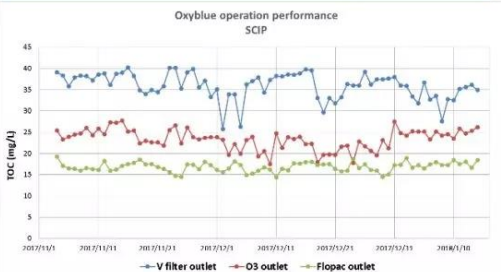


原有工艺: 二级生物处理-二沉池-V型滤池

提标改造后工艺: (经中试和工程试验确定)

二沉池-气浮池-V型滤池-臭氧接触池-Flopac滤池

(于Flopac滤池前预留双氧水投加设施, 用于消除臭氧)



恒力石化污水处理项目

恒力石化:

恒力集团始建于1994年, 是以石化为主业的多元化发展的国际型企业, 集团共有员工6万多人, 2016年总营收2.516亿元, 位列世界500强地268位, 中国企业500强第65位。

恒力集团注重环境保护, 节能减排工作取得了重大成果, 通过了ISO环境管理体系认证和欧洲绿色环保认证, 并率先在全国同行业中实施中水回用工程, 实现了污水、废气零排放。



主要污水:

- 炼油污水, 1500m³/h;
- 气化(煤制氢)污水, 500m³/h, COD_C, 700mg/L, NH₃-N 300mg/L.

整体设计规模:2000m³/h

■ 处理工艺:

- 深度处理: DAF气浮 / Oxyblue
- 浓水处理: Oxyblue / V型滤池 / Carbazur活性炭
- 排放标准: TOC<15mg/l, TN-N<15mg/l



恒力石化污水处理项目

深度处理线:

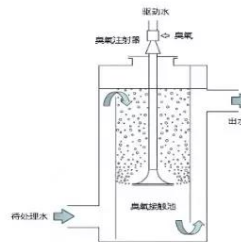
- 生化处理后炼油污水、生化处理后煤制氢污水与深度处理线生物滤池反洗废水、超滤反洗废水等
- COD: 80→40 mg/L
- 处理工艺: 溶气气浮—预臭氧—Flopac生物滤池

RO浓水处理线:

- COD: 160→40 mg/L; TN 60→15mg/L
- 处理工艺: 预臭氧—Biofor DN—Biofor C—Aquazur V型滤池—后臭氧

臭氧尾气回收再利用

- 用于补充生化池曝气, 开启嵌入式污水处理厂新模式



Radial型臭氧扩散器
NWS

嵌入式污水处理厂

传统污水处理厂

- 污水终端接收和处理者
- 设计建造、运营只关注污水处理
- 利用污水处理技术达到治污目的
- 治理污染的同时消耗大量能源和药剂，导致其他行业再次污染



嵌入式污水处理厂

- 环境友好的资源整合者
- 站在更高视角进行整体工艺设计，涵盖生产环节和污水处理环境
- 设计放眼于上游生产装置、综合分析污染物来源特性及产生过程，利用“个环节产生的废物”以废治废”
- 治理污水同时同步优化资源配置，节约常规消耗，降低二次污染

总结

- 难降解COD废水处理难度高、小试—中试—工程设计的模式是比较可靠的做法
- 难降解废水其污染物的组成千差万别，适用技术也各不相同
- Oxyblue工艺可针对不同的水质选用两种不同的好氧生物滤池
- 嵌入式污水厂的理念已在苏伊士多个工业项目中应用，能有效节省投资和运行成本
- 苏伊士技术储备及能力涵盖以上领域