

监测与评价

浅谈环评中化工企业污水处理站挥发性
有机物(VOCs)源强估算

钱建英

(煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江,杭州 311201)

摘要:介绍了化工企业污水处理站挥发性有机物(VOCs)和恶臭污染物的特点,针对某化工企业 9 600 t/d 污水处理站计算实例,分析了均质池、厌氧池、好氧生化池、沉淀池、污泥浓缩池等典型构筑物的排放面源和有机物浓度,结合排放系数及处理废水量估算了 VOCs 源强。

关键词:化工企业;污水处理站;挥发性有机物(VOCs);源强估算

中图分类号:X82 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2018)02-0057-04

ESTIMATION OF VOCs SOURCE INTENSITY IN THE WASTEWATER TREATMENT STATION OF CHEMICAL ENTERPRISES

QIAN Jian-ying

(Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China)

Abstract: The characteristics of volatile organic compounds (VOCs) and odor pollutants from wastewater treatment station of chemical enterprises were introduced. Taking a 9,600 t/d wastewater treatment station as an example, the non-point source pollution and concentrations of organic compounds in main constructions were analyzed, such as equalization basin, anaerobic basin, aerobic basin, sedimentation basin, and sludge-thickening tank. The source intensity of VOCs was estimated based on the emission factors and the capacity of the wastewater treatment station.

Key words: Chemical enterprises; Wastewater treatment station; Volatile Organic Compounds (VOCs); Source intensity estimation.

挥发性有机物常用 VOCs 表示,目前 VOCs 治理已经成为“十三五”大气污染防治的主要方向之一,《挥发性有机物排污收费试点办法》(财税[2015]71 号)即将在试点行业中实施。

化工企业污水处理站挥发性有机物(恶臭废气)是指一切刺激嗅觉引起人们不愉快及损害生活环境的气体物质。综合来讲,污水处理站的废气主要是由氨和硫化物等组成,大致可以分为 5 类:含硫化物如硫化氢和硫醇硫醚等;含氯化物

如胺类、酰胺和吡啶类;卤素化合如氯气主卤代烃;简单烃类化合物如烷烃、烯烃、炔烃主芳香烃等;含氧有机物如醇、酚、醛、酮和有机酸等,废气成分复杂多样,排放源强随时间变化波动较大,并且随着化工企业所生产的产品品种不同而有所差异,环评中一般难以量化计算。

1 化工企业污水站 VOCs 特点

化工企业产生的废水主要包括酸性废水、高氨氮废水、高磷酸废水和其它含甲醇、苯胺类废水

等,故污水处理站废气主要包括酸性高浓度废水处理过程中挥发的少量 HCl、含有机氮废水厌氧处理过程中产生的氨、硫化氢及一些有机含氮气体、硫醇等恶臭物质,同时还有废水中的有机物如甲醇等的挥发。这些组分不仅有刺激性气味,而且有毒性。主要成分的性质与危害见表 1。

表 1 污水处理站恶臭物质性质与危害

物质名称	物化性质	危害
硫化氢	无色,臭气蛋气味,溶于水与乙醇,易燃	强烈的神经毒物,对中枢神经系统、呼吸系统、心肌损害严重。易燃,遇明火、高热能引起燃烧爆炸
氨	刺激性气味,无色气体,极易溶于水,氨水对金属有腐蚀性	氨中毒会抑制中枢神经系统,会出现随意性兴奋、角弓反射及抽搐
甲硫醇	易燃,蒸汽与空气可形成爆炸性混合物,遇热源、明火等有燃烧爆炸危险,与水、水蒸汽反应产生有毒和易燃气体	吸收后可引起头痛、恶心及不同程度的麻醉作用;高浓度吸入可引起呼吸麻痹死亡
VOCs (挥发性有机化合物)	室温下饱和蒸气压超过 133.32pa 的有机物,沸点较低,分子量小,常温状态下易挥发的有机化合物	其毒性、刺激性、致癌性和特殊的气味会影响皮肤和黏膜,对人体产生急性损害。短时间内可使人感到头痛、恶心、呕吐,严重时抽搐、昏迷,并可能造成记忆力减退,伤害人的肝脏、肾脏、大脑和神经系统

2 化工企业污水站 VOCs 类比监测

据资料表明,恶臭给人的感觉量(即恶臭强度)是与恶臭物质对人嗅觉的刺激量的对比数成正比,两者之间关系即符合 Weber-Fechner 定律:

$$I = K \times \log C + a$$

式中:I—人对嗅觉的感觉量,臭气强度;

K—常数,恶臭物质不同,K 值不同;

C—恶臭物浓度;

a—常数,恶臭物质不同,a 值不同。

根据 Weber-Fechner 定律很难定量估算出污水处理站 VOCs 的源强。

在正常工况下,污水处理工程主要的废气污染源项为无组织排放的恶臭污染物,由于一般的污水处理站有较多处理设施为敞开式水池,所以污水的臭味会散发在大气中,对周围环境产生一定影响。日本曾对城市污水处理厂臭气进行过分评价,结果见表 2,由表可知,从成分分析来看,氨的浓度最高,其次是硫化氢;而从臭气的强度来

表 2 恶臭分析评价结果

恶臭物质分类	恶臭物质	质量浓度(mg/m ³)	臭气强度(级)	备注
硫化物	硫化氢	3.64	4.5	
	甲硫醇	0.214	4.7	
	甲硫醚	0.415	3.2	
氮化物	二甲二硫	0.008	1.9	
	氨	4.86	3.2	
	三甲胺	0.008	2.0	

看甲硫醇最大,其次是硫化氢。

近年来,随着国内城镇集中污水处理厂及大型工业污水处理厂日益增多,恶臭污染问题在我国已受到越来越多的关注。许多污水处理厂对自身处理过程所产生的臭气进行了检测,《天津市纪庄子污水处理厂恶臭气体排放研究》(王钊、王秀艳、高爽和白志鹏等,环境工程学报,2013 年 4 月)中恶臭气体的监测结果见表 3。一般污水处理厂恶臭发生源主要是格栅、初沉池、污泥浓缩池、脱水机房和曝气池等处,臭气浓度随扩散距离的增大而衰减,100 m 外其影响明显减弱,距恶臭源 300 m 处基本无影响。不同污水处理工艺产生的臭气强度有所不同,厂区内不同构筑物间恶臭物质浓度存在着一定的相关性。

表 3 天津市纪庄子污水处理厂恶臭废气监测结果

构筑物	格栅	初沉池	曝气池	二沉池	污泥浓缩池	脱水机房
恶臭气体总浓度(mg/L)	4.31	0.149	0.101	0.135	0.318	0.142
恶臭气体强度(级)	4.55	2.56	1.85	1.66	2.49	/

3 化工企业污水站 VOCs 源强估算

由于各化工企业所生产的产品不同,废水产生源强不同,采用的污水处理工艺不同,可比性较差,故通过类比调查和监测很难定量给出 VOCs 源强。

《浙江省重点行业 VOCs 污染排放源排放量计算方法(1.0 版)》中给出废水处理过程 VOCs 的排放量计算方法,主要通过各污水处理单元构筑物的排放面源以及各有机物浓度,结合排放系数及处理废水量估算污水处理站的 VOCs 源强,本论文主要根据某化工企业的实际情况进行说明。

3.1 VOCs 源强计算公式

废水处理过程 VOCs 排放量为各废水处理单

元 VOCs 排放量之和, 各废水处理单元 VOCs 排放量计算公式如下:

$$E_{\text{废水}} = COD_m \times T \times \delta \times EF_{\text{废水}} \times 10^{-5}$$

式中: $E_{\text{废水}}$ —废水处理单元 VOCs 无组织排放量, kg;

COD_m —废水处理单元进口 COD_C 值, mg/L;

T —废水处理单元年运行天数, 取 365 d;

δ —行业修正系数, 化工企业行业修正系数取 7;

$EF_{\text{废水}}$ —处理单元的 VOCs 排放系数, 与废水处理池的敞口面积(分别以 $S_{\text{曝气池}}$ 、 $S_{\text{非曝气池}}$)有关, 计算公式如下:

$$EF_{\text{废水}} = S_{\text{曝气池}} \times K_1 \times (1 - ER_1) + S_{\text{非曝气池}} \times K_2 \times (1 - ER_2) + (S_{\text{曝气池}} \times K_1 \times ER_1 + S_{\text{非曝气池}} \times K_2 \times ER_2) \times (1 - \eta)$$

$S_{\text{曝气池}}$ —好氧池之前的所有曝气池(包括气浮池等)的表面积之和, m^2 ;

$S_{\text{非曝气池}}$ —好氧池之前的所有非曝气池(包括调节池、沉淀池等)的表面积之和, m^2 ;

K_1 —曝气池的排放系数, 取值为 3;

K_2 —非曝气池的排放系数, 取值为 1;

ER_1 —曝气池的 VOCs 收集效率, 计算方法为:

$\frac{\text{曝气池加盖面积}}{\text{曝气池总表面积}} \times 90$, 如所有曝气池全面加盖, 收集效率为 90%, 如所有曝气池都未加盖, 收集效率为 0。

ER_2 —非曝气池的 VOCs 收集效率, 计算方法为: $\frac{\text{非曝气池加盖面积}}{\text{非曝气池总表面积}} \times 90$, 如所有非曝气池全面加盖, 收集效率为 90%, 如所有非曝气池都未加盖, 收集效率为 0。

η —废水站废气净化效率, %, 某化工企业废水处理站主要采用两级(碱+次氯酸钠)吸收处理后排放, 净化效率取 70%。厌氧罐全部密闭, 收集的废气(沼气)资源化综合利用。

若企业废水的实际水量与设计水量相差较大, 可按比例折算, 折算后的 VOCs 排放量为: $E_{\text{废水}} \times \frac{\text{实际日处理废水量}}{\text{设计日处理废水量}}$ 。

3.2 采用的污水处理工艺

某化工企业建成了日处理能力为 9 600 t/d (400 t/h) 的污水处理站, 采用厌氧+好氧+沉淀的处理工艺, 并将高浓度和低浓度废水分质处理, 废水处理工艺见图 1。

3.2 采用的污水处理工艺

某化工企业建成了日处理能力为 9 600 t/d (400 t/h) 的污水处理站, 采用厌氧+好氧+沉淀的处理工艺, 并将高浓度和低浓度废水分质处理, 废水处理工艺见图 1。

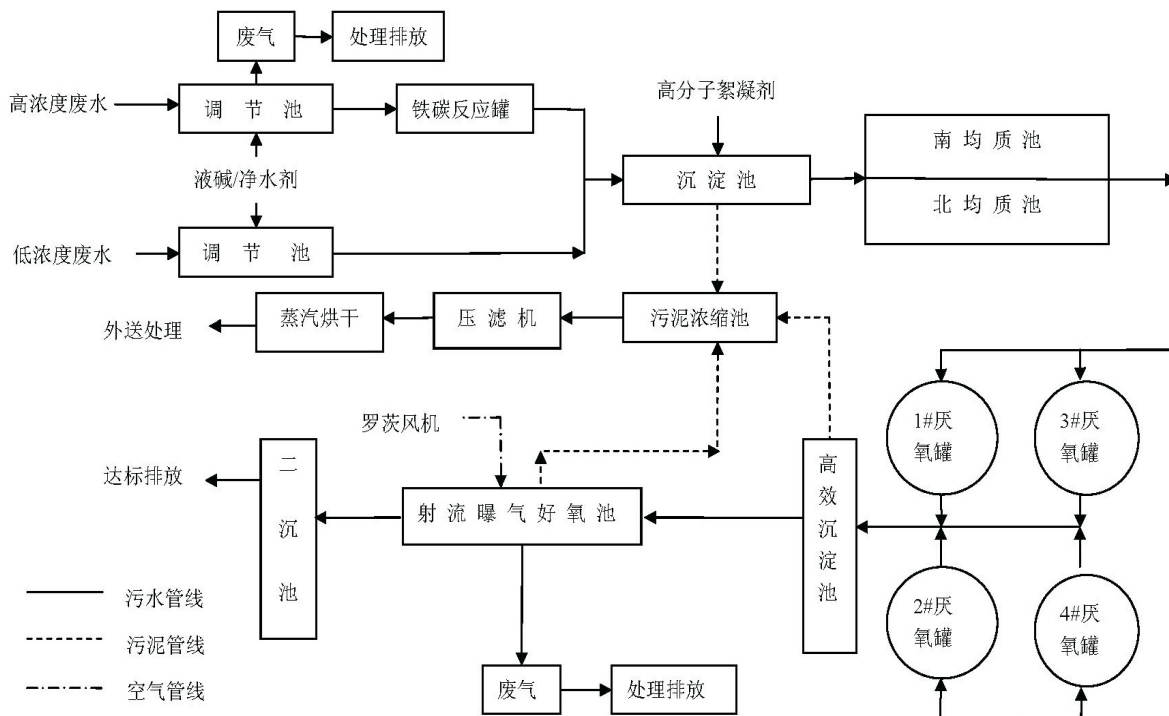


图 1 某化工企业现状废水处理工艺

3.3 VOCs 源强估算

某化工企业废水处理站主要构筑物见表 4。

表4 某化工企业废水处理站主要构筑物

序号	废水处理池名称	进水 COD(mg/L)	是否收集处理	加盖面积(m ²)	敞开面积(m ²)	净化效率(%)	备注
1	高浓度废水池	7 000	是	340	0	70	好氧池前
2	低浓度废水池	2 000	否	0	684	0	好氧池前
3	沉淀池 1(二沉)	300	否	0	364.5	0	好氧池后
4	沉淀池 2(二沉)	300	否	0	364.5	0	好氧池后
5	沉淀池 3(二沉)	300	否	0	390	0	好氧池后
6	生化池 1(曝气)	800	否	0	1 140	0	好氧池
7	生化池 2(曝气)	800	否	0	1 140	0	好氧池
8	污泥浓缩池	2 500	否	0	94.99	0	污泥池
9	均质池 1	2 400	否	0	758.4	0	好氧池前
10	均质池 2	2 400	否	0	758.4	0	好氧池前
11	高效沉淀池 1	1 300	否	0	240	0	好氧池前
12	高效沉淀池 2	1 300	否	0	240	0	好氧池前
13	射流水解曝气池	1 300	是	0	2 178	0	好氧池
14	厌氧反应罐 1	2 400	是	0	380	0	好氧池前
15	厌氧反应罐 2	2 400	是	0	380	0	好氧池前
16	厌氧反应罐 3	2 400	是	0	380	0	好氧池前
17	厌氧反应罐 4	2 400	是	0	380	0	好氧池前

注:厌氧反应罐属于密闭罐,厌氧罐的沼气综合利用。

根据公式,某化工企业废水处理站 VOCs 排放量估算见表 5。企业污水处理站设计处理能力

为 9 600 t/d,实际处理量为 6 000 t/d 左右,故折算系数按 0.625 计。经估算某化工企业废水处理站 VOCs 排放量 104.01 t/a。

表5 废水处理站 VOCs 排放量结算

序号	废水处理池名称	排放系数	收集效率	EF _{废水}	T(工作天数)	δ(行业修正系数)	折算系数	工艺废水站 VOCs 排放量(t/a)	备注
1	高浓度废水池	1	0.9	125.8	365	7	0.625	14.06	
2	低浓度废水池	1	0	684	365	7	0.625	21.85	
3	均质池 1	1	0	758.4	365	7	0.625	29.07	
4	均质池 2	1	0	758.4	365	7	0.625	29.07	
5	高效沉淀池 1	1	0	240	365	7	0.625	4.98	
6	高效沉淀池 2	1	0	240	365	7	0.625	4.98	
7	合计							104.01	

4 结论与建议

从表 5 中各 VOCs 的排放量构成来看,由于进水 COD_C 浓度较高,恶臭废气主要产生于废水收集池和均质池中,为了减少 VOCs 的排放量,一方面要求从源头上降低各废水的 COD_C 排放浓度,提高反应得率,降低副产率;另一方面如果条件许可的话,建议均质池和低浓度废水收集池也

加盖进行收集处置。

参考文献

- [1]《天津市纪庄子污水处理厂恶臭气体排放研究》(王钊、王秀艳、高爽和白志鹏等,环境工程学报,2013年4月);
- [2]《浙江省重点行业 VOCs 污染排放源排放量计算方法(1.0版)》浙江省环境保护科学设计研究院 浙江环科环境研究院有限公司。