

臭氧催化氧化-曝气生物滤池 深度处理炼油废水的试验研究

王宇航^{1,2}, 刘雪梅^{1*}, 陈嘉玮¹, 万娟娟^{1,3}

(1. 华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013; 2. 江西卓新环保工程有限公司, 江西 萍乡 337000; 3. 南海绿电再生能源有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要:根据某炼油废水二级生化出水的水质水量特点,采用臭氧催化氧化-曝气生物滤池对炼油废水生化出水进行了试验研究。考察了臭氧投加量、pH对臭氧催化氧化单元COD去除效果的影响,确定了该单元最佳臭氧投加量和最适宜pH,同时考察了pH对曝气生物滤池单元COD和NH₃-N去除效果的影响。结果显示,系统控制进水COD/O₃比=2:1,pH在7~8,COD在150~250 mg/L,NH₃-N在21.6~59.9 mg/L的水质条件下,该系统不但能够稳定去除COD,且能够高效地去除NH₃-N,COD平均出水浓度为44.1 mg/L,NH₃-N平均出水浓度为2.07 mg/L,出水水质指标完全达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准。

关键词:臭氧催化氧化;曝气生物滤池;炼油废水;COD;NH₃-N;去除率

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0152-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.04.037

Experimental study on advanced treatment of refinery wastewater by ozone catalytic oxidation and biological aerated filter

WANG Yu-hang^{1,2}, LIU Xue-mei^{1*}, CHENG Jia-wei¹, WANG Juan-juan^{1,3}

(1. School of Civil and Architecture Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 337000, China;

2. Jiangxi Zosin Environment Protection Project Co., Ltd., Pingxiang 337000, China;

3. South China Sea Green Power Renewable Energy Co., Ltd., Fuoshan 528000, China)

Abstract: According to the characteristics of water quality and quantity of two stage biochemical effluent of a refinery wastewater, an experimental study on the treatment of refinery wastewater by ozone catalytic oxidation and biological aerated filter is carried out. The effects of ozone dosage and pH on the removal efficiency of COD in catalytic oxidation unit are investigated. The optimum ozone dosage and pH are determined. Besides that, the effects of pH on the removal efficiency of COD and NH₃-N in the biological aerated filter are investigated. The results show that the system can not only remove the COD, but also can remove the NH₃-N effectively under the following conditions: 2:1 ratio of the influent COD/O₃, 7-8 of pH, 150-250 mg/L of COD and 21.6-59.9 mg/L of NH₃-N. The average effluent concentration of COD and NH₃-N are 44.1 mg/L and 2.07 mg/L, respectively. The water quality index of the effluent can completely meet the standard of Comprehensive Discharge Standard (8978—1996 GB).

Key words: ozone catalytic oxidation; biological aerated filter; refinery wastewater; COD; NH₃-N; removal rate

石油化工企业在生产过程中排出的高浓度废水,水质水量波动大,污染物浓度高、毒性强,成分复杂,含有大量的难降解有机物。国内大多采用传统或改进型的隔油、气浮、生化处理工艺处理。目前,该工艺难以满足新的环保标准和政策要求以及石化企业对废水回用的要求^[1-2]。因此,在石化废水二级处理的基础上,采用臭氧催化氧化-曝气生物滤池的联合工艺进行深度处理,具有较高的环境效益和经济效益。

臭氧催化氧化技术在处理高浓度、难降解有机废水有广泛的应用^[3-4],该技术是臭氧在特殊高活

性稳定性的催化作用下,达到多相催化氧化的目的。臭氧其特点具有极强的氧化性能,很强的消毒杀菌作用,在催化剂的作用下,提高了臭氧的氧化利用效率,可以氧化去除水中的难降解物质,有效地提高废水的可生化性^[5-6]。经臭氧催化氧化后的废水经过曝气生物滤池,滤池中装填一定量粒径较小的粒状滤料,滤料表面附着生长着生物膜,滤池内部曝气,污水流经时,利用滤料上高浓度生物膜的强氧化降解能力对污水进行快速净化,完成生物氧化降解过程^[7-8]。

本试验采用自行设计的臭氧催化氧化-曝气生

收稿日期:2016-09-28

基金项目:江西省自然科学基金(20151BAB207009);江西省科技支撑计划项目(20142BDH80021);华东交通大学博士科研启动基金(26441028)

作者简介:王宇航(1990-),男,硕士生;刘雪梅(1978-),女,博士,副教授,研究方向为工业水处理,通讯联系人,lyumu@ecjtu.edu.cn。

物滤池联合处理工艺对炼油废水的处理进行了研究,考察了臭氧投加量、pH 等对工艺去除 COD 和氨氮的影响,以期为该技术在炼油废水处理领域的应用和发展提供技术支持。

1 实验部分

1.1 进水水质及来源

进水原水为某石化企业污水处理厂二沉池出水,经深度处理系统处理后的出水,须达到污水综合排放标准,设计进出水水质如表 1 所示,本试验设计水量为 $1.0 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

表 1 进出水水质指标

指标	pH	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	油/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
进水	6~9	≤ 250	≤ 15	≤ 50	≤ 3
出水	6~9	≤ 50	≤ 5	≤ 5	≤ 1

1.2 实验流程与装置

实验装置见图 1。炼油废水的二沉池出水进入到中间水池,通过潜水泵提升至臭氧接触塔,臭氧的最大发生量为 50 g/h ,臭氧发生器以空气为气源制备臭氧,控制一定流量的臭氧经过臭氧接触塔底部的曝气头进入反应器内与废水以及固定在载体上的催化剂混合参与反应,催化剂为复合型贵金属化合物,由活性组分和载体组成,活性组分为铜、钴、镍中 1 种或几种的氧化物,载体为膨胀石墨;反应后的废水自流到缓冲池,在缓冲池中去除残留于水中的臭

氧。经臭氧催化氧化后的废水经提升泵进入 BAF 池,该 BAF 采用球形轻质陶粒,陶粒的主要性能参数见表 2。

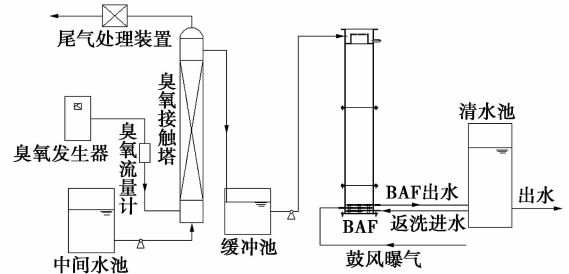


图 1 实验装置工艺流程图

表 2 球形轻质陶粒的主要性能参数

项目	粒径/ mm	堆积密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	内部 孔隙率	外部 孔隙率
	数值	3~6	0.89	1.56	4.11	0.09

1.3 分析指标与方法

采用五日生化培养法测定 $\text{BOD}^{[9]}$,采用重铬酸钾法测定 $\text{COD}^{[10]}$,采用纳氏试剂光度法测定氨氮^[11],采用雷磁 PHS-3C 型 pH 计测定温度和 pH。

1.4 运行与调试

对水量进行调节,将水量逐步调至设计水量,在设计工艺条件下,将臭氧调节到合适数值,随后调整 pH、温度等,以确定最佳设计值。培养微生物最适宜温度为 $25 \sim 35^\circ\text{C}$,当温度高于或低于此温度时,对其进行保温和降温措施。pH 控制在 $6 \sim 9$,臭氧在碱性条件下有利于催化氧化的进行,BAF 池氨氮

(上接第 151 页)

- [4] Genduso G, Farrokhzad H, Latré Y, et al. Polyvinylidene fluoride dense membrane for the pervaporation of methyl acetate-methanol mixtures[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 482: 128 - 136.
- [5] Chen Y C, Yu B Y, Hsu C C, et al. Comparison of heteroazeotropic and extractive distillation for the dehydration of propylene glycol methyl ether[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2016, 111: 184 - 195.
- [6] Luyben W L. Control comparison of conventional extractive distillation with a new split-feed configuration[J]. Chemical Engineering & Processing Intensification, 2016, 107: 29 - 41.
- [7] Li L, Tu Y, Sun L, et al. Enhanced efficient extractive distillation by combining heat-integrated technology and intermediate heating[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2016, 55 (32): 8837 - 8847.
- [8] Aniya V, De D, Satyavathi B. A comprehensive approach towards dehydration of tert-butyl alcohol by extractive distillation; Entrainer selection, thermodynamic modeling and process optimization[J].

Industrial Engineering Chemistry Research, 2016, 55 (25): 6982 - 6995.

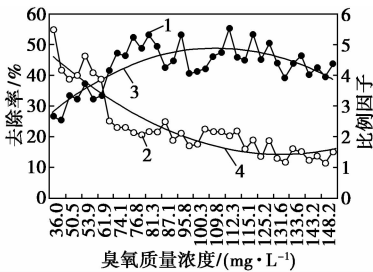
- [9] 胡琳娜,李春利,杨振生,等. 萃取精馏分离甲醇与醋酸甲酯的实验研究[J]. 河北工业大学报, 2000, 29 (6): 27 - 31.
- [10] Navarro-Espinosa I R, Cardona C A, López J A. Experimental measurements of vapor-liquid equilibria at low pressure; Systems containing alcohols, esters and organic acids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2010, 287 (287): 141 - 145.
- [11] Sun J, Wang P, Gao H, et al. 293964 Paralleled double-effect distillation; Simulative case studies[C]. Aiche Spring National Meeting, 2013.
- [12] 陆恩锡, 罗明辉. 蒸馏过程进料状态优化[J]. 化学工程, 2008, 36 (6): 75 - 78.
- [13] Wang H H, Cui X Y, Zhong H W, et al. Optimization of operating parameters for a complex column combined with response surface methodology and process simulation[J]. Energy Procedia, 2012, 16 (A): 571 - 578.
- [14] Wang H, Li C, Li C. RSM optimization of the operating parameters for a butanol distillation column[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2012, 7 (1): 117 - 123. ■

偏高时,微生物硝化反应会降低 pH,需加碱调节 pH。系统挂膜期间控制较小的曝气量,维持溶解氧在 2~3 mg/L。当进水负荷提升到设计负荷时,维持溶解氧 3~5 mg/L。挂膜期间,填料表面生物膜较薄,生物量少,需定期投加 P、糖等营养物以提高污泥浓度,待系统稳定运行后,可增加进水减少营养物,待系统内生物量达到 1 g/L 左右时需反冲洗 BAF 池,以防止堵塞和保证适量微生物。

2 结果与讨论

2.1 臭氧催化氧化单元臭氧投加量对 COD 去除效果的影响

进水流量为 1 m³/h,逐步增加臭氧投加量,监测每个臭氧投加量下的进出水 COD 并计算其去除率,以期找到最佳臭氧投加量。图 2 为不同臭氧投加量、COD 进水浓度和臭氧投加量之比以及 COD 去除率。分析结果表明,COD 进水浓度在 154.0~248.9 mg/L 浮动,调节的臭氧投加量在 36~149 mg/L,其中 36.0~61.9 mg/L 区间内的去除效果不佳,去除率低于 40%,在 61.9~149.0 mg/L 区间内的去除率在 40% 以上。通过对 COD 进水浓度和臭氧投加量之比研究得出,从趋势 1 和趋势 2 可以看出,COD/O₃ 比值近于 2:1 时,COD 去除率在 50% 左右,COD/O₃ 偏离 2:1 时,COD 去除率相应地下降。因此 COD/O₃ = 2:1 时的臭氧浓度即为臭氧最佳投加量。



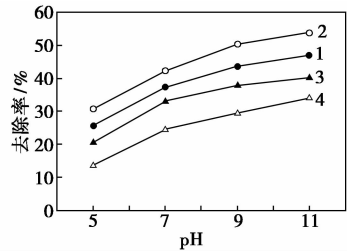
1—去除率;2—COD/O₃;3—趋势 1;4—趋势 2

图 2 臭氧投加量对 COD 去除效果的影响

2.2 臭氧催化氧化单元 pH 对 COD 去除效果的影响

图 3 为 COD/O₃ 不同比例、不同 pH 条件下对出水 COD 去除效果的趋势图。可以看出,COD 去除率会随 pH 升高而升高,从臭氧催化氧化的机理来看 COD/O₃ 不同比例、不同 pH 条件下对 COD 出水去除效果的趋势图,一般而言,酸性条件下不利于自由基的产生,臭氧直接氧化对污染物选择性强,不

利于对 COD 的去除,碱性条件更有利于自由基的产生,自由基能够氧化大部分物质,所以对 COD 的去除效果更好^[1-13]。进一步分析可得,pH 在 9~11 去除率增加渐缓,考虑 pH 对后续 BAF 池的影响以及成本控制,COD/O₃ = 2,控制 pH 在 7~9,COD 的去除率能保持在 40% 以上,即臭氧催化氧化的最佳 pH 范围为 7~9。

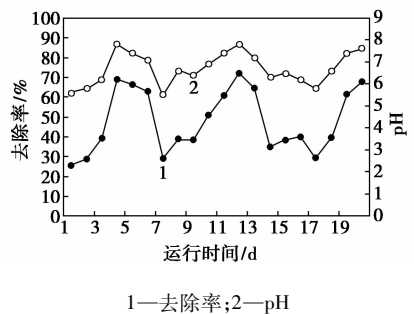


1—COD/O₃ = 1;2—COD/O₃ = 2;3—COD/O₃ = 3;4—COD/O₃ = 4

图 3 不同 COD/O₃,不同 pH 条件下对 COD 去除效果的影响

2.3 BAF 段 pH 对 COD 去除效果的影响

连续 20 d 调试运行,监测进出水 COD 和 pH,COD 去除率和 pH 的关系如图 4 所示,可以看出,pH 在 5~9 范围波动,COD 去除率在 25.67%~72.15%。pH < 7 时,去除率下降明显,平均值为 34.26%。pH > 7 时,去除率平均值为 65.74%,最大去除率为 72.15%。因此,在实际运行过程中,注意避免水质呈酸性,及时调节 pH。



1—去除率;2—pH

图 4 BAF 段 pH 对 COD 去除效果的影响

2.4 BAF 段 pH 对氨氮去除效果的影响

pH 对硝酸菌和亚硝酸菌等微生物的生理活动产生影响,从而影响到硝化反应的进行、氨氮的去除。硝化反应方程式: 2O₂ + NH₄⁺ + OH⁻ = HNO₃ + 2H₂O,反应过程酸性增加,需要调节 pH 至碱性使得硝化反应顺利进行。连续统计的调试运行 20 d 的氨氮去除率和 pH 如图 5 所示,5 < pH < 7 时,氨氮去除率在 50%~60%,pH 在 7~8 时,氨氮平均去除率为 77.48%,最大去除率为 83.36%。因

此,硝化反应的最佳 pH 范围为 7~8。

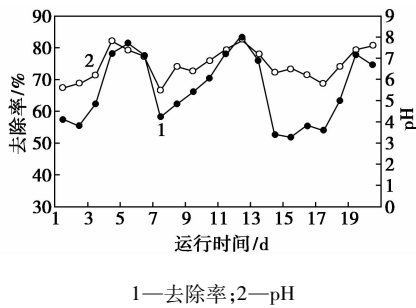
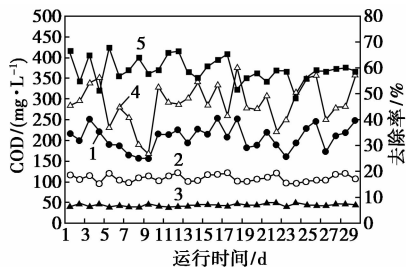


图5 BAF段 pH对氨氮去除效果的影响

2.5 最佳工艺条件下系统进出水 COD 及去除效果

根据每天 COD 进水水质情况,控制臭氧投加量在 61.9~149.0 mg/L,控制系统 pH 在 7~8,连续稳定运行 30 d,并分别监测系统催化氧化单元和 BAF 池单元的进出水 COD 浓度,计算各单元的去除率,绘制图 6。COD 进水质量浓度在 155.8~253.7 mg/L,催化氧化单元出水稳定在 96.2~122.0 mg/L,该单元平均去除率为 46.48%。BAF 池 COD 出水质量浓度稳定在 39.0~50.5 mg/L,该单元的平均去除率为 59.23%。最终 COD 平均出水质量浓度为 44.1 mg/L,达到了污水综合排放标准一级 A 标准。

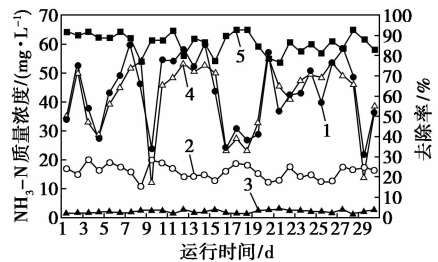


1—催化氧化进水 COD;2—催化氧化出水 COD;3—BAF 出水 COD;4—催化氧化 COD 去除率;5—BAF 池 COD 去除率

图6 最佳工艺条件下系统进出水 COD 及去除效果

2.6 最佳工艺条件下系统进出水氨氮及去除效果

控制臭氧投加量在 61.9~149 mg/L,控制系统 pH 在 7~8,连续稳定运行 30 d,并分别监测系统催化氧化单元和 BAF 池单元的进出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度,计算各单元的去除率,绘制图 7。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 进水质量浓度在 21.6~59.9 mg/L,催化氧化单元出水稳定在 10.7~20.0 mg/L,该单元平均去除率为 59.15%。BAF 池出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 质量浓度稳定在 1.2~3.0 mg/L,该单元的平均去除率为 86.33%。最终 $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均出水质量浓度为 2.07 mg/L,达到了污水综合排放标准一级 A 标准。



1—催化氧化进水 $\text{NH}_3\text{-N}$;2—催化氧化出水 $\text{NH}_3\text{-N}$;
3—BAF 出水 $\text{NH}_3\text{-N}$;4—催化氧化 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率;
5—BAF 池 $\text{NH}_3\text{-N}$ 去除率

图7 最佳工艺条件下系统进出水氨氮及去除效果

3 结论

采用臭氧催化氧化-曝气生物滤池处理炼油废水,在其进水 COD 与臭氧投加量比为 2, pH 为 7~9,催化氧化单元的 COD 去除效果最佳。曝气生物滤池单元 pH 在 7~8 时,有利于氨氮和 COD 的去除。在最佳工艺条件下,系统 COD 浓度和氨氮浓度均达到污水综合排放标准一级标准。

参考文献

- [1] 张丽风. 炼化含盐污水处理技术进展[J]. 精细石油化工进展, 2012,13(11):40-42.
- [2] 桑军强,高峰,侯钰,等. 难生物降解炼油污水的“催化氧化+曝气生物滤池”处理技术研究[J]. 石油炼制与化工,2016,47(1):76-80.
- [3] 白小霞,杨庆,丁昀,等. 催化臭氧氧化处理难降解石化废水技术的研究进展[J]. 化工进展,2016,35(1):263-268.
- [4] 李军,刘清毅,井良宵. 臭氧技术在废水处理中的研究进展[J]. 当代化工,2014,(10):2191-2195.
- [5] 王利平,沈肖龙,倪可,等. 非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水[J]. 环境工程学报,2015,9(5):2297-2302.
- [6] 陈珊珊,刘勇健. 催化臭氧氧化反应动力学研究及机理探讨[J]. 环境科学与技术,2015,(1):39-43.
- [7] 陈力行,史惠祥,沈涤清,等. 造纸废水臭氧-曝气生物滤池深度处理技术研究[J]. 水处理技术,2010,(8):88-91.
- [8] 邓征宇,杨春平,曾光明,等. 曝气生物滤池技术进展[Z]. 201088-93.
- [9] 中国环境监测总站. GB/T 7488—1987. 水质生化需氧量的测定[S]. 北京:中国环境出版社,2013.
- [10] 中国环境监测总站. GB/T 11914—1989. 水质化学需氧量的测定[S]. 北京:中国环境出版社,2013.
- [11] 中国环境监测总站. HJ 535—2009. 水质氨氮的测定[S]. 北京:中国环境出版社,2013.
- [12] Chen C, Chen H, Guo X, et al. Advanced ozone treatment of heavy oil refining wastewater by activated carbon supported iron oxide[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2014,20(5):2782-2791.
- [13] Lin S H, Lai C L. Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds[J]. Water Research, 2000,34(3):763-772. ■