

A/O²/移动床生物膜反应器组合工艺处理 炼油废水的中试研究

袁志宇, 刘 锋, 陆大培

(武汉理工大学设计研究院, 湖北 武汉 430070)

摘要:采用厌氧-好氧-好氧-移动床生物膜反应器(A/O²/MBBR)组合工艺对炼油废水处理进行了中试研究,考察中试装置对炼油废水中的 COD_C、氨氮的去除情况及系统的耐冲击负荷能力。研究结果表明,A/O²/MBBR 组合工艺出水水质明显优于 A/O² 工艺出水,MBBR 可以提高 A/O² 工艺的容积负荷率和处理效率,具有处理效率高、停留时间短、抗冲击负荷能力强的特点。

关键词:A/O²; MBBR; 炼油废水; 去除率

中图分类号:X742; X703.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)04-0079-03

Pilot research of oil refinery wastewater treatment by combination process of A/O²/MBBR

YUAN Zhi-yu, LIU Feng, LU Da-pei

(Wuhan University of Technology Designing Institute, Wuhan 430070, China)

Abstract: In order to improve the treatment efficiency of oil refinery wastewater, the combination process of A/O² and MBBR is used to treat the wastewater. In this pilot research, the removal rate of COD and ammonia nitrogen and the capability of resistance to organic shock loads are studied. The results indicate that the water quality that is treated by the process of A/O²/MBBR is obviously better than that of treatment by the process of A/O². The MBBR process could increase the A/O² process organic loads and the removal efficiency. It has the characteristics of high removal rate, low HRT, strong resistance to organic shock loads.

Key words: A/O²; moving bed biofilm reactors; oil-refining wastewater; removal rate

移动床生物膜反应器(MBBR)是 20 世纪 80 年代后期,挪威卡能士环境技术股份有限公司(Kaldnes Mijecpteknologi)与挪威科技工业研究院(SINTEF)联合开发的新型移动床生物膜反应器^[1]。其核心部分就是将密度接近水的悬浮填料直接投加到曝气池中作为微生物的活性载体,依靠曝气池内的曝气和水流的提升作用使之处于流化状态,它是悬浮生长的活性污泥法和附着生长的生物膜法相结合的一种工艺。目前,国内 MBBR 的研究和应用处于起步阶段^[2]。

1 MBBR 的基本原理

MBBR 是介于活性污泥法和固定生物膜法之间的高效新型反应器。反应器中比表面积较大的填料因搅拌在水中自由运动,污水连续经过装有移动填料的反应器时,在填料上生长形成生物膜,生物膜上微生物大量繁殖,异养和自养微生物利用水中的 C、

N、P 等进行新陈代谢,从而起到净化污水的作用^[3]。

微生物附着生长于悬浮填料表面,形成一定厚度的微生物膜层。填料在鼓风曝气的扰动下在反应池中随水流浮动,带动附着生长的生物菌群与水体内的污染物和氧气充分接触,污染物通过吸附和扩散作用进入生物膜内,被微生物降解。附着生长的微生物可以达到很高的生物量,因此反应池内生物浓度是悬浮生长活性污泥工艺的 2~4 倍,质量浓度可达 8~12 g/L,降解效率得到成倍提高。

由于微生物为附着生长方式不同于活性污泥的悬浮生长,流动床载体表面的微生物具有很长的污泥龄(20~40 天),非常有利于生长缓慢的硝化菌等自养型微生物的繁殖,因此系统具有很强的硝化去除氨氮能力。同时附着生长方式利于其他特殊菌群的自然选择,而这些特殊菌群可有效地降解炼油废水中的特征污染物,特别是一些难降解的污染物,从而获得更低的出水 COD 浓度,提升出水水质。

收稿日期:2008-11-18

作者简介:袁志宇(1966-),男,博士,高级工程师,硕士生导师,研究方向为垃圾及渗滤液处理工艺、高层建筑设计优化研究等, Yuanzhiyu1966@126.com。

2 炼油污水处理现状

炼油污水是一种常见的工业废水,包括石油炼制过程中排放的大量含油污水和机械加工、金属清洗产生的乳化油废水。炼油企业是用水大户,污水排放量大,污水成分复杂,常含较多烷烃、卤代烃、芳烃、多环芳烃、苯系物及其衍生物、酚类、胺类、醚类和硫醇等有毒物质和生物难降解有机物,增加了污水处理和资源化回用的难度。

国外炼油污水的处理研究始于 20 世纪 50 年代。最初,炼油污水的处理多采用“隔油-浮选-生化处理(活性污泥法)-沉淀”的工艺流程,该工艺技术成熟、适应性强且稳定可靠,但占地面积大,投资费用高,难为中、小企业所接受。随着生产工艺的发展和出水水质要求的提高,该处理工艺急需改进。20 世纪 70 年代,一些先进而成熟的水处理技术和工艺应用于炼油污水处理领域,提高了炼油污水的处理效果,如 A/O² 工艺、氧化沟、序批式生物反应器(SBR)、生物滤池、生物流化床等。20 世纪 90 年代以后, O₃ 氧化、生物活性炭法(BAC)、膜分离、膜生物反应器(MBR)、移动床生物膜反应器、光化学及电化学等水处理技术成为国内外炼油污水处理研究的热点^[4]。

本文中通过 A/O² 工艺与 MBBR 工艺联合使用,对炼油废水进行了中试处理研究。

3 A/O²/MBBR 处理炼油废水的中试试验

3.1 试验流程和装置

A/O²/MBBR 中试工艺包括缺氧池、二级活性污泥曝气池、MBBR 反应池、二沉池等主要构筑物,炼油废水中试工艺流程如图 1 所示。



图 1 中试工艺流程图

试验装置包括 UPVC 板制作的反应器、污泥回流泵、混合液回流泵、酸碱计量泵、鼓风机曝气装置以及相关配件。其中反应器尺寸为 3.2 m × 2.0 m × 2.5 m,有效容积 10.5 m³;沿池长方向用板均隔为 4 格,采用串联设计,其中第一段为厌氧(A)段,后三段为好氧(O)段,MBBR 池设在第三好氧段,污水进

入反应池后呈推流态至出水,在第三好氧段池内填充悬浮填料,填料呈圆柱形,用聚乙烯塑料制成,直径 25 mm,高 10 mm,圆柱体中有十字形支撑,外壁带竖条状鳍翅,比表面积为 500 m²/m³,填料挂膜前密度 0.96 g/m³,挂膜后密度接近于 1.00 g/m³。图 2 为填料挂膜前后实物图。

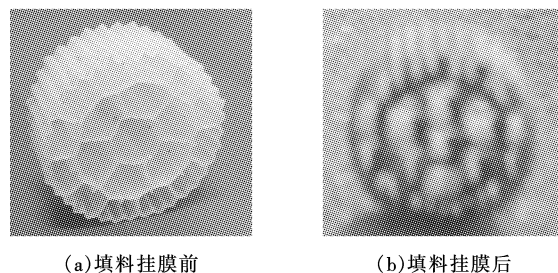


图 2 填料挂膜前后实物图

中试装置主体反应单元如下:

(1) 缺氧反应池有效体积 2.4 m³,采用潜水泵搅拌方式,水力停留时间 10.9 h,溶解氧质量浓度 < 0.5 mg/L;

(2) 一级活性污泥反应池有效体积 2.4 m³,采用穿孔管曝气方式,水力停留时间 10.9 h,溶解氧质量浓度 2 ~ 3 mg/L;

(3) 二级活性污泥反应池有效体积 2.4 m³,采用穿孔管曝气方式,水力停留时间 10.9 h,溶解氧质量浓度 2 ~ 3 mg/L;

(4) MBBR 反应池有效体积为 3.3 m³,采用穿孔管曝气方式,填料填充率为 30%,水力停留时间 15.0 h,溶解氧质量浓度 3 ~ 4 mg/L;

(5) 二沉池为斜板沉淀池,有效体积 1.6 m³,沉淀时间 7.3 h;

(6) 中间水池有效体积 0.8 m³,通过液位浮球自动控制过滤泵的起停;

(7) 砂滤罐为普通砂滤罐,滤速为 5 m/h。

3.2 原水水质和指标测试方法

3.2.1 原水水质

炼油废水在初级处理场经过两级隔油、两级浮选、一级均质、一级生化进行初级处理,去除污水中的部分油、悬浮物、COD 等污染物,出水要求达到水质净化场生化处理进水的要求。中试原水取自炼油初级处理厂出水,原水水质见表 1。

表 1 中试原水水质参数

COD 质量浓度/ mg·L ⁻¹	NH ₄ ⁺ -N 质量浓度/ mg·L ⁻¹	pH	油质量 浓度/ mg·L ⁻¹	硫化物 质量浓度/ mg·L ⁻¹	挥发酚 质量浓度/ mg·L ⁻¹
265 ~ 992	29.4 ~ 156.8	6.7 ~ 7.9	14.6 ~ 35.8	0.2 ~ 1.3	7.3 ~ 26.9

3.2.2 水质指标测试方法

各项水质指标均采用国家标准分析方法测定: COD质量浓度,重铬酸钾法;NH₄⁺-N质量浓度,纳氏试剂光度法;pH,在线pH仪;DO浓度,溶解氧仪;混合液挥发性悬浮固体浓度(MLVSS),重量法。

3.3 试验内容及结果

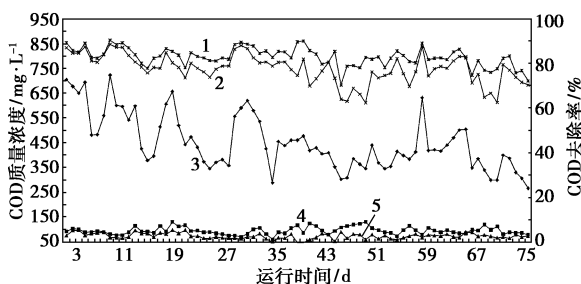
从现有炼油污水净化场污泥回流处的缺氧反应池,抽送污泥至试验装置。投加营养药剂等,启动实验,闷曝一天后开始连续进水,并逐渐提高进水量,连续运行25天后填料挂膜成功。

挂膜成功(出水COD稳定)后,开始按照设计负荷连续进水,进水量控制在0.22 m³/h,缺氧段溶解氧质量浓度控制在小于0.5 mg/L,好氧段溶解氧质量浓度控制在2~4 mg/L。缺氧段pH控制在7.8~8.2,好氧段pH控制在7.5~7.8,按照采样频率检测水质,连续运行了75天。

在试验过程中,每天对原水、二沉池出水、砂滤器出水进行取样测试1次。从表1可知:炼油厂污水水质变化较大,水质很不稳定。实验过程在7~9月进行,水温在26~31℃。试验过程重点测试了COD_{Cr}质量浓度和NH₄⁺-N质量浓度,经过中试工艺处理后COD_{Cr}和NH₄⁺-N出水浓度较稳定。

3.3.1 COD去除效果

根据实验过程中每天测得的进水、二沉池出水、砂滤池出水的COD_{Cr},计算出COD_{Cr}的去除率。图3为COD_{Cr}进、出水浓度及去除率。



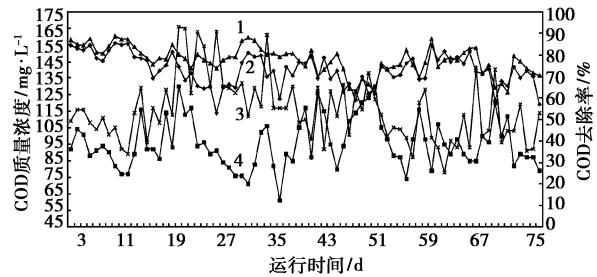
1—COD总去除率;2—二沉池COD去除率;3—进水COD浓度;
4—二沉池COD浓度;5—过滤池COD浓度

图3 中试装置进出水COD浓度及去除率

从图3可知,进水COD_{Cr}质量浓度在200~1000 mg/L波动,出水COD_{Cr}较稳定。生化反应二沉池出水COD_{Cr}质量浓度平均值为95 mg/L,出水经砂滤罐过滤后COD_{Cr}质量浓度平均值为75 mg/L,COD_{Cr}平均去除率达到了83.2%。从图3中可以看出,砂滤罐对COD_{Cr}的去除率平均提高20%。

将中试装置二沉池出水COD_{Cr}浓度和现有净化

厂(A/O²工艺)二沉池出水COD_{Cr}浓度及去除率做对比,结果如图4所示。



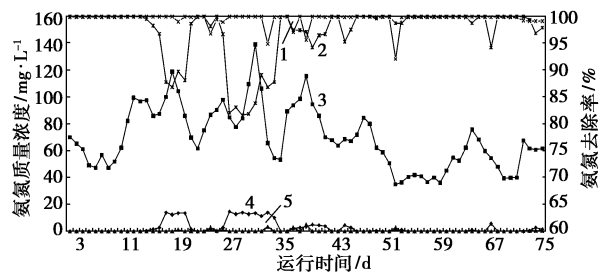
1—二沉池COD去除率;2—净化厂二沉池COD去除率;
3—净化厂二沉池COD浓度;4—中间二沉池COD浓度

图4 中试装置与净化厂二沉池出水COD及去除率对比图

从图4可知,与同期现有炼油污水净化厂处理效果对比,在总停留时间缩短18 h的情况下(中试装置总HRT为48 h,净化厂总HRT为66 h),中试装置二沉池出水COD_{Cr}质量浓度平均值为95 mg/L,比现有炼油污水厂二沉池出水COD_{Cr}质量浓度平均值(116 mg/L)低21 mg/L,去除率提高18%。说明中试装置在进水波动较大的情况下,出水水质更好、波动更小,体现了处理效率高、抗冲击负荷能力强的特点。

3.3.2 NH₄⁺-N去除效果

将中试装置出水NH₄⁺-N和现有净化厂出水NH₄⁺-N浓度及去除率做对比,结果如图5所示。



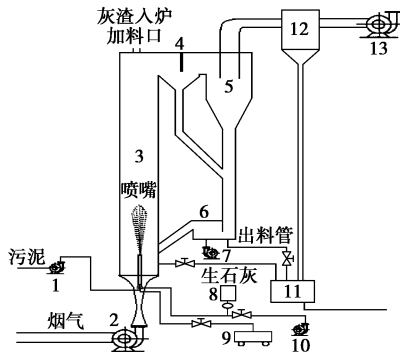
1—中试氨氮去除率;2—净化厂氨氮去除率;3—进水氨氮浓度;
4—净化厂出水氨氮浓度;5—中试出水氨氮浓度

图5 中试装置与净化厂出水氨氮浓度及去除率对比图

从图5可知,中试工艺和净化厂原有工艺对NH₄⁺-N都有很好的去除效果,出水氨氮质量浓度小于5 mg/L,平均去除率分别达到了99.46%和96.89%,出水水质稳定达标。但通过比较可以看到中试二沉池出水比现有水质净化场二沉池出水氨氮更稳定、波动更小。这是因为MBBR载体上的生物膜污泥龄长,非常适宜于硝化菌的生长,硝化菌浓度高,

(下转第83页)

130 t/h 的循环流化床,配 25 MW 汽轮机发电机组,设发电效率为 30%,污泥的烟气干化与脱硫采用循环流化床干燥,如图 1 所示,污泥通过循环流化床干燥后经过惯性分离器,旋风分离器等捕捉收集与煤掺混后送入循环流化床锅炉,以系统每处理 1 t 湿污泥对环境造成的影响进行分析和计算,所以环境影响评价的功能单位为 1 t 湿污泥。



1—污泥泵;2—一次风机(高压);3—流化床脱硫塔;
4—惯性分离器;5—旋风分离器;6—流化床返料器;
7—返料风机;8—给料机;9—空压机;10—输料风机;
11—物料收集槽;12—布袋除尘器;13—引风机

图 1 市政污泥烟气干化系统

由于污泥烟气干化系统相当复杂,因此在进行生命周期分析时忽略次要因素,考虑主要因素。在系统运行过程中忽略污泥产生,以及干化污泥与煤掺混的影响,由于本文主要研究基于该系统污泥干化以及掺混焚烧发电对环境造成的影响,且该系统使用年限很长(20 年),因此忽略系统建设所需要的

(上接第 81 页)

因此硝化脱氮能力显著,这一特点在高氨氮的炼油及化工污水处理方面具有显著优势。

4 结论

(1) 中试试验在进水量为 0.22 m³/h、曝气量 12~24 m³/h、溶解氧质量浓度 2~5 mg/L、生化反应总停留时间为 48 h 的情况下对 COD 和 NH₄⁺-N 的平均去除率分别达到了 83.2% 和 99.46%,处理效果良好,达到预期目标。

(2) 中试试验与同期炼油污水净化厂生化系统处理效果做对比,结果表明,A/O²/MBBR 组合工艺出水水质明显优于 A/O² 工艺出水,MBBR 可以提高 A/O² 工艺的容积负荷率和处理效率,具有处理效率高、停留时间短、抗冲击负荷能力强的特点,在工程应用上具有很大的优势。

(3) 试验结果表明,MBBR 与活性污泥法相结合

原料制作以及报废所造成的影响,主要过程有污泥运输、干化脱硫、煤炭开采运输、焚烧发电 4 个子过程。对这 4 个子过程进行分析时,主要从环境影响和能源消耗 2 个方面进行分析。其中,该系统在处理污泥过程中产生的电能折算为化石能源补充处理过程的能源消耗,市政污泥烟气干化系统的生命周期系统边界分析如图 2。

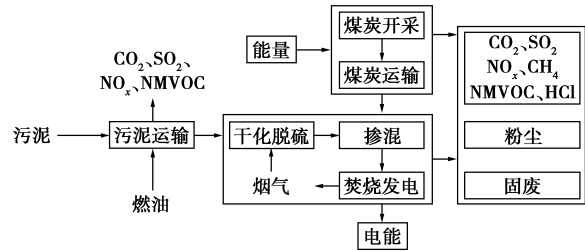


图 2 市政污泥烟气干化系统的生命周期系统边界分析

1.2 系统物料计算

本文中处理将含水率 83.48%、干燥基热值为 5 MJ/kg 市政污泥^[3],通过烟气干化为 45% 的污泥,然后与热值为 22.16 MJ/kg 的无烟煤掺混燃烧发电,通过对循环流化床干燥器与循环硫化床锅炉计算^[4]可以得出处理 1 t 湿污泥时,该系统各种物质的输入输出量如表 1。

表 1 系统处理 1 t 湿污泥的物料量

污泥处理量/t	燃料消耗量/kg	烟气量/m ³	污泥干化量/kg	煤炭消耗量/kg	脱硫剂消耗量/kg
1	2105.78	17113.81	300.36	1805.42	41.66

的处理工艺具有高效、出水稳定和耐冲击负荷的特点。结合试验结果和现有炼油污水厂实际运行情况,说明 MBBR 应用于现有炼油污水厂生化系统的改造是完全可行的,可以在不改变构筑物池容的条件下提升现有生化单元的处理能力和处理效果,确保出水水质达标。

(4) 砂滤工艺对 COD_{Cr} 和 NH₄⁺-N 去除率均有所提高,COD_{Cr} 平均去除率可提高 20% 左右。

参考文献

[1] 赵江冰,胡龙兴.移动床生物膜反应器技术研究进展与现状[J].环境科学与技术,2004,27(2):103-106.
[2] 柴社立.移动床生物膜反应器及其应用[J].上海环境科学,2004,23(6):257-261.
[3] 宋敏,高富丽,杨云龙.移动床生物膜反应器及应用研究[J].科技情报开发与经济,2007,17(2):153-154.
[4] 刘韬韬,刘元琴,姜凯.生化法在炼油厂污水处理中的应用[J].工业安全与环保,2007,33(12):10-13. ■