

# 炼油废水生物流化床处理工业应用研究

刘献玲<sup>1,2</sup>, 张建成<sup>2</sup>, 曹玉红<sup>2</sup>, 闻建平<sup>1</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 中国石化集团洛阳石油化工工程公司, 河南 洛阳 471003)

**摘要:**介绍了一套有效体积为 150 m<sup>3</sup>、高径比为 3.3 的多导流筒生物流化床反应器工业试验装置, 应用复合载体及生物菌群处理洛阳炼油厂炼油废水。用一级生化及一级沉淀两级工序代替原工艺六级组合工序。在反应温度为 35℃, pH 值为 7, 气液比为 20:1, 水力停留时间为 6.5 h 的优化试验条件下, 使处理后废水中化学需氧量(COD)和氨氮(NH<sub>3</sub>-N)降解率分别大于 85% 和 90%, 即 COD < 100 mg/L, NH<sub>3</sub>-N 质量浓度 < 10 mg/L, 优于国家一级排放标准(GB 8978—1996)。新工艺的占地面积、停留时间、产泥量及每吨水运行费用分别是老工艺的 1/10、1/3、1/3 和 2/3。

**关键词:** 废水处理; 生物反应器; 高径比; 流化床; 生化反应

中图分类号: TE992

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)03-0053-03

## Study on batch biological treatment of refinery wastewater in a fluidized bed

LIU Xian-ling<sup>1,2</sup>, ZHANG Jian-cheng<sup>2</sup>, CAO Yu-hong<sup>2</sup>, WEN Jian-ping<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Luoyang Petrochemical Engineering Corporation, SINOPEC, Luoyang 471003, China)

**Abstract:** A batch aerobic fluidized bed bioreactor of 150 m<sup>3</sup> was used for the refinery wastewater treatment, which was composed of multi-circling tubes, low ratio of height and diameter (3.3), and utilized 3 different particles and special microorganism. With 35℃ of the reaction temperature, 7 of pH value, 20:1 of the ratio of gas and liquid, 6.5 h of the hydraulic residing time, the removal rate of COD and NH<sub>3</sub>-N could be higher than 85% and 90%, namely, COD < 100 mg/L, NH<sub>3</sub>-N < 10 mg/L, which were better than the first-standard of GB 8978 - 1996. The occupied area, investment, hydraulic residing time, the sludge product, and the operation cost of the novel process were respectively 1/10, 1/10, 1/3, 1/3 and 2/3 against the old process's.

**Key words:** wastewater treatment; bioreactor; ratio of height and diameter; fluidized bed; biological reaction

生物流化床反应器以它良好的三相混合特性、均匀的相间接触、高速的氧传递速率及高效的反应能力等优点, 备受国内外学者的重视。国外在 20 世纪 70 年代末开始应用生物流化床反应器处理污水<sup>[1]</sup>。近几年中国轻工总会环境保护研究所<sup>[2]</sup>等单位已把生物流化床技术应用于轻工行业污水处理领域。目前我国炼油行业仍然沿用 20 世纪 70 年代使用的“老三套”废水处理工艺, 即隔油、浮选、合建式表面加速曝气, 并在“老三套”工艺基础上先后增加了二级浮选、生物接触氧化、后絮凝、砂滤及活性炭过滤等设施, 构成了相对完整的炼油废水处理系统。有关应用生物流化床处理炼油废水技术, 尚未见到成功的工业推广应用实例。笔者开发了工业规模的高径比为 3.3 的多导流筒生物流化床反应器, 并结合复合生物载体对中国石化洛阳炼油厂炼油废水进行了处理。

## 1 炼油厂生产规模及污水处理系统简介

### 1.1 生产规模

洛阳炼油厂原油加工能力为 5.0 Mt/a, 主要有 5.0 Mt/a 常减压蒸馏、2.8 Mt/a 催化裂化、0.7 Mt/a 催化重整、0.8 Mt/a 催化柴油加氢精制、0.8 Mt/a 直馏柴油加氢、0.45 Mt/a 气体分馏、0.1 Mt/a HF 烷基化、0.8 Mt/a 溶剂脱沥青、0.40 Mt/a 减黏裂化及相应的硫磺回收和污水汽提等 20 余套炼油生产装置及其辅助设施, 于 1984 年建成投用。其废水处理装置仍使用隔油、浮选、生化(方曝、圆曝)“老三套”工艺。随着原油处理量的增加, 生产排放的污水量也随之上升。为了保证处理后的污水达标排放, 1991 年该厂在原处理设施的基础上又增建了微曝生化处理、砂滤及活性炭过滤装置, 形成了一套较完整的废水处理系统。

收稿日期: 2004-12-28; 修回日期: 2005-01-26

基金项目: 中国石化集团科技开发项目(301014)

作者简介: 刘献玲(1959-), 女, 博士生, 教授级高工, 通讯联系人, 13503882772, lxling88@eyou.com; 闻建平(1966-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境生物技术研究。

### 1.2 废水水质组成

废水主要由含油污水、含盐污水、酸性水、生活污水和雨水 5 部分组成。含油污水主要是收集部分机泵冷却水、油罐切水、冲洗设备水、地面污水、化验排污水、油品洗涤水、油泵轴封水以及工艺过程中与油品接触的冷凝水、介质水、生成水等。主要污染物有油、硫、酚及其他有机物等。含盐污水主要是收集电脱盐、化学药剂库及循环水场排出的污水，主要污染物有水质稳定剂。酸性水是碱渣处理后的水，首先进入酸性水罐，经限流后进入污水处理系统，主要污染物有己烷酸等有机酸。生活污水处理系统主要是收集厂区厕所、浴池、盥洗室、食堂等生活污水。雨水是在下雨时厂区的地面雨水汇集到污水处理场的水。

### 2 新、旧工艺污水处理系统流程比较

图 1、图 2 分别是洛阳炼油厂现有工艺及新工艺污水处理系统物流图。可见，新工艺用生物流化床及沉淀罐两级工序代替原方曝、沉淀、微曝、沉淀、砂滤、活性炭过滤等六级工序，大大节省了占地面积及系统水力停留时间( $t_{HR}$ )。

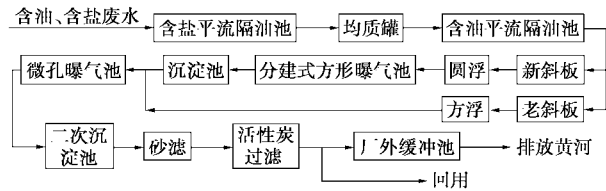


图 1 现有炼油污水处理系统物流图

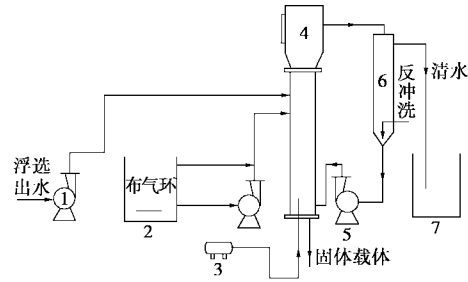


图 2 新工艺污水处理系统物流图

#### 2.1 工艺流程

新工艺工业试验流程如图 3 所示。经浮选处理后的废水由污水泵提升打入生物流化床反应器，进

行生化处理。用加药计量泵把配制的药液送入反应器中部。反应需要的氧气由空气压缩机提供，由底部进入反应器。处理后的部分污水溢流进入沉淀罐，气体逸出进入大气，固体载体及污水夹带的部分气体从反应器内筒外部下行进入反应器底部，完成一个循环。清水从沉淀罐顶部排出系统，污泥由循环泵回流到反应器。



1—污水泵；2—加药罐；3—空压机；4—流化床反应器；  
5—污泥泵；6—沉淀罐；7—清水池

图 3 新工艺工业试验流程简图

#### 2.2 试验装置

生物流化床反应器高径比 3.3，反应器底部直径 3.6 m，顶部直径 8.0 m，总高度 12 m，总体积约为 150 m<sup>3</sup>，其中有效反应体积约为 120 m<sup>3</sup>，反应器总高度与环流套筒直径比大于 10。反应器主要由底部反应区和顶部沉降区组成，底部反应区内设有多个导流筒，导流筒底部设有气体分布器。

试验用的复合载体有活性炭、陶粒及塑料拉西环。活性炭粒径为 2.0 ~ 2.5 mm，堆积密度为 995 kg/m<sup>3</sup>。陶粒粒径为 3 ~ 6 mm，堆积密度为 1 100 kg/m<sup>3</sup>。拉西环为柱状 8 mm × 12 mm，堆积密度为 785 kg/m<sup>3</sup>。

### 3 工业试验及技术经济分析

#### 3.1 工业试验

新工艺于 2004 年 9 月 8 日试车，连续运行达 100 天。首先在反应器中投放活性污泥及由天津大

(上接第 52 页)

#### 参考文献

[1] Zuidveeld Piet, De Graaf Jan. Overview of global solutions' world wide gasification developments [A]. In: Gasification Technologies Council. Gasification Technologies 2003 [C]. San Francisco California, 2003. 1 - 7.  
[2] Bayens C A. Update on projects using the shell coal gasification process [A]. In: Illinois Institute of Technology. Proceedings of the 55th Annual Meeting of the American Power Conference [C]. Chicago: Illinois Inst

of Technology, 1993. 499 - 504.  
[3] 郑振安. [J]. 煤化工, 2003, 31(2): 7 - 11.  
[4] 汤中文. [J]. 大氮肥, 2003, 26(3): 149 - 152.  
[5] 韩梅. [J]. 煤炭加工与综合利用, 1999, (1): 15 - 17.  
[6] 唐宏青. [J]. 燃料化学学报, 2001, 29(1): 1 - 5.  
[7] 卢正滔. [J]. 全国造气技术通讯, 2002, 10(1): 1 - 5.  
[8] 于广锁, 牛苗任, 王亦飞, 等. [J]. 现代化工, 2004, 24(5): 23 - 26.  
[9] 徐海龙. [J]. 中国煤炭, 2004, 30(增刊): 113 - 120.  
[10] 龚欣, 刘海峰, 王辅臣, 等. [J]. 节能与环保, 2001, 6: 15 - 17.  
[11] 于广锁, 龚欣, 刘海峰, 等. [J]. 现代化工, 2004, 24(10): 46 - 49.



学培养的亚硝化菌种,并投加复合生物膜载体。废水由污水泵输送到反应器内,在保持正常流化的情况下进行间歇反应。pH值控制在7~8,温度保持在30~35℃。每12h停止进水闷曝一次,用泵打入新的废水后,继续进行间歇反应。2004年9月15日开始连续进预处理废水,在15天内废水流量提高到20 m<sup>3</sup>/h。

通过3个多月的工业试验,得出最佳操作条件:

表1 生物流化床处理炼油废水工业试验数据

分析项目	pH值	COD/mg·L <sup>-1</sup>	NH <sub>3</sub> -N质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	挥发酚质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	硫化物质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	油质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>
排放标准	6~9	≤10	≤0.5	≤0.5	≤100	≤15
流化床进水	7.03~9.75	141~561	53~191	21~54	0.32~3.99	23~163
流化床出水	6.52~8.10	41.7~112.0	0.06~7.19	0.01~1.30	0.01~0.05	0~0.48
去除率/%		86.94	91.69	99.67	93.14	95.10

### 3.2 技术经济分析

目前原工艺炼油污水处理装置的方曝、沉淀、微曝、沉淀、砂滤、活性炭过滤六级生产单元处理量按400 t/h计算,处理1 t废水的成本为2.24元;新工艺以处理量为200 t/h计算,处理1 t废水的成本为1.54元,处理每吨废水可节约0.70元。洛阳炼油厂废水处理量为400 t/h,每年可节约废水处理费用240万元以上。

### 3.3 综合指标

生物流化床新工艺与现有工艺处理废水综合指标比较见表2。从表2可以看出,新工艺的 $t_{HR}$ 、占地面积、产泥量、NH<sub>3</sub>-N去除费用均优于旧工艺。

表2 新、旧工艺综合指标比较

	新工艺	现有工艺
$t_{HR}/h$	8	48
NH <sub>3</sub> -N质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	优于国家标准	不达标
其他排放指标	优于国家标准	达标
100 t废水产污泥量/t	1.8	6.4
占地面积/hm <sup>2</sup>	0.4	4.0
设备投资/万元	80	750
运行费用/元·t <sup>-1</sup>	1.54	2.24

## 4 结论

(1)用低高径比(3.3)、多导流筒、复合生物载体的生物流化床反应器对炼油废水进行处理,使处理后的废水COD和NH<sub>3</sub>-N去除率分别大于85%和

反应温度35℃,pH值7.0,气液比 $Q_r = 20:1$ , $t_{HR} = 6.5$  h。在此优化操作条件下将化学需氧量(COD)为382~706 mg/L、NH<sub>3</sub>-N质量浓度为40~140 mg/L的炼油废水作为进水进行处理,使得出水COD和NH<sub>3</sub>-N质量浓度分别降至100 mg/L和10 mg/L以下,其他指标均优于石油行业国家一级排放标准(GB 8978—1996),详细见表1。

90%,即:COD<100 mg/L,NH<sub>3</sub>-N质量浓度<10 mg/L,均优于国家一级排放标准。

(2)通过试验装置的长期连续运行,得出生物流化床反应器的优化操作条件是:反应温度35℃,pH值为7.5,气液比为20:1,水力停留时间为6.5 h。

(3)新工艺采用一级生物流化床和一级沉降代替原二级曝气、二级沉降、砂滤及活性炭过滤6种单元组合工序。节省了90%占地面积、90%设备投资费用及30%运行费用。

(4)生物流化床反应器的高速湍流流化作用提高了溶解氧的利用率,增加了反应器内的菌相浓度,改善了菌相分布,使生物内源代谢增加,从而使污泥产量减少30%。

(5)由天津大学运用微生物工程技术,通过高效好氧微生物菌群的筛选、遗传诱变、纯化、驯化、培养等一系列研究工作,获得的高效、专一性强的新型微生物菌群特别适合炼油废水中氨氮及有机物的降解。

(6)复合生物载体的使用使装置的操作弹性增大,反应器耐冲击负荷的能力进一步提高,而且使反应器启动较为容易,加快了反应器二次启动速度,从而提高了反应器对突然停车事件的应对能力。

### 参考文献

- [1] 唐受印,汪大辉.废水处理工程[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 方佩珍,潘永亮,杨平,等.[J].工业用水与废水,2002,33(5):1-3. ■

## 2004年《现代化工》增刊征订

《现代化工》编辑部已于2004年7月30日出版1期增刊。该期增刊共刊载论文69篇,其中“技术进展”28篇、“科研与开发”26篇、“工艺与设备”5篇、“环保与安全”5篇和“知识介绍”5篇,总页码235页。售价40元/本(含邮费),欲购请从速。《现代化工》月刊订户5折优惠。

电话:总机010-64444090/4095/4015,分机837~842 传真:010-64437104 E-mail:mci@cheminfo.gov.cn  
汇款请寄:北京安外小关街53号《现代化工》编辑部(100029) 请注明“04增”