

# 炼油碱渣生物氧化预处理工业化 试验研究

陈建军<sup>1,2</sup>, 钟理<sup>2</sup>

(1. 苏州大学化学化工学院, 江苏 苏州 215006; 2. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**采用隔离曝气生物氧化工艺,对炼油碱渣废水进行了预处理工业化试验。研究了不同水力停留时间、气水比、溶解氧浓度及反冲洗方式和周期等对污水中的硫化物、酚、COD<sub>cr</sub>和石油类污染物处理的影响。在适宜的操作条件下,炼油碱渣 COD<sub>cr</sub>平均去除率超过 85%,硫化物去除率超过 99%,石油类污染物的去除率超过 85%,酚类污染物的降解率超过 88%,且隔离曝气生物氧化工艺中生物活性高、处理效果好、抗冲击能力强。

**关键词:**生物曝气滤池(BAF);隔离曝气技术(IAT);炼油碱渣;废水

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)04-0049-04

## Experimental study of biological oxidation pretreatment of alkaline sewage in industrial scale

CHEN Jian-jun<sup>1,2</sup>, ZHONG Li<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006, China;

2. College of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** A biological oxidation technology of isolated aeration was used to pretreat alkaline sewage from a petroleum refinery in an industrial scale. The factors of different hydraulic residence time, ratio of gas to water, dissolved oxygen concentration, backwashing period and fashion, which affected the removal of sulphide, volatile phenol, COD<sub>cr</sub> and oil contaminant were studied. The experimental results with feasible conditions showed that the average removal rate of COD<sub>cr</sub> was more than 85%, the removal rate of sulfide, more than 99%, the removal of oil contaminant, more than 85%, the degrading rate of volatile phenol contaminant, more than 88%. The experimental results also showed that the biological oxidation technology of isolated aeration features high biological activity and treating efficiency as well as strong resistance to impacting.

**Key words:** biological aeration filter (BAF); isolated aeration technique (IAT); alkaline sewage; wastewater

炼油碱渣废液是高浓度有机污水,通常游离碱质量分数为 3%~10%,其中硫化钠、硫醇钠的质量浓度在几千至几万 mg/L,此外还含有大量的酚和 COD<sub>cr</sub>。碱渣处理是废液处理中最棘手的问题,也是造成冲击污水处理、影响净化水水质的隐患。目前碱渣处理方法一般分为直接处理法和化学处理法<sup>[1-3]</sup>,直接处理法有出售、稀释、深井注入和焚烧处理等方法,其中以焚烧法为主;化学处理法分中和法和化学氧化法,化学氧化法又分为空气氧化、湿式氧化以及催化氧化,其中以空气氧化和湿式氧化应用较多。化学氧化方法因费用太高而使其在实际应用中受到限制。曝气生物滤池(BAF)技术是在生物接触氧化工艺基础上发展起来的一种好氧废水处理工艺<sup>[4-6]</sup>。笔者对 BAF 工艺进行了改进,采用新型的隔离曝气生物滤池工艺预处理炼油碱渣,以便为

国内炼油厂高浓度污水处理的工业应用提供依据。

## 1 试验部分

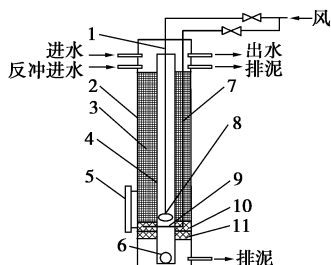
碱渣的生物氧化系统采用笔者所在课题组开发的隔离曝气 BAF 工艺,隔离曝气生物滤池结构如图 1 所示。隔离曝气 BAF 技术是在传统生物曝气滤池的基础上发展而来。该技术的特点在于:①采用高性能生物填料,如黏土拉西环和陶粒,具有较大的比表面积和总孔容积,抗机械磨损强度高,表面粗糙,化学稳定性强。②采用独特的隔离式曝气技术,在曝气的同时使污水沿曝气器管道提升,再经过生物床,形成大流量内循环。这样既强化了污染物在水相与生物相间的传质速率,又使污染物在滤料层内分布的更均匀,提高了反应器的容积效率,避免了传统曝气方式对滤料的冲刷,能够有效地防止硫细菌、

收稿日期:2006-01-09;修回日期:2006-02-16

基金项目:广东省科技计划项目(2005A40201002)

作者简介:陈建军(1965-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事水处理及环境工程方面的研究, celzhong@scut.edu.cn。

酚细菌等微生物的流失,保护了生物相的完整性,碱渣的工业化试验在某炼油厂净化水车间进行,直接将炼油厂碱渣(约为炼油厂碱渣排放量的 1/10)中和后稀释 10 倍(体积流量为 0.5 ~ 1.5 m<sup>3</sup>/h)引入试验装置进行试验。



1—曝气管;2—镍钢处理器;3—填料层;4—隔离曝气筒;  
5—手孔;6—回流孔;7—反冲洗气管;8—曝气头;  
9—反冲洗盘管;10—卵石层;11—多孔支撑板

图 1 隔离曝气生物滤池结构示意图

## 2 试验结果

通过前期的中试研究确定该工艺由两级生物氧化反应器组成<sup>[6]</sup>。碱渣经中和稀释 10 倍后主要污染物浓度如表 1 所示。

表 1 中和稀释后的碱渣污染物质量浓度 mg/L

COD <sub>cr</sub>	S <sup>2-</sup>	酚	油类
2000 ~ 4500	800 ~ 1500	200 ~ 550	80 ~ 150

### 2.1 水力停留时间对污染物处理效果的影响

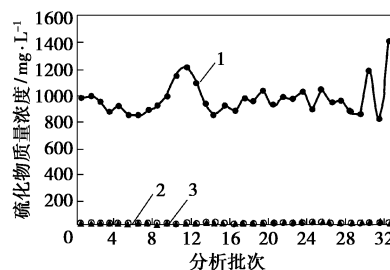
两级生物反应器的曝气体积流量均为 36 m<sup>3</sup>/h,

(上接第 48 页)

### 2.5 影响催化剂积碳速率的其他因素

在连续重整高苛刻度、还原气氛的条件下烃被吸附在金属晶粒的表面,然后由于脱氢或氢解等反应产生原子碳并溶解在金属晶粒中,由于碳的沉积和生长而使金属晶粒与金属器壁分离,结果产生了前端带有铁粒子的丝状碳,而这种丝状碳又能催化烃类脱氢,使其本身变大。由于这种碳是在金属器壁上形成的,因此会随着物料流动进入设备扇形管等设备,最终导致扇形管、中心管变形。另外此类碳一般会集中在扇形管底部等位置,很难进入再生系统,因此在初期很难发现积碳现象,但其危害是巨大的。一般可以借助测量碳的金属含量判断这种碳的生成量;也可以通过目测或触摸来判断,因为这种碳覆盖在催化剂表面形成一层细粉。解决这种积碳的最好办法是注硫,用以钝化金属器壁。

通过改变处理量来改变停留时间,考察水力停留时间(HRT)分别为 36 h(每级 18 h)、18 h(每级 9 h)、12 h(每级 6 h)时碱渣的处理效果。图 2 至图 5 给出碱渣经 HRT = 36 h 的氧化处理结果。由图可知,硫化物的去除主要在一级反应器,去除率高达 99%,出水硫化物质量浓度低于 10 mg/L,原来恶臭的碱渣,通过处理后恶臭完全消失,浅黄绿色进水经一级反应器处理后变成了略带硫磺味的乳白色混浊液,继而在二级反应器处理后变成无色。污水中硫化物被去除后,有利于其他微生物的生长,使得碱水的 COD<sub>cr</sub>、酚和油类污染物大幅度降解,结果表明, COD<sub>cr</sub>、酚和油类污染物的去除率分别超过了 80%、85% 和 80%。HRT = 18 h 或 12 h 时的结果如表 2 所示,随着 HRT 增加,污染物去除率有一定的提高,但增加并不显著,故本试验 HRT 选为 12 h。此外,当进水硫化物平均质量浓度从 971 mg/L 增加到 1 547 mg/L, COD<sub>cr</sub> 从 2 855 mg/L 增加到 3 852 mg/L 时,其去除率几乎保持不变,表明系统具有较强的抗冲击能力,保证了出水水质的稳定。



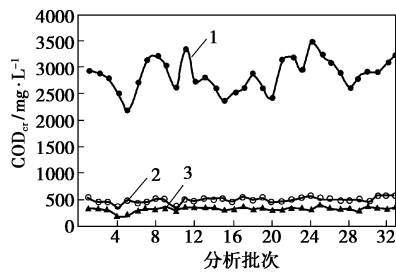
1—进水;2—一级反应器出水;3—二级反应器出水

图 2 硫化物降解情况

反应系统的氢烃比是影响催化剂积碳的重要因素,氢烃比高则积碳速率慢。调节氢烃比主要通过调整循环压缩机的转速,但由于该装置扩能改造时压缩机并未改造,因此目前满负荷条件下,压缩机的转速已无增量空间。另外催化剂粉尘在系统内的积累,再生系统使用干燥空气中水含量的多少,催化剂还原过程的好坏等对催化剂积碳都有一定的影响。

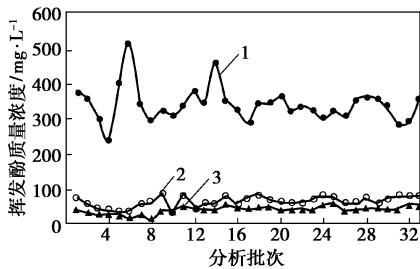
## 3 结语

实现连续重整装置满负荷优化运行的关键在于降低催化剂的积碳速率。通过调配合适的原料;保证体系的水氯平衡;实现再生系统的良好运行,有利于积碳速率的降低,减少积碳量。连续重整装置可以通过适当控制反应苛刻度,既可获得较为满意的芳烃产率,又可以降低催化剂的积碳速率。■



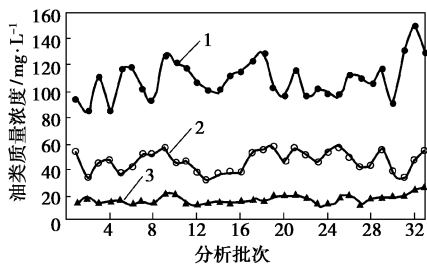
1—进水;2—一级反应器出水;3—二级反应器出水

图3 COD降解情况



1—进水;2—一级反应器出水;3—二级反应器出水

图4 酚类降解情况



1—进水;2—一级反应器出水;3—二级反应器出水

图5 油类污染物的降解情况

表2 不同处理量时的处理结果

	中和稀释后碱渣体积流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	
	1	1.5
总停留时间/h	18(每级9h)	12(每级6h)
COD <sub>cr</sub>		
进水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2855	3852
出水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	286	456
去除率/%	90.0	88.2
硫化物		
进水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	971	1547
出水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	6.2	7.7
去除率/%	99.4	99.5
挥发酚		
进水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	344.5	238.0
出水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	38.6	41.3
去除率/%	88.8	82.6
石油类污染物		
进水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	107	106
出水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	15.2	11.6
去除率/%	85.8	89.0

### 2.2 气水比对处理效果的影响

试验条件为:碱渣体积流量  $1 \text{ m}^3/\text{h}$ , 两级总 HRT = 18 h, 气水比 36:1 ~ 12:1。表3给出了3种不同气水比时硫化物、COD<sub>cr</sub>、酚和石油类污染物的处理情况。结果表明,由于硫化物主要在一级反应器中去除,不同气水比对硫化物处理效果影响不大。随着气水比的减少,COD<sub>cr</sub>、酚和石油类污染物的降解有所下降,由于该过程是好氧化过程,故保持高的气水比,可以保证供氧充足。此外,增加曝气量(气水比)加大了反应器的内循环,有利于提高系统的抗冲击能力和高的处理效率。曝气量是保证工艺优化运行的关键,只有气水比足够高,才能保证反应器内溶解氧浓度及循环畅通。靠进一步提高气水比来提高处理效果已不明显,反而增加了操作费用,故适宜的气水比取24:1。

表3 不同气水比对处理效果的影响

	气水比		
	12:1	24:1	36:1
COD <sub>cr</sub>			
进水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	2897	3852	3765
出水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	586	456	402
去除率/%	80.2	88.2	89.3
硫化物			
进水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	1122	1618	1679
出水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	10.2	7.7	3.3
去除率/%	99.1	99.5	99.8
挥发酚			
进水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	298	344.5	294
出水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	59.6	38.6	30.6
去除率/%	80.1	88.8	89.6
石油类污染物			
进水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	107	106	112
出水质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	15.2	11.6	11.1
去除率/%	85.8	89.1	90.1

### 2.3 二级生物氧化反应器的处理状况及分析

一、二级反应器内中和稀释后碱渣的体积流量为  $1 \text{ m}^3/\text{h}$ , 稳定运行2个月后的监测数据统计分析结果如表4和表5所示。由结果可知,虽然经二级生物氧化反应器处理9h后各类污染物均得到一定的降解,但二级反应器的处理效果比一级反应器要差。一级反应器的COD<sub>cr</sub>、酚的平均去除率分别为82.4%、72.8%,而二级反应器中的去除率仅分别为

32.5%、36.1%，且出水中酚的质量浓度平均达到了 41.3 mg/L，显然二级生物反应器的去除率仍有待提高。

表 4 碱渣一级生物反应器试验结果 (HRT = 9 h)

	一级进水			一级出水			去除率/%
	极大值	极小值	平均值	极大值	极小值	平均值	
COD <sub>cr</sub> 质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	8446	2082	3852	983	230	676	82.4
硫化物质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	4041	877	1618	31	5	17	98.9
挥发酚质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	529.0	138.0	238.0	145.0	4.8	64.6	72.8
石油类质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	165.0	64.0	106.0	59.2	26.8	41.0	61.2

表 5 碱渣二级生物反应器试验结果 (HRT = 9 h)

	二级进水			二级出水			去除率/%
	极大值	极小值	平均值	极大值	极小值	平均值	
COD <sub>cr</sub> 质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	983	230	676	683	168	456	32.5
硫化物质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	31.0	5.0	17.0	14.9	0.0	7.7	54.8
挥发酚质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	145.0	4.8	64.6	98.0	1.2	41.3	36.1
石油类质量浓度/mg·L <sup>-1</sup>	59.2	26.8	41.0	19.5	3.5	11.6	71.6

通过生物相的分析发现，二级生化反应器内的生物量始终较少，且反冲洗排出的污泥沉降速度较快，其中无机质比例较高，微生物缓慢的增长速度和较低的污染物去除效率说明二级生化反应器的生化条件不利于微生物的生长，特别是酚类污染物的降解效果仍有待进一步提高。为了改善二级反应器的生化条件，在二级反应器中加入少量的磷酸钠 (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)，试图通过增加污水中的磷含量来刺激微生物的生长。结果表明，Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 对二级反应器内微生物的生长起到了显著的促进作用，污泥浓度大幅度增加，污泥的色泽和絮凝性能也有了明显改善，同时二级反应器的生化处理效率也得到显著提高，出水水质明显改观，特别是酚类污染物的降解得到了较大改善。加入 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 后的二级反应器处理结果与未加 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 处理结果对比如表 6 所示。

表 6 二级反应器加入 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 前后处理结果对比

项目	未加入 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			加入 Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 后		
	进水质 量浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	出水质 量浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	去除率/ %	进水质 量浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	出水质 量浓度/ mg·L <sup>-1</sup>	去除率/ %
COD <sub>cr</sub>	757	524	30.7	543	344	36.7
硫化物	20.4	10.9	46.7	11.5	2.4	78.7
挥发酚	86.4	67.2	22.2	28.8	3.2	88.8
油	43.1	14.7	65.8	37.2	6.4	82.7
pH	4.76	4.81		4.69	4.30	

## 2.4 溶解氧对处理效果的影响

在好氧生物处理中溶解氧 (DO) 不足会使处理效果明显下降，甚至造成局部厌氧分解，使填料上的生物膜大量脱落。溶解氧过多也不利于生物处理，当营养缺乏时，会造成污泥和生物膜自身氧化，影响污水处理效果。一般好氧曝气池混合液的溶解氧质量浓度维持在 2~4 mg/L 为宜，如出水 DO 质量浓度低于 1 mg/L 则认为氧气不足。该工艺为好氧生物处理，微生物主要为好氧菌，所以对 DO 浓度有一定要求。为保证较高的处理效率，每级反应器的 DO 质量浓度最小值为 2 mg/L。

## 2.5 反冲洗方式及周期确定

目前国内外滤池的反冲洗方式主要有 3 种：一种是单纯用水冲洗，另一种是用水反冲并辅以表面冲洗，最后一种是气水联合反冲洗。其中，气水联合反冲洗技术因反冲洗效果好、节约用水等优点已被绝大多数工厂采用。该试验采用气水联合反冲洗方式，由于冲洗水的作用，滤料略有流化，滤料间的摩擦阻力减小，因此小气泡从滤料底部进入，彼此合成较大的气泡后就不再分散，穿过滤料层，对滤料层的扰动范围较大，从而增加了滤料间的碰撞摩擦，加快了滤料循环移动速度。另外，在气水反冲洗过程中空气冲洗对滤料产生很大震动，滤料反复碰撞摩擦，搅拌加剧，破坏了滤料表层和内层泥球的结构，延长了滤池的过滤周期。反冲洗周期是根据出水指标如固体悬浮物 (SS)、塔内 DO 浓度等来确定。该试验一级反应器的反冲洗周期为 3~4 天；二级为 4~6 天。反冲洗强度为每级每次 10~15 min，反冲洗气流量 36 m<sup>3</sup>/h。与单一水反冲洗相比，该工艺达到相同的冲洗效果可减少用水量约 50%。

(下转第 54 页)

器。在一级冷凝冷却器末端,冷凝下来的液体硫与过程气分离,自底部流入硫池;顶部出来的过程气经高温掺合阀调节至所需温度,进入一级转化器,在催化剂的作用下进行反应,反应后的气体先经过过程气换热器的管程与进二级转化器的冷气流换热,然后进入二级冷凝冷却器。二级冷凝冷却器冷凝下来的液体硫在末端与过程气分离,自底部流入硫池,顶部出来的过程气经换热器壳程与一级转化器出口的高温气流换热后,进入二级转化器,过程气在催化剂的作用下继续进行反应,然后进入三级冷凝冷却器。在三级冷凝冷却器末端,被冷凝下来的液体硫与过程气分离,自底部流入硫池;顶部出来的过程气经尾气分液罐分离后,进入尾气处理部分。

## 2 影响克劳斯硫回收率的主要因素

### 2.1 原料

原料中的杂质、原料的组成及流量的变化、反应炉及催化剂床层中副反应的发生、控制仪表的精度等都会影响克劳斯硫回收装置的硫回收率<sup>[6-10]</sup>。这些影响都可逐渐减小,但不可能完全消除。

原料气流量和组分的频繁波动易造成空气过剩或空气不足。空气过剩,则可能造成反应气中有 SO<sub>3</sub> 生成,以致引发催化剂硫酸盐化,从而失去活性,并降低羰基硫(COS)、CS<sub>2</sub> 的水解率;空气不足,则可能使烃类不能充分燃烧,导致氨分解率降低,造成积碳,铵盐结晶沉积堵塞设备、管道,造成了热反应段的硫回收率降低<sup>[11]</sup>。原料组成不稳定或控制不当将引起硫损失,由于化学计量控制不合适造成的硫损失率高达 10%~20%。

### 2.2 含氮酸性气

大量的氨气稀释过程气,从而降低了硫的回收率;同时燃烧时产生 NO 及铵盐使 SO<sub>2</sub> 氧化成 SO<sub>3</sub>,

使催化剂因硫酸盐化而失活<sup>[12]</sup>。

### 2.3 操作温度

#### (1)一级转化器温度

进入克劳斯装置的酸性气、污水汽提塔气及空气中除了硫化氢和氧气外,还含有其他杂质组分。由此导致了在酸气燃烧炉及制硫余热锅炉中还发生了一系列的副反应,许多副反应都产生 COS 及 CS<sub>2</sub>。在一级转化器中除了发生低温克劳斯反应,还会使 COS 及 CS<sub>2</sub> 绝大部分水解生成 H<sub>2</sub>S。工业中一般通过提高一级转化器床层温度和使用特殊的催化剂,如助剂型氧化铝催化剂或二氧化钛催化剂来提高有机硫化物的水解率。经过优化,一级转化器有一个最佳操作温度,使 COS 及 CS<sub>2</sub> 引起的总硫损失率可限制在 0.11% 以下。

#### (2)二级转化器温度

温度低于 600℃ 时,克劳斯反应的转化率随温度降低而升高。二级转化器操作温度应尽可能低,以获得克劳斯平衡转化率。经过优化,二级转化器有一个最佳操作温度可使克劳斯反应获得最高平衡转化率。

### 2.4 酸气或热掺和的再热方式

采用酸性气燃烧或热气掺和的再热方式将导致部分含硫气流旁通至反应炉或催化床。从硫回收率的观点来看,这两种再热方式用于一级转化器时,对硫回收率产生的影响较小。但当这两种再热方式用于后续催化转化器时,可导致很大的硫损失。

### 2.5 设备

许多装置设有紧急放空管线旁通整套装置,使酸性气直接放空或送去焚烧炉焚烧,或者旁通至装置的某一部分,如尾气处理装置。在正常操作情况下,这些管线是关闭的。如果副线阀发生故障,工艺气将发生泄漏,将导致硫损失<sup>[13]</sup>。

(上接第 52 页)

## 3 结语

采用隔离曝气生物滤池工艺预处理炼油碱渣,初步确定了适宜的工艺参数,在适宜的操作条件下,各项污染物指标显著降低,COD<sub>cr</sub>、硫化物、石油类和酚类污染物的去除率分别超过 85%、99%、85% 和 88%,达到了预处理目的。

### 参考文献

[1] Moore R, Quarmby J, Stephenson T. The effects of media size on the

performance of bioLogical aerated filters[J]. Wat Res, 2001, 35(10): 2514 - 2522.

[2] Chang W S, Hong S W, Park J. Effect of zeoLite media for the treatment of textiLe wastewater in bioLogical aerated fiLter[J]. Process Biochem-istry, 2002, 3(37): 693 - 698.

[3] 钟理,陈建军,郭文静.高级氧化-生物氧化耦合技术处理低浓度有机污水用作回用水试验研究[J].现代化工,2005,25(1):39 - 42.

[4] 万平,陈建军,钟理.新型污水处理工艺:曝气生物滤池[J].工业水处理,2004,24(5):1 - 4.

[5] 颜世平,万平,陈建军,等.炼油厂轻度污染废水的处理及回用[J].华南理工大学学报,2004,32(6):93 - 96.

[6] 钟理,彭少洪,陈建军.曝气生物氧化法预处理炼油厂高浓度污水[J].化工进展,2005,24(9):1050 - 1053. ■