

工艺与设备

炼油厂轻度污染废水净化回用中试研究

谢文玉^{1,2}, 钟理¹, 陈建军³

(1. 华南理工大学化工与能源学院, 广东 广州 510641; 2. 茂名学院环境工程系, 广东 茂名 525000;
3. 苏州大学化学化工学院, 江苏 苏州 215021)

摘要:采用新型的循环式生物曝气滤池和砂滤相结合的工艺,对某炼油厂轻度污染废水进行现场处理回用试验研究。结果表明循环式生物曝气滤池在气、水体积比为5:1,水力停留时间为1.0 h,反冲洗周期为4~7 d的条件下,炼油厂轻度污染废水经上述工艺处理后,COD、石油类污染物和固体悬浮物(SS)平均去除率分别为89.7%、97.0%和88.8%,再经砂滤工艺进一步去除SS后,出水COD、石油类污染物和SS平均质量浓度分别为7.58、0.20 mg/L和2.50 mg/L,经处理后完全可以回用于生产。

关键词:循环式生物曝气滤池;砂滤;炼油厂;轻度污染废水;回用

中图分类号:TD926.5

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)11-0050-04

A pilot scale treatment of slightly polluted wastewater for reuse in an oil refinery

XIE Wen-yu^{1,2}, ZHONG Li¹, CHEN Jian-jun³

(1. School of Chemical and Energy Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;
2. Department of Environmental Engineering, Maoming College, Maoming 525000, China;
3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215021, China)

Abstract: A novel pilot scale process combined circulating biological aerated filter (CBAF) and sand filter was operated on-site at a wastewater treatment plant for reusing of slightly polluted wastewater in an oil refinery. The wastewater was treated by the CBAF process under optimal conditions: hydraulic retention time of 1.0 h, the air/water volume ratio of about 5:1, and the backwashing cycle of every 4~7 days. The experimental results of CBAF process showed that the average removal efficiency of COD, oil pollutants and suspended solid (SS) was 89.7%, 97.0% and 88.8%, respectively. The effluent from the CBAF process was filtrated followed by sand filter to remove the surplus SS, the average mass concentration of COD, oil pollutants and SS was 7.58, 0.20 mg/L and 2.50 mg/L, respectively. The quality of the effluent can well meet the requirements of industrial water reuse.

Key words: circulating biological aerated filter (CBAF); sand filter; oil refinery plant; slightly polluted wastewater; reuse

炼油厂所排放的废水中,大部分为污染比较轻的废水,如冷却水、冲洗用水、生活用水等,其主要污染因素为化学需氧量(COD)、石油类物质和固体悬浮物(SS)等,若将其治理并回用于生产,对于节水减排、提高用水效率、保护有限的水资源和保护环境等具有重要意义。但我国目前的炼油废水回用率很低,仅为废水处理总量的3.40%^[1]。生物曝气滤池(BAF)是一种新型的水处理技术,与其他的固定膜处理工艺不同,它将生物处理和过滤2种过程(即生物降解去除有机物、氨氮等,过滤去除SS)合并在同一单元中完成^[2]。与活性污泥法相比,BAF工艺具有较高的生物量及生物活性、占地面积小(约为活性

污泥法占地面积的1/3)和无需设置二沉池等优点^[3],因此BAF工艺具有生产负荷大、处理效率高、出水水质好、运行成本低等特点,是废水处理工艺的理想选择。笔者所在课题组对BAF工艺进行了改进,采用新型的循环式生物曝气滤池(CBAF)和砂滤(SF)相结合的工艺^[4-6],通过试验获得合适的工艺参数和操作条件,为炼油厂的轻度污染废水净化回用提供了一条合适的技术路线。

1 试验材料与方法

1.1 试验用水

某炼油厂轻度污染废水的水质分析情况为:

收稿日期:2006-06-13;修回日期:2006-08-11

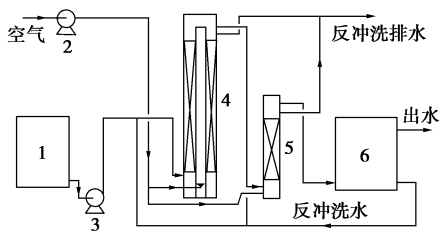
基金项目:中国石油化工股份有限公司茂名分公司科研基金资助(2001025)项目

作者简介:谢文玉(1970-),女,博士生,讲师,主要从事环境工程专业教学和科研工作,0668-2923433, gdmxwy@163.com。

COD 质量浓度 30 ~ 210 mg/L、石油类物质质量浓度 1 ~ 20 mg/L、SS 质量浓度 20 ~ 185 mg/L、总溶解固体量(TDS)质量浓度 70 ~ 156 mg/L、pH 7 ~ 8。分析结果表明,该废水的 TDS 浓度和 pH 均处于正常范围,而 COD、石油类物质和 SS 浓度值则处于较高状态。

1.2 试验工艺流程

采用循环式生物曝气滤池与砂滤相结合的工艺对现场废水进行净化处理,其试验流程如图 1 所示。



1—原水罐;2—空压机;3—进料泵;4—循环式生物曝气滤池;
5—砂滤柱;6—清水池

图 1 炼油厂轻度污染废水净化处理工艺流程图

循环式生物曝气滤池采用隔离曝气技术,即将生物反应器分为 2 个区域——填料区和曝气区。试验采用的生物曝气滤池由 2 个同心圆筒组成,内筒区域为曝气区域,环形区为填料区,内筒底部开有水回流孔,顶部淹没于水中,曝气头置于内筒底部。曝气时对内筒水进行充氧,由气泡提升,使曝气内筒的水自下而上,环形填料区自上而下进行大水流循环,使被处理的废水不断经过曝气充氧-反应降解过程。通过控制曝气量来调整水体充氧量和生物膜水力冲刷强度,使溶解氧(DO)浓度和生物膜的生长得到有效控制。

循环式生物曝气滤池外筒直径为 180 mm,内筒直径为 83 mm,环形填料层采用粒径为 6 ~ 8 mm 的国产陶粒填料,陶粒真密度 1.50 g/cm^3 ,孔隙率为 48.2%,填料堆积高度为 1 000 mm,滤池的有效容积为 20 L,垫层由碎石组成,厚度为 200 mm。而砂滤柱采用普通石英砂滤料,有效容积 2.5 L。采用循环式生物曝气滤池工艺可同时去除废水中的主要污染物:COD、石油类物质和 SS,而循环式生物曝气滤池处理出水残留的 SS 则可采用砂滤去除。

1.3 试验方法

中试在某炼油厂轻度污染生产废水现场进行。循环式生物曝气滤池采用连续进水、连续出水的自然挂膜方式,挂膜时气、水体积比为 15:1,进水流量为 5 L/h。当废水中的主要污染物 COD 和石油类物质的去除率分别稳定在 65% 和 80% 以上时,表明挂

膜完成,耗时约 1 周。试运行半个月后,即进入正常运行试验。试验期间水温为 20 ~ 35℃,pH 为 7 ~ 8,该水温和 pH 均为微生物生长所需的理想范围,故试验时对水温和 pH 未进行任何调节。现场目测发现,循环式生物曝气滤池填料表面有一薄层生物膜,用显微镜观察,该生物膜主要由不连续的菌胶团(细菌)组成,菌胶团呈黄绿色,生长状况良好。

1.4 分析方法

COD 采用重铬酸钾法测定;石油类物质质量浓度采用紫外分光光度法测定;SS、TDS 质量浓度均采用重量法测定;pH 采用玻璃电极法测定;水中 DO 浓度采用便捷式溶氧仪(JPB-607,上海雷磁仪器厂)测定。

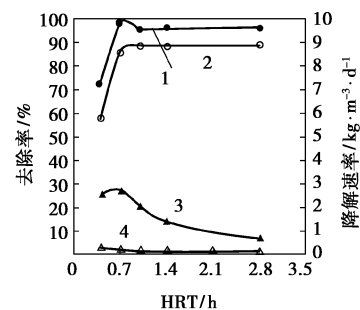
2 结果与讨论

2.1 循环式生物曝气滤池工艺参数确定

影响循环式生物曝气滤池降解废水效果的因素有温度、pH、水力停留时间(HRT)、水中 DO 浓度和曝气量等。由于该废水的温度、pH 均处于正常水平,因此试验时未考察这 2 个因素的影响。而水中 DO 由曝气充氧提供,通过改变曝气量的大小来调节水中的 DO 浓度,即气、水体积比问题。因此,在该试验中影响工艺的主要因素是 HRT 和气、水体积比。由此进行了 HRT 和气、水体积比的影响试验,考察废水中主要污染物 COD 和石油类物质的降解情况,以确定该工艺运行的最佳工艺参数。

2.1.1 HRT 对污染物处理效果的影响

为了考察 HRT 对废水处理效果的影响,分别考察了 HRT 为 0.4、0.7、1.0、1.4、2.8 h 时,循环式生物曝气滤池对废水中 COD 和石油类物质的降解效果,试验结果如图 2 所示。



1—石油类物质去除率;2—COD 去除率;3—COD 降解速率;
4—石油类物质降解速率

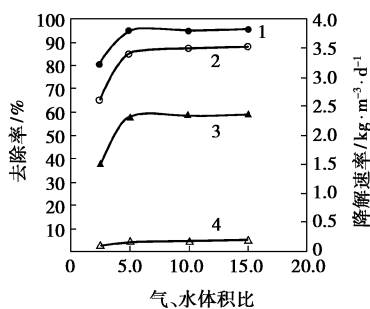
图 2 HRT 对废水处理效果的影响

生物处理工艺的处理效率通常可由污染物的去除率和降解速率 2 个因素来确定,当二者均处于相

对较高水平时,装置的整体处理效率最佳。由图 2 知,当 HRT 为 0.4 h 时,COD 和石油类物质的去除率和降解速率都较低,说明废水处理时间短,低于污染物降解所需时间时,装置处理能力未得到充分发挥;当 HRT 为 0.7 h 时,COD 和石油类物质的去除率和降解速率都较高,此时装置整体处理效率最高;当 HRT 大于 1.0 h 时,COD 和石油类物质的去除率较高,且趋于稳定,但它们的降解速率却下降较快。这说明增加处理时间虽然会提高有机污染物的去除率,但是过长的处理时间将直接影响装置的处理能力。随着 COD 的进水容积负荷由 0.75 kg/(m³·d) 上升到 3.00 kg/(m³·d) 时,HRT 由 2.8 h 缩短到 0.7 h,循环式生物曝气滤池对废水中 COD 和石油类物质的去除率趋于稳定,基本未受影响,说明循环式生物曝气滤池具有很高的操作范围,且对污染物的容积负荷大、纳污能力强。综合考虑对各种污染物指标的去除效果及生产能力,循环式生物曝气滤池合适的 HRT 应为 0.7 ~ 1.4 h,此时,COD 和石油类物质的去除率分别可达 86% 和 95% 以上,其对应的降解速率分别为 1.35 ~ 2.75 kg/(m³·d) 和 0.12 ~ 0.22 kg/(m³·d),去除率和降解速率均较高。

2.1.2 气、水体积比对废水处理效果的影响

气、水体积比对废水处理效果的影响如图 3 所示。



1—石油类物质去除率;2—COD 去除率;3—COD 降解速率;
4—石油类物质降解速率

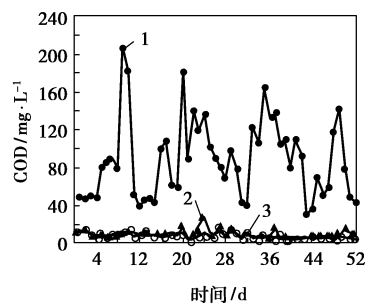
图 3 气、水体积比影响试验

在 HRT 保持不变的条件下,对气、水体积比分别为 2.5、5.0、10.0、15.0 时进行了试验研究。可以看出,提高气、水体积比有利于处理效率的提高,但处理效率上升到一定程度时趋于平缓。同时在不同的气、水体积比条件下对水中的 DO 检测发现,在气、水体积比低于 5 时,水中 DO 质量浓度小于 3.0 mg/L,DO 浓度不足,使 COD、石油类物质的去除率和降解速率相对较低;在气、水体积比大于 5 时,水中 DO 质量浓度在 3.0 mg/L 以上,DO 浓度充足,此

时 COD、石油类物质的去除率和降解速率均相对较高,其去除率分别在 85% 和 94% 以上。气、水体积比太低,处理效果较差;气、水体积比太高,则气耗量大,处理成本高。试验结果表明,该试验适宜的气、水体积比为 5 ~ 10。

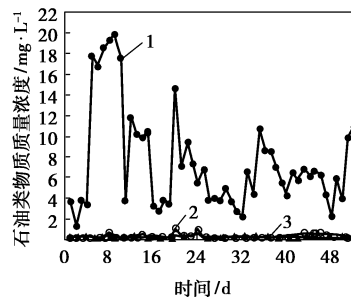
2.2 循环式生物曝气滤池和砂滤工艺处理情况分析

该工艺在气、水体积比为 5、HRT 约为 1.0 h 时正常运行了 2 个月,对废水中各主要污染物指标进行了不定期的采样监测,循环式生物曝气滤池和砂滤工艺对废水中的主要污染物 COD、石油类物质和 SS 的去除情况分别如图 4、图 5 和图 6 所示,各污染物去除情况统计如表 1 所示。



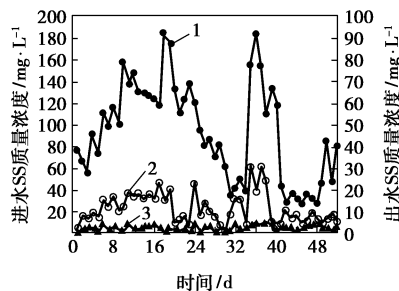
1—进水;2—循环式生物曝气滤池出水;3—砂滤出水

图 4 COD 去除情况



1—进水;2—循环式生物曝气滤池出水;3—砂滤出水

图 5 石油类物质去除情况



1—进水;2—循环式生物曝气滤池出水;3—砂滤出水

图 6 SS 去除情况

表1 循环式生物曝气滤池和砂滤工艺处理情况

指标	装置	进水			出水			去除率/%
		平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	
COD 质量浓度/ mg·L ⁻¹	CBAF	95.10	32.60	210.00	9.78	0.00	29.10	89.7
	SF	9.78	0.00	29.10	7.58	0.00	18.30	22.5
石油类物质质量 浓度/mg·L ⁻¹	CBAF	8.03	1.45	19.80	0.24	0.04	0.98	97.0
	SF	0.24	0.04	0.98	0.20	0.05	0.48	16.7
SS 质量浓度/ mg·L ⁻¹	CBAF	120.0	28.0	185.0	13.5	0.0	32.0	88.8
	SF	13.5	0.0	32.0	2.5	0.0	5.0	81.5
TDS 质量浓度/ mg·L ⁻¹	CBAF	120	70	156	109	80	156	—

试验结果表明,尽管进水中各污染物浓度波动较大,但循环式生物曝气滤池对废水中各污染物的去除效果显著,出水水质稳定,说明该工艺具有很高的容积负荷和很强的耐冲击能力。由于循环式生物曝气滤池填料采用球形陶粒,该陶粒由无机材料烧结而成,表面粗糙,微孔发达,适宜于微生物的附着、固定和生长,是理想的生物载体。陶粒比表面积大、吸附能力强、溶解氧利用率高,能获得较高的微生物量和生物活性,因而具有很强的生物降解能力;另外,陶粒作为颗粒填料,具有物理过滤作用。因此废水中的 COD、石油类物质和 SS 能够得到有效去除。

废水经循环式生物曝气滤池处理后,COD、石油类物质和 SS 平均去除率分别为 89.7%、97.0% 和 88.8%,其出水平均质量浓度分别为 9.78、0.24 mg/L 和 13.5 mg/L。由此可知,该工艺具有很强的生物降解能力和很强的过滤功能,原水通过该装置时,大量的 SS 被截留,水中的 COD 和石油类物质等污染物被陶粒表面的生物膜和滤料间的活性污泥吸附,并通过微生物的新陈代谢作用而得到降解。

经循环式生物曝气滤池处理后,废水中的 COD 和石油类污染物浓度已很低,仅有少量 SS 残留,因此后续处理仅采用普通的砂滤处理即可。循环式生物曝气滤池出水经砂滤处理后,尽管 COD 和石油类物质浓度变化不大,但 SS 浓度却得到了大幅度降低。“循环式生物曝气滤池+砂滤”工艺出水污染物质量浓度为:COD < 20.0 mg/L、石油类物质 < 0.5 mg/L、SS < 6.0 mg/L,平均质量浓度分别为 7.58、0.20 mg/L 和 2.50 mg/L,出水水质优于地表Ⅳ类水环境质量标准(GB 3838—2002),可回用于一般工业用水及人体非直接接触的娱乐用水。

2.3 石油类物质含量对循环式生物曝气滤池处理效果的影响

石油类物质含量过高,对微生物的活性会有很大的影响。该试验进水中石油类物质质量浓度大多数低于 10 mg/L,因此未发现填料表面粘附油污而难以挂膜的现象,若石油类物质负荷短时间增加,系统因具有一定的抗冲击能力所受影响不大。但当进水石油类物质浓度长时间过高时,应采取适当的措施,增加了隔油、气浮等手段,以降低进水中石油类物质浓度。

2.4 反冲洗周期的确定

循环式生物曝气滤池在运行过程中,悬浮物、胶体颗粒通过生物絮凝与填料的过滤作用不断地被截留,陶粒上生物膜不断地增殖,使陶粒孔隙率和装置中的水循环量减少,从而影响微生物的氧化降解作用。因此该装置在运行一段时间后,应停止运行并进行反冲洗,将多余的生物膜、活性污泥及悬浮杂质冲洗出生物床,使之重新恢复工作。

试验发现,循环式生物曝气滤池反冲洗周期的长短与填料的粒径、进水有机物浓度和 SS 浓度有关。填料粒径越小,所需反冲洗间隔时间越短^[7]。进水有机物浓度高,微生物增殖快,相对老化的生物膜脱落也快,截留在滤床中,缩短了运行周期。同样,进水 SS 浓度增加,也会使运行周期缩短。因此在进入生物处理前应采取措施,如设置初沉池,降低进水 SS 的浓度,以延长循环式生物曝气滤池的运行周期。经过近 2 个月的正常运行,可得出循环式生物曝气滤池的反冲洗周期为 4~7 d,砂滤的反冲洗周期为 2~4 d,采用气-水联合反冲洗方式。

3 结语

(1)循环式生物曝气滤池合适的工艺参数:气、水体积比为 5~10,水力停留时间为 0.7~1.4 h,反冲洗周期为 4~7 d。

(2)循环式生物曝气滤池具有很强的生物降解作用和过滤作用。轻度污染废水经该工艺处理后,COD、石油类物质和 SS 平均去除率分别为 89.7%、97.0% 和 88.8%,其出水平均质量浓度分别为 9.78、0.24 mg/L 和 13.5 mg/L。

(3)循环式生物曝气滤池出水经砂滤处理后,尽管 COD 和石油类物质浓度变化不大,但 SS 浓度却得到了大幅度降低。总出水质量浓度 COD < 20 mg/L、石油类物质质量浓度 < 0.5 mg/L 和 SS 质量浓度 < 6 mg/L, COD、石油类物质和 SS 平均质量浓度

(下转第 55 页)



关于高氨碳比可以减缓设备腐蚀这一观点,在氨汽提和 CO_2 汽提 2 种不同的工艺对比中也可以得到证实。氨汽提工艺设计氨碳比较高,为 3.56;而 CO_2 汽提工艺设计的氨碳比为 2.89,2 种工艺的操作温度相同,塔顶温度都不超过 188°C 。正常运行时, CO_2 汽提工艺设备的腐蚀速率一般比氨汽提工艺的腐蚀速率高。停车封塔时, CO_2 汽提工艺封塔时间一般要求不超过 24 h,而氨汽提工艺一般可封塔 48 h 以上。

1.3 水碳比

水碳比增高,设备腐蚀程度增大。这是由于系统水碳比增高时,系统的水量相对增多,溶液浓度变小,增加了 $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ 和 NH_4CNO 的解离度,溶液中的 COONH_2^- 和 CNO^- 数量相对增加,因此增强了介质对金属的腐蚀性。

1.4 甲铵液浓度

甲铵液浓度愈高,设备的腐蚀性愈强。这是由于甲铵液浓度较高时,介质中 COONH_2^- 数量相对增多, COONH_2^- 具有强还原性,使金属表面钝化膜不断地被破坏,从而增加了设备的腐蚀程度。

尿素生产过程中,尿素装置的高、中、低压系统设备材质的使用等级从前到后为由高到低排序,材料的选择除受各系统操作温度的影响外,与各系统甲铵液浓度的变化也有较大关系。它们使用的不锈钢材质情况大致为:尿素高压系统中合成塔用 316L MOD 不锈钢,高压甲铵冷凝器为 GrNiMo25-22-2 材料、汽提塔为钛材;尿素中压系统的中压分解塔和中压冷凝器选用 316L 不锈钢;尿素低压系统的低压分解器采用 316L 不锈钢,低压回收槽选材为 304L

不锈钢;蒸发系统中所用分离器材质为 304 不锈钢。

1.5 氧含量

系统的氧含量是金属钝化膜形成的关键。如果系统中氧的浓度低于形成钝化膜所需的最低浓度时,氧化膜将被破坏,设备进入活化加速腐蚀阶段。

应用 CO_2 汽提工艺的一些生产厂中,也有一些厂向系统中加入一定量的双氧水(H_2O_2),以减少 CO_2 压缩机的生产负荷,提高生产能力。双氧水中释放出来的原子氧,可以直接参加电极反应,有利于钝化膜的形成。加双氧水的同时应该加钝化空气,这是由于双氧水稳定性较差,当其进入设备后很快就会分解,使介质中的氧不能均匀地和设备表面接触,达不到预期的目的。

1.6 硫含量

硫具有强还原性,原料 CO_2 气体或空气中的硫,无论以有机硫(主要是 COS)还是无机硫(H_2S)的形式进入尿素合成系统,在高温、高压下进行水解和一系列氧化还原反应后,最终的结果都是将金属氧化膜破坏,从而使金属表面产生严重的活化腐蚀。

由于硫的强还原性,在硫含量超过一定浓度后,金属表面的氧化膜就无法形成。大型尿素生产装置,设计原料 CO_2 气中的硫质量浓度 $\leq 5 \text{ mg/m}^3$,若将指标控制在 2 mg/m^3 以下,如果使用得当,装置一般可以运行 15 年左右,尿素合成塔的内衬不会有太大问题。在一些以煤为原料的中、小型合成氨、尿素生产厂中,对 CO_2 气中硫含量的控制有一定难度,其质量浓度指标 $\leq 15 \text{ mg/m}^3$,实际生产中会经常超标,出现带色尿素。尿素合成塔一般在 10 年之内将会出现不同的故障,严重者要 3~5 年即报废。

如果原料 CO_2 气中的硫质量浓度超过 15 mg/m^3 ,即使已经形成的氧化钝化膜也会逐渐被破坏掉;若

(上接第 53 页)

分别为 7.58 、 0.20 mg/L 和 2.50 mg/L ,出水水质优于地表 IV 类水环境质量标准,完全可回用于生产。

(4) 循环式生物曝气滤池是一种高效的处理方法。该工艺具有停留时间短、处理效率高、出水水质好、反冲洗周期长等优点,适合炼油厂轻度污染废水的净化回用处理。

参考文献

- [1] 张德义. 炼化企业必须高度重视节水工作[J]. 炼油, 2001, 6(3): 1-5.
[2] Stephenson T, Mann A, Upton J. The small footprint wastewater treatment

process[J]. Chem Ind, 1993, 14: 533-536.

- [3] Mac C W S. Compact system reportedly produces effluent comparable to conventional activated sludge process[J]. Water Environmental Technology, 1997(2): 39-42.
[4] 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.
[5] 陈建军, 钟理. 炼油碱渣生物氧化预处理工业化试验研究[J]. 现代化工, 2006, 26(4): 49-52.
[6] 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.
[7] 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. ■