

论述与研究

炼化外排水深度处理的生产性应用研究

陈洪斌¹, 屈计宁¹, 周光霞², 李建忠², 周增炎¹, 高廷耀¹

(1. 同济大学 城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092; 2. 中国石油天然气股份公司 大港石化分公司, 天津 300280)

摘要: 采用悬浮载体生物氧化、絮凝砂滤、增氧生物活性炭过滤、氯气消毒工艺处理炼油厂的达标外排水(水量为 7 000 ~ 8 000 m³/d), 近一年的连续运行表明, 该工艺对污染物去除效果良好, 抗冲击性能突出, 出水 COD、NH₃-N、BOD₅、油和浊度等指标均优于回用水水质标准, 细菌总数 < 10³ 个/mL。总出水回用到企业的工业生产、办公和生活杂用、绿化、景观等领域, 效果良好。

关键词: 炼化外排水; 深度处理; 回用; 悬浮载体; 增氧生物活性炭

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2004)05-0001-04

Full-scale Application of Advanced Treatment Process for Oil Refinery Wastewater

CHEN Hong-bin¹, QU Ji-ning¹, ZHOU Guang-xia², LI Jian-zhong²,
ZHOU Zeng-yan¹, GAO Ting-yao¹

(1. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Dagang Petrochemical Co., CNPC, Tianjin 300280, China)

Abstract: Advanced treatment process such as suspended carrier biological oxidation, flocculation and sand filtration, aerated biological activated carbon, and chlorine disinfection process was used for treatment of oil refinery wastewater with a capacity of 7 000 ~ 8 000 m³/d. The continuous operation in recent year indicated that the process is efficient in pollutants removal and has significant shock load resistance. The effluent COD, NH₃-N, BOD₅ and other indexes such as oil content and turbidity are lower than the national standard of reuse, with total count of bacteria < 10³ CFU/mL. The effluent can be reused for industrial production, as well as in domestic miscellaneous, greening, and scenic areas.

Key words: oil refinery wastewater; advanced treatment; reuse; suspended carrier; aerated biological activated carbon

炼化企业外排水(厂区污水处理装置的出水)的回用处理研究已开展多年^[1-6], 但应用发现, 膜过滤等物化处理工艺对 BOD₅、NH₃-N 去除效果差, 且装置的抗冲击能力弱, 易出现膜污染等现象。针

对该现状, 课题组开发了“悬浮载体生物处理、絮凝过滤、臭氧部分氧化生物活性炭处理、消毒”的深度处理工艺, 小试和中试研究表明^[7,8], 该工艺可有效去除外排水中的各种污染物。在中试基础上, 中国

基金项目: 上海市重点学科建设项目

石油大港石化公司建设了处理能力达 7 000 ~ 8 000 m^3/d 的污水深度处理回用工程(由原废弃的一座污水处理装置改建而成),工艺流程为:进水 → 悬浮载体生物处理 → 絮凝气浮和砂滤 → 充氧 → 生物活性炭处理 → 氯气消毒(主要构筑物的参数见文献[9]),其中悬浮载体生物氧化工艺首次在工业废水的再生领域大规模应用,为确定投产后的运行效果及工艺运行的稳定性开展了生产性应用研究,有关的分析项目及方法见文献[7]。

1 工程的运行状况

装置于 2002 年 9 月开始正常运行,出水(水质合格)进入厂区工业用水管网,至今累计处理水量近 $200 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。

1.1 悬浮载体生物处理

悬浮填料的密度为 $0.94 \sim 0.99 \text{ g/cm}^3$,呈球状,直径为 10 cm,比表面积约 $100 \text{ m}^2/\text{m}^3$,能在很小的曝气强度下实现自由流化,不需要反冲洗,其投配率可根据来水的水质状况而相应调整。生物膜的培养过程为:按正常流量进水,曝气强度约 $3.4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,不接种任何污泥,4 ~ 5 周后填料变成淡褐色,有滑腻感,镜检发现生物膜很薄,膜上有钟虫、累枝虫、吸管虫、表壳虫等原生动物和轮虫等后生动物;7 周后形成良好的 BOD_5 和 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 去除能力,生物膜培养结束。运行中测得处理池的生物量约 800 mg/L ,与常规曝气池中的活性污泥浓度相比显然偏低,这是由于外排水中可为生物利用的基质少,微生物不能获得足够的营养物质。运行期间未出现填料积泥堵塞或向池子后段拥挤的现象。

1.2 絮凝气浮和石英砂过滤

絮凝气浮池直接由原污水处理装置改建而成,当生物处理出水中悬浮物浓度低时气浮装置停止运行,生物处理出水投加约 $5 \sim 15 \text{ mg/L}$ 聚铝(PAC)后直接进入砂滤池。砂滤池的石英砂粒径为 $0.6 \sim 1.1 \text{ mm}$,滤层高为 90 cm,采用气水反冲洗:先气冲 3 min,强度约 $20 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,然后水冲,冲洗强度为 $14 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$,冲洗时间为 6 min;一般 48 h 反冲洗一次。砂滤池出水大部分进入后续深度处理工序,另有两个支管接入绿化用水罐和反冲洗储水池,分别用于绿化和滤池的反冲洗。

1.3 增氧生物活性炭处理和消毒

生产性应用暂时采用增氧生物活性炭替代臭氧生物活性炭,通过提高炭滤池进水的 DO 来促进活

性炭表面微生物的生长。充氧后炭滤池进水中的 DO 浓度达到了 $5 \sim 6 \text{ mg/L}$,而出水中只有 $1 \sim 3 \text{ mg/L}$,说明具有生物再生作用。生产装置所用活性炭的性能与中试的相同,从运行的效果看,可处理水量约 $11 \text{ m}^3/\text{kg}$,略低于中试研究结果^[10]。这种现象主要是由于增氧生物活性炭处理和臭氧生物活性炭处理的差异所致:前者通过活性炭吸附和较高的 DO 促使炭再生,但无法实现大分子有机物的快速分解;而后者不仅有充氧的效果,还借助臭氧的强氧化能力将大分子有机物氧化为中间产物,再经活性炭吸附后被微生物快速氧化分解,实现了炭的再生。中试研究发现,当臭氧的投加浓度 $> 10 \text{ mg/L}$ 时臭氧氧化的效应显现,因此活性炭的使用周期将大于前者;如臭氧的投加量不足 ($\leq 5 \text{ mg/L}$) 则对大分子物质的氧化效率很低,两种工艺处理的差异很小,而臭氧生物活性炭工艺的投资和运行成本高于增氧生物活性炭工艺,故以增氧方式代替臭氧投加是可行的。

炭滤池出水采用氯气消毒,投加浓度为 $5 \sim 10 \text{ mg/L}$,检测再生水管网的出水时未发现细菌重新大量生长的情况。

2 对污染物的去除效果

2.1 对 COD 的去除效果

运行期间进水 COD 为 $58 \sim 203 \text{ mg/L}$,装置对其去除率一般可达到 $50\% \sim 90\%$ (多月总平均值为 69.6%),出水平均为 $11 \sim 60 \text{ mg/L}$ (多月总平均值为 32 mg/L)。

装置抗 COD 冲击的能力突出,即使进水 COD 浓度超过 150 mg/L ,出水 COD 也可保持在 40 mg/L 以下。外排水中的 COD 可分为溶解态 COD 和悬浮态 COD ,现场分析表明,悬浮态 COD 所占的比例为 $23.2\% \sim 35.5\%$,主要通过絮凝、沉淀或过滤去除;溶解性 COD 中的可生物降解部分(所占比例为 $14.0\% \sim 35.2\%$)在悬浮载体生物处理单元被有效去除,而难生物降解部分则通过增氧生物活性炭的处理而去除。

2.2 对 BOD_5 和 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除效果

运行中发现,装置对 BOD_5 和 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除效率很高。进水 BOD_5 为 $7 \sim 32 \text{ mg/L}$ (多月总平均值为 18 mg/L),处理出水一般低于 5.0 mg/L (多月总平均值为 4.1 mg/L),对其去除率为 $54.8\% \sim 97.5\%$,即使冬季水温低至 12°C ,仍保持了良好的

去除效果。

进水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 平均值是 $4.0 \sim 36.2 \text{ mg/L}$ (多月总平均值为 13.8 mg/L), 出水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度为 $1.1 \sim 17.5 \text{ mg/L}$ (多月总平均值为 4.92 mg/L), 对其去除率为 $49.7\% \sim 87.6\%$, 去除负荷率的多月平均值为 $21.3 \text{ gNH}_3 - \text{N} / (\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 。从近一年的运行效果看, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除受季节的影响较小, 而受碱度的影响很大。经分析认为, 填料的比表面积大, 进水 BOD_5 浓度不高, 而 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度相对较高, 因此填料上异养细菌的数量少, 硝化细菌数量多, 故冬季对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 仍能保持较高的去除效率。测定生物处理单元进、出水的碱度发现, 可供生物硝化的碱度只有 $80 \sim 100 \text{ mg/L}$ (以 CaCO_3 计), 按氧化 $1 \text{ mgNH}_3 - \text{N}$ 所消耗的碱度为 7.14 mg 计算, 则 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 被生物硝化的极限值是 14 mg/L 左右, 也就是说当进水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度 $< 20 \text{ mg/L}$ 时其可以得到有效的去除; 而当 $\text{NH}_3 - \text{N} > 20 \text{ mg/L}$ 后出水 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度就逐渐升高, pH 值降至 6.0 以下。大港石化公司的曝气池设有厌氧段, 但目前几乎没有处理效果, 故可对这部分池体进行改造而使之具有反硝化功能, 再把生物深度处理出水部分回流到该段进行反硝化, 以补充碱度的不足。

2.3 对油和浊度的去除效果

运行表明, 油和浊度去除得十分彻底。进水中油的平均浓度是 $0.7 \sim 4.2 \text{ mg/L}$, 属于溶解态油, 出水中油含量的多月平均值为 0.6 mg/L , 而且去除效果十分稳定。进水浊度为 $7.5 \sim 16.8 \text{ NTU}$, 出水十分清澈, 透明度高, 浊度一般低于 3.0 NTU (多月平均值为 2.4 NTU)。

2.4 进、出水的细菌总数

生产装置的加氯量一般为 $5 \sim 10 \text{ mg/L}$, 尽管进水中的细菌总数高达 $10^4 \sim 10^5$ 个/mL, 而出水和管网末端的细菌总数 $\leq 10^3$ 个/mL。

2.5 对其他污染物的去除效果

回用水的色度是影响其感官性状的主要参数, 同时色度与大分子有机物的含量也具有一定的相关性。外排水常呈暗红色, 色度一般为 $35 \sim 70$ 倍, 经深度处理后的出水则变得无色或颜色很浅, 色度不高于 20 倍, 而且没有任何异味。

装置对总有机碳 (TOC) 和溶解性有机碳 (DOC) 有良好的去除效率, 如运行至第 80 天时的取样测定显示, 进水 TOC 和 DOC 分别为 23.1 和

18.7 mg/L , 总出水的浓度分别为 2.28 和 1.74 mg/L , 去除率分别达到了 90.3% 和 90.7% 。

UV_{254} 反映了具有共轭双键的有机物的相对含量, 进、出水 UV_{254} 值的变化非常显著。分析表明, 进水 UV_{254} 值为 $0.409 \sim 0.723$, 出水则降低到了 0.250 以下。可见, 装置对紫外吸光值的削减率很高。

3 主要构筑物的除污效能

连续 10 d 取进水及悬浮载体生物氧化池、砂滤池和炭滤池的出水进行分析, 考察各构筑物的除污效果, 结果见表 1。

表 1 主要处理工序的运行状况

项目	进水	生物处理出水	砂滤出水	炭滤出水
COD (mg/L)	83.1	70.6	58.8	19.5
$\text{NH}_3 - \text{N}$ (mg/L)	15.8	4.16	3.48	1.70
UV_{254}	0.489	0.465	0.423	0.169
浊度 (NTU)	10.1	9.1	2.1	1.5
碱度 (mg/L)	133.34	53.67	48.59	

注: 1. BOD_5 因间断测试而未列入表中;
2. 炭滤出水取自与氯气混合后的水样。

由表 1 可知, 经生物处理后 COD 去除了 15.1% ; 再经絮凝气浮和砂滤处理后 COD 降至 60 mg/L 左右, 与中试结果相似。可见, 生物活性炭处理工序是必需的。生化处理工序对 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的去除率为 73.7% , 使碱度降低了 79.67 mg/L (以 CaCO_3 计), 与理论上生物硝化所消耗的碱度值吻合。砂滤也有一定的除 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 能力 (约 0.68 mg/L), 碱度的变化值则与理论值相同。

经生化深度处理后, BOD_5 值从 17.6 mg/L 降至 4.0 mg/L , 去除了 80% 以上; 炭滤出水未检测到 BOD_5 。 UV_{254} 经过生化处理和砂滤后削减了 13.5% , 而生物活性炭工序则去除了 51.9% 的 UV_{254} 。从浊度的变化看, 气浮与石英砂过滤单元的运转状况良好, 砂滤出水浊度低, 避免了悬浮物对活性炭孔隙的堵塞, 因而炭滤池的水头损失小, 反冲洗周期长达 $5 \sim 8$ 周。

总之, 各主要处理构筑物均发挥了良好的除污作用, 而且各有侧重, 如可生物氧化的污染物由生物处理工序去除, 悬浮物则由气浮与石英砂过滤工序去除, 微量有机物的去除主要由生物活性炭处理工序实现。

4 微量有机物的变化

生产装置运行至第 90 天时, 分别取进水、砂滤

出水、炭滤池出水和消毒后的外送再生水,经 G_3 砂芯漏斗抽滤后(水样处理方法同文献[7])用 GC/MS 分析微量有机物的变化(参照化合物为苕萘)。结果显示,进水中的微量有机物种类多且吸收峰值较高,化合物的总浓度为 $1\,620.49\,\mu\text{g/L}$;经悬浮载体生物处理和砂滤后的吸收峰曲线与进水的形状相似,但峰值和出峰数有所降低,微量物质的总浓度为 $1\,336.39\,\mu\text{g/L}$,去除率为 17.5% ;炭滤池出水的吸收峰曲线与进水和砂滤出水的相比,平滑且吸收峰少(微量物质种类和数量都显著减少),微量物质的总浓度为 $302.71\,\mu\text{g/L}$,去除率达到了 81.3% ;经氯气消毒后的再生水吸收峰曲线出现了较多新的吸收峰,而且出峰时间迁移到前 $20\,\text{min}$,检测到的微量物质主要是卤代化合物,如一氯代烃、二氯代烃或三卤代化合物等,总浓度为 $883.54\,\mu\text{g/L}$,比消毒前增加了一倍多。说明尽管氯气投加量很小,但仍发生了较多的取代反应,消毒副产物有明显增加。

再生水究竟采用臭氧还是氯气消毒应根据实际用途而定。氯气消毒具有持效性,能够有效抑制管网水的细菌孳生现象,而且成本低,但消毒副产物对人有一定的负面影响;臭氧消毒没有副产物出现,但不具有持效性,也存在尾气处理的问题,再生水进入厂区的管网后如果停留时间较长,则还需要补加一定浓度的消毒药剂。如再生水仅用于工业生产、循环冷却水补水、机泵冷却水、办公和生活冲厕、拖地等,只要不直接与人体接触,笔者认为采用氯气消毒就可满足对回用水的要求。

5 结论

炼化废水深度处理工程运行近一年,除污染效率高,出水清澈、无色无味, COD 、 BOD_5 和 NH_3-N 的多月平均值分别为 32 、 4 和 $4.92\,\text{mg/L}$,油浓度 $<1.0\,\text{mg/L}$,浊度平均为 $2.4\,\text{NTU}$,细菌总数 $\leq 10^3$ 个/ mL 。再生水已回用到工业生产、办公和生活杂用、绿化等领域,效果良好。

悬浮载体生物处理工艺首次大规模应用于污水的深度处理领域,效果十分突出,对 BOD_5 、 NH_3-N 和油的去除十分彻底,无需反冲洗,管理简单,且能够长时间运行。增氧生物活性炭的处理水量略低于臭氧部分氧化生物活性炭工艺。对主要处理工序的测试表明,各装置的除污染种类有所侧重,均有良好的处理效果。

生产性装置运行稳定,抗冲击性能突出,即使在冬季也能保持较好的处理效果。 NH_3-N 的去除负荷率与可利用的碱度密切相关。

经生物深度处理和砂滤后微量有机物降低了 17.5% ,再通过生物活性炭处理又去除了 81.3% ;经氯气消毒后产物有较大幅度的提高,故再生水回用时应避免与人体直接接触。

参考文献:

- [1] Chi-kang Lin, Tsung-yueh Tsai. Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and BAC advanced treatment systems[J]. Wat Res, 2001, 35(3): 699 - 704.
- [2] Holger Gulyas, Margrit Reich. Organic compounds at different stages of a refinery plant[J]. Wat Sci Tech, 1995, 32(7): 119 - 126.
- [3] Guan Wei-sheng, Lei Zi-xue. Petrochemical wastewater treatment by biological process[J]. Environ Sci, 2000, 12(2): 220 - 224.
- [4] 张文星, 李本高. 炼油厂污水回用于循环冷却水系统的前景探讨[J]. 石化工业水处理技术, 1998, 4(3): 32 - 35.
- [5] 彭若梦, 王艳. A/O 膜生物反应器处理炼油废水并回用[J]. 中国给水排水, 2002, 18(8): 78 - 80.
- [6] 余得爽, 凌云. A/O² 法在炼化污水处理中的应用[J]. 油气田环境保护, 1999, 9(1): 22 - 25.
- [7] 陈洪斌, 庞小东, 高廷耀, 等. 炼油厂污水回用处理研究[J]. 环境科学学报, 2002, 22(5): 570 - 575.
- [8] 陈洪斌, 庞小东, 李建忠, 等. 悬浮填料生物接触氧化法处理炼油废水[J]. 中国给水排水, 2002, 18(9): 42 - 44.
- [9] 陈洪斌, 庞小东, 高廷耀, 等. 炼油厂废水的再生技术与应用[J]. 给水排水, 2003, 29(4): 40 - 43.
- [10] 何群彪, 陈洪斌, 庞小东, 等. 炼化废水再生过程微量有机物的去除研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2003, 31(10): 50 - 54.

作者简介:陈洪斌(1970 -), 男, 四川渠县人, 博士、副研究员, 研究方向为水处理技术开发和水污染控制。

电话:(021)65980872(O)

E-mail:bhctxc@263.net

收稿日期:2003 - 12 - 10