

石化废水回用于循环冷却水的中试试验研究

姚 宏 张景成 马 放 李圭白 田 盛 刘雪雁 马有迁

提要 以大庆某化工厂石化废水二级处理出水作为回用于工业循环冷却水水源,通过对废水回用前后的水质分析和相关处理技术的调查,确定采用曝气生物滤池和臭氧生物活性炭处理工艺进行中试研究。试验结果表明:经本工艺处理后,出水水质能满足循环冷却水的用水水质要求。

关键词 石化废水 回用 工业冷却循环水 曝气生物滤池 臭氧生物活性炭

近年来,随着石油工业生产的发展,大量的水资源被耗用,在石油化工行业,用水量最大的是循环冷却水,约占石油化工业总用水量的 80%~85%^[1]。大庆某化工厂自 1989 年投产以来,由于原油加工能力的提高循环水量的增加,运行工况的改变,使得原有的供水设施远不能满足要求^[2]。为了节约新鲜水源,缓解水资源缺乏和水环境污染的现状,拟将化工废水处理厂石化废水二级处理出水深度处理后补充到工业循环冷却水系统中,为此开展了此项研究。

目前常用的化工废水深度处理技术有传统技

术、臭氧-活性炭技术、膜技术和生物过滤技术等^[3]。传统技术包括混凝 沉淀 过滤 消毒等单元,具有占地面积大、操作复杂、出水水质不稳定等缺点。膜技术对污染物去除效率较高,但对进水水质要求较严,还具有初期投资大、运行费用高、维修管理复杂等缺点。生物过滤技术充分利用滤料的截污吸附作用和滤料上附着生物膜的生物降解作用,可以获得较好的污染物去除效果,尤其是曝气生物滤池工艺在近几年的污水深度处理方面得到了广泛的研究和应用,其结合吸附、过滤、生物降解三种功能于一

次,其 6 次样的平均值和各级处理设施的处理效果见表 1。

表 1 监 测 结 果

项目	pH	COD / mg/L	COD 去除 率/ %	SS / mg/L	SS 去除 率/ %
车间出口	6.51	10 082		309	
调节池出水	6.75	8 957	11	241	22
厌氧池出水	7.41	1 080	88	126	48
接触氧化池出水	6.82	432	60	112	10
稳定塘排水	7.36	25	94	33	70
总去除效果			99.7		89
排放标准	6~9	100		70	

监测分析结果表明该治理工程的 COD 去除率为 99.7%,其主要污染物在厌氧池中得以降解,厌氧池出水 1 080 mg/L,正好符合接触氧化池的进水要求,COD 太高则好氧生化困难,可见厌氧池参数设计是合理的。好氧接触氧化池的 COD 去除率为 60%,出水浓度 432 mg/L,符合氧化塘的进水要求。氧化塘对 COD 的去除率为 94%,出水仅 25 mg/L,

运行效果也是令人满意的。

5 效益分析

按日排水 20 m³ 计算,每年少向环境排放 COD 72 t,悬浮物 2 t。直接运行成本为 0.58 元/m³,这在高难度有机废水治理工程中属成本较低的。可见本工程的经济效益、社会效益都较好。

6 结语

本工程采用综合微生物降解工艺,成功地治理了高浓度较难生化的有机废水。尤其是合理地利用当地的有利自然条件和现有坑塘达到了治理污染、美化环境的目的。本工程稳定塘属于兼性塘,应注意及时清理塘中小浮萍,以防其大量生长影响光合作用破坏菌藻共生系统的优化组合条件,使稳定塘失去降解有机物的功能。

◎作者通讯处:050061 河北石家庄市石岗大街 406 号

中国地质科学院环境工程技术设计研究院

电话:(0311)7753770

高集华 050051 石家庄市市政设计研究院

修回日期:2002-2-12

体,具有流程短、运行管理方便、费用低等优点^[4]。但由于石化废水可生化性较低,曝气生物滤池出水不能满足循环水的要求,需进一步去除曝气生物滤池出水中剩余的难降解有机污染物,资料表明臭氧-生物活性炭技术在处理低浓度难降解有机废水中效果较好。结合大庆化工厂石化废水二级处理出水水质,本试验采用曝气生物滤池和臭氧生物活性炭联用技术进行化工废水深度处理,对其净化功能及运行规律进行了中试试验研究。

1 试验水质和装置

1.1 试验水质

本试验采用的原水是大庆化工厂(生产乙烯、ABS及低聚塑料原料等)排放的生产废水和厂区内部分生活污水(水量比为30:1)混合后经过传统二级生物处理后的出水,它具有成分复杂、特征污染物较多等特点。

原水水质及回用水水质标准见表1。

表1 进出水水质指标及分析方法

项目	原水	回用水质	分析方法
pH	6~9	6~9	玻璃电极法
浊度/NTU	20	5	浊度仪
COD/mg/L	150左右	30	重铬酸盐法
NH ₃ -N/mg/L	10	1.0	纳氏试剂光度法
色度/倍	70	30	目视比色法
含油量/mg/L	10	1.0	紫外分光光度法
异氧菌总和/CFU/mL		10 ⁴	平板菌落计数法

由表1可知,现有二级处理厂出水中悬浮物、COD、氨氮及浊度等均不能满足工业循环冷却水的水质要求,必须进行深度处理后才能回用。

1.2 试验装置

试验流程见图1。原水先进入原水箱进行调节,然后通过泵提升到曝气生物滤池中,曝气生物滤池采用有机玻璃柱制成,尺寸为300 mm×3 000 mm,填料层高2 m,内装2~5 mm的生物陶粒,堆积密度为743~830 kg/m³。滤池出水进入中间水箱,通过泵提升到臭氧生物活性炭系统。

试验用臭氧由CTO-3A型一体式臭氧发生器现场制备,气源为空气,臭氧产量为0~3 gO₃/h。本试验使用水射器方式投加臭氧,采用气水同向流从接触塔顶进水,下部出水。臭氧接触反应塔采用密封式、尺寸为200 mm×3 000 mm的有机玻璃

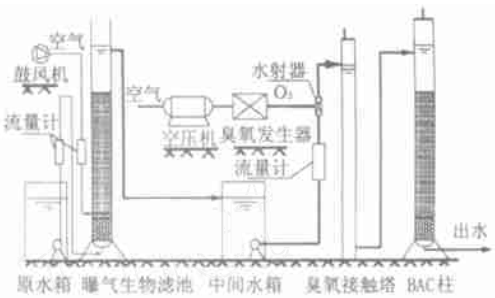


图1 中试试验流程

柱。

生物活性炭柱(BAC)采用尺寸为300 mm×3 000 mm的有机玻璃柱,炭柱下面有厚度为300 mm的卵石作为承托层,填料层采用ZL-15型颗粒活性炭,粒径为1 mm,长度为2~3 mm,该活性炭的碘值和亚甲基蓝吸附值分别为940 mg/g和195 mg/g,填充密度为495 kg/m³,活性炭填料层高2 m。

2 试验结果与分析

2.1 挂膜启动期(见图2)

本试验从2002年3月初开始进行微生物培养(挂膜)及系统调试。二沉池出水直接进入曝气生物滤池,进水量为0.2 m³/h,然后再进入活性炭柱进行低有机负荷挂膜。挂膜条件:曝气生物滤池的有机负荷为0.5~1.8 kgCOD/(m³·d),活性炭柱的有机负荷为0.3~1.4 kgCOD/(m³·d),水温为28~33℃,pH为7~8.5。

试验结果:挂膜初期,曝气生物滤池COD去除率小于20%,5~12天滤池对COD去除率有较明显提高,12天以后滤池对COD去除率稳定在50%以上,据此认定曝气生物滤池挂膜启动已完成,进入稳定运行阶段。生物活性炭柱在1~7天, COD去除率较高,为80%左右;在7~19天, COD去除率有较明显的下降;19天以后,活性炭柱对COD去除率稳定在30%左右。这种现象主要是由于活性炭柱的物理吸附和生物降解协同作用所致。开始时,由于活性炭对有机物吸附速率较快,而炭上生物量较小,因而活性炭物理吸附对有机物去除起主要作用,且COD去除率较高。经过几天之后,随着活性炭上吸附的有机物积累量增多,吸附速率开始下降,导致COD去除率明显下降。但随着炭上吸附和

生长的微生物的增加,生物降解开始发挥作用,使出水 COD 去除率经短时间的降低后稳定在一定水平。

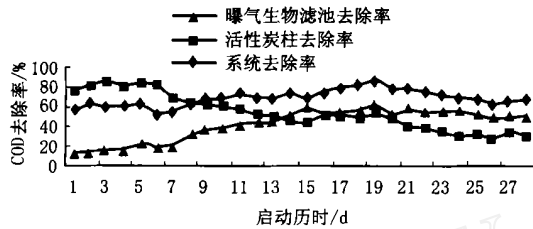


图2 挂膜期间 COD 去除率结果

2.2 正常运行期

在生物膜形成后,开始投加臭氧,进入稳定运行期。在运行期中,研究了水力负荷对各单元去除污染物效能的影响,总结出各单元对不同污染物的去除情况。

2.2.1 进水流量对各单元处理效果的影响

在稳定运行期间,主要考察了进水流量对曝气生物滤池和臭氧-生物活性炭单元去除 COD 效果的影响,试验结果见表 2 和表 3。

表 2 不同流量下曝气生物滤池的处理效果

流量 / m ³ /h	停留时间 / min	进水 COD / mg/L	出水 COD / mg/L	COD 去除率 / %
0.15	60	152	59	61.1
0.2	45	150	70	53.3
0.3	30	148	68	54.0
0.35	25	160	89	44.3
0.40	17	156	93	40.3

注:表中数据是在气水比为 2~3 1 和滤床中 DO 在 5~8 mg/L 的条件下运行的结果。

表 3 不同流量下臭氧-生物活性炭的处理效果

流量 / m ³ /h	停留时间 / min	进水 COD / mg/L	出水 COD / mg/L	去除率 / %
0.15	60	59	16	72.9
0.2	45	55	19	65.5
0.3	30	54	26	51.8
0.35	25	54	34	37.1
0.40	17	52	36	30.7

注:表中数据是在臭氧投加量为 6 mg/L 和接触时间为 30 min 时的测试结果。

由表 2,表 3 可见,原水 COD 为 150 mg/L 左右时,曝气生物滤池和臭氧生物活性炭处理单元对 COD 平均去除率随着停留时间的增长而增高。当

进水流量为 0.15 m³/h 时 COD 去除率最高(分别为 61.1 %和 72.9 %),随着流量增大,COD 去除率不断下降(分别从 0.15 m³/h 时的 61.1 %和 72.9 %下降到 0.4 m³/h 时的 40.3 %和 30.7 %),特别是当进水流量超过 0.3 m³/h 时,曝气生物滤池出水下降明显,同时臭氧生物活性炭出水超过给定的回用水标准,因此确定本试验以进水流量为 0.3 m³/h 来考察系统对 COD 等多类有机污染物的去除情况。

2.2.2 处理系统对 COD、色度、油类、氨氮、浊度等有机污染物的去除效率

在稳定运行期间,当系统进水流量为 0.3 m³/h,水在曝气生物滤池中的停留时间为 30 min,活性炭柱中停留时间为 30 min,臭氧投加量为 6 mg/L,接触时间为 30 min 时,测试结果见图 3~图 7。

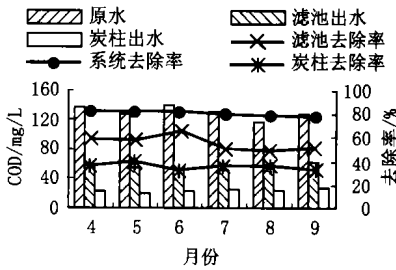


图 3 各单元对 COD 去除效果

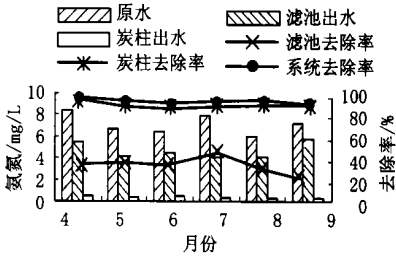


图 4 各单元对氨氮去除效果

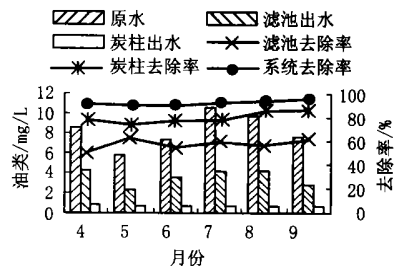


图 5 各单元对油类去除效果

从图 3~图 7 可以看出,其中曝气生物滤池对 COD、氨氮、油类、浊度、色度的去除率分别为 50 %

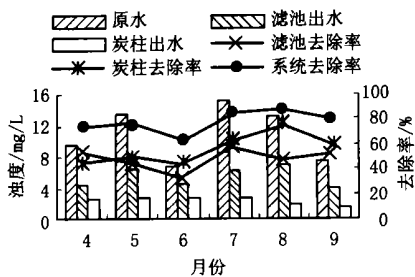


图6 各单元对油度去除效果

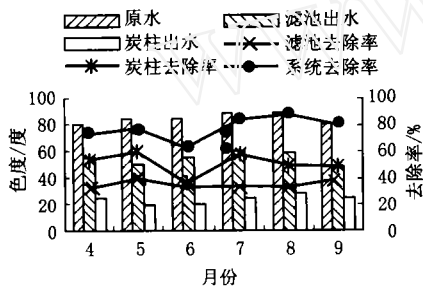


图7 各单元对色度去除效果

~65%, 18.7%~48.2%, 50%~62.7%, 32.8%~56.8%, 31.2%~41.2%; 臭氧-生物活性炭去除率分别 51%~63.6%, 89.1%~94.6%, 72.7%~86.2%, 44.4%~63.5%, 36.4%~60%。整个系统出水的各项污染物指标均达到了工业循环冷却水的水质标准。

根据6个月的试验数据分析,当水力负荷一定时,出水COD随容积负荷的增加而增加,呈线性关系,但当容积负荷一定时,水力负荷在 $2 \sim 6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 范围内对出水COD浓度影响不大,说明曝气生物滤池耐冲击负荷能力较强,但试验中最佳水力负荷在 $3 \sim 4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,最佳容积负荷在 $7.6 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右,在此工况范围内COD去除率在50%以上。

曝气生物滤池在稳定运行过程中,反冲洗周期一般为2~3天,滤池反冲洗采用气水联合反冲洗,反冲洗水流速控制在 $10 \sim 30 \text{ m/h}$,反冲洗气流速控制在 $50 \sim 70 \text{ m/h}$,先采用气洗5min,气水联合冲洗 $15 \sim 20 \text{ min}$,然后采用水洗5min,反冲洗历时约25min左右。

在运行过程中,还专门做了臭氧投加量对臭氧-生物活性炭去除COD效率的影响,试验过程中臭氧接触时间采用 $15 \sim 45 \text{ min}$,臭氧投加量为 $3 \sim 12 \text{ mg/L}$,试验结果表明当臭氧投加量一定的条件下,

臭氧接触时间在 $15 \sim 30 \text{ min}$ 范围内时,COD去除率随时间增长而增加,在 $30 \sim 45 \text{ min}$ 基本稳定;当接触时间一定的条件下,臭氧投加量在 $3 \sim 12 \text{ mg/L}$ 范围内,COD去除率随臭氧投加量的增加而增高,当臭氧投加量在 6 mg/L 左右时,COD去除率基本稳定在60%,因此最佳臭氧投加量为 6 mg/L ,接触时间为 30 min 。在臭氧投加量一定时,臭氧生物活性炭处理单元对COD平均去除率随着停留时间的增长而增高,进水流量为 $0.15 \text{ m}^3/\text{h}$ 时的COD去除率最高72.9%,随着流量增大,COD去除率随之下降,从 $0.15 \text{ m}^3/\text{h}$ 时的72.9%下降到 $0.4 \text{ m}^3/\text{h}$ 时的30.7%。当进水流量超过 $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,臭氧-生物活性炭出水超过给定的回用水标准,因此针对此种废水最佳进水量为 $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$,最佳停留时间为 30 min 。

3 结语

经过现场中试试验,可以看出曝气生物滤池和臭氧生物活性炭组合工艺对处理大庆化工厂石化废水二级出水效果较好,出水水质稳定。

参考文献

- 1 赖万东,杨卓如,陈焕钦. 臭氧处理工业冷却循环水的实验研究. 华南理工大学学报, 1998, 1: 41~42
- 2 杨清华. 大庆油田化工总厂循环冷却水处理技术的改进. 工业水处理, 2000, 20(8): 18~22
- 3 蹇兴超. 城市污水回用技术现状和发展趋势. 环境保护, 1996, (2): 11~14
- 4 Lin Chi-Kang, et al. Enhanced biodegradation of petrochemical wastewater using ozonation and BAC advanced treatment system. Wat Res, 2001, 35(3): 699~704
- 5 Chiang Hung-Lung, et al. Ozonation of activated carbon and its effects on the adsorption of VOCs exemplified by methylethylketone and benzene. Chemosphere, 2002, 47(03): 267~275
- 6 Mul G, et al. The formation of carbon surface oxygen complexes by oxygen and ozone. The effect of transition metal oxides. Carbon, 1998, 36(9): 1269~1276
- 7 张旭,李广贺,金彪. 石油类污染地下水的生物活性炭净水技术. 环境工程, 2000, 6(13): 12~14

◎作者通讯处: 150090 哈尔滨工业大学市政环境工程学院
电话: (0451) 6419524
E-mail: yaohongts@163.com
修回日期: 2003-3-5

wastewater to the organisms in the reactor could be overlooked; the reactor started and granular activated sludge grown up successively. For normal operating under condition when the inlet COD in range of 7 000 ~ 13 000 mg/L and the pH, HRT and volume loading of the reactor in range of 6.8 ~ 7.2, 3 ~ 5 hours and 15.8 kg COD/(m³·d) respectively, the removals of COD and SO₄²⁻ of 75 % and 60 % ~ 70 % were obtained respectively. The removals of organic substances and SO₄²⁻ of EGSB reactor are remarkable.

Treatment of Pharmaceutical Wastewater by Anaerobic-Contact Oxidation and Stabilization Pond Liu Jinda et al (42)

Abstract : The wastewater from pharmaceutical production contains high-level toxic organic compounds, and these substances can not be biodegraded easily. The composed process of anaerobic-contact oxidation and stabilization pond is applied for wastewater treatment. This process is compatible to the local natural and climate conditions. In this paper the design parameters and operating performance are presented.

Pilot Plant Research On Reuse of Petro-Chemical Wastewater for Circulating Cooling Water System ... Yao Hong et al (43)

Abstract : The effluent of a secondary wastewater treatment plant treating petro-chemical wastewater in Daqing Oil Field was appointed to reuse for the make up to circulating cooling water system. The data of water quality before and after reuse were studied, and technical investigation was done. A pilot plant with processes of aerobic biofilter (BAF), ozonization and biological activated carbon (BAC) treatment was conducted. The experimental results show that these processes are enough to produce water suitable to use for circulating cooling water system.

Hot Water Preparation by Air Condition Heat Sink Lan Yan et al (55)

Abstract : On the basis of an investigation of central air condition capacity for star hotels, it is believed that 50 % of the radiating heat of air condition will be sufficient to hot water preparation in summer time for the hotel itself according to the Design Norm of Building Hot Water System GBJ 15. So at season when the air condition operated at full capacity, the hot water boiler or electric water heater could be closed. Furthermore in this paper the technical scheme and thermal analysis of air condition heat recovery are discussed.

Construction Supervise and Acceptance of High Expansion Foam Fire Control System Li Changyu (71)

Abstract : High expansion foam fire control system was adopted for the 5 story underground parking yard in the business building of the Industrial and Commercial Bank of Guangdong Province. In this paper the construction of this project, including the aptitude censor of the constructor, the examination of construction materials, the construction operating, trial operation and final acceptance are presented. In conclusion the construction supervision of this project was expounded.

Trial Run of Wastewater Output Pumping Station Li Zhongtian et al (78)

Abstract : The effluent discharging of a wastewater treatment plant situated at the mouth of Qiantang River was frequently obstructed by the tidal fluctuation, so an output pumping station was constructed. In trial run of this pumping station, the dynamic tidal pattern at the outfall of wastewater was studied and a post-tank water level based pump assembly control plan has been set down for this output pumping station.

Attentions in Energy-Saving Renovation of Water-Supplying Pumping Station Yu Fangtian (80)

Abstract : In the design stage of an energy-saving project of a water-supplying pumping station, at beginning the pumping assemblies were rationalized for best arrangement on the basis of flow and delivery lift calculation. Also over the common problems on pump layout such as the installation altitude, the rotation direction and speed etc are worked, and countermeasures to solve these problems are discussed.

Roles of Neural Network in Wastewater Treatment Automation Liu Jianyong et al (85)

Abstract : The rapid technical development and persistent theoretical perfection of neural networks (NN) have made a reliable foundation of its application for various fields including wastewater treatment, and complicated non-linear system. It is feasible and necessary to control wastewater treatment process using NN technology. In this paper, the different roles of NN in automation of wastewater treatment plant were discussed, and the further study problems were pointed out.

On Location of Connector of Water Pumps in Building Fire System Jiang Wenyuan (95)

Abstract : According to the national Design Norm of Building Fire Control System and Design Norm of Fire Control System For High-Rise Building, the water pump connector has to be installed but the inlet point of the connection not indicated clearly. In this paper the author gives a brief presentation on the locations of the inlet points for different water supplying segments at automatic sprinkling system in various forms.