

技术总结

臭氧—生物活性炭工艺深度处理石化废水

姚 宏¹, 马 放¹, 李圭白¹, 田 盛¹, 单景森²

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 大庆石化总厂, 黑龙江 大庆 163001)

摘 要: 研究了臭氧—生物活性炭(O_3 -BAC)工艺在石化废水深度处理中的效能, 为应用提供一定的理论依据。试验结果表明, 当 O_3 的投加量为 5 mg/L、接触时间为 30 min、炭柱停留时间为 30 min 时, O_3 -BAC 工艺对 COD、油类、色度的去除率分别为 69%、86%、88%, 同时 O_3 和 BAC 协同作用使 O_3 -BAC 的活性炭柱出水水质稳定, 延长了活性炭的使用寿命。试验证明, O_3 -BAC 工艺在石化废水深度处理中的应用是可行的。

关键词: 臭氧—生物活性炭; 深度处理; 石化废水; 协同作用

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2003)06-0039-03

1 试验装置和方法

1.1 原水水质与检测方法

试验采用的原水是大庆石化总厂某化工厂石化废水经传统二级生物处理再经砂滤处理后的出水。化工厂污水来源主要为生产乙烯、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)混合而成, 经过处理后的水中仍具有成分复杂、特征污染物较多、可生化性较差、悬浮物较少的特点。水质情况及检测方法见表 1。

表 1 原水水质及检测方法

项 目	原水水质	分析方法
COD(mg/L)	80	重铬酸盐法
BOD ₅ (mg/L)	10	稀释接种法
NH ₃ -N(mg/L)	5	纳氏试剂光度法
油(mg/L)	8	紫外分光光度法
悬浮物(mg/L)	10	重量法
水温(°C)	28~33	溶解氧温度一体测定仪
色度(倍)	70	铂钴比色法
pH	7.5~8.5	pH 计

1.2 试验装置

试验为中试规模, 其流程见图 1。该厂砂滤池出水首先在原水箱内进行调节, 然后通过泵提升到 O_3 生物活性炭柱进行处理。

O_3 由 CTO-3A 型一体式 O_3 发生器现场制备,

气源为空气, O_3 产量为 0~3 g O_3 /h。用文丘里水射器投加, 采用气水同向流从接触塔底部进水, 上部出水, 投加量为 3~12 mg/L。 O_3 接触反应塔采用密封式、规格为 $\varnothing 200 \times 3\,000$ mm 的有机玻璃柱, 沿反应塔高度方向间隔 150 mm 设置取样口。通过对不同取样口的水样测定, 分析 O_3 投加量一定时其接触时间和污染物去除率之间的关系。

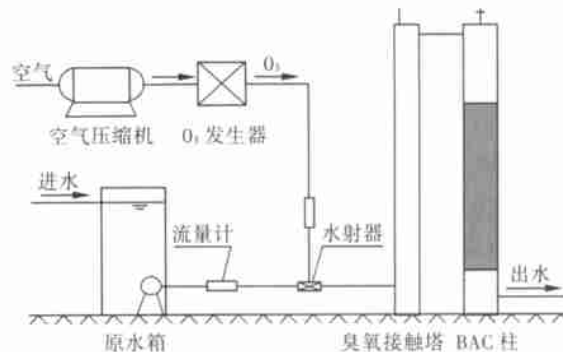


图 1 臭氧—生物活性炭处理试验流程

活性炭柱采用规格为 $\varnothing 300 \times 3\,000$ 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 ZI-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兰吸附值分别为 940 mg/g 和 195 mg/g, 填充密度

为 495 kg/m^3 , 活性炭填料层高 2.0 m , 进水量为 $0.3\text{ m}^3/\text{h}$, 水力停留时为 30 min , 滤速为 4.2 m/h , 反冲洗周期为 1 周左右, 反冲洗强度为 $4\sim6\text{ L/(s}\cdot\text{m}^2)$, 反冲洗膨胀率在 30% 左右。

1.3 生物活性炭的形成

将该厂砂滤池出水直接进入活性炭柱进行自然挂膜, 由于试验期间水温较高 ($28\sim33\text{ }^\circ\text{C}$, 平均在 $30\text{ }^\circ\text{C}$), 生物膜成熟较快。进水运行 7 d 后, 取炭样进行显微镜观察, 结果表明: 无论在活性炭周围还是在溶液层中都含有大量的以杆状为主的细菌, 还有丝状菌、藻类等交织附着, 活性炭层中细菌数量约为 10^5 个/g, 说明在活性炭表面已经形成了稳定的生物膜。

2 试验结果与数据分析

表 2 O_3 投加量和接触时间的试验结果

O_3 投加量(mg/L)	3			6			9			12		
接触时间(min)	15	30	45	15	30	45	15	30	45	15	30	45
进水 BOD_5/COD	0.16	0.16	0.16	0.15	0.15	0.15	0.16	0.16	0.16	0.14	0.14	0.14
出水 BOD_5/COD	0.23	0.24	0.26	0.24	0.29	0.30	0.25	0.28	0.31	0.26	0.27	0.29
系统 COD 去除率($\%$)	34	38	42	52	68	70	53	70	74	52	72	72

从表 2 可知: 当 O_3 投加量一定时, BOD_5/COD 值随着 O_3 接触时间的增长而增加, 证明可生化性提高, 系统 COD 去除率也随之增高, 但在 30 min 以后增加值均不明显。当接触时间一定时, BOD_5/COD 值随着 O_3 投加量增加而增大, 系统 COD 去除率也随之增高, 但当 O_3 投加量 $>6\text{ mg/L}$ 时, 增加值均不明显。这说明在 O_3 投加量为 6 mg/L 、接触时间为 30 min 时, 原水中的大分子有机污染物氧化分解成较易被生物活性炭床吸附和降解的中间体, 增强了活性炭床的吸附和生物降解的效能, 提高了系统 COD 的去除效率。考虑到 O_3 投加量和接触时间对实际工程经济效益的影响, 试验确定 O_3 投加量为 6 mg/L , 接触时间为 30 min 。以下各组试验数据均在此参数基础上进行测试。

2.2 对有机物的去除率

为了考察臭氧化对生物活性炭工艺处理难降解有机废水的影响效果, 试验就 $\text{O}_3\text{-BAC}$ 和 BAC 两种工艺对 COD 的去除效果进行了对比(见图 2)。

从图 2 可看出, 采用 $\text{O}_3\text{-BAC}$ 工艺的出水水质比 BAC 工艺的出水水质好, 在进水 COD 平均为 82 mg/L 时, O_3 化出水 COD 平均值为 68 mg/L , 去除率为 17% , $\text{O}_3\text{-BAC}$ 工艺的出水 COD 平均值为 25 mg/L , 去除率为 69% , 而 BAC 工艺的出水 COD 平均值为 56 mg/L , 去除率为 32% 。试验结果表明:

2.1 O_3 投加量和接触时间的确定

O_3 投加量是 $\text{O}_3\text{-BAC}$ 工艺的重要参数, 直接影响出水效果和处理费用。如果投量过低, 水中有机物仅有一小部分与 O_3 作用, 达不到 O_3 化的处理效果; 如果投量过高, 则会有较多的有机物被氧化成最终产物 CO_2 和 H_2O , 其余的有机物容易生成极性较强的中间产物, 不利于生物活性炭的吸附和降解, 此外 O_3 投量过高还会导致 O_3 发生系统的投资和运行费用大大增加。最佳 O_3 投量根据水中有机物的种类和浓度不同而有所差异, 必须通过试验确定。

试验分别选用 O_3 投加量为 $3、6、9、12\text{ mg/L}$ 接触时间为 $15\text{ min}、30\text{ min}、45\text{ min}$ 进行交叉试验, 试验结果见表 2。

$\text{O}_3\text{-BAC}$ 比单独 BAC 能够更有效地去除有机物。因为化工废水中含有不易生物降解和活性炭吸附的有机污染物, O_3 氧化可以将难降解有机物分解成易于生物降解和吸附的小分子物质, 增强活性炭床的生物降解性能和吸附性能, 证明了 $\text{O}_3\text{-BAC}$ 工艺的 O_3 化、活性炭吸附、生物降解三者协同作用的有效性。

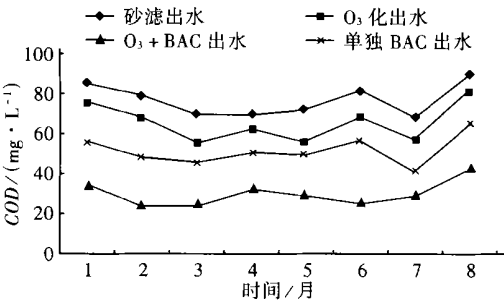


图 2 各工艺出水 COD 的月平均值

2.3 对色度的去除率

化工废水中产生色度的物质主要是水中溶解性或胶体态带有生色基团的有机物, 如酚类、重氮、偶氮化合物。天然有机酸如腐殖质、黄腐酸和鞣酸等也会产生不同程度的颜色。

由图 3 可以看出, 在进水色度平均值为 70 倍时, O_3 化出水色度平均值为 40 倍, 平均去除率为

43 %左右, O_3 - BAC 出水平均色度为 10 倍, 系统平均色度去除率达到 86 %, 这是因为 O_3 化能够改变石油化工废水中一些带有生色基团有机物的结构, 形成中间氧化物, 更容易被活性炭吸附, 同时 O_3 化能够改善活性炭的比表面积、孔隙、官能团等表面特性, 有利于充分发挥活性炭的吸附能力, 强化了活性炭的脱色能力^[2]。

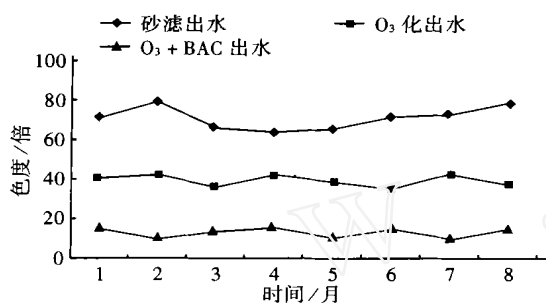


图3 各工艺出水色度的月平均值

2.4 对油类的去除率

油类物质也是废水中的主要污染物之一, 其去除率见图4。

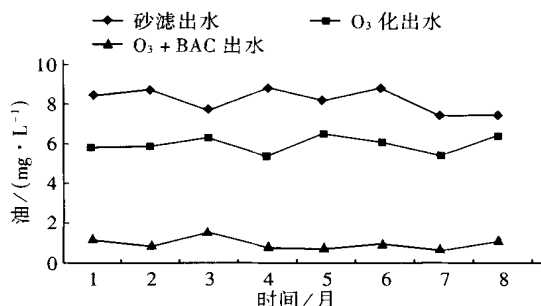


图4 各工艺出水油的月平均值

从图4可以看出, 在进水油平均值为8 mg/L时, O_3 化出水油平均值为6 mg/L, 平均去除率为25 %左右, O_3 - BAC 出水油平均值为1 mg/L, 系统平均去除率为88 %, 证明了 O_3 - BAC 技术在处理含油废水中的有效性和可行性。

3 结论

在 O_3 投加量为6 mg/L、反应塔接触时间为30 min、炭床接触时间为30 min时 O_3 - BAC 对COD、色度、油类的去除率分别为68 %、86 %、88 %, 表明 O_3 - BAC 技术不但能够去除石化废水中的有机物, 还能够改变有机物生色基团的结构, 强化活性炭的脱色能力, 减轻活性炭处理单元的负担, 保证活性炭床的出水水质。此工艺应用到石化废水深度处理中是可行的。

O_3 - BAC 技术具有出水水质稳定、去除率高、出水水质完全可以回用的特点, 因此在石化废水深度处理中具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 张东, 徐建华, 刘辉. 经生物预处理的臭氧化生物活性炭和生物活性炭除污染效果对比[J]. 净水技术, 2001, 20(1): 33 - 35.
- [2] Mul G. The formation of carbon surface oxygen complexes by oxygen and ozone[J]. Carbon, 1998, 36(09): 1269 - 1276.

电话: (0451) 6419524 6412859

传真: (0451) 6227118

E-mail: yaohongts@163.com

收稿日期: 2002 - 11 - 05

·工程信息·

湖南省湘潭市晨辉化学建材公司给水扩建工程

该工程占地面积: 8 000 m², 总投资额: 800 万元人民币, 所需主要设备: ABS 合金给水管材及管件。设计单位: 湘潭市建筑设计院。目前该工程已完成初步设计, 预计于2003年10月竣工投产。

(湘潭市晨辉化学建材有限责任公司 谭菊圣 供稿)