

高效生物催化技术在炼化污水深度处理中的应用

王 栋

(中国石化集团公司综合管理部, 北京 100728)

[摘要] 炼化污水中难降解污染物的强化去除是水处理的研究热点。考察了高效生物催化技术对炼化污水深度处理的效果。结果表明: 高效生物反应器启动一周后可成功挂膜, 载体附着高效特种微生物, 可有效去除污水中的难降解有机物, 出水 COD 在 30 mg/L 以下, COD 去除率为 60%~71%。反应器抗冲击能力强, 进水 COD 约为 125 mg/L 时, 出水 COD 仍低于 30 mg/L, 满足《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(GB 18918—2002) A 类标准。载体层不易堵塞, 反洗频率约 3 月/次, 操作简便, 自动化程度高。反应器处理污水耗电量为 0.32~0.48 kW·h/m³, 电耗成本为 0.20~0.29 元/m³, 运行成本远低于物化方法, 对于高盐、难降解 COD 污水有很好的适用性。

[关键词] 生物催化; 难降解污水; 达标排放

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)01-0143-05

Application of efficient bio-catalytic technology in refinery wastewater advanced treatment

Wang Dong

(Department of General Administration, China Petrochemical Corporation, Beijing 100728, China)

Abstract: The enhanced removal of refractory pollutants from refinery wastewater is a research hotspot in water treatment. The treatment of refinery wastewater by the advanced biocatalytic technology was investigated. The results showed that the biofilm of the advanced biological reactor could grow well after one week start-up. The pollutants could be degraded effectively by the special micro-organism attached on supporter. The reactor had strong impact resistance. When the COD concentration in the effluent was lower than 30 mg/L, and COD removal rate was 60%~71%. When COD concentration in the influent was as high as 125 mg/L, the COD concentration in the effluent could still keep lower than 30 mg/L, which met class A standard of “Urban sewage treatment plant water pollutant discharge standard” (GB 18918—2002). The bio-carrier of the reactor was not easily blocked and could be back-flushed once every three months. The reactor was easy to operate with high degree of automation. The power consumption of reactor was 0.32~0.48 kW·h/m³, and the electronic cost was 0.20~0.29 yuan/m³. The economic cost of the advanced biological reactor was much lower than the physico-chemical ways. It could be promoted in the treatment wastewater with high salt and high refractory COD.

Key words: biological catalyst; refractory pollutants; standard discharge

石油化工行业是我国重要的经济支柱产业之一, 但生产过程中不可避免地会产生各种污水, 早在 2015 年化工行业就跃居我国行业污水排放总量第 1 位^[1]。我国的原油加工吨油耗水量和排污量均高于国外, 炼化企业水回用率也远低于美国和日本等发达国家^[2]。随着国家对环境保护的日益重视, 京津冀地区对外排水中悬浮物、COD、氨氮等指标进一步严格要求, 污水经深度处理需达到地表水 IV 类标准, 炼化企业原有的污水处理工艺已难以满足新形势下的环保要求^[3]。

经过传统“隔油+浮选+生化+沉淀”工艺处理后, 污水中营养比例失调, 剩余有机物难降解^[4-5]。同时, 企业含盐量高、可生化性差的污水, 如循环水排污水、化学水中和水、反渗透浓水等, 进入污水处理厂后也对生化系统造成不利影响^[6-7]。目前, 炼化企业多采用臭氧催化氧化、电化学处理等技术提高污水的可生化性, 以利于后续的生化处理^[8-9]。然而臭氧催化氧化消耗大量臭氧、经济成本高, 且会造成二次污染; 电化学氧化耗电量大, 工程造价高, 运行

成本高。因此,本研究采用新型生物催化技术,利用生物强化催化氧化有效去除污水中难降解有机物,为外排污水深度处理达标提供了新的技术途径。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置由高效生物反应器(ABR)、原水箱、清洗水箱、泵和管线构成,高效生物反应器是一种上向流式生物反应器,直径1 750 mm,高2 700 mm,采用钢砼结构。装置分为布水布气区、高效载体区和出水区。底部布水布气区由曝气系统和布水系统组成,布设3套管路系统,分别为反洗水管、曝气管和布水管,之上铺设高度约600 mm的承托层,可实现均匀曝气和布水的效果。高效载体区由附着特效生物膜的高效载体填充,载体在使用前可进行清水浸泡。原水箱中污水通过进水泵从高效生物反应器底部布水区进入系统,经高效载体系统处理后,通过顶部出水区排出系统。2台曝气风机(1备1用)为微生物提供氧气,曝气风机采用变频控制,以满足不同工况的用气需求。高效生物反应器配备1台溶解氧在线测定仪和1台压力变送器。2台反洗风机(1备1用)提供反洗空气,2台清洗水泵(1备1用)提供反洗用水。反洗采用气-水联合反冲洗,从载体层下部送入空气和反冲洗水,空气通过载体层切割为小气泡,使气泡与载体之间及载体与载体之间发生摩擦,脱除多余生物膜,在反洗水作用下,载体呈悬浮状态,进一步增强了气泡与载体间的摩擦作用,实验装置见图1。

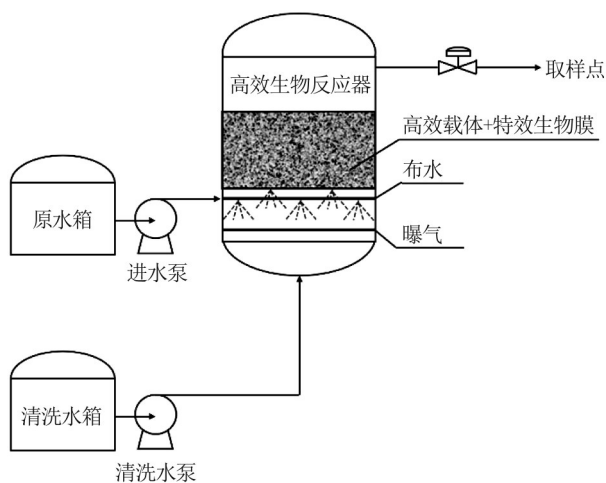


图1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

高效生物反应器中载体选用生物活性炭,属于碳基载体。载体粒径范围为1 651~5 880 μm ,堆积密度为480~520 kg/m^3 ,比表面积为900~1 050 m^2/g 。

微生物菌剂采用GE公司特种生物菌剂,主要由芽孢杆菌属、丛毛单胞菌属、节杆菌属、微球菌属、假单胞菌属、片球菌属、无色杆菌属、黄杆菌属、分枝杆菌属、*Rhodanobacter*、寡养单胞菌属和酵母等组成。菌剂主要以难降解有机物为基质进行代谢,包括 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 烷烃或烯烃、芳族石油烃、脂族烃、苯酚化合物及其衍生物。

1.2 实验水质及工艺流程

1.2.1 实验水质

实验用水为某石化企业经二级生化处理后污水、反渗透浓水、化学水中和废水、循环水排污水的混合污水,现场来水水量为100~150 m^3/h 。污水中易降解的有机物可通过二级生化处理去除,二级生化出水中COD小于80 mg/L ,主要由难降解有机物贡献,主要包括链烷烃、多环芳烃、杂环有机物、卤代烃等。污水经超滤膜和反渗透膜处理后回用,排放的反渗透浓水含盐量高,且经膜浓缩后浓水中难降解有机物含量进一步提高。酸碱中和产生的化学中和废水含盐量高,TDS高于10 000 mg/L 。循环水排污水中含有一定的氧化、杀菌药剂,进一步增大了污水生化降解难度。因此,混合污水中月平均COD为40~80 mg/L ,月平均TDS为5 000~10 000 mg/L ,有机物浓度低,含盐量高,可生化性差,一般生化处理系统难以正常运行。

1.2.2 工艺流程

污水首先在调节池中进行水量和pH调节;调节池提升泵将污水提升至混凝沉淀池,经絮凝沉淀处理后,去除污水中的悬浮物,然后自流进入多列并行的高效生物反应器;经高效生物催化处理后污水自流进入产品水池,部分用于高效生物反应器反洗,其余达标排放;反洗水进入反洗水收集池经沉淀后返回调节池,工艺流程见图2。

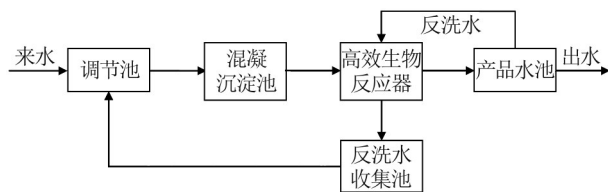


图2 工艺流程

Fig. 2 Technological process

调节水池 COD 为 36~125 mg/L, $BOD_5/COD < 0.2$, TDS 为 3 300~5 100 mg/L, pH 为 6~8。污水具有有机物浓度低、含盐量高、难生化降解的特点,不适合进一步回用。

1.3 分析项目及方法

COD 采用重铬酸钾法测定^[10], pH、溶解氧在线测定。

2 结果与讨论

2.1 载体挂膜

载体挂膜阶段,微生物菌剂营养基质由葡萄糖、尿素与磷酸二氢钾按照 $m(C):m(N):m(P)=100:5:1$ 进行配制。接种阶段分 3 次投加,将菌液和营养液进行级配后溶解在菌种投加器中,通过管道混合器与原水混合后进入高效生物反应器。菌种投加后开启工艺曝气系统闷曝培养,曝气量约 $1.45 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, DO 为 6~9 mg/L。挂膜期间,载体层温度控制在 25~30 ℃,较高的温度有利于微生物挂膜。反应器启动一周左右载体层可成功挂膜,接种成功后不需再补充额外营养源,微生物以水中污染物为基质进行代谢,载体挂膜前后的 SEM 见图 3。

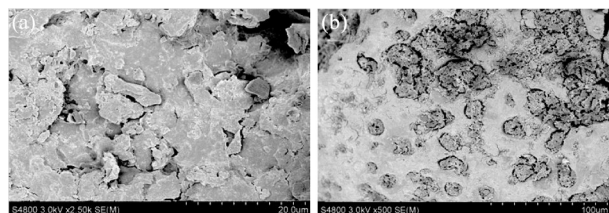


图3 生物活性炭挂膜前(a)和挂膜后(b)的 SEM

Fig. 3 SEM of biological activated carbon before (a) and after (b) biofilm formation

由图 3 可知,生物活性炭载体挂膜前表面粗糙,未见生物膜附着。反应器运行约 6 个月后取样分析,载体表面被特效微生物包裹形成致密生物膜,菌群性状稳定,可有效发挥生物降解作用。

2.2 有机物处理效果

生物活性炭挂膜后反应器进入稳定运行阶段。来水水量为 $100 \sim 150 \text{ m}^3/\text{h}$, 水力停留时间为 2.5 h, DO 为 6~9 mg/L。在正常运行工况中,高效生物反应器对污水中有机物的去除效果见图 4。

月平均进水 COD 为 40~71 mg/L, 月平均出水 COD 为 15~27 mg/L, COD 平均去除率为 60%~71%。目前,炼化企业主要执行《石油炼制工业污染物排放标

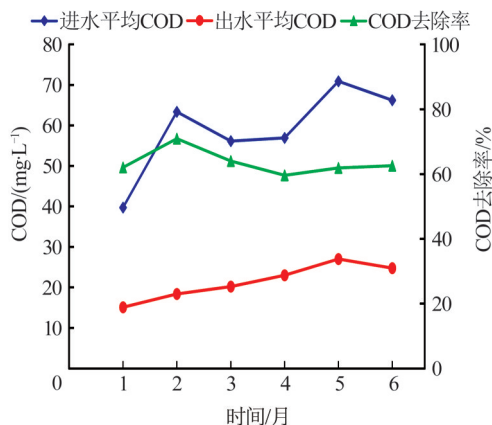


图4 高效生物反应器对有机物处理效果

Fig. 4 The degradability of COD by the advanced biological reactor

准》(GB 31570—2015),要求经深度处理后外排水 COD 在 50 mg/L 以内,但其难以满足日益严格的环保标准,如《北京市地方标准水污染综合排放标准》(DB 11/307—2013)中要求 COD 小于 30 mg/L。污水经过高效生物反应器深度处理后,出水 COD 均在 30 mg/L 以内,满足达标排放要求。

2.3 反应器稳定性

反应器来水含盐质量浓度为 3 300~5 100 mg/L, 盐度较高,污水中高浓度盐类会破坏细胞膜和菌体内酶类,抑制或破坏微生物生理活动^[11]。由于高效生物反应器中特种微生物能够耐受高盐度,且能以多种难降解污染物作为基质来源,因此生物量能够维持在较高浓度水平,持续去除水中的难降解有机物。同时,高效生物催化载体能够长期维持菌群稳定与微生物活性,反应器保持高效稳定运行。

正常运行时载体层不易堵塞,一是系统采用特种微生物专性代谢难降解有机物,以污水中难降解有机物为基质形成优势菌群,不需额外补充营养源,普通异养微生物即使进入系统也难以代谢难降解有机物,无法大量增殖;二是曝气充氧过程中载体呈微悬浮状态,载体间互相碰撞摩擦,气泡和上升水流也摩擦载体表面,实现生物膜的部分脱膜更新。二者结合既可保持生物膜长期在合适的膜厚范围内,从而保持高微生物活性,同时可避免异养微生物过快生长导致载体层堵塞,有效减少了反洗频率。现场试验装置反洗频率约为 3 月/次,有效降低了水耗和能耗,反洗周期可随来水浊度变化进行调节。

2.4 抗冲击能力分析

高效生物反应器具备较好的抗冲击能力, 5~6月份的运行情况见图5。

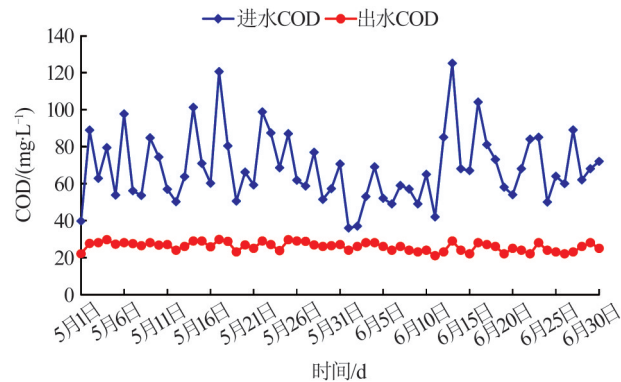


图5 高效生物反应器运行情况

Fig. 5 The running data of the advanced biological reactor

由图5可知, 反应器来水月平均COD为66~70 mg/L, COD最高约为125 mg/L, 反应器进水COD波动较大, 但经高效生物反应器处理后出水COD仍小于30 mg/L, 满足《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(GB 18918—2002) A类标准。这是由于特殊菌群可附着于高效载体形成致密生物膜, 微生物流失少; 生物膜载体层耐冲击性强, 能够适应原水不同水质变化, 保持处理出水水质稳定。载体与来水均匀接触分散固定污染物, 可以降低有机物冲击对系统的影响, 同时生物膜反应器延长了污染物在系统中的停留时间, 有利于去除难降解有机物。因此, 该工艺对于低负荷、生物降解性比较差的污水($BOD_5/COD < 0.2$), 生化处理效果显著。

2.5 经济成本分析

高效生物反应器的月处理水量为75 361~90 591 m³, 主要的运行成本是电耗, 月耗电量为29 100~36 084 kW·h。反应器单位水量耗电量为0.32~0.48 kW·h/m³, 电耗成本为0.20~0.29元/m³。该工艺正常运行期间无需添加其他药剂, 系统运行成本低, 操作简便, 自动化程度高。较之臭氧催化氧化、电化学氧化等物化方法, 高效生物反应器具有明显的经济优势。目前, 炼化企业深度处理常采用“臭氧催化氧化+BAF”工艺, 将二者综合运行效果对比分析, 结果见表1^[12-14]。

由表1可知, “臭氧催化氧化+BAF”工艺不仅运行费用高, 失活的催化剂为危废, 且存在臭氧污染大

表1 工艺参数比较

Table 1 Comparisons of technological parameters		
工艺参数	高效生物反应器	臭氧催化氧化+BAF
启动挂膜时间	7~10 d	2~3周
接种菌群	特效微生物	普通活性污泥
填料/载体	特殊高效载体, 易于生物挂膜	陶粒、火山石、有机滤料等
反洗频率	3月/次	1~2 d/次
难降解COD去除率	>50%	<10%
耐杀菌剂	高	低
额外营养源的添加	仅启动阶段投加	需要, 尤其针对难降解COD需定期补充加营养源
COD去除机理	与细菌生长速率无关	与细菌生长速率成正比
额外空气或者氧气	不需要	需要, 制备臭氧
吨水运行成本	0.3元以下	1元以上
配套单元	无	预过滤、臭氧制备、消解、尾气破坏等
二次污染	无	臭氧是大气主要污染物, 催化剂属于危废

气的风险。高效生物反应器启动挂膜周期较短; 反洗频率较之BAF显著降低; 吨水处理成本约0.3元以下; 处理过程无需臭氧或催化剂、无危废产生。

3 结论

(1) 高效生物反应器启动一周后可成功挂膜, 扫描电镜显示载体表面被特效微生物包裹形成致密生物膜, 菌群性状稳定。

(2) 反应器可有效去除污水中难降解有机物, 当月平均进水COD约40~71 mg/L时, 月平均出水COD约15~27 mg/L, COD平均去除率为60%~71%。

(3) 反应器抗冲击能力强, 进水COD高至约125 mg/L时, 出水COD仍小于30 mg/L, 满足《城镇污水处理厂水污染物排放标准》(GB 18918—2002) A类标准。

(4) 反应器单位水量耗电量为0.32~0.48 kW·h/m³, 电耗成本为0.20~0.29元/m³, 运行成本远低于臭氧催化氧化、电化学氧化等物化方法, 为外排污水深度处理达标提供了新的技术途径。

参考文献

- [1] 陈国, 宋阳, 曲婧. 石油炼化企业污水处理场提标改造工作的探讨[J]. 工业水处理, 2019, 39(7): 10-13.
CHEN Guo, SONG Yang, QU Jing. Discussion on sewage treatment plant upgrading and reconstruction of petrochemical industry [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(7): 10-13.
- [2] 田艳荣. 炼化难降解废水高效处理研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2015.
TIAN Yanrong. Study on efficient treatment of refractory refinery

- wastewater[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2015.
- [3] 李述良. 炼油废水处理装置提标改造[J]. 化工环保, 2020, 40(5): 551-554.
- LI Shuliang. Upgrading of refinery wastewater treatment plant[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2020, 40(5): 551-554.
- [4] 谢嘉玮, 朱国营, 谢军祥, 等. 难降解废水生物电化学系统强化处理的研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 1-7.
- XIE Jiawei, ZHU Guoying, XIE Junxiang, et al. Research progress on enhanced treatment of refractory wastewater by bio-electrochemical system[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(10): 1-7.
- [5] 贾朋, 陈家庆, 蔡小垒, 等. 炼化污水化学混凝净化处理效果影响的实验研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(1): 77-82.
- JIA Peng, CHEN Jiaqing, CAI Xiaolei, et al. Effect of chemical coagulation and purification treatment on refinery wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(1): 77-82.
- [6] 卢晓君, 林海. 难降解高含盐化工污水处理技术研究[J]. 广州化工, 2010, 38(2): 157-162.
- LU Xiaojun, LIN Hai. Study on treatment of hard-biodegradable hypersaline wastewater from chemical industry [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(2): 157-162.
- [7] 常虹. 污水提标技术在炼化污水污水处理中的应用[J]. 油气田环境保护, 2016, 26(1): 31-33.
- CHANG Hong. Application of standard improvement technology in refinery sewage treatment[J]. Environmental Protection of Oil and Gas Fields, 2016, 26(1): 31-33.
- [8] 张帆. 炼化行业废水处理浅析[J]. 化工管理, 2020(20): 44-45.
- ZHANG Fan. Analysis of wastewater treatment in refining and chemical industry[J]. Chemical Enterprise Management, 2020(20): 44-45.
- [9] 王刚. 炼化污水提标工艺的比选与应用[J]. 化工环保, 2019, 39(3): 354-359.
- WANG Gang. Comparison, selection and application of processes for discharge standard upgrading of refining and petrochemical wastewater[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2019, 39(3): 354-359.
- [10] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 211-213.
- State Administration Bureau of Environment Protection. Monitoring and analysis methods of water and wastewater [M]. 4 edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 211-213.
- [11] 黄铭意, 许丹, 李寻, 等. 人工湿地处理高盐废水研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(3): 10-16.
- HUANG Mingyi, XU Dan, LI Xun, et al. Research progress of treatment high salinity wastewater by constructed wetlands [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(3): 10-16.
- [12] 史振宇. 催化臭氧氧化-BAF深度处理印染废水生化出水研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2020.
- SHI Zhenyu. Study on efficient treatment of refractory refinery wastewater[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2020.
- [13] 史蕊町, 姚仕奇. 臭氧联用技术对石化废水处理的研究进展[J]. 云南化工, 2020, 47(4): 16-19.
- SHI Ruiting, YAO Shiqi. Research progress of combined ozone technology in petrochemical wastewater treatment[J]. Yunnan Chemical Technology, 2020, 47(4): 16-19.
- [14] 李京京, 李坤, 徐军, 等. 臭氧催化氧化-BAF深度处理石化二级出水中试[J]. 工业用水与废水, 2018, 49(6): 30-34.
- LI Jingjing, LI Kun, XU Jun, et al. Pilot test on advanced treatment of petrochemical secondary effluent by ozone catalytic ozonation-BAF process[J]. Industrial Water and Wastewater, 2018, 49(6): 30-34.
- [作者简介] 王栋(1981—), 硕士研究生, 高级经济师。电话: 010-59760791, E-mail: dongwong@163.com。
- [收稿日期] 2021-11-09(修改稿)