

## 石化含盐污水深度处理中试研究

钟震<sup>1</sup>, 陈建军<sup>2</sup>, 张柯<sup>3</sup> (1. 中海炼化惠州炼化分公司 HSE 中心, 广东惠州 516086; 2. 苏州大学材料与化学化工学部, 江苏苏州 215123; 3. 苏州科环环保科技有限公司, 江苏苏州 215300)

**摘要** [目的] 对炼化公司含盐污水采用 COBR 工艺开展深度处理中试研究。[方法] 采用工艺参数优化、组合工艺正常连续运行、组合工艺冲击试验 3 个阶段对 COBR 工艺的深度处理效能进行研究。[结果] 在臭氧投加量为 55 mg/L, 臭氧催化氧化池、稳定池和内循环 BAF 水力停留时间分别为 1.7、1.0 和 3.0 h 的工艺条件下, 当进水水质 COD $\leq$ 130 mg/L 时, 出水 COD、氨氮可分别控制在 50、1 mg/L 以下。当进水浓度升高、波动较大时, 深度处理系统仍具有很强的抗冲击能力。[结论] 该研究可为现有含盐污水深度处理系统的升级改造提供技术参考。

**关键词** 含盐污水; 深度处理; COBR 工艺; 臭氧催化氧化

**中图分类号** S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)22-07571-03

### A Pilot Study on Advanced Treatment of Petrochemical Salinity-contained Wastewater

ZHONG Zhen et al (HSE Center of CNOOC Refinery Co., Ltd., Huizhou Refinery Branch, Huizhou, Guangdong 516086)

**Abstract** [Objective] The research aimed to undergo pilot-scale study of petrochemical salinity-contained wastewater from Huizhou refinery company with COBR technology. [Method] Processes of technological parameter optimization, regular and continuous operation of group technology, impulse test of group technology were adapted to study the advanced treatment effects of COBR technology. [Result] The results showed that under the circumstance of ozone dosage at 55 mg/L, the hydraulic retention time of ozone catalytic oxidation ponds, stabilization ponds and internal circulation biological aerated filter at 1.7, 1.0 and 3.0 h, and when the influent COD $\leq$ 130 mg/L, the effluent COD and ammonia could be controlled below 50 mg/L and 1 mg/L, respectively. The advanced treatment system proved a strong impact resistance when an increase in the influent concentration with a wide fluctuation occurred. [Conclusion] This research could provide technological references for the upgrading and rebuilding of petrochemical salinity-contained wastewater advanced treatment systems.

**Key words** Salinity-contained wastewater; Advanced treatment; COBR process; Catalytic ozonation

中海炼化惠州炼化分公司位于广东大亚湾海域的石化工业园区, 是国内目前单系列最大的炼油厂, 年加工原油 1 200 万 t。公司现有含盐污水深度处理装置一套, 以 MBR 生化出水作为装置进水, 以臭氧氧化-活性炭吸附作为核心工艺。但深度装置自投入运行后, 一直存在着污染物处理效果不稳定、出水 COD 达标率低、运行费用高等问题, 难以满足污水达标排放的要求。究其原因, 含盐污水经生化段长时间处理后, MBR 工艺出水可生化性差, 水中的有机物以难降解有机物为主, 而臭氧分子对于目标物的氧化具有很高的选择性, 且氧化速率相对较慢, 因此导致臭氧消耗量大、氧化效率低且不彻底、出水水质不稳定等情况, 且有机物(臭氧难降解物质和臭氧氧化中间产物)的去除主要依靠末端的活性炭吸附来完成, 这样, 势必大大缩短活性炭的使用寿命, 从而导致运行成本的大幅上升。

为避免对生产造成不利影响, 并提高深度处理出水水质, 实现达标要求, 寻求一种更为有效且耐冲击的深度处理工艺势在必行。笔者课题组在实验室小试基础上, 采用新型水处理工艺——COBR 工艺的深度处理效能开展中试评价, 优化了工艺参数, 以期对现有含盐污水深度处理系统的升级改造提供技术参考。

#### 1 工艺原理简介

COBR 工艺<sup>[1]</sup>是将高级氧化与生物氧化相结合的难降解污水处理工艺, 其中, 高级氧化采用臭氧催化氧化技术, 生物氧化选用内循环 BAF<sup>[2]</sup>技术。其中, 臭氧催化氧化能利用

催化过程中产生的羟基自由基等强氧化自由基对难降解有机物进行氧化分解, 使其直接矿化或者转化成分子量小、结构简单且易被微生物细胞所吸收的有机物, 提高废水的可生化性<sup>[3]</sup>, 相比于臭氧直接氧化, 臭氧催化氧化的反应没有选择性, 反应速率更快<sup>[4]</sup>, 且工艺简单, 操作灵活, 可根据进水水质灵活改变臭氧量; 内循环 BAF 可将氧化产生的可生化有机物进行快速生化降解, 从而进一步净化水质。二者通过稳定池进行耦合, 能有效防止残留氧化剂对后续微生物活性的抑制。二者的有效结合, 充分发挥了各自的优势, 并且有效地降低了臭氧量和运行成本。

#### 2 试验材料与试验方法

**2.1 试验用水及规模** 采用 MBR 工艺外排水作为深度处理系统试验用水, 正常情况下的水质指标为: pH 6~9, COD 为 80~130 mg/L, 氨氮为 7~12 mg/L, 电导率为 3 500~4 000  $\mu$ S/cm。后期试验过程中有个别时段的 COD 或者氨氮指标超标, 主要是受前端进水浓度过高影响所致。试验装置的处理规模为 1 m<sup>3</sup>/h。

**2.2 工艺流程** 试验流程图见图 1。

流程说明: 污水经泵提升进入臭氧催化氧化池, 与来自臭氧发生器的臭氧化空气接触, 臭氧被吸收并直接或催化产生羟基自由基与有机物反应, 出水由池顶部流经稳定池后自流进入内循环 BAF 池, 生化出水自流进入清水池并溢流排出。臭氧催化氧化池和内循环 BAF 均需要定期的清洗, 分别排除过滤下来的悬浮物、臭氧杀菌产生的黏泥和生化产生的剩余污泥等, 反冲洗利用清水池提供反洗水, 出水返回调节池。

**2.3 评价项目及分析方法** 监测指标为 COD、氨氮等。

作者简介 钟震(1963-), 女, 山东兖州人, 工程师, 从事环境保护污水处理研究。

收稿日期 2014-06-30

COD 分析采用快速消解分光光度法(HJ/T 399-2007),氨氮分析采用纳氏试剂比色法(HJ 535-2009),组合工艺连续运行期间,每天上、下午各采样一次。此外,臭氧浓度分析采用碘量法(CJ/T 3028.2-94)。

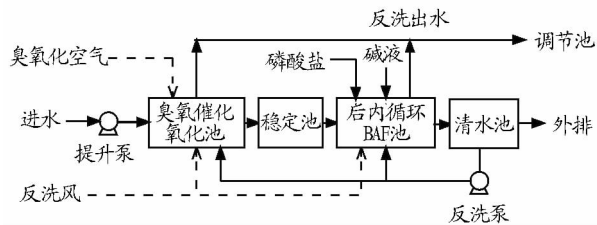


图1 深度处理试验工艺流程示意图

**2.4 试验阶段** 试验总体分为3个阶段:①工艺参数优化阶段;②组合工艺正常连续运行阶段;③组合工艺冲击试验阶段。

### 3 试验结果与分析

#### 3.1 工艺参数优化

**3.1.1 臭氧投加量对处理效果的影响。**臭氧投加量是臭氧催化氧化工艺的主要参数之一,不仅影响臭氧催化氧化的效果,而且直接影响运行成本的高低。试验中,臭氧投加目的在于难降解有机物的氧化的同时提高污水的可生化性,投加量过高,不仅会增加成本,而且可能会对后续生化造成不利影响,投加量过低,则会影响难降解有机物的化学改性效果。试验中控制氧化停留时间HRT为1.5h不变,对比了不同臭氧投加量下的COD去除效果,结果见表1。

表1 臭氧投加量对COD去除效果的影响

臭氧投加量//mg/L	氧化进水COD//mg/L	氧化出水COD//mg/L	COD去除量//mg/L	COD去除率//%
40	121	79	42	34.7
45	128	75	53	41.4
50	109	62	47	43.1
55	117	61	56	47.9
60	111	59	52	46.8
65	109	57	52	47.7

由表1可以看出,随着臭氧投加量的增加,出水COD呈下降趋势,当臭氧投加量为55mg/L时,COD去除率达到最大,此时臭氧效率也处于高值。继续提高臭氧投加量,COD去除率并未继续提高,而臭氧效率却显著降低。综合表中数据,可以认为臭氧投加量的最佳值为55mg/L。

**3.1.2 氧化停留时间对处理效果的影响。**氧化停留时间不仅影响着氧化效果的好坏,而且关系着投资费用。该试验在确定最佳臭氧投加量基础上,考察了不同氧化停留时间对COD去除效果的影响。试验结果如表2所示。

由表2数据可以看出,氧化停留时间越长,COD去除率越高,说明氧化反应越完全,同时可以看到,当氧化停留时间超过1.7h后,氧化效率增幅不显著。结合经济因素考虑,可以认为最佳的氧化停留时间为1.7h。

**3.2 组合工艺正常连续运行效果** 内循环BAF经过污泥培养驯化后,进入组合工艺的连续运行阶段。该试验阶段,设置臭氧投加量为55mg/L,分别设置臭氧催化氧化池、稳定池

和内循环BAF水力停留时间为1.7、1.0和3.0h。为保证氨氮的降解效果,在内循环BAF生化进水中添加适量的碳酸氢钠以提高污水碱度。试验中考察了组合工艺的深度处理效果,COD和氨氮的降解情况如图2、图3所示。

表2 氧化停留时间对COD去除效果的影响

氧化停留时间//h	氧化进水COD//mg/L	氧化出水COD//mg/L	COD去除量//mg/L	COD去除率//%
1.0	102	67	35	34.3
1.3	103	62	41	39.8
1.5	110	59	51	46.4
1.7	109	55	54	49.5
2.0	106	53	53	50.0
2.1	112	55	57	50.9

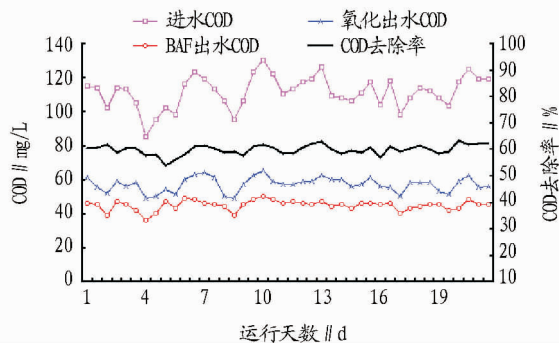


图2 连续运行期间COD降解情况

由图2可以看到,含盐污水经过组合工艺深度处理装置处理后,水中COD大幅降低,水质明显得到改善。经统计,该阶段进水COD平均值为111.4mg/L,氧化出水COD平均值降低至57mg/L,出水COD平均值为44.7mg/L,完全满足了污水排放的要求。经计算,组合工艺的COD去除率为59.7%,其中内循环BAF生化段的去除率为21.5%。这也说明,污水经过臭氧催化氧化处理后,废水的可生化性获得了显著的提高。

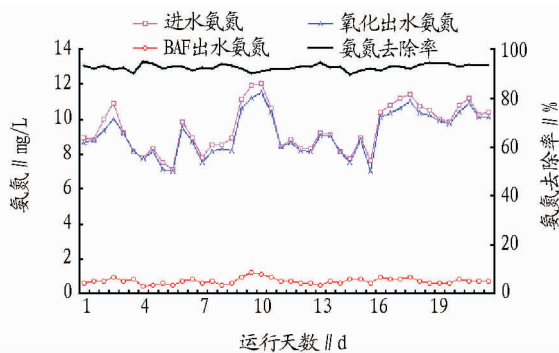


图3 连续运行期间氨氮降解情况

由图3可以看到,组合工艺深度处理装置连续运行期间,保持了良好的氨氮去除性能,氨氮平均去除率达92.5%,出水氨氮平均值为0.7mg/L,满足了排放处理要求。同时,臭氧催化氧化工艺段对氨氮的降解十分有限,氨氮的降解主要依赖于内循环BAF的生化处理。

**3.3 冲击运行效果** 受进水浓度过高影响,现有含盐污水预处理及生化处理工艺装置运行不正常,导致MBR生化出水水

质波动较大,部分时间段出水水质较恶劣,COD 浓度接近 200 mg/L(图4),氨氮浓度也有所提高(图5)。在此情况下,采用

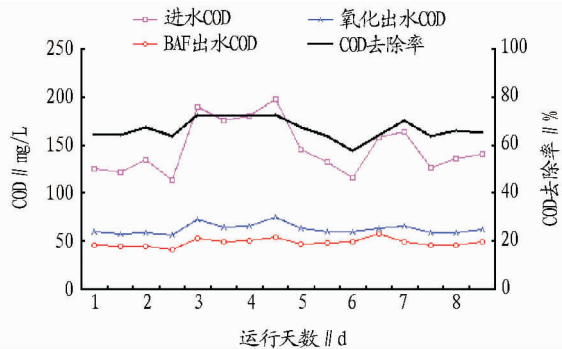


图4 冲击运行期间 COD 降解情况

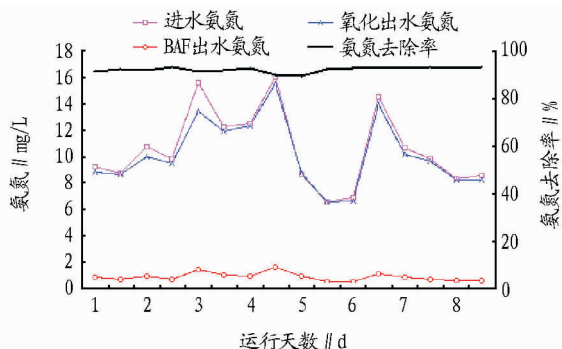


图5 冲击运行期间氨氮降解情况

适当延长氧化水力停留时间、提高臭氧投加量及调整内循环 BAF 碱度投加量的方式,取得了较为明显的效果。从监测数据来看,冲击试验期间,在进水波动较大的情况下,出水 COD 仍可维持在 50 mg/L 左右,同时,氨氮去除率可以维持在 90% 以上。由此证明,COBR 组合工艺具有较强的抗冲击能力。

#### 4 结论

采用 COBR 组合工艺对惠州炼化公司含盐污水开展深度处理中试,得出以下结论。

(1) 臭氧催化氧化段的最佳工艺参数为:臭氧投加量为 55 mg/L,臭氧催化氧化池水力停留时间分别为 1.7 h。

(2) 组合工艺连续运行期间,当进水水质 COD ≤ 130 mg/L 时,出水 COD、氨氮可以分别控制在 50 mg/L、1 mg/L 以下。

(3) 组合工艺深度处理系统具有很强的抗冲击能力。当进水浓度升高、波动较大时,通过适当调节参数,出水 COD 仍可维持在 50 mg/L 左右,同时,氨氮去除率可以维持在 90% 以上。

#### 参考文献

- [1] 陈建军,唐新亮,张柯. COBR 工艺在炼油污水深度处理中的应用 [C]//膜科学与技术. 第四届中国膜科学与技术报告会论文集. 北京:中国膜工业协会,2010:775-777.
- [2] 谢文玉,钟理,陈建军. 炼油厂轻度污染废水净化回用中试研究[J]. 现代化工,2006,26(11):50-55.
- [3] 林玉姣,张彤炬. 臭氧多相催化氧化提高二级出水可生化性研究[J]. 环境科学导刊,2011,30(2):67-69.
- [4] 尚红卫. 臭氧氧化技术在水处理中的应用研究[J]. 煤炭技术,2011,30(6):210-211.

(上接第 7564 页)

**4.4.2 规范收购人员和预检人员的工作。**除了加强培训,使收购人员和预检人员均熟练掌握分级标准之外,对于预检工作人员个人来说,还要深入到农户的各个工作场所,对农户进行烟叶采摘、存放、运输等各环节的分级指导。例如,要向烟农解释清楚具体的收购标准;一旦烟叶预检通过,需要即时封存,贴上合格卡,并在卡上注明预检的是什么品种的烟叶、是哪个部位、什么颜色、重量是多少等;至于入户预检难度大的问题,可以通过合理安排轮执时间来解决。

对于收购人员来说,进行收购工作时要严格对预检合格证、合同的审查,不允许无预检合格证和合同的烟叶进站交易;收购时还要进一步检查已经预检过的烟叶,严格按照国家烟叶收购标准对烟叶进行质量状况和等级、纯度定级,将不合格的烟叶筛选出来,切实解决烟叶质量混淆、以次充好等问题,确保收购质量和等级纯度的合格。

**4.5 运用科技成果** 目前,科学技术尤其是计算机技术在世界烟草业领域得到了快速发展,在烟叶分级工作方面日益发挥着重要作用。在判断烟叶的等级时,一个很重要的依据就是观察烟叶的形状特征,采用人工分级的话,由于个人经验有差别,对烟叶的颜色分级正确率往往很低,而运用图像处理等技术就可以准确提取烟叶的颜色等特征,弥补人工分

级的不足,提高烟叶分级的效率。

#### 5 结论

综上所述,我国烟叶质量总体水平比起国际标准还有一定的差距,国内的烟叶供需矛盾突出。由于我国幅员辽阔,气候多样,烟区相对分散,加上在烟叶的分级收购各环节中,烟农、收购人员、预检人员等素质均不高,因此存在着烟叶利用率低、烟叶分级质量不高等问题。针对以上问题,应从以上各方面主体出发,增强其素质;采用育苗技术、测土配方平衡施肥方法等方法,提升烟叶烘烤工艺;并利用先进的科技成果,提高烟叶分级效率和质量,切实保障烟农的经济收入,优化烟叶等级结构的分级。

#### 参考文献

- [1] 何泽华. 在全国烟叶工作座谈会上的报告[R]. 2011.
- [2] 闫新甫. 中外烟叶等级标准与应用指南[M]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [3] 蔡宪杰,刘茂林,谢德平,等. 提高上部烟叶工业可用性技术研究[J]. 烟草科技,2010(6):10-17.
- [4] 王兆群,孙志礼,王日生,等. 烤烟散叶分级收购技术探讨[J]. 中国烟草科学,2008(4):51-53.
- [5] 申振宇,申金媛,刘剑君,等. 基于神经网络的特征分析在烟叶分级中的应用[J]. 计算机与数字工程,2012(7):122-124.
- [6] 朱尊权. 提高上部烟叶可用性是促“卷烟上水平”的重要措施[J]. 烟草科技,2010(6):5-9.