

石化废水处理模式研究

蒲文晶¹ 张冰鑫¹ 李文博² 杨晓明¹ 饶辉凯¹ 赵冬炎¹ 徐金峰¹

(1. 中国石油吉林石化公司研究院; 2. 中国石油工程建设有限公司北京设计分公司)

摘 要 集中式污水处理厂核心工艺基本上都是生化处理工艺,在末端处理已有生化处理工艺时,生化法预处理是否必要,是文章讨论的重点。文章通过对石化废水典型特征污染物活性污泥生物毒性测试结果的统计分析,以污水处理数学模拟软件 Biowin 为平台,建立了集中式污水处理厂及点源预处理的数学模型,构建了废水直接排入污水处理厂和经预处理后再入污水处理厂两种处理模式,实验研究得出:对于某些污染物,通过生物法点源预处理,延长停留时间,将提高去除效果。为该类废水的高效处置提供借鉴。

关键词 石化废水; 活性污泥生物毒性; 处理模式

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.01.011

文章编号: 1005-3158(2019)01-0041-03

0 引 言

近年来水资源短缺的现状给石化行业的发展带来了严峻的挑战,大量的石化废水排放也对环境造成了威胁。石化废水具有“一杂两高一难”的水质特点,即组分复杂、高浓度、高生物毒性、难生物降解,随着排放标准的提高,污水处理工艺也随之复杂化^[1]。

与石化企业配套建设的集中式污水处理厂,由于纳管标准缺失,各企业排水控制大多执行 GB 8978—1996《污水综合排放标准》三级标准,或者 CJ 343—2010《污水排入城市下水道水质标准》,特征污染物执行相关行业标准中的间接排放限值。对于有毒污染物,间接排放限值一般与直接排放限值相同;而常规指标(TN、TP、COD_{Cr}、BOD₅)间接排放限值较直接排放限值适当放宽^[2]。

不能满足上述标准要求的废水,一般需要进行点源预处理。研究人员通过对太湖流域和海河流域工业园区的调研发现,食品、制药、化工、纸品、印染纺织等行业的废水预处理全部包含生化处理;机械加工和橡胶塑料制品行业 60%~70%的废水预处理包含生化处理;电子行业采用生化处理的比例较少,约为 22%^[3]。集中式污水处理厂核心工艺基本上都是生化处理工艺。预处理与末端废水处理工艺具有同质性,在末端处理已有生化处理工艺时,生化法预处理是否必要,是本文讨论的重点。

1 废水的可生化性

废水的可生化性是用于判断废水生物处理可行

性的指标之一。废水的可生化性与废水组成和微生物的生存条件密切相关。研究和考察废水可生化性的方法有很多种,主要有测定生物需氧量/化学需氧量的比值(即 BOD₅/COD_{Cr})、测定微生物呼吸好氧过程、测定废水对底物的去除效果、测定脱氢酶活性或 ATP 等。

BOD₅/COD_{Cr} 比值法是目前广泛用来评价废水可生化性的最简易的方法,使用该方法时,可参考表 1 中的数据,对废水的可生化性进行评价^[4]。

表 1 废水可生化性评价参考指标

BOD ₅ /COD _{Cr}	可生化性
>0.45	较好
0.3~0.45	可以
0.2~0.3	较难
<0.2	不宜

水中的悬浮物、较低极限值的生物毒性物质、还原性无机离子等的存在,都会直接影响判定结果的准确性。因此在条件允许的情况下,一般辅助其他方法,使结论更加准确。

2 废水对活性污泥的生物毒性

废水对活性污泥的生物毒性,主要由废水中含有的毒性物质造成的,直接的表现就是微生物的呼吸抑制,因此呼吸法是研究废水对活性污泥毒性的一种快速有效方法,利用呼吸仪测定微生物的耗氧速率,可以考察毒性物质对它的抑制作用。

呼吸法判定废水对活性污泥毒性的原理是活性污泥中的微生物在氧化降解废水中的有机物时,需要消耗氧气同时放出二氧化碳,亦即微生物的“呼吸”。通过测定微生物的耗氧速率,可以考察污泥活性,判定生物毒性。如果体系中加入被测试化合物后耗氧速率降低,表明微生物的活性降低;如果耗氧速率降低至零,则微生物的呼吸完全被抑制^[5]。

通过收集石化企业生产废水相关资料,结合装置原料、产品及中间体品种和类别,筛选确定了废水中常见的主要污染物 62 种。使用活性污泥呼吸仪,按照国家标准实验方法 GB/T 21796—2008《化学品活性污泥呼吸抑制试验》^[6],参考 ISO8129:2007^[7],对这 62 种主要污染物进行了活性污泥呼吸抑制实验,以半数抑制浓度 EC₅₀ 表示生物毒性,以 EC₁₀ 表示开始表达毒性效应的浓度,即污染物浓度在 EC₁₀ 以下时,生物处理工艺可以允许和接受,其影响在较短时间内可以自然消除的,得到图 1 所示统计结果。

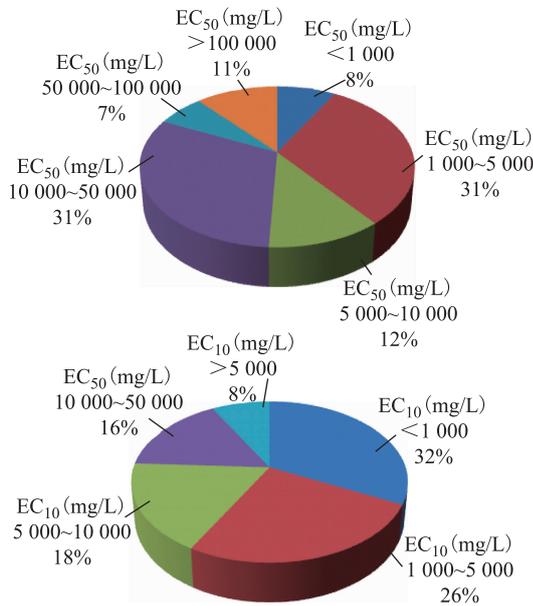


图 1 石化企业废水中常见污染物生物毒性及排放限值比较

由图 1 可知,石化废水中的常见污染物均具有生物毒性,且与在废水中的浓度密切相关,大约 50% 的污染物在浓度 <1% 时就具有生物毒性,另外 50% 的污染物浓度 >1% 后才具有生物毒性;32% 的污染物进入生化系统的浓度限值 <0.1%,44% 的污染物进入生化系统的浓度限值 <1%,24% 的污染物进入生化系统的浓度限值 >1%。

通过 BOD₅/COD_{Cr} 比值法判定了可生化的废水,有些进行生物处理时,往往效果与预期不一致,去除率较预期差,产生差别的原因之一,就是废水中污染

物的生物毒性。BOD₅ 分析是在废水大比例稀释的条件下进行的,而废水的生物毒性是与污染物浓度密切相关的,只有二者有效结合,才能更准确地判定废水的可生化性。

3 模拟及实验研究

3.1 模拟研究结果

某石化装置点源废水排放量约 100 m³/h, COD_{Cr} 约 1 380 mg/L, BOD₅/COD_{Cr} 0.51, 污水处理厂废水量 2 600 m³/h, COD_{Cr} 约 529 mg/L, 以污水处理数学模拟软件 Biowin 为平台,建立了集中式污水处理厂及点源预处理的数学模型,构建了废水直接排入污水处理厂和经预处理后再入污水处理厂两种处理模式。模式 1 该点源废水直接引入污水处理厂水解酸化进水端,经水解酸化-A/O 工艺处理后排放;模式 2 该点源废水经生物倍增工艺预处理后,再引入污水处理厂水解酸化进水端,经水解酸化-A/O 工艺处理后排放。

对两种模式下的处理效果进行了模拟研究,结果见表 2。

表 2 两种模式下的处理效果 mg/L

分类	预处理后出水 COD _{Cr}	污水处理厂处理后出水 COD _{Cr}
模式 1	—	93.4
模式 2	236.8	82.8

可见,模式 2 的效果优于模式 1,尽管均为生化工艺,但增加一级以生化法预处理,延长废水的生化停留时间,提高了出水水质。

3.2 实验研究结果

开展了以甲基丙烯酸甲酯为主要污染物废水的间歇生化实验。根据前期实验结果,甲基丙烯酸甲酯 EC₅₀ 20 578 mg/L, EC₁₀ 5 119 mg/L, 某含甲基丙烯酸甲酯的废水 COD_{Cr} 1 224 ~ 2 830 mg/L, 甲基丙烯酸甲酯 800 ~ 2 000 mg/L, 低于进入活性污泥系统的毒性限值,因此直接对上述废水开展了 4 次连续曝气实验(每次废水水质均不完全相同),生化反应器内 MLSS 4 000 ~ 5 000 mg/L, 反应温度 20 ℃, 每间隔一段时间取样,离心后测定其溶解性 COD_{Cr}, 结果见图 2。

由图 2 可知,随着停留时间的延长,出水 COD_{Cr} 呈下降趋势,但在 20 h 的停留时间下(一般污水生化处理停留时间均小于 20 h), COD_{Cr} 去除率均未达到 50%, 继续延长停留时间,最终 COD_{Cr} 去除率均大于

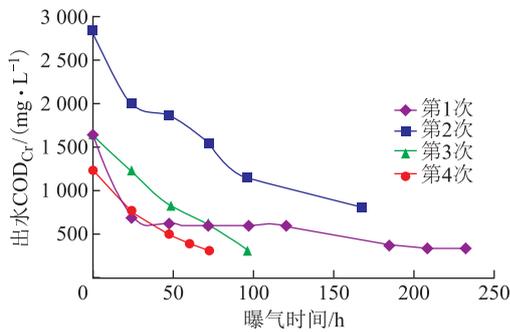


图2 甲基丙烯酸甲酯废水间歇生化实验结果

70%。可见,对于某些污染物,通过生物法点源预处理,延长停留时间,将提高去除效果。

4 污水处理模式选择

根据前面的研究结果,石化企业废水中的典型特征污染物都具有活性污泥生物毒性,毒性大小与污染物种类及水中浓度有关;对于某些特征污染物,延长生化反应的停留时间可以提高去除效果。因此,点源废水污水处理模式选择时,应首先判断污水的可生化性。对于可生化废水,可以按下面的方法进行。

首先进行废水特征污染物的剖析,针对特征污染物进行 EC_{50} 、 EC_{10} 的测定,将废水中特征污染物浓度与其 EC_{50} 、 EC_{10} 值进行对比,如果浓度值低于 EC_{10} ,可以考虑生化法点源预处理工艺,预处理与末端处理均采用生化处理工艺,虽然具有同质性,但增加预处理相当于增加生化反应时间,对某些废水,可以提高总体出水水质,点源与末端处理相结合的方法并不是生化过程的重复,而是生化反应的进一步延伸,因为生化处理的经济性,在末端处理已有生化处理工艺时,生化法预处理也是必要的。

如果浓度值高于 EC_{10} 、 EC_{50} ,需要进行测算,预测其直接排入末端处理系统时特征污染物浓度。低于 EC_{10} ,直接排入末端污水处理系统处理更具有合理性,高于 EC_{50} ,必须进行必要的物理化学方法的预处理。

5 结论

石化废水污水处理模式的选择原则与所处理的废水水质密切相关。通过 BOD_5/COD_{Cr} 值判断废水的可生化性后,还应深入了解废水的活性污泥生物毒性,结合二者的分析结果,再确定应采取的模式。在废水具有可生化性的前提下,主要模式:

1)特征污染物浓度低于 EC_{10} ,可以考虑生化法点源预处理工艺,虽然与末端处理具有同质性,但可以提高总体出水水质,且具有经济性。

2)特征污染物浓度高于 EC_{10} ,经测算,排入末端处理装置后低于 EC_{10} ,可考虑直接排入末端污水处理系统的可行性。

3)经测算排入末端处理装置后特征污染物浓度仍高于 EC_{50} ,必须进行必要的物理化学方法的预处理。

参考文献

- [1] 冉丽君,牛皓.石化行业排污许可管理探讨[J].环境保护,2017,45(20):57-59.
- [2] 司蔚.我国水污染物排放标准评析[J].环境监测管理与技术,2010,22(4):7-9.
- [3] 刘红磊,李慧,倪欣业,等.工业园区企业排水水质调研及园区纳管常规指标限值值议[J].给水排水,2016,42(12):65-70.
- [4] 上海环境保护局.废水生化处理[M].上海:同济大学出版社,1999:34-36.
- [5] ARTHUR R M. Twenty Years of Respirometry. In: Proceedings 39th Purdue Industrial Waste Conference[M]. Chelsea, Michigan: Lewis Publisher, 1984, 861-874.
- [6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.化学品活性污泥呼吸抑制试验:GB/T 21796—2008[S].北京:中国标准出版社,2008.
- [7] ISO8129:2007 Water quality-Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge for carbonaceous and ammonium oxidation[S].

(收稿日期 2018-09-07)

(编辑 李娟)

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告