

COBR 工艺在锦州石化反渗透浓水处理中的应用

于 冰

(中国石油天然气股份有限公司锦州石化分公司)

摘 要 锦州石化公司采用 COBR(高级氧化与生物氧化组合工艺)组合工艺处理反渗透(RO)浓水,论述了 COBR 工艺流程、基本原理、工艺控制指标以及该工艺在锦州石化公司浓水处理装置的应用经验。结果表明,该工艺在一定的控制条件下,运行平稳,对 RO 浓水中的 COD 去除效果明显;COD 去除率为 57%;当进水浓度升高、波动较大时,该工艺仍具有很强的抗冲击能力;当进水浓度波动较大时,通过适当调节参数,出水 COD 仍可维持在 50 mg/L 左右。

关键词 COBR 工艺; 臭氧催化氧化; 内循环 BAF; RO 浓水

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2018.02.008

文章编号: 1005-3158(2018)02-0027-03

0 引 言

炼化企业的高含盐污水^[1]主要包括电脱盐废水、循环水排污水、锅炉排污水、反渗透浓盐水等。反渗透浓盐水是高含盐污水的主要组成部分。炼化生产中产生的特殊性质的含盐浓缩液约占污水处理总量的 15%~30%。在污水处理末端的高含盐污水由于缺乏技术经济可行的回收利用方法而稀释外排,并未真正实现污染物^[2]排放强度的降低,严重影响了炼化企业减排直至“零排放”目标的实现。

锦州石化公司 2003 年建成投用 500 t/h 的污水回用装置,2007 年采用 UF 膜+RO 膜组合工艺脱盐,产生的浓盐水无法有效处理,是污水处理的瓶颈问题。2016 年浓水处理装置建成至今,处理 RO 浓水水量 350 t/h,出水 COD 50 mg/L,达到 DB 21/1627—2008《辽宁省污水综合排放标准》的排放指标。目前对此工艺深入研究,以提高浓水出水的排放指标。

1 COBR 工艺流程及原理

1.1 COBR 工艺流程

COBR 工艺^[3]是近年来石油化工废水处理的一种新组合工艺。其中,高级氧化采用臭氧催化氧化技术^[4],生物氧化选用内循环 BAF 技术。

锦州石化公司浓水是由炼油污水回用装置、热电公司煤电厂和热电公司新建水处理装置的 RO 膜系统产生,由管道输送进入浓水处理装置。由于接收的浓水仍具有一定的可生化性,先通过前生化内循环

BAF 系统尽可能地将可生化降解的有机物去除后,再利用催化臭氧化与内循环 BAF 系统进一步降解污水中原有的难生化有机物和少量微生物溶解性残留物,降低浓水 COD 含量。锦州石化公司浓水处理采用 COBR 工艺主要流程见图 1。

1.2 工艺原理

1.2.1 臭氧催化氧化技术

臭氧催化氧化是通过催化剂的作用促进臭氧分解生成活性自由基或提高臭氧分子的反应速率,以某种方式在氧化体系中产生大量非常活泼羟基自由基中间体,它作为反应的中间产物,可诱发链反应,直至将有机物降解为最终产物 CO₂ 和 H₂O,达到氧化分解有机物的目的。污水中污染物和·OH 及臭氧发生反应如下:

$$P(\text{污染物}) + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{产物或中间物(自由基反应)}$$

$$P(\text{污染物}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{产物或中间物(直接臭氧反应)}$$

浓水处理装置采用多孔无机材料负载型催化剂的非均相臭氧催化氧化技术作为 RO 浓水处理的氧化段技术。此催化剂催化效率稳定,通过多次改性,提高了催化剂性能,特别是在高氯离子状况下,保持高级氧化的有机物的氧化效率。

1.2.2 内循环 BAF 技术

内循环 BAF 技术是在曝气生物滤池的基础上通过改进填料性能、采用新型曝气模式和专属反冲洗技术,构建出各种生物种群,特别是在贫营养型污水中维持较高的生物量和生物活性,在污水的深度处理中表现较好的处理效率。

于冰,2007 年毕业于辽宁石油化工大学环境工程专业,硕士,现在中国石油天然气股份有限公司锦州石化分公司排水车间从事污水处理技术工作。
通信地址:辽宁省锦州市古塔区重庆路一段 2 号,121000

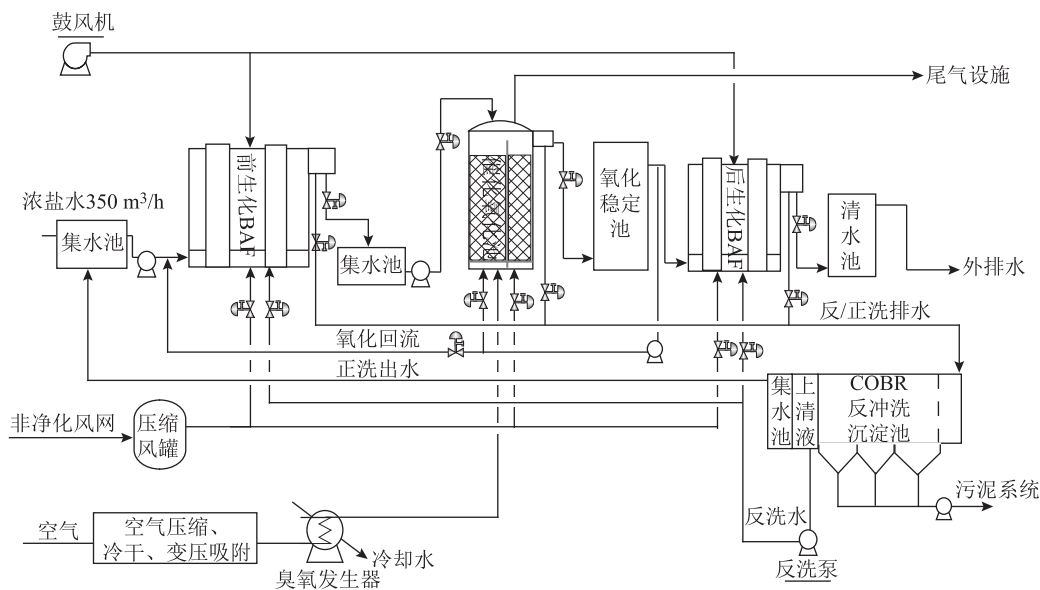


图1 锦州石化公司浓水处理装置 COBR 工艺流程

浓水处理装置采用了类土壤结构的填料,具有较大的比表面积和总孔容积,表面粗糙,化学稳定性强。在填料床内部构造一个传递速率快、水力扰动小的环境,提高系统中活性微生物数量和微生物活性,在贫营养型污水的处理中有较高的处理效率。

2 工艺控制指标

2.1 氧化回流液回流比的控制

根据浓水来水水质状况,调节来自氧化稳定池的氧化回流液回流比,保证前生化出水 $\text{COD} < 100 \text{ mg/L}$,催化氧化池出水 $\text{COD} < 60 \text{ mg/L}$,最大回流比为 55%。实际运行中当浓水来水 $\text{COD} < 100 \text{ mg/L}$ 时,无需回流。

2.2 溶解氧的控制

在 COBR 工艺中,内循环 BAF 池充氧方式采用隔离曝气技术,实现曝气和生化分离,通过曝气产生的大循环水流增加传质速率,溶解氧利用高,使得内循环 BAF 处理效率增加。正常情况下运行一台鼓风机,控制风机风阀的开度使 BAF 池曝气风量充足,还可以根据现场实际风量情况进行手动调节曝气支管的手动阀门,溶解氧控制范围在 $2 \sim 4 \text{ mg/L}$ 。保持较高的溶解氧,使附着于填料床层生物膜的微生物处于好氧型,能够大量降解 COD 并促进自身生长繁殖。

2.3 控制臭氧投加浓度

污水进入催化氧化池与臭氧进行催化氧化反应,需要消耗一定的臭氧。控制臭氧投加量在 $30 \sim 50 \text{ mg O}_3/\text{L}$,即 1 g 臭氧的 COD 氧化量平均达到了 $0.73 \sim$

1.60 g ,氧化稳定时间为 3.0 h ,臭氧氧化效率高。但臭氧的投加量继续增加,对污染物去除效果提高不明显,这是由于生成的羟基自由基浓度增大后,活性自由基之间碰撞几率升高,重新合成臭氧的几率也随之上升,系统中的羟基自由基减少,臭氧的氧化作用不充分,降低了臭氧利用率。

2.4 反冲洗的频次

臭氧催化氧化池和内循环 BAF 池投产运行后,需要定期反冲洗,分别排除臭氧杀菌产生的黏泥和生化产生的剩余污泥。COBR 各单元反冲洗参数如表 1 所示。

表 1 COBR 各单元反冲洗参数

反冲洗项目	前生化 BAF 池(14 间)	催化氧化池(24 间)	后生化 BAF 池(10 间)
反冲洗风量/($\text{Nm}^3/\text{次}$)	80~100	—	80~100
反洗风强度/MPa	>0.40	—	>0.40
反冲洗水量/ m^3	100	100~150	100
反冲洗周期/d	15	3~4	30
反冲洗时间/min	30	30~60	30

反冲洗的频次和强度根据现场运行情况做调整,主要是根据出水水质情况判断。内循环 BAF 池采用气水联合反冲洗,实现滤料气水对滤料的良好冲刷作用及滤料之间的相互摩擦,在最短时间完成反冲洗过程,保持生物膜厚度 $300 \sim 400 \mu\text{m}$,此时生物膜代谢能力强,滤池出水水质更高。催化氧化池的反冲洗采用水力清洗,分为 8 组进行,每组 3 间氧化池,采用反冲洗控制系统控制,经过定期冲洗减少了污水中细

小颗粒及胶状物质对催化剂污染,延迟催化剂的生产周期,避免催化剂板结失效。

3 COBR工艺在锦州石化的应用

由于锦州石化公司浓水均来自RO膜系统,鉴于RO膜分离的高效性,水中的无机盐以及微量的有机物全部浓缩在浓水中,造成了浓水COD严重超标,其它指标均可达到DB 21/1627—2008《辽宁省污水综合排放标准》排放标准,2017年9—10月浓水处理装置进出水水质,如表2所示。但RO浓水经过COBR组合工艺处理后,COD也实现达标排放。

表2 2017年9—10月浓水处理装置进出水水质

项目	RO浓水 平均值	出水 平均值	标准*
pH值	6~9	6.5	—
COD/(mg/L)	77	27	50
石油类/(mg/L)	3	2.3	3
悬浮物/(mg/L)	18	12	20
氨氮/(mg/L)	0.05	0.05	8
挥发酚/(mg/L)	0.04	0.04	0.3
硫化物/(mg/L)	0.005	0.005	0.5
氯离子/(mg/L)	256	236	400

* DB 21/1627—2008《辽宁省污水综合排放标准》水污染物最高允许排放浓度。

3.1 COBR组合工艺运行效果

反渗透膜(RO)浓水进入浓水处理装置经过吸附、氧化和生物降解复合式技术对COD的去除效果明显,如图2所示。

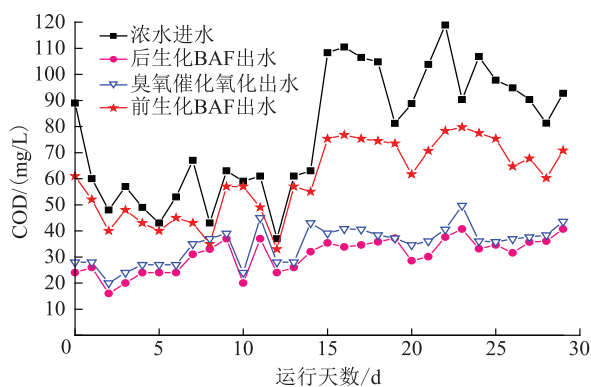


图2 连续运行阶段各单元 COD 的去除效果

进入浓水装置的污水COD在37~118 mg/L之间。经过前生化BAF单元COD降至33~79 mg/L,去除率只有20%。而后经过催化氧化作用,将难降解的长链有机物氧化成相对容易降解的短链有机物,废水的可生化性显著提高,COD降至20~49 mg/L,去除率为50%。最后出水通过后生化BAF单元进一步降解,COD降至16~40 mg/L,去除率达到了57%,

达到DB 21/1627—2008《辽宁省污水综合排放标准》。

3.2 抗冲击效果

当进水浓度较高时,COD接近180 mg/L,如图3所示。在此情况下,采用加大氧化回流液回流比降低来水浓度,提高臭氧投加量和BAF鼓风量,仍可取得较好的效果,COD可维持在50 mg/L左右,由此证明了COBR组合工艺具有较强的抗冲击能力。

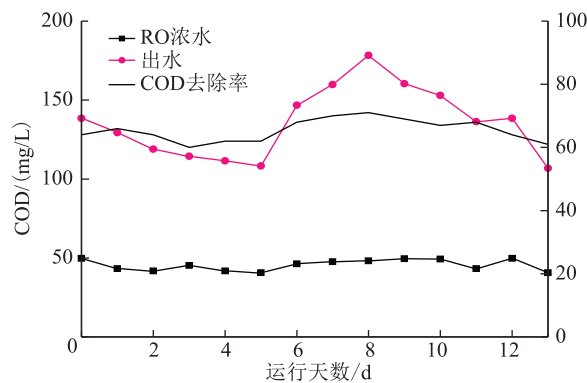


图3 受冲击期间 COD 的去除效果

4 结 论

①由于锦州石化浓水有一定的可生化性,采用了内循环BAF生化前处理与COBR相结合的方式,进行污水的深度处理,以确保污水达标排放。

②经过一年的生产实践经验,锦州石化公司COBR组合工艺对反渗透膜(RO)浓水处理是行之有效的,COD去除率为57%,出水COD满足了DB 21/1627—2008《辽宁省污水综合排放标准》的排放指标。

③COBR组合工艺具有很强的抗冲击能力。当进水浓度波动较大时,通过适当调节参数,出水COD仍可维持在50 mg/L左右。

参 考 文 献

- [1] 赵欣梅,王万福,张晓飞,等.炼化浓盐水处理与资源化工艺探讨[J].油气田环境保护,2011,21(1):11-14.
- [2] 陈宇,吴青.重质油炼化污水生物处理出水的污染物特征分析[J].石油化工高等学校学报,2015,28(2):7-12.
- [3] 陈建军,唐新良,张柯.COBR工艺在炼油污水深度处理中的应用[C]//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.
- [4] 尚红卫.臭氧催化氧化技术在水处理应用中的研究[J].煤炭技术,2011,30(6):210-211.

(收稿日期 2017-11-21)

(编辑 李娟)