

“以污染全过程控制科技创新引领石化行业绿色发展”系列报道之四

突破综合污水处理提标关键技术 筑牢石化园区稳定达标保险闸

水专项“松花江石化行业有毒有机物全过程控制关键技术与设备”课题进展



责任

有毒有机物全过程控制关键技术与设备”由中国环境科学研究院牵头承担。课题组近10年来通过对石化行业废水污染控制技术与模式的研究表明,要实现石化行业绿色发展,必须首先转变污染治理理念,即从传统末端治理理念转变为全过程控制理念。污染源头减量和过程资源化减排与末端治理相结合,开展污染全过程控制,是石化行业提高污染减排和风险控制效率、实现可持续发展的有效途径。

所谓废水污染全过程控制,就是在识别关键污染物和关键排放节点的基础上,以综合成本最低为目标,从装置和园区两个层面,统筹协调全过程控制源头减量、过程资源化减排和高效预处理及末端治理三个环节,促进废水污染物经济高效减排,实现生产优化和达标排放。其中,末端治理是园区层面全过程控制的关键环节,是保证石化园区最终出水稳定达标的保险闸。

课题组针对石化园区综合污水处理面临的技术瓶颈和提标需求,经过“十二五”期间的科技攻关取得重大突破与进展,攻克了石化园区综合污水预处理、生物处理强化和深度处理的技术瓶颈,并应用于典型石化园区综合污水处理厂提标改造工程,支撑了园区综合污水处理厂排水达标,取得了显著的环境效益和社会效益,形成了行业示范效应。

石化行业是以石油、天然气为原料,生产汽油、煤油、柴油、润滑油等石油产品和基本有机化工原料、三大合成材料(合成树脂、合成纤维、合成橡胶)等石油化工产品的能源和原材料的产业。石化行业生产链长,涉及面广,产品种类多。石化装置排水的水质水量特征与石化生产过程密切相关,废水及污染物减排与生产过程优化相辅相成。石化废水中污染物主要来源于部分产品的原料、未回收的产品以及反应副产物等,随着近年来石化行业向大型

化、园区化方向发展,不同生产装置排放废水汇合后的石化园区综合污水处理难度较大,长期以来一直是水污染治理领域的重点和难点。特别是2015年4月16日环境保护部发布了《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571-2015)(后文称“新标准”)后,对石化园区综合污水厂直排水水质要求显著提升,整个行业面临提标改造的压力和技术需求。

“水体污染控制与治理”科技重大专项的“十二五”课题“松花江石化行业

较低运行成本(0.005元/吨废水)可实现水解酸化反应池大容积、低高径比下的稳定微氧条件。

此外,水解酸化技术由于池中污泥浓度普遍较高(通常高达10g/L以上),池内配水的均匀性难以保证,泥水混合效果差等也一直是这个技术在实际应用中面临的普遍问题。由此导致处理效率低下,水解酸化池中污泥淤积等问题频频出现。由于水解酸化池通常处于密闭状态,池中的污泥淤积状况不易被观察和测量。课题组采用紊流模型结合混合模型对多家石化园区综合污水厂水解酸化池进行多相流模拟研究发现,水解酸化池经5年左右运行后,池内通常会形成稳定的污泥淤积层,最大淤积深度超过2米。

针对水解酸化池内泥水混合差导致污泥淤积问题,课题组以水力作用实现泥水的高效混合为出发点,经过自主研发,历经三代改进,开发了适合石化废水水质的脉冲布水器,这个设备获得了国家发明专利授权。通过长达238d的中试试验表明,课题组研发的脉冲布水器能够稳定的实现脉冲布水,有效解决水解酸化池内污泥淤积和传质效果差的问题。

金属设备、管道、池体的腐蚀和对生化反应的不利影响是突破石化综合污水水解酸化预处理技术的关键,”课题负责人介绍说。由于水解酸化菌是一类兼性菌,在有氧和无氧的条件下均可以存活,借助小试试验,课题组发现在反应体系中通过控制曝气量来实现限制性供氧(又称“微氧”),可创造电子受体受限的条件,从而改变水解酸化菌传统的代谢途径,将致毒性硫酸盐还原中间产物转化为无毒的单质硫;而微量的供氧又不会破坏水解酸化本身的功能。借助这一创新发现,课题组相继开展了150L/h和2m³/h规模的试验验证,获得了优化运行的参数,同时结合先进的高通量测序等分子生物学技术,从微生物种群上确定了这个技术的原理。鉴于目前国内很多石化园区综合污水厂水解酸化池是由事故池或者调节池改造而成,多采用平流式池体的状况,实现微氧条件较困难的问题,课题组采用紊流模型结合混合模型,利用多相流模拟与试验相结合的方式,突破了微氧-厌氧交叉平流式水解酸化技术,解决了厌氧水解酸化在实际工程应用中放大过程中面临的泥水混合不均、污泥淤积、传质效果差等一系列工程技术难题,利用

生化处理突破生物处理强化技术,有效削减特征有机物浓度

水解酸化预处理可为后续生物处理单元提供水质较为稳定的进水,提高废水的可生化性并降低废水的生物处理毒性。在石化园区综合污水厂中,以好氧处理工艺为主的生物处理单元是有机污染物削减量最大的单元,通常可以去除石化综合污水进水化学需氧量负荷的60%以上。我国石化园区综合污水厂生物处理单元通常采用以悬浮活性污泥法为主的工艺,如普通活性污泥法、延时曝气活性污泥法、缺氧/好氧工艺(A/O)等。这些工艺无论在理论设计还是实际运行管理方面,都已比较成熟的经验。但石化综合污水中含有大量的人工合成、结构复杂的特征有机物,传统的生物处理技术在处理这类污染物时具有一定的难度,这就迫使人们不断研究和开发新的废水生物处理技术,并对现有处理设施加以改进,以不断满足生产工艺、规模变化及标准提升所带来的新要求。因此研发适合石化综合污水水质的生物处理强化技术,是行业需求,也是实现废水中特征有机物高效去除的关键。

开发石化综合污水生物处理强化技术关键在于培养和系统中保持能够适应石化

综合污水水质特点的高效菌群,如耐受高含盐、高冲击负荷、高毒性的微生物。课题组在前期研究基础上,研发了以改性聚氨酯泡沫为载体的固定床和移动床生物处理强化技术。通过在发泡池中加入N-甲基二乙醇胺,同时加入适量的酸性抑制剂,直接发泡制备亲水化阳离子改性的聚氨酯载体,促进微生物在载体表面的吸附作用。研究表明,采用研发的固定床和移动床生物处理强化技术处理水解酸化预处理后的石化综合污水,处理后出水化学需氧量在66.2-71.5mg/L,氨氮低于1mg/L,废水中的烃类、苯系物、酚类和酯类有机特征污染物去除率在80%-100%之间。课题组采用分子生物学手段研究表明,易于去除石化废水中特征有机物的微生物菌群在系统中得到富集。课题组还根据石化综合污水水质特征,研发了适合其水质的高效生物菌剂,研究表明,好氧曝气池中投加高效菌剂后,出水化学需氧量浓度甚至可以降低至60mg/L左右,氨氮浓度低于0.2mg/L。研发的高效菌剂可用于石化园区综合污水厂在遭受高负荷冲击时的应急处理。

深度处理突破低浓度有机物耦合去除技术,保障最终出水稳定达标

石化综合污水经生化单元处理后,出水水质仍不能满足新标准的要求,研发经济高效的深度处理技术势在必行。石化综合污水经生化单元处理后,可生化性较低,出水BOD₅/COD甚至低于0.06,废水中主要含大量低浓度难降解特征有机污染物。

曝气生物滤池是目前常用的、有效的污水深度处理工艺。课题组采用曝气生物滤池工艺进行了深度处理小试和中试研究,结果表明,在最佳工艺条件下,出水化学需氧量可降至70mg/L左右,仍然无法满足新标准的要求。考虑到生化处理出水主要含难降解有机物,必须通过化学手段进行处理。课题组进一步采用臭氧氧化对生化处理出水进行了处理研究,结果表明,出水化学需氧量虽然较单纯曝气生物滤池工艺有所改善,但由于臭氧氧化具有选择性,出水化学需氧量并不能稳定低于60mg/L。在此基础上,课题组研究人员反复论证,进一步采用小试和中试试验分别考察了分体式臭氧-曝气生物滤池、分

体式曝气生物滤池-臭氧、一体式臭氧-曝气生物滤池等组合工艺的处理效能。研究发现,与单独的曝气生物滤池和臭氧氧化比较,臭氧-曝气生物滤池组合工艺可有效提高出水水质,处理后出水可满足化学需氧量低于50mg/L的要求,同时可有效降低成本。臭氧-曝气生物滤池组合工艺是一种较为适合的石化综合污水深度处理,但在建有合成橡胶装置的石化园区,由于综合污水中总磷含量偏高,这个组合工艺在总磷去除方面不尽理想,出水总磷存在超标现象。在应用这个组合工艺时,建议在总磷浓度较高的生产装置进行废水预处理后再排入园区综合污水处理厂,或者在臭氧氧化前设置总磷去除单元,如建立絮凝-沉淀处理单元。

鉴于石化二级化出水的难降解性和单独臭氧氧化的选择性局限,在以臭氧催化氧化为核心工艺的基础上,课题组研究人员又进行了其他集成工艺的研究。由于石化二级化出水中悬浮物及胶体有机物

排放标准日趋严格 石化园区综合污水厂普遍面临不达标的困境

由于历史原因,2015年前,我国一直没有专门针对石化行业的行业污水排放标准,石化园区综合污水厂排水执行《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)。2015年4月16日,原环境保护部发布了针对石化行业的《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570-2015)、《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31572-2015)。3个标准针对石化生产链的不同单元,即石油炼制、聚合物生产和园区综合污水排水水质提出了不同的要求,其中针对石化园区综合污水厂的《石油化学工业污染物排放标准》和原有的《污水综合排放标准》相比,化学需氧量排放限值由一级A标准的100mg/L降低至60mg/L(注:在国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱或环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重水环境污染问题的地区执行特别排放限值,化学需氧量低于50mg/L)。相应地,在氨氮、总氮、总磷和TOC等常规指标上,新标准和GB 8978-1996相比大幅提高了出水水质要求。更重要的是,新标准中加入了60种(类)有机特征污染物及其排放限值。众所周知,石化行业是有毒有机物排放大户,根据《中国环境统计年鉴

(2015)》,石化行业废水贡献了我整个工业行业废水5.2%的挥发酚和10.1%的氰化物排放。例如,石油炼制装置出水含有大量的石油类、苯系物、胺类和多环芳烃等特征有机物;大宗化学品生产装置出水主要含多种脂肪族、芳香族和杂环类化合物等;聚合物生产装置出水含有大量的有机氟类、杂环类化合物等特征有机物。在全过程控制理念下,在生产装置层面有针对性地进行源头减量、过程资源化、脱毒预处理和能源化预处理后,降低了进入园区综合污水处理厂的有机特征污染物负荷,但是仍然会有部分有机特征污染物进入到园区综合污水处理厂中。

“在新标准颁布前,我国在石化园区综合污水厂出水有机特征污染物的监测上基本是空白。新标准颁布后,常规污染指标都不能达到新标准的要求,有机特征污染物指标能否达到新标准的要求更是无从所知,”课题负责人介绍说,“整个行业的达标压力非常大,缺经济高效的提标技术引领行业示范。”要突破石化园区综合污水提标技术,关键要结合石化综合污水水质特点和目前行业存在的问题,从预处理、生物处理和深度处理上分别形成突破,在此基础上进行技术集成和应用示范。



吉林石化公司污水处理厂新建成后的深度处理装置。

预处理通过气调控制辅以高效混合,破解水解酸化效率低下难题

为降低石化综合污水的毒性,提高其生物降解性,在进行以好氧生物处理为主的工艺之前,通常需要进行预处理以提高废水的生化性,降低生物处理毒性。在众多的预处理工艺中,水解酸化是最常用的预处理技术。水解酸化可将废水中难降解的大分子有机物分解为小分子有机物,提高废水的可生化性。在国内14个千万吨级炼化一体化石化园区综合污水厂中,9家采用了水解酸化作为生物处理单元的预处理技术。石化综合污水由于其特殊水质特性,水解酸化技术在实际应用时普遍面临一些问题。在石化生产过程中,硫酸是最常见的助剂或催化剂,因此石化综合污水中硫酸盐的含量通常较高(一般在500-1000mg/L之间)。石化综合污水中的高硫酸盐一直是传统水解酸化工艺中的一个难题,主要体现在

在以下几个方面:高浓度硫酸盐在水解酸化过程中的中间还原产物,如HS⁻具有一定的生物毒性,导致系统处理效率降低,从而影响系统的稳定性和水解酸化反应本身的效率;还原过程消耗生物利用的有机底物,降低出水水质;由于水解酸化是还原过程,硫化物随水进入好氧系统中,会引起丝状菌的大量繁殖,可能会引起污泥膨胀,造成污泥流失和后续生物处理系统崩溃;还原产物硫化氢气体具有毒性,更重要的是,其随着挥发性有机物逸出至生物异味治理单元会大大加速这个单元管道、池体和金属设备的腐蚀,造成一系列重大问题,多年来一直困扰着污水处理科技工作者。

“如何有效降低高浓度硫酸盐在水解酸化过程中产生的有毒中间产物和腐蚀性有毒气体,降低其对



改造后的吉林石化公司污水处理厂。

与难降解小分子有机物共存,研究发现,单纯采用臭氧催化氧化存在处理负荷高、催化剂易污染导致反冲洗频繁、出水不稳定的缺陷。微絮凝砂滤-臭氧催化氧化组合工艺小试和中试研究结果表明:通过絮凝剂的加入,微絮凝砂滤单元对石化二级化出水中悬浮物有超过77%的高效去除,出水化学需氧量稳定低于60mg/L,TP稳定低于0.5mg/L(新标准中限值为1.0mg/L,特别排放限值为0.5mg/L),实现了

同步去除悬浮物、总磷和部分化学需氧量的功能。进一步研究表明,微絮凝砂滤对石化二级化出水中分子量大于3000的特征有机物、胶体类有机物和疏水性有机物具有较高去除率,而臭氧催化氧化易于去除分子量小于3000的特征有机物。微絮凝砂滤单元和臭氧催化氧化单元高效耦合,实现了废水中悬浮物及胶体有机物和难降解小分子有机物的有序去除,保障了出水水质稳定达到新标准的要求,同时有效降低了深度处理单元运行成本。微絮凝砂滤-臭氧催化氧化工艺也是一种适合石化综合污水深度处理的组合工艺,与臭氧-曝气生物滤池组合工艺不同,这个组合工艺可不受石化二级化出水中总磷浓度偏高的限制,适用范围更加宽广。

集成工艺落地应用,支撑依托企业排水提前达标

经过“十二五”期间的研发,课题组突破了适合石化园区综合污水“微氧水解酸化-高效生物处理强化-微絮凝砂滤-臭氧催化氧化”达标集成工艺,出水可满足新标准的要求。同时课题组结合课题研发单位,也是依托企业的吉林石化公司污水处理厂的实际情况,进行了集成工艺应用。课题组根据吉林石化公司污水处理厂进水来源的不同和原有的工艺,提出了炼油废水、生活污水合并进行A/O处理,化工废水进行“微氧水解酸化-A/O-微絮凝砂滤-臭氧催化氧化”处理的分质处理方案。经过经济测算,分质处理与三种水合并处理相比,可节省投资约8490

万元。提标改造方案形成后,吉林石化公司污水处理厂提标改造工程于2014年10月25日完成,2014年11月22日一次运行成功,2014年12月30日满负荷运行。经第三方监测评估表明:改造后出水可稳定达到新标准的要求,其中化学需氧量可降至50mg/L左右,每年减排化学需氧量约1400吨,氨氮64吨,特征有机物百余吨。这家企业提标改造不仅为吉林石化公司的发展壮大做好了保驾护航,也有效支撑了松花江流域水质改善,对整个石化行业园区综合污水处理厂提标改造也具有十分重要的示范意义。
周岳溪 吴昌永 付丽亚



课题组部分成员