

ME/Fenton/AF/BAF 工艺处理炼油废水研究

杨瑞洪^{1,2}, 钱琛¹, 单丹¹, 马振雄¹

(1. 扬州工业职业技术学院 化学工程学院, 江苏 扬州 225127; 2. 河海大学 浅水湖泊
综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098)

摘要: 采用微电解/芬顿/厌氧/好氧生物滤池工艺 (ME/Fenton/AF/BAF) 处理炼油废水, 探讨了各工段的工艺参数及工艺整体运行效果。试验得到最佳工艺参数如下: 微电解单元的初始 pH 值为 3, Na_2SO_4 投加量为 0.05 mol/L; 双氧水的投加量为 1.5 mL/L; AF/BAF 工段的水力停留时间为 (2+2) h。在上述工艺条件下, ME/Fenton/AF/BAF 工艺连续运行处理炼油废水时对 COD、氨氮、油的平均去除率分别为 85.2%、85.0%、90.1%。

关键词: 炼油废水; 微电解; Fenton 工艺; 厌氧/好氧生物滤池

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)07-0089-04

Treatment of Refinery Wastewater by Micro-electrolysis/Fenton/Anaerobic Biological Filter/Aerobic Biological Filter Process

YANG Rui-hong^{1,2}, QIAN Chen¹, SHAN Dan¹, MA Zhen-xiong¹

(1. College of Chemical Engineering, Yangzhou Polytechnic Institute, Yangzhou 225127, China;
2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resources Development of Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: Refinery wastewater was treated by a combined process of micro-electrolysis/Fenton/anaerobic biological filter/aerobic biological filter, and operational parameters of each section and the treatment effect of the whole process were discussed. The optimal operational parameters were as follows: initial influent pH of the micro-electrolysis unit of 3, Na_2SO_4 dosage of 0.05 mol/L, hydrogen peroxide dosage of 1.5 mL/L and hydraulic retention time of AF/BAF section of (2+2) hours. With the above operational parameters, the average removal rates of COD, ammonia nitrogen and oil in the refinery wastewater by the combined process were 85.2%, 85.0% and 90.1%, respectively.

Key words: refinery wastewater; micro-electrolysis (ME); Fenton process; anaerobic biological filter/aerobic biological filter (AF/BAF)

炼油废水是一种典型的有机废水, 相关处理技术很多, 主要有物理处理、化学处理、生物处理以及

物理化学处理 4 大类。其中, 物理处理包括重力沉降法、气浮法、过滤法和旋流分离法等; 化学处理有

基金项目: 江苏省“青蓝工程”优秀青年骨干教师项目(苏教办师[2017]5号); 中央高校基本科研业务费资助项目(2019B44214); 江苏高校“青蓝工程”工业分析技术专业核心课程优秀教学团队项目(苏教师[2018]12号); 江苏省高等学校自然科学研究项目(18KJB430032); 扬州市市校合作专项(SSX2018000001); 江苏省2019年大学生创新训练计划项目; 国家自然科学基金资助面上项目(51979077); 江苏省产学研合作项目(BY2019248)

凝聚法、高级氧化技术和粗粒化技术等;生物处理主要有生物滤池、生物接触氧化和 A/O 工艺等;物理化学处理有吸附法、膜分离法、磁分离技术和电化学方法等^[1-2]。目前,国内常用炼油废水处理工艺是“隔油/气浮/生化”,然而随着环保形势的日益严峻以及排放标准的日益严格,传统工艺出水水质已难以满足排放要求,需进行强化。笔者考虑在生化系统前增加预氧化工艺,以提高废水的可生化性,考察电解/芬顿/厌氧/好氧生物滤池(ME/Fenton/AF/BAF)工艺处理炼油废水的工艺参数和处理效果。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

原水采自某炼油厂废水处理车间气浮池出水,COD 为 396~432 mg/L、氨氮为 7~15 mg/L、油含量为 32~48 mg/L。填料为自制 Fe/Al/C 规整化多元微电解填料^[3]。其他所有试剂均采购自国药网。

1.2 试验装置

试验装置见图 1。气浮池出水通过集水槽用蠕动泵打入调节池,在调节池按照工艺条件将废水酸化,进入填充好 Fe/Al/C 规整化填料的柱状微电解反应器进行微电解反应;微电解出水进入 Fenton 反应器并加入 H_2O_2 进行反应;Fenton 反应器出水进入沉淀池絮凝沉淀(可加入适量碱),沉淀池上清液先进入厌氧滤柱进行厌氧生物降解,再进入好氧滤柱进行好氧生物降解,最后进行絮凝沉淀。

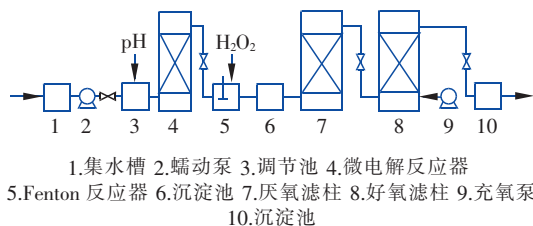


图1 ME/Fenton/AF/BAF 工艺流程

Fig.1 Flow chart of ME/Fenton/AF/BAF process

1.3 试验方法

① 填料预处理:用5%的稀硫酸浸泡 Fe/Al/C 多元微电解填料 20 min 以除去其表面污渍和铁锈等氧化物,然后用稀 NaOH 溶液清洗 10 min,再用蒸馏水清洗;将清洗好的填料放入待处理废水中浸泡 24 h,使其对污染物吸附饱和以消除因填料吸附而引起的试验误差。

② 微电解单元影响因素试验:将 300 mL 炼油废水加入到 500 mL 烧杯中,在一定 pH 值和电解质

浓度下,与 200 g 经过预处理的 Fe/Al/C 多元微电解填料反应一定时间后,取上清液测定 COD。

③ 微电解反应器的反冲洗:直接用自来水冲洗 5 min,控制适当的反冲洗水量(试验规模小不求太严格),5 d 反洗 1 次即可。

④ Fenton 单元试验:炼油废水经微电解处理 80 min 后进入 Fenton 反应器,加入一定量的 H_2O_2 反应一定时间,取水样调节 pH 值至 8 左右,取上清液测定 COD 值。

⑤ 滤池填料挂膜试验:分别将一定量的塑料鲍尔环填料放入某石化厂炼油废水生物处理系统(A/O 池)中 2 个月,进行挂膜;再将挂膜完成的鲍尔环填料分别填入厌氧和好氧生物滤柱中进一步调试后进行试验。由于填料挂膜的水质与原水水质一致,试验处理系统与原系统也相差不大,微生物对试验系统的适应不存在问题。

⑥ AF + BAF 的水力停留时间试验:调试完成的生物系统按试验方案设计的不同水力停留时间[AF + BAF 的水力停留时间为(1 + 1)、(1.5 + 1.5)、(2 + 2)和(2.5 + 2.5) h]运行,经过一段时间的适应性运行后,待系统出水水质基本稳定后正式开始试验(每次水力停留时间调整后都要试运行一段时间),每天定时取样测定出水水质。

⑦ AF 和 BAF 滤柱反冲洗:AF 和 BAF 滤柱都要定期进行反冲洗,即直接用自来水冲洗 15 min,冲洗强度为 4~5 L/min,反冲洗周期为 5 d。

⑧ 连续试验:将 ME/Fenton 系统与 AF/BAF 连接起来,水样先进入 ME/Fenton 系统进行预处理,再进入 AF/BAF 系统进行生化处理,各工段按上述试验确定的参数运行,考察 ME/Fenton/AF/BAF 联合工艺对炼油废水的处理效果。

1.4 分析项目及方法

COD:COD-571 测定仪;BOD₅:LB-50 快速测定仪;pH 值:PHB-4 型 pH 计;氨氮:纳氏试剂比色法;含油量:UV-1801 分光光度计。

2 结果与讨论

2.1 ME 单元运行参数确定

2.1.1 初始 pH 值的确定

调节 ME 单元进水 pH 值分别为 3、5、7、9 和 11,每个 pH 值下处理 100 min,每间隔 20 min 取水样测定 COD 值,结果见图 2。可以看出,不同初始进水 pH 值时 Fe/Al/C 多元微电解反应对炼油废水

的处理效果明显不同。pH 值为 3 时,经过 100 min 的微电解反应,对 COD 的去除率为 39.1%;当 pH 值 > 3 时,随着 pH 值的增大,处理效果显著降低。pH 值较低时,电极的电位差较大,能促进原电池反应,但并不是 pH 值越低越好,因为 pH 值过低时,铝、铁金属离子酸溶出占主导地位、电化学溶出较少,快速产生大量氢气,会阻碍废水中有机污染物与填料表面的充分接触,从而阻碍了有机物的降解。pH 值较高时, H^+ 浓度过低,也不利于微电解反应,同时 pH 值较高时铁和铝离子生成络合物附着在填料表面,会阻碍微电解反应的进行^[4]。综上,选定微电解反应的最佳 pH 值为 3。

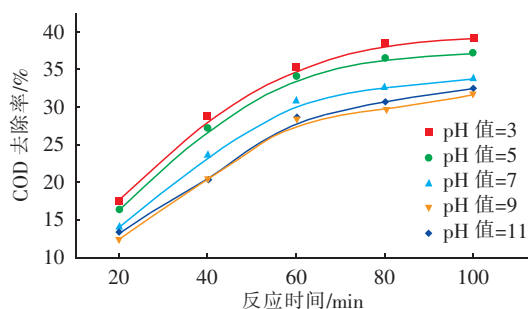


图2 初始进水 pH 值对 ME 单元去除 COD 的影响

Fig.2 Influence of initial influent pH on COD removal by ME unit

2.1.2 辅助电解质投加量的确定

pH 值为 3,辅助电解质 Na_2SO_4 投加量分别为 0.02、0.03、0.04、0.05 和 0.06 mol/L,反应 100 min,考察不同电解质投加量下 ME 单元去除 COD 的情况。结果表明,投加不同量的 Na_2SO_4 时,COD 去除率都有一定的提高。当 Na_2SO_4 投加量 < 0.05 mol/L 时,COD 去除率随 Na_2SO_4 投加量的增加而增大;当 Na_2SO_4 投加量为 0.05 mol/L 时,反应 100 min,COD 去除率达到 42.5%;继续增加辅助电解质投加量对处理效果没有显著改善作用。原因是,投加一定量的辅助电解质,提高了反应体系的电导率,加快了传质速率,促进了微电解反应;然而,辅助电解质最佳投加量较低,且处理效果提高不显著,这是由于实际炼油废水含有较高的盐分,自身电导率较高,故增投辅助电解质对微电解过程影响不大,如果投加量过大甚至会抑制微电解的进行。

2.2 Fenton 单元 H_2O_2 投加量的确定

单纯微电解过程的开环及断链效果一般,主要是因为微电解过程中产生的强氧化性能的羟基自由

基数量不足。本研究考虑利用微电解反应中产生的大量二价铁离子与双氧水构成 Fenton 试剂。试验条件:最佳初始进水 pH 值为 3,辅助电解质 Na_2SO_4 的添加量为 0.05 mol/L,炼油废水经微电解处理 80 min 后进入 Fenton 反应器,并加入一定量(0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 mL/L)的 H_2O_2 反应 2 h,每间隔 20 min 取部分水样调节 pH 值至 8 左右,取上清液测定 COD 浓度,结果见图 3。可知,在反应体系中投加不同量的 H_2O_2 后,COD 去除率都有大幅提高,而且反应迅速。当 H_2O_2 投加量为 1.5 mL/L 时,反应 2 h 后 COD 去除率可达 61.8%,此后继续增加 H_2O_2 投加量意义不大。可见,在微电解反应体系中增投 H_2O_2 可大大提高废水中有机物的降解效率,主要原因在于:微电解过程中产生的大量亚铁离子与 H_2O_2 形成 Fenton 试剂,产生大量的强氧化性羟基自由基,羟基自由基可对废水中有机物进行有效降解;然而 H_2O_2 量不是越高越好,因为亚铁离子是有限的。综上,本试验最佳 H_2O_2 投加量为 1.5 mL/L。

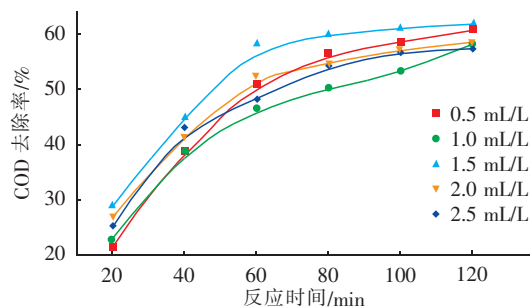


图3 H_2O_2 的投加量对 COD 去除率的影响

Fig.3 Influence of H_2O_2 dosage on COD removal rate

另外,由图 3 还可知,COD 去除率随着反应时间的延长而提高,当 H_2O_2 投加量为 1.5 mL/L、反应 60 min 时,COD 去除率达到 58.1%,此后继续延长反应时间则去除率提高很小,因为 Fenton 反应实际产生的强氧化性羟基自由基量越来越少,故 Fenton 反应时间可定为 60 min。

2.3 AF/BAF 系统水力停留时间的确定

影响 AF/BAF 系统处理效果的主要因素包括有机负荷、温度、pH 值和水力停留时间。本试验中生化系统前端有隔油和气浮等预处理单元,生化系统进水水质总体波动不大,有机负荷波动也较小,不做考虑;温度为常温;pH 值控制在中性左右(6.0 ~ 8.0),主要考察水力停留时间的影响。控制厌氧滤柱的 DO 浓度 < 0.5 mg/L,好氧滤柱的 DO 为 2.0 ~

4.0 mg/L。生化系统调试完毕后,在 AF + BAF 的水力停留时间分别为(1+1)、(1.5+1.5)、(2+2)和(2.5+2.5) h 的条件下各连续运行 10 d,每天定时取样测定 COD 值,并计算去除率,结果见图 4。可知,随着水力停留时间的增加,AF/BAF 系统对 COD 的去除率先升高后下降,当水力停留时间为(2+2) h 时,系统运行稳定后对 COD 的去除效果最好,去除率为 44.8%~48.3%,平均为 46.7%,此后继续增加水力停留时间,COD 去除率不升反降。主要原因在于:停留时间太长而碳源不足,不利于生化反应的继续进行,甚至会对生化系统造成损坏,故选定 AF/BAF 系统的水力停留时间为(2+2) h。

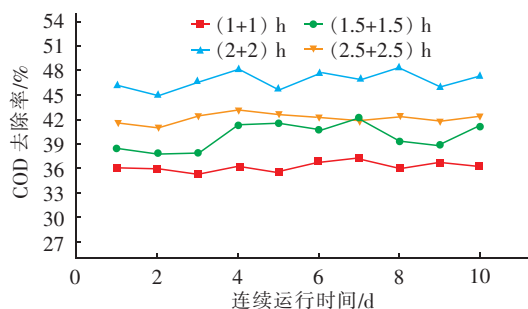


图 4 AF/BAF 系统的水力停留时间对 COD 去除率的影响

Fig. 4 Influence of hydraulic retention time of AF/BAF system on COD removal rate

2.4 对炼油废水的处理效果

当微电解进水初始 pH 值为 3、辅助电解质 Na_2SO_4 投加量为 0.05 mol/L、水力停留时间为 80 min、不曝气, Fenton 工艺段的 H_2O_2 投加量为 1.5 mL/L、pH 值为 3~4、反应时间为 60 min, AF/BAF 段厌氧滤柱的 DO < 0.5 mg/L、好氧滤柱的 DO 为 2.0~4.0 mg/L、水力停留时间为(2+2) h 时, ME/Fenton/AF/BAF 系统调试稳定后,连续运行 10 d,对 COD 的去除率稳定在 82.8%~87.2% 之间,平均为 85.2%,出水 COD 在 57.1 mg/L 左右;对氨氮的去除率在 81.5%~88.7% 之间,平均为 85.0%,出水氨氮在 1.7 mg/L 左右;除油率在 86.7%~92.5% 之间,平均为 90.1%,出水油含量在 3.9 mg/L 左右。ME/Fenton/AF/BAF 出水水质相当稳定,对炼油废水的处理效果良好,在技术上是可行的。

3 结论

随着环保形势的日益严峻以及污水排放标准的

日益严格,传统工艺对炼油废水的处理效果已经难以满足要求,需要对传统的“隔油/气浮/生化”工艺进行强化。实际处理效果表明, ME/Fenton/AF/BAF 工艺对炼油废水具有稳定和优异的处理效果,其中, ME/Fenton 工段作为预氧化单元,初步去除废水中部分 COD 并改善废水的可生化性, AF/BAF 工段则作为深度处理工艺进一步降解废水中有机污染物,从而可以确保炼油废水达标排放。

参考文献:

- [1] Wang Y, Wang Q H, Li M, *et al.* An alternative anaerobic treatment process for treatment of heavy oil refinery wastewater containing polar organics[J]. *Biochem Eng J*, 2016, 105: 44–51.
- [2] Srikumar M, Papita D S, Divya B, *et al.* Comparative study of biofiltration process for treatment of VOCs emission from petroleum refinery wastewater—A review [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2017, 8: 441–461.
- [3] Yang R H, Zhu J Z, Li Y L, *et al.* A study on the preparation of regular multiple micro-electrolysis filler and the application in pretreatment of oil refinery wastewater [J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2016, 13(5): 457.
- [4] Zhang X B, Dong W Y, Sun F Y, *et al.* Degradation efficiency and mechanism of azo dye RR2 by a novel ozone aerated internal micro-electrolysis filter [J]. *J Hazard Mater*, 2014, 276: 77–87.



作者简介:杨瑞洪(1980—),男,江西宜春人,博士,副教授,研究方向为水污染控制理论与技术。

E-mail: rhyang123@126.com

收稿日期:2019-12-19