

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2025.24.018

水解/IFAS/臭氧催化氧化/活性焦吸附处理石化废水

刘其国¹, 盖鸿涛¹, 常鹏飞², 危斌², 于洪浩², 王冬生²

(1. 东营港务发展集团有限公司, 山东 东营 257237; 2. 中国市政工程华北设计研究总院有限公司, 天津 300074)

摘要: 石化废水成分复杂,含有大量难降解和毒性强的有机物,水质水量变化大。东营港某石化废水处理厂扩建工程一期规模为 2.5×10^4 m³/d,采用水解酸化工艺改善废水的可生化性,同时对原水的水量、水质起到调节作用;采用固定生物膜-活性污泥(IFAS)工艺有效去除COD,同时脱氮除磷;采用磁混凝沉淀-臭氧催化氧化-活性焦吸附深度处理工艺,进一步去除废水中SS、TP、难降解有机物、色度。实际运行结果表明,出水COD、NH₃-N、TP达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的IV类标准,出水TN≤12 mg/L,其余指标达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准。

关键词: 石化废水; 固定生物膜-活性污泥工艺; 磁混凝沉淀; 臭氧催化氧化; 活性焦吸附

中图分类号: TU992 文献标识码: B 文章编号: 1000-4602(2025)24-0125-05

Treatment of Petrochemical Wastewater by Combined Process of Hydrolysis Acidification, IFAS, Catalytic Ozonation and Activated Coke Adsorption

LIU Qi-guo¹, GAI Hong-tao¹, CHANG Peng-fei², WEI Bin², YU Hong-hao²,
WANG Dong-sheng²

(1. Dongying Port Development Co. Ltd., Dongying 257237, China; 2. North China Municipal Engineering Design & Research Institute Co. Ltd., Tianjin 300074, China)

Abstract: Petrochemical wastewater has complex composition, contains a large amount of refractory and toxic organics, and fluctuates greatly both in quality and quantity. The first-stage capacity of the expansion of a petrochemical wastewater treatment plant in Dongying Port is 2.5×10^4 m³/d. Hydrolysis acidification is used to improve the biodegradability of the wastewater, and simultaneously regulates the quantity and quality of raw water. IFAS process is used to effectively remove COD, nitrogen and phosphorus. The advanced treatment process adopts magnetic coagulation sedimentation, catalytic ozonation and activated coke adsorption to further remove SS, TP, refractory organics, and chromaticity. The actual operation results show that the effluent COD, NH₃-N, and TP can meet the level IV criteria specified in *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838-2002), the effluent TN can be less than 12 mg/L, and the other indicators can meet the first level A criteria specified in the *Discharge Standard of Pollutants for Municipal Wastewater Treatment Plant* (GB 18918-2002).

Key words: petrochemical wastewater; IFAS process; magnetic coagulation sedimentation; catalytic ozonation; activated coke adsorption

1 工程概况

石化废水成分复杂,含有大量难降解和有毒有机物,可生化性差,水质水量变化大,处理难度高。东营港的发展定位是建设国家石油战略储备基地、石油化工基地、山东省加工制造业基地。随着石化为主的企业逐渐入驻,废水排放量逐渐增多,现状处理规模为 $5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 的废水处理厂经常处于满负荷运行状态,因此决定启动废水处理厂扩建工程。

该废水处理厂扩建工程于2021年6月获得东营港经济开发区管委会批复,其扩建部分位于现状废水处理厂东侧规划预留用地,总占地 $79\,300 \text{ m}^2$,扩建总规模 $5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,分期建设,先行实施一期规模为 $2.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,处理达标后尾水经厂区南侧湿地后排入神仙沟。

2 设计进、出水水质

该废水处理厂主要收集经济开发区内的石化废水及入驻企业内部生活污水。通过对现状废水处理厂和将要入驻企业的水质水量调查分析,并参考《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015),综合确定本工程的设计进水水质。出水COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP要求达到《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)的IV类标准,出水 $\text{TN} \leq 12 \text{ mg/L}$,其余指标要求达到《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)的一级A标准。该工程的设

计进、出水水质见表1。

表1 设计进、出水水质

Tab.1 Design influent and effluent quality

$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	COD	BOD ₅	SS	$\text{NH}_3\text{-N}$	TN	TP	石油类
进水水质	450	120	200	40	60	3	20
出水水质	30	10	10	1.5	12	0.3	1

3 工艺流程及平面布置

3.1 工艺流程

该废水处理厂进水以石化废水为主,且水质水量变化大,出水主要污染物指标(COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP)需要执行地表水IV类标准,出水 $\text{TN} \leq 12 \text{ mg/L}$,处理工艺流程选择需要重点考虑:①选用抗冲击负荷能力强、有利于难降解有机物去除的长泥龄延时曝气生化处理工艺,为保证出水难降解有机物稳定达标,需增加高级氧化和吸附等深度处理。②该废水处理厂对脱氮要求高,处理工艺应具备高效脱氮功能,为保证TP稳定达标排放应考虑化学除磷措施。③进水B/C和C/N比值不高,应考虑改善废水可生化性的措施,提高生化池的碳源利用率,必要时补充外碳源。

该废水处理厂根据原水水质特点和出水水质要求,针对性地采用“预处理+生化处理+深度处理”总体处理流程(见图1)。

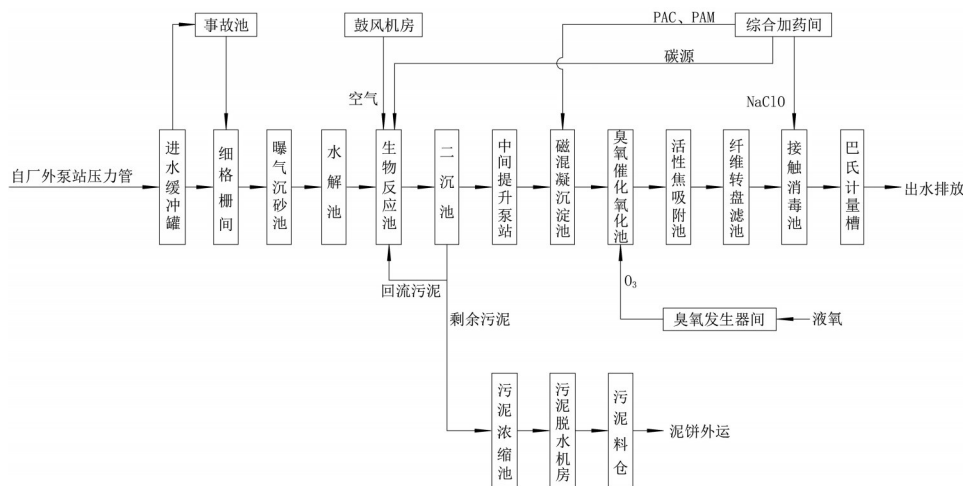


图1 废水处理厂工艺流程

Fig.1 Process flow chart of the wastewater treatment plant

各处理段主要组成和特点如下:

① 预处理段

石化废水由已设置粗格栅的厂外泵站压力送到废水处理厂内,若水质水量正常则直接流入内进

流网板细格栅和曝气沉砂池,然后进入水解酸化池在产酸细菌等微生物作用下降解大分子有机物,提高废水可生化性、降低废水毒性^[1],保障后续好氧生物处理;若遇到突发水质水量情况则切换进入事故

池,待调质处理稳定后再进入正常流程,避免事故排放污水直接进入生化处理导致系统瘫痪。

② 生化处理段

生物反应池采用固定生物膜-活性污泥(IFAS)工艺,它是一种将传统活性污泥法与生物膜结合而成的双生物体反应器。该废水处理厂采用“五段式 Bardenpho+MBBR”组合工艺,五段式 Bardenpho 工艺具有抗水质变化冲击强、碳源利用充分、脱氮除磷效果好的特点^[2],MBBR 生物膜上聚集生长缓慢的硝化菌,能够显著提升脱氮效果^[3],两者组合发挥各自优势,能够增大生物池混合液污泥浓度,降低生物池的池容和占地,同时提高对石化废水的处理效率,降低处理成本。

③ 深度处理段

石化废水经过生化处理后,废水中SS、TP、难降解有机物、色度等可能不满足高排放标准要求,需进一步深度处理。由于该废水处理厂占地紧张,选用占地面积小、运行效果好的磁混凝沉淀池去除SS、TP,选用臭氧催化氧化池+活性焦吸附池去除难降解有机物、色度。吸附单元目前主要采用活性炭和活性焦,该废水处理厂选用活性焦,主要原因是与活性炭相比,活性焦原料易得,中孔占比达到40%~60%,吸附容量大,对难降解长链有机物吸附能力强、价格低,能够再生可重复使用,具有性价比高的优势^[4]。末端采用纤维转盘滤池进一步去除SS,保证出水SS达标。

3.2 平面布置

扩建工程一期厂区地势平坦,功能分区明确,北侧和东侧为废水处理区,西南侧为污泥处理区、鼓风机房、综合加药间等,综合办公楼与现状废水处理厂共用,不再新建。根据厂外泵站进水方向,将进水缓冲罐布置在现状废水处理厂内,压力管道架空敷设至扩建厂区,工艺管道依次经过按流程顺序布置的建(构)筑物,出水流至现状废水处理厂的巴氏计量槽,尾水与现状废水处理厂合并后排至厂区南侧湿地,进一步处理后最终排入神仙沟。工艺管道布置应顺畅合理,尽量减少迂回和交叉,节约水头损失,降低能耗。

4 主要建(构)筑物设计

扩建总规模为 $5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,一期为 $2.5 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$,总变化系数1.58。细格栅间及曝气沉砂池、接触消

毒池、综合加药间、污泥脱水机房等土建按扩建总规模进行设计,设备按一期规模进行安装;其余建(构)筑物均按一期规模进行土建设计和设备安装。

4.1 细格栅间及曝气沉砂池

厂外泵站已设置粗格栅,废水经泵站提升后以压力流进入进水缓冲罐,出罐管道采用架空形式敷设至细格栅间及曝气沉砂池。采用内进流网板细格栅除污机,渠宽为1.8 m,间隙为3 mm,本期安装1台,预留1台位置。曝气沉砂池1座,分为2格,水平流速为0.05 m/s,停留时间为6.8 min。

4.2 事故池

当原水水量、水质发生较大变化时,将废水切换至事故池储存并调节水量水质。事故池1座,分2格,有效池容为6 500 m^3 ,停留时间为4 h。池顶设置碱罐、酸罐及其投加管路系统,中和处理事故水。池内设置立式环流搅拌机和潜水泵,事故水混合均匀处理合格后小流量输送至细格栅间及曝气沉砂池。结合以往运行经验,当达到以下条件之一将启动事故池:①COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TN指标中的1项超过《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)限值5%;②pH低于6.5或高于9.5;③其他指标突然变化幅度过大,且经技术人员分析研判确认;④来水水量超过设计水量的10%。

4.3 水解酸化池及生物反应池

水解酸化池1座,分2格,有效池容为11 200 m^3 ,总停留时间为6.8 h。池内设置立式环流搅拌机和半软性悬挂填料。生物反应池厌氧区进行生物除磷,前缺氧区充分利用原水碳源进行反硝化脱氮,前好氧区投加空心圆柱状高密度聚乙烯悬浮填料,填充率为20%,通过活性污泥及生物膜实现有机物去除和充分的硝化作用,后缺氧区根据来水水质确定是否补充外加碳源进行反硝化脱氮,后好氧区防止碳源泄漏。生物反应池1座,分2格,总停留时间为22.45 h,其中厌氧区1.5 h,前缺氧段7.87 h,前好氧段10.42 h,后缺氧段1.98 h,后好氧段0.58 h,设计泥龄为25 d,污泥浓度(MLSS)为4 000 mg/L ,污泥负荷为0.05 $\text{kgBOD}_5/(\text{kgMLSS} \cdot \text{d})$,内回流比为200%,外流污泥比为100%,设计最大气水比10:1,厌氧区溶解氧(DO)控制在0.2 mg/L 以下,缺氧区DO控制在0.2~0.5 mg/L ,前好氧区DO控制在2~3 mg/L ,后好氧区DO控制在2 mg/L 以上。生物反应池末端设置污泥泵房,将二沉池的污泥进行回流

和外排。

4.4 二沉池

采用周进周出辐流式二沉池,2座,直径30 m,有效水深4.3 m,表面水力负荷 $1.16 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

4.5 中间提升泵站及磁混凝沉淀池

中间提升泵站1座,磁混凝沉淀池1座,2个系列,分为反应区、沉淀区、底部污泥区,并配套污泥回流系统、磁粉回收系统、剩余污泥排放系统等。其中混凝反应池停留时间为1.14 min,磁粉反应池停留时间为1.14 min,絮凝反应池停留时间为2.29 min,经过磁加载絮凝反应形成絮体的废水低速进入高效沉淀池,实现泥水高效分离,高效沉淀池斜管面积 104 m^2 ,表面水力负荷为 $15.83 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

4.6 臭氧催化氧化池及活性焦吸附池

臭氧催化氧化池1座,2个系列,每个系列分3段。通过高效催化投加装置及二次扩散设备完成投加,催化氧化反应时间为60 min,臭氧最大投加量为 14 mg/L 。活性焦吸附池共设8组,每组8个单元,每单元平面尺寸为 $3.0 \text{ m} \times 3.0 \text{ m}$,池深为7.8 m,吸附容量 $\geq 130 \text{ kgCOD/t}$,吸附时间为70 min,滤速为 2.9 m/h ,活性焦呈柱状,粒径为4 mm,并配套设置活性焦热再生系统,再生周期为3~6个月。

4.7 纤维转盘滤池、接触消毒池和鼓风机房

纤维转盘滤池共2座,每座6个滤盘,每个滤盘过滤面积 $\geq 12.6 \text{ m}^2$,滤盘直径为3 m,过滤网孔径 $\leq 5 \mu\text{m}$,并配套反冲洗水泵4台。接触消毒池1座,2个系列,有效接触时间为30 min。鼓风机房内设置磁悬浮鼓风机3台,2用1备,均变频,单台风量为 $5500 \text{ m}^3/\text{h}$ 、扬程为85 kPa、功率为160 kW。

4.8 综合加药间

综合加药间内设置聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM)、乙酸钠及次氯酸钠投加系统。液体PAC(Al_2O_3 有效含量为10%)投加至磁混凝沉淀池,最大投加量为 100 mg/L ;PAM投加至磁混凝沉淀池,最大投加量为 1 mg/L ,制备浓度为0.30%~0.40%,投加浓度为0.05%~0.10%;乙酸钠(有效含量为30%)投加于生物反应池,用于补充碳源,最大投加量为 280 mg/L ;次氯酸钠(有效含量为10%)投加于接触消毒池,最大投加量为 10 mg/L 。

4.9 污泥处理系统

该工程设计总干泥量为 13.28 t/d ,其中一期设

计干泥量为 6.64 t/d 。污泥浓缩池共2座,采用重力浓缩,一期先建1座,预留二期1座,单池直径为12 m,有效水深为4 m,设计固体通量为 $60 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。污泥脱水机房内设离心脱水机2台,1用1备,预留二期1台位置,单台处理量为 $30 \text{ m}^3/\text{h}$ 。脱水后的泥饼含水率 $\leq 80\%$,存入污泥料仓(1座,有效容积为 150 m^3)。

4.10 除臭系统

除臭系统包括加罩系统、收集系统和除臭装置3部分,主要收集点为细格栅间、曝气沉砂池、事故池、水解酸化池、生物反应池、污泥浓缩池、污泥脱水机房、污泥料仓等,总处理量为 $32000 \text{ m}^3/\text{h}$ 。除臭采用一级化学洗涤+生物滤池工艺,化学洗涤停留时间 $\geq 1.5 \text{ s}$,生物滤池停留时间 $\geq 20 \text{ s}$ 。

5 主要技术经济指标及运行效果

该扩建项目一期总投资约2.8亿元,处理成本为 $3.7 \text{ 元}/\text{m}^3$ 。该废水处理厂于2022年7月开工建设,2023年10月正式投运,根据运行单位提供的水量、水质资料,2024年最大废水处理量达到 $29706 \text{ m}^3/\text{d}$,月均进、出水水质见表2。

① 该废水处理厂正式运行以来,出水COD、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、TP均达到地表水Ⅳ类水要求,出水TN优于 12 mg/L 排放限值要求,出水 BOD_5 平均值为 1.48 mg/L ,出水SS平均值为 6.08 mg/L ,其他各项指标均满足一级A标准,实现了预期目标。

② 该废水处理厂正式运行以来,事故池共启动过两次事故池,一次是夏季大量初雨进入处理系统导致处理水量激增,另一次是检测来水主要水质指标突然升高。实际运行效果表明,事故池起到调节水量水质的作用,且设置事故池对石化废水处理非常必要。

③ 运行期间进水 BOD_5 平均值为 61.7 mg/L ,进水B/C比、C/N比均不高,需采用水解酸化提高废水可生化性和碳氮比。选用“五段式Bardenpho+MBBR”工艺去除 $\text{NH}_3\text{-N}$ 和TN。从运行反馈来看,出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 稳定在 1.0 mg/L 以下,TN稳定在 10 mg/L 以下,“水解酸化+五段式Bardenpho+MBBR”具有处理效率高和节约碳源投加成本的优势。

④ 活性焦吸附对COD、色度等去除效果显著,出水透明度高。活性焦价格优势明显,比同规格活性炭低约30%,降低了运行费用。

表2 2024年月平均进出水水质、水量

Tab.2 Monthly average influent and effluent quality and quantity in 2024

项目	水量/(m ³ ·d ⁻¹)	COD/(mg·L ⁻¹)		NH ₃ -N/(mg·L ⁻¹)		TN/(mg·L ⁻¹)		TP/(mg·L ⁻¹)	
		进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水
2024年1月	20 121	239.9	21.9	14.38	0.20	20.71	2.67	1.22	0.07
2024年2月	17 796	234.2	21.7	13.42	0.13	18.98	2.13	0.89	0.07
2024年3月	21 762	227.2	23.4	14.32	0.23	20.12	5.05	0.83	0.08
2024年4月	24 121	227.4	25.8	14.99	0.13	20.12	4.24	1.83	0.10
2024年5月	21 134	233.9	22.2	14.34	0.13	20.69	4.41	1.39	0.07
2024年6月	22 037	233.3	21.5	15.31	0.13	20.46	6.58	1.43	0.06
2024年7月	25 932	222.0	24.1	16.63	0.18	20.59	5.00	1.23	0.07
2024年8月	20 160	227.8	23.4	14.59	0.13	19.84	5.41	1.37	0.11
2024年9月	18 131	229.8	25.0	13.96	0.13	20.85	4.99	0.99	0.12
2024年10月	23 451	225.3	24.4	15.07	0.14	23.71	5.36	1.05	0.09
2024年11月	22 575	235.8	21.7	13.39	0.13	25.17	4.24	1.02	0.07
2024年12月	22 796	227.3	23.0	13.82	0.37	21.23	4.08	1.02	0.10
最大值	29 706	458.0	29.5	34.83	0.97	56.09	9.19	5.44	0.19
最小值	5 726	190.0	18.2	10.03	0.11	11.59	1.57	0.15	0.04
平均值	21 689	230.3	23.1	14.35	0.17	21.05	4.52	1.19	0.08

6 结论

东营港某污水处理厂的进水以石化废水为主,采用“水解-IFAS-臭氧催化氧化-活性焦吸附”组合处理工艺。实践表明,事故池可有效保障系统稳定,水解酸化显著提升废水可生化性及碳源利用率,IFAS工艺能够高效去除COD、NH₃-N、TP并实现深度脱氮,臭氧催化氧化与活性焦吸附深度处理能有效去除难降解有机物及色度,活性焦较活性炭成本降低约30%。该组合工艺具有抗冲击负荷能力强、处理效率高、出水水质稳定、运行成本较低、操作灵活的优势,可供类似石化废水处理借鉴。

参考文献:

- [1] 罗晓通,林衍,王晓杰,等. 水解-ABR-前置缺氧-两级A/O-混凝处理制药废水[J]. 中国给水排水,2019,35(20):85-91.
LUO Xiaotong, LIN Yan, WANG Xiaojie, *et al.* Treatment of pharmaceutical wastewater by combined process of hydrolytic acidification, ABR/pre-anoxia, two-stage A/O, and coagulation sedimentation [J]. China Water & Wastewater, 2019, 35(20): 85-91 (in Chinese).
- [2] 杨海娇,马晓龙,李雨航,等. 某工业园区污水处理厂Bardenpho工艺设计与运行[J]. 中国给水排水,2024,40(18):80-84.

YANG Haijiao, MA Xiaolong, LI Yuhang, *et al.* Design and operation of Bardenpho process in a wastewater treatment plant in an industrial park [J]. China Water & Wastewater, 2024, 40(18): 80-84 (in Chinese).

- [3] 宋相通,徐祖武,董滨. 固定生物膜-活性污泥脱氮工艺研究进展与应用[J]. 水处理技术,2022,48(2):29-33.
SONG Xiangtong, XU Zuwu, DONG Bin. Research progress and application of fixed biofilm activated sludge process for nitrogen removal [J]. Technology of Water Treatment, 2022, 48(2): 29-33 (in Chinese).
- [4] 李国金,李霞,王万寿,等. 活性焦吸附工艺在市政污水深度处理中的应用[J]. 给水排水,2018,44(5):28-30.
LI Guojin, LI Xia, WANG Wanshou, *et al.* Application of active coke adsorption process in advanced treatment of municipal wastewater [J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 44(5): 28-30 (in Chinese).

作者简介:刘其国(1971-),男,山东东营人,大学本科,高级工程师,主要从事港口等基础设施的建设管理等工作。

E-mail:qw27869@163.com

收稿日期:2025-08-11

修回日期:2025-10-24

(编辑:衣春敏)