

Problem Analysis and Countermeasures of the Refining and Chemicals Wastewater Biochemical Treatment System

Baoshan Liu¹, Jiaotao Zhao², Laifeng Liu², Chaoqun Feng², Caixia Lu¹

¹Tianjin Haihua Environmental Engineering Co., Ltd., Tianjin

²PetroChina Changqing Petrochemical Company, Xianyang Shaanxi

Email: luyiping1024@sina.com

Received: Jul. 1st, 2020; accepted: Jul. 17th, 2020; published: Jul. 24th, 2020

Abstract

With the strict control of the state on the environmental pollutants discharge, higher efficiency and better stability of the wastewater biochemical treatment system are required. Problems such as the effluent quality deterioration and sludge performance were systematically investigated in terms of the pollutants load, operation parameters, hazardous materials and so on, related with the three main wastewater quality indexes COD, ammonia and total nitrogen. Countermeasures are proposed aimed at the concrete problem, which will provide technical guidance for the stable operation of refining and chemicals wastewater biochemical treatment system.

Keywords

Problem Analysis and Countermeasures, Biochemical System, A/O Process, Refining and Chemicals Wastewater, Non-Filamentous Bacteria

炼化污水生化处理系统常见问题分析及对策

刘宝山¹, 赵剑涛², 刘来峰², 冯超群², 陆彩霞¹

¹天津海化环境工程有限公司, 天津

²中石油长庆石化公司, 陕西 咸阳

Email: luyiping1024@sina.com

收稿日期: 2020年7月1日; 录用日期: 2020年7月17日; 发布日期: 2020年7月24日

摘要

随着国家对环境污染物排放的严格管控, 对污水生化处理系统的高效性及稳定性要求越来越高。针对COD、氨氮、总氮三大主要水质指标, 从污染物负荷、操作参数、有毒有害物质等方面, 系统分析了炼化污水

文章引用: 刘宝山, 赵剑涛, 刘来峰, 冯超群, 陆彩霞. 炼化污水生化处理系统常见问题分析及对策[J]. 水污染及处理, 2020, 8(3): 88-96. DOI: 10.12677/wpt.2020.83012

生化处理系统出水水质恶化、污泥性能变差等常见问题，并针对具体问题提出相应解决对策，为炼化污水生化处理系统的稳定运行提供技术指导。

关键词

问题分析及对策，生化系统，A/O工艺，炼化污水，非丝状菌膨胀

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

生化法是最经济、高效、应用最为广泛的污水处理技术。随着《石油炼制工业污染物排放标准(GB 31570-2015213)》以及各地地方排放标准的相继出台，以及国家对于污染物排放的严格管控，企业对于生化系统运行稳定性要求越来越高，水质指标允许的波动范围不断缩小，污水精细化处理提上日程[1]。生化处理的参与主体是微生物，氧化反应过程复杂，受水质、环境因素影响较大；而石油炼化企业废水组成复杂，污染物种类繁多，主要污染物包括 COD、氨氮、石油类、总氮、挥发酚、氰化物等，且由于不同原料性质不同，导致企业废水污染物类型经常变化，易引起生化处理系统冲击，导致出水水质波动，引发超标排放风险[2]。污泥膨胀是炼化企业生化处理的难题，相关研究较多，如刘建龙、江奇志、朱新元等研究者针对炼油企业污

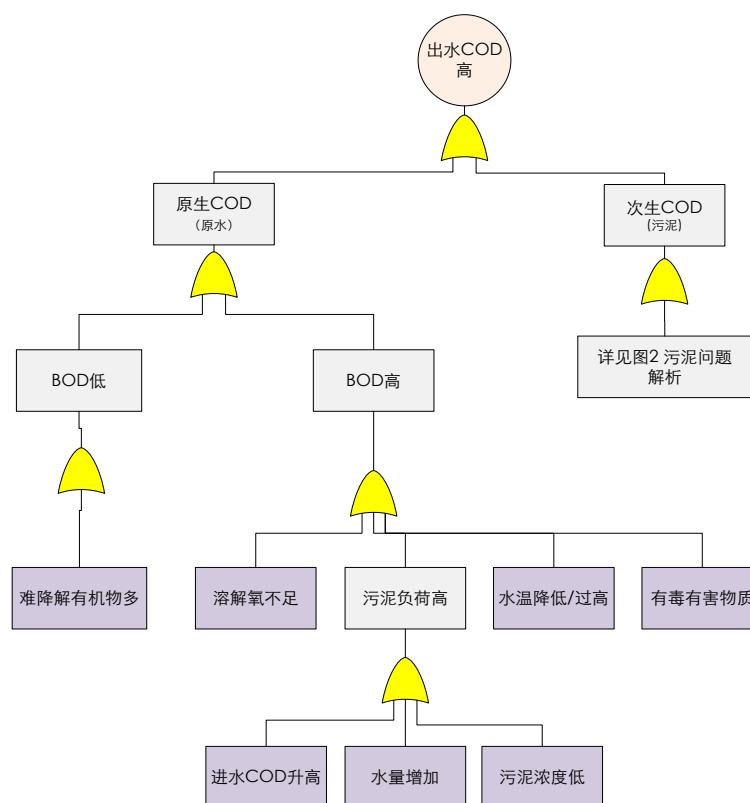


Figure 1. Analysis of COD problem

图 1. COD 问题解析

泥膨胀问题进行了详细的原因分析并提出有效控制措施[3] [4] [5]。本文以典型的炼化废水生化处理工艺——A/O 工艺为例,对三大主要水质指标 COD、氨氮和总氮去除影响因素展开分析,以便帮助企业从复杂的影响因素中快速找到问题症结,及时采取有效解决方案。同时,也有助于企业提前采取措施,预防问题发生。

2. COD 问题分析及解决方案

2.1. 原因分析

生化出水 COD 较正常值高,其原因分析详见图 1。增加的 COD 有两个来源:一是原水污染物成分发生变化,称为原生 COD;二是由于环境、运行参数等导致生化污泥性能变差,胞内物质溶出、胞外分泌物增加以及污泥解体等引起的 COD 升高,称为次生 COD。炼化污水生化处理系统中,两种情况可能同时发生。

2.1.1. 原生 COD 问题

对于原生 COD 问题,归纳为污染物种类、浓度、水量、环境条件 4 类因素发生变化,其具体表现如表 1。

Table 1. Intrinsic COD problem reasons and exhibition

表 1. 原生 COD 问题原因及具体表现

	主要原因	具体表现
1	难降解有机物增多	进水 B/C 比降低,出水 COD 升高、BOD 变化不大,短期性污泥性能变化不大;典型水质如污水回用后的反渗透浓水
2	溶解氧不足	曝气量低, O 池末端溶解氧降低,且一般低于 3 mg/L。
3	进水 COD 升高	生化进水 COD 显著增加, B/C 比变化不大。
4	水量增加	生化进水水量连续(一般至少为几天)增加,其他条件不变
5	污泥浓度低	排泥量增加或污泥存在流失, MLSS 浓度显著降低
6	水温降低或过高	水温突然大幅降低(如气温影响);来水水温高于 40 ℃

2.1.2. 次生 COD (污泥)问题

污泥问题是污水场最为常见的问题,直接关系到污水处理系统运行的稳定性,可分为污泥膨胀和污泥解体两种,其原因分析详见图 2。

1) 污泥膨胀

污泥膨胀在工业废水生化处理中最为常见且影响较大,污泥絮体变轻,体积增大,沉淀性变差,容易造成污泥大量流失。污泥膨胀分丝状菌膨胀和非丝状菌膨胀两种。其中,丝状菌膨胀诱因很多,包括低温、低溶解氧、营养物质缺乏等[6] [7] [8]。炼化污水生化处理系统中,污泥膨胀主要以非丝状菌膨胀为主。非丝状菌膨胀主要表现在胞外积贮大量压缩性差的高粘性物质,污泥絮体被高度分散,难以聚集浓缩。发生非丝状菌膨胀时,微生物镜检可以看到胞外分泌物平铺在视野范围内,细菌难成簇,游离散落在胞外分泌物中。分析非丝状菌膨胀产生原因,有如下几方面。

一是营养(磷)缺乏。磷是微生物细胞中细胞核核酸和细胞壁磷脂双分子层的重要组成成分,也是 ATP/ADP 的重要组成元素。当磷不足时,污泥吸附的大量有机物无法同化为微生物体,转移至胞外,导致胞外聚合物(EPS)中碳水化合物增多,蛋白质减少,从而引发非丝状菌膨胀[9]。

二是系统有机负荷突然增加,在炼化废水中一般体现为有机物浓度的增加而超出污泥降解限度,导致有机物胞外积累。

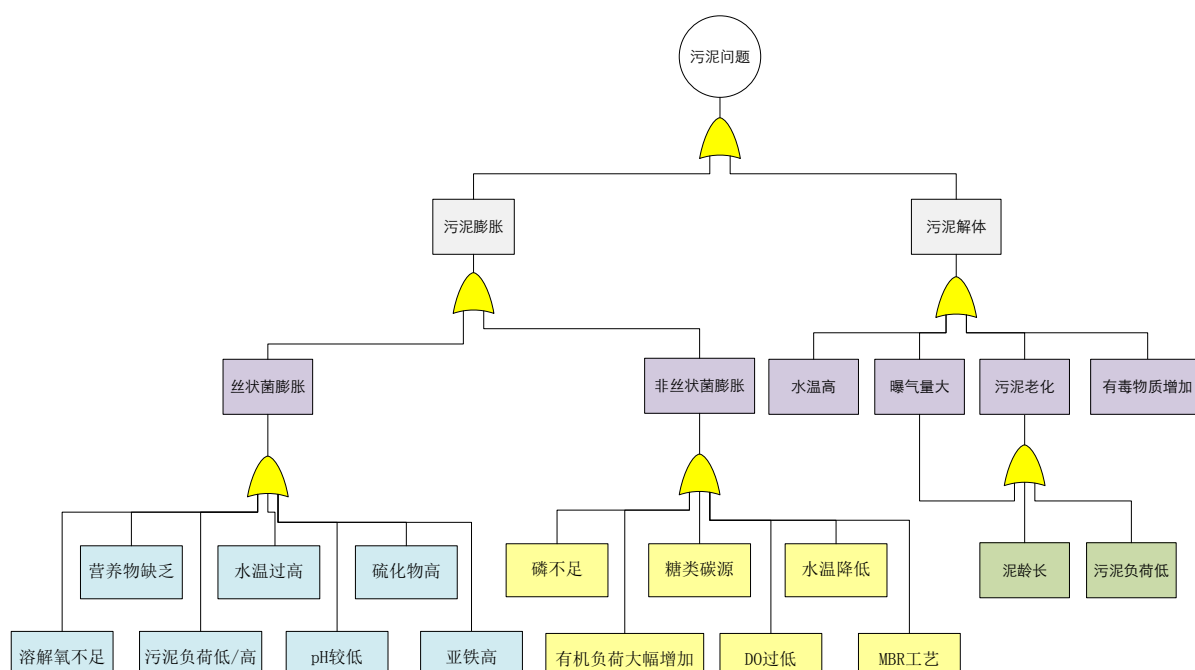


Figure 2. Analysis of sludge problem

图 2. 污泥问题解析

三是出现不利生长环境因素，如环境温度大幅降低，溶解氧不足等，导致生物降解速率降低，有机物胞外积累[4]。

四是在 A/O-MBR 工艺中，由于 MBR 膜孔径小，对于大分子的胞外多糖物质和蛋白质有较好的拦截效果，EPS 在系统中不断富集，仅能通过随排泥少量排出系统[10]。高浓度的 EPS 累积，导致污泥沉淀性差，SVI 值较高，发生非丝状菌膨胀。中石油长庆石化公司生化处理采用 A/O-MBR 工艺，O 池 SV 值一般在 80 以上，遭受冲击时，可高达 94 甚至更高。由于膜的拦截作用，COD 去除效果受影响小，但膜污染会加重，清洗频次增加。

另外，在炼厂更换油品或者电脱盐单元出现故障时，污染物成分的转变以及浓度的增加，易引起生化系统冲击，发生非丝状菌膨胀。张立桅针对油类物质对生化处理系统影响进行了跟踪分析，发现当油含量从 35.5 mg/L 升高至 107.5 mg/L 时，生物相发生了显著变化，污泥泥质松散，活性降低，COD 去除能力降低 29%，危害作用时间可长达 15 d [11]。

2) 污泥解体

污泥解体原因主要有几方面：一是污泥膨胀时，曝气强度高，污泥被曝散，形成细小絮体，游离菌增多；二是有毒有害物质的侵害，微生物活性变差，造成污泥解体；三是水温高，尤其是夏季，炼化污水来水温度高，生化池多为密封，散热不充分，生化池水温高时可达 40℃，污泥易发生解体。

2.2. 解决方案

针对 COD 问题，依据上述原因分析，有针对性提出解决方案，见表 2。

3. 氨氮高原因分析及解决方案

3.1. 原因分析

炼化污水中的氨氮主要来自酸性水，在酸性水汽提装置稳定运行时，生化处理系统出水氨氮可稳定

Table 2. Solutions to COD problems and the expectation effects**表 2.** COD 问题解决方案及预期效果

	主要原因	解决方案	预期效果
1	难降解有机物增多	增加预处理或高级氧化深度处理	去除部分 COD, 生化系统负荷降低
2	溶解氧不足	提高曝气量, 完善曝气设施 或降低进水水量	供氧充足, COD 去除速率升高
3	负荷增加(进水 COD 升高, 水量增加, 污泥浓度低)	降低负荷, 减少进水量, 提高污泥浓度; 投加高效菌剂和营养剂	污泥负荷降低; 生物强化提升 COD 去除效果
4	水温降低	减少进水量, 增加污泥浓度	污泥负荷降低, 出水水质稳定达标
5	有毒有害物质增加	查找物质来源, 切出有毒废水, 降低进水量, 必要时投加高效菌剂 及营养剂, 或置换污泥	污水毒性弱化, 生物强化提升去除效果, 抗 冲击能力增强
6	营养物不足(P)	投加磷盐等	保持污泥活性以及良好沉降性能
7	水温高	增加冷却塔进行降温至 40 ℃ 下	保持污泥活性以及良好沉降性能
8	污泥老化	及时定期排泥, 防止污泥老化	保持污泥高活性, 提升 COD 去除效果

控制在 5 mg/L 以下。但由于硝化菌对外界环境敏感, 其活性易受到环境变化影响。氨氮问题的解析详见图 3。当进水氨氮浓度升高或水量增加时, 因硝化菌世代周期长, 生长速度慢, 污泥浓度难以在短时间内提升。排泥量突然增加, 系统内硝化菌数量减少, 即便进水氨氮总量不变, 出水氨氮也有升高的可能。

COD 负荷变化直接影响系统硝化效果。研究表明, 进水 COD 浓度是污泥中硝化菌占比的主要影响因素, 当进水中 COD/NH₃-N 从 0 升高到 1 时, 氨氮去除速率降低约 70% [12] [13]。因此, 在进水 COD 浓度升高时, 出水氨氮浓度可能升高。

硝化反应受水温影响显著, 最佳硝化水温为 25℃, 水温低于 15℃ 时, 硝化速率显著变慢, 低于 10℃ 时, 无硝化效果。炼化污水水温一般都维持在 30℃ 以上, 但当外界气温突然大幅下降时, 硝化速率也会受到影响, 导致出水氨氮增加。

理论上, 1 g 氨氮转化为硝态氮消耗 7.14 g 碱度, 碱度不足时硝化速率显著降低[14]。实践表明, 当 pH 值低于 6.5 时, 出水氨氮浓度明显升高, 低于 6 时, 基本上无硝化效果。

对于炼化污水处理系统, 除上述因素影响出水效果外, 有毒有害物质冲击最为常见, 且难以恢复。物质的毒害性和物质浓度有关: 当物质浓度处于低水平时, 不影响生化效果, 可能还是易降解的碳源; 但当毒性物质增加至一定浓度时, 硝化菌的生长受到抑制甚至失活。常见的有毒有害物质为硫化物、酚、石油类等[15] [16] [17], 是硝化菌受冲击的主要因素。

对于新建的污水处理系统, 启动后仍没有硝化效果, 可能有两方面原因: 一是污水中有毒有害物质存在, 导致硝化菌无法生存; 二是接种污泥中无硝化菌, 或是泥龄过短, 经过一定运行时间后硝化菌被淘汰出系统。

3.2. 解决方案

由于硝化菌为自养菌, 生长速度慢, 世代周期长, 当进水氨氮增加时, 去除的氨氮总量很难在短期内提高, 因此出水氨氮随之升高。根据多家炼厂的运行经验, 当生化系统受冲击时, COD 问题在冲击后短期内可恢复, 但硝化功能很难通过系统自身恢复, 需外加措施。针对硝化系统存在的这些问题, 提出解决方案如表 3。

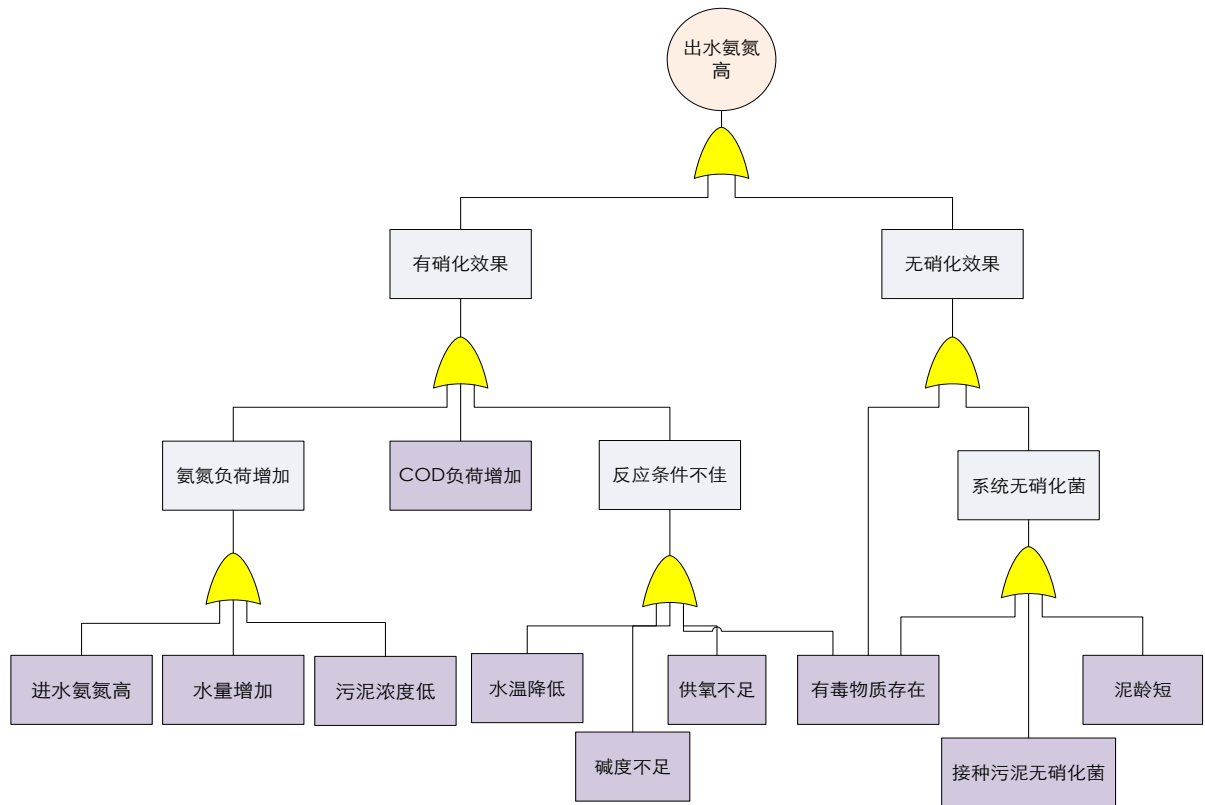


Figure 3. Analysis of ammonia nitrogen problem

图 3. 氨氮问题解析

Table 3. Solutions to ammonia nitrogen problems and the expectation effects

表 3. 氨氮问题解决方案及预期效果

	产生原因	解决方案	预期效果
1	1) 氨氮负荷增加(包括进水量增加, 或氨氮浓度升高, 或污泥浓度降低)。 2) 水温降低 3) COD 负荷增加	减少进水量, 投加具有硝化功能的污泥或高效硝化菌	硝化菌负荷降低, 出水氨氮浓度下降
2	碱度不足, pH 值低	生化池投加碱液, 控制出水 pH 值在 7 以上	碱度充足, 硝化效果恢复正常
3	供氧不足	增大曝气量, 减少进水量	溶解氧充足, 硝化效果恢复正常
4	泥龄短	减少排泥量, 增加污泥浓度	硝化菌数量增加, 硝化效果改善
5	有毒有害物质冲击	切出有毒害废水, 投加具有硝化功能的污泥或高效硝化菌	毒害因素解除, 新的硝化系统建立, 出水氨氮浓度逐渐降低

4. 总氮问题及解决方案

4.1. 原因分析

总氮是目前炼化企业最为关注的污水外排指标。总氮是有机氮、氨氮和硝态氮(硝酸盐和亚硝酸盐)等各类含氮物质的统称, 其问题分析如图 4。

污水原水中含有含氮杂环、硝基、偶氮基以及含氮聚合物时, 由于其结构稳定, 生化处理难以将其转化为氨氮, 从而无法通过生物脱氮去除, 如腈纶废水等, 此时排水中的总氮主要为有机氮。炼油污水中该类物质较少, 氨氮正常运行状态下也可控制在较低水平, 硝态氮通常是总氮的主要构成。虽然炼化

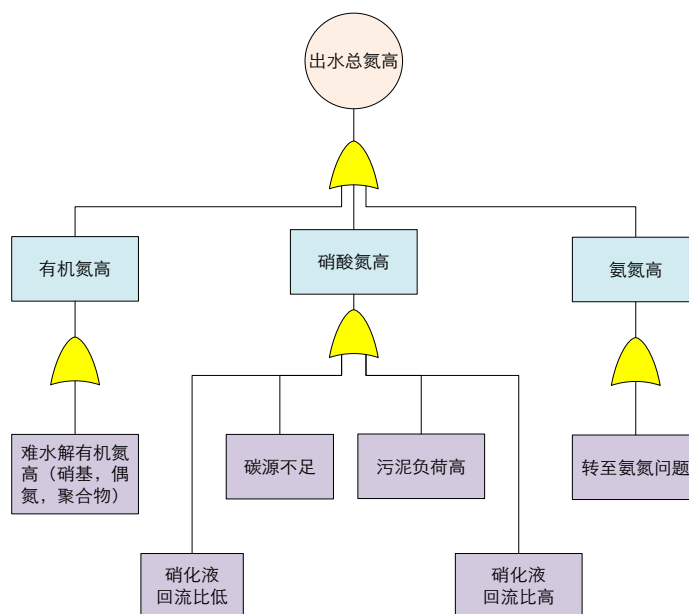


Figure 4. Analysis of total nitrogen problem

图 4. 总氮问题解析

污水处理系统设计了 A/O 生物脱氮工艺,但由于之前环保对总氮指标要求不严,很多系统运行效果不好,难以满足日益严格的排放要求。尤其是污水处理后采用超滤 - 反渗透双膜工艺回收,原水总氮经 3~4 倍浓缩,浓水中总氮高达 50~100 mg/L,大幅高于排放标准限值,是目前企业急需解决的问题。

A/O 工艺脱氮的效率取决于硝化液回流比 r ,其理论去除率计算公式为: $r/(r+1) \times 100\%$ 。 r 越低,总氮去除率越低。但由于硝化液来自好氧池末端出水,含氧量高,当 r 过高时,回流硝化液携带大量溶解氧,破坏缺氧池的无氧环境,影响反硝化反应[14]。反硝化过程中消耗碳源,一般 BOD: TN 质量比在 3~5。炼化污水 BOD: TN 值一般处于该范围,无需外加碳源,但由于水质的波动性以及总氮高去除率的要求,有时需在缺氧池投加部分碳源,碳源以葡萄糖、甲醇、乙酸钠为主,主要考虑其经济性。对于反渗透浓水的脱氮处理,总氮浓度高,可生化性差,必须外加碳源,才能满足总氮去除率的要求。

依据王震等人的研究成果,以甲醇和乙酸钠为碳源的硝酸盐降解反应的半饱和系数 K_s 范围在 1.79~9.62 mg/L [18]。结果表明,硝酸盐浓度在较低的水平时(如 ≤ 15 mg/L),硝酸盐降解速率随硝酸盐浓度降低而降低,意味着需要实现的总氮浓度越低,反应越慢,所需要的反应时间越长,污泥负荷越低。这一点对于需要达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)的企业是一项严峻的挑战,在脱氮设计时需考虑到充足的停留时间。

4.2. 解决方案

对于以硝态氮为主的总氮去除问题,一是调整工艺参数,提高现有 A/O 工艺的脱氮效率,二是新增生物脱氮装置,具体解决方案详见表 4。

5. 结论

对于炼化污水生化处理系统中的常见问题,归纳其原因,主要有以下几方面:

- 1) 进水污染物负荷增加,如进水浓度、水量增加,污泥量降低;

Table 4. Solutions to total nitrogen problems and the expectation effects**表 4.** 总氮问题解决方案及预期效果

	产生原因	解决方案	预期效果
1	有机氮含量高	增加高级氧化预处理, 将有机氮转化为氨氮; 或吸附深度处理	有机氮转化为无机氮通过生物脱氮去除, 或通过吸附直接将有机氮化物去除, 最终降低总氮浓度
2	氨氮高	详见章节 2.2 解决方案	详见章节 2.2 解决方案
3	硝化液回流比低	根据总氮去除率要求计算理论回流比, 调大回流量 (回流泵能力)	总氮去除率提高
4	硝化液回流比高	降低硝化液回流比, 如根据公式计算达不到总氮去除率要求, 将一级 A/O 工艺改为二级 A/O 工艺	总氮去除率提高
5	碳源不足	A 池外加葡萄糖、甲醇、乙酸钠等碳源	碳源充足, 反硝化正常进行
6	污泥负荷高(对应)	降低进水量, 增加污泥浓度, 或新增生物脱氮装置	降低污泥反硝化负荷, 出水总氮达标

2) 操作参数不合适, 如 pH 值、溶解氧、回流比、碱度等;

3) 进水水质成分变化, 如难降解有机物/含氮化合物增加, 有毒有害物质, 污染物成分占比等。

4) 处理工艺的选用, 如 MBR 工艺。

针对不同的问题根源, 选用合适的解决方案, 可及时、高效地恢复生化系统功能, 降低环保压力, 也可为污水厂的日常运行提供经验借鉴。

参考文献

- [1] 王琼. 中国海油炼化污水处理与回用技术综述[J]. 工业水处理, 2014, 34(6): 14-16+28.
- [2] 陈国, 宋阳, 曲靖. 石油炼化企业污水处理场提标改造工作的探讨[J]. 工业水处理, 2019, 39(7): 10-13.
- [3] 刘建龙, 李世卿, 张栋. 华北某炼油厂污水处理活性污泥膨胀原因分析与控制措施[J]. 广东化工, 2015, 42(9): 125-127.
- [4] 朱新元, 杨景丽. 石化废水非丝状菌活性污泥膨胀原因分析及对策[J]. 工业水处理, 2018, 38(8): 102-104.
- [5] 江奇志. 炼油厂污水处理场活性污泥膨胀原因分析和控制措施[J]. 工业用水与废水, 2019, 50(1): 51-53+76.
- [6] 高春娣, 张娜, 韩徽, 等. 低温下丝状菌膨胀污泥的微生物多样性[J/OL]. 环境科学: 1-14. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.201912048>, 2020-07-11.
- [7] 王建芳, 赵庆良, 林侃侃, 等. 低溶解氧和磷缺乏引发的非丝状菌污泥膨胀及控制[J]. 环境科学, 2007, 28(3): 545-550.
- [8] 高春娣, 彭永臻, 潼川哲夫, 等. 营养物质缺乏引起的丝状菌污泥膨胀及其控制[J]. 水处理技术, 2003, 29(3): 159-162.
- [9] Guo, J.H., Peng, Y.Z., Wang, S.Y., et al. (2014) Filamentous and Non-Filamentous Bulking of Activated Sludge Encountered under Nutrients Limitation or Deficiency Conditions. *Chemical Engineering Journal*, **255**, 453-461. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.075>
- [10] 陈春梅, 张君, 李秀芬, 等. 曝气强度对膜生物反应器中胞外聚合物组成及分布的影响[J]. 食品与生物技术学报, 2015, 34(9): 920-925.
- [11] 张立桅. 油类物质对生化处理系统影响的跟踪分析[J]. 环境工程, 1993, 11(1): 12-16.
- [12] Bassin, J.P., Abbas, B., Vilela, C.L.S., et al. (2015) Tracking the Dynamics of Heterotrophs and Nitrifiers in Moving-Bed Biofilm Reactors Operated at Different COD/N Ratios. *Bioresour Technol*, **192**, 131-141. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.051>
- [13] Zhu, S.M. and Chen, S.L. (2001) Effects of Organic Carbon on Nitrification Rate in Fixed Film Biofilters. *Aquacultural Engineering*, **25**, 1-11. [https://doi.org/10.1016/S0144-8609\(01\)00071-1](https://doi.org/10.1016/S0144-8609(01)00071-1)
- [14] 张自杰, 林荣忱, 金儒霖. 排水工程[M]. 第四版, 下册. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 309.
- [15] 蒋玲燕, 周振, 王英俊, 等. 硫化物对污水处理厂硝化菌活性的抑制作用[J]. 环境工程学报, 2012, 6(11): 4065-4068.
- [16] 王雅平, 杨宁波, 马桂香, 等. 毒性物质苯酚对除磷系统污泥活性及性能的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(3):

82-86.

[17] 邓星明, 吴巨生, 宫大铎. 炼制高含硫原油时污水硫化物浓度对生化处理的影响[J]. 石油炼制与化工, 1980(4): 56-59.

[18] 王震, 吴晨炜, 王昭玉, 等. 不同碳源异养反硝化动力学研究[J]. 应用化工, 2019, 48(2): 345-349.