doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2012.06.009

炼油污水处理场无组织废气治理项目运行分析

李 颖

(中国石油大庆炼化公司)

摘 要 由于炼油化工污水中恶臭物质的嗅阈值较低,所以污水处理场无组织废气产生的异味一直是影响区域环境质量的重要因素。针对炼油污水处理场异味扩散影响周边环境质量的现象,采用生物氧化技术处理无组织废气,从项目实施的必要性、采用工艺、原理进行论述,对运行效果进行总结分析,经过对炼油污水处理场无组织废气治理,区域环境质量明显改善。

关键词 炼油污水;无组织废气;生物氧化技术

中图分类号:X701.7 文献标识码:A 文章编号:1005-3158(2012)06-0027-04

0 引 言

大庆炼化公司炼油污水处理场于 1997 年建成投产,设计处理量 1 000 m^3/h,占地面积为 5.4 万 m^2,采用隔油、浮选、生化处理工艺。污水直接进入 2 座 10 000 m^3 隔油调节罐,隔油罐出水进入平流式隔油池,隔油池出水含油控制小于 50 mg/L;一、二级浮选池采用部分加压回流溶气气浮工艺,溶气由系统风提供,进入生化池污水含油控制小于 30 mg/L;生化池采用 A/O 活性污泥法,鼓风推流式曝气。生化前段为缺氧段,池内溶解氧控制 0~0.5 mg/L,缺氧段采用生物膜法,生物膜粘在框架式组合填料上,曝气器为微孔曝气器。生化池后段为好氧段活性污泥法,采用膜式曝气器充氧曝气,池内溶解氧控制 2~5 mg/L,污水经沉淀后过滤,过滤罐滤料为核桃壳,滤后出水设计含油 10 mg/L、COD 150 mg/L、氨氮 50 mg/L,实际运行含油 1~3 mg/L、COD 70~100 mg/L、氨氮 0.5~2 mg/L,出水送污水深度处理回用装置进一步处理,回用于循环水和锅炉脱盐水补充水。

该炼油污水处理场在运行过程中,各敞口池的无组织挥发和生化曝气等过程释放恶臭气体,异味影响周边环境质量[1]。为解决这种无组织排放异味的影响,对污水处理场敞口池进行封闭,采用生物氧化工艺,对收集的气体进行处理后高位排放,减少恶臭影响。

1 技术简介与工艺流程

国内外现有的污染气体处理技术主要有:热氧化法、物理化学法、低温等离子法、植物提取液喷淋、生物氧化法等[2]。生物氧化法是利用特种微生物菌群以污染气体为营养源的特点,经过生物化学反应将污染物转化为简单物质。目前该处理技术在国际上处于领先水平,具有运行和维护费用低,易于自动化控制,不产生二次污染等优点[3]。结合大庆炼化公司含油污水处理场无组织废气的实际情况,采用生物氧化处理技术。

首先对炼油污水处理场的 8 座好氧池,4 座厌氧池,1#、2# 隔油池,1#、2# 一级气浮池等敞口池体所产生的无组织废气进行封闭收集,其次经管道输送到生物氧化处理装置净化,最后高位排放。生物氧化处理装置处理量为 50 000 m^3/h,采用北京沃太斯环保科技发展有限公司引进的美国 BRI 生物氧化技术。

经密闭收集的废气直接进入系统的生物滴滤装置底部,在生物滴滤装置内,气流被抽送通过喷淋系统,借助水喷淋可捕获颗粒物和水溶性化学物质,这些物质滴入到滤液槽中被生物降解,一部分滤液则通过管线进入污水处理系统,而滤液槽通过加入新鲜水以保持适当的水位、pH 值和电导率。然后气流从生物滴滤装置顶部通过除雾器,除去水滴,进入生物氧化装置顶部,再向下经过滤床上含有微生物和菌类的滤球加以捕获并消耗大多数残留的有毒有害气体,处理后的气体从生物氧化装置底部排出,经 60 m 高架源排放。炼油污水处理场无组织废气治理流程见图 1。

2 工艺原理

污染物去除的实质是以无组织废气作为营养物

李颖,1997 年毕业于东北农业大学环境保护专业,现在中国石油大庆炼化公司质量安全环保处从事环境保护管理工作。通信地址:黑龙江省大庆市让胡路区马鞍山大庆炼化公司质量安全环保处,163411

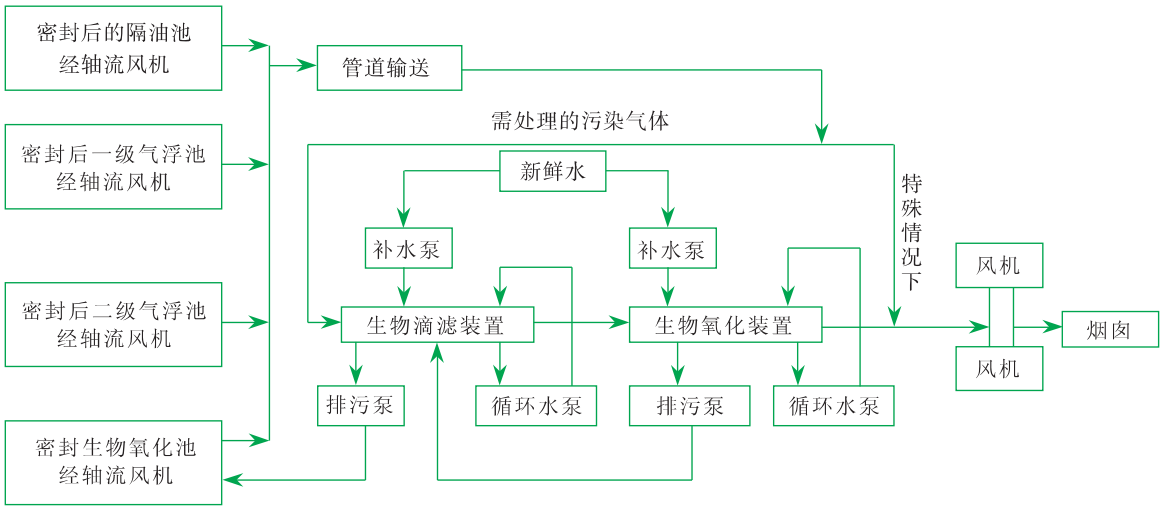

图 1 炼油污水处理场无组织废气治理流程

质被微生物吸收、代谢以及利用[4]。这一过程是微生物的相互协调，比较复杂，它由物理、化学、物理化学以及生物化学反应所组成，生物氧化反应处理废气经过以下三个阶段。

2.1 污染物的溶解

污染物在通过滴滤介质时，与连续喷淋的滴滤液充分接触，是饱和性加湿过程，亲水性污染物溶于水中成为液相中的分子或离子，疏水性污染物在这个过程中被水膜包裹。即污染物由气相转移到液相，相平衡过程遵循亨利定律。

2.2 污染物的吸附、吸收

水溶液中亲水污染物被微生物吸附、吸收，污染成分从水中转移至微生物体内。作为吸收剂的水被再生复原，继而再用以溶解新的废气成分。包裹疏水性恶臭物质的水膜通过生物膜表面时被生物膜吸附，被吸附的有机物经过生物转化，即通过微生物细胞外酶对不溶性和胶体状有机物的溶解作用后，才能相继被微生物摄入体内。如淀粉、蛋白质等大分子有机物在微生物细胞外酶（水解酶）的作用下，被水解为小分子后再进入细胞体内[2]。

2.3 污染物的生物降解[1-2]

进入微生物细胞的污染成分作为微生物生命活动的能源或养分被分解和利用，从而使污染物得以去除。具体转化过程如下：

进入微生物细胞体内的有机物，在各种细胞内酶（如脱氢酶、氧化酶等）的催化作用下，微生物对其进行氧化分解，同时进行合成代谢产生新的微生物细胞。一部分有机物通过氧化分解最终转化为 H_2O 和 CO_2 等稳定的无机物质，并从中获取合成新细胞物质（原生质）所需要的能量。此过程可用下式表示：

$$C_xH_yO_z+(x+y/4-z/2)O_2 \xrightarrow{酶} xCO_2+(y/2)H_2O+\Delta H$$

与此同时，微生物利用另一部分有机物及分解代谢过程中所产生的能量进行合成代谢，以形成新的细胞物质。此过程可用下式表示：

$$nC_xH_yO_z+nNH_3+n(x+y/4-z/2-5)O_2 \xrightarrow{酶} (C_5H_7NO_2)_n+n(x-5)CO_2+(n/2)(y-4)H_2O-\Delta H$$

上述转化过程中，当底物（微生物的食物）含量充足时，微生物处于快速增长阶段，有大量新的细胞合成，但随着底物不断氧化分解及微生物和细胞物质数量的不断增长，微生物生长对底物的需求量越大，微生物将进入体内源呼吸阶段。此时微生物对自身细胞物质进行氧化分解，并产生能量，维持其生长繁殖。提供能量的主要方式见下式：

$$(C_5H_7NO_2)_n+5nO_2 \xrightarrow{酶} 5nCO_2+2nH_2O+nNH_3+\Delta H$$

生物氧化处理装置，主要对以下成分处理效果显著：硫化氢、氨、二甲基硫、苯系物、酚类及其它挥发性有机物[5]，尤其对 H_2S 和氨处理效果最佳，去除率可达 99%以上，其它成分也可达到 80%以上，其中无组织废气中的硫，将被特定微生物消化吸收并代谢为（亚）硫酸盐，随排污被排出系统。生物降解原理见图 2。

3 运行效果分析

3.1 调试运行

项目设计处理能力 50 000 m^3/h，2009 年 3 月 24

日相继建成，2009 年 4 月 22 日进行试运行调试，部分监测结果统计见表 2。

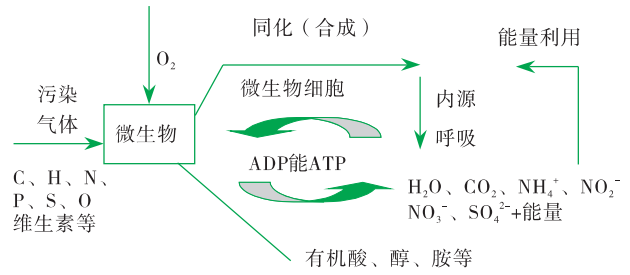

图 2　生物降解原理

表 2　运行调试期监测结果统计　　mg/m³

序号	日期	硫化氢		氨气		VOC*	
		处理前	处理后	处理前	处理后	处理前	处理后
1	2009.4.22	0.18	0.180	0.46	0.460	8.4	8.4
2	2009.5.6	0.23	0.184	0.46	0.359	8.2	6.82
3	2009.5.21	0.16	0.104	0.46	0.290	8.2	5.79
4	2009.6.3	0.17	0.068	0.47	0.179	8.2	4.07
5	2009.6.19	0.16	0.008	0.47	0.014	8.2	1.66

*：VOC 为挥发性有机化合物

由表 2 可见，经过运行验证，处理效果稳定，不仅达到了设计要求，而且实现了长周期稳定运行。

3.2 稳定运行分析

2009 年 9 月 29 日，大庆市环境监测中心站进行工程竣工环境保护验收监测，验收监测数据见表 3。

表 3　处理设施验收结果

监测点位	监测时间	氨/(mg/m³)	硫化氢/(mg/m³)	非甲烷总烃/(mg/m³)
净化前	2009.9.29	1.89～2.43	0.78～0.87	7.6～8.2
净化后	2009.9.29	0.015～0.022	0.036～0.048	1.1～1.4
排放速率/(kg/h)		0.000 925	0.002 1	0.062 5
标准*	排放浓度	/	/	5.0
	排放速率/(kg/h)	5.2	75	120

*GB 16297－1996《大气污染物综合排放标准》，GB 14554－93《恶臭污染物排放标准》

由表 3 可知，处理后非甲烷总烃排放浓度和速率远低于 GB 16297－1996《大气污染物综合排放标准》二级标准，氨和硫化氢排放速率远低于 GB 14554－93《恶臭污染物排放标准》二级标准。

通过 9 月 2 日至 10 月 21 日连续对处理前后 VOC 进行连续的跟踪监测，数据曲线见图 3。由图 3 可知，当出现进气 VOC 最大值时，出气浓度出现最大值，出气最大浓度小于 2 mg/m³，VOC 去除效果明显。

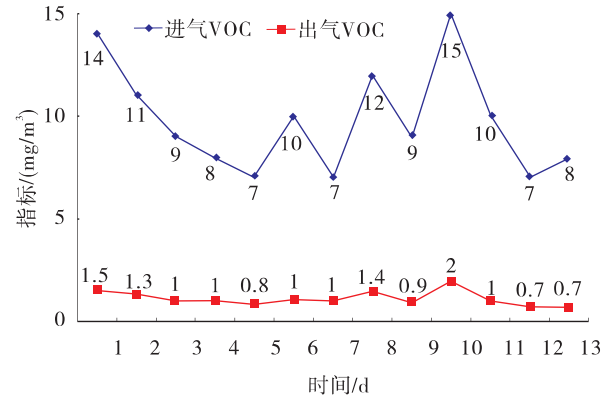

图 3　VOC 去除效果

3.3 区域环境改善

2007 年 4 月项目实施前污水场周边环境空气监测数据和 2009 年 8 月项目实施后每年对周边环境空气监测数据具体见表 4。由表 4 可知，项目实施后，炼油污水场厂界氨氮、硫化氢、非甲烷总烃污染物浓度降低 50%左右，各污染物均远低于 GB 14554－93《恶臭污染物排放标准》新改扩建标准限值。

表 4　炼油污水处理场区域监测数据　　mg/m³

监测时间	地点	氨氮	H_2S	非甲烷总烃
2007.4.28	污水场厂界	0.36	0.012	1.65
2009.8.16	污水场厂界	0.195	0.005	0.85
2010.6.11	污水场厂界	0.21	0.004	0.88

4　工艺特点

工程设计过程中充分考虑了公司化工污水处理场无组织废气治理过程中存在的问题，并借鉴同类型污水场封闭处理废气过程中的运行经验，工程设计具有以下特点[6]：

◆ 后置的抽气风机设计，使整个系统运行时处于微负压状态，大大减少了系统运行中设备和工艺管线泄漏造成的安全隐患。

◆ 工艺简洁，设备数量少，需要监控的参数极少，很容易实现无人值守，工程占地面积少，设备运行费用低。

◆ 运行过程中，不需要添加任何营养物质。

◆ 滴滤系统对气体进行饱和性加湿的同时，也起到洗气的作用，使气体里的粉尘、油等物质在此阶段能得到充分的去除，由于滴滤液里有大量微生物菌液，能使沉降到滴滤液里的物质被充分去除，从而摒除了直接用水洗气所产生的酸性物质无法直排，造成二次污染的问题，也避免了增加前处理系统的问题。

◆ 经过筛选的特殊微生物与相应的底物混配，使生物介质易于成膜，且系统的设计趋于模块化。

◆ 技术领先的复膜系统有效保证了微生物的单一性和高效性。

◆ 先进的“生物定置”技术，即与筛选微生物对应的底物组成的生物介质，不仅为筛选过的有益微生物提供养料，而且可以排斥其它微生物菌群对生物介质的影响，使项目更具有目标性和广泛的普及性。

◆ 集生物滴滤、生物液滤、生物氧化三种生物处理技术于一体，使系统能有效应对工况发生波动和各种危险工况。

◆ 工艺流程简短，能有效调节系统的溶氧量、停留时间等，去除效率高，避免了单独的生物技术去除效率不高的问题。

◆ 生物氧化系统的运行周期主要取决于载体支撑塑料支架的使用寿命，所以工程选用使用周期为 8 a 的材质，确保使用年限。

◆ 充分考虑非正常运行情况下的控制措施：当系统处于闲置或睡眠状态时（即气流明显减少），每星期做一次喷淋，每次约 5 min。重新启动时，只需将系统调回到初始的运行参数，确保水槽里的水和介质水化物处于正常排放状态。

◆ 可组合的多级滴滤和多段生物氧化设计，为系统运行提供了高抗冲击和进一步提高去除率的控制手段，确保较理想的去除效果。

5 结束语

大庆炼化公司在炼油污水处理场采用生物氧化技术，在无组织废气处理中得到了很好的应用，区域环境明显改善，解决了污水处理过程中无组织废气产生异味的环境问题，为炼油化工污水处理过程中废气的治理提供了成功经验。

参 考 文 献

[1] 郭静，梁娟，匡颖，等. 污水处理厂恶臭污染状况分析与评价[J]. 中国给水排水，2002，18(2)：41-42.

[2] 仉春华，王文君. 生物脱臭技术的现状与展望[J]. 环境污染治理技术与设备，2003，4(1)：63-65.

[3] 张晓辉. 国外生物过滤器处理化工有机废气进展[J]. 化工环保，1999(2)：84-88.

[4] 郝吉明，马广大. 大气污染控制工程[M]. 北京：高等教育出版社，1989.

[5] 曹磊，曹越. 化工项目无组织废气评价探讨[J]. 环境科学与管理，2006，31(9)：184-187.

[6] 马广大，黄学敏，朱天乐，等. 大气污染控制技术手册[M]. 北京：化学工业出版社，2010.

（收稿日期 2012-04-18）

（编辑 王 蕊）

环保部拟发布 6 项新标准规范 PM2.5 监测

新的环境空气质量标准已颁布，一些重点城市也已经开始发布 PM2.5 的监测信息，但与之配套的监测方法标准、规范却无法满足要求。环保部表示，主要问题在于缺乏仪器适用性检测技术要求。环保部近日同时公开了 6 项国家环境保护标准，以规范包括 PM2.5 在内的监测工作。

这 6 项标准包括《环境空气颗粒物（PM10 和 PM2.5）连续监测系统技术要求及检测方法（试行）》（以下简称检测方法）等。环保部有关部门透露，目前，这 6 项标准开始公开征求意见。

负责制定这 6 项标准的环保部科技司表示，PM10 和 PM2.5 监测仪器的性能好坏从源头直接决定了监测数据的最终质量。但目前我国尚未建立环境空气质量监测仪器的技术要求。

“今年发布的新环境空气质量标准，直接将 PM10 和 PM2.5 的连续自动监测提上了日程表，而国内目前还没有针对 PM2.5 连续自动监测系统技术要求的相关标准。”环保部表示，为了服务我国环境空气 PM10 和 PM2.5 连续自动监测的实施，特别是规范 PM10 和 PM2.5 连续自动监测系统的技术要求与性能，适应目前的环境监测技术和管理的迫切需求，特编制检测方法。

据标准的起草者透露，环保部在制定检测方法时，参考了美国、欧盟、日本的相关标准。“但国内的 PM10 和 PM2.5 浓度在某些地区或某些时间跨度比国外高出很多，因此，在国外使用相关指标要求不能完全适用于国内。”起草者称。

环保部建议，生产厂商在安装 PM10 和 PM2.5 连续自动监测系统时应严格执行检测方法，各级环保局在验收 PM10 和 PM2.5 连续自动监测系统时也应严格执行检测方法。

（摘编自 法制日报 2012-11-12）