



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 87101969.8

[51]Int.Cl⁵

C02F 9/00

[45]授权公告日 1995 年 3 月 15 日

[24]颁证日 95.1.8

[21]申请号 87101969.8

[22]申请日 87.3.18

[30]优先权

[32]86.3.18 [33]JP[31]60134/86

[73]专利权人 株式会社新泻铁工所

地址 日本东京都

[72]发明人 志村四郎 岩濑俊雄

佐藤旨孝 小尺三朗

C02F 1/20

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

C02F 3/12

代理人 王 杰

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 催化裂化装置的废水处理方法

[57]摘要

处理石油催化裂化装置废水的方法。包括接收步骤，将已汽提掉硫化氢和氨的废水引入生物处理槽；曝气步骤，对生物处理槽中的废水进行预定时间的曝气；沉降步骤，对生物处理槽中的活性污泥进行预定时间的沉降；排放步骤，将上层清液排放。曝气的总时间每天不超过 12 小时，间断地进行曝气。这样，产生假菌丝的酵母很快生长，有利于沉降及分离活性污泥。传统的连续式活性污泥处理法不可能实行的未稀释废水的处理，本发明的方法也能够实现，不仅使废水能始终如一地得到处理，且流出水的水质也不降低，所产生剩余污泥浆量大大减少，从而降低污泥处理负荷。

权 利 要 求 书

1. 一种处理石油催化裂化装置废水的方法, 它包括至少一个用活性污泥处理石油催化裂化废水的生物处理步骤以及作为预处理步骤的洗提硫化氢的步骤, 所述的生物处理步骤包括:

用于向具有活性污泥的生物处理槽提供废水的接收步骤, 该废水中的硫化氢与氨已经被气提掉;

用于使废水在生物处理槽中在 3—12 小时内进行曝气步骤;

用于使生物处理槽中的活性污泥发生沉降步骤;

用于在沉降步骤之后排放生物处理槽中的上清液的排放步骤;

其中每日进行曝气过程的全部时间小于或等于 12 小时。

2. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于活性污泥含有能够形成假菌丝的酵母, 它们是土生假丝酵母和/或帚状丝孢酵母。

3. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于被提供给生物处理槽的废水中铵离子、苯酚和二价硫离子的浓度分别等于或小于 150ppm, 等于或大于 50ppm 和等于或小于 10ppm。

4. 按照权利要求 1 所述的方法, 其特征在于在预定的时间内在不经曝气步骤的条件下完成将废水置于生物处理槽中进行搅拌的厌氧步骤。

5. 按照权利要求 4 所述的方法,其特征在於所述的厌氧步骤在所述曝气步骤之前进行。

6. 按照权利要求 4 所述的方法,其特征在於所述厌氧步骤在所述的曝气步骤之后完成。

7. 按照权利要求 4 所述的方法,其特征在於所述的厌氧步骤在所述的曝气步骤期间进行。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於一个周期的曝气步骤耗时 3—8 小时。

9. 按照权利要求 8 所述的方法,其特征在於一个周期的曝气步骤耗时 4—6 小时。

10. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於所述曝气步骤在生物处理槽中的 pH 值被调至 5.0 至 6.5 之后进行或者在其初始阶段的 pH 值被调至 5.0—6.5 下进行。

11. 按照权利要求 10 所述的方法,其特征在於采用磷酸作为 pH 调节剂。

12. 按照权利要求 10 所述的方法,其特征在於所述的曝气步骤在生物处理槽中的 pH 值被调至 5.0 至 6.0 之后进行或者在其初始阶段的 pH 值被调至 5.0 至 6.0 下进行。

13. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在於所述的曝气步骤的溶解氧的浓度范围取值在 0.5—6 毫克/升下进行。

14. 按照权利要求 13 所述的方法,其特征在於所述的曝气步

骤在溶解氧的浓度取值范围在 4—6 毫克/升下进行。

15. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于在所述的曝气步骤中,*MLSS* 浓度为 1000 至 2500 毫克/升,苯酚/*SS* 投放量为 0.08 至 2 千克—苯酚/千克—*SS*·天,*COD/SS* 投放量为 0.2 至 3.6 千克—*COD*/千克/*SS*·天,温度为 10 至 50℃。

说 明 书

催化裂化装置的废水处理方法

本发明是关于从炼油厂催化裂化装置排出的废水的处理方法。

催化裂化是在催化剂存在下通过裂化生产高辛烷值的汽油，用作原料的馏分比煤油的沸点高。石油和催化裂化通常用各种类型的反应器进行，包括流化床装置、移动床装置和固定床装置。最近又开发了在常压下或在真空下将残油掺和在原料中输入催化裂化装置的技术。

1973年3月日本通商产业省公害安全局出版的《工业废物加工技术指南》中所述的催化裂化装置的操作中，在装置的不同部位喷入蒸汽，这样可以防止炭化，有利于油—催化剂的分离，分散催化剂，并且有利于达到使油从催化剂上汽提出来的目的。输入的蒸汽与分解产物一起从反应器的顶部排出。分解产物在精馏塔和汽提塔中提纯，汽提塔也输入汽提蒸汽以增强分馏作用。所有这些蒸汽和轻油一起到达精馏塔的顶部，被冷却，在冷凝器中与轻油分离，然后作为废水从系统中排出。催化裂化装置所排出的废水的主要成分示于表1中。由表1可见，废水中含有大量氨、硫化氢和酸类，COD(化

学需氧量)也高。因此从炼油厂产生的所有废水中,从催化裂化装置中排出的废水最难进行处理。

表 1

pH	8—9.5
油类	1—10 ppm
NH_4	1000—7000 ppm
S^{2-}	100—1000 ppm
酚类 *	10—1000 ppm
COD	300—2700 ppm
CN	20—60 ppm

* 酚类包括苯酚,邻、间和 对甲酚等。

1975 年出版的〔环境的创新,用活性炭处理炼油厂或石油化工厂的废水〕,第 58—63 页,叙述了处理催化裂化装置所排放的废水的传统的方法,从废水中首先汽提出硫化氢和氨,然后将废水通过原油脱盐装置或萃取提酚装置以萃取部分酚类;接着将废水用其它过程的废水或工业水稀释;稀释后的废水在 pH 为中性的范围内用连续的活性污泥方法进行处理;最后,为了符合 COD 和酚类的排放标准,经活性污泥处理过的废水再用活性炭处理。

用上述方法处理的废水含有酚类、硫化氢和其它有害的物质。特

别是酚类，即使用原油或其它溶剂抽提也不能满意地除去这些物质。因此，在对未稀释的或稍微稀释的废水用连续的活性污泥法处理过程中容易发生泥浆膨胀。在活性污泥装置的运行中，应该非常注意保持泥浆体积指数(SVI)不大于100毫升/克。理由是如果泥浆膨胀导致SVI的增大，就不可能对废水进行进一步处理。此外，市政府制订了相当严格的控制炼油厂废水中COD和酚含量的排放标准。

为了满足这些条件，在当今工业催化裂化装置的运行过程中，对高度稀释的废水，将活性污泥处理法与随后的活性炭处理过程结合起来。因此，对高效率的处理催化裂化装置废水的方法，要求在活性污泥处理这一步骤中尽可能多地除去COD和酚类这些污染物质，以最大限度地减少在下一步用活性炭处理时污染物质的量。

上述的SVI，也称为Mohlman指数，可用下式表示：

$$SVI = \frac{\text{活性污泥的沉降速度}(\%) \text{ (在 30 分钟内)}}{\text{活性污泥浓度}(\%)}$$

更准确地说，把SVI定义为：在一个1000毫升量筒中沉降30分钟以后，混合液样(取自曝气池的出口)中1克泥浆所占的毫升数。

在这个说明书中，“石油催化裂化装置”是指用催化剂分解烃的装置，所说的烃是沸点高于煤油和芳香族化合物的石油。

本发明，用一种处理石油催化裂化装置废水的方法来解决上述的各种问题。此方法包括一个用于向生物处理槽提供已经汽提掉硫化氢和氨的废水的接收步骤；一个曝气步骤，上述废水在上述生物处理槽中按预定的周期间歇地充气；一个沉降步骤，使活性污泥在上述的生物处理槽中在预定的周期内沉降下来；以及一个排放步骤，在沉降工序后把上述生物处理槽中的上层清液排放掉；每日进行曝气的总时间不超过 12 小时。

在本发明的方法中，每天进行曝气的总时间定为不超过 12 小时，并且是间歇进行的。如果满足这些条件，生成假菌丝的酵母将很快地生长，足以促进活性污泥的沉降和分离。此外，用传统的连续活性污泥处理方法不能进行未稀释废水的处理，而用本发明的方法则能够实现。用此法不仅可以不降低被处理的废水的水质，而且还可以减少过量的污泥，从而降低污泥处理负荷。

在附图中：

图 1 是废水处理的工艺流程图；

图 2(a)到(c)表明的是在一个间歇系统中，活性污泥方法的各个步骤的运行程序的三个例子；

图 3 是间歇运行的活性污泥方法中接收步骤的简图；

图 4 是间歇运行的活性污泥方法中曝气步骤的简图；

图 5 是间歇运行的活性污泥方法中沉降步骤的简图；

图 6 是间歇运行的活性污泥方法中排放步骤的简图；

图 7 是在实验 1 到 5 中使用的设备的流程简图；

图 8 表明的是污泥驯化方法；

图 9 和图 10 是在实验 3 中得到的结果的曲线图；

图 11 是在曝气 6 小时使活性污泥中假菌丝生长的酵母的显微图；

图 12 是在曝气 18 小时后使活性污泥中单细胞生长和未能造成假菌丝生长的酵母的显微图；

图 13 到 15 是实验 4 的结果的曲线图；

图 16 是在连续的活性污泥法的实验中采用的设备的各个部分的简图；

图 17 表明的是间歇活性污泥法的各个步骤的运行程序的另一例子。

下面结合附图描述本发明方法的一个例子。

图 1 是采用流化床催化裂化装置 1 处理废水的工艺流程图。如图所示,催化裂化装置 1 的废水先输送到油分离器(废水缓冲罐)2 中,废水在油分离器滞留大约 6 到 24 小时,使油含量减少到大约 5 至 10ppm。然后,把废水输送到汽提塔 3,在汽提塔中脱除硫化氢和氨使其含量分别不高于 10ppm 和 150ppm。然后,将废水送到生处理槽中,以间歇方式进行活性污泥处理。上层清液或经过活性污泥处理

的废水可以和其他过程废水及含油废水一起随意送到砂滤器 5、活性炭吸附槽 6 和保险蓄水槽 7 中,最后所得的出水被排放到河道中去。

在汽提器 3 中进行的汽提过程的实施例将在下文中更具体地描述。从油分离器 2 出来的废水用泵加压到 6—7 公斤/厘米²(表压),用一个热交换器加热到 90—95℃,并输送到汽提器 3 的顶部。蒸汽送入汽提器的底部,在大约 120℃条件下除去氨和硫化氢,从汽提器的塔顶回收氨和硫化氢,去除了氨和硫化氢的废水,由汽提器的底部排出,输送到热交换器中与未经处理的废水进行热交换,然后用冷却器冷却到约 30 至 50℃。

在汽提器 3 中已经除去了氨和硫化氢的废水暂时贮存在蓄水槽中(图中没有标出),然后送入以间歇方式进行活性污泥处理的生物处理槽 4 中,在这个处理阶段内,每天曝气的全部时间不超过 12 小时。在偶然情况下,可以在特定条件下间歇地进行曝气。这就使得可以把废水直接送入生物处理槽 4 中去,而不需要像在传统方法中那样,要通过提取装置或原油脱盐装置。还有一个好处是,不需要像以前的工艺那样,用其他水或类似的东西稀释废水。在传统的连续活性污泥处理方法中,与菌胶团这样的微生物(它一般在活性污泥的微生物群落中)共存的酵母长成单细胞形式,沉降性很差。但是,如果用本发明所说明的方法以间歇的方式进行活性污泥处理,共存的产生假菌丝的酵母使假菌丝很快生长,形成粗的絮状物。结果,污泥的

SVI 值是从 400 到 600ml/g, 并且能很快地沉降, 使它容易与废水分离。

下文较详细地叙述了用间歇活性污泥法在槽 4 中处理废水的过程。此过程由下述各步组成: 把废水引入给生物处理槽 4 的接收步骤; 在预定的时间周期内对进入槽 4 中的废水进行曝气的曝光步骤; 通过让经过曝气的废水滞留一个预定的时间使活性污泥沉降下来的沉降步骤; 将废水的上部清液从槽 4 中排走的排放步骤。各个步骤可以按时间以各种不同方式组合。

显微镜观察表明, 当用间歇式活性污泥法处理时, 总的曝气时间在 12 小时以内, 在生物处理槽 4 中生成假菌丝的酵母很快地生长假菌丝, 如果总的曝气时间超过 12 小时, 则不能生成假菌丝, 观察到的主要是单细胞酵母, 由此可得出这样的结论: 确保从酵母生长出足够的假菌丝, 提高活性污泥的沉降能力, 并有利于它的分离的最大允许总曝气时间为 12 小时。本发明者还研究了除酚的效率与一个曝气周期的时间之间的关系, 结果发现, 当一个曝气周期持续 3 小时或更多的时间时, 可以除去 90% 或更多的酚, 但当一个曝气周期的全部时间少于 3 小时时, 除酚效率显著下降。由此可以得出结论, 一个曝气周期的时间最好至少要 3 小时。

可以用在活性污泥处理中通常用的任何一种驯化方法使微生物适应环境。一个典型的方法如下: 把从附近的活性污泥处理工厂, 例如污水处理工厂或粪便处理工厂, 取来的多余的泥浆装入生物处理

槽 4 中。所加入的泥浆量是这样控制的,当计划量的废水输入到槽 4 中时,混合液体中的活性污泥固体悬浮物(*MLSS*)浓度约为 2000ppm。然后,把在汽提器 3 中已处理的废水,按设计量的 30%,在与现场运行条件相同的条件下输入到槽 4 中。持续运行 4 天,在此期间负荷量或输入的废水体积逐渐加到 50%,再增加到设计值的 70%,对每批输入废水运行的时间应由操作者决定,它是在证实被处理的废水的水质已经稳定以后决定的。作为一个指导数字,可以采用 5 天作为一个周期。

在所讨论的实施例中,通过在接收步骤开始起动时暂停供给空气,使生物处理槽 4 的内部维持缺氧的状态;并且通过在接收废水的步骤开始了若干时间以后,再开始进行曝气,来改善含氮化合物的脱除效率。这可按下述方法来完成:在约有一半的废水流入槽 4 的时候,开始输送空气在槽的内部进行曝气。用此文所述方法,促进了氮的硝化作用——脱氮作用。

当预定的曝气时间过以后,停止输入空气,开始进行沉降步骤,从活性污泥中分离出废水。在沉降预定的时间后,过程转换到排放步骤,此时上层清液被排放到溢流水槽中作为处理过的水,而在处理过程中,已经增加的过量泥浆则用泥浆泵抽到泥浆槽中(没有标明)。在溢流水槽中的处理过的水,可随意地送到砂滤器 5 中,甚至用水泵送到活性炭吸附罐中,以通过吸附作用从水中除去微量残留的酚。

每天按本发明的方法进行的处理周期数可以是一个,如图 2(a)

所示;或是2个(图2(b));或是3个(图2(c))。当然,如果需要的话,甚至可以是更多的周期数,最好采用多周期数的处理,因为这样的话,生物处理槽4的容积或废水在被输入到槽4以前暂时滞留的贮水槽的容积可以小些。

下面参照图3到图6,对上述的间歇式活性污泥法的各个步骤作更详细的描述。这里10是溢流水槽,11是 pH 调节剂槽,12是未经处理的水的水泵,13是溢流泵,14是泥浆泵,15是输送计量体积的 pH 调节剂的泵,16是水收集器,16a是进水口,它借助于旋转接头垂直地可置换地安装在水收集器16上,用空气气缸可以使它朝上移动或向下移动; VSC 是阀; VPC 是压力控制阀, L 是液位指示器。在图3到图6的每张图中,如果不画影线, VSC 是“开”的;如果画影线,则是“关”的。

(1)接收步骤(见图3)

1) 开动未经处理水的水泵12,以使生物处理槽4接收储水槽(没有标明)中的废水,储水槽暂时保存经汽提器3处理过的废水。

2) 经过预定的接收时间(4到6小时)以后,关闭泵12,完成废水的接收。

进到槽4中去的废水的 pH 值随汽提器3的运行条件而变化,一般在大约8.0到9.0的范围内。虽然可以不调节 pH ,但是最好用 HCl 、 H_2SO_4 或任何其他适当的试剂把槽4中的 pH 调节为5.0—6.5,更好为5.0—6.0。这有助于改善脱除 COD 和酚类的效率。在这种

情况下,使用磷酸作为 pH 调节剂具有协同作用,因此磷酸是希望用的,因为它还可作为微生物生长的营养物。

生物处理槽 4 含有以前循环中经过处理的废水,又含有活性污泥,所以该槽中的 pH 大约在 7.0 到 8.0 之间(如果废水的 pH 大约为 8.0—9.0),因此,可用下面两种方法中的一种对槽 4 废水的 pH 进行调节:第一种方法,调节废水的 pH 以使槽 4 中的 pH 达到 5.0—6.5;另一种方法,在曝气步骤的初始阶段(以后将在本说明书中叙述),将槽 4 中的废水与 pH 调节剂混合,直接调节槽 4 的 pH ,这可借助于曝气时的搅拌力。作为指导,在上述的第一种方法中,通过调节废水的 pH 到预定的数值,一般约为 6.0—6.6,槽 4 废水的 pH 可达到 5.0—6.5。在所讨论的实施例 1 中,采用一种简便的方法,在 pH 调节剂槽 11 中制备 10% 磷酸水溶液,用泵 15 输送一定量的磷酸(使磷酸的重量浓度为酚的百分之 0.5 到 1)到槽 4,这是实际可行的,不仅可使槽 4 中的 pH 调节到 5—6.5,而且可免用 pH 计量表。

(2) 曝气步骤(见图 4)

1) 接收步骤开始一段时间后,开动空气压缩机,调节安置在压力调节阀 VPC 下游的流速计(没有标明),将空气输送到生物处理槽 4 中进行曝气。完成这步曝气,使之满足表 2 中规定的条件。曝气时间为 3—12 小时,以 3—8 小时为佳,最好是 4 到 6 小时。即使是保证曝气时间不少于 8 小时,残留的酚的浓度达到平衡,不会再有明显的降低。因此,考虑到间歇运行的特殊条件,最好是选择曝气时

间不超过 8 小时。

2) 当预定的曝气时间结束时, 关闭风机, 结束曝气步骤。

表 2

参数	一般范围	最好范围
MLSS 浓度* (毫克/升)	1000—2500	1500—2000
溶解氧**浓度 (毫克/升)	0.5—6	0.5—4
温度(℃)	10—50	20—30
酚/SS 负荷*** (千克—酚/千克— SS·天)	0.08—2	0.1—0.3
COD/SS 负荷**** (千克—COD/千克 —SS·天)	0.2—3.6	0.4—0.8
pH	5.0—6.5	5.5—6.0

* MLSS 浓度: 生物处理槽中, 混合悬浮液中悬浮固体的浓度。

** 溶解氧浓度: 溶解在水中的氧的量。

*** 酚/SS 负荷: 生物处理槽中, 在每天投放的废水中, 单位浓

度的 *MLSS* 中, 酚的含量。

* * * * *COD/SS* 负荷: 生物处理槽中, 在每天投入的废水中单位浓度的 *MLSS* 中, *COD* 的含量。

沉降步骤(见图 5)

在所讨论的实施例 4 中, 此步骤的目的只是为了在生物处理槽 4 中将水和活性污泥分离, 此时不再接收任何废水或进行曝气。在处理催化裂化装置中 1 的废水的过程中, 起主要作用的微生物是产生假菌丝的酵母, 它在处理一般在废水中并不是通用的(就是说, 不起主要作用), 而在石油和酚的浓度不小于 50ppm 时, 此种酵母的出现变得显著起来。酵母沉降性能如此之差, 以致在传统的标准活性污泥设备所用的沉降槽中, 泥浆将被带走而不能与废水完全分离。在所讨论的实施例 4 中, 由这些酵母产生的假菌丝是很有活力的, 足以使 *SVI* 值达到大约为 400—600 毫升/克, 在此水平, 混合水溶液只须静置于槽 4 中泥浆就能够沉降。如果槽 4 中的泥浆层水平面不高于预定的排放液面, 那么上层清液就能够排放出去而不带一点泥浆。排放液面一般定在从槽 4 底部算起的高度的二分之一和四分之一之间, 最好在二分之一和三分之一之间。

(4) 排放步骤(见图 6)

1) 关闭阀门 *VSC* 和开动水收集 16 上的空气气缸, 以降低进水口 16a, 使它深到足以使已与泥浆分离的上层清液排放到溢流槽 10 中去。

2) 在 1) 中开始排放清液的同时, 开动泥浆泵 14, 输送沉降的活性污泥到泥浆贮槽中。在传统的连续式活性污泥设备和运行中, 每除去千克 *BOD* 所产生的泥浆量, 按悬浮固体(*SS*) 量计通常大约为

0.6 千克。比较起来,在所讨论的实例中 *MLSS* 的浓度的增加是可以忽略的。即使把带入溢流水(处理过的水)中去的 *SS* 也计算在内,产生的泥浆量也仅大约为 0.02—0.08 千克 *SS*/每除去千克 *BOD*。另一个优点是,如果溶解氧的浓度维持在 4—6 毫克/升的条件下进行曝气,则可忽略不计产生的过量泥浆。因此,本发明的方法产生极少量泥浆或完全无须排放过量的泥浆。

3)当液面指示器 *L* 检测到生物处理槽 4 中的废水的水位已达到预定的排放水位时(见上述(3)),开动水收集器 16 中的空气气缸,提升进水口 16*a* 至液面上,并关闭阀门 *VSC*,关上水收集器 16。

为了证实上述实施例的优点,本发明者进行了某些实验。用图 7 的流程图,说明一种用于间歇式活性污泥法的实验设备;它是由下列设备组成:一个有效容积为 10 升的生物处理槽 4*a*,一个有效容积为 5 升的溢流槽 10*a*,一个有效容积为 20 升的未经过处理水的水槽 17,一个未经处理水的水泵 12*a*,一个溢流泵 13*a*,一个输送空气扩散管 18*a* 的鼓风机 18,一个计时器 19,一个第一 *pH* 计 20*a* 和一个第二 *pH* 计 20*b*。

本实验所用的泥浆用下述方法驯化:

1)从附近的废水处理设备来的剩余的活性污泥被排放到生物处理槽 4*a* 中;

2)调节泥浆的进入量,使在装有计划量废水的槽 4*a* 中,混合液中悬浮固体的浓度大约为 2000 *ppm*_l。

3) 将输送到汽提塔中的废水(未经处理的水)中的硫化氢和氨洗掉, 把 S^{2-} (硫化氢)、氨和油类的浓度分别降到 10 ppm、60 ppm 和 10 ppm。这样处理过的废水, 让它从槽 17 流入生物处理槽 4a 中, 按照图 8 中的日程表逐渐地增大水流。

4) 按要求添加一定量的洗提水给未经处理 水处理槽 17, 在与以后的实验中所采用的同样条件下, 通过接收、曝气、沉降和排放等步骤来运行槽 4a;

5) 加入营养源, 并按要求调节 pH, 按照后面实验中所使用的条件, 选择加入的营养物的量和所要达到的 pH。

实验 1

为了阐明按照本发明的方法进行间歇式的活性污泥法处理催化裂化装置废水时除掉 COD 和酚的效率, 未经处理 水按上述的方法汽提掉硫化氢和氨, 并用上述的实验设备进行处理。

(1) 方法

添加 H_3PO_4 作为 pH 调节剂, 把已经汽提掉硫化氢和氨的 17 槽中的未经处理的水的 pH 调节到大约 6.0—6.5。这种经过调节的未经处理 水在 6 小时内以 13.9 毫升/分的流速输送到生物处理槽 4a 中, 槽中的活性污泥已经按上述方法驯化过。在这个接收步骤中, 槽 4a 中的 pH 和 MLSS 浓度分别保持在大约 5—6.5 和 2000 毫克/升。在开始接收废水 3 小时后, 开动鼓风机 18, 将空气从下面通

过扩散器 18a 送入槽 4a 中,对槽 4a 进行曝气,并保持溶解氧浓度为 4—6 毫克/升。曝气开始 6 小时后,关闭鼓风机 18,开始进行沉降。废水在槽 4a 中静置 2 小时以后,开动溢流泵 13a,经过固定在槽 4a 中间部位的聚氯乙烯软管,将上层清液以 10 升/小时的流速排放到溢流槽 10a 中。在排入步骤中,泵 13a 运行 30 分钟。按要求添加经过洗提的未经处理的水到槽 17,重复上述的步骤,连续地对废水进行处理 30 天。按照原来的计划,在处理过程中生成的一些过量活性污泥,要在排放上层清液的同时,从槽 4a 的底部人工排走。但是,由于在整个实验周期没有产生活性污泥,所以就无需排放了。

(2)结果(见表 3)

按上述步骤进行 30 天实验的结果是,在 *MLSS* 浓度为 2220 毫克/升时,达到了高百分比的除酚率和高百分比的 *COD* 减少率(分别为 93.9%和 77.4%),这体现为酚/*SS* 负荷量为 0.2 公斤—酚/公斤—*SS*·天,*COD/SS* 负荷量为 0.45 公斤—*COD*/公斤—*SS*·天。所达到的 *SVI* 值在 500—600 毫升/克范围内,沉降 2 小时后,泥浆的水位低于上层清液排放的低限,可避免在排放处理过废水时产生任何问题。

实验 2

除了采用较短的曝气周期以外,重复实验 1 的各步骤。

(1)方法

通过添加 H_3PO_4 作为 pH 调节剂,调节已汽提过硫化氢和氨的槽 17 中的未经处理的水的 pH 到预定的值。以 20.9 毫升/分的流速输送 4 小时这种调节过的未经处理的水到生物处理槽 4a 中,像实验 1 那样,在槽 4a 中活性污泥已经驯化过。在接收步骤,槽 4a 中的 pH 和 $MLSS$ 浓度分别维持在大约 5—6.5 和 2000 毫克/升。开始接收废水 3 小时以后,开动鼓风机 18,将空气从底部通过扩散管 18a 送入槽 4a 内进行曝气,维持溶解氧的浓度在 4—6 毫克/升。曝气开始 4 小时以后,关闭鼓风机 18,开始运行沉降。废水在槽 4a 中静置 2 小时后,开动溢流泵 13a,通过固定在槽 4a 中部的聚氯乙烯软管,把上层清液以 10 升/小时的流速排放到溢流槽 10a 中。在排放步骤中,泵 13a 运行 30 分钟。添加所需的洗提过的未经处理的水到槽 17 重复所述各步骤,持续处理废水 30 天。按原计划,在排放上层清液的同时,要把在处理过程中产生的所有过量活性污泥从槽 4a 的底部人工排出。但是,因为在整个实验周期没有生成活性污泥,所以无需排放了。

(2)结果(见表 3)

按上述步骤进行 30 天的实验结果是, $MLSS$ 浓度为 1880 毫克/升时,获得高的除酚和除 COD 的百分率(分别为 93.2%和 76.7%),表现为酚/ SS 负荷量是 0.38 千克—酚/千克— $SS \cdot$ 天, COD/SS 负荷量是 0.79 千克— $COD/$ 千克— $SS \cdot$ 天, SVI 值在 400—500 毫升/克的范围内,沉降 2 小时以后,泥浆的水位就低于上层清液排

放的低限,可避免在处理过的水的排放过程中发生问题。而且,甚至当缩短曝气周期为实验 1 中所采用的周期的三分之二来增加处理负荷时,也没有发生问题。

表 3

实验条件	实验 1	实验 2
操作周期	一天 2 周期	一天三周期
产量(升/天)	10	15
<i>MLSS</i> 浓度 (毫克/升)	2220	1880
水温(℃)	22	22
酚/ <i>SS</i> 负荷 (千克—酚/ 千克— <i>SS</i> ·天)	0.20	0.38
<i>COD/SS</i> 负荷 (千克— <i>COD</i> / 千克— <i>SS</i> ·天)	0.45	0.79

未经处理过的水的水质

<i>pH</i>	6.2	6.4
<i>COD</i> (毫克/升)	995	990
酚类(毫克/升)	448	472
<i>T-P</i> (毫克/升)	—	≤0.1

处理过的水的水质

<i>pH</i>	5.8	5.6
<i>COD</i> (毫克/升)	225	321
酚(毫克/升)	27	32
减少		
<i>COD</i> (%)	77.4	76.7
除去		
酚(%)	93.9	93.2

根据 *JISK0102*, 采用下述分析方法:

<i>pH</i>	用带有玻璃电极的 <i>pH</i> 计进行测量;
<i>COD</i>	用酸性 <i>KMnO₄</i> 方法测量(100℃, 30 分钟);
酚类	用 4—氨基安替比林法测量;

实验 3

目的在于说明用间歇式活性污泥法除去催化裂化装置的废水中的 *COD* 和酚时, 延长曝气周期得到的效果。未经处理的水像实验 1 一样已经汽提掉硫化氢和氨, 实验仪器也像实验 1 中所说明的那样。

(1) 方法

添加 H_3PO_4 作为 *pH* 调节剂, 像实验 1 那样, 把已汽提掉硫化氢和氨的槽 17 中的未经处理的水的 *pH* 调节到预定值。把这种调节过的未经处理的水在 6 小时内以 13.9 毫升/分的流速输送到生物处理槽 4a 中, 槽 4a 中的活性污泥像实验 1 中的一样已经驯化过。在接收步骤, 保持槽 4a 中的 *pH* 和 *MLSS* 浓度分别在 5.3 和 2000 毫克/升。在开始接收 3 小时后, 开动鼓风机 18, 将空气从下面通过扩散管 18a 送入槽 4a 中使槽 4a 内曝气, 并在进行曝气的 18 小时内保持溶解氧浓度为 4—6 毫克/升。

(2) 结果

上述实验目的是研究曝气的时间与从未经处理的水中除掉酚类和 *COD* 的效果之间的关系。结果示于表 4 和图 9 和图 10 中。当曝气进行 6 小时以后, 除掉酚类的百分数和残留酚的浓度分别为 99% 和 3 毫克/升, 此后即保持在这一水平。至于 *COD* 减少的百分数和残留 *COD* 的值, 在 5—6 小时内分别达到 80% 和 160 毫克/升, 此

后即保持在这一水平。

上述数据表明,在用间歇式活性污泥法处理催化裂化装置的废水时,曝气大约6小时能达到最好的效果。一般是在3—8小时内,最好是在4—6小时内进行曝气。如图11的显微图所示,在曝气6小时的槽4a的活性污泥中的生物群长满了从酵母产生的假菌丝,例如土生假丝酵母(*Candida humicola*)和帚状丝孢酵母(*Trichosporon penicillatum*),在直到约12小时的曝气周期内,这种假菌丝的生成是很明显的。但是,当曝气继续到18小时时,假菌丝的生成只是偶然的,并且被单细胞酵母的产生所超过(见图12)。

表 4

曝气时间 (小时)	生物处理 槽中的pH	酚(1000 毫升未 经处理的水中原 来含 3 5 0 毫克) 浓 度 除 去 (毫克/升) (%)		COD(1000 毫升 未经处理的水中原 来含 8 8 5 毫克) C O D 减 小 (毫克/升) (%)	
0	5 . 2 9	100	71 . 5	455	46 . 8
1	5 . 95	70	80	360	57 . 9
2	5 . 85	50	85 . 8	330	61 . 4
3	5 . 75	35	90	254	70 . 3
4	5 . 63	17 . 5	95	212	75 . 2
5	5 . 33	7	98	180	79
6	5 . 17	3	99 . 2	158	81 . 6
7	5 . 12	2 . 5	99 . 3	160	81 . 3
8	5 . 05	2 . 5	99 . 3	160	81 . 3
9	5 . 07	2	99 . 5	166	80 . 6

实验 4

目的在于说明在用间歇式活性泥法处理未经处理的水的过程中, pH 对降低 COD 和除酚效率的影响。用与实验 1 同样的装置处理催化裂化装置的废水。

(1) 方法

添加 H_3PO_4 或 $NaOH$, 像实验 1 那样, 把已汽提掉硫化氢和氨的槽 17 中的未经处理的水的 pH 调节到 7.5—9.0。把这种调节过的未经处理的水, 在 6 小时内以 13.9 毫升/分的流速输送到生物处理槽 4a 中, 槽 4a 中的活性污泥像实验 1 中的一样已经驯化过。在接收步骤中, 保持槽 4a 中的 $MLSS$ 浓度在 2000 毫克/升。在开始接收废水 3 小时以后, 开动鼓风机 18, 将空气从下面通过扩散管 18a 送入槽 4a 中使槽 4a 内曝气, 并保持溶解氧浓度为 4—6 毫克/升。开始曝气 6 小时以后, 关闭鼓风机, 开始进行沉降。废水在槽 4a 中静置 2 小时以后, 开动溢流泵 13a 和通过固定在槽 4a 中部的聚氯乙烯软管, 把上层清液以 10 升/小时的流速排放到溢流水槽 10a。在排放过程中, 泵 13a 运转 30 分钟。洗提掉硫化氢和氨的未经处理的水的 pH 大约为 8.0—9.0。在实验 3 中, 添加 H_3PO_4 作为 pH 调节剂, 把未经处理的水的 pH 降低到 6.0, 而开始曝气时, 生物处理槽 4a 中所进行的处理是在使 pH 成为弱酸性 (pH 5.3) 的条件下进行的。在实验 4 中, 槽 17 的未经处理的水使之比实验 3 的碱性强些 (pH 7.5 和 9.0), 因此, 在曝气开始时, 处理是在槽 4a 中的 pH 变为弱酸性 (pH 6.3) 或中性 (pH 7) 的条件下进行的。

(2) 结果

上述实验的目的是研究 pH 对除酚和降低 COD 的效果的影响。

图 13—图 15 图 13—图 15 的每张图,含有标明“ $pH6.0$ 的废水液流”的曲线(开始曝气时槽 4a 中的 pH 为 5.29),这曲线表示了实验 3 的结果。如图 13—图 15 所示,对 pH 为 9.03 未经处理的水(相应于在槽 4a 中开始曝气时 pH 为 7.07) 进行处理时,槽 4a 的 pH 为中性的,在曝气 6 小时以后,除酚百分数和降低 COD 的百分数是 82.9% 和 56.4%,这些数值大大低于实验 3 中处理弱酸性的废水($pH6.0$,相应于在槽 4a 中开始曝气时 pH 为 5.29) 和实验 4 中处理中性废水($pH7.5$,相应于槽 4a 中开始曝气时 $pH6.34$) 时,所达到的值。以前已报导过,在碱性条件下实施连续的活性污泥法能够有效地处理含酚废水,但是,上面的结果表明,对处理催化裂化装置的废水,酸性条件($pH5.0—6.5$)是有利的。

表 5

曝气时间 (小时)	生物处理 槽中的PH	酚(1000毫升未 经处理的水中原来 含350毫克) 浓 度 (毫克/升)	除 去 (%)	COD(1000毫升未 经处理的水中原来 含1000毫克) C O D (毫克/升)	降 低 (%)
0	6.34	—	—	—	—
1	6.40	—	—	—	—
2	6.38	—	—	—	—
3	6.34	50	85.8	380	62
4	6.46	30	91.5	340	62
5	6.43	20	94.3	300	70
6	6.42	12	96.6	280	72

这些数值是在流入的未经处理的水的 pH 为 7.5 时获得的实验值。

表 6

曝气时间 (小时)	生物处理 槽中的 PH	酚(1000 毫升 未经处理的水中原 来含 350 毫克)		COD(1000 毫升未经处理的水 中原来含 1100 毫克)	
		浓 度 (毫克/升)	除 去 (%)	COD (毫克/升)	降 低 (%)
0	7.07	—	—	—	—
1	7.27	—	—	—	—
2	7.27	—	—	—	—
3	7.24	120	65.9	590	46.4
4	7.21	90	74.3	540	50.9
5	7.18	70	80	500	54.6
6	7.23	60	82.9	480	56.4

这些数值是在控制流入的未经处理的水的 pH 为 9.0 时获得的实验值。

实验 5

目的是说明用间断曝气进行间歇式活性污泥法处理的好处,像实验 1 中一样,汽提掉硫化氢和氨的未经处理的水用活性污泥法处理,既分批地处理,又连续地处理,同时测量用每种方法处理的水中的悬浮固体的浓度(SS)。

(1) 方法

像实验 1 那样,用间歇式进行活性污泥法处理。进行连续活性污泥法的装置的流程如图 16 所示,它的组成为:一个有效容积为 20 升的未经处理的水的水槽 17b,一个有效容积为 10 升的曝气槽 21,一个有效容积为 2 升的沉降槽 22,一个有效容积为 5 升的溢流水槽 10b,一个 pH 调节剂槽 11b,一个未经处理的水的水泵 12b,一个泥浆回收泵 14b,一个提供经过计量的 pH 调节剂的泵 15b,一个输送空气到扩散管 18d 的鼓风机 18c,在未经处理的水的水槽 17b 中的第一 pH 计,和为控制泵 15b 测量曝气槽 21 中的 pH 的第二 pH 计。

通过下面的步骤,进行连续式活性污泥法的处理。首先像实验 1

那样,把用汽提过的未经处理的水驯化了的活泥浆输送到曝气槽 21,调节槽 21 中的 $MLSS$ 浓度到 2000 毫克/升。未经处理的水以 0.42 升/小时的流速输送到槽 21。槽 21 内未经处理的水用 H_3PO_4 作

为 pH 调节剂,以保持其 pH 在 5.0—6.5 之间,同时,输送空气以维持溶解氧浓度在 2—4 毫克/升之间。未经处理的水在槽 21 内滞留 12 小时,在此期间用活性污泥的生物氧化作用降低废水的 COD 和除去酚,然后让水和活性污泥的混合物流入沉降槽 22,以 $1.3 \text{ 米}^3/\text{米}^2 \cdot \text{天}$ 的表水负荷量进行运行。在槽 22 中完成固—液分离以后,让上层清液流入溢流水槽 10b,而将槽 22 的底部抽出来的泥浆作为剩余污泥。剩下的污泥用泥浆泵 14b 抽回曝气槽 21。返回的污泥与输送的未经处理的水的比是 1/1。

(2)结果

以间歇式处理法,溢流水中的 SS 浓度是 20—30 ppm;而连续式处理法是 100—150 ppm。在连续式处理法中,在开始运行的大约一周内,曝气槽 21 中的 MLSS 浓度下降到大约 500 毫克/升。因此,处理的效率显著下降,实验不得不暂时停止。显微镜观察表明,间歇式运行中所用的污泥含有形成假菌丝的酵母所生成的假菌丝,而用于连续式运行的污泥中共存酵母的生长形式是单细胞,这就使泥浆很难沉降。

用于上述实施例中的汽提方法的另一个方法是,可将汽提器 3 分隔成二个分离塔,一个用来汽提掉硫化氢,另一个用来汽提氨。这样就能分别从上述的二个塔中回收硫化氢和氨。如果需要的话,在汽提器 3 中已除掉氨和硫化氢的废水,可用酚提取装置或原油脱盐装置除去酚以后,再输入到生物处理槽 4 中。在这种情况下,如果直

接把废水输送到生物处理槽 4 中,则离开任一个提取装置的废水中含有大量乳状液,例如原油,它会对活性污泥起不利的影响。为了避免这个问题;从提取装置中排出的废水最好通过一个凝聚油水分离器或任何其他合适的装置以将油的含量减少到大约 40—50ppm。

在这个实例中,在接收步骤已经进行到一定程度以后,开始进行曝气,如果不是这样,可以在完成接收步骤后,才开始进行曝气,或如图 17 所示,同时开始两个步骤。如果需要的话,让废水进入生物处理槽 4 的接收步骤,可在曝气、沉降和排放步骤的任一步中进行。如果采用这种方式,为使废水进入槽 4,在进水口的附近,在较低的位置必须装有一个有开口的挡板,槽 4 必须是矩形棱柱形,以防进来的废水短路。然而,这种方式有这样的好处,即无需在生物处理槽 4 的前面装一个储水槽。不用说,通过让相继流入的废水进入许多并联排列的生物处理槽 4,可以设计出不带任何废水流储水槽的,它实际上是连续的处理方式。

借助于一个合适的计时装置(例如,计时器或一个程序装置),可控制废水在生物处理槽 4 中的进料、曝气、沉降和排放等步骤的进程。这样每天进行的周期数可定为 1、2、3 或 4。在进行曝气的前后或者在曝气过程期间,都可设置一个厌氧过程(也就是说,为达到脱氧作用,不供氧而搅拌生物处理槽中的混合溶液)。

在这个实例中,从汽提器 3 出来的废水流生物处理槽 4 以前没有稀释。当然,应当知道,在废水输入槽 4 以前,可用其他过程的废水或工业水稀释。

如上所述,按本发明的方法处理催化裂化装置的废水,让已洗提掉硫化氢和氨的废水流入间歇式生物处理槽,在曝气这一步每天进行曝气的总时间不超过 12 小时,进行活性污泥处理。即使洗提过的废水直接地(即不稀释)进入生物处理槽,生成假菌丝的酵母也将增长足够有数量,可保证高百分比的除酚和 COD 改变,因此,得到非常满意的废水处理效果。这就不仅无需用絮凝剂来防止泥浆膨胀,而且也无需在控制处理系统的操作时非常非常地小心,另一个好处是,本发明的方法产生如此少的泥浆,这就给处理剩余泥浆提供了很大的方便。

图1

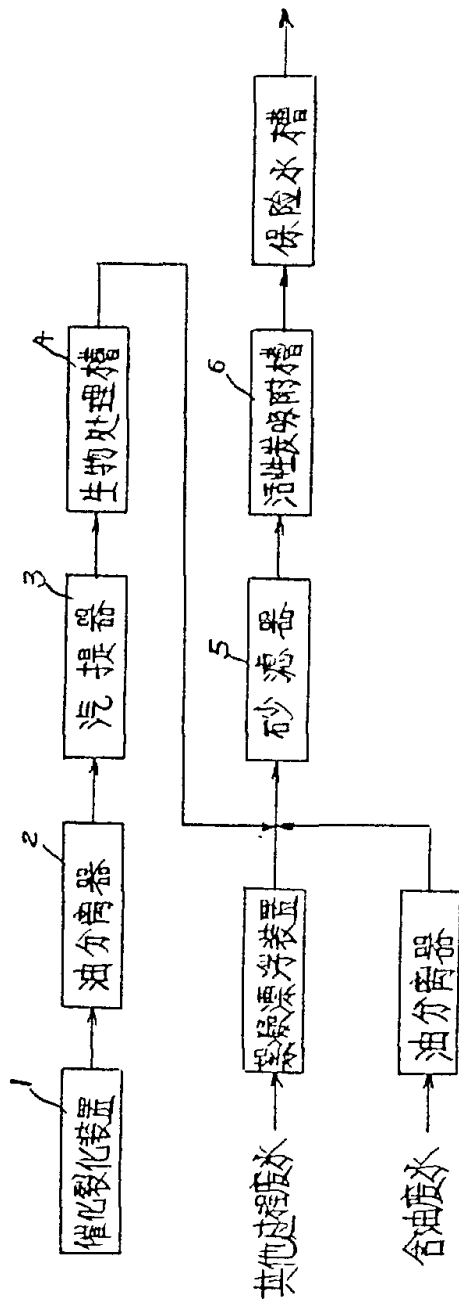


图2

(a)

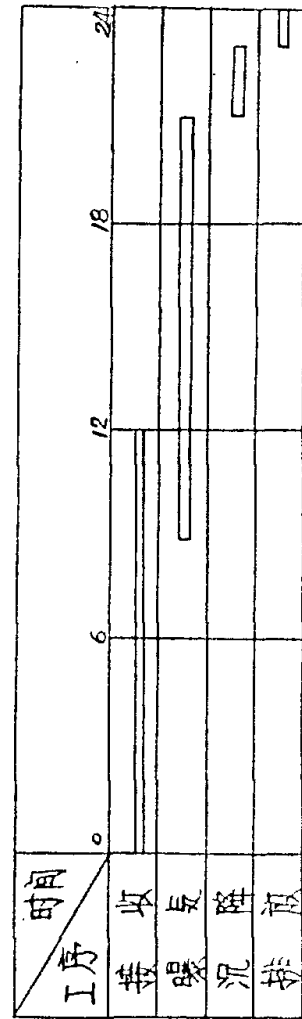


图2

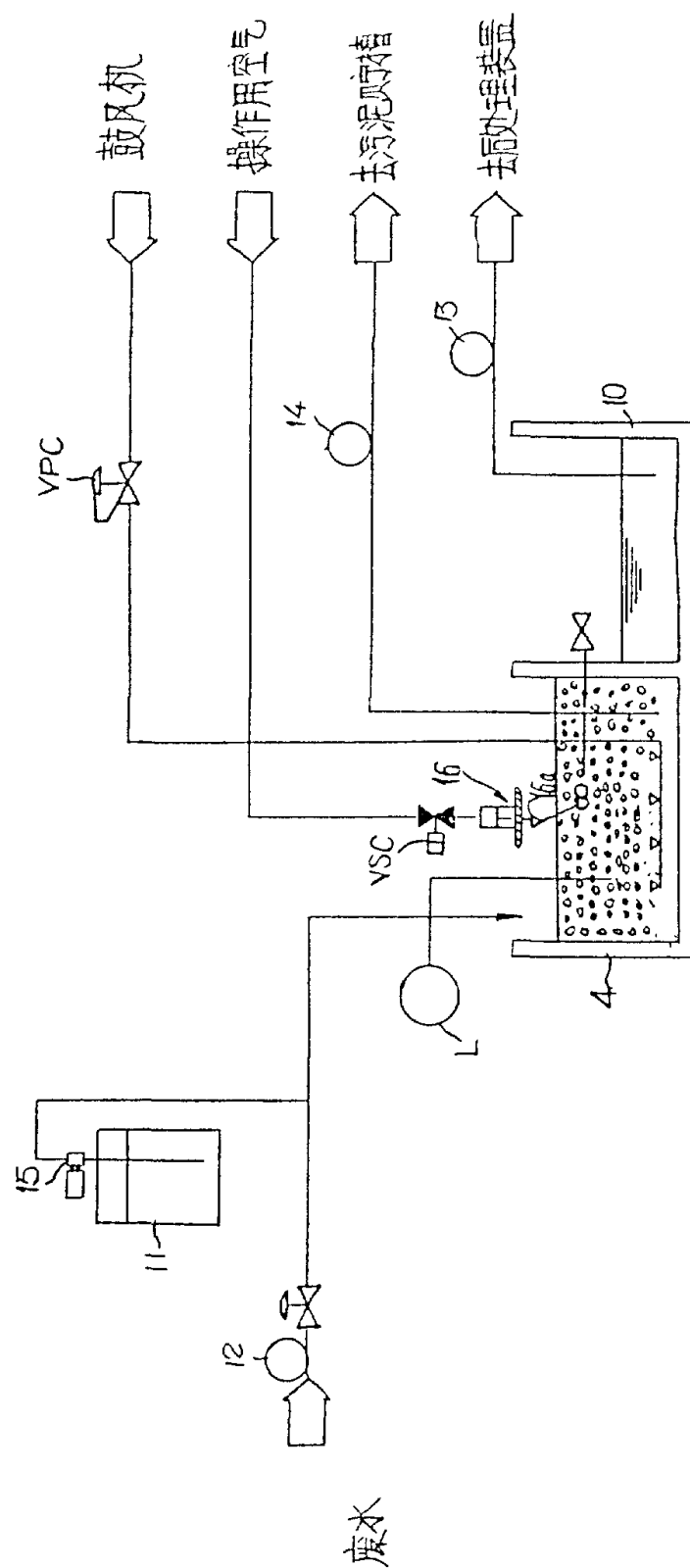
(b)

时间 工序	0	6	12	18	24
	接收	曝气	沉降	排放	

(c)

时间 工序	0	6	12	18	24
	接收	曝气	沉降	排放	

图4



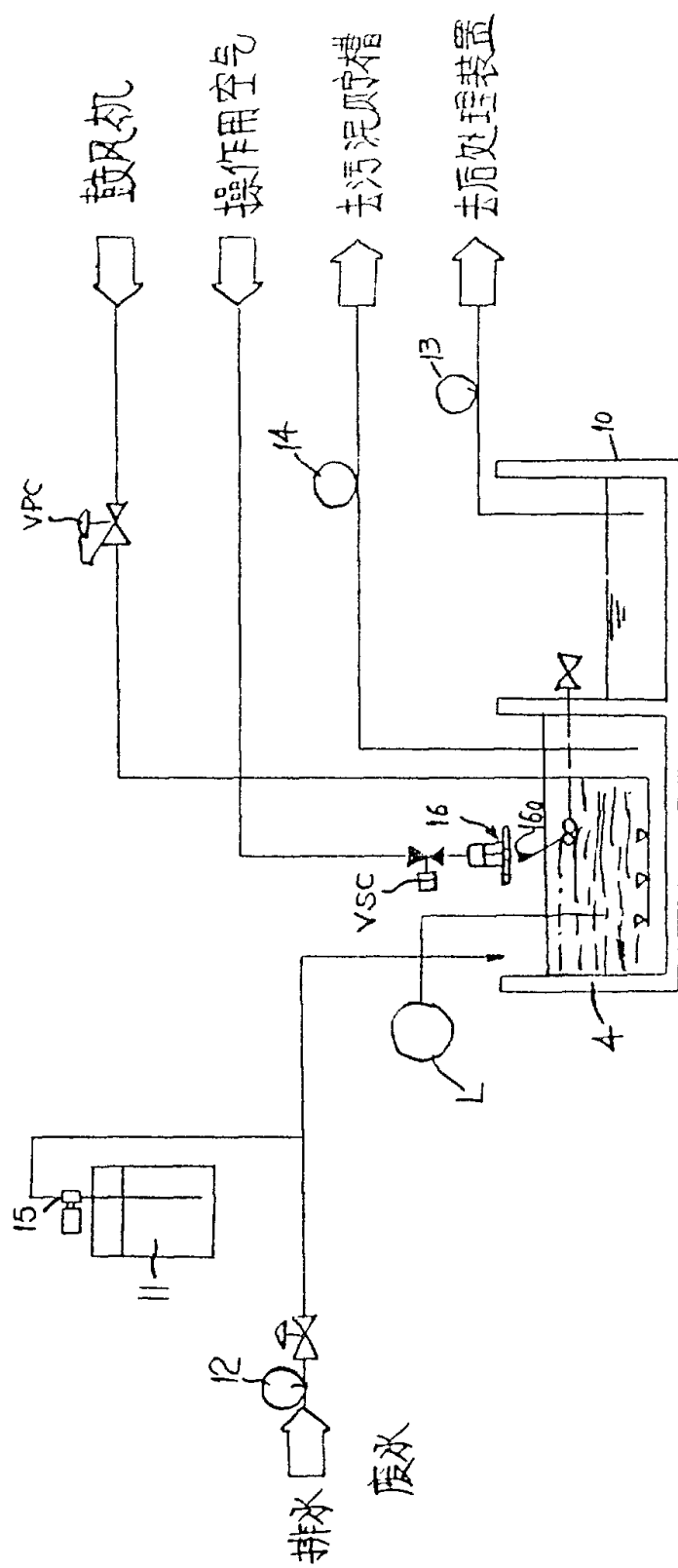


图6

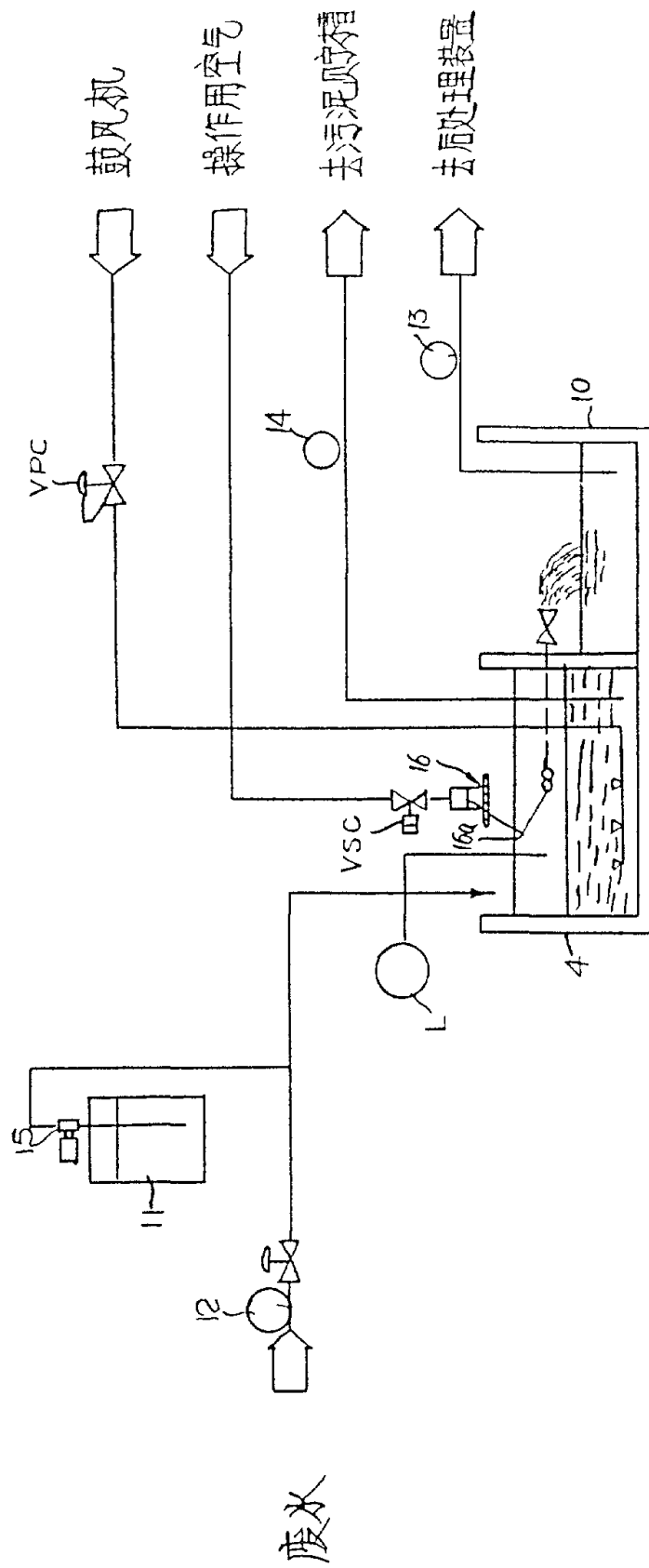


图7

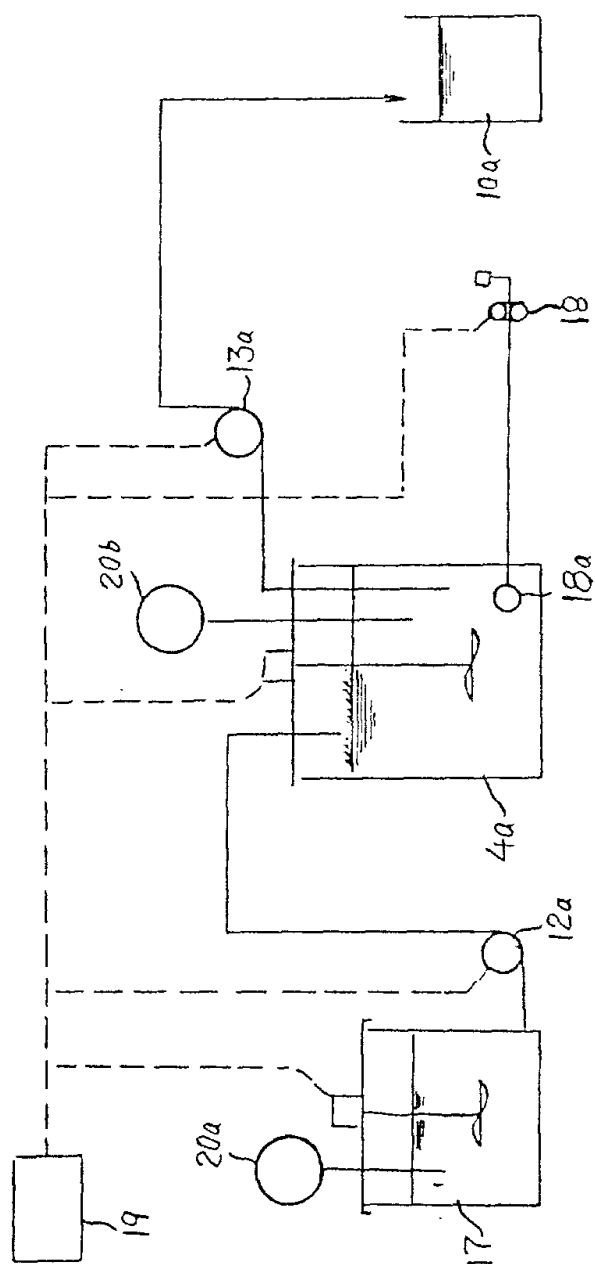


图8

投入流量

天数

		日数
30%	$Q \times 0.3$	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24
50%	$Q \times 0.5$	////////
70%	$Q \times 0.7$	//////////
100%	Q	//////////

图9

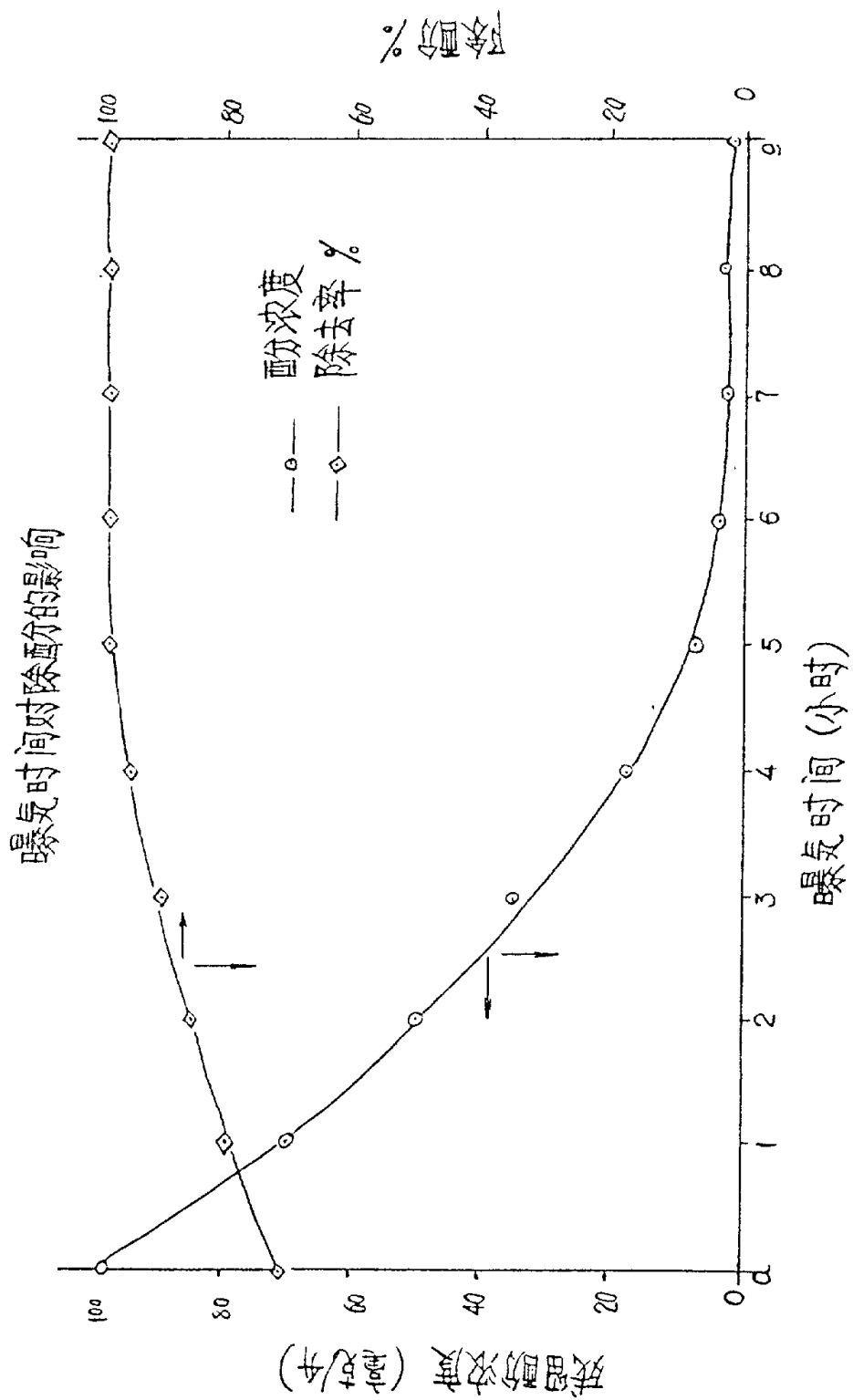
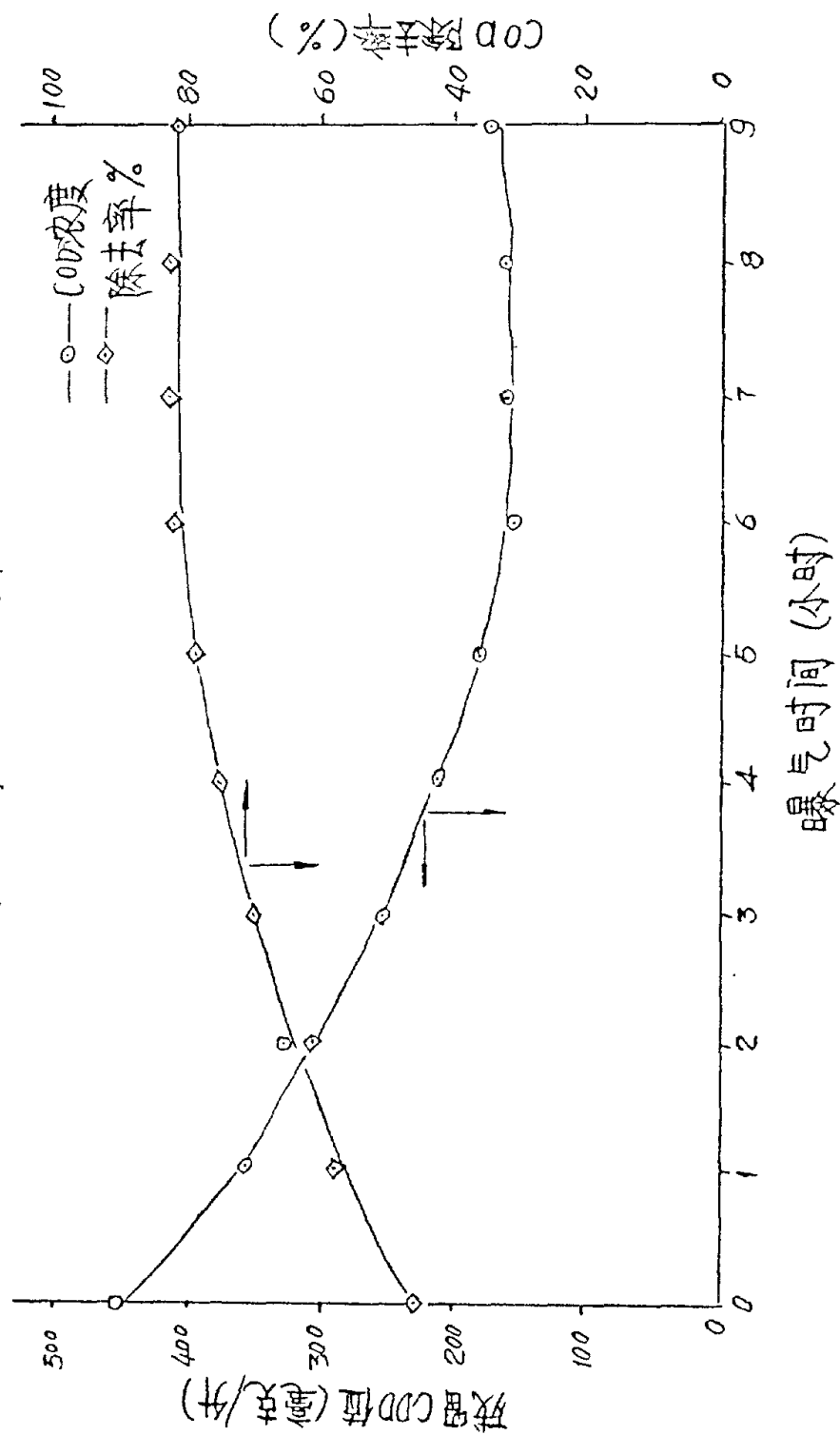
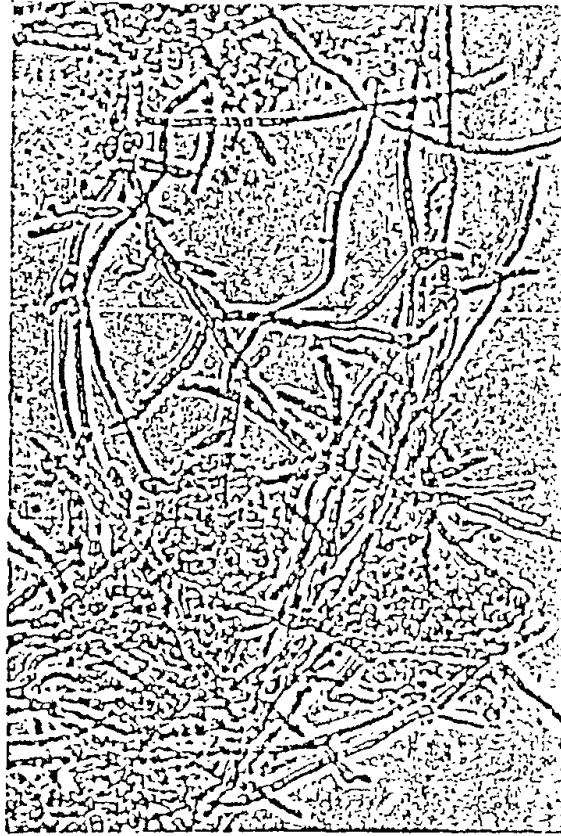


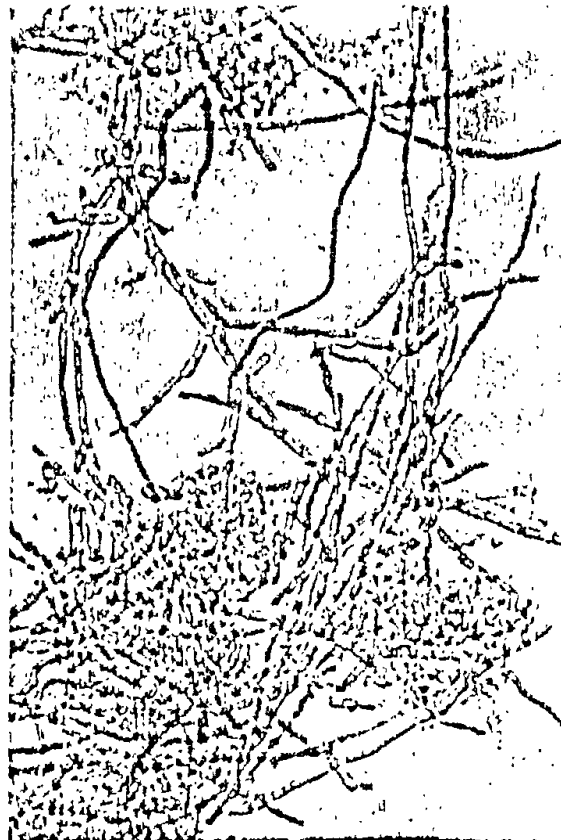
图10

曝气时间对除COD的影响





— 44 プリント —



— 44 プリント —

图12

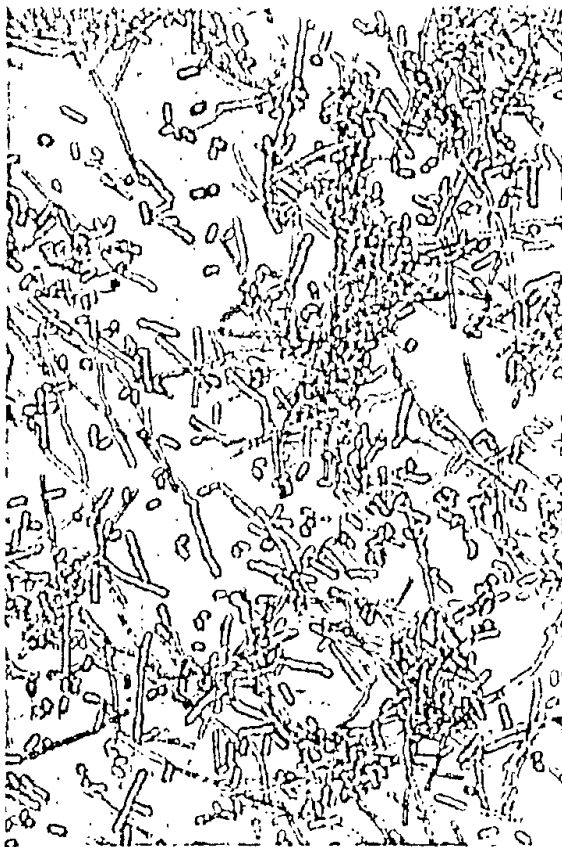
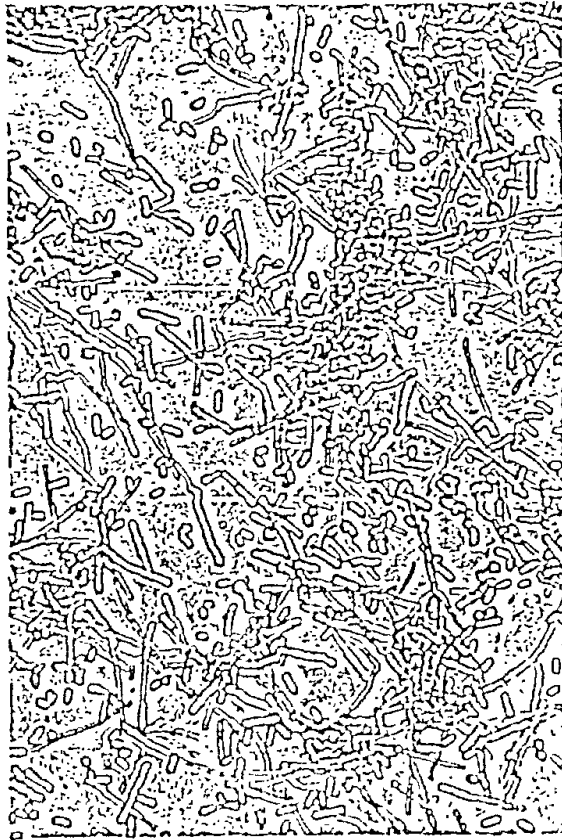


图13

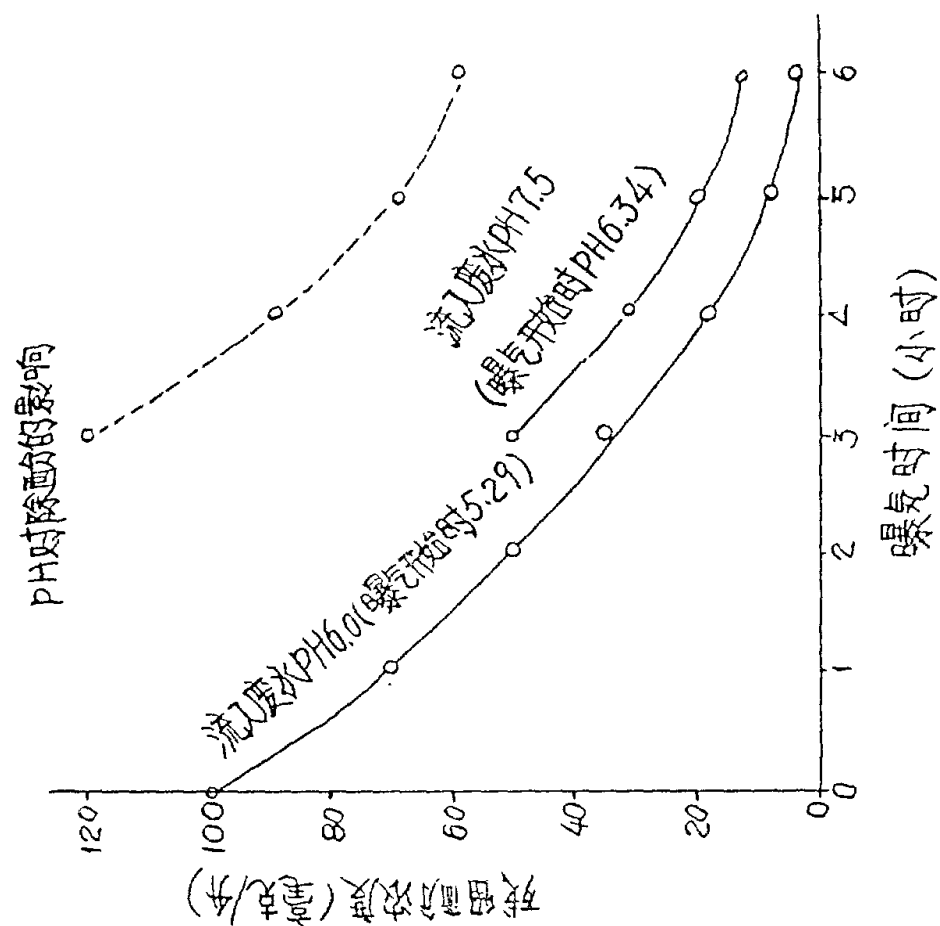


图14

生物处理槽中曝气时间和PH的变化

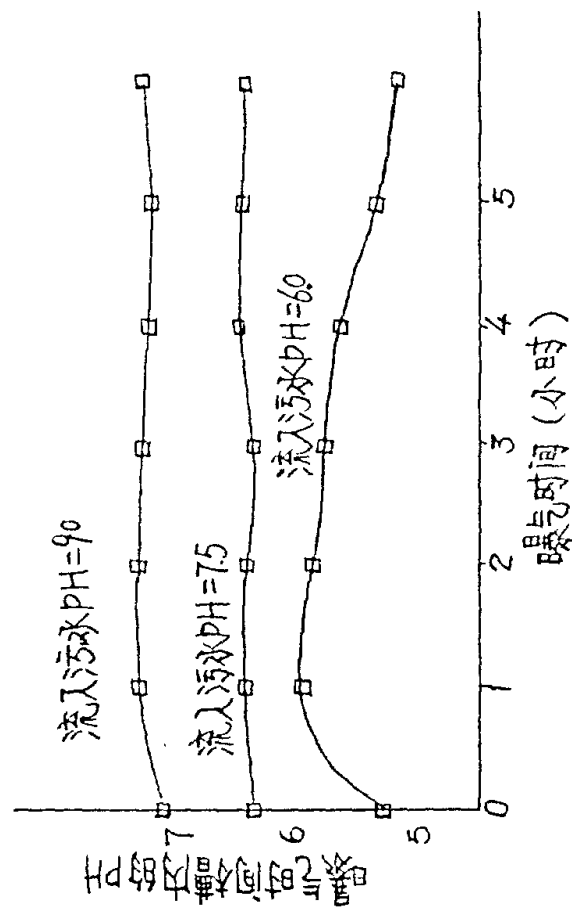


图15

PH对除COD的影响

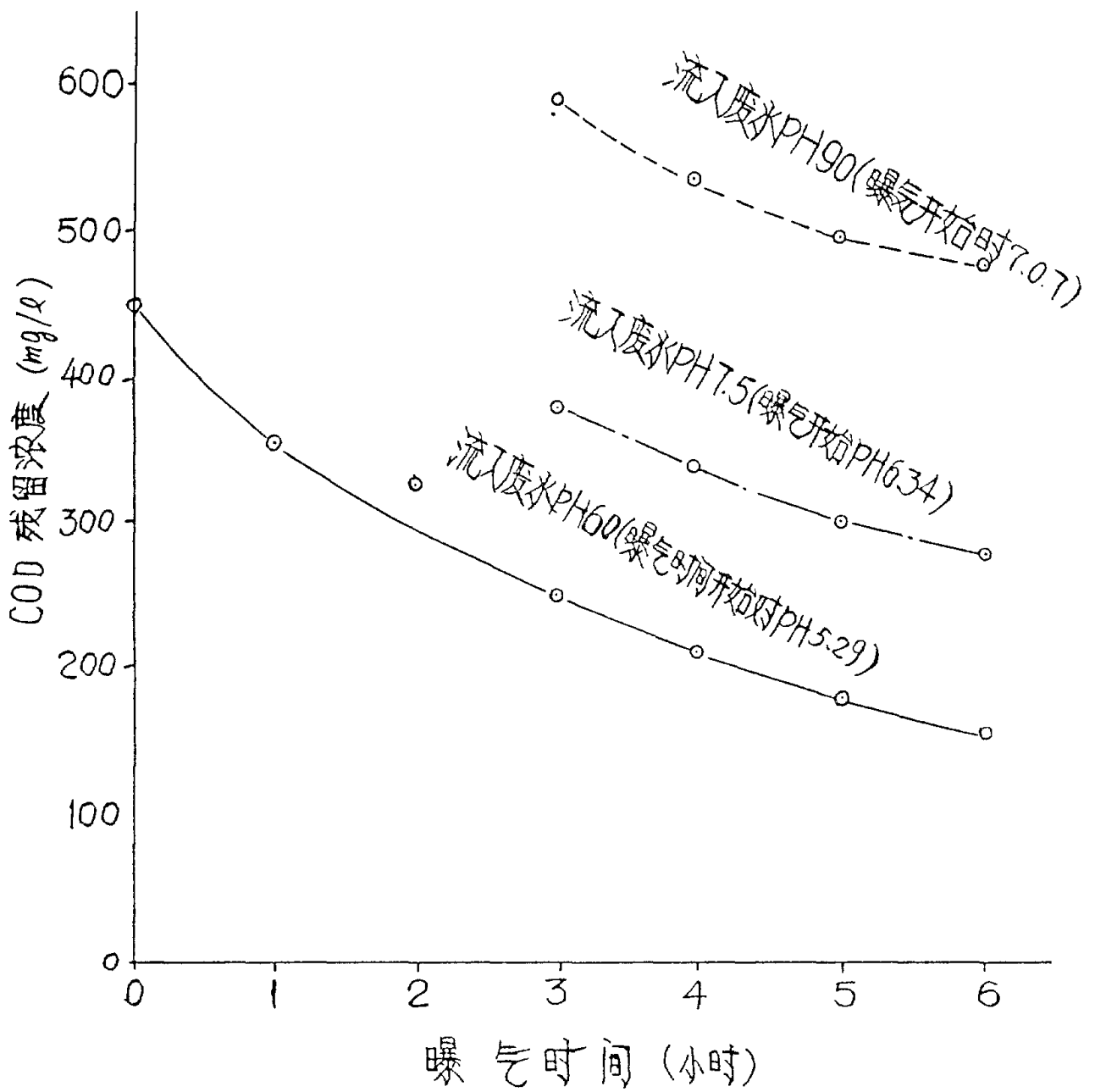


图16

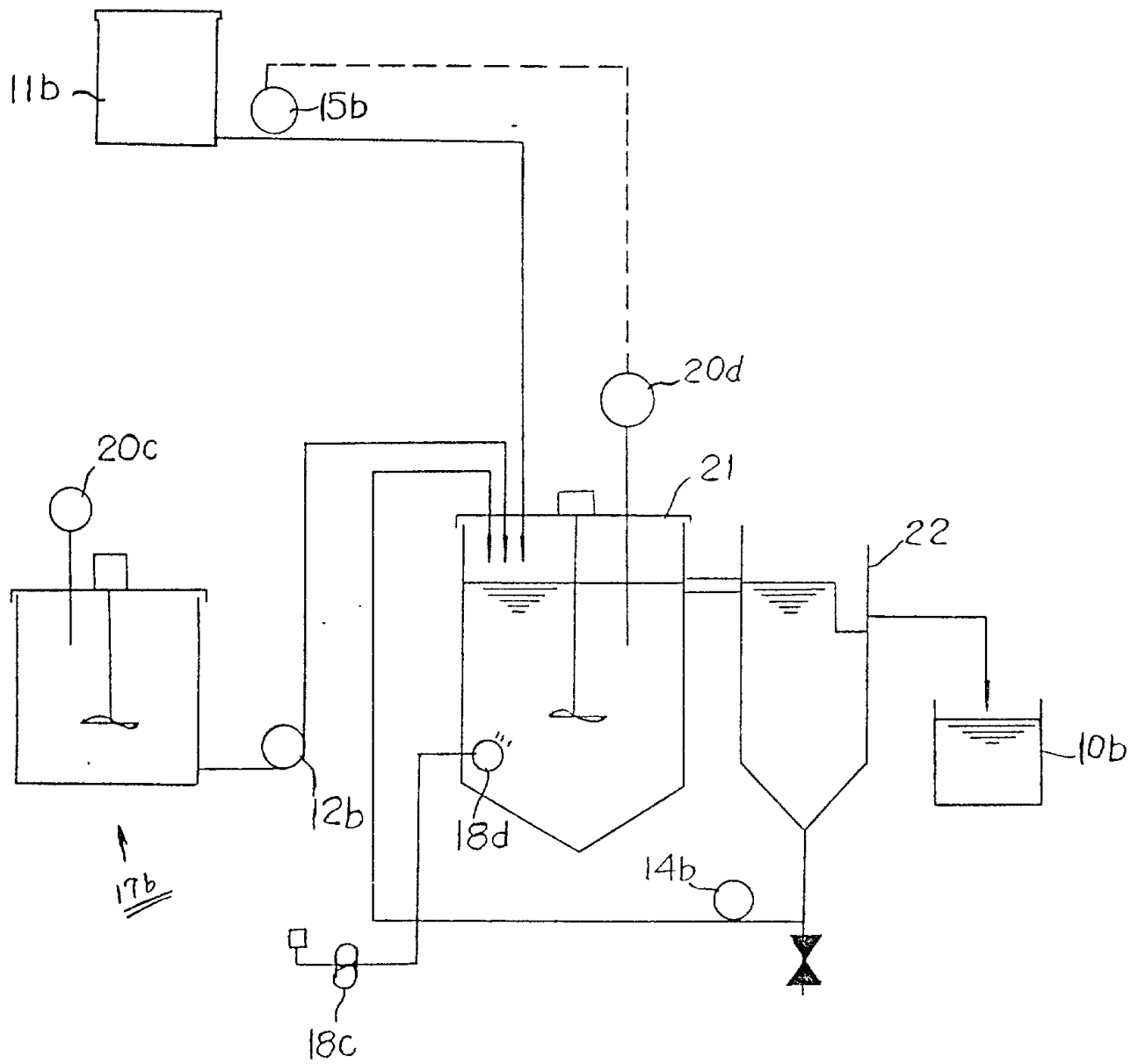


图17

工程 时间	6				12				18				24			
接 收																
曝 气																
沉 降	-															
排 放																