稠油废水深度处理中试研究*

仝 坤[1,2] 谢加才[1,2] 刘 杰[3] 王 东[3] 曾 巍[3] 张 皓[3]

(1. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室;2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司;
3. 中国石油辽河油田公司)

摘 要 为解决稠油废水达标排放问题,构建了 5 m^3/h 中试实验装置,以经过除油、浮选和过滤预处理的富含溶解性有机化合物、氮磷缺乏的低浓度难生化稠油废水为原水,开展了半饱和褐煤活性焦预吸附-生物降解-活性焦吸附、活性焦吸附-生物降解-臭氧催化氧化、臭氧催化预氧化-生物降解-臭氧催化氧化 3 种不同组合工艺深度处理稠油废水研究。实验各运行 30 d。结果表明:在确保处理后水质满足辽宁省 DB 21/1627—2008《污水综合排放标准》的条件下,3 种工艺成本均可控制在 6 元/m^3 以内,半饱和褐煤活性焦预吸附-生物降解-活性焦吸附工艺处理效果最好,成本最低,仅为 4.31 元/m^3。采用吸附生化出水且尚未饱和的活性焦吸附原水,既提高了活性焦的利用率,也降低了生化降解的负荷,为稠油污水处理厂深度处理达标外排工程建设提供了技术依据。

关键词 稠油废水; 生物降解; 褐煤活性焦; 臭氧催化氧化

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2020.06.002 **文章编号**: 1005-3158(2020)06-0006-05

0 引 言

稠油废水经破乳、气浮浮选处理后仍含有大量溶解性有机物,需要进一步处理方可达到排放标准[1]。稠油废水达标外排深度处理的方法主要有电化学法[2]、光催化氧化法[3]、生物法或几种方法的组合,生物法因最为经济有效、对环境友好而成为废水处理的首选[4-5]。前期研究表明,单一的生物法并不能实现出水 $COD_{Cr}\leqslant 50$ mg/L[5-10],即使采用湿地法[11-12]、Fenton 氧化[13]、光催化氧化[3]等方法进行深度处理也难以实现达标排放。因此,单一处理法很难实现稠油废水的达标排放[14],需采用组合工艺以提高处理效果。褐煤活性焦是劣质褐煤制备的一种具有吸附和催化双重功能的环保材料[15],可大幅提高稠油废水的可生化性[16],已广泛用于难降解有机废水的处理[17]。臭氧催化氧化是废水处理常用的提高废水可生化性和末端深度处理技术[18]。为开发稠油废水深度处理达标外排工艺,本研究构建了臭氧催化氧化、活性焦吸附和固定化生物滤池多种中试组合工艺,对比处理效果和运行成本,以期为稠油废水处理工程的升级达标改造提供技术支持。

1 实验方法

1.1 材料与仪器

1)水解酸化反应器。悬挂弹性组合填料由宜兴市某企业提供,塑料环作为骨架,负载维纶丝,直径为 150 mm。

2)固定化生物滤池。载体和微生物由北京丰泽绿源环保技术有限公司提供,载体为改性聚氨酯泡沫,是网状大孔结构的高分子合成材料,表面带有—OH、—NH_2、—COOH、—CH_2和—$CHOCH_2$等官能团,具有亲水性、通透性、高比表面积等特点,且有空间网络交联结构,能与微生物、酶等形成价键结合,在污水中稳定性强。载体的湿密度为 1 g/cm^3,比表面积为 120 m^2/g,孔径为 0.3~0.7 mm,孔隙率为 92%~98%。载体对微生物的负载量大、容积负荷高,载体中既有大孔,也有微孔,载体固定微生物后在水中呈悬浮状,气、液、固三相在孔隙中可进行高效传质,好氧、兼性、厌氧状态同时存在。

3)微生物。编号为 BCP350(BIO-SYSTEMS Co., USA),含有 28 种专用微生物及脂肪酶、纤维酶和水解酶,堆密度为 0.6~0.8 g/cm^3,微生物数量高达 30~50 亿个/g[1,9]。

* 基金项目:《中国石油低碳与清洁发展关键技术研究及应用》(No. 2016E-1203)。

仝坤,2013 年毕业于中国地质大学(北京)环境科学与工程专业,博士,研究员,现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司从事油田环境保护工作。通信地址:北京市昌平区黄河北街 1 号院 1 号楼,102206。E-mail:kuntong@cnpc.com.cn。

4)稠油废水。取自辽河油田某稠油废水处理厂,废水经过均质、破乳和絮凝处理,组成和成分非常复杂[9]。水质指标见表 1。

表 1　稠油废水水质指标　　mg/L

指标	质量浓度	指标	质量浓度
COD_{Cr}	267.6～463.4	Oil	2.41～8.23
BOD_5	43.6～80.1	Cl^-	487.0～516.8
TOC	125.9～152.1	硫酸盐	242.9～607.7
氨氮	10.71～15.40	Ca^{2+}	33.20～73.15
总氮	12.89～22.20	Mg^{2+}	19.46～29.79
总磷	0.05～0.16	总硬度	262.7～282.7
SS	47～100	pH 值	5.60～6.52

5)褐煤活性焦(LAC)。购自鄂尔多斯矿业有限公司,主要元素为碳、钙、硅、铁、铝、氢等,其中碳元素含量高达 76.77%,LAC 的孔容为 0.48～0.52 mL/g,比表面积达到 500～600 m^2/g,是典型的碳质吸附剂,适合作吸附材料。LAC 指标见表 2[17]。

表 2　LAC 指标

项目	数值
粒径/mm	<0.3
装填密度/($g \cdot L^{-1}$)	500～600
孔容/($mL \cdot g^{-1}$)	0.48～0.52
比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	500～600
碘值/($mg \cdot g^{-1}$)	400～500
亚甲蓝值/($mg \cdot g^{-1}$)	95～103
水分/%	<4
固定碳/%	>67
挥发分/%	<4
灰分/%	<20

6)臭氧催化剂。由火山岩与 CuO 等金属氧化物烧结而成,可从外层逐渐脱落-缓释,减少更换频率,与臭氧作用会产生强氧化性的活性中间体,可有效降解污水中有机污染物。

7)Agilent 6890N-5973 气相色谱-质谱联用仪:美国 Agilent 公司;

DR2800-HACH 水质分析仪:美国哈希公司;

KF2000 型红外测油仪:吉林市科技开发实业公司;

PHSJ-4A 型实验室 pH 计:上海雷磁仪器厂;

OxiTop IS6 BOD 自动测定仪:德国 WTW 公司。

1.2 实验装置和工艺流程

1)实验装置

实验装置由 LAC 吸附池(预吸附池和吸附池)、臭氧反应器、水解酸化反应器(二级)和固定化生物滤池(三级)及相关泵阀等构成。水解酸化反应器内装填弹性悬挂填料,间距为 200 mm,底部安装潜水搅拌器,间歇运行;固定化生物滤池内装填改性聚氨酯泡沫,装填体积为反应器容积的 60%,底部采用薄膜曝气器;吸附池内均安装潜水搅拌器,可确保 LAC 在水中均匀分布且不发生沉降。装置参数[1]见表 3。

表 3　实验装置参数

工艺段	名称	规格/m	有效容积/m^3
生物处理	水解酸化反应器	2.76×2.76×5.85	42.61
		2.76×2.76×5.75	41.61
	固定化生物滤池	2.76×2.76×5.65	40.04
		2.76×2.76×5.60	39.56
		2.76×2.76×5.55	39.18
	沉淀池	2.00×1.38×5.00	13.80
LAC 吸附	预吸附池	4.50×3.00×6.00	23.00
	沉淀池 1	φ3.00×2.60	14.00
	吸附池	4.50×3.00×6.00	23.00
	沉淀池 2	φ3.00×2.60	14.00
	混凝罐	φ0.50×1.70	0.29
臭氧催化氧化	预催化氧化反应罐	φ2.00×5.80	15.50
	后催化氧化反应罐	φ2.00×5.80	15.50
	浮选机	4.00×2.00×1.50	

实验流量为 5 m^3/h,温度为 30～35℃,不调节 pH 值。吸附时间为 5 h,吸附用的是新鲜 LAC,预吸附用的 LAC 为已吸附生化出水且尚未饱和的 LAC,不另加新鲜 LAC。沉淀时间为 3 h,底部沉积的 LAC 由渣浆泵排出,一部分回流至原吸附池保持池内 LAC 的浓度为 12～15 g/L,剩余 LAC 移入前端进行预吸附,饱和 LAC 经板框压滤后排放,吸附和预吸附出水均采用絮凝处理后排放或进入下一工艺段。厌氧停留时间为 20 h,厌氧潜水搅拌器每 20 min 运行 5 min。好氧停留时间为 30 h,好氧气水比为 7∶1,溶解氧为 3～4 mL/g。臭氧催化氧化停留时间为 3 h,

臭氧投加浓度为 90～130 mL/g，出水均经絮凝处理后外排或进入下一工艺段。

水解酸化反应器内接种污泥取自某市政污水处理厂氧化塘，含水率为 80%，颜色为土黄色，接种浓度约为 16 000 mg/L。固定化生物滤池微生物的培养和驯化参考 Tong 等[9]的研究方法实施。

2）工艺流程

3 种工艺的进水从同一接水口接入，生物降解的停留时间一致，其组合工艺流程示意见图 1。实验接续进行，生物处理共用，一个工艺完成后，开展下一个工艺，生物处理调整两周，待数据稳定后进行测试，取样分析。

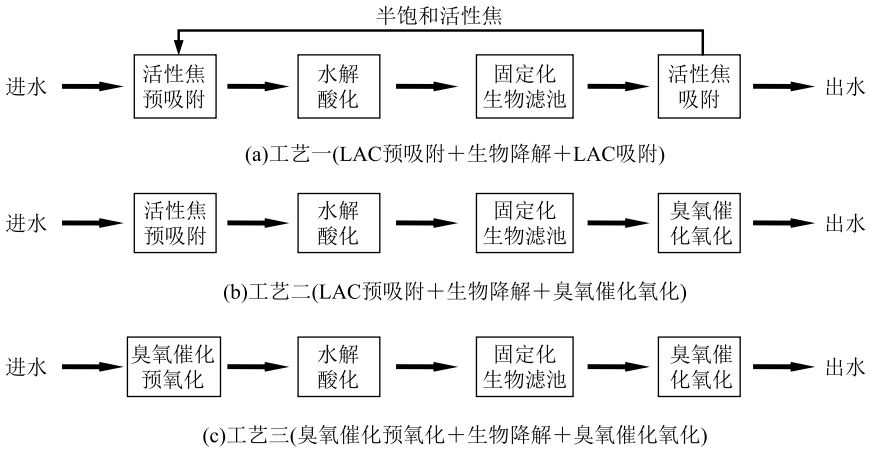


图 1 3 种耦合工艺流程示意

1.3 分析方法

COD_{Cr}的测定方法采用 HJ 828—2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾氧化法》[19]；BOD_5 的测定方法采用 HJ 505—2009《水质 五日生化需氧量(BOD_5)的测定 稀释与接种法》[20]；pH 值的测定采用 pH 计法；石油类的测定方法采用 HJ 637—2012《水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法》[21]；氨氮、总磷和总氮的测定方法采用 HJ 535—2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》[22]、GB 11893—1989《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》[23]、GB 11894—1989《水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》[24]。

2 结果与讨论

2.1 水质性质分析

经除油、絮凝处理后，废水 COD_{Cr} 为 267.6～463.4 mg/L，BOD_5 为 43.6～80.1 mg/L，BOD_5/COD_{Cr}≤0.17，且 C∶N∶P 为 100∶3∶0.003。该废水为低浓度有机废水，营养失调且可生化性较差，不适合直接进行生物处理。

2.2 处理结果

2.2.1 污染物去除对比

在确保出水满足辽宁省 DB 21/1627—2008《污水综合排放标准》的条件下，调整实验工艺参数至最佳，即工艺一 LAC 平均投加量为 1.32 g/L；工艺二 LAC 平均投加量为 1.085 g/L，臭氧平均投加量为 91.14 mg/L；工艺三臭氧前后段平均投加量均为 129 mg/L。处理结果见表 4。

表 4 污染物去除历程对比 mg/L

污染物	工艺段	进水	预吸附/氧化	厌氧出水	好氧出水	吸附/氧化	标准*
COD_{Cr}	工艺一	302	146	159	51.6	25.8	50
	工艺二	340	243	181	68.1	39.0	
	工艺三	312	252	230	103	34.8	
石油类	工艺一	6.04	1.77	1.59	0.68	0.34	3
	工艺二	8.23	2.57	1.93	1.29	0.45	
	工艺三	7.79	1.25	1.21	1.01	0.34	
总磷	工艺一	0.05	0.07	0.06	0.10	0.03	0.5
	工艺二	0.14	0.14	0.17	0.16	0.04	
	工艺三	0.16	0.15	0.19	0.18	0.05	
总氮	工艺一	20.28	15.30	16.62	4.62	4.08	15
	工艺二	22.20	15.29	20.15	4.86	4.78	
	工艺三	12.89	16.69	17.75	4.95	4.25	
氨氮	工艺一	16.20	10.30	11.80	0.79	0.73	8
	工艺二	15.40	9.42	11.30	1.95	1.97	
	工艺三	10.71	14.83	15.17	1.96	0.91	

* DB 21/1627—2008《污水综合排放标准》。

实验期间,进水水质较稳定,COD_{Cr}有一定幅度波动,工艺一经半饱和 LAC 预吸附后,COD_{Cr}大幅降低,去除率达到 51.66%,而工艺二、工艺三去除率仅为 28.53%和 19.23%,表明半饱和 LAC 预吸附能够大量去除 COD_{Cr},而臭氧催化预氧化对 COD_{Cr}去除效率低。工艺一、工艺二和工艺三的生化单元 COD_{Cr}去除率分别为 64.66%,71.98%,59.13%,表明臭氧催化预氧化对生化处理去除 COD_{Cr}效果较差,而不管是新鲜 LAC 还是半饱和 LAC 均可促进生化降解。表 4 还表明,臭氧催化氧化对生化出水的 COD_{Cr}去除率较高,优于 LAC 吸附。虽然 3 种工艺出水水质均较好,都达到了 DB 21/1627—2008《污水综合排放标准》要求,但工艺一处理效果最好。

2.2.2 运行成本

3 种工艺均能达到 DB 21/1627—2008《污水综合排放标准》要求,稠油废水处理成本也均可控制在 6 元/m^3 以内,工艺一运行成本最低,且 LAC 热值高达 24 267.2 kJ/kg,饱和 LAC 可作为燃煤锅炉的替代燃料,从而提高附加值、降低运行成本[25]。由于稠油水质波动大,污染物浓度低、种类多,且受开采措施的影响波动较大,可生化性差,采用吸附生化出水且尚未饱和的 LAC 吸附生化进水,不仅提高了 LAC 的利用率,大幅降低运行成本,同时也去除了难降解有机物,降低了污染物负荷,稳定水质,并提高可生化性[16]。

3 种工艺运行成本对比见表 5。

表 5　3 种工艺运行成本对比　　元/m^3

工艺组合	药剂费						电费			合计
	聚铁	PAM	聚铝	碱	活性焦	絮凝剂	生化	吸附	制 O_3	
工艺一	0.26	0.36	—	—	2.64	—	0.18	0.87	—	4.31
工艺二	0.17	0.20	0.15	0.22	2.17	—	0.18	0.49	1.45	5.03
工艺三	—	0.30	0.09	0.39	—	1.41	0.15	—	2.95	5.29

2.3 机理分析

LAC 的吸附量与污水中污染物浓度呈正相关,吸附低浓度生化出水后,吸附量比较低,剩有大量的空穴可用于再次吸附,因此,将已吸附生化出水且尚未饱和的 LAC 再用于吸附污染物浓度较高的生化进水,不但提高了 LAC 的吸附量和利用率,而且预吸附还去除了稠油废水中大分子有机物和对水生生物毒性极大的有机物,从而提高了稠油废水的可生化性[16]。臭氧具有较强的氧化能力,但其对有机物的氧化去除有选择性,并不能去除全部污染物,无法实现彻底去除污染物的目的[26],因此,处理效果还有待提高。

3　结　论

1)采用半饱和褐煤 LAC 预吸附-生物降解-LAC 吸附、LAC 吸附-生物降解-臭氧催化氧化、臭氧催化预氧化-生物降解-臭氧催化氧化 3 种深度组合处理工艺处理难降解低浓度稠油废水均可满足 DB 21/1627—2008《污水综合排放标准》要求,实现达标排放。

2)在确保达标外排的条件下,3 种工艺成本均可控制在 6 元/m^3 以内,工艺一(LAC 预吸附-生物降解-LAC 吸附)运行成本最低。

3)LAC 用于生化前后端吸附,大幅提高了其吸附量,降低了处理成本。虽然臭氧氧化能力较强,但有很强的选择性,并不能完全氧化去除稠油废水中的有机物,处理能力还有待提高。

4)中试工艺可为稠油污水处理厂建设或改造提供技术支撑。

参 考 文 献

[1] 仝坤,宋启辉,王东,等.半饱和褐煤活性焦预吸附—生物降解—褐煤活性焦吸附组合工艺处理稠油废水的中试研究[J].化工环保,2017,37(6):661-666.

[2] MA H Z, WANG B. Electrochemical pilot-scale plant for oil field produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection[J]. Journal of hazardous materials, 2006, 132(2/3):237-243.

[3] LI G Y, AN T C, CHEN J X, et al. Photoelectrocatalytic decontamination of oilfield produced wastewater containing refractory organic pollutants in the presence of high concentration of chloride ions[J]. Journal of hazardous materials, 2006, 138(2):392-400.

[4] CHAVAN ANAL, MUKHERJI SUPARNA. Treatment of hydrocarbon-rich wastewater using oil degrading bacteria and phototrophic microorganisms in rotating biological contactor: effect of N∶P ratio[J]. Journal of hazardous materials, 2008, 154(1/2/3):63-72.

[5] JIMENEZ N, VINAS M, SABATE J, et al. The prestige

oil spill. 2. Enhanced biodegradation of a heavy fuel oil under field conditions by the use of an oleophilicfertilizer [J]. Environmental science & technology, 2006, 40(8): 2578-2585.

[6] LU M, ZHANG Z Z, YU W Y, et al. Biological treatment of oilfield-produced water: a field pilot study[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2009, 63(3): 316-321.

[7] 仝坤,孙静文,唐智和,等.半饱和褐煤活性焦预吸附-4级固定化生物滤池降解-活性焦吸附组合工艺处理超稠油废水[J].化工环保,2017,37(3):309-314.

[8] LIU G H, YE Z F, TONG K, et al. Biotreatment of heavy oil wastewater by combined upflow anaerobic sludge blanket and immobilized biological aerated filter in a pilot-scale test [J]. Biochemical engineering journal, 2013, 72(3): 48-53.

[9] TONG K, ZHANG Y H, LIU G H, et al. Treatment of heavy oil wastewater using a conventional activated sludge process coupled with an immobilized biological filter[J]. International biodeterioration and biodegradation, 2013, 84(10): 65-71.

[10] LI G, GUO S H, LI F M. Treatment of oilfield produced water by anaerobic process coupled with microelectrolysis[J]. Journal of environmental sciences, 2010, 22(12): 1875-1882.

[11] JI G D, SUN T H, ZHOU Q X, et al. Constructed subsurface flow wetland for treating heavy oil-produced water of the Liaohe Oilfield in China[J]. Ecological engeering, 2002, 18(4): 459-465.

[12] JI G D, SUN T H, NI J R. Surface flow constructed wetland for heavy oil-produced water treatment [J]. Bioresourcetechnology, 2007, 98(2): 436-441.

[13] 仝坤,李刚,籍国东.二级串联人工湿地处理稠油污水的季节变化[J].环境工程,2008,26(1):32-34.

[14] QIAO X L, ZHANG Z J, YU J L, et al. Performance characteristics of a hybrid membrane pilot-scale plant for oilfield-produced wastewater[J]. Desalination, 2008, 225 (1/2/3): 113-122.

[15] 冯治宇.活性焦制备与应用技术[M].大连:大连理工大学出版社,2007:3-19.

[16] TONG K, LIN A G, JI G D, et al. The effects of adsorbing organic pollutants from super heavy oil wastewater by lignite activated coke[J]. Journal of hazardous materials, 2016, 308: 113-119.

[17] TONG K, ZHANG Y H, FU D, et al. Removal of organic pollutants from super heavy oil wastewater by lignite activated coke[J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2014, 447: 120-130.

[18] 仝坤,张以河,谢加才,等.提高稠油废水可生化性的研究进展[J].化工环保,2011,31(5):423-426.

[19] 环境保护部.水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法:HJ 828—2017[S].北京:中国环境出版社,2017.

[20] 环境保护部.水质 五日生化需氧量(BOD_5)的测定 稀释与接种法:HJ 505—2009[S].北京:中国环境科学出版社,2009.

[21] 环境保护部.水质 石油类和动植物油类的测定 红外分光光度法:HJ 637—2012[S].北京:中国环境科学出版社,2012.

[22] 环境保护部.水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法:HJ 535—2009[S].北京:中国环境科学出版社,2009.

[23] 国家技术监督局.水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法:GB 11893—1989[S].北京:中国标准出版社,1989.

[24] 国家技术监督局.水质 总氮的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法:GB 11894—1989[S].北京:中国标准出版社,1989.

[25] 宋启辉,仝坤,王东,等.饱和褐煤活性焦与油泥制备油泥混焦燃料[J].油气田环境保护,2016,26(3):9-11.

[26] 陈红硕,郭瑞云,陈春茂,等.臭氧催化氧化处理炼化有机污水的机理与催化剂的制备方法研究[C]//中国环境科学学会 2013 年学术年会论文集.北京,2013:3569-3574.

(收稿日期 2020-08-16)

(编辑 郎延红)

广告索引

石油石化污染物控制与处理国家重点实验室 封 二 前插一 前插二
《油气田环境保护》征订单 后插一
“石油与环保”摄影作品征集 后插二
“环境监测·环境评价”主题征文活动通知 封 三
投稿要求 封 底