

高盐稠油污水达标外排强化处理中试研究

王其仓¹, 杜 易¹, 李 坤², 李京京², 徐 军²

(1. 江苏方洋水务有限公司, 江苏 连云港 222000;

2. 中蓝连海设计研究院有限公司, 江苏 连云港 222000)

摘要: 针对某油田稠油污水盐度高、有机成分复杂、可生化性低、毒性大等特征, 开展“强化混凝预处理 + 高盐生物强化 + 臭氧 - BAF 深度净化”综合处理中试。结果表明: 通过混凝药剂复配、耐盐微生物强化及不同工艺的协同优化, 构建了稳定高效的高盐稠油污水强化处理系统; 在进水 TDS 28 500 ~ 31 200 mg/L、COD 821 ~ 875 mg/L、石油类 44 ~ 48 mg/L、挥发酚 43 ~ 56 mg/L、SS 133 ~ 146 mg/L 条件下, 处理出水 COD 38 ~ 43 mg/L、石油类 0.10 ~ 0.13 mg/L、挥发酚 0.01 ~ 0.04 mg/L、SS 2 ~ 4 mg/L, 外排水质远远满足辽宁省污水综合排放标准 (DB21/1627—2008) 一级要求, 为稠油污水达标排放工程化设计提供了技术依据。

关键词: 稠油污水; 强化混凝; 高盐生化; 臭氧 - BAF

中图分类号: X703

文献标志码: A

DOI: 10.16803/j.cnki.issn.1004-6216.2019.02.009

Pilot Study on Strengthening Treatment of High Salt and Heavy Oil Wastewater with Standard Discharge

WANG Qicang¹, DU Yi¹, LI Kun², LI Jingjing², XU Jun²

(1. Jiangsu Fangyang Water Co., Ltd., Lianyungang 222000, China;

2. China Bluestar Lehigh Engineering Corp., Lianyungang 222000, China)

Abstract: In view of the characteristics of heavy oil wastewater in an oilfield which has high salinity, complex organic composition, low biodegradability and high toxicity, the pilot test of “enhanced coagulation pretreatment + high salt biological treatment + ozone - BAF process” was carried out. The results show that a stable and efficient wastewater treatment system with high salinity and heavy oil has been established through the mixture of coagulants, the strengthening of salt - tolerant microorganisms and the synergistic optimization of different processes. Under the conditions of influent TDS 28 500 ~ 31 200 mg/L, COD 821 ~ 875 mg/L, petroleum 44 ~ 48 mg/L, volatile phenol 43 ~ 56 mg/L, SS 133 ~ 146 mg/L, the effluent quality can meet the first level requirements of Liaoning Comprehensive Sewage Discharge Standard (DB21/1627 - 2008) with the effluent COD 38 ~ 43 mg/L, petroleum 0.10 ~ 0.13 mg/L, volatile phenol 0.01 ~ 0.04 mg/L, SS 2 ~ 4 mg/L. It provides the technical basis for the engineering design of heavy oil wastewater discharge up to the standard.

Keywords: Heavy Oil Wastewater; Strengthening Coagulation; High Salt Biological Treatment; Ozone - BAF

CLC number: X703

近年来, 含油污水量随着油田持续开发逐年递增, 其中稠油污水除深度处理回用于油田开发外, 剩余污水需处理达标后外排^[1-4]。目前, 稠油污水处理至《污水综合排放标准》(GB8978—1996) 一级或二级标准, 可直接排放。随着国家对环保要求的日益严格, 各地针对油田废水制定了新的排放标准。辽河油田要求 COD < 50 mg/L (DB

21/1627—2008); 胜利油田要求 COD < 60 mg/L。

高盐废水, 是指总含盐质量分数至少 1% (10 000 mg/L) 的废水, 其广泛产生于化工、制药、制革、食品、采油、海产品加工等众多工业实践中。稠油污水属于一类典型的高盐废水, 其水温高、粘度大、油水密度差小、乳化严重、含油量及含盐量高, 水中有机成分复杂且含有酚类等化合物, 可生

收稿日期: 2018 - 12 - 17

作者简介: 王其仓 (1985 -), 男, 硕士研究生、工程师。研究方向: 工业废水生物处理及综合治理。E-mail: wangqc@fygroup.com

引用格式: 王其仓, 杜 易, 李 坤, 等. 高盐稠油污水达标外排强化处理中试研究[J]. 环境保护科学, 2019, 45(2): 48 - 52.

化性差,相对于其他采油废水难度更高,属于难生物降解污水^[5-7]。结合国内现阶段研究及现场调研情况,大部分采油废水治理工程处理能力不足、功能不完善、生化效率低、不能连续稳定运行、外排达标率得不到保证^[8-12]。

文章为解决某油田稠油污水达标外排问题,开展“强化混凝+高盐生物强化+臭氧-BAF深度净化”综合处理中试^[13-16],考察该工艺的处理

效能及稳定性,为其后期工程化设计提供技术依据。

1 材料与方法

1.1 试验用水

中试用水取自某油田稠油污水处理站沉降罐排水,具有盐度高、有机成分复杂、毒性大、可生化性低等特点,具体水质特征,见表1。

表1 试验用水水质						mg·L ⁻¹
项目名称	COD	石油类	挥发酚	SS	TDS	pH
稠油污水	782~875	41~48	42~58	128~146	28 500~31 200	7~8

1.2 中试装置及流程

中试采用“预处理(混凝沉淀)+高盐生物强化(水解酸化-接触氧化)+深度净化(臭氧氧化-BAF)”工艺,系统由调节池、混凝沉淀池、水解酸化池、接触氧化池、中间水池、臭氧氧化塔、BAF池及出水池组成,有效容积分别为30、3、6、15、6、2、3及6 m³,处理规模1 m³/h。生化段根据具体

功能与废水水质特征,投加耐盐活性污泥及填料予以强化,其中水解酸化及接触氧化池投加软性悬挂填料,填充率70%,BAF段投加陶粒填料,填充率65%;臭氧氧化段投加陶瓷鲍尔环填料,填充率50%,加强布水并提高臭氧传质及利用率;工艺流程,见图1。

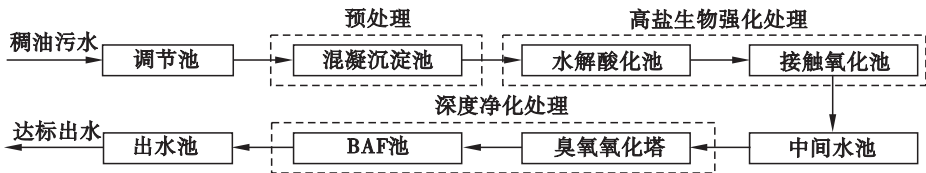


图1 中试工艺流程

1.3 耐盐活性污泥

根据稠油污水盐度及COD主要组成,利用采油污水处理厂生化池污泥、油田开采区污染土壤及盐碱地土壤等作为种源,采用限制性培养技术进行特定培养及驯化,即严格按照微生物现场应用条件进行培养基质选择,待微生物菌群具有一定代谢能力后,直接采用实际废水进行高效降解功能菌群的筛选和扩培,短期内完成特定耐盐活性污泥的制备。

1.4 软性悬挂填料

在辫带式编织基础上对合成纤维亲水性、生物亲和性及带电性进行改性,同时添加生物活性促进物质,能够实现高盐环境下微生物快速附着及生物膜稳定更新。

1.5 试验方法

中试工艺为“预处理(混凝沉淀)+高盐生物强化(水解酸化-接触氧化)+深度净化(臭氧氧化-BAF)”,启动初期,三段工艺单独、同步运行。混凝段进行药剂筛选、复配及投加量等初步确定;高盐生化段与BAF段进行耐盐活性污泥投加、活性恢复与填料预挂膜;臭氧段初步确定臭氧投加量与COD脱除关系;待预处理段出水石油类≤20 mg/L、SS≤20 mg/L,高盐生化段COD去除率>50%且耐盐活性污泥充分附着于填料且相对牢固时,将两段工艺串联起来,连续进出水,优化工艺参数;待高盐生化段出水SS≤20 mg/L、COD≤100 mg/L时,将其与深度净化段串联运行,实现全工段连续,结合处理效果继续优化各工段运行参数,最终使得出水COD≤50 mg/L、石油类≤

3 mg/L、挥发酚≤0.3 mg/L、SS≤20 mg/L (DB21/1627—2008)。

各单元启动运行方法如下：

1.5.1 预处理单元 结合稠油污水水质特点,以 COD、石油类等为考察目标,通过对市售絮凝剂与助凝剂进行有效组合与条件优化,确定药剂成分、配比与控制参数。

1.5.2 生化单元 向生化段投加耐盐活性污泥 2 000 ~ 3 000 mg/L,采用“间歇闷曝 + 连续流培养”相结合的方式进行微生物活性恢复、培养、驯化与填料挂膜,挂膜期间根据挂膜效果及 COD、石油类、挥发酚等去除水平调整营养液与实际废水的投加比例,逐步实现生物膜培养、驯化、增厚及稳定。

1.5.3 臭氧氧化单元 按照操作规程及性能参数表,进行本单元的合理启动;根据进出水 COD、B/C 等指标,调整及优化臭氧单元工艺控制条件。

1.5.4 全流程连续稳定运行方法 进水负荷及流量逐步提高至设计目标(1 m³/h),结合处理效果控制负荷提升比例,不断优化过程控制参数,最终考察整体工艺运行的稳定性及处理水平。

1.6 分析项目及方法

主要分析项目及方法如下,COD:氯气校正法;石油类:红外分光光度法;挥发酚:4-氨基安替比林分光光度法;SS:重量法;总盐:重量法;BOD₅:稀释接种法;有机物定性定量分析:气质联用 (GC/MS); DO、pH 及水温采用便携式仪器测定。

2 结果与讨论

2.1 稠油污水有机物成分解析

GC/MS 结果显示:污水中有机物以环烃(脂环烃、芳香烃)类衍生物为主,总含量为 89%,包括:酮类、酚类、酯类、噻唑类、含硫化合物;其余链烃类衍生物总含量为 11%,包括:酸类、醇类和酰胺类;从有机物官能团分析可知,苯系物含量约占 68%。

因此,该污水中难降解有机物多、成分复杂、可生化性差,同时盐含量、石油类等浓度高,影响

微生物的正常代谢性能,有必要通过合理的预处理手段,降低废水毒性并提高可生化性,提高生化进水品质,以利于高盐稠油污水高效降解功能菌群的构建。

2.2 COD 去除效果分析

结合挂膜情况及处理效果调整进水负荷及工艺参数,生物膜逐步驯化至成熟、稳定,直至进水流量达设计要求(1 m³/h)及稳定运行。整体连续运行至稳定期间,各工段 COD 去除情况,见图 2。

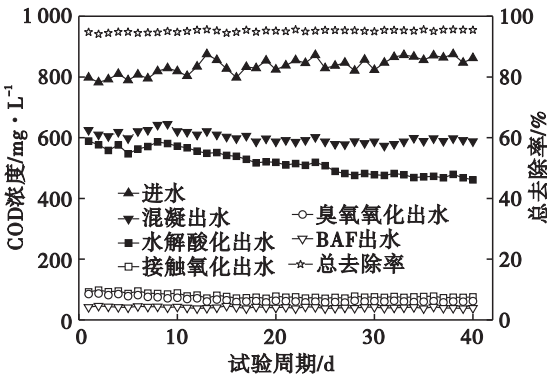


图 2 各工段 COD 去除情况

稳定运行期间(最后 15 d),在进水流量 1 m³/h、TDS 28 500 ~ 31 200 mg/L、COD 821 ~ 875 mg/L 条件下,由图 2 可见,混凝出水 COD 573 ~ 599 mg/L、水解酸化出水 COD 468 ~ 489 mg/L、接触氧化出水 COD 72 ~ 78 mg/L、臭氧氧化出水 COD 57 ~ 63 mg/L、BAF 出水 COD 38 ~ 43 mg/L,平均去除率分别为 31%、19%、84%、20%、34%,整体去除率达 95% 以上。

优化后主要工艺参数控制,见表 2。

表 2 主要工艺参数控制表

项目名称	HRT/h	药剂投加量 /mg·L ⁻¹	臭氧投加量 /mg·L ⁻¹
PAC + PFS: 200 (配比 3:1) PAM: 2			
混凝沉淀池	3	—	—
水解酸化池	6	—	—
接触氧化池	15	—	—
臭氧氧化池	2	—	20 ~ 30
BAF 池	3	—	—

2.3 石油类去除效果分析

中试装置整体连续运行至稳定运行期间,3个主体工段(预处理+高盐生化+深度净化)的石油类去除情况见图3。

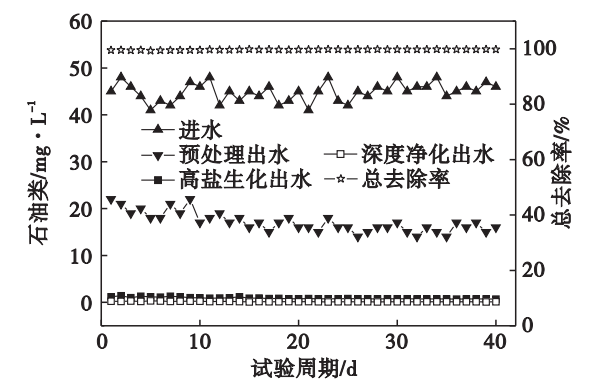


图3 各工段石油类去除情况

石油类整体去除率高达99%以上;稳定运行期间(最后15 d),在进水石油类44~48 mg/L条件下,由图3可见,混凝预处理出水石油类14~17 mg/L、高盐生化出水石油类0.71~0.78 mg/L、深度净化出水石油类0.10~0.13 mg/L,平均去除率分别为66%、95%、84%。

2.4 挥发酚去除效果分析

整体连续运行至稳定运行期间,3个主体工段(预处理+高盐生化+深度净化)的挥发酚去除情况见图4。

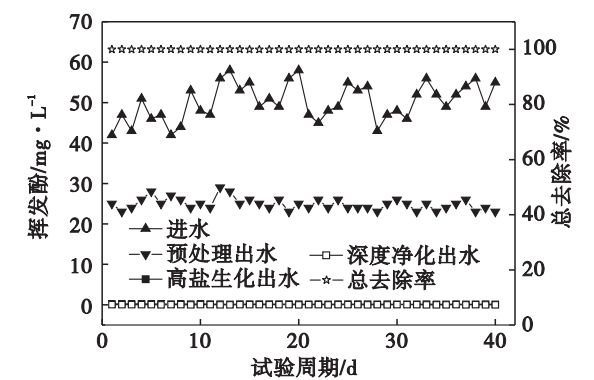


图4 各工段挥发酚去除情况

挥发酚整体去除率高达99%以上,其中生化段表现出较高的耐毒性水平及处理效果;稳定运行期间(最后15 d),在进水挥发酚43~56 mg/L条件下,由图4可见,混凝预处理出水挥发酚23~26 mg/L、高盐生化出水挥发酚0.12~0.17 mg/L、深度净化出水挥发酚0.01~0.04 mg/L,

平均去除率分别为52%、99%、89%。

2.5 SS去除效果分析

中试装置整体连续运行至稳定运行期间,3个主体工段(预处理+高盐生化+深度净化)的SS去除情况见图5。

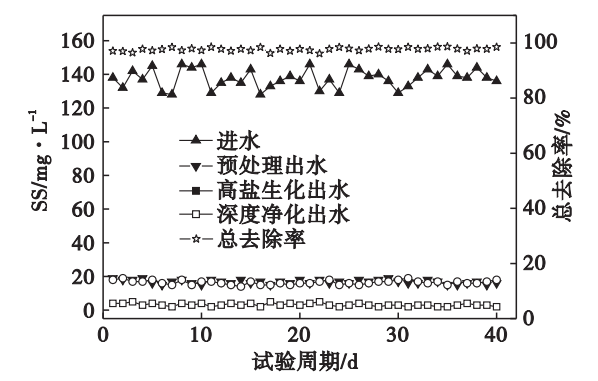


图5 各工段SS去除情况

稳定运行期间(最后15 d),在进水SS133~146 mg/L条件下,由图5可见,混凝工段对其进行了大幅度脱除,混凝预处理出水SS15~19 mg/L,为后续生化段创造了良好的进水条件;污水经高盐生化后,出水SS仍维持在20 mg/L以下,也为臭氧工段提供了较好的进水条件;废水再经深度净化后,出水SS2~4 mg/L,肉眼观察清澈透明。

2.6 可生物降解性能分析

文章中试结合废水水质状况与工艺特点,采用“强化混凝”、“水解酸化”以及“臭氧氧化”作为不同工段的预处理手段,实现大分子有机物的开环、断链以及部分有毒物质的去除,更好的发挥了各工段处理效能与组合优势,实现高盐稠油污水的稳定达标外排。

稳定运行期间,各工段可生物降解性能(BOD₅/COD)变化情况见表3。

表3 各工段废水可生物降解性能变化情况			
项目名称	COD /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /COD(B/C)
进水	821~875	101~130	0.123~0.148
混凝沉淀出水	573~599	115~124	0.201~0.206
水解酸化出水	468~489	123~133	0.264~0.271
接触氧化出水	72~78	6~8	0.083~0.103
臭氧氧化出水	57~63	16~20	0.281~0.317
BAF出水	38~43	2~4	0.053~0.093

由表 3 可知中试进水 B/C 为 0.123 ~ 0.148, 可生化性较差, 经“强化混凝”、“水解酸化”预处理后, B/C 提升至 0.264 ~ 0.271, 接触氧化进水品质得以改善, 其出水 B/C 0.083 ~ 0.103, 可生化性很低, 由此表明, 生化工艺已发挥显著的处理效能; 因此, 后段采用“臭氧氧化”进行废水可生化性的再次提升以及部分难降解有机物的彻底降解, B/C 提升至 0.281 ~ 0.317, 为后续 BAF 的有效发挥提供了有利条件。

3 结论

(1) “预处理(混凝沉淀) + 高盐生物强化(水解酸化 - 接触氧化) + 深度净化(臭氧氧化 - BAF)”工艺综合处理某油田高盐稠油污水, 可实现其稳定达标外排, 出水水质远远满足辽宁省污水综合排放标准(DB21/1627—2008)一级要求, 为稠油污水达标排放工程化设计提供了技术依据。

(2) 通过混凝药剂复配、耐盐微生物强化及组合工艺的协同增效, 实现了高盐稠油污水的多级强化稳定高效处理; 在进水 TDS 28 500 ~ 31 200 mg/L、COD 821 ~ 875 mg/L、石油类 44 ~ 48 mg/L、挥发酚 43 ~ 56 mg/L、SS 133 ~ 146 mg/L 下, 处理出水 COD 38 ~ 43 mg/L、石油类 0.10 ~ 0.13 mg/L、挥发酚 0.01 ~ 0.04 mg/L、SS 2 ~ 4 mg/L。

(3) 结合稠油污水及工艺特点, 采用“强化混凝”、“水解酸化”及“臭氧氧化”作为不同工段的预处理手段, 可实现大分子有机物的开环、断链以及部分有毒物质的去除, 更好的发挥了各工段处

理效能与组合优势。

(4) 该综合处理工艺处理效果好, 抗负荷冲击能力强且运行稳定, 具有一定的推广价值。

参考文献

- [1] 温泽见, 袁国翠, 温亚杰, 等. 提高联合站含油污水外排处理工艺达标率试验[J]. 油气田地面工程, 2017, 36(3): 21 ~ 24.
- [2] 邱 芬, 吕 雷. 采油污水外排处理技术概况[J]. 油气田环境保护, 2016, 26(2): 49 ~ 51.
- [3] 刘 鹏, 吕 雷, 杨志刚. 采油污水外排处理实验研究[J]. 石油化工应用, 2015, 34(1): 103 ~ 106.
- [4] 何 飞. 辽河油田稠油污水外排达标处理技术研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
- [5] 梁 伟, 赵修太, 韩有祥, 等. 油田含聚污水处理与利用方法技术探讨[J]. 工业水处理, 2010, 30(10): 1 ~ 5.
- [6] 唐 丽. 新疆克拉玛依油田百重 7 井区稠油污水处理工艺技术[J]. 石油与天然气化工, 2016, 45(1): 112 ~ 114.
- [7] 颜珩烨, 张忠智, 代吉建, 等. 絮凝与生物强化组合技术处理油田含聚污水[J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2890 ~ 2893.
- [8] 杜荣光. 水解酸化 - 膜生物反应器处理油田采油污水实验[J]. 油气地质与采收率, 2011, 18(5): 108 ~ 110.
- [9] 李景全, 肖 盟, 石步乾, 等. 生物强化技术在油田污水处理工程中的应用[J]. 油田化学, 2011, 28(3): 338 ~ 341.
- [10] 陈进富, 刘如意, 赵立军, 等. 基于 COD 构成的油田含油污水升级达标处理技术探讨[J]. 工业水处理, 2013, 33(2): 70 ~ 72.
- [11] 李 峰, 曹宗仑, 陈进富, 等. 生物膜水解酸化 - 生物膜接触氧化工艺处理油田采出水技术研究[J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(3): 226 ~ 228.
- [12] 姜海洋, 陈进富. 油田含油污水达标外排生物处理影响因素研究[J]. 环境工程, 2008, 26(3): 71 ~ 73.
- [13] 任永忠, 陈素宁, 刘智金, 等. 油田外排污水处理技术及研究进展[J]. 安全与环境工程, 2011, 18(2): 45 ~ 48.
- [14] 刘东明, 刘俊德, 马 良. 风城超稠油污水处理效果的影响因素与对策[J]. 油气田环境保护, 2013, 24(4): 28 ~ 31.
- [15] 唐 丽. 新疆克拉玛依油田百重 7 井区稠油污水处理工艺技术[J]. 石油与天然气化工, 2016, 45(1): 112 ~ 114.
- [16] 陈 坤. 吐哈油田温米采油厂含油污水处理工艺改进技术研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2014.