

旋流气浮/固定床生物膜/电催化氧化处理油田污水

李俊生¹, 关天宇², 谭冲², 徐浩然², 崔迪², 崔洪涛², 左金龙¹

(1. 哈尔滨商业大学 食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076; 2. 哈尔滨商业大学 生命科学与环境科学研究中心, 黑龙江 哈尔滨 150076)

摘要: 为探究物理/生物/电化学法对油田污水的处理效能,分别考察了旋流气浮净化器、固定床生物膜反应器和电催化氧化反应器对油田污水的处理效能,明确了投药量、电流密度、电解时间等对处理效果的影响,并利用 SPSS 软件对运行参数进行了优化。结果表明,旋流气浮作为预处理工艺,其最佳聚合氯化铝(PAC)投加量、聚丙烯酰胺(PAM)投加量、反应时间分别确定为 400 mg/L、8 mg/L 和 17 min,出水油含量、SS 和 COD 分别降到 4.5、18.5、392.6 mg/L 左右,为后续生物处理提供了保证;电催化氧化作为深度处理单元,其最佳电流密度、极板间距和电催化氧化时间分别为 45 mA/cm²、2 cm 和 90 min。组合工艺对油田污水有良好的处理效果,最终出水检测不到油含量,COD 和 SS 浓度分别降到 100、50 mg/L 以下。

关键词: 油田污水; 旋流气浮; 固定床生物膜; 电催化氧化

中图分类号: TU992.3 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)05-0077-05

Cyclone Flotation/Fixed Bed Biofilm/Electro-catalytic Oxidation Process for Treatment of Oilfield Wastewater

LI Jun-sheng¹, GUAN Tian-yu², TAN Chong², XU Hao-ran², CUI Di²,
CUI Hong-tao², ZUO Jin-long¹

(1. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 2. Research Center on Life Sciences and Environmental Sciences, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

Abstract: Cyclone flotation, fixed bed biofilm, and electro-catalytic oxidation processes were used to explore the treatment of oilfield wastewater by the physical, biological, and electrochemical methods. Factors such as agent dosage, current density, and electrolysis time, etc. were studied and optimized using SPSS software. When the dosages of polyaluminium chloride (PAC) and polyacrylamide (PAM) and the reaction time were determined at 400 mg/L, 8 mg/L and 17 min, respectively, the effluent oil, suspended solid, and COD decreased to 4.5 mg/L, 18.5 mg/L, and 392.6 mg/L, respectively, which guaranteed the subsequent biological treatment. For the electro-catalytic oxidation reactor, current density, electrode distance, and electrolysis time were determined at 45 mA/cm², 2 cm, and 90 min, respectively. The results showed that the combined process achieved good results in the treatment of oilfield wastewater. The oil was undetectable in the effluent, and the effluent COD and SS concentrations were

基金项目: 哈尔滨市科技创新人才研究专项资金资助项目(C2015QN015030YS); 哈尔滨商业大学校级科研项目(17XN070)

通信作者: 左金龙 E-mail: mdjzjl@163.com

reduced below 100 mg/L and 50 mg/L, respectively.

Key words: oilfield wastewater; cyclone flotation; fixed bed biofilm; electro-catalytic oxidation

为了维持油层压力和保证原油产量,在开采石油过程中要向地层注入高压水,用以驱使原油从油井中开采出来,与此同时注入的高压水也一同被开采出来,经脱水后分离原油,剩下的就是含油污水。随着聚合物驱工艺的广泛应用,目前我国部分油田进入三次采油开发阶段。该工艺尽管提高了采收率,增加了原油产量,但聚合物增大了油田采出水的粘度,最终影响了污水处理效果^[1,2]。目前,油田污水的处理方法主要有物理法^[3],如重力分离技术、水力旋流技术和加药气浮技术等;化学法,如加入絮凝剂等水处理药剂、氧化法等;生物法,如生物膜技术^[4,5]。其中电化学技术具有氧化效率高、处理药剂用量少、二次污染小和易于控制等优点^[6~8],因此是处理油田污水的热点。笔者拟采用物理(旋流气浮净化器)/生物(固定床生物膜反应器)/电化学法(电催化氧化反应器)处理油田污水,探讨投药量、电流密度、电解时间等因素对处理效果的影响,旨在为处理油田污水提供技术支撑。

1 材料与方法

1.1 原水水质

试验原水来自某油田三次采油过程中的采出水,水质如下:含油量为 123 mg/L、SS 为 265 mg/L、COD 为 1 078 mg/L、BOD₅ 为 233 mg/L、BOD₅/COD 值为 0.22、pH 值为 7.80。

1.2 工艺流程

主要试验装置包括旋流气浮净化器、固定床生物膜反应器和电催化氧化反应器。旋流气浮净化器作为预处理工艺可降低固定床生物膜反应器的处理负荷。旋流气浮净化器反应区可通过挡板调节,最大有效容积为 0.2 m³,气液比为 1:10。固定床生物膜反应器的有效容积为 3 m³,内填装海绵状、不规则孔径的聚乙烯填料(规格为 3 cm×3 cm),填充率为 50%。由于填料孔隙大,不堵塞,易于水流切割,增加了布水和填料上的微生物与水流的接触。电催化氧化反应器作为生化出水的深度处理工艺,保证了出水水质稳定性,其有效容积为 0.8 m³,内设 8 组、单组面积为 2 200 cm² 的钉铍涂层钛极板。试验工艺流程见图 1。

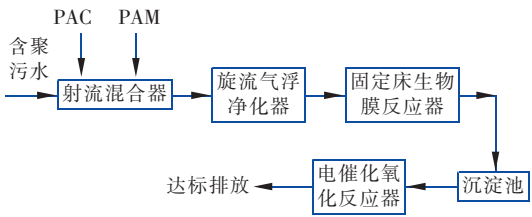


图 1 试验工艺流程

Fig. 1 Flow chart of experiment

1.3 分析项目与方法

含油量:分光光度法,721s 型可见分光光度计;SS:重量法;COD:重铬酸钾法。采用 SPSS 软件对正交试验结果进行分析。

2 结果与分析

2.1 旋流气浮净化器的处理效果

本试验以絮凝剂聚合氯化铝(PAC)投加量、助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)投加量以及反应时间为影响因素,以油、悬浮物和 COD 的去除率为考核指标,进行 3 因素 4 水平正交试验,寻找主要影响因素。试验方案及结果见表 1。

表 1 旋流气浮试验方案及结果

Tab. 1 Experimental program and result of cyclone flotation

试验号	PAC 投量/(mg·L ⁻¹)	PAM 投量/(mg·L ⁻¹)	时间/min	油去除率/%	SS 去除率/%	COD 去除率/%
1	300	7	15	70.4	69.1	52.7
2	300	7.5	17	85.6	75.4	59.5
3	300	8	19	89.5	78.5	60.1
4	300	8.5	21	68.6	65.5	51.4
5	350	7	17	84.2	76.2	59.1
6	350	7.5	15	73.4	72.6	54.3
7	350	8	21	90.1	81.7	59.5
8	350	8.5	19	72.5	77.5	52.4
9	400	7	19	81.6	80.1	61.4
10	400	7.5	21	86.2	83.4	62.1
11	400	8	15	95.4	91.6	66.2
12	400	8.5	17	91.1	91.5	67.2
13	450	7	21	65.2	68.6	53.7
14	450	7.5	19	70.5	79.2	59.9
15	450	8	17	94.8	85.6	63.4
16	450	8.5	15	71.1	78.4	58.2

续表1 (Continued)

试验号	PAC 投量/(mg·L ⁻¹)	PAM 投量/(mg·L ⁻¹)	时间/min	油去除率/%	SS 去除率/%	COD 去除率/%
油去除 m_1	78.525	75.35	76.5			
油去除 m_2	80.05	78.925	88.925			
油去除 m_3	86.65	92.45	78.525			
油去除 m_4	75.4	77.075	73.6			
SS 去除 m_1	72.125	73.5	78.125			
SS 去除 m_2	77	77.65	84.725			
SS 去除 m_3	86.65	84.35	78.825			
SS 去除 m_4	77.95	78.225	74.8			
COD 去除 m_1	55.925	56.725	58.1			
COD 去除 m_2	56.325	58.95	62.05			
COD 去除 m_3	64.225	62.55	58.45			
COD 去除 m_4	58.8	57.05	56.675			
$p_{\text{油去除}}$	0.002	0.000	0.002			
$p_{\text{SS去除}}$	0.002	0.008	0.048			
$p_{\text{COD去除}}$	0.004	0.020	0.040			
$F_{\text{油去除}}$	18.389	37.376	17.804			
$F_{\text{SS去除}}$	19.275	10.552	4.856			
$F_{\text{COD去除}}$	14.730	7.211	5.274			

在 PAC 和 PAM 的投加量及反应时间这三个因素中, PAM 的投加量对除油率影响最显著 ($F_{\text{油去除}} = 37.376$), PAC 的投加量对 SS 去除率和 COD 去除率影响显著 ($F_{\text{SS去除}} = 19.275$, $F_{\text{COD去除}} = 14.730$)。根据正交试验结果, 最佳 PAC 和 PAM 投加量分别确定为 400 mg/L 和 8 mg/L, 最佳反应时间确定为 17 min。当继续增加絮凝剂投加量, 水体中的胶粒物质会被 PAC 覆盖, 此时两胶粒接近时就会受到高分子之间的相互排斥而不能聚集, 使絮凝效果下降甚至重新稳定, 即“再稳”^[9]。旋流气浮在去除油、SS 和 COD 方面均取得稳定而良好的效果。出水油、SS 和 COD 分别降到 4.5、18.5 和 392.6 mg/L 左右。

2.2 固定床生物膜反应器的处理效果

固定床生物膜反应器因具有去除污染物种类多、抗冲击能力强且运行费用低的优点而受到广泛关注^[10-12]。固定床生物膜反应器接种污泥来自城市污水厂脱水污泥, 接种量为其有效容积的 20%。接种后, 固定床生物膜反应器充满旋流气浮出水, 然后闷曝 36 h, 恢复微生物活性。反应器充水比选择 50%, HRT 为 6 h。自闷曝结束后开始检测进、出水 COD 浓度, 结果见图 2。由于接种污泥中大部分微生物处于生长迟缓期, 代谢活动不旺盛, 故在反应器启动前 7 d 出水 COD 浓度不稳定, 波动较大。此时生物膜尚未完全形成, 污水中有机物的去除主要依

靠填料和污泥的吸附作用。此外, 部分微生物死亡, 导致系统内释放出大量有机物, 也使得出水 COD 浓度升高。随着老化污泥不断排出系统, 生物膜逐渐形成, 从第 8 天开始, 反应器出水 COD 浓度逐渐降低。随着生物膜的继续生长、代谢, 在第 25 天能明显观察到反应器出水中含有少量脱落的生物膜。这是由于老化生物膜在气水剪切力的作用下脱离载体而进入了水体, 说明此时生物膜已经成熟。成熟的生物膜具有稳定降解底物的能力, 反应器出水 COD 浓度维持在 200 mg/L 左右。

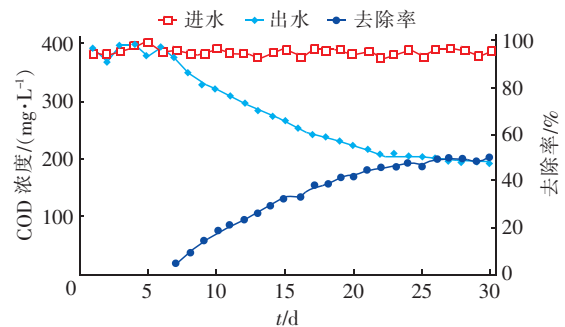


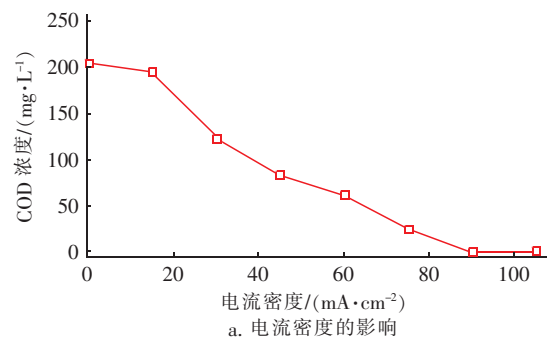
图2 固定床生物膜反应器对 COD 的去除效果

Fig. 2 COD removal by fixed bed biofilm reactor

2.3 电催化氧化反应器处理效果

以电流密度、极板间距和电解时间为影响因素, 以 COD 去除率为考核指标, 进行 3 因素 4 水平正交试验。电催化氧化反应器通入直流电源, 在钉铈的催化作用下, 产生具有强氧化作用的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、次氯酸根等, 进一步氧化降解难生化降解有机物。极差分析表明, 在电流密度、极板间距和电催化氧化时间这 3 个因素中, 电流密度对 COD 去除率的影响最显著 ($F = 8.495$), 这与刘咚等人的研究结果相同^[1]。

以正交试验结果为依据进行单因素试验, 探讨各参数对电催化氧化反应器运行效果的影响, 结果见图 3。



a. 电流密度的影响

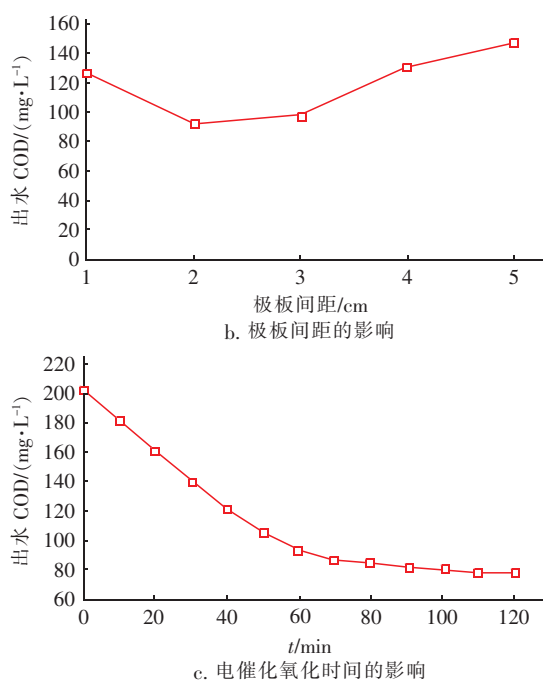


图3 各参数对电催化氧化反应器运行效果的影响

Fig.3 Influence of parameters on operation effect of electro-catalytic oxidation reactor

由图3(a)可知,电流密度 $>45\text{ mA/cm}^2$ 时,出水COD $<100\text{ mg/L}$ 。电流密度增大,单位时间内产生的电子增多,氧化反应速度变快,COD去除率升高,但电流密度过大所增加的能耗并不与COD的去除率相匹配,使处理成本增加,因此电流密度并不是越大越有利。综合考虑COD去除要求、能耗等因素,最终确定最佳电流密度为 45 mA/cm^2 。

当电催化氧化时间为90 min、电流密度为 45 mA/cm^2 、进水COD为 203 mg/L 时,随着极板间距的增大,电压持续上升,而电流不变,故能耗随之增加,而COD去除率却先升高后降低,当极板间距为2 cm时,COD去除率达到最高[见图3(b)]。其原因可能是,极板间距增大,极板间电阻随之增大,故电压升高,能耗增加;当极板间距 $<2\text{ cm}$ 时,阳极产生的部分具有氧化性的活性自由基物质还没来得及与有机物反应便被阴极还原,且间距越小则活性自由基等物质被阴极还原的机会越大,其有效利用率越低,COD去除率也越低;当极板间距 $>2\text{ cm}$ 时,传质效率降低,电阻增大,浓差极化的影响变大,电流效率降低,因此COD去除率下降。选择合适的极板间距不仅可以降低能耗,还可以提高反应效率。

此外,当极板间距为2 cm、电流密度为 45 mA/

cm^2 时,随着电催化氧化时间的延长,对COD的去除率逐渐增大,当电催化氧化70 min后,COD去除率趋缓[见图3(c)]。

2.4 组合工艺的处理效果

综上,确定旋流气浮净化器最佳PAC投加量为 400 mg/L 、最佳PAM投加量为 8 mg/L 、最佳反应时间为17 min;电催化氧化反应器的最佳极板间距为2 cm、最佳电流密度为 45 mA/cm^2 、最佳电催化氧化时间为90 min。对旋流气浮/固定床生物膜/电催化氧化组合工艺进行为期20 d的试验,结果表明,最终出水检测不出油含量,且COD和SS浓度分别小于 100 mg/L 和 50 mg/L 。

2.5 运行费用分析

运行期间涉及到的费用主要包括电费和药剂费。电价、PAC和PAM单价分别按 $0.6\text{ 元}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 、 1500 元/t 、 16000 元/t 计。主要耗电设备提升泵的功率为 0.75 kW 、回流泵的功率为 0.55 kW 、鼓风机的功率为 0.55 kW 、电催化氧化反应器的功率为 5.21 kW 。直流电源输出效率按0.75计。则油田污水处理电费为 $8.47\text{ 元}/\text{m}^3$ 、PAC费用为 $0.60\text{ 元}/\text{m}^3$ 、PAM费用为 $0.13\text{ 元}/\text{m}^3$,合计为 $9.20\text{ 元}/\text{m}^3$ 。

3 结论

① 旋流气浮作为油田污水预处理工艺,最佳PAC投加量、PAM投加量和反应时间分别为 400 mg/L 、 8 mg/L 和17 min,出水油含量、SS和COD分别可降到4.5、18.5和 392.6 mg/L 左右,减轻了后续生物处理负荷。

② 电催化氧化反应器作为深度处理工艺可保证稳定的出水水质,其最佳运行参数如下:电流密度为 45 mA/cm^2 、极板间距为2 cm、电催化氧化时间为90 min。

③ 旋流气浮/固定床生物膜/电催化氧化组合工艺对油田污水有良好的处理效果,最终出水检测不到油含量,COD和SS浓度分别降到 100 mg/L 和 50 mg/L 以下。

参考文献:

[1] 刘冬,储昭奎,王洪福,等. 含聚丙烯酰胺类油田污水的电化学氧化处理[J]. 环境工程学报,2017,11(1): 291-296.

Liu Dong, Chu Zhaokui, Wang Hongfu, et al. Electro-

- chemical oxidation treatment of polyacrylamide-based oil field wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(1): 291 – 296 (in Chinese).
- [2] 刘国荣,徐群,左海强. 油田含聚污水絮凝处理技术研究[J]. 流体机械, 2005, 33(10): 8 – 10.
Liu Guorong, Xu Qun, Zuo Haiqiang. Flocculating study of the oil-field polymer-bearing waste-water [J]. Fluid Machinery, 2005, 33(10): 8 – 10 (in Chinese).
- [3] 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.
Liang Wei, Zhao Xiutai, Han Youxiang, et al. Discussion on the treatment of wastewater containing polymers in oil-fields and its utilization [J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(10): 1 – 5 (in Chinese).
- [4] Nie M, Nie H, He M, et al. Immobilization of biofilms of *Pseudomonas aeruginosa* NY3 and their application in the removal of hydrocarbons from highly concentrated oil-containing wastewater on the laboratory scale [J]. J Environ Manage, 2016, 173: 34 – 40.
- [5] Hu C, Zou X, Liu J, et al. A novel application of modified bamboo charcoal to treat oil-containing wastewater and its modified mechanism [J]. Water Sci Technol, 2014, 70(12): 1992 – 1997.
- [6] 陈辉,黄国龙,王家德. 电氧化同步去除废水中COD和氨氮的工业应用[J]. 中国给水排水, 2016, 32(8): 99 – 102.
Chen Hui, Huang Guolong, Wang Jiade. Industrial application of electro-oxidation to simultaneous removal of COD and ammonia nitrogen in wastewater [J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(8): 99 – 102 (in Chinese).
- [7] Wang X, Gong X, Zhang Q, et al. Degradation mechanism of Direct Pink 12B treated by iron-carbon micro-electrolysis and Fenton reaction [J]. J Environ Sci, 2013, 25(S1): S63 – S68.
- [8] Zhang C, Zhou M, Ren G, et al. Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation: influence factors, mechanism and degradation pathway [J]. Water Res, 2015, 70: 414 – 424.
- [9] 黄贵花,何接,唐康. 油田污水生物化学处理技术研究[J]. 石油化工应用, 2017, 36(4): 34 – 37.
Huang Guihua, He Jie, Tang Kang. Study on biochemical treatment technology of oilfield sewage [J]. Petrochemical Industry Application, 2017, 36(4): 34 – 37 (in Chinese).
- [10] 陈诚,蔡亚君,王弘宇,等. 基于染料降解菌的固定床生物反应器处理印染废水[J]. 中国给水排水, 2015, 31(7): 90 – 92.
Chen Cheng, Cai Yajun, Wang Hongyu, et al. Treatment of printing and dyeing wastewater using a fixed bed bio-film reactor attached with dye degradation bacteria [J]. China Water & Wastewater, 2015, 31(7): 90 – 92 (in Chinese).
- [11] 陈凯,胡学伟,赖信可. Mn^{2+} 促进载体挂膜的机理研究[J]. 环境科学学报, 2016, 36(7): 2415 – 2421.
Chen Kai, Hu Xuewei, Lai Xinke. The promotion mechanism of Mn^{2+} for biofilm formation on carrier [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2016, 36(7): 2415 – 2421 (in Chinese).
- [12] 张敏,宋昭峥,孙珊珊,等. 改进型A/O生物膜工艺在油田污水达标外排中的应用[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1035 – 1040.
Zhang Min, Song Zhaozheng, Sun Shanshan, et al. Application of improved A/O biofilm process in meeting standard discharge of oilfield wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016, 10(3): 1035 – 1040 (in Chinese).



作者简介:李俊生(1973 –), 男, 吉林公主岭人, 硕士, 副教授, 研究方向为水处理技术与工艺。

E-mail: Shengjunli731@126.com

收稿日期: 2017 – 08 – 12