水污染治理

预氧化加复合絮凝剂处理高温石油废水

曲久辉　雷鹏举　栾兆坤　田宝珍　于忱非
(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室 ,北京 100085)

摘要　采用自制 PCM2 复合药剂处理含油和高分散细微悬浮物石油废水。研究证明 ,使用现有单一的有机或无机絮凝剂无法达到对这种具有特殊水质的石油废水的期望处理效果。在被处理水为室温的条件下 ,适量的 PCM2 不仅有效去除水中的油 ,而且可以将难处理的细微悬浮物含量降到较低。在高温处理条件下 ,采取预氧化加 PCM2 可以显著提高对水中油尤其是细微悬浮物的去除效率 ,处理后水质可以达到油田回注标准。

关键词　复合絮凝剂　预氧化　石油废水

HIGH TEMPERATURE OIL WASTEWATER TREATMENT BY COMPOUND FLOCCULANT WITH PREOXIDATION

Qu Jiuhui Lei Pengju Luan Zhaokun Tian Baozhen Yu Zhenfei
(State key Laboratory of Environmental Aquatic Chemisty ,
Research Center for ECO-Environmental Sciences ,Chenses Academy of Sciences ,Beijing 100085)

ABSTRACT　This paper studies the treatment of wastewater with oil and high diffused micro-suspended colloids using a new compound flocculant PCM2 made in our laboratory. The experiment showed that this kind of wastewater could not be treated efficiently by the ordinary and single flocculant. The compound flocculant PCM2 however could meet the requirement of trreatment. A suitable content of PCM2 was not only able to remove oil but also the micro-suspended colloids from wastewater efficiently which can hardly be removed by the normal method at room temperature. The technology of preoxidation conjoining with PCM2 was proved to be effect for removing oil and specially the micro-suspended colloids from the wastewater at high temperature. The treated water by means of the new flocculant and treatment technology can meet the standard of recycling water in production.

KEY WORDS　Compound flocculant ,preoxidation and oil wastewater.

1　前言

在维持现有油田常规处理工艺基本不变的条件下 ,采用新型高效的处理药剂[3]并根据废水水质采取不同性能药剂的复合使用方法 ,是强化物理化学处理工艺水平、提高处理效率、满足最终水质标准的有效手段。为此 ,选择 LJ 采油厂的特殊石油废水为处理对象 ,采用氧化与复合絮凝剂凝聚同步使用对含高凝固点原油、高分散度细微悬浮物 (SS) 、高色度和高稳定油水、油固相容的特殊废水进行了实验研究 ,为实际工程实施提供依据。

2　LJ 采油废水的水质特性

对采油废水的分析及处理试验表明 ,该厂的石油废水具有一定的特殊性。水中含有多种有机及无机物质 ,如 Fe^{3+} ,Mn^{2+} ,酚类 ,芳烃类及烷烃类物质等 ,从而导致废水的浊度 ,色度 ,COD_{cr} ,BOD_5 等指标居高 ;水中纳微米级胶体颗粒物含量较高 ,它们由矿物质、

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

有机物、原油以及复杂的粘土等组成,性能极其稳定;所含乳化油类物质能够在水中均匀分布,形成了油水溶液的表观均相体系;水中高凝固油类物质浓度颇高,这种油极强烈地粘附于水中悬浮胶体颗粒表面,并形成对电解质、有机或无机高分子药剂不敏感的颗粒表面,同时也增加了水的粘度和接触表面的污染能力;水温较高(65 ℃以上),这可进一步加剧水中悬浮颗粒物的布朗运动,因而也增加了污染胶体颗粒的稳定性;水的色度较高,构成这种色度的物质不仅是原油,而且还有其它更为复杂的成分。实验表明,在水中的油类和悬浮物浓度都降至零时,水的色度仍然存在。同时它不能被石油醚去除,但可以被活性炭完全吸附。因而这些有色物质可以认为主要是芳烃、烷烃类有机物或部分还原性有色无机离子所致;水中总有机碳含量高,而且构成高含量总有机碳的这些物质很难在现有的处理工艺中去除。分析证明,废水经斜板除油、砂滤后,甚至在深床过滤后,水中总有机碳的浓度基本上没有明显的变化,仍维持在 240～280mg/L。这种水质在处理上的困难,集中表现在对水中细微悬浮物的去除,它们不能通过静止沉淀分离,即使采用常规的药剂加注、气浮、过滤工艺并控制最优的处理工艺条件,处理后水中的浑浊度仍高于 25NTU,含油量大于 10mg/L,同时还含有其它有机和无机污染物,达不到国家规定的排放标准,更无法用于采油回注。

3 处理实验与结果

3.1 实验方法

3.1.1 水样

实验废水取自该采油厂经斜板除油沉淀后的废水,水中含油 43mg/L,悬浮物 110mg/L,总有机碳 228mg/L。实验时,被处理废水加热到 65 ℃(相当于实际现场处理水温)。

3.1.2 主要仪器和药剂

仪器:六联搅拌器;六联恒温水浴;7550UV-VIS 型分光光度计;pHS-3C 型精密 pH 计;总有机碳测定仪;微量取样器;二氧化氯混合气体发生器。

药剂:聚合氯化铝(PAC);聚合氯化铁(PFC);铁铝合剂(PAF);三氯化铝($AlCl_3$);三氯化铁($FeCl_3$);聚丙烯酰胺(PAM);美国 1# 含油废水处理剂;PCM 复合处理药剂;过氧化氢溶液(H_2O_2);过硫酸氨($(NH_4)_2S_2O_8$);高锰酸钾($KMnO_4$)。

3.1.3 主要处理流程

取废水样 500mL 在六联恒温水浴上加热至 65 ℃后,立即置于六联搅拌器的快速搅拌之下。加入絮凝剂后,以 180r/min 快速搅拌 30s、25r/min 慢速搅拌 10min,静止 10min 后直接取样或过滤后分析测定水中悬浮物和油含量。在氧化条件下,几种氧化剂分别采取预氧化、与絮凝剂或 PCM 同步投加以及后加入的方式。研究获得最佳处理效果的条件与流程。

3.2 PCM 与几种絮凝剂对石油废水的处理效果比较

使用适当絮凝剂,一般可以有效去除石油废水中的油和悬浮物。但对多种絮凝剂所进行的大量实验结果表明,单一絮凝剂和絮凝过程远不能使处理后的 LJ 采油废水达到所要求的水质。实验结果见表 1。

将以上絮凝剂与有机高分子絮凝剂聚丙烯酰胺(PAM)同时使用的处理实验结果表明,使用聚丙烯酰胺助凝对去除水中油和悬浮物均无助益,在某些情况下反而使处理效果下降。这进一步说明,LJ 采油废水是一种较特殊的具有一定处理难度的石油废水,采用一般的处理药剂和常规的处理工艺流程无法实现处理后水的达标排放和采油回用。

根据这种废水含有大量高粘稠油、高分散度细微悬浮物的水质特点,配制 PCM 系列药剂进行处理实验,取得了明显效果。如

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2 所示,在 PCM1、PCM2 和 PCM3 三种药剂中,PCM2 的处理效率最高,当投加量达到 80mg/L 时,水中油和悬浮物含量分别降至 2.2 和 8.1mg/L。另外从实验现象上观察,油大部分随悬浮物迅速沉淀,处理后水清澈透明。这表明,根据石油废水特点,采取针对性的复配药剂可以有效提高对废水的处理效果。

表 1　石油废水经几种絮凝剂处理后油和悬浮物的残余量(mg/L)

药剂投加浓度/mg·L^{-1}	20	40	60	80	100	120	140	160
用 PAC 处理后								
油	38.2	34.6	28.9	24.5	21.2	19.1	17.2	14.0
悬浮物	93.2	84.4	81.3	77.2	72.5	66.8	60.1	55.9
用 PFC 处理后								
油	39.7	36.8	34.5	31.1	28.4	26.1	23.6	20.5
悬浮物	97.4	96.2	93.8	90.3	87.5	84.1	80.1	75.2
用 Fe-Al 处理后								
油	40.5	39.2	37.6	35.1	33.3	31.0	29.5	26.8
悬浮物	98.9	96.3	94.1	92.7	90.0	88.2	84.7	79.5
用 $FeCl_3$ 处理后								
油	39.1	36.5	31.4	26.8	24.2	21.7	19.1	16.3
悬浮物	94.1	87.2	85.0	80.3	76.9	71.8	65.2	59.3
用 $AlCl_3$ 处理后								
油	38.9	35.4	29.2	25.7	22.6	20.0	18.9	16.2
悬浮物	94.0	88.2	86.1	80.5	77.3	89.4	84.4	78.9
用美国 1# 处理后								
油	43.0	42.8	42.9	42.6	42.8	42.5	42.8	42.7
悬浮物	110.0	109.9	109.9	108.8	109.8	109.7	109.5	110.0

原水中油含 43mg/L,悬浮物 110mg/L,pH = 7.2,结果为滤后水质

表 2　石油废水经几种 PCM 处理后油和悬浮物的残余量(mg/L)

药剂投加浓度/mg·L^{-1}	10	20	30	40	50	60	70	80
用 PCM1 处理后								
油	32.4	24.7	20.8	18.55	15.6	14.5	12.8	10.1
悬浮物	71.8	61.2	53.7	46.2	38.9	35.3	29.1	24.6
用 PCM2 处理后								
油	24.1	19.9	12.2	7.6	4.7	3.2	2.5	2.2
悬浮物	67.2	52.7	32.4	23.5	15.9	13.5	9.4	8.1
用 PCM3 处理后								
油	34.6	27.1	22.7	20.6	17.2	15.5	13.3	11.8
悬浮物	73.4	64.5	56.6	49.1	40.9	39.4	32.1	28.5

原水中油含 43mg/L,悬浮物 110mg/L,pH = 7.2,结果为滤后水质

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 3 $KMnO_4$ 预氧化加 PCM2 对石油废水的处理结果(mg/L)

药剂投加浓度/mg·L^{-1}	10	20	30	40	50	60	70	80
油	14.9	11.7	8.6	2.8	1.6	1.1	0.0	0.0
悬浮物	50.6	41.5	27.1	10.5	6.8	4.7	4.3	3.5

原水中油含 43mg/L,悬浮物 110mg/L,pH = 7.2,结果为滤后水质

3.3 预氧化加 PCM2 对石油废水的处理效果

分别将过氧化氢、高锰酸钾、二氧化氯和过硫酸氨等四种氧化剂与 PCM2 同时使用处理石油废水,氧化剂采取先投加预氧化和同时投加的处理方法。实验结果证明,采用高锰酸钾和二氧化氯预氧化加 PCM2 的处理工艺可以明显改进废水的处理效果。表 3 是投加高锰酸钾 0.5mg/L 预氧化 10min 后,不同浓度的 PCM2 对 LJ 采油废水中油和悬浮物的去除结果。可见,用 0.5mg/L $KMnO_4$ 预氧化显著提高了 PCM2 对采油废水中油和悬浮物的去除效率。当 PCM2 投加量为 80mg/L 时,取静止沉淀 10min 后的处理水进行过滤(滤柱为 d = 1.5cm,L = 200cm,滤料为石英砂),滤出水的含油量降至 0,悬浮物含量也仅有 3.5mg/L,达到了油田回注水标准。

实验证明,采用二氧化氯混合气体预氧化可以达到比高锰酸钾更好的效果。此方法目前正在研究中。

3.4 最佳处理条件

废水的 pH 和温度对处理效果有一定影响,其中影响最大的是水温。表 4 为水温在 65 ℃和室温 21 ℃条件下,PCM2 对采油废水中悬浮物的去除效果对比。很明显,室温下废水中悬浮物的去除率明显高于 65 ℃时的情况,在提高除油效果的同时,仅以 70mg/L 的 PCM2 即可达到氧化加 80mg/L PCM2 时对悬浮物去除效果。这表明,降低被处理水水温有利于解决此类采油废水处理的主要矛盾,这也是处理含高分散度细微难沉降悬浮物石油废水工艺中所应考虑的重要问题。

实验发现,降低 pH 可以提高对水中油和悬浮物的去除效率。比如,在水中当投加 50mg/L PCM2 进行处理时,pH 为 7.2 和 8 两种条件下对水中悬浮物的去除率分别为 67 %和 54 %。因而,在对这类废水处理时不宜增加水的 pH 值,而选择中性或偏酸性条件较为适宜。

由以上实验结果所得到的对 LJ 废水处理的最佳处理条件如表 5。

表 5 实验所得到的 LJ 石油废水最佳处理条件

控制因素	使用药剂	投药量	pH	预氧化
65 ℃	PCM2	80/mg·L^{-1}	7 左右	$KMnO_4$ 或 ClO_2 氧化
21 ℃	PCM2	70/mg·L^{-1}	7 左右	不需要

表 4 温度对 PCM2 去除石油废水中悬浮物影响(SS 残留量 mg/L)

药剂投加浓度/mg·L^{-1}	10	20	30	40	50	60	70	80
65 ℃	67.2	52.7	32.4	23.5	15.9	13.5	9.4	8.1
21 ℃	53.7	31.5	24.1	12.1	7.8	5.5	3.5	1.9

原水中油含 43mg/L,悬浮物 110mg/L,pH = 7.2,结果为滤后水质

(下转第 33 页)

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化物占 9 %,锰氧化物与 0.9 %,NO 转化率可达 80 %以上,温度在 280 ℃较为合适。

表 4　Fe:Mn(10:1)混合氧化物不同处理方式对催化活性影响

中和方式	$NH_3 \cdot H_2O$			NaOH			不中和		
温度/ ℃	17.6	150	280	18	150	280	19.8	150	280
NO 转化率 %	6.25	86.0	95.3	0	45.4	82.55	0	8.95	25.1

在制做铁锰混合催化剂时,用于制做铁氧化物的 $FeCl_3$ 溶液最好用氨水进行中和,这样才能保证所得铁氧化物有较好的活性。否则,$FeCl_3$ 中的盐酸会与锰氧化物反应,使锰变为低价锰,失去催化活性。

3　结论

(1) 本文采用动态配制模拟烟气试验装置可以将 NO 的浓度控制在一定的范围之内,有利于进行各种试验。

(2) 通过对一系列金属氧化催化活性的测试,我们初步确定对 NO 的氧化反应起催化作用的金属氧化物的活性顺序为 Cr > Fe > Co > Mn > Cu。

(3) 通过对以上几种金属氧化物混合物催化活性的测试,我们初步确定对 NO 氧化反应催化剂的主要成分是铁和锰(比例 10:1,最佳温度 280 ℃,中和方式为氨中和),为进一步研究奠定了基础。

参考文献

1　国家环保局. 空气和废水监测分析方法. 北京:中国环境科学出版社,1990.12

2　火力原子力发电技术协会. 火力发电所环境保全技术设备 V 脱硝设备. 火力原子力发电.(日)41(8),1990

3　白崎高保,藤堂尚之. 催化剂制造. 北京:石油工业出版社,1981.8

4　尾崎萃等编. 催化剂手册. 北京:化学工业出版社,1982.4

5　陈静滨. 新订公害防止的技术与法规·大气篇. 台北徐氏基金会,1987.4

6　北京师范大学. 化学工程基础实验. 北京:人民教育出版社,1980.11

7　童志权,陈焕钦. 工业废气污染控制与利用. 北京:化学工业出版社,1989.1

第一作者　罗立新,出生于 1966 年 11 月,工学硕士,现任武汉水利电力大学动力与机械工程学院应用化学系副主任。先后从事普通化学,水资源化学,水环境化学,有机化学,有机分析,有机合成及设计等课程教学。研究方向:电力系统烟气脱硫脱硝,灰水除氟降 pH,有机合成等环境化工方面工作。

1996 - 04 - 10 收稿

(上接第 6 页)

4　结论

本实验制备的 PCM2 对处理具有特殊水质的 LJ 采油废水非常有效。在被处理废水的水温为室温的条件下,投加适量的 PCM2 可以将水中难处理细微悬浮物含理降至较低水平,达到油田回注的水质标准,同时对水中的油也可以高效去除。当被处理废水的水温为 65 ℃甚至更高时,采用预氧化加 PCM2 将是去除水中油尤其是高分散度细微悬浮物的有效方法。实际上,从处理工艺和费用的角度考虑,在处理过程中降低水温至室温是困难的。因此,预氧化加 PCM2 可以认为是一种经济可行、操作简便的联用处理新技术。

参考文献

1　彭忠勋. 胜利油田采出水处理及回注,油气田环境保护,1991,1:27 - 33

2　郑远扬. 污水除油处理技术的进展和展望,油气田环境保护,1991,1:20 - 26

3　高宝玉,王淑仁. PACS 在净化油田污水中的性能研究,山东大学学报,27(2):201 - 206

第一作者　曲久辉,男 1957 年出生,1992 年毕业于哈尔滨建筑大学市政与环境工程系,获工学博士学位,1994 年在哈尔滨工业大学完成博士后研究。现任中国科学院生态环境研究中心副研究员,环境水化学国家重点实验室副主任。主要从事水处理化学理论、新技术、工程开发及应用研究。

1996 - 08 - 29 收稿

© 1994-2009 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net