

文章编号: 1006-544X (2006) 02-0234-05

高温高盐采油废水的生物处理

李艳红, 解庆林, 游少鸿, 王敦球, 张学洪

(桂林工学院 资源与环境工程系, 广西 桂林 541004)

摘要: 某采油废水的温度为 50 ℃ 左右, 总盐度为 27.4 ~ 31.8 g/L, 氯离子浓度为 14 000 ~ 15 000 mg/L, COD_{Cr}、BOD₅ 和石油类质量浓度分别为 460 ~ 560、146 ~ 180.2 和 10 ~ 50 mg/L, 经 UASB + SBR 工艺处理后, 出水 COD 约为 50 mg/L 左右, BOD₅ 约为 12.6 mg/L, 石油类低于检测限 0.5 mg/L, 均能达到国家《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 的一级标准。

关键词: 采油废水; 生物处理; UASB; SBR

中图分类号: X741

文献标志码: A

采油废水是随原油一起被开采出来, 经过油气分离和脱水处理后脱出的废水^[1-2]。采油废水水质成分复杂, 因油田的地理位置及开采、炼制工艺的不同而有较大的差别。但油田废水普遍具有以下特点: (1) 含石油类、表面活性剂等高分子难降解有机污染物; (2) 含盐度高, 具有一定的腐蚀性; (3) 含杀菌剂; (4) 水温高。因此, 油田废水处理难度大, 目前处理达标率仅为 50% 左右^[3]。石油和天然气企业在提供大量清洁能源和化工原料的同时也产生了严重的环境污染。如何有效治理开采和使用石油过程中造成的环境污染, 已成为环保领域面临的重要课题。采油废水处理方法主要有物理化学法和生物化学法两大类。与物理化学处理方法相比, 生物化学法处理具有操作简单、运行费用低、出水水质稳定等优点。本实验采用生物处理工艺对某海洋油田采油废水进行了处理研究。

1 实验材料与方法

实验用废水取自广西某油田终端处理厂。水样呈灰褐色, 有较浓的异臭味, 水温较高, 在 50 ℃ 左右, 水质情况波动较大 (表 1)。

本实验采用生物处理工艺对高温高盐度采油

废水进行处理研究, 使废水主要指标达到国家《污水综合排放标准》的一级标准。水质分析方法见表 2, 废水处理工艺流程见图 1。

表 1 原水的水质情况

水质指标		测定值		水质指标		测定值	
COD _{Cr}	460 ~ 560	BOD ₅	146.0 ~ 180.2				
石油类	10 ~ 50	S ²⁻	10 ~ 30				
总 N	11 ~ 13	总 P	7 ~ 12				
SS	140 ~ 710	Cl ⁻	14 000 ~ 15 000				
总盐度/(g · L ⁻¹)	27.4 ~ 31.8	pH	7.8 ~ 8.2				

表 2 水质分析项目及采用的测试方法

水质指标	测试方法	方法来源
COD _{Cr}	高氯废水化学需氧量的测定 氯气校正法	HJ/T 70-2001
BOD ₅	稀释与接种法	GB 7488-97
总盐度	重量法	HJ/T 51-1999
Cl ⁻	硝酸银滴定法	CJ/T 74-1999
S ²⁻	碘量法	HJ/T 60-2000
总 N	过硫酸钾氧化紫外分光光度法	
总 P	钼锑抗分光光度法	CJ/T 78-1999
石油类	红外测油仪	
SS	重量法	CJ/T 52-1999

收稿日期: 2005-10-11

基金项目: 广西自然科学基金资助项目 (桂科青 0542007); 广西教育厅科研项目 (桂教科研 [2004] 20)

作者简介: 李艳红 (1975-), 女, 硕士, 实验师, 环境工程专业。

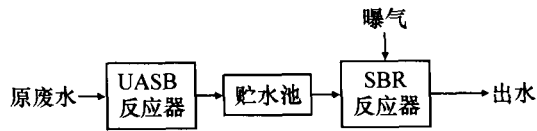


图1 工艺流程

Fig. 1 Schematic drawing of process

高温高盐环境下, 微生物代谢酶活性受阻, 微生物生长速率慢, 产率系数低. 因此, 废水的生物处理具有较大的难度^[4-6]. 鉴于废水高盐度的特点, 处理前对活性污泥微生物先进行驯化培养. 将驯化好的厌氧污泥放入升流式厌氧污泥床反应器 (UASB) 进行采油废水厌氧处理实验.

本实验用 UASB 反应器的有效容积为 6 L, 内设无级调速搅拌器, 搅拌速度范围为 10 ~ 60 r/min, 外附温度可以调节的保温水层, 反应器的温度控制在 50 °C. 将 UASB 出水作为序批式活性污泥法 (SBR) 好氧处理装置的进水, 曝气时间为 6 ~ 12 h. SBR 的有效容积为 10 L, 实验在室温下进行.

2 实验结果

2.1 驯化阶段实验结果

2.1.1 好氧活性污泥的驯化结果 好氧污泥取自城市污水厂曝气池回流污泥, 驯化初期先向反应器中投加定量的活性污泥混合液, 同时加入部分营养液和少量废水. 活性污泥的投加量为 45 g. 随后, 逐步增加采油废水的比例, 减少营养液的比例, 直至进水完全为采油废水. 驯化开始阶段, 随着盐度的增加, 部分污泥解体直至死亡, 表现为污泥松散, 大块上浮. 1 周后, 污泥上浮情况基本消失. 继续添加废水进行驯化, 同时监测进出水 COD 等指标, 以确定驯化效果, 好氧污泥驯化实验结果见图 2.

驯化初始阶段, 活性污泥有较好的活性, COD 去除率较高, 保持在 70% 左右. 当继续添加高盐度采油废水, 活性污泥受到较大的抑制, COD 去除率降低至 7% 左右. 随着培养时间的增加, 污泥的活性逐渐提高, COD 去除率提高并保持稳定, 此时表明好氧活性污泥驯化成功.

2.1.2 厌氧污泥的驯化结果 厌氧污泥为城市污水厂的消化污泥, 取 1.5 kg (干重) 的消化污泥放入有效容积为 14 L 的容器中, 室温下定量加入营养液和采油废水, 每天慢速搅拌 2 次, 使之混

合均匀, 每天排掉定量上清液. 开始阶段废水和营养液各占 50%, 培养数天后, 逐渐减少营养液的比例, 增大废水的投加比例, 使厌氧微生物逐渐适应废水的高盐度, 直至进水全部为废水. 从图 3 可以看出, 厌氧污泥驯化初期, 厌氧污泥对废水中的 COD 去除效果不佳, 在较长的一段时间内, 出水的 COD 值高于进水. 表明污泥中的厌氧微生物受到废水中有毒物质的抑制, 活性不好. 一些敏感性厌氧菌大量死亡, 死亡菌体悬浮于反应器中, 导致出水的 COD 去除率出现负值. 随着驯化的进行, COD 的去除效果有所改善, COD 去除率持续上升至 65% 左右, 此过程约需 50 d 左右.

废水的温度较高, 在 50 °C 左右, 厌氧污泥为污水厂消化污泥, 污泥中厌氧微生物多为中温性微生物. 因此通过逐步调高 UASB 反应器温度的方法对微生物进行驯化, 使能适应高温的微生物成为优势菌. 实验温度变化的范围为 30 ~ 55 °C, 调节的幅度为 5 °C. 每个温度值稳定运行 20 d 以上. 在水力停留时间为 28 h, COD 负荷为 0.47 kg COD/(m³ · d) 的条件下, 实验结果见图 4.

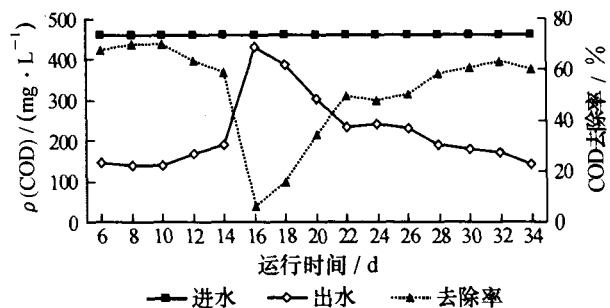


图2 好氧污泥驯化实验结果

Fig. 2 Results of aerobic sludge reclamation

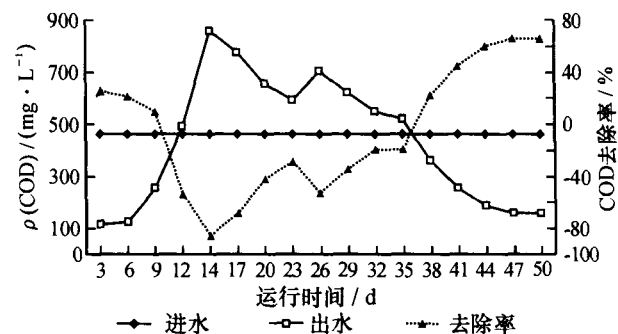


图3 厌氧污泥驯化结果

Fig. 3 Results of anaerobic sludge reclamation

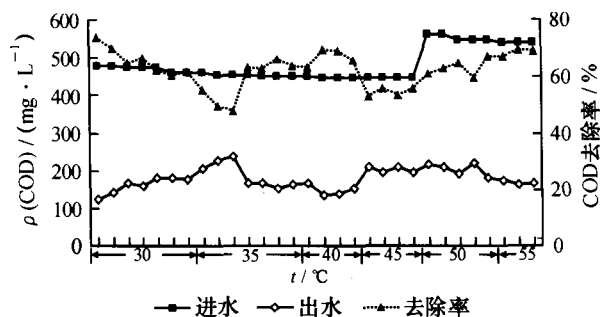


图4 不同温度下厌氧的处理效果

Fig. 4 Results of anaerobic treatment under different temperature

从图4可看出,因开始驯化的温度为30℃,厌氧污泥中的微生物大多为中温性微生物,在40℃时COD的去除率最高,平均达到64.5%。随着培养温度的升高,COD去除率开始下降,在45℃时降至最低56.9%,表明在此温度下,部分敏感的中温性微生物受到了一定的抑制,代谢活力开始下降。当温度升高至50℃,COD去除率再次上升至63.0%,表明此时嗜热性微生物开始起作用。

2.2 厌氧段处理实验研究

2.2.1 COD负荷率对COD去除率的影响 为研究UASB反应器抗COD负荷冲击的程度,在温度为50℃时改变COD负荷率,每个负荷率稳定运行5d以上(图5)。当进水的COD容积负荷为0.42~0.84 kg COD/(m³·d)时,厌氧反应器的去除率变化不大,均在60%~68%;当COD的容积负荷增加至0.96 kg COD/(m³·d)时,去除率降低至50%左右;继续增加容积负荷至1.12 kg COD/(m³·d),去除率迅速降低至32%左右,此时的水力停留时间(HRT)为11h,表明在较短的停留时间内,厌氧污泥中微生物不足以有效降解废水中的难降解物质。

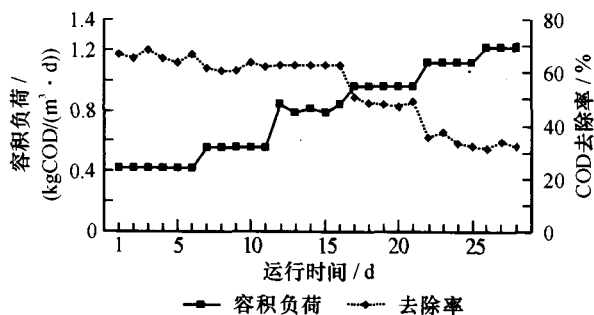


图5 不同COD负荷率下的厌氧处理效果

Fig. 5 Results of anaerobic treatment under different COD loading efficiency

2.2.2 厌氧处理过程对可生化性的改善和对BOD₅的去除 厌氧反应器在不同的水力停留时间下对废水中BOD₅的去除效果见图6。本实验所采用原水的COD浓度为560 mg/L,ρ(BOD₅)/ρ(COD)值约为0.32。

从图6a可看出,HRT较短时,厌氧微生物对难降解有机物的降解大多只停留在初期的开环、断链阶段,对废水的COD和BOD₅的去除效果均较低。HRT为12h时,COD和BOD₅的去除率分别为32.6%和30.5%。HRT越长,COD和BOD₅的去除率越高。HRT为24h时,COD和BOD₅的去除率分别为61.8%和68.1%。从图6b可看出,厌氧条件下废水ρ(BOD₅)/ρ(COD)值均高于原水,其HRT越短,该比值越高,如:HRT为14和24h时,比值分别为0.42和0.34,均高于原废水的0.32。这是因为在厌氧条件下,大分子有机物发生开环、断链,增加了废水中BOD₅浓度,改善了废水可生化性;HRT较短时,BOD₅来不及被降解,使得ρ(BOD₅)/ρ(COD)值较高。

2.3 好氧段处理结果

UASB出水进入SBR好氧处理装置,实验结果见图7和表2。

2.3.1 对COD的去除效果 从图7a可看出,在UASB厌氧阶段能去除50%~70%的COD,厌氧

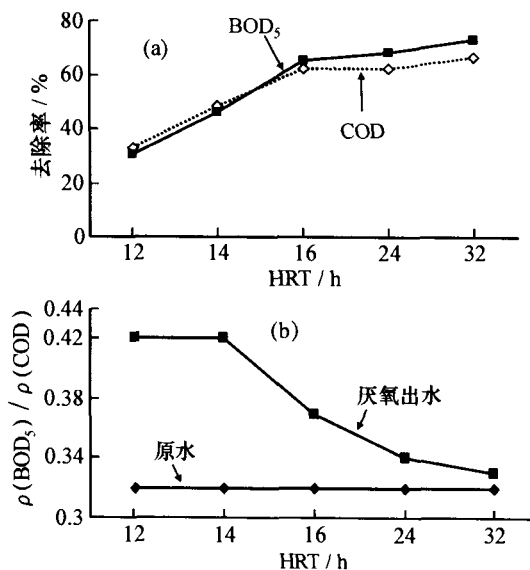


图6 不同HRT下COD、BOD₅的去除率(a)和UASB出水的可生化性(b)

Fig. 6 Removal efficiency of COD and BOD₅ (a) and biodegradability of UASB effluent (b) under different HRT

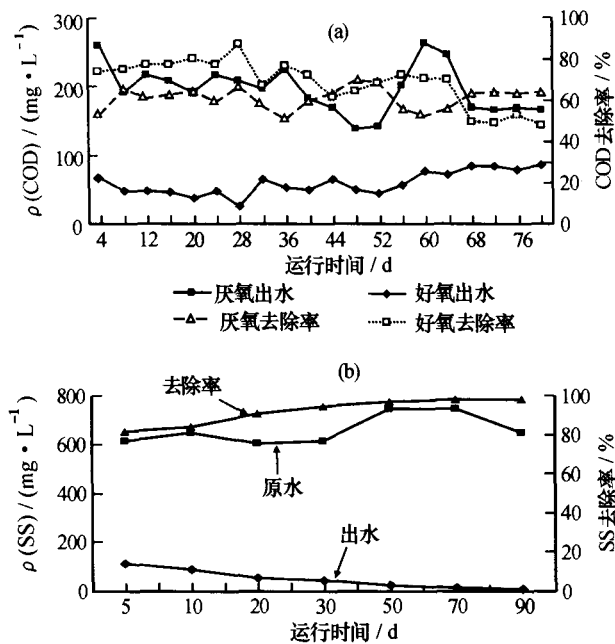


图 7 UASB + SBR 联合处理对 COD(a) 和 SS(b) 的去除效果

Fig. 7 COD (a) and SS(b) removal effect by combined UASB and SBR treatment system

出水的 COD 值在 150 ~ 260 mg/L; 好氧处理阶段, COD 去除率在 60% ~ 87%, 出水的 COD 值保持在 30 ~ 70 mg/L, 能达到《污水综合排放标准》的一级排放标准。

2.3.2 对废水中 SS 的去除效果 废水中 SS 的去除效果见图 7b。在运行初期 (10 d 以内), 出水的 SS 为 112.3 mg/L, 去除率为 81.7%。原因是高盐度导致活性污泥的絮凝效率较低, 使 SS 的去除效果变差, 出水 SS 的值偏高。随着实验的进行, 那些不能适应高盐度的活性污泥絮体被淘汰, 活性污泥的沉降性能有了较大的改善, SS 的去除效果提高。运行后期, SS 的去除效果上升至 97%, 出水的 SS 值保持在 25 mg/L 以下。

2.3.3 对废水中 BOD₅、石油类和 S²⁻ 的去除效果

从表 3 可知, 原废水的 BOD₅ 浓度为 180.2 mg/L, 经处理后, 约 65% ~ 72% 的 BOD 在厌氧阶段被去除。在好氧处理阶段, BOD₅ 的去除率平均为 80.9%, 出水的 BOD 浓度平均为 12.6 mg/L, 能达到污水排放的一级标准。采油废水中含有有机硫化物硫醇和噻吩等, 也含有 H₂S、SO₄²⁻ 等无机硫化物。因为厌氧菌的作用, 将废水中的有机硫和 SO₄²⁻ 中的硫转变成成为 S²⁻, 厌氧出水中的 S²⁻ 浓度略高于原水的 S²⁻ 浓度。厌氧出水经 SBR 反应器作用后, 出水中的硫浓度均降至 0.25 mg/L 以下, 完全达到排放标准 0.5 mg/L。原废水中石油类浓度为 15.5 ~ 50 mg/L, 在厌氧反应器中得到了大部分的降解, 剩余的油类在好氧反应器中被好氧微生物作为有机碳源利用、分解。出水中未检出石油类污染物。

2.3.4 对废水中氮、磷的去除效果 采油废水中含有较为丰富的氮和磷, 其主要存在形式为有机态。氮主要来自石油中的含氮化合物吡啶、喹啉和胺类等, 磷主要来自采油过程中添加的有机磷采油助剂。原废水中总氮为 11.3 mg/L, 经厌氧和好氧联合处理后, 总氮浓度为 6.17 mg/L, 能达标排放。但总磷的去除效果不明显, 原废水总磷浓度为 12.4 mg/L, 经联合处理后浓度为 10.19 mg/L, 仍高于废水排放标准 (0.5 mg/L)。生物除磷主要是通过排放剩余污泥将磷排出系统, 本实验过程中 SBR 反应器的运行负荷较低, 反应器产生剩余污泥量少, 无剩余污泥排出, 故生物除磷的效果不佳, 若要使总磷达标排放, 应进行后续深度除磷处理。

3 结 论

通过对高盐度采油废水进行实验研究, 可得出如下结论:

(1) 高温高盐环境下, 对污泥进行驯化, 可

表 3 废水中 BOD₅、石油类和 S²⁻ 的去除效果
Table 3 Removal effect of BOD₅, petroleum and S²⁻

样品	BOD ₅						S ²⁻			石油类		
	原水	厌氧出水	厌氧去除率/%	好氧出水	好氧去除率/%	原水	厌氧出水	好氧出水	原水	厌氧出水	好氧出水	
												ρ _B / (mg · L ⁻¹)
1	180.2	62.7	65	23	64.6	29.5	31.4	0.25	30	2.5	未检出	
2	180.2	59.5	66.8	9	86.5	21.5	22.7	0.17	50	5	未检出	
3	180.2	50.1	72	6	91.7	24.3	24.8	0.2	15.5	1.5	未检出	
平均	180.2	57.4	67.9	12.6	80.9	25.1	26.3	0.21	32	3	未检出	

以用生物方法进行处理。经驯化后,污泥对废水保持较高的去除率,好氧去除率为60%左右,厌氧去除率为65%左右。UASB反应器开始驯化的温度为30℃,在40℃时COD的去除率最高,平均达到64.5%。在45℃时降至最低56.9%,当温度升高至50℃,COD去除率再次上升至63.0%,表明嗜热性微生物开始起作用。

(2) 原采油废水的COD、BOD₅、SS、S²⁻和总氮浓度分别为460~560、146~180.2、140~710、10~30和11.3 mg/L。经UASB+SBR联合处理后,出水的COD、BOD₅、SS、S²⁻和总氮浓度分别为30~70、6~23、25、0.25和6.17 mg/L。出水中石油类污染物未检出,可以达到排放标准。

(3) 生物除磷的效果不明显,若要使废水总磷达标排放,应进行后续深度除磷处理。

参考文献:

- [1] 邹启贤,陆正禹. 油田废水处理综述[J]. 工业水处理, 2001, 21(8):1-3.
- [2] 陈进富,黄军荣,吴芳云. 油田采油污水的COD_c构成分析[J]. 工业水处理, 2002, 22(8):29-31.
- [3] 李秀珍,李斌莲,于晓丽,等. 高含氯采油废水生物治理技术研究[J]. 油气田环境保护, 2002, 12(2):17-19.
- [4] Uygur A, Kargi F. Salt inhibition on biological nutrient removal from saline wastewater in a sequencing batch reactor[J]. Enzyme and Microbial Technology, 2004, 34(3/4):313-318.
- [5] Kargi F and Uygur A. Improved nutrient removal from saline wastewater in an SBR by *Halobacteria* supplemented activated sludge[J]. J. Environ. Eng. Sci. 2005, 22(2):170-176.
- [6] Brent M P, Tomas W, David R Y. Kinetics of phenol biodegradation in high salt solutions [J]. Water Research, 2002, 36(4):4811-4820.

Biological treatment of wastewater from petroleum production at high temperature and salinity

LI Yan-hong, XIE Qing-lin, YOU Shao-hong, WANG Dun-qiu, ZHANG Xue-hong
(Department of Resources and Environmental Engineering, Guilin University of Technology,
Guilin 541004, China)

Abstract: The temperature of wastewater produced by petroleum from a terminal disposal plant is about 50℃. Salinity containing ranges from 27.4 to 31.8 g/L. The Cl⁻ is of 14 000~15 000 mg/L. The COD, BOD₅ and oil are 460~560, 146~180.2 and 10~50 mg/L respectively. The combined process of UASB and SBR was applied to treat the wastewater. COD and BOD₅ of the effluent were about 50 and 12.6 mg/L. The oil is lower than 0.5 mg/L after the treatment and meets the first degree of the *National Wastewater Discharge Standard of China* (GB 8978-1996).

Key words: petroleum produced wastewater; biological treatment; UASB; SBR