

混凝和微滤膜组合工艺处理稠油污水的研究

李刚^{1,3}, 高鑫堂², 李克青¹

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2. 蓝星环境工程有限公司, 北京 101318; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 以辽河油田某稠油污水处理厂外排水为对象, 采用混凝与微滤膜(MF)处理相结合的方法, 从操作压差、膜孔径、混凝处理等多个角度对稠油污水膜分离及组合工艺进行条件优化和效果分析. 确定选择0.5 μm 孔径膜、0.25 MPa 操作压差为膜最佳操作运行条件; 通过常规的混凝和膜分离联合处理方法可有效去除稠油废水中悬浮性及部分可溶性有机污染物, 处理后出水COD平均浓度86~97 mg/L, 去除率达到43.4%; 且膜清洗通量能够恢复96.8%. 结果表明该工艺远优于传统工艺, 可以作为稠油污水二级处理保障工艺.

关键词: 稠油污水; 混凝; 微滤; 联合工艺; 溶解性有机物

中图分类号: TQ028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-8924(2011)01-0089-05

随着国内油田稠油开采年限的增加, 稠油污水量迅速上升, 部分采出液含水超过90%. 以辽河油田为例, 采油污水量已大大超过注水量的需求, 目前辽河油田稠油污水处理厂每日处理后外排污水量超过7万吨.

稠油污水中主要污染物为矿物油、难降解有机物及表面活性剂等^[1,2]. 目前辽河油田的稠油污水处理工程应用上唯一可行的技术是“生物-物化”协同工艺方案^[3,4], 即生物和混凝结合的方法, 处理后外排水COD能够满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级排放要求. 但是由于处理设备年久失修及运行管理中存在缺陷, 目前该厂外排污水达不到预期目标. 部分时间段污染物严重超标. COD约150 mg/L, 而石油类污染物超过10 mg/L. 针对超标问题, 通过研究相关技术, 对污水进行处理完成外排目标.

国内外对采用膜分离法处理含油污水已有报道^[5,6], 主要集中在选用膜材料及膜清洗方法上. 本研究将混凝与膜分离技术组合起来, 有效去除水中COD, 改善膜污染问题. 目前混凝与膜分离工艺的组合有两种: 一是将混凝沉淀后再进行膜分离; 二是

在线混凝直接进行膜分离. 已有研究^[7,8]在线混凝能有效地控制膜污染, 并通过相应试验解释在线混凝避免膜污染机理. 但是针对稠油污水, 由于石油污染特性及大量混凝药剂存在, 在线混凝会加剧膜堵塞. 因此主要应采用混凝沉淀-膜分离工艺. 本研究采用混凝-膜分离联合工艺处理稠油污水, 通过混凝重点去除悬浮性污染物, 通过膜分离去除溶解性有机污染物, 从而验证其工艺应用的可行性.

1 实验部分

1.1 实验水质

实验中所用的稠油废水为辽河油田某稠油污水处理厂外排污水, 其水质监测结果见表1.

表1 废水的主要水质指标

Table 1 Influent quality of produced water

项目	pH 值	COD /(mg·L ⁻¹)	石油类 /(mg·L ⁻¹)	SS /(mg·L ⁻¹)
平均值	7.87	153	12.6	23
最高值	8.42	165	17.5	32

收稿日期: 2009-12-25; 修改收到日期: 2010-04-02

基金项目: 国家科技重大专项“水体污染控制与治理”资助(2009ZX07208-008)

作者简介: 李刚(1981-), 男, 吉林人, 助研, 从事石油污染控制. (ligang@iae.ac.cn). 高鑫堂电话: 13910437790

1.2 试验装置和方法

本试验膜处理部分装置由蓝星环境工程有限公司提供,其中膜为 Ionpure TMF,西门子公司制造,为错流式 PVDF 有机微滤膜,膜孔径为 0.2 μm 和 0.5 μm 两种,面积为 1.6 m²。

试验方法: 首先将稠油污水处理厂处理后外排污水单独进行膜分离处理. 考察分离的膜参数, 确定相应参数后, 设计试验流程为在膜分离组件前端设置混凝试验, 通过分析比较混凝前后污水膜分离处理效果, 考察整体工艺对污水污染物去除效果。

具体试验流程工艺如下: 将稠油污水处理厂外排水经水泵抽吸至进水管, 首先在调节槽内与混凝剂(聚合硫酸铁)反应, 通过粗滤溢流至进水槽, 在抽吸泵的抽吸作用下将污水进行微滤膜分离. 膜组件依据试验参数要求设定相应反洗时间. 分离透过液采用量桶收集, 按照下列公式计算膜通量与截留率:

$$J = V / (S \cdot t)$$

式中, J 为膜通量, L/(m² · h); V 为膜分离时间内透过液的体积, L; S 为有效膜面积, m²; t 为膜分离时间, h.

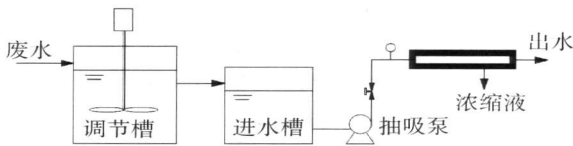


图 1 稠油污水混凝-膜分离流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of coagulation-microfiltration system for heavy oil produced water

1.3 试验材料和仪器

试验所用药品: 重铬酸钾, 浓硫酸, 硫酸银, 硫酸汞, 石油醚均为分析纯; 分析天平, 湘仪天平仪器厂; 电热恒温水浴锅, 上海精宏实验设备有限公司。

1.4 分析方法^[9]

COD 采用重铬酸钾滴定法测定; 石油类、SS 采用重量法测定。

2 结果与讨论

2.1 微滤膜分离条件选择

膜分离过程中, 操作压差、膜孔径及料液温度等因子是影响膜分离效率和污水处理效果的重要参数. 对于稠油污水处理过程, 外排污水温度一般变化不大, 所以本研究中料液温度不作为主要考察指标。

根据工艺中实际水质温度, 试验用水温度 28 °C. 试验过程主要讨论操作压差与膜孔径选择对于稠油污水微滤膜分离污染物去除的影响. 进水泵恒定流量, 用阀门控制流速及调节压力. 污水处理运行稳定后 (60 min), 不同压差对于膜通量与截留率的影响. 试验结果如图 2 和图 3。

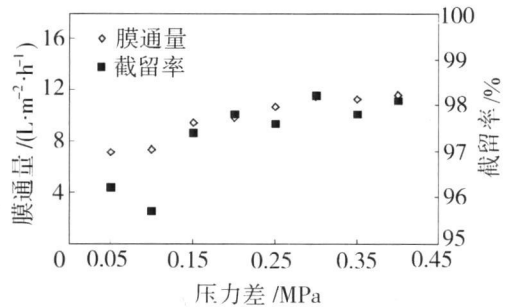


图 2 0.2 μm 孔径膜运行稳定后不同压差下膜通量及截留率

Fig. 2 Effect of transmembrane pressure on flux and rejection for the 0.2 μm pore diameter

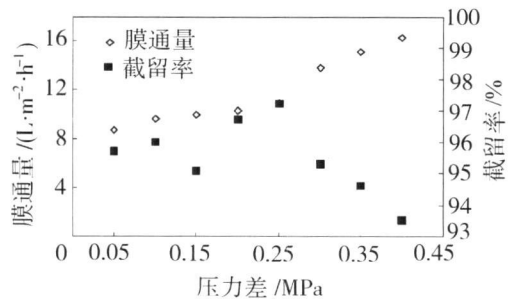


图 3 0.5 μm 孔径膜运行稳定后不同压差下膜通量及截留率

Fig. 3 Effect of transmembrane pressure on flux and rejection for the 0.5 μm pore diameter

从图 2 和图 3 可以看出, 采用 0.2 μm 孔径膜组件, 压差在 0.2 MPa 以上, 膜通量增加不明显, 基本达到稳定水平. 污染物截留率维持一种平缓上升的趋势; 而采用 0.5 μm 孔径膜组件, 压差在 0.25 MPa 以上, 通量增加较明显, 但污染物截留率随之有所降低. 以上结果表明: 在该条件下, 随着膜表面污染物浓度不断增大, 由水中胶体絮体及石油类污染物快速堵塞膜孔径, 引起的浓差极化和膜污染加剧, 膜表面的凝胶层逐渐形成并不断增厚, 使小于膜截留分子量的小分子物质也可能被截留, 虽然对于截留量总量影响不大, 但是直接影响到通量随压差增加情况, 0.5 μm 及 0.2 μm 孔径膜均表现出该性质。

稠油污水具有所含油污密度大、黏度高、乳化严重、温度高、成分复杂等特点, 实验中使用 0.2 μm 孔径膜时, 稠油污水中悬浮固体吸附的污染物在低压差下就迅速造成膜污染. 所以对于含石油类及悬浮物较多的稠油污水, 大孔径微滤膜从操作及工程应用上更适合, 所以本实验以下工作选用 0.5 μm 孔径膜.

同时为了对比各个操作压差对通量的影响, 以 0.5 μm 孔径膜为例, 选择 0.1 MPa、0.25 MPa、0.3 MPa 三种情况进行试验分析. 如图 4, 结果表明高压差下膜通量将直接随着时间缩短. 60 min 后趋于平缓下降趋势, 即过滤及表面污染达到相对平衡.

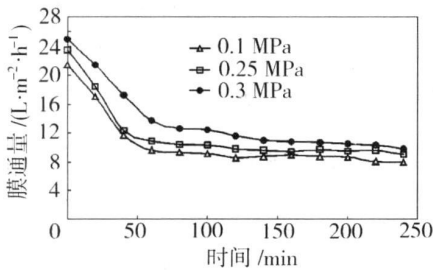


图 4 0.5 μm 孔径膜不同压差下通量随时间变化
Fig. 4 Effect of different transmembrane pressure on flux for the 0.5 μm pore diameter

综合考虑孔径及三种压力状态下的截留率、膜通量和能耗, 为适合工程参数应用, 采用 0.5 μm 孔径膜, 0.25 MPa 作为实际操作压力进行膜分离处理.

2.2 外排污水直接膜分离处理

稠油污水经过二级处理, 主要 COD 构成是溶解性的有机污染物. 为考察原水直接过滤效果及膜污染程度, 进行原水直接分离处理试验, 以 0.1 MPa 压力起, 考察分离过程中膜压差变化及出水 COD 变化, 结果见图 5.

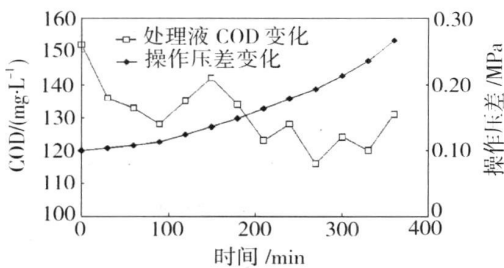


图 5 操作压差及出水 COD 随膜分离时间变化
Fig. 5 Effect of operating time on the transmembrane pressure and COD

从图 5 可以看出, 原水直接分离, 随着处理时间延长, 膜污染严重, 膜压差在 360 min 之内从 0.1 MPa 增长到 0.26 MPa, 并在后期有加速升高的趋势. 水质分析结果表明, 直接过滤对悬浮物有很好的去除效果, 从进水悬浮物 23 mg/L 降到出水 1.2 mg/L. 但微滤膜对溶解性有机物的去除效果一般, 同其他废水膜分离研究结果基本一致. 本试验中, 稠油污水进水 COD 为 152 mg/L 时, 出水 COD 为 116~142 mg/L 波动, 去除率最高达 23.7%. 其他研究同样表明微滤膜对污水中污染物去除主要是悬浮态存在的 COD. 换言之, 对于单纯使用膜分离处理现有外排污水, 主要是去除悬浮性污染物及吸附在悬浮物表面的污染物, 对于溶解在污水中的大部分有机酸类及石油类物质, 微滤膜分离不适合去除, 并且易造成膜污染.

2.3 外排污水经混凝后膜分离处理

将外排污水直接进行混凝处理, 混凝沉淀池出水作为微滤膜的进水, 同样以 0.1 MPa 压力起, 考察分离过程中膜压差变化及出水 COD 变化, 结果见图 6.

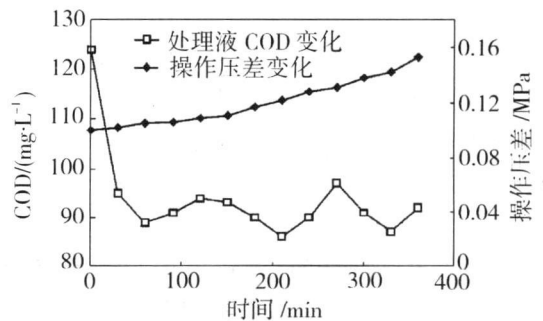


图 6 混凝后膜分离操作压差及出水 COD 随膜分离时间变化

Fig. 6 Effect of operating time on the transmembrane pressure and COD after coagulation

由图 6 可知, 混凝沉淀作为膜分离的预处理, 虽然仍然存在膜污染, 但污染程度比原水直接过滤有所减轻. 当其他处理条件未变的情况下, 在 360 min 之内, 膜压差从 0.1 MPa 缓慢增加至 0.15 MPa, 相同处理时间下膜压差的增加有所缓解. 由于混凝沉淀的作用, 使得膜组件污染程度同比降低, 其原因是混凝沉淀能分离出污水中某些大分子的醇、酸类有机物, 而正是这些有机物造成了通量的下降及污水

缓解膜污染.同时,进水 COD 为 152 mg/L 时,混凝沉淀后出水 COD 为 120 mg/L~ 126 mg/L,膜分离出水 COD 为 86 mg/L~ 97 mg/L 波动,整体去除率最高达 43.4%,出水中除 COD 数值外,其他污染物数值如表 2 所示.出水可达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996)一级排放要求.

表 2 处理后污水主要水质指标

Table 2 Influent quality of treated produced water

检测项目	pH 值	悬浮固体(SS) (mg·L ⁻¹)	石油类有机物 浓度/(mg·L ⁻¹)
稠油污水 (外排污水)	6.8~ 7.3	44	16
混凝处理	6.4~ 6.8	16	11
膜分离处理	6.5~ 7.1	未检出	未检出

2.4 微滤膜的清洗与恢复

在试验中,稠油污水连续地通过微滤膜,料液中的微粒、胶体等杂质吸附和沉积在膜表面或膜孔内,使膜的透水通量衰减.为减缓膜的污染,必须寻找有效的清洗方法,使膜通量较好的恢复.由图 4 可看出,该污水处理在 50~ 60 min 达到通量稳定,即选在运行 60 min 时进行清洗.在该试验中,通过下列步骤对膜进行清洗:首先,将管道中的滤液排空,用泵入清水清洗 3~ 4 min 后排掉,重复上述步骤直至清洗水体无浑浊后放空;然后用一定浓度的次氯酸钠和十二烷基苯磺酸钠(0.3%)混合溶液循环清洗约 3 min,最后用酸中和.

在每个清洗周期后,进行清水通量试验,如图 7.结果表明每次清洗后通量平均恢复 96.8%,降低部分主要原因可能是由于反洗过程中对于浓差极化造成的膜表面污染被恢复,但膜组件内部形成的污染仍然存在,导致通量降低^[10].

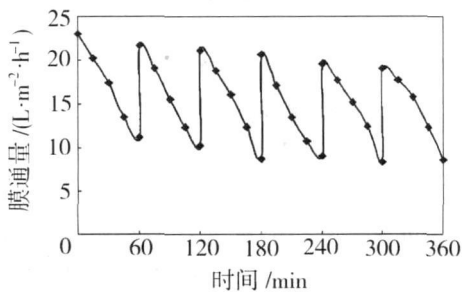


图 7 清洗及通量恢复情况同时间关系

Fig. 7 The relation of cleaning and recovery ratio of membrane flux with treatment time

3 结论

采用混凝-膜分离相结合的方法对稠油采出污水进行处理,比较 0.2 μm 与 0.5 μm 膜孔径,0.5 μm 孔径微滤膜更适宜进行稠油污水处理应用,并在此基础上确定了合适的操作条件:操作温度 28 °C,操作压力 0.25 MPa.

混凝沉淀作为膜分离的预处理,能够去除悬浮物、大分子脂肪酸及醇类污染物,减少膜污染程度.鉴于处理结果对比分析,如果将混凝沉淀与膜分离结合起来,既能够合理削减污水中 COD,又能适当减轻膜污染问题,外排污水达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级排放要求.同时经过药剂化学清洗,膜通量可基本恢复.

参 考 文 献

- [1] 段海霞,朱 龙.超稠油废水处理的实验研究[J].环境保护科学,2004,8(30):13- 15.
- [2] 籍国东,孙铁珩,常士俊,等.辽河油田超稠油废水潜流湿地处理系统研究[J].中国环境科学 2001,21(1): 85- 88.
- [3] 郭书海,白玉兴,张海荣,等.高浓度超稠油乳化段废水前处理工艺研究[J].环境科学研究,2002,15(1): 1- 4.
- [4] 王 鑫,郭书海,孙铁珩,等.稠油废水处理过程中优势微生物种群的变化规律[J].中国给水排水,2008,24(19):62- 66.
- [5] 尹赐禹,张洪良.超滤法处理油田含油污水的试验研究[J].石油机械,2003,31(8): 1- 4.
- [6] 蔺爱国,刘培勇,刘 刚,等.膜分离技术在油田含油污水处理中的应用研究进展[J].工业水处理,2006,26(1): 5- 8.
- [7] 董秉直,陈 艳,高乃云,等.混凝对膜污染的防止作用[J].环境科学,2005,26(1): 90- 93.
- [8] Oh J, Lee S H. Influence of streaming potential on flux decline of micro filtration with inline and pre coagulation process for drinking water production[J]. J Membr Sci, 2005, 254(12), 39- 47.
- [9] 国家环保总局水和废水监测分析方法编委会.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002: 211- 212.
- [10] Camosa J C, Borgesa R M H, Oliveira Filho A M, et al. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes [J]. Water Research, 2002,36:95- 104.

Study on heavy oil produced water treatment by coagulation - microfiltration combination

LI Gang^{1,3}, GAO Xintang², LI Keqing¹

(1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. Blue Star Environmental Engineer Co., Ltd., Beijing 101318, China;

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of experiments were carried out for heavy oil produced water treatment in coagulation-microfiltration system. It could resolve the problem that produced water missing emission control regulations. This paper studied some factors for heavy oil produced water microfiltration treatment such as transmembrane pressure, pore diameter, and coagulation effect. The optimal operation condition was 0.5 μm pore diameter and the most favorable pressure was 0.25 MPa for microfiltration. The results showed that it is feasible to separate the pollutants from heavy oil produced water by combined method. At the optimal conditions, the COD content in the filtrate was 86~97 mg/L. The COD removal ratio can reach above 43.4%. The suspended and dissolved organic substances could be separated by different molecular weight. The recovery of membrane flux can reach up to 96.8%. The combined method can arrive at the emission control regulations.

Key words: produced water; coagulation; microfiltration process; combined method; dissolved organic substances

致 谢

2010年,共有来自各高校、科研院所和企事业单位的88位审稿人参与了我刊的审稿工作,他们本着对作者、读者、编者高度负责的精神,严格按照《膜科学与技术》杂志的刊稿要求严把质量关,对每篇稿件都进行了认真的审阅和细致的修改。在此,《膜科学与技术》编辑部向所有审稿的专家、教授、学者和对本刊的发展做出贡献的各位同仁表示最衷心的感谢。

2010年参与审稿专家名单(以姓氏笔画为序):

于水利	万印华	马小军	马润宇	王 方	王正宝	王世昌	王同华	王 志	王金渠
王保国	王晓琳	王 湛	孔 瑛	平郑骅	田 瑞	吕晓龙	全 燮	刘仲华	刘忠洲
许振良	孙本惠	苏鹤祥	杜启云	杨万泰	杨凤林	李友明	李文俊	李伟英	李建新
李保安	李继定	肖连生	吴礼光	吴光夏	吴志超	吴庸烈	何 涛	余献国	沈光林
沈新元	张卫东	张玉忠	张永明	张国俊	张国亮	张振家	陆 茵	陆晓峰	陈观文
陈欢林	陈翠仙	武江津	金万勤	郑国栋	孟广帧	孟广耀	赵祥颖	俞三传	姜忠义
祝振鑫	贺高红	莫剑雄	顾 平	顾忠茂	党延斋	徐又一	徐 平	徐志康	徐铜文
奚旦立	栾金义	郭立玮	郭 宏	郭振友	曹义鸣	曹达文	龚福忠	彭定坤	葛道才
董秉直	靖大为	褚良银	蔡邦肖	裴觉民	樊 君	樊耀波	潘 牧		

(本刊编辑部)