

电催化氧化+MBR组合工艺用于高浓度含油污水处理*

郑秋生¹

摘要: 传统“老三套”工艺已不能满足油库含油污水新的排放标准要求,需要采用新型工艺进行污水处理,经过分析比选,确定采用电催化氧化+MBR组合工艺进行高浓度含油污水处理。依据1 m³/h的处理量进行相关设备的配置,考虑到设备的便利性,将设备集成为2个模块。通过设备调试得出组合工艺的最佳参数值。电催化氧化+MBR组合工艺能够满足高浓度含油污水处理要求,处理后的污水可达到《广东省地方标准水污染物排放限值(DB44/26—2001)》一级标准要求。

关键词: 高浓度含油污水;电催化氧化;MBR;生物降解;工艺参数

Doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2016.4.030

Electro-Catalytic Oxidation & MBR Process Use for High Oily Wastewater Treatment

Zheng Qiusheng

Abstract: The traditional process has can not meet the requirement of the oil depot new oily wastewater discharge standard. It need to adopt the new technology for wastewater treatment. After comparison analysis, we determine use electro-catalytic oxidation & MBR process for high concentration of oily wastewater treatment. Considering the convenience of equipment adaptability, equipment integration is divided into two modules. According to the capacity of 1 m³/h for related equipment configuration, Through debugging found the main parameters need to control and the optimum parameter values, the effluent of the treated water can meet “Guangdong Province standard water pollutant discharge limits (DB44/ 26-2001)” .

Key words: high oily wastewater; Electro-Catalytic Oxidation; MBR; biodegradable; treatment process

随着国家环境保护标准的日益提高,对成品油库含油污水处理的要求也越来越严格。传统“老三套”(隔油、混凝气浮、生化)工艺中化学絮凝与气浮工艺都需要投加大量絮凝剂,且设备体积大,占地多,后续处理工艺复杂;生化处理技术只能处理含油废水中可生化降解的物质,而高浓度含油污水成分复杂,总体处理效果并不好,很难满足新的排放标准要求^[1],需要采用新型工艺进行污水处理。

1 高浓度含油污水特点

高浓度含油污水主要来源于油船压仓水、油库

油罐沉积水以及清洗水,由于汽油、柴油溶于水后含有苯类、醇类、脂类等有机物质,因此污水性质比较复杂。最常见的污染物包含苯、甲基苯、乙基苯、二甲苯、环己烷、萘、异辛烷、油、脂等,水质略显酸性。混合废水的COD值为9 000~16 000 mg/L, BOD/COD值在0.04~0.3之间^[2]。高浓度含油污水水质参数见表1。

2 污水处理方案设计

2.1 方案选择

油库含油污水成分复杂,含多种有毒有机物,

表1 高浓度含油污水水质参数

项目	pH值	SS/(mg·L ⁻¹)	总磷/(mg·L ⁻¹)	氨氮/(mg·L ⁻¹)	含油量/(mg·L ⁻¹)	COD值/(mg·L ⁻¹)	BOD值/(mg·L ⁻¹)
范围值	5.42~6.67	104~270	0.78~23.8	30~60	15.7~54.9	830~9 796	230~2 500
平均值	6.05	187	12.29	45	35.3	5 313	1 365

*基金论文:中国海洋石油总公司重大科技项目(CN00C-KJ 125 ZDXM 26 THY NFCY 2014-01)。

¹中国海油能源发展股份有限公司安全环保分公司

COD值较高，因此需要一种强氧化装置将有机物降解。电催化氧化技术是污水处理领域中一种较新的技术，在电场中利用具有催化性能的电极促使其发生电子转移反应，产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{HO}$)或其他自由基和基团氧化溶液中的有机污染物，使其中一部分易降解的有机物完全分解为无害的 H_2O 和 CO_2 ；另一部分难降解有机物或生物毒性污染物转化为可生物降解物质，提高废水的可生物降解性^[3-4]。再经后续的MBR生化工艺进行生化处理，确保污水处理合格。因此高浓度含油污水处理方案选用电催化氧化+MBR组合工艺。

2.2 工艺流程设计

(1) 整个油库污水全部混合汇集于地下污水调节池中，调节池起到水量缓冲调节和对污水初步沉降分离的作用。

(2) 调节池污水经提升泵提升进入电催化氧化系统，大的胶态杂质、悬浮杂质凝聚去除，易降解的有机物完全分解，不易降解的有机物部分降解，经过滤区后去除部分污染物。

(3) 经过分解，可生化性提高的污水经过MBR工艺进行生化处理，最后合格排放。高浓度污水处理工艺流程见图1。

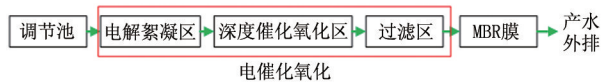


图1 高浓度污水处理工艺流程

2.3 污水处理装置设计

依据 $1\text{ m}^3/\text{h}$ 的处理量进行相关设备的配置，考虑到设备的便利适应性，将设备进行模块化紧凑设计。

2.3.1 调节池

充分利用厂区原有调节池($22\text{ m} \times 4\text{ m} \times 4.5\text{ m}$)将污水中的杂质和污油进行初步沉降分离并去除。池内安装污水提升泵用于将污水提升至电催化氧化系统，泵流量 $3\text{ m}^3/\text{h}$ ，扬程 12 m 。为避免池底沉积物进入泵内造成堵塞，将泵进水口离开池底 500 mm 。

2.3.2 电催化氧化系统

污水中含有的污染物其状态及性能不同，分区处理可以提高污染物去除效率。电絮凝区主要用于大的胶态杂质、悬浮杂质凝聚去除；深度催化氧化区主要是将有机污染物进行降解；过滤区主要是进行水质的进一步净化。将三个功能区整合为一个 $3.5\text{ m} \times 1.5\text{ m} \times 1.5\text{ m}$ 橇装设施。

(1) 电絮凝区。具有电絮凝和电浮选功能，该功能区采用铝材作为阳极，通直流电后阳极铝发生溶解产生 Al^{3+} ，经水解、聚合成为络合物，使废水

中的胶态杂质、悬浮杂质凝聚沉淀而分离。同时在通电过程中由于对水的电解，在阴极和阳极上分别析出 H_2 和 O_2 ，产生粒径很小、分散度很高的气泡($8\sim 15\ \mu\text{m}$)，可对絮凝颗粒和污油产生气浮选作用。电絮凝和电气浮两种功能协同作用可去除污水中较难降解的大量胶态杂质和悬浮杂质。

(2) 深度催化氧化区。该功能区是高浓度含油污水处理达标的关键区块，具有电氧化还原功能。为提高处理效率，采用比表面积比较大且能以较低的电流密度，提供较大电流强度的DSA类三维电催化电极。其中电氧化功能分为直接氧化和间接氧化，直接氧化是利用电极在电场作用下分解 H_2O 产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{HO}$)，将污水中有机物分解为 H_2O 、 CO_2 和其它简单化合物；间接氧化是将污水中的 Cl^- 氧化为 HClO ，可有效氧化、分解有机污染物质和杀灭微生物。电还原的功能是将水中价位较高的金属离子在阴极得到电子变成价位较低的离子，促使溶度积降低，与硫离子(S^{2+})形成更加稳定的硫化物，加速硫化物沉淀，净化水质。

(3) 过滤区。该功能区采用核桃壳过滤器，部分去除污水中的污染物。

2.3.3 MBR池

污水中难降解有机物经电催化氧化工艺处理后其BOD/COD值 > 0.35 ，可生化性提高，采用MBR工艺进行处理。选用2台流量为 $2\text{ m}^3/\text{h}$ ，扬程为 20 m 自吸泵进行净水抽吸，一用一备；选用2台排量为 $1.44\text{ m}^3/\text{min}$ 的三叶罗茨鼓风机进行曝气供气，一用一备。

电催化氧化系统和MBR池分别构成模块1、模块2(图2)，因此整套污水处理系统共由2个模块组成，便于吊装和运输。

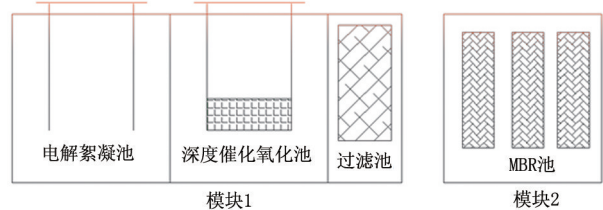


图2 处理装置模块

3 设备调试及处理效果

设备经现场安装后通过运行发现，当污水处理流量和pH值维持在一定范围内时，电絮凝区和深度催化氧化区的电压、电流密度及处理时间是影响处理效果的关键因素；MBR工艺中溶解氧浓度和SV30值也是影响处理效果的关键因素。通过设备

表2 高浓度含油污水处理效果

项目	pH值	SS/(mg·L ⁻¹)	总磷/(mg·L ⁻¹)	氨氮/(mg·L ⁻¹)	含油量/(mg·L ⁻¹)	COD值/(mg·L ⁻¹)	BOD值/(mg·L ⁻¹)
电催化氧化设备出水	6.23~6.81	20~80	0.32~2.35	5.42~13.7	1.58~8.99	320~490	120~175
MBR最终出水	6.67~7.21	16~32	0.3~0.5	7.88~9.07	0.28~0.34	59.7~95.1	17.2~19
排放标准 ^[1]	6~9	≤70	≤0.5	≤10	≤5	≤100	≤20

调试得出最佳工艺参数:电絮凝区电压1.54~1.82 V、电流密度17.8~19.9 mA/cm²、水力停留时间3 h;深度催化氧化区电压12.4~13.9 V、电流密度99.5~149.9 mA/cm²、水力停留时间3 h;电催化氧化区污水与海水(盐水浓度3%)进水量(体积)比10:1;MBR工艺溶解氧浓度2~4 mg/L、SV30值15%~20%。

最佳工艺参数条件下污水处理效果见表2。表中数据显示所有指标满足排放标准要求。

4 结语

(1) 电催化氧化+MBR组合工艺能够满足高浓度含油污水处理要求,处理后的污水可达到《广东省地方标准水污染物排放限值(DB44/26—2001)》一级标准要求。

(2) 通过设备调试得出组合工艺的最佳参数:电絮凝区电压1.54~1.82 V,电流密度17.8~19.9 mA/cm²,水力停留时间3 h;深度催化氧化区电压12.4~13.9 V,电流密度99.5~149.9 mA/cm²,水力停留时间3 h;电催化氧化区污水与海水(盐水浓度3%)进水量

比为10:1;MBR工艺溶解氧浓度2~4 mg/L,SV30值15%~20%。

参考文献

- [1] 广东省环境保护监测站. 广东省地方标准水污染物排放限值:DB44/26—2001[S]. 北京:中国水利水电出版社,2001:1-18.
- [2] 马传军,周志国,高阳,等. 成品油库含油污水处理问题与对策[J]. 安全、健康和环境,2014,14(4):37-39.
- [3] 张重德,闫肃,腾厚开,等. ECO一体化反应器处理海上平台生活污水试验研究[J]. 工业水处理,2014,34(5):73-75.
- [4] 张腾云,范洪波,廖世军. 联合电催化氧化处理难降解有机废水研究进展[J]. 工业水处理,2009,29(6):1-4.

作者简介

郑秋生:机械工程师,硕士,从事污水处理研究工作,022-25802116, zhengqsh@cnooc.com.cn,天津市经济技术开发区泰华路75号天威国际园1号楼4楼407室,300450。

收稿日期 2015-07-15

(栏目编辑 樊韶华)

管道设计院首个数字化恢复项目通过验收

据3月16日报道,管道设计院完成的首个数字化恢复项目——连木沁压气站数字化恢复工程通过业主验收,实现了实体工程的数字资产化,为下一步工程完整性管理、全生命周期管理、大数据管理提供了科学依据。

目前,我国累计建成长输油气管道15×10⁴ km,各类站场、设施800余座,对油气储运设施建设的技术水平和管理要求不断提高。作为国内知名的管道设计单位,管道设计院探索新技术和新模式,2013年应用全新的数字化设计技术完成了哈沈输气管道工程施工图设计、西三线中段初步设计等,2015年开始进行在役油气储运工程数字化恢复技术的研究和探索。

2015年7月,管道设计院通过多次技术交流和展示,获得业主认可,在中国石油西部管道分公司获得行业内第一个在役管道数字化恢复项目——连木沁压气站数字化恢复工程,并于同年12月完成整个压气站工程的数字化恢复工作,累计恢复从设计阶段图纸到施工期工程资料,再到竣工资料、运维期间各类资料图纸共计1.2万余项、图纸资料8000余张、厂家资料600余类,并同时完成了连木沁压气站的站场三维模型、单管图等多项成果。

中国石油新闻中心