

膜生物反应器处理聚驱采油废水研究*

李继宏¹ 胡筱敏^{1#} 李亮¹ 赵丽静² 董怡华³

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 首秦金属材料有限公司, 河北 秦皇岛 066326;

3. 沈阳大学生物与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110044)

摘要 以聚驱采油废水为处理对象,在不排泥情况下采用膜生物反应器(MBR)对此类废水进行处理。以含油量、COD和水解聚丙烯酰胺(HPAM)为污染物处理指标,分别考察了MBR的水力停留时间(HRT)、温度、溶解氧(DO)对MBR处理效果的影响。试验结果表明,MBR处理聚驱采油废水的最佳条件为:HRT 10 h,温度 30 ℃,DO 2.0~4.0 mg/L,此时,膜出水中含油量平均去除率为96.7%,COD平均去除率为78.9%,HPAM平均去除率为75.0%。在最佳条件下连续运行30 d,MBR内悬浮物平均去除率可达98.8%以上,且膜出水悬浮物粒径中值达到《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329-94)中A1级回注水的规定值,聚驱采油废水得到理想的处理。

关键词 膜生物反应器 聚驱采油废水 工艺条件优化 废水回注

Treatment of oilfield polymer flooding produced wastewater by membrane bioreactor LI Jihong¹, HU Xiaomin¹, LI Liang¹, ZHAO Lijing², DONG Yihua³. (1. College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang Liaoning 110004; 2. Shouqin Metal Materials Co., Ltd., Qinhuangdao Hebei 066326; 3. School of Biology and Environmental Engineering, Shenyang University, Shenyang Liaoning 110044)

Abstract: The lab-scale experiments were carried to treat oilfield polymer flooding produced wastewater by membrane bioreactor (MBR) in the condition of no sludge discharge. Taking the oil content, COD, hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) content as pollutant index, the effects of hydraulic retention time (HRT), temperature, dissolved oxygen (DO) on the removal efficiency of wastewater in the MBR were studied. The results showed that the treatment efficiency of wastewater reach the best when HRT was 10 h, temperature was 30 ℃ and DO was 2.0-4.0 mg/L. Under the optimum condition, the average removal rate of oil content, COD and HPAM content of membrane effluent water was 96.7%, 78.9% and 75.0%, respectively. Simultaneously, the average removal rate of suspended solid was above 98.8% when MBR had been operated for 30 d. Furthermore, the median particle size of membrane effluent was up to the A1 class water-feeding standards stipulated by recommending indexes for water quality of water feeding in class rock (SY/T 5329-94).

Keywords: membrane bioreactor; polymer flooding oily wastewater; process condition optimization; wastewater reinjection

随着“聚驱”和“三元复合聚驱”三次采油技术的大规模应用,由此产生的聚驱采油废水大幅增加。聚驱采油废水是一种成分极其复杂的“含聚含油”污水体系^[1],该体系含油量高、油滴粒径小、油水分离难度大,含有大量水解聚丙烯酰胺(HPAM)、酚、氰、胺等有机毒物,并且含有易造成水体富营养化的脂肪、蛋白质、氮、磷等^[2]。这类废水若直接外排会对生态环境造成严重的污染^[3];若直接回注,则废水中的悬浮物和油珠将堵塞油层毛细通道,降低油层渗透率,导致采油率降低^[4]。因此,处理聚驱采油废水的关键是去除废水中的油、COD和HPAM^[5]。

国内外处理聚驱采油废水的技术有很多种,其中包括吸附法^[6]、高级氧化法^[7]、光催化法^[8]、气浮法^[9]、膜分离法^[10]、电凝聚法^[11]和电解法^[12]等。这些处理工艺虽然都有一定的效果,但处理过程仍存在许多问题,如:高级氧化法对操作条件要求苛刻、投资高、反应器复杂,无法满足大规模处理石油工业废水的要求;气浮法分离油水乳化液时需投加大量药剂,且产生大量浮渣,需要进行后续处理;活性炭吸附法成本高,不易再生利用等。为克服上述技术所存在的缺点和问题,采用适应性更强、能耗低、处理效率高、占地面积小、性能更加稳定且无环境

第一作者:李继宏,男,1963年生,博士研究生,高级工程师,研究方向为水污染治理技术。# 通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No. 51178088);国家水体污染控制与治理重大专项(No. 2012ZX07202-004);国家科技支撑计划课题(No. 2012BAD14B04)。

二次污染的技术来处理聚驱采油废水逐渐引起了人们的重视。

膜生物反应器(MBR)是将高效膜分离技术与废水生物处理工艺相结合的新型系统,通过膜的高效截留作用,使反应器维持很高的污泥浓度,从而可降低污泥负荷,提高系统的处理效率。目前,国内外对 MBR 技术进行了较为广泛的研究与应用,并对城市污水^[13-14]、焦化废水^[15]、重金属废水^[16]、制药废水^[17]、含盐废水^[18]等做了成功的处理,然而采用 MBR 处理聚驱采油废水的研究国内外却鲜有报道。

本研究采用浸没式 MBR 对大庆聚驱采油废水进行处理,以废水中含油量、COD、HPAM 作为处理指标,考察 MBR 运行期间,水利停留时间(HRT)、温度、DO 对废水处理效果的影响,以便选择适宜的控制参数,使膜出水达到《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329—94)的回注水质 A1 标准,为该类废水生物处理工艺的实际应用提供必要和可靠的理论依据。

1 材料和方法

1.1 试验装置和运行参数

试验装置为自行设计的一体浸没式 MBR,装置如图 1 所示。MBR 主体规格为 0.20 m×0.08 m×0.35 m,有效容积 4.5 L。反应器中的膜组件采用聚丙烯(PP)中空纤维微滤膜,其试验参数为:膜孔平均孔径 0.1 μm,孔隙率 45.0%,膜壁厚 40.0 μm,膜丝内径 300.0 μm,操作负压-0.05 MPa,膜组件有效面积 0.2 m²。试验装置采用全曝气连续进水,恒流间歇出水模式。原水经蠕动泵抽水进入反应器,与活性污泥充分接触后,经由膜组件过滤,由蠕动泵间歇抽吸出水,抽吸时间 8 min,停止抽吸 2 min,运行过程中不排泥。反应器内放置温控棒,以调节温度。MBR 主体采用 ACO-318 海利电磁式空气压缩机曝气,由 LZB-6 转子流量计控制曝气强度及水中 DO。

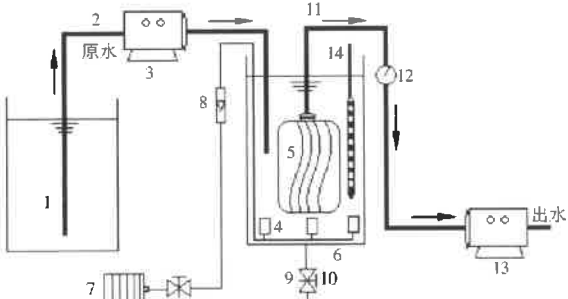


图 1 试验装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of MBR
1—贮水箱;2—进水管;3—进水蠕动泵;4—曝气头;5—膜组件;
6—膜生物反应器;7—空气压缩机;8—气体流量计;9—排泥口;
10—排泥阀;11—出水管;12—真空表;13—出水蠕动泵;14—温控棒

1.2 试验用水

聚驱采油废水取自大庆某采油厂污水处理站气浮池出水。水质指标如表 1 所示。

1.3 接种污泥

从抚顺市某炼油厂污水处理站二沉池取活性污泥,采用逐步提高进水中聚驱采油废水比例的加压驯化法对活性污泥进行驯化培养^[19]。经过驯化后的活性污泥即为接种污泥,污泥絮体呈黑色小颗粒絮团,结构紧密,边缘清晰,沉降性能良好,絮体中微生物以菌胶团为主,含有轮虫、楯纤虫等微型动物。接种污泥性能指标如表 2 所示。

1.4 测试项目及方法

依据 SY/T 5329—94 中指定的方法,采用紫外—可见分光光度计对废水中含油量进行测定;参考文献^[20],采用紫外—可见分光光度计对废水中 HPAM 进行测定;参照国家标准分析方法对废水中的 COD 进行测定^[21]。

2 结果与分析

2.1 HRT 对聚驱采油废水处理效果的影响

通过控制进、出水流量,调节聚驱采油废水在反应器内的 HRT。研究了不同 HRT 对废水含油量、COD 和 HPAM 去除效果的影响。系统在不排泥条件下运行,调节 HRT 分别为 6、10、14 h,每种 HRT 条件运行 10 d 左右,系统内 DO 控制在 4.8 mg/L,水

表 1 聚驱采油废水的水质
Table 1 Quality of oilfield polymer flooding produced water

分析项目	悬浮物 /(mg·L ⁻¹)	悬浮物粒径 中值/μm	油度 /NTU	含油量 /(mg·L ⁻¹)	COD /(mg·L ⁻¹)	BOD ₅ /(mg·L ⁻¹)	HPAM /(mg·L ⁻¹)	pH
数值	120.0	4.8	141.4	47.2	372.0	129.6	44.3	8.6

表 2 接种污泥的性能指标
Table 2 Properties of inoculation sludge

MLSS/(g·L ⁻¹)	MLVSS/(g·L ⁻¹)	SV ₃₀ /%	SVI/(mL·g ⁻¹)	颜色	形状	镜检
4.2	3.2	46.1	109.2	黑色	松散颗粒	轮虫、楯纤虫

温 25℃。每天定时取样测定系统进水、膜出水、反应器内上清液的含油量、COD 及 HPAM 含量,并计算去除率,结果如图 2 至图 4 所示。

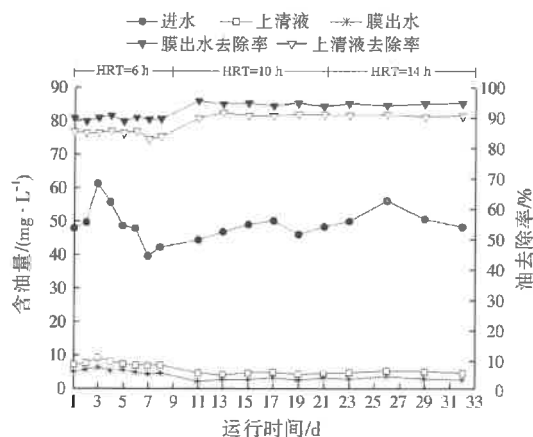


图 2 HRT 对废水含油量去除效果的影响
Fig. 2 The effect of HRT on oil removal efficiency

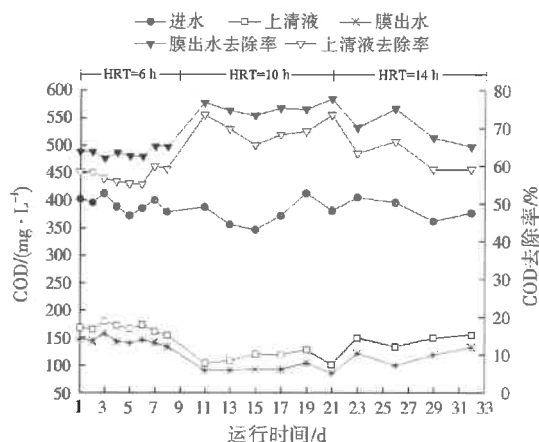


图 3 HRT 对废水 COD 去除效果的影响
Fig. 3 The effect of HRT on COD removal efficiency

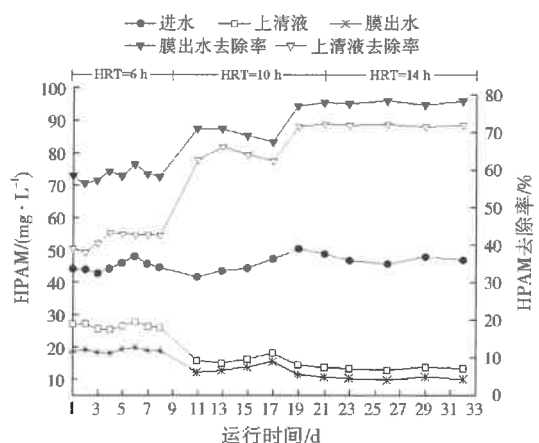


图 4 HRT 对废水 HPAM 去除效果的影响
Fig. 4 The effect of HRT on HPAM removal efficiency

由图 2 至图 4 可见,当聚驱采油废水在反应器内的 HRT 为 6 h 时,运行过程中,膜出水含油量平

均去除率为 89.6%,COD 平均去除率为 63.4%,HPAM 平均去除率为 58.6%。膜出水含油量在 4.2~6.2 mg/L,出水含油量大部分情况未达到 SY/T 5329—94 中规定的注水水质 A1 级标准(出水含油量 ≤ 5.0 mg/L)。分析原因可能是系统 HRT 过短,反应器中微生物和水中污染物的接触时间不够所致。此外,膜出水 HPAM 去除率高于上清液 HPAM 去除率(上清液 HPAM 平均去除率为 41.4%左右),表明膜的截留对废水中高聚物的处理起到了一定的作用;当 HRT 延长到 10 h 时,膜出水的含油量、COD 及 HPAM 平均去除率均有所提高,分别为 94.5%、75.6%、72.3%,且膜出水含油量始终维持在 2.0~3.1 mg/L,达到了 SY/T 5329—94 规定的注水水质 A1 级标准;当 HRT 为 14 h 时,膜出水含油量和 HPAM 去除率虽有所提高,但提高幅度不大,而 COD 去除率有所下降,从 75.6%下降到 69.5%左右,分析原因可能是 HRT 过长造成系统在低负荷下运行,微生物没有足够的营养物质而出现死亡、自溶等现象,从而导致出水 COD 升高。

综上所述,系统 HRT 为 10 h 时比较适宜。此外,试验过程中发现,尽管系统进水中含油量、COD 和 HPAM 波动很大,但膜出水污染物浓度都较稳定,且均低于反应器内上清液污染物浓度,说明 MBR 有很好的抗冲击负荷能力,通过膜过滤与生物降解的共同作用,可保证 MBR 系统产生稳定、较好的出水水质。

2.2 温度对聚驱采油废水处理效果的影响

利用温控棒控制反应器内聚驱采油废水的温度,研究了 15、18、20、22、25、28、30、34℃ 下系统对含油量、COD 和 HPAM 的去除效果。系统在不排泥条件下运行,每种温度下运行 3 d,DO 控制在 4.8 mg/L, HRT 调节为 10 h。每天定时取样测定系统进水、膜出水、反应器内上清液的含油量、COD 及 HPAM 含量,并计算去除率,结果如图 5 至图 7 所示。

由图 5 可见,不同温度下,MBR 对油的去除效果较好,膜出水含油量平均去除率为 92.3%;其中,在 15~20℃ 时,膜出水含油量平均去除率为 89.8%,而上清液含油量平均去除率仅为 76.9%。温度较低时微生物活性降低,代谢变慢,降解能量下降,但系统出水的含油量平均去除率并没有受到很大的影响,这是由于 MBR 的低温补偿作用在处理聚驱采油废水中起到了作用。由此可见,温度对 MBR 除油效果的影响不大。

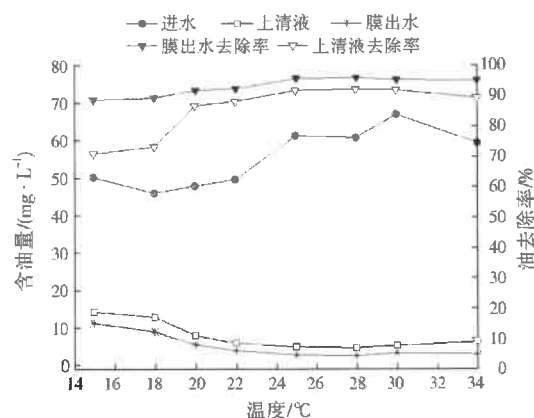


图5 温度对废水含油量去除效果的影响

Fig. 5 The effect of temperature on oil removal efficiency

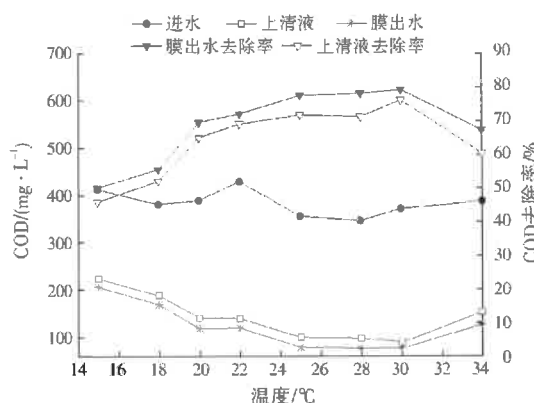


图6 温度对废水COD去除效果的影响

Fig. 6 The effect of temperature on COD removal efficiency

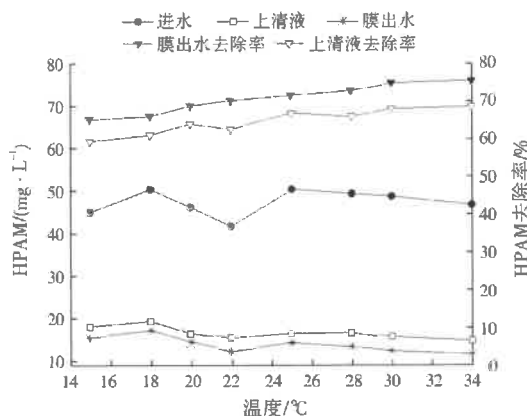


图7 温度对废水HPAM去除效果的影响

Fig. 7 The effect of temperature on HPAM removal efficiency

由图6可见,在15~30℃时,随着温度的提高,膜出水COD去除率逐渐提高,由50.2%提高到79.3%,这可能是由于水温过低时($\leq 20^\circ\text{C}$),微生物活性降低,对污染物的降解能力较差,从而对废水处理效果较差;当温度超过30℃,随着温度的进一步提高,膜出水COD的去除率有所下降,从79.3%降为67.3%,这可能是由于连续提高温度,对系统

的自我调节造成了一定程度的影响。因此,在30℃时MBR对COD的去除效果较好。

由图7可见,在15~20℃时,膜出水HPAM平均去除率不高,始终在69.0%上下;随着温度的提高,膜出水HPAM的去除率缓慢提高,到30℃时趋向平稳,去除率达74.8%;再提高温度,HPAM去除率没有明显变化。可见,温度在30℃时,反应器内HPAM已得到充分的降解。

综上所述,最终确定MBR处理聚驱采油废水的最适温度为30℃。

2.3 DO对聚驱采油废水处理效果的影响

通过控制曝气量来调节系统中聚驱采油废水的DO,研究了DO分别为1.0~2.0、2.0~4.0、4.0~6.0 mg/L时系统对含油量、COD和HPAM的去除效果。系统在不排泥条件下运行,HRT调节为10 h,水温为25℃,每种DO条件运行6 d。每天定时取样测定系统进水、膜出水、反应器内上清液的含油量、COD及HPAM含量,并计算去除率,结果如图8至图10所示。

由图8可见,DO分别在1.0~2.0、2.0~4.0、4.0~6.0 mg/L时,膜出水的含油量平均去除率均较高,分别为92.9%、96.7%、90.8%。

由图9可知,当DO在1.0~2.0 mg/L,膜出水COD的平均去除率为72.1%;DO在2.0~4.0 mg/L时,膜出水的COD平均去除率最高,为78.9%;DO在4.0~6.0 mg/L时,膜出水的COD平均去除率为73.4%,去除率略有下降。分析原因可能是DO过高会导致有机物分解速度过快,使微生物缺乏营养,活性污泥易于老化,致使反应器内污

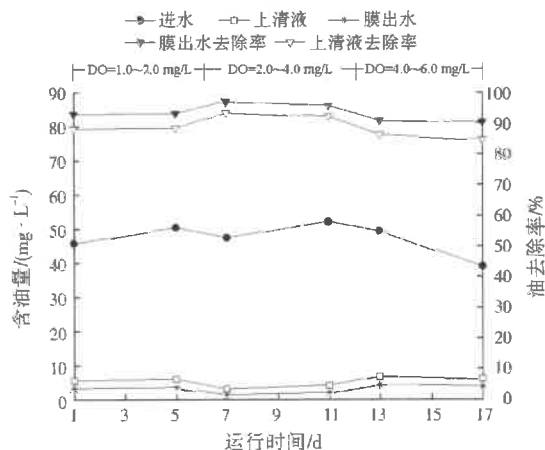


图8 DO对废水含油量去除效果的影响

Fig. 8 The effect of DO on oil removal efficiency

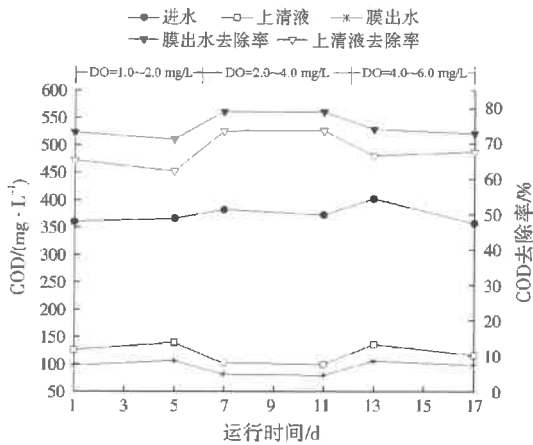


图 9 DO 对废水 COD 去除效果的影响
Fig. 9 The effect of DO on COD removal efficiency

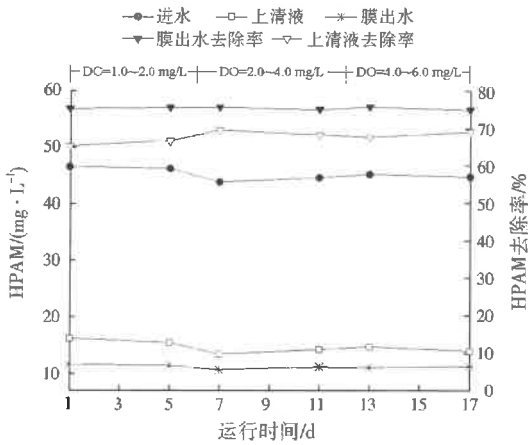


图 10 DO 对废水 HPAM 去除效果的影响
Fig. 10 The effect of DO on HPAM removal efficiency

泥浓度下降,反应器负荷增高,处理效果降低;而当反应器内 DO 太低时,曝气供给的氧气又不足以满足好氧反应的需求,也会使系统处理效果降低。

由图 10 可见,DO 在不同范围内时,膜出水 HPAM 的去除率稳定在 75.0% 左右,说明 MBR 处理聚驱采油废水的运行过程中,系统 DO 对 HPAM 去除效果的影响不是很明显。

综上所述,确定 MBR 处理聚驱采油废水的最适 DO 范围是 2.0~4.0 mg/L。

2.4 悬浮物的去除效果

悬浮物是聚驱采油废水中一个比较重要的控制指标,回注水中悬浮物含量及其粒径严重超标会堵塞地层,造成油层吸水能力下降,使注水压力不断升高。图 11 为 MBR 运行 30 d 对悬浮物的去除效果。

由图 11 可知,虽然进水中的悬浮物含量波动很大,但经过 MBR 处理后,其质量浓度均在 1.0 mg/L 以下且比较稳定,悬浮物去除率均在 98.8% 以上,说明 MBR 对悬浮物的截留效果明显。

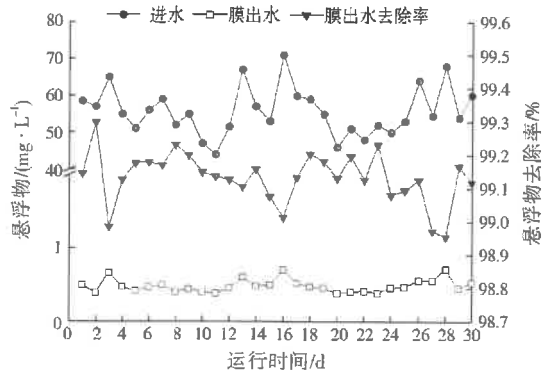


图 11 MBR 运行期对悬浮物的去除效果
Fig. 11 The removal efficiency of suspended solid in MBR during operation period

以悬浮物颗粒直径为横坐标,颗粒体积分数为纵坐标作图,绘制聚驱采油废水进、出水粒径分布图,结果如图 12 所示。当颗粒累加体积分数为 50% 时,所对应的直径即为悬浮物颗粒直径中值。

由图 12 可知,进水的粒径分布呈明显的双峰。进水中的细颗粒物和粗颗粒物的粒径中值分别为 396、4 801 nm。而出水粒径分布只有一个峰值,对应的出水悬浮物粒径中值为 342 nm。比较进、出水的粒径分布波形图可以看出,聚驱采油废水经 MBR 处理过后,直径大于 600 nm 的悬浮物颗粒,通过膜截留与生物降解的共同作用,得到明显去除,聚驱采油废水出水悬浮物粒径中值达到 SY/T 5329—94 中规定的 A1 级回注水要求,聚驱采油废水得到理想的处理。

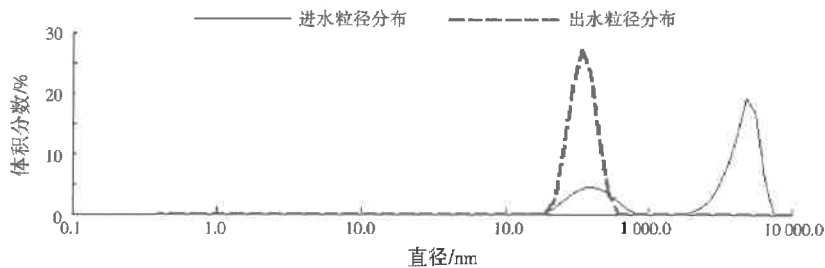


图 12 进、出水粒径分布
Fig. 12 Distribution of particle size in influent and effluent

3 结 论

(1) 以聚驱采油废水中的含油量、COD 和 HPAM 为考察指标,通过条件试验最终确定 MBR 处理聚驱采油废水的最佳条件为:HRT 10 h,温度 30 ℃,DO 为 2.0~4.0 mg/L,在此条件下废水处理效果良好。

(2) 在进水水质波动较大的情况下,MBR 出水水质基本保持稳定,说明 MBR 抗冲击负荷能力强,且膜出水中的含油量、悬浮物粒径中值完全达到油田水回注标准。

(3) 聚驱采油废水含有大量聚合物——HPAM,采用 MBR 处理该类废水时,膜出水 HPAM 去除率明显高于上清液 HPAM 去除率,这是依靠微生物的降解和膜截留的共同作用结果,说明 MBR 对该类废水具有良好的处理能力。

参考文献:

- [1] 徐婷,苏宏智,李友平.采油废水回注处理技术的现状及展望[J].污染防治技术,2010,23(1):1-2.
- [2] 张逢玉,姜安玺,吕阳.油田采出水处理技术与发展趋势研究[J].环境科学与管理,2007,32(10):65-68.
- [3] LI Jian, MA Mei, CUI Qing, et al. Assessing the potential risk of oil-field produced waters using a battery of bioassays/ biomarkers[J]. Bulletin of Environment Contamination and Toxicology, 2008, 80(6): 492-496.
- [4] 李志健,付正辉.电凝聚气浮技术处理采油废水的研究[J].中国给水排水,2009,25(7):83-89.
- [5] 祝威.采油废水处理方法与技术研究进展[J].环境工程,2007,25(5):40-43.
- [6] 王新强,梁利平,谢娟.絮凝沉降—NaClO/活性炭氧化—吸附法处理采油污水实验研究[J].工业水处理,2006,26(12):60-63.
- [7] BESSA E, SANT A G L, DEZOTTI M. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters[J]. Applied Catalysis B, 2001, 29(2): 124-134.
- [8] VIJAYALAKSHMI S P, GIRIDHAR M. Photocatalytic degradation of poly(ethylene oxide) and polyacrylamide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(5): 3997-4003.
- [9] 王波,陈家庆,翟战旗. EPCON 紧凑型气浮装置及其在采油废水处理中的应用[J].北京石油化工学院学报,2007,15(3):47-51.
- [10] 王春梅,谷和平,王义刚.陶瓷微滤膜处理含油废水的工艺研究[J].南京化工大学学报,2000,22(5):38-42.
- [11] 朱茂森,尚进,胡筱敏,等.混凝—电凝聚技术处理三次采油废水研究[J].安全与环境学报,2008,8(3):44-47.
- [12] 耿树平,刘宏菊,罗威,等.铁炭微电解工艺处理采油废水的研究[J].环境工程学报,2012,6(1):242-245.
- [13] 周慧,徐得潜,马常仁,等. A/O—膜生物反应器工艺应用于城市污水处理厂出水提标改造的研究[J].环境污染与防治,2011,33(12):13-17.
- [14] 张文燕,马金星,王志伟,等.有机负荷对膜生物反应器硝化性能的影响[J].环境污染与防治,2012,34(2):39-44.
- [15] 钟常明,蔡梅,王频,等.浸没式膜生物反应器处理焦化废水的研究[J].江西理工大学学报,2010,31(1):5-8.
- [16] KONOVALOVA V, NIGMATULLIN R, DMYTRENKO G, et al. Spatial sequencing of microbial reduction of chromate and nitrate in membrane bioreactor[J]. Bioprocess Biosystem of Engineering, 2008, 31(6): 647-653.
- [17] JELENA R, MIRA P, DAMIÁ B. Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor[J]. Analytical Biochemistry, 2007, 387(4): 1365-1377.
- [18] 胡青,夏四清.盐度对膜生物反应器处理含盐废水影响的研究进展[J].环境污染与防治,2012,34(1):60-63.
- [19] 李继宏,赵丽静,胡筱敏,等.处理聚驱采油废水的 MBR 反应器中活性污泥的驯化[J].安全与环境学报,2011,11(2):77-82.
- [20] 关淑霞,范洪富,段吉国,等.聚丙烯酰胺质量浓度的测定——浊度法[J].大庆石油学院学报,2007,31(2):110-112.
- [21] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002.

编辑:丁 怀 (修改稿收到日期:2012-10-12)

(上接第 27 页)

- [14] MELSAAC F G, HIRSEHI M C, MITEHELL J K. Nitrogen and phosphorus in eroded sediment from corn and soybean tillage system[J]. J. Environ. Qual., 1991, 20(3): 663-670.
- [15] SHARPLEY A N, MENZEL R G. The impact of soil and fertilizer phosphorus on the environment[EB/OL]. [2012-07-19]. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S006521130860807X>.
- [16] SUSANM S. Movement of forest birds across river and clearcut edges of varying riparian buffer strip widths[J]. Forest Ecology and Management, 2006, 223(1/2/3): 190-199.
- [17] GREENWAY M. Suitability of macrophytes for nutrient removal from surface flow constructed wetlands receiving secondary treated sewage effluent in Queensland, Australia[J]. Water Science and Technology, 2003, 48(2): 121-128.
- [18] 诸葛亦斯,刘德富,黄钰铃.生态河流缓冲带构建技术初探[J].水资源与水工程学报,2006,17(2):63-67.
- [19] PALONE R S, TODD A H. Chesapeake Bay riparian handbook: a guide for establishing and maintaining riparian forest buffers[EB/OL]. [2012-07-19]. <http://www.treesearch.fs.fed.us/pubs/10519>.
- [20] SEHUELER T. The stream protection approach[EB/OL]. [2012-07-19]. <http://www.amazon.com/The-stream-protection-approach-developing/dp/B0006PEK32>.
- [21] 席北斗,于会彬,马文超,等.湖岸缓冲带反硝化作用的研究进展[J].环境工程学报,2009,3(10):1729-1733.

编辑:卜岩枫 (修改稿收到日期:2012-08-21)