

高含硫天然气净化厂污水深度处理与回用

贺贤伟

(中国石化中原油田普光分公司)

摘 要 针对净化厂污水回用中总磷和微生物超标,采用了化学法进行物理膜过滤室内实验研究,对化学法杀菌、物理膜过滤除菌、生物法除菌进行了室内研究,得出采用化学法杀菌+膜过滤除菌组合工艺控制回用水中细菌总数效果最好。超滤陶瓷膜系统与化学杀菌复合联用可有效控制出水细菌总数,投加量 10 mL 时出水细菌总数控制在 100~400 个/mL。采用过滤精度为 50 nm 的陶瓷膜管进行了对比除菌实验,出水细菌总数基本约 100 个/mL。现场实验采用了超滤陶瓷膜系统和化学除磷、杀菌一体化工艺可改善回用水水质。

关键词 污水回用; 除磷; 杀菌; 循环水

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.04.012

文章编号: 1005-3158(2019)04-0041-05

0 引 言

目前普光净化厂建立了污水回用系统,主体工艺是将污水处理厂处理合格外排水输送到污水回用系统,通过锰砂过滤等设施进行处理,处理合格后补充循环冷却水重复利用。经回用系统进一步处理后外排水水质有明显改善,但是总磷和微生物含量仍然超出工业循环水控制标准。经过调查实验分析,外排回用水主要为生产、生活污水及检修污水混合后经 SBR 处理后的出水,磷超标原因是现有的 SBR 工艺除磷能力有限所致;循环水排污中总磷含量既来源于锅炉加药带来的磷酸根,同时也来源于循环水药剂中带来的有机磷。微生物含量超标的主要原因是污水处理场主要以厌氧微生物降解及 SBR 池生化处理为主,整个工艺过程没有微生物控制环节,使得出水细菌含量很高。因此,针对除磷和除菌普光气田开展了室内实验和现场实验。

1 除磷及除菌方法室内研究

1.1 化学法除磷技术研究

目前污水处理除磷技术主要分为三种方式,即化学处理、生物处理、生物+化学处理和物理超滤膜过滤等^[1]。化学法除磷高效稳定,SBR 工艺、A/O+膜过滤处理工艺除磷效果一般,建议采用化学法除磷+膜过滤除磷组合工艺降低回用水总磷。

1) 室内模拟实验一

通过实验模拟高效沉淀池+V 滤工艺对于废水

中 TP 的去除情况。采用不同的实验药剂,对比不同类型药剂对 TP 的去除效果。通过不同的加药量,确定出合适的除磷加药量^[2]。实验药剂采用 PAC 溶液(10%)、PAM 溶液(0.1%)、FeCl₃ 溶液(10%)。通过投加不同量的 PAC/FeCl₃,进行烧杯实验,观察实验现象,取上清液监测 TP,确定去除 TP 效果最好的加药量。

实验步骤:取水样 800 mL,加入混凝剂,快速搅拌 3 min,然后加入 PAM,慢速搅拌 10 min,静沉 30 min,取上清液,测其 TP。上清液过滤后,取滤液测其 TP。实验后测其 pH 值,反应之后的 pH 值均有所下降,约为 6.5~6.0,加入 FeCl₃ 的水样,pH 值下降较少。实验分组见表 1。通过实验,测试处理后水样中总磷及其去除率,结果见表 2。

表 1 除磷实验条件

取样量/ mL	PAC/ (mg · L ⁻¹)	FeCl ₃ / (mg · L ⁻¹)	PAM/ (mg · L ⁻¹)
800	—	—	—
800	100	—	0.5
800	—	100	0.5
800	150	—	0.625
800	—	150	0.625

注:静沉后的上清液过滤。

表 2 室内实验分析结果

序号	总磷	去除率/%	序号	总磷	去除率/%
1	1.39		5	0.17	87.8
2	0.17	87.8	6	<0.1	92.8
3	0.10	92.8	7	0.28	79.9
4	<0.05	96.4	8	0.07	94.5

实验结果分析:

实验 2 和实验 3, PAC 和 FeCl₃ 分别投加 100 mg/L 时, 投加 FeCl₃ 的除磷效果较好; 实验 4 和实验 5, PAC 和 FeCl₃ 分别投加 150 mg/L 时, 投加 PAC 的除磷效果好。

原因分析: 一般投加 FeCl₃ 的混凝效果好, 当投加 PAC 量达到 150 mg/L 时, 反应后 pH 值接近 6, 产生的 AlPO₄ 溶解度最小, 所以此时 PAC 的除磷效果最好 (PAC 除磷的 pH 值范围为 5~7, pH=6 时, AlPO₄ 酸铝的溶解度最小 0.01 mg/L, pH=5 时, AlPO₄ 的溶解度最小 0.03 mg/L, pH=7 时, 为 0.3 mg/L)。

实验 2 和实验 4, 随着 PAC 加药量的增加, 总磷的去除率也随之提高。

实验 3 和实验 5, 随着 FeCl₃ 加药量的增加, 总磷的去除率有所下降, 可能是 pH 值的变化, 影响了 FePO₄ 沉淀的溶解度 (在 pH=5 时, FePO₄ 的溶解度为 0.1 mg/L)。

理论上, 实验 2、3、4、5 混凝沉淀反应后上清液过滤后的水样, 除磷效果会更好, 但从实验数据看, 并不完全如此, 分析原因: 可能过滤时有矾花混入滤液, 定性滤纸空隙率比较大, 没有截留住, 导致滤后液磷含量升高; 另外一个原因: 用定性滤纸过滤的, 可能滤纸本身含有磷, 过滤时, 有一定量的磷带入了滤液。

结论: 通过实验模拟高效沉淀池+V 滤工艺, 采用 PAC 溶液 (10%)、PAM 溶液 (0.1%)、FeCl₃ 溶液 (10%) 药剂, 对于废水中 TP 去除均能满足回用要求。当投加 PAC 量达到 150 mg/L、PAM 溶液 0.625 mg/L 时, 上清液 TP<0.05, 反应后 pH 值接近 6, 产生的 AlPO₄ 溶解度最小, 此时 PAC 的除磷效果最好。

2) 室内模拟实验二

取普光净化厂循环水装置循环排污水进行室内除磷实验, 循环排污水无色透明, 无明显臭味, 其主要

主要参数见表 3。

表 3 循环排污水主要指标参数

分类	指标参数
pH 值	7
总磷/(mg·L ⁻¹)	2.27
悬浮物/(mg·L ⁻¹)	2.6

实验取循环排污水 2 份各 2 000 mL, 分别加入除磷药剂 AP-2 和 HP-3, 搅拌 3 min, 静置 30 min, 观察泥量, 测水样悬浮物含量, 剩余水样过砂滤后, 测总磷含量^[3]。其中 AP-2 按照前期优选除磷药剂的优化浓度 (摩尔比为 1:1.7) 投加, HP-3 按照推荐使用浓度投加。

实验过程中, 投加药剂后, 均有白色絮状物产生, 静置半小时, 溶液中白色絮状物均匀分布未有沉淀物产生, 实验水质参数见表 4。

表 4 除磷实验分析

除磷剂	AP-2	SP-3
药剂浓度/(mg·L ⁻¹)	21.2	100
污泥量	0	0
悬浮物含量/(mg·L ⁻¹)	3.1	2.5
总磷/(mg·L ⁻¹)	1.09	1.22
除磷效果/%	51.90	46.30

实验取循环排污水 4 份各 2 000 mL, 分别加入除磷药剂 AP-2 和 HP3, 搅拌 3 min, 再加絮凝剂, 沉降半小时, 过砂滤, 实验结果见表 5。随着絮凝剂的投加, 溶液中絮状物减少, 砂滤后总磷含量有所降低, 但未达标, 继续加大除磷剂浓度。实验结果见表 6。

随着除磷剂浓度的增大, 砂滤后总磷下降达标, 对比上述数据, AP-2 和 SP-3 均能除磷达标, 除磷剂 AP-2 除磷效果略优于 SP-3。

表 5 除磷效果分析表 (一)

除磷剂	AP-2	SP-3
除磷剂浓度/(mg·L ⁻¹)	21.2	100
絮凝剂/(mg·L ⁻¹)	2	2
总磷/(mg·L ⁻¹)	0.72	0.88
除磷效果/%	68.20	61.20

表 6 除磷效果分析表(二)		
除磷剂	AP-2	SP-3
除磷剂浓度/(mg·L ⁻¹)	42.4	200
絮凝剂/(mg·L ⁻¹)	2	2
总磷/(mg·L ⁻¹)	0.42	0.48
除磷效果/%	81.40	78.80

3)结论

通过实验模拟高效沉淀池+V滤工艺,采用PAC、PAM、FeCl₃药剂,去除废水中TP均能满足回用要求。并且当PAC为150 mg/L,PAM为0.625 mg/L时除磷效果最好。同时实验室评价除磷药剂AP-2和SP-3均能除磷达标,除磷剂AP-2除磷效果略优于SP-3。

1.2 除菌技术室内研究

外排回用水细菌总数控制分别从化学法杀菌、物理膜过滤除菌、生物法除菌三个方面展开研究^[4]。

1)化学法除菌实验研究

筛选出了高锰酸钾、N-1、双氧水、有机氯、季铵盐等五种药剂按照同一比例加入进行杀菌实验,实验结果见图1。

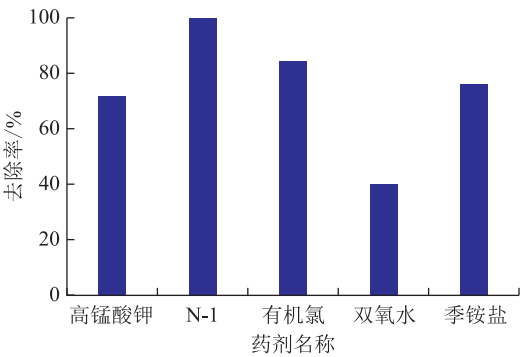


图 1 不同化学药剂杀菌效果

由图1可得,不同的杀菌剂在同等加药浓度情况下N-1杀菌药剂杀菌效果最好,且N-1杀菌剂价格相对较低廉,来源广泛。因此,选择N-1杀菌剂为回用项目除菌杀菌剂。

取水样100 mL,分别加入10,50,100,200 mg/L剂量N-1杀菌剂,半小时后测细菌总数,同时测原水样细菌总数,结果见图2。

图2结果显示N-1杀菌剂在加药量为100 mg/L时,废水中的细菌总数已降为0。因此,可确定N-1杀菌剂为外排回用水控制微生物含量的理想杀菌剂。

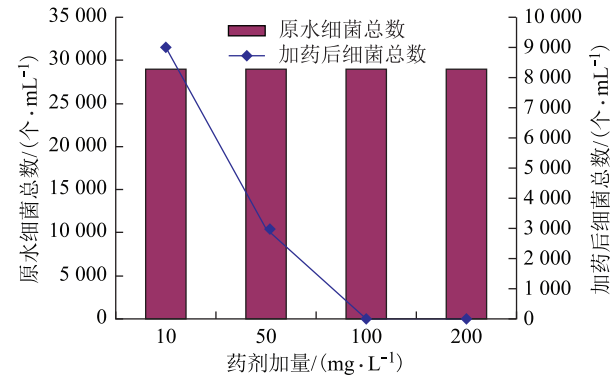


图 2 不同杀菌剂的杀菌结果

2)SBR 工艺优化除菌实验研究

取SBR池活性污泥,按现场进水比例及进水量,在实验室进行模拟现场实验研究。①不改变运行参数,运行一个周期后沉降半小时测上清液细菌总数。实验分3组,结果取平均数。②通过定期投加不同污泥高效营养剂驯化3个运行周期,改善污泥沉降性能^[5]。若驯化养护后出水细菌含量降低,则按实验数据定期对SBR池污泥进行驯化养护,降低出水细菌含量,实验结果见表7。

表 7 SBR 工艺优化除菌实验结果 个/mL	
实验名称	出水细菌总数
原运行工艺	8 600
加 A 营养剂	6 400
加 B 营养剂	4 500
加 C 营养剂	6 700
加 D 营养剂	7 500

由表7结果可看出,定期投加污泥营养剂对污泥进行驯化养护可改变活性污泥沉降性能,污泥沉降性能好上清液细菌总数相对减少,因此,SBR工艺优化除菌可适当降低出水细菌,可作为辅助手段控制回用水细菌总数。

3)膜过滤除菌技术研究

实验室采用模拟系统进行了膜处理工艺除菌实验研究。实验用水为SBR池外排水,调整实验装置运行工况到最佳状态,处理水量为10 L/h。实验结果见图3。

由图3可看出,膜过滤除菌高效稳定,出水细菌总数控制在50个/mL以内,达到回用水控制标准。

经过以上三种除菌技术研究,化学法杀菌效果理想。SBR工艺控制出水细菌效果一般。膜过滤法除菌高效稳定,且运行成本低廉。建议采用化学法杀菌+膜过滤除菌组合工艺控制回用水中细菌总数。

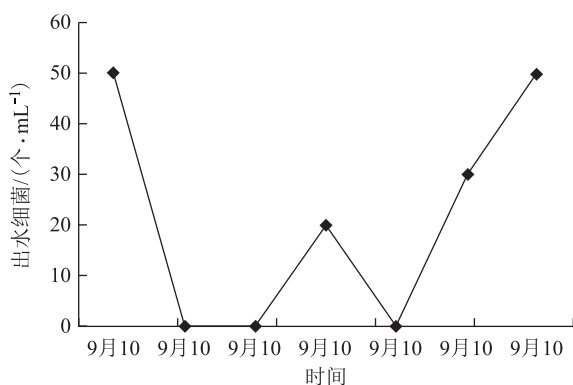


图3 膜过滤除菌效果

2 现场应用效果分析

根据室内实验,普光净化厂用陶瓷膜过滤装置对净化厂外排回用水水质控制进行了现场实验。

2.1 现场实验工艺流程

现场安装一台超滤陶瓷膜过滤设备,从锰砂罐过滤器进水取样口、出水取样口、过滤提升水池取水。现场实施工艺流程见图4。

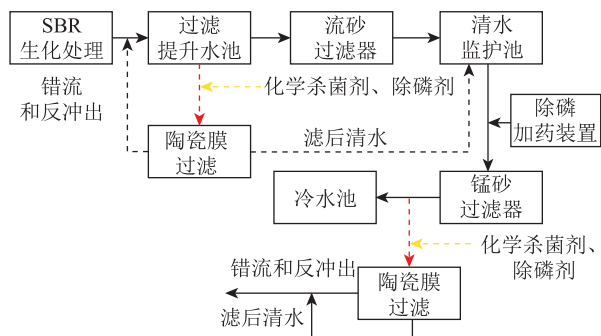


图4 陶瓷膜过滤实验流程

2.2 总磷数据分析

传统化学药剂与陶瓷滤膜联用对总磷的影响见图5。

由图5可看出,5月16至26日期间采用传统的化学除磷剂(铝盐、铁盐)进行了化学除磷复合超滤陶瓷膜过滤联用实验,对总磷去除率有所升高,但还是未达到总磷排放0.5 mg/L以下。复配药剂与陶瓷膜过滤联用对总磷的影响见图6。

由图6可看出,5月30日开始采用复合化学除磷药剂进行化学除磷实验,在前期传统化学除磷剂实验基础上,设计了以铝盐为主剂的复合化学除磷剂SP系列和ASP系列,采用复合化学除磷剂效果好,随着药剂投加量上升总磷去除率明显提高,除磷效果明显优于单纯铝盐的化学除磷剂,出水总磷能满足总磷排放标准小于0.5 mg/L的要求。

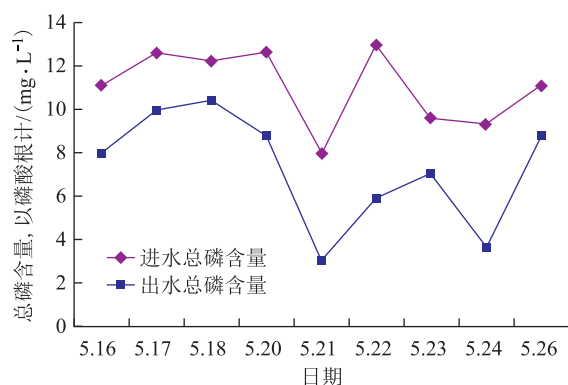


图5 传统化学药剂与陶瓷滤膜联用对总磷的影响

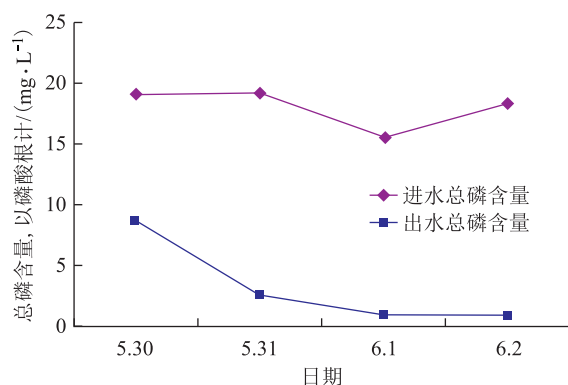


图6 复配药剂与陶瓷膜过滤联用对总磷的影响

2.3 细菌总数数据分析

化学杀菌剂与陶瓷滤膜联用对细菌总数的去除效果见图7。

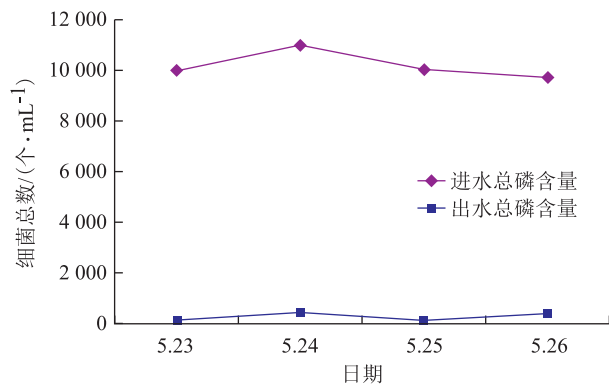


图7 化学杀菌剂与陶瓷滤膜联用对细菌总数的去除效果

由图7看出,5月23-26日进行了超滤陶瓷膜系统与化学杀菌复合除菌实验,采用化学杀菌剂为有效氯浓度为10%的工业级次氯酸钠溶液,原水500 L中分采用三种用量50,25,10 mL。超滤陶瓷膜系统与化学杀菌复合联用可有效控制出水细菌总数,投加量10 mL时出水细菌总数控制在100~400个/mL。200 nm陶瓷膜管对细菌总数的去除效果见图8。

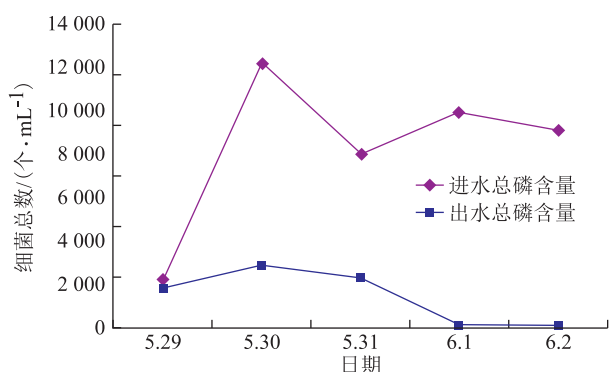


图8 200 nm陶瓷膜管对细菌总数的去除效果

由图8看出,5月29—31日采用过滤精度为200 nm的陶瓷膜管进行了除菌实验,出水细菌总数基本在2000个/mL;6月1至2日采用过滤精度为50 nm的陶瓷膜管进行了对比除菌实验,出水细菌总数基本约100个/mL。

3 结 论

1)经过化学法所用药剂研究和现场运用,采用复合化学除磷剂效果好,出水总磷能满足总磷小于0.5 mg/L

的要求。

2)经过化学法、物理膜过滤除菌技术研究。膜过滤法除菌高效稳定,且运行成本低廉。经过现场实验,化学法杀菌+膜过滤除菌组合工艺能有效地控制回用水中细菌总数。

参 考 文 献

- [1] 邵友元.生物废水处理中除磷机理及工艺分析[J].化学与生物工程,2007,10(2):45-47.
- [2] 竺叶青,黄焱,江博.几种化学除磷剂除磷效果研究[J].广东化工,2018,45(12):114-115.
- [3] 邱琳.颗粒污泥强化除磷技术研究[D].杭州:浙江大学,2018:12-15.
- [4] 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.
- [5] 陈瑶,徐愿坚,陈玉成.自养、异养和混合营养污泥沉降性能差异原因探讨[J].化工进展,2015,5(4):6-10.

(收稿日期 2019-05-28)

(编辑 李娟)

石油石化污染物控制与处理国家重点实验室倾力打造 石油石化环保领域聚才聚智聚技的科技中心

石油石化污染物控制与处理国家重点实验室于2015年9月30日获得国家科学技术部批准,依托中国石油集团安全环保技术研究院有限公司建设。近年来,实验室立足发展定位,坚持“开放、流动、联合、竞争”的运行机制,发挥实验室平台对科技人才培养、技术合作交流和科技创新引领的支撑作用,倾力打造国内领先、国际一流、开放合作的石油石化环保科技中心。

聚才为创新发展提供原动力,实验室先后从清华大学、北京大学等聘请国内知名的杰青人才作为固体废物处理与资源化、污水处理与回用、温室气体及VOCs排放控制与回收、场地污染风险防控与修复和环境检测方法 & 数据处理等科技创新团队学术带头人。与中科院生态环境中心、过程所、清华大学化工学院、环境学院等院士团队开展石油石化重大共性环保特色技术领域的技术开发及人才培养合作,积极推动院士工作站建设。2018年10月9日博士工作站获得全国博士后管理委员会批准设立,与中国石油大学(北京)等博士后流动站签订合作,已全面启动博士后培养工作。

聚智为创新引领提供基石,以开放自主课题为依托,强化对外技术合作,大力推动环保科技创新工程。2016年—2018年,累计资助同济大学、天津大学、西安交通大学等国内高校、科研院所开放课题共计54项,经费达791.1万元;与中国石油大学(北京)等行业特色高校和中科院生态环境中心等国内优势科技研发团队的合作,设立自主课题10余项,经费达1000万元,为支撑实验室5个技术领域核心技术发展提供了强力支撑,实现石油石化环保科技的引领。

聚技为技术发展提供源泉,依托实验室学术委员会、高端论坛等方式,实验室围绕石油石化环境技术创新发展、北京洪堡论坛—能源与环境主题论坛、绿色智能化污染防治系统建设等重要议题开展专题研讨,为石油石化行业环保科技发展博采众长。同时,还积极搭建石油石化环保领域技术交流与培训的平台,汇集技术信息,构建技术源泉,为推动行业环保技术提升提供持续支持。

近年来,通过持续的科技投入和不懈努力付出,实验室建设取得了显著成效,拥有装备精良、整洁明亮、管理高效的实验平台,诚挚邀请国内外有志之士前来交流、访问、合作,携手推进石油石化行业环保科技创新发展。

(供稿:中国石油集团安全环保技术研究院有限公司 吴百春)