

电化学氧化法处理高盐低 COD 污水研究

杨怀杰¹ 李永水²

(1. 中国石化胜利油田安全环保处; 2. 中国石化胜利油田技术监测中心)

摘 要 文章针对高盐、低 COD 难降解污水进行电化学氧化法降解有机污染物的研究和试验,介绍了电化学氧化法降解 COD、氨氮的原理,探讨了试验对 COD、氨氮、聚合物的去除情况,分析了装置的经济性能及试验去除污染物的影响因素。

关键词 电化学氧化法 处理 高盐低 COD 污水

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2011)06-0013-05

0 引 言

胜利油田采油污水具有排放量大、温度高(40~60℃)、矿化度高($1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$ mg/L)、氯离子浓度高($8 \times 10^3 \sim 3 \times 10^4$ mg/L)、成分复杂(含聚合物等多种化学试剂)、可生化性差(BOD/COD 小于 0.2)等特点,外排污水处理难度极大。目前主要采用的工艺流程为:二级隔油池、二级气浮、厌氧塘、曝气塘处理,出水能够稳定达到 DB 37/676-2007《山东省半岛流域水污染物综合排放标准》二级标准,即 COD 小于 100 mg/L,氨氮小于 10 mg/L,BOD 小于 10 mg/L,TOC 小于 30 mg/L,其他指标全部达标。山东省和东营市要求辖区内污水外排口于 2011 年 1 月 1 日起执行 DB 37/675-2007《山东省海河流域水污染物综合排放标准》和 DB 37/676-2007《山东省半岛流域水污染物综合排放标准》一级标准,即 COD \leq 60 mg/L、氨氮 \leq 10 mg/L,2011 年 6 月 30 日后进一步提高排放标准,对排污超标的企业,严格处罚、通报、限批新项目,甚至关闭排污口。2013 年山东省计划将污水外排标准进一步提高。

目前,油田外排采油污水经过常规的物理、化学和生物处理,易分离和能够生物降解的有机污染物基本被去除,采油污水污染物组分全分析表明:主要是难生物处理的高分子有机物、无机物和高浓度氯离子对 COD 分析产生正干扰影响。为此,针对外排采油污水,要实现省市提出的新的排放标准,必须研究开发新的处理工艺技术,经过对国内外相关污水处理技术调研,电化学氧化法降解难处理有机污染物是一项先进和简便的处理技

术,在理论和试验上已经取得突破,并在采油污水回注预氧化和制药、化工污水处理中逐步推广应用^[1]。文章从理论研究和试验等方面,探索电化学氧化法降解采油污水有机污染物的原理、工艺、设备和试验参数优化等,在处理采油污水达标方面取得较大突破,经过中试等进一步优化,可作为满足进一步提高排放标准要求的优先选取工艺。

1 电化学氧化法降解有机污染物原理

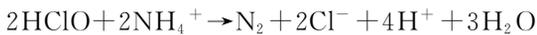
电化学氧化法降解有机污染物是一个很复杂的过程,一般而言,用电化学氧化法降解废水中的有机物,可分为在阳极表面及其附近的直接氧化和远离电极表面的间接氧化两种,处理过程和效果受阳极材料的影响很大。其中直接氧化原理是利用电极在电场作用下,分解 H₂O,产生具有强氧化能力、且对有机物无选择性的羟基自由基-OH,从而使许多有机污染物,特别是生物难降解的有机物分解为 CO₂或其他简单化合物。其基本反应过程为溶液中的 H₂O 或 OH⁻在阳极上放电并形成吸附的-OH,然后吸附的-OH和阳极上现存的氧反应,并使-OH 中的氧转移给金属氧化物晶格,而形成高价氧化物。当溶液中含有可氧化的有机物时,则直接被氧化。

如果水溶液中含有大量的 Cl⁻,则电化学氧化过程中还可以通过阳极电解产生各种含氯的氧化剂,如氯气、次氯酸和次氯酸根等媒介来氧化污染物^[2-4]。

这一过程能够大大促进水溶液中污染物的氧化反应速率,但其缺点是可能生成毒性更大的氯代中间产物,因此,需要在生化处理前对其进行去除。

2 电化学氧化法降解氨氮原理

电化学氧化法去除水中氨氮,主要是利用催化电极的直接氧化作用以及溶液的间接氧化作用。水分子在电极表面直接放电产生被吸附的 $-OH$, $-OH$ 对被吸附在电极上的 NH_3-N 亲电进攻而发生氧化反应,生成氮气;在催化氧化反应中,在富含氯的环境中副反应能产生部分有效氯,氨氮在弱碱性环境中能被有效氯迅速氧化为氮气。有关反应式如下:



3 现场试验

3.1 试验装置

现场电化学氧化装置容积 $2.5 m^3$,工艺流程如下:进水 \rightarrow 氧化系统A \rightarrow 氧化系统B \rightarrow 出水。其中:氧化系统A为析氯电极,电极面积约 $0.94 m^2$,阳电极为钛基涂层,涂层主要成分包括钨、铈、钼等;氧化系统B为析氧电极,电极面积约 $0.61 m^2$,阳电极为钛基涂层,涂层主要成分包括氧化铅等。

3.2 试验目的

根据电化学氧化装置的特点,分别进行了主体试验和辅助试验。

主体试验:在电化学氧化装置电极面积一定的情况下,在不同流程节点处(一级气浮、二级气浮、外排口),分别采用不同进水量进行试验,根据进出水污染物浓度分析,确定该电极面积的最佳处理水量及电氧化设备的最优安装位置,为下一步中试试验的方案制定及装置优化提供参考数据^[5]。

辅助试验:①通过分别改变析氯电极和析氧电极功率的方法,考察不同流程节点处(一级气浮、外排口)不同电流密度下各主要污染物的去除效果,从而确定最佳的电流密度,为下一步中试试验的方案制定及装置优化提供参考数据,其中一级气浮试验流量选取了装置最佳流量 $2.5 m^3/h$,即氧化时间为 $1 h$;外排口试验选取了装置可控最小流量 $0.5 m^3/h$,即氧化时间为 $5 h$,同时考察该装置的极限处理效果。②针对电氧化后出现次氯酸的情况,电氧化后分别进行光解氧化试验、静置试验和曝气试验,考察次氯酸的消解过程和消解反应对污染物去除的影响。③针对电氧化后出现大量有机物杂质的情况,进行电氧化后絮凝试验,考察絮凝反应对电氧化后出水的净化效果。

3.3 试验方案

3.3.1 主体试验

试验用水:一级气浮出水、外排水;

试验装置进水量: $0.5 m^3$ 、 $1 m^3$ 、 $2 m^3$ 、 $2.5 m^3$ 、 $5 m^3$ 、 $15 m^3$;

取样频次:进水1次,出水3次;

监测项目:pH、COD、氨氮、总氮、聚合物、总余氯、BOD;

现场记录:电压、电流。

3.3.2 辅助试验

① 改变电流密度影响试验

试验时间:2011.07.04~07.05;

试验用水:一级气浮出水、外排水;

试验装置进水量: $2 m^3$ 、 $0.5 m^3$;

取样频次:进水1次,出水2次;

监测项目:pH、COD、氨氮、聚合物;

现场记录:电压、电流;

试验目的:通过改变电极表面电流密度,观察曝气后水质变化情况;考察装置最长氧化时间下极限处理效果。

② 电氧化后光解氧化试验

测试工艺(关闭氧化系统B):进水 \rightarrow 氧化系统A \rightarrow 光解氧化系统 \rightarrow 出水

装置进水量:由上述试验确定的最佳进水量确定;

取样频次:进水1次,出水2次,出水放置3h后取样2次;

监测项目:COD、pH、氨氮、总氮、氯化物、聚合物;

试验目的:针对前期的测试情况为进一步考查氧化系统A对絮凝以及对降低氨氮和COD的影响,该组合主要考察预氧化系统对絮凝的影响作用和电解气浮及光解系统对次氯酸的影响,通过该工艺的测试,考察系统的处理效率和投资的关系,以确保投资产出最优化。

③ 电化学氧化后静置试验

试验时间:2011.07.04;

试验用水:一级气浮出水;

试验装置进水量: $2 m^3$;

取样频次:进水1次,出水2次;

监测项目:pH、COD、氨氮、聚合物;

现场记录:电压、电流;

试验目的:对电化学氧化出水静置,静置时间间隔分别为3h、7h和12h,观察静置后水质变化情况。

表1 试验数据统计

实验对象	点位	处理水量/ (m ³ /h)	pH	聚合物		COD		氨氮	
				浓度/(mg/L)	去除率/%	浓度/(mg/L)	去除率/%	浓度/(mg/L)	去除率/%
一级气浮出水试验	进水	—	6.53	47.61	—	250	—	17.5	—
	出水	15	6.50	46.5	2.33	163	34.71	17.2	1.53
		5	6.40	34.70	27.12	170	31.91	5.76	67.02
		2.5	6.18	6.15	87.08	131	47.53	0.025L*	99.86
		2	6.06	4.51	90.53	104	58.34	0.025 L*	99.86
		1	6.29	4.47	90.61	91.4	63.39	0.025 L*	99.86
外排水试验	进水	—	7.59	33.94	—	96.4	—	16.0	—
	出水	5	7.49	30.8	9.25	75.1	22.10	0.10	99.39
		2.5	6.88	26.09	23.13	65.5	32.05	0.23	98.58
		2	6.61	26.81	21.01	66.2	31.33	0.04	99.76
		1	7.29	7.61	77.58	34.0	64.73	0.10	99.39
		0.5	7.54	6.88	79.73	24.2	74.90	0.09	99.46

注:外排水试验COD分析方法为密封法,其他试验COD分析方法为国标法;*L:检测限。

④电氧化后曝气试验

试验时间:2011.07.04;

试验用水:一级气浮出水;

试验装置进水量:2 m³;

取样频次:进水1次,出水2次;

监测项目:pH、COD、氨氮、聚合物;

现场记录:电压、电流;

试验目的:通过对电化学氧化出水进行模拟日间及夜间曝气,曝气时间间隔为1 h,观察曝气后水质变化情况。

⑤电化学氧化后絮凝试验

试验时间:2011.07.04~07.05;

试验用水:外排口出水;

试验装置进水量:0.5 m³、1 m³、2 m³、2.5 m³、5 m³;

试验药剂:药剂一为PAC(50 mg/L)+PAM(3 mg/L)、药剂二为PAC(50 mg/L);

取样频次:进水2次,出水3次;

监测项目:pH、COD、聚合物、SS;

现场记录:电压、电流;

试验目的:通过对电化学氧化出水进行絮凝试验,考察絮凝反应对水体及有机物杂质的净化效果。

4 试验数据统计及分析

4.1 电化学氧化主体试验

试验数据统计情况见表1,一级气浮出水、外排

水中聚合物、COD、氨氮变化趋势分别见图1、图2。

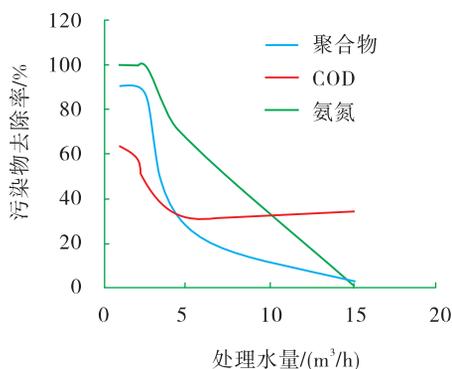


图1 一级气浮出水试验“污染物去除率—流量”趋势

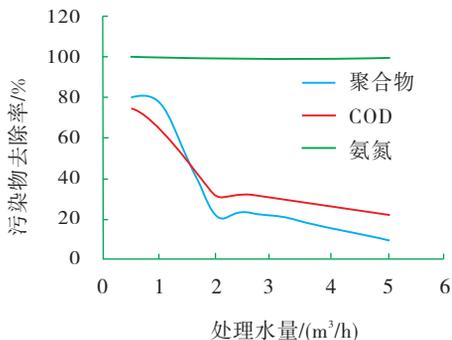


图2 外排水试验“污染物去除率—流量”趋势

由图1可以看出,用一级气浮出水做试验时,进水量分别为15 m³/h、5 m³/h、2.5 m³/h、2 m³/h、1 m³/h时,氨氮去除率分别达到1.53%、67.02%、

99.86%、99.86%、99.86%，COD 去除率分别为 34.71%、31.91%、47.53%、58.34%、63.39%，聚合物去除率分别为 2.33%、27.12%、87.08%、90.53%、90.61%，综合去除效果较好。

由图 2 可以看出，用外排水做试验时，进水量为 5 m³/h、2.5 m³/h、2 m³/h 时，氨氮去除率较高，分别达到 99.39%、98.58%、99.76%，COD 去除率在 31.8% 左右波动，聚合物去除率在进水量为 5 m³/h 时仅为 9.25%；在 2.5 m³/h 时上升至 23.13%；当进水量分别为 1 m³/h、0.5 m³/h 时，氨氮去除率均为 99% 以上，COD 和聚合物去除率上升较大，分别为 64.73%、74.90% 和 77.58%、79.73%。

同时根据 pH 值监测可知，随着氧化时间的延长，次氯酸根逐渐和有机物反应消解，pH 值先减小后逐渐上升并接近正常。

通过上述试验可以看出，该套电化学氧化试验装置对聚合物、COD、氨氮均有一定的去除作用，其中对氨氮的去除能力较强，流量 ≤ 2.5 m³/h 时去除率保持在 90% 以上，COD、聚合物的去除率随流量的降低逐渐提高。

4.2 氨氮的去除及转化

为进一步考察电化学氧化后氨氮的形态转换，对外排水试验过程中的电化学氧化试验装置出水进行了总氮检测，氨氮、总氮检测结果及去除率见表 2。

表 2 外排水试验氨氮、总氮去除率一览

项目	处理水量/ (m ³ /h)	停留时间/ min	总氮		氨氮	
			浓度/ (mg/L)	去除率/ %	浓度/ (mg/L)	去除率/ %
进水	—	—	18.28	—	15.97	—
出水	5	30	8.34	54.38	0.097	99.39
	2.5	60	8.11	55.63	0.227	98.58
	2	75	2.76	84.90	0.039	99.76
	1	150	2.74	85.01	0.097	99.39
	0.5	300	2.70	85.23	0.086	99.46

由表 2 可以看出，该装置对于氨氮和总氮均有较高的去除率，浓度变化基本成对应关系，通过数据分析可以确定氨氮去除主要是通过氧化作用转变为 N₂，与上述氨氮去除原理吻合。

4.3 可生化性的变化情况

为进一步考察电化学氧化后采油废水可生化性

的变化，对外排水试验过程中的电化学氧化试验装置出水的 BOD₅ 进行检测，检测结果如表 3。

表 3 外排水试验电化学氧化后 BOD₅/COD

项目	处理水量/ (m ³ /h)	停留时间/ min	BOD ₅ / (mg/L)	COD/ (mg/L)	BOD ₅ / COD
进水	—	0	2.4	96.4	0.02
出水	5	30	13.2	75.1	0.18
	2.5	60	12.1	65.5	0.18
	2	75	4.2	66.2	0.06
	1	150	3.6	34.0	0.11
	0.5	300	4.1	24.2	0.17

如表 3 所示，电化学氧化装置出水的 BOD₅/COD 有显著的提高，证明外排水中难降解的长链、大分子有机物转化为可生化降解的小分子有机物。

4.4 能耗统计

为进一步了解电化学氧化装置的经济性能，从不同进水流量能耗主要数据变化分析，电化学氧化装置处理水量越小，污染物去除效率越高，即电极表面和污水的接触时间越长，处理效果越好，同时能耗也越大。

4.5 电流密度影响试验

从试验看出，析氯电极去除 COD 的效率随着电流密度的增加而逐渐降低。析氯电极 COD 去除率波动较小且变化规律不明显，对于一级气浮出水，处理水量 2 m³/h 时去除率稳定在 45%~59%；对于外排口出水，处理水量 0.5 m³/h 时，去除率稳定在 80%~88%。

同时可以看出，随着试验对象水质的改善（外排水水质优于一级气浮出水），析氯电极及析氧电极对于污染物的去除率波动范围较小，即电化学氧化装置运行稳定性有所增强。

4.6 电化学氧化后静置试验

通过对电化学氧化出水静置，静置时间间隔分别为 3 h、7 h、12 h，观察静置后水质变化情况。通过试验可以看出，聚合物含量随着静置时间的增加而逐渐降低，COD 去除率随着静置时间的增加先上升后逐渐降低，氨氮去除率变化不大。同时通过对 pH 值进行观测，可以看出静置后 pH 值逐渐升高，这是由于电化学氧化后产生的次氯酸不稳定逐渐分解造成的。

4.7 电化学氧化后曝气试验

通过对电化学氧化出水进行模拟日间及夜间曝气,曝气时间共2 h,间隔1 h取样1次,观察曝气后水质变化情况。从试验可以看出,随着曝气时间的延长,COD先升高后逐渐降低,与静置试验不同的是,由于曝气的不断进行,水体被不断充氧,废水中的小分子有机物(如有机酸等)被逐渐氧化,从而导致pH值随着曝气时间的延长而逐渐升高,并超过了电化学氧化原水的pH值。

4.8 电化学氧化后絮凝试验

由于电化学氧化装置会产生一定量的浮渣,通过絮凝试验,考察电化学氧化装置出水经絮凝后,对杂质及污染物的去除作用。通过试验可以看出,电化学氧化装置出水经絮凝后可以进一步对聚合物、COD进行去除,采用PAC(50 mg/L)+PAM(3 mg/L)的复配投加方式时,COD、聚合物的去除率总体优于PAC(50 mg/L)投加方式。采用PAC(50 mg/L)+PAM(3 mg/L)的复配投加方式时,絮体凝聚较好且大部分上浮;采用PAC(50 mg/L)投加方式时,絮体凝聚但絮团体积较小,分散在水中既不上浮也不下沉,导致取样分析不准确,但试验过程中不论采取哪种絮凝剂投加方式,水质色度都能用肉眼观察到明显改善,基本都能由淡黄色变为无色透明。

5 结论

◆ 根据试验数据分析,可以看出电化学氧化装置对聚合物、COD、氨氮均有一定的去除作用,其中对氨氮的去除能力较强,流量 $\leq 2.5 \text{ m}^3/\text{h}$ 时去除率保持在90%以上,对COD、聚合物的去除率随着流量的降低逐渐提高,流量 $\leq 1 \text{ m}^3/\text{h}$ 时去除率达到60%以上,具有较好的综合去除效果。该技术经过中试并进一步优化,可作为外排采油污水升级改造处理工艺。

◆ 电化学氧化装置电极表面和污水的接触时间越长,处理效果越好,同时能耗也越大。阳电极产生羟基自由基的存在时间很短,以微秒计,不可能大范围转移,因此污水在电极周围接触的时间越长,被羟基自由基氧化的有机物就越多。

◆ 外排水试验中,电化学氧化装置出水的 BOD_5/COD 有明显的提高,证明该装置可以将污水中生化不能降解的长链、大分子有机物通过破坏C-C链转化为可生化降解的小分子有机物。

◆ 电化学氧化装置出水含有浓度较高的总余氯,其中大部分为次氯酸,次氯酸不稳定、易分解后释放氯气,有较强的氧化能力和杀菌作用,因此可对污染物起到间接氧化去除的作用,同时可导致污水中微生物被杀灭,对生化系统有较大影响。试验证实,电化学氧化装置出水产生的次氯酸可通过光解、曝气、静置等方式去除。

◆ 电化学氧化装置有一定的电气浮效果,但会增加浮渣的产生量。一是由于电极反应时会产生直径 $8 \sim 15 \mu\text{m}$ 的气泡,可吸附粒径很小的颗粒;二是试验污水中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 含量较高,约 2 mg/L ,在电解过程中可形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,促使水中胶态物质絮凝。

◆ 电化学氧化装置出水经絮凝后可进一步降低COD、聚合物浓度,但同时会增加浮渣的产生量。

◆ 电化学氧化处理污水技术和设备是一项新兴的先进技术,具有适应面广、可控性强、流程简短、操作方便等优点,同时也具有能耗大、成本高、有机物分解不彻底等缺点。该技术需要针对具体水质试验,选择工艺和设备参数,并需要前后处理工艺与其配套,应用该技术要通过试验优先设计参数。同时该工艺在操作管理和运行成本上需要研究。

参考文献

- [1] 王静,冯玉杰,崔玉虹,等.电化学水处理技术的研究应用进展[J].环境保护,2003,12:19-22.
- [2] 孙德智.环境工程中的高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [3] 唐受印.废水处理工程(第二版)[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [4] 张家仁.石油石化环境保护技术[M].北京:中国石化出版社,2006.
- [5] 由培远,朱书景,刘尚超,等.钛涂层钛电极电催化氧化降解喹啉[J].化工环保,2011,31(2):114-118.

(收稿日期 2011-08-31)

(编辑 王薇)

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告