



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102311204 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 28

(21) 申请号 201010222121. 2

摘要附图.

(22) 申请日 2010. 07. 07

CN 101434443 A, 2009. 05. 20, 权利要求

1-3.

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

审查员 李锐

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺  
石油化工研究院

(72) 发明人 郭宏山 许谦 刘淑鹤 朱卫

(74) 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任  
公司 21102

代理人 李微

(51) Int. Cl.

C02F 9/14 (2006. 01)

C02F 103/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1067029 A, 1992. 12. 16, 说明书摘要.

CN 101254984 A, 2008. 09. 03, 说明书摘要、

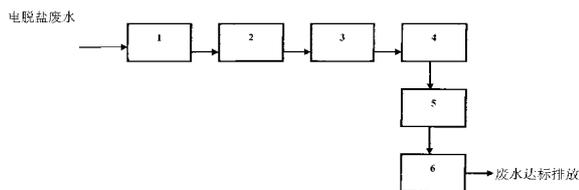
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

加工高酸原油产生废水的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及一种加工高酸原油产生废水的处理方法,采用隔油-破乳-溶气气浮-电解催化氧化-生物膜移动床反应器-过滤组合工艺,处理高酸原油炼制过程中电脱盐废水。采用本发明提出的方法可使高酸原油加工过程中的其它废水,如含油污水、含盐废水等的处理过程不再受到高酸原油废水的影响,对最终污水处理场的隔油、浮选、生化以及深度处理单元的稳定运行带来益处,从而解决了目前加工高酸原油废水不能达标的问题,并为污水回用提供了良好基础。



1. 一种加工高酸原油产生废水的处理方法,其特征在于:将高酸原油生产中的电脱盐废水采用隔油-破乳-溶气气浮-电解催化氧化-生物膜移动床反应器-过滤组合工艺进行处理,处理后的出水达到排放标准,其中破乳在 pH 值为 5~6 条件下进行。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:隔油采用平流式隔油池或斜板式隔油池,平流式隔油池的停留时间为 1.5~5h,斜板式隔油池的停留时间为 15~20min。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:破乳过程投加 20~80mg/L 聚合氯化铝、聚合硫酸铝或聚铁无机絮凝剂,并投加 3~10mg/L 的聚丙烯酰胺有机絮凝剂,控制絮凝沉降时间 5~30 分钟。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:溶气气浮的回流比为 50%~100%,操作压力 0.3~0.5MPa。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:电解催化氧化方法为将溶气气浮后的废水送入装有阳极、阴极和固体催化颗粒组成的三维粒子电极电解催化氧化反应器中,通过向反应器阴阳极间施加直流电压,并由反应器下部充氧曝气,对废水进行电解催化氧化处理。

6. 按照权利要求 1 或 5 所述的方法,其特征在于:电解催化氧化具体过程为将溶气气浮后的废水以  $0.5 \sim 2\text{h}^{-1}$  的液体空速送入装有阳极、阴极和固体催化颗粒组成的三维粒子电极电解催化氧化反应器中,通过向反应器阴阳极间施加 10~36V 直流电压,并由反应器下部充氧曝气,保持气水体积比 5:1~20:1。

7. 按照权利要求 1 或 5 所述的方法,其特征在于:电解催化氧化过程的电压为 20~30V 直流电压。

8. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:移动床生物膜反应器由反应区、沉淀区和曝气装置组成,移动床生物膜反应器内装填的活性炭或陶粒悬浮载体,水力停留时间为 3~12h,气水体积比为 1:3~1:10。

9. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:过滤处理采用砂滤器、多介质过滤器、纤维束或纤维球过滤器。

10. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:加工高酸原油废水中污染物及性质包括:石油类物质 800mg/L 以下,总油 3000mg/L 以下,COD8000mg/L 以下,pH > 6。

## 加工高酸原油产生废水的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种加工高酸原油产生废水的处理方法,适用于高酸原油炼制过程中电脱盐装置排出废水的处理,处理后出水可以达到排放标准。

### 背景技术

[0002] 随着原油的不断开发利用,重质原油的产量越来越大,其密度、粘度、硫含量、酸值随之上升。据近几年对原油市场的初步统计,全球高酸原油(酸值 $\geq 0.5\text{mg KOH/g}$ )的产量已占到总开发量的5.5%,并在以年均0.3%的速度递增。由于原油资源的日益短缺以及高酸原油所具有的明显价格优势,对高酸原油的集中或规模化加工已成为炼化发展的趋势。与此同时,随着我国国民经济的迅速发展,能源需求的增加与石油资源短缺的矛盾将越发突出,从石油资源的来源、原油性质的变化以及提高经济效益等方面的综合考虑,中国石化产业都将面临加工高酸原油的形势。首先,国内含酸原油的品种和数量在呈上升趋势,胜利、辽河、克拉玛依三个老油田均属于高酸油田,高酸原油的开采量不断增加;北疆、渤海、蓬莱油田等原油酸值均已超过 $3.0\text{mgKOH/g}$ 。其次,随着我国对国外原油进口依存度的增加、全球原油重质化的趋势以及原油价格的不断飙升和高酸原油的低位价格优势,越来越多的炼化企业将面临着集中加工或增大对高酸等原油的掺炼比例。如金陵石化、茂名石化、镇海炼化、广州石化、惠州炼化、泰州石化等沿海沿江企业已开始掺炼多巴、魁托、巴西马林等高酸原油,且有不断提高掺炼比的趋势。

[0003] 目前国内外对高酸原油加工废水主要采用混合处理和分质处理两种方式。混合处理方式是各生产装置产生的含油污水、含盐污水、含硫污水汽提净化水、生活污水等进行集中处理,所采用的处理方法以隔油-浮选-酸化水解-生物法组合工艺为主,如某企业采用的“平流隔油-斜板隔油-两级溶气气浮-均质调节-一级酸化水解-CASS-二级酸化水解-BAF”等。然而尽管处理工艺流程较长,分别采用了两级隔油、两级浮选、两级酸化水解和两级生化单元,但由于高酸原油废水的特殊性,致使排水中的化学需氧量(COD)仍高达 $100\sim 120\text{mg/L}$ ,无法满足稳定达标要求,且对下一步污水回用的实施造成极大困难,如果需达标排放,则需大量其它来源的废水与少量高酸原油废水混合处理,实质上是对高酸原油废水的稀释处理。为便于实施污水回用,有些企业对废水采用了分质处理方式,即将各生产废水分成低浓度含油污水和高浓度含盐污水(主要包括电脱盐排水、油罐区切水等)两个系列,以期达到含油污水处理后回用、含盐污水处理后达标排放的目的。两个系列的处理流程大体相似,均以“隔油-浮选-生化”为主,后续辅以BAF-过滤或MBR-活性炭吸附”等组合流程。然而根据调查,基于上面同样的原因,含油污水处理系列出水COD一般很难低于 $100\text{mg/L}$ ,而含盐污水处理系列出水COD更是高达 $200\text{mg/L}$ 以上,无法满足含油污水回用和含盐污水达标的预期目的。

[0004] 如上所述,现有的废水处理无法有效处理高酸原油生产装置产生的废水,废水处理成为限制利用高酸原油的障碍之一,特别在水资源缺乏、废水排放标准严格的地区则成为限制企业加工高酸原油的主要障碍。

## 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供一种加工高酸原油废水的处理方法,通过适宜的处理流程和条件,可以将高酸原油废水稳定达标处理,保证原油加工企业废水处理系统的稳定运转。

[0006] 高酸原油加工企业各种来源废水的水质,与加工普通原油产生的废水没有明显区别,如相同装置得到废水的 COD 值、油类物质含量、盐含量、硫化物含量、氨氮含量、pH 值等基本相近,但加工普通原油产生废水的处理方法用于加工高酸原油产生废水时,处理效果明显降低。经过大量研究发现,高酸原油加工装置中的电脱盐废水虽然与加工普通原油电脱盐废水的水质相近,但适应的废水处理方法却明显不同,通过大量实验研究,认为高酸原油电脱盐废水是影响高酸原油加工企业废水难以有效处理的主要原因,并且现有的电脱盐废水处理或其它水质类似废水的处理方法均不能有效处理高酸原油电脱盐废水。基于以上研究提出本发明如下方案。

[0007] 本发明加工高酸原油产生废水的处理方法中,将高酸原油生产中的电脱盐废水采用隔油-破乳-溶气气浮-电解催化氧化-生物膜移动床反应器(MBBR)-过滤组合工艺进行处理,处理后的出水可以达到排放标准。其中的破乳是在 pH 值为 5~6 条件下进行的。

[0008] 本发明高酸原油废水的处理方法中,其它生产装置产生的废水可以采用现有方法有效处理,电脱盐废水的六个处理单元的主要条件如下:

[0009] (1) 隔油,隔油后废水进行酸化破乳处理。高酸原油电脱盐废水送入隔油池通过重力分离除去较大颗粒的浮油。隔油池可选用平流式或斜板式,平流式隔油池的停留时间为 1.5~5h;斜板式隔油池的停留时间为 15~20min。废水经隔油池处理后的出水石油类物质 $\leq 350\text{mg/L}$ 。进入本发明废水处理装置的废水中主要污染物和性质包括:石油类物质 $800\text{mg/L}$ 以下,总油 $3000\text{mg/L}$ 以下,COD $8000\text{mg/L}$ 以下,pH $> 6$ 。

[0010] (2) 破乳,破乳后废水进行溶气气浮处理。具体过程是调节废水的 pH 值至 5~6,一般使用无机强酸进行 pH 值调节;再投加 20~80mg/L 常规的聚合氯化铝、聚合硫酸铝、或聚铁等无机絮凝剂,并投加 3~10mg/L 的聚丙烯酰胺等有机絮凝剂作为助凝剂。控制絮凝沉降时间 5~30 分钟。

[0011] (3) 溶气气浮,使空气在一定压力下溶入废水中并达到饱和状态,然后再骤然降低废水压力使空气气泡得到释放,将废水中有机物以浮渣形式浮出,气浮出水进行电解催化氧化处理。溶气气浮可采用全回流或回流比 50%~100% 的半回流工艺、操作压力 0.3~0.5MPa,处理后的出水石油类物质可以达到 $\leq 100\text{mg/L}$ 。

[0012] (4) 电解催化氧化,将溶气气浮后的废水送入装有阳极、阴极和固体催化颗粒组成的三维粒子电极电解催化氧化反应器中,通过向反应器阴阳极间施加直流电压,并由反应器下部充氧曝气,对废水进行电解催化氧化处理,以达到降解废水有机物和提高可生化性的目的,电解催化氧化处理出水进行 MBBR 生化处理。具体过程为将溶气气浮后的废水以 $0.5\sim 2\text{h}^{-1}$  的液体空速送入装有阳极、阴极和固体催化颗粒组成的三维粒子电极电解催化氧化反应器中,通过向反应器阴阳极间施加 10~36V 直流电压,优选 20~30V 直流电压,并由反应器下部充氧曝气(采用空气即可),保持气水体积比 5:1~20:1,借助于水电解产生的自由基和负载在高活性表面上的催化金属的催化作用,将废水中的高浓度难生物

降解性的有机物转化成二氧化碳、低分子易生物降解性的有机物等,在后续的生化处理过程中进一步生化转化。同时,经过研究发现,在电解催化氧化反应器中,借助于极板间适宜直流电压的电场作用下(相对较高的电压有利于电絮凝反应作用),使未发生氧化转化的有机物发生电絮凝反应,电絮凝产物虽不能直接从废水中排出,但电絮凝得到的微粒会吸附在后续 MBBR 工艺中的悬浮物中,在过滤过程中进一步脱除,进而降低了最终排水的杂质含量和 COD 值。

[0013] (5) MBBR 生化处理,将电解催化氧化处理后的出水采用移动床生物膜反应器(MBBR)进行脱 C、脱 N 处理,不易生化处理的有机物由于电絮凝反应成为微粒,这些微粒易于吸附在 MBBR 中的悬浮物中,通过出水过滤处理进一步脱除。MBBR 主要由反应区、沉淀区和曝气装置组成。MBBR 生化反应器内装填一定量的常规活性炭、陶粒或其它型式的悬浮载体,使其在废水处理过程中始终处于流化状态,进而形成悬浮生长的活性污泥和附着生长的生物膜,载体装填量为器体有效容积的 10%~30%。电解催化氧化处理后的出水在 MBBR 内的水力停留时间为 3~12h,气水体积比为 1:3~1:10。

[0014] (6) 过滤处理,采用传统砂滤器、多介质过滤器、纤维束或纤维球过滤器,也可以采用流动床形式的流砂过滤器等对 MBBR 出水进行处理,主要去除悬浮物(SS),处理后出水可以达到排放标准。过滤器根据运转情况定期清理。

[0015] 实践中,加工高酸原油的电脱盐废水,污染物含量并不高,水质与加工普通原油的电脱盐废水也相近,但采用现有的电脱盐废水处理方法及现有含油污水处理或含盐废水处理方法的简单组合,无法达到排放标准。通过大量研究发现,在破乳步骤控制适宜的 pH 值,再组合电解催化氧化、MBBR 工艺过程,可以实现高酸原油加工的电脱盐废水达标处理。适宜的 pH 值有利于破乳,电解催化氧化和 MBBR 在形成电化学反应与生化反应配合的同时,还形成了电絮凝与电絮凝物吸附分离的物理反应的协同配合,提高了最终的废水处理效果。本发明方法对高酸原油炼制过程中电脱盐废水分别采用隔油、破乳、溶气气浮、电解催化氧化、MBBR、过滤组合流程处理,处理后出水可达到排放标准。采用该方法处理后,高酸原油加工过程中的其它废水,如含油污水、含盐废水、含硫污水处理后的汽提净化水、生活污水、初期雨水等的处理过程将基本不再受高酸原油废水的影响,对最终污水处理场的隔油、浮选、生化以及深度处理单元的稳定运行带来益处,从而解决了目前加工高酸原油废水不能达标的问题,并为污水回用提供了良好基础。

#### 附图说明

[0016] 图 1 是本发明一种加工高酸原油产生废水处理方法的流程图。

[0017] 图中:1-隔油池;2-破乳池;3-溶气气浮池;4-电解催化氧化装置;5-MBBR 反应池;6-过滤器。

#### 具体实施方式

[0018] 以下结合附图对本发明方法的具体工艺过程进行说明。

[0019] 高酸原油炼制过程中的电脱盐废水由储水罐被连续排入隔油池 1 中,通过重力分离除去废水中较大颗粒的浮油和悬浮物。处理后出水在管道混合器中与浓硫酸混合,调节废水的 pH 值至 5.0~6.0,进入破乳池 2;同时向破乳池 2 中投入预先配置好的絮凝药剂和

助剂,在搅拌作用下,对废水进行破乳处理。破乳池 2 出水再送至溶气气浮池 3 中,利用气浮原理,即使空气在一定压力下溶入废水中并达到饱和状态,然后再骤然降低废水压力使空气气泡得到释放,将废水中油珠以浮渣形式浮出。溶气气浮池 3 的出水直接排入装有阳极、阴极和固体催化颗粒组成的三维粒子电极电解催化氧化反应器 4 中,通过向反应器阴阳极间施加直流电压,并由反应器下部充氧曝气,借助于水电解产生的自由基和负载在高活性表面上的催化金属的催化作用,将废水中的高浓度难生物降解性的有机物转化成二氧化碳和易生物降解性的低分子有机物,以改善废水的可生物降解性。同时借助于极板间的电场作用,使废水发生一定的电絮凝反应,以进一步去除废水中的乳化油等。电解催化氧化反应器 4 的出水送入装有生物载体的 MBBR 反应池 5 进行脱 C、脱 N 处理,MBBR 反应池 5 主要由反应区、沉淀区和曝气装置组成,器内装填一定体积分量的悬浮载体,使废水在处理过程中始终处于流化状态,进而形成悬浮生长的活性污泥和附着生长的生物膜完成对废水中 COD 和氨氮的深度脱除。经 MBBR 反应池 5 处理后的出水最后送至过滤器 6 过滤处理后直接达标排放。

[0020] 本发明隔油池 1 可选用平流式隔油池,废水的水力停留时间为 1.5 ~ 5h;也可选用斜板式隔油池,废水的表面处理负荷  $2.5 \sim 3.0 \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 、水力停留时间为 15 ~ 20min。废水经隔油池 1 处理后的出水石油类可以达到  $\leq 350 \text{mg/L}$ 。

[0021] 本发明破乳池 2 中所投加的絮凝剂为常规的聚合氯化铝、聚合硫酸铝、或聚铁等无机絮凝剂,最好为聚铁型絮凝剂,投加量为 20 ~ 80mg/L;所投加的助凝剂为分子量 1400 万以上的阴离子型聚丙烯酰胺,投加量为 3 ~ 10mg/L;废水在破乳池 2 中的有效停留时间为 5 ~ 30min。废水进破乳池 2 前用浓硫酸作酸化调节,控制废水的 pH 值为 5 ~ 6。

[0022] 本发明溶气气浮池 4 采用加压溶气气浮全回流或回流比 50% ~ 100% 的半回流工艺,溶气压力 0.3 ~ 0.5MPa,配有溶气罐、溶气水泵、刮泥机、空气释放器等辅助设施。溶气气浮池 4 处理后的出水石油类物质可以达到  $\leq 100 \text{mg/L}$ 。

[0023] 本发明电解催化氧化反应器 5 中的阳极采用不锈钢材料;阴极采用石墨材料;催化粒子电极采用事先负载具有催化氧化功能的金属的颗粒活性炭或活性炭纤维,催化粒子装填量为反应器有效容积的 5% ~ 20%;活性炭颗粒或活性炭纤维负载的金属主要是钴、铜、铁、锰、镍、钒、钛中的一种或几种,金属含量以氧化物计为活性炭或活性炭纤维质量的 1% ~ 15%,最好为 5% ~ 10%;活性炭颗粒或活性炭纤维上的催化金属负载方法可以是现有各种常规方法,如浸渍法、混捏法等,具体如按 US6797184 描述的方法进行制备等。电解催化氧化反应器 5 种阴阳极板间所施加的直流电压为 10 ~ 36V,最好为 20 ~ 30V;反应器下部充氧方式可采用普通的微孔曝气和其它任何的有效方式,气水体积比 5 : 1 ~ 20 : 1;混合废水在电解催化氧化反应器中的体积空速为  $0.5 \sim 2 \text{h}^{-1}$ ,最好为  $0.5 \sim 1 \text{h}^{-1}$ ,操作温度为常温 ~ 80°C。

[0024] 本发明所采用的 MBBR 反应池 5 为移动床生物膜反应器,通过器内装填悬浮载体,使废水在处理过程中始终处于流化状态,进而形成悬浮生长的活性污泥和附着生长的生物膜完成废水中 COD 和氨氮的深度脱除。MBBR 反应池 5 主要分为反应区、沉淀区和曝气装置布设区,所装填的载体可选用常规活性炭、陶粒或其它型式各种悬浮载体,载体装填量为反应池有效容积的 10% ~ 30%,根据反应效果可以定期更新载体。电解催化氧化处理后的出水在 MBBR 反应池 5 内的水力停留时间为 3 ~ 12h,气水体积比为 1 : 3 ~ 1 : 10。

[0025] 本发明所采用的过滤器 6 可选择传统的砂滤器、多介质过滤器、纤维束或纤维球过滤器,也可以选择流动床形式的流砂过滤器等。

[0026] 采用本发明方法对高酸原油炼制过程中的电脱盐废水进行隔油-破乳-溶气气浮-电解催化氧化-MBBR-过滤组合处理,可使废水中主要污染物石油类由数百个 mg/L 降低到 0.5mg/L 以下、总油由近 2000mg/L 降低到 5mg/L 以下、COD 由 4000 ~ 6000mg/L 降低到 60mg/L 以下、氨氮处理到 10mg/L 以下,满足稳定达标排放要求。

[0027] 下面通过实施例进一步说明本发明方法和效果。

[0028] 实施例 1

[0029] 采用本发明的处理方法对国内某高酸原油炼化企业电脱盐废水进行处理。废水中的主要污染物 COD 4800mg/L(铬法,下同)、石油类 600mg/L、总油 1800mg/L、氨氮 90mg/L、挥发酚 50mg/L、硫化物 17.0mg/L、pH 8.5。

[0030] 采用本发明的隔油-破乳-溶气气浮-电解催化氧化-MBBR-过滤组合工艺对上述废水进行实验室处理试验,废水处理规模为 200mL/h,各处理单元的主要实验装置构成、运行条件及处理效果见表 1。通过本发明的方法处理后,废水中的 COD 可降低到 60mg/L 以下,石油类降低到 0.5mg/L 以下、总油降低到 5mg/L 以下、氨氮降低到 10mg/L 以下、硫化物和挥发酚分别降低到 0.5mg/L 以下,可以满足污水达标排放的指标要求。

[0031] 表 1 实施例 1 的主要处理单元构成及处理效果

[0032]

处理单元名称	处理装置规模及主要组成	主要运行条件与参数	处理出水或效果
1 隔油	平流式隔油槽,有效容积 20L	间歇操作;隔油沉降时间 4 h	出水石油类 320mg/L
2 破乳	带有搅拌的混合容器,有效容积 10L,用硫酸调 pH 值,投加聚合硫酸铁絮凝剂和聚丙	间歇操作;投加硫酸控制 pH 值为 5.8;絮凝剂投加量 500mg、助凝剂	有机物发生絮凝

[0033]

	烯酰胺助凝剂。	投加量 100mg；絮凝搅拌及停留时间 5min。	
3 溶气气浮处理	一体式溶气浮选机，处理规模 20L/h；配有溶气罐、溶气水泵、刮泥机、空气释放器等辅助设施。	连续操作；溶气压力 0.5MPa，回流比 50%	出水石油类 80mg/L、总油 1200 mg/L、COD 4000mg/L
4 电解催化氧化	顶口敞开的有机玻璃材料制成的槽体，总容积 0.5L。槽体两个侧壁分别安设一个不锈钢板和石墨板，并分别接入直流稳压电源的负极和正极上。槽体底部分别布设微孔曝气器和进水口，用空压机供应空气；槽体侧壁上部布设出水口，槽体内充装一种载活性钴金属的活性炭颗粒，装填量 30g；槽体采用水浴加热。	底部连续进水；进水流速 200mL/h；反应器两端施加电压 20V、电流 0.8A；空气鼓入量 50mL/min；操作温度 36℃；载钴活性炭颗粒按照 US6797184 描述的方法制成，金属钴氧化物含量为活性炭 5% (wt)。	出水石油类 10mg/L、总油 200 mg/L、COD 1200mg/L、氨氮 50 mg/L、硫化物 5 mg/L、挥发酚 15 mg/L。
5 MBBR 处理	有机玻璃材料制成的筒体，总有效容积 2L，中间由隔板将筒体分成反应区和流化区。筒体底部分别布设微孔曝气器和进水口，用空压机供应空气；筒体侧壁上部布设出水口，筒体内充装一种常规的弹性立体填料，填料粒径 3mm，装填量 400mL。	中部连续进水；进水流速 200mL/h；废水停留时间 10h；进水 COD 容积负荷 2.88kgCOD/m <sup>3</sup> ·d。	出水石油类 0.5mg/L、总油 5mg/L、COD 58mg/L、氨氮 8 mg/L、硫化物 0.5 mg/L、挥发酚 0.5mg/L。
6 过滤处理	石英砂过滤柱，直径 20mm、高 50mm		SS<20mg/L（悬浮物浓度）

[0034] 比较例 1

[0035] 按实施例 1 所述的方法，其中的破乳步骤不调节 pH 值，其它过程和条件相同，结果最终出水的 COD 125mg/L，其它种类的污染物也明显升高。

[0036] 比较例 2

[0037] 按照实施例 1 所述的方法，采用间歇式活性污泥法 (SBR) 代替 MBBR 处理步骤，其

它过程和条件相同,结果最终出水的总油 22mg/L、COD 115mg/L。

[0038] 实施例 2 ~ 3

[0039] 采用实施例 1 的处理装置,处理与实施例 1 相同的污水,改变各处理单元的运行条件所获得的废水处理效果分别见表 2、表 3。

[0040] 表 2 实施例 2 的主要处理单元构成及处理效果

[0041]

处理单元名称	处理装置规模及主要组成	主要运行条件与参数	处理出水或效果
1 隔油	平流式隔油槽,有效容积 20L	间歇操作;隔油沉降时间 4 h	出水石油类 320mg/L
2 破乳	带有搅拌的混合容器,有效容积 10L,用硫酸调 pH 值,投加聚合硫酸铁絮凝剂和聚丙烯酰胺助凝剂。	间歇操作;投加硫酸控制 pH 值为 5.0;絮凝剂投加量 450mg、助凝剂投加量 50mg;絮凝搅拌及停留时间 5min。	有机物发生絮凝
3 溶气气浮处理	一体式溶气浮选机,处理规模 20L/h;配有溶气罐、溶气水泵、刮泥机、空气释放器等辅助设施。	连续操作;溶气压力 0.5MPa;回流比 50%	出水石油类 75mg/L、总油 1140 mg/L、COD 3880mg/L
4 电解催化氧化	顶口敞开的有机玻璃材料制成的槽体,总容积 0.5L。槽体两个侧壁分别安设一个不锈钢板和石墨板,并分别接入直流稳压电	底部连续进水;进水流速 200mL/h;反应器两端施加电压 18V、电流 1.0A;空气鼓入量	出水石油类 8mg/L、总油 165 mg/L、COD 1180mg/L、氨氮 48 mg/L、硫化物 5 mg/L、

[0042]

	源的负极和正极上。槽体底部分别布设微孔曝气器和进水口，用空压机供应空气；槽体侧壁上部分布设出水口，槽体内充装一种载活性钴金属的活性炭颗粒，装填量 30g；槽体采用水浴加热。	50mL/min；操作温度 38℃；载金属活性炭颗粒按照 US6797184 描述的方法制备，金属铜氧化物含量为活性炭 4%(wt)，金属钒氧化物含量为活性炭 6%(wt)。	挥发酚 15 mg/L。
5 MBBR 处理	有机玻璃材料制成的筒体，总有效容积 2L，中间由隔板将筒体分成反应区和流化区。筒体底部分别布设微孔曝气器和进水口，用空压机供应空气；筒体侧壁上部分布设出水口，筒体内充装一种常规的弹性立体填料，填料粒径 3mm，装填量 400mL。	中部连续进水；进水流速 200mL/h；废水停留时间 10h； 进水 COD 容积负荷 2.59kgCOD/m <sup>3</sup> ·d。	出水石油类 0.5mg/L、 总油 5mg/L、COD 55mg/L、氨氮 5 mg/L、 硫化物 0.5 mg/L、挥发酚 0.5mg/L。
6 过滤	石英砂过滤柱，直径 20mm、高 50mm		SS<20mg/L

[0043] 表 3 实施例 3 的主要处理单元构成及处理效果

[0044]

处理单元名称	处理装置规模及主要组成	主要运行条件与参数	处理出水或效果
1 隔油	平流式隔油槽，有效容积 20L	间歇操作；隔油沉降时间 4 h	出水石油类 320mg/L
2 破乳	带有搅拌的混合容器，有效容积 10L，用硫酸调 pH 值，投加聚合硫酸铁絮凝剂和聚丙烯酰胺助凝剂。	间歇操作；投加硫酸控制 pH 值为 6.0；絮凝剂投加量 500mg、助凝剂投加量 50mg；絮凝搅拌及停留时间 5min。	有机物发生絮凝
3 溶气 气浮处	一体式溶气浮选机，处理规模 20L/h；配有溶气罐、溶气水泵、	连续操作；溶气压力 0.5MPa，回流比 100%	出水石油类 100mg/L、 总油 1250 mg/L、

[0045]

理	刮泥机、空气释放器等辅助设施。		COD 4380mg/L
4 电解催化氧化	顶口敞开的有机玻璃材料制成的槽体，总容积 0.5L。槽体两个侧壁分别安设一个不锈钢板和石墨板，并分别接入直流稳压电源的负极和正极上。槽体底部分别布设微孔曝气器和进水口，用空压机供应空气；槽体侧壁上部布设出水口，槽体内充装一种载活性钴金属的活性炭颗粒，装填量 30g；槽体采用水浴加热。	底部连续进水；进水流速 200mL/h；反应器两端施加电压 30V、电流 1.0A；空气鼓入量 50mL/min；操作温度 38℃；载金属活性炭颗粒按照 US6797184 描述的方法制备，金属铜氧化物含量为活性炭 4%(wt)，金属钒氧化物含量为活性炭 6%(wt)。	出水石油类 8mg/L、总油 167 mg/L、COD 1050mg/L、氨氮 50 mg/L、硫化物 5 mg/L、挥发酚 114.6 mg/L。
5 MBBR 处理	有机玻璃材料制成的筒体，总有效容积 2L，中间由隔板将筒体分成反应区和流化区。筒体底部分别布设微孔曝气器和进水口，用空压机供应空气；筒体侧壁上部布设出水口，筒体内充装一种常规的弹性立体填料，填料粒径 3mm，装填量 400mL。	中部连续进水；进水流速 150mL/h；废水停留时间 13.3h；进水 COD 容积负荷 1.98kgCOD/m <sup>3</sup> ·d.	出水石油类 0.3mg/L、总油 3mg/L、COD 35mg/L、氨氮 1.0 mg/L、硫化物 0.2 mg/L、挥发酚 0.2mg/L。
6 过滤	石英砂过滤柱，直径 20mm、高 50mm		SS<20mg/L

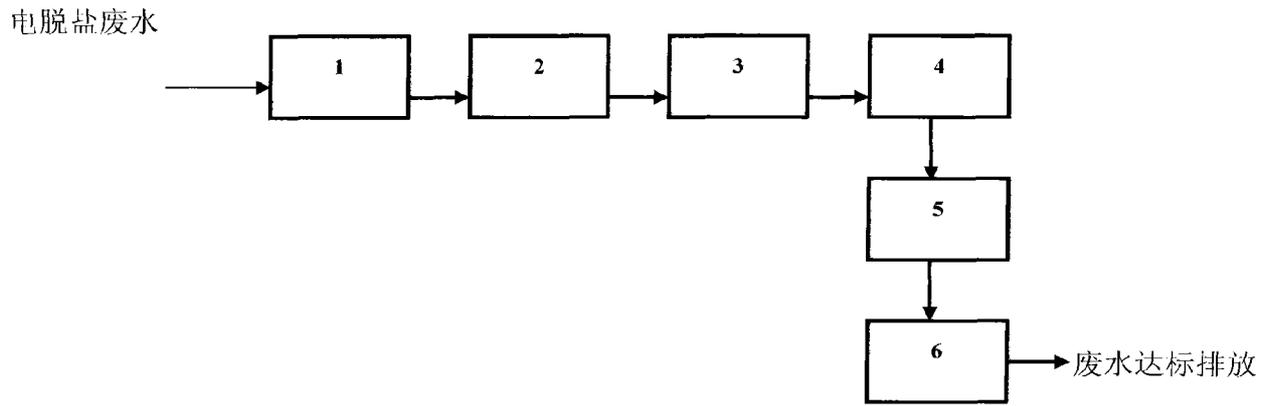


图 1