



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103771614 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201210416372. 3

(22) 申请日 2012. 10. 26

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 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 李凌波 韩丛碧

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006. 01)

C02F 1/28 (2006. 01)

C02F 1/42 (2006. 01)

C02F 1/52 (2006. 01)

C02F 1/56 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高酸原油电脱盐废水的达标排放及回用
处理方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高酸原油电脱盐废水的达标排放及回用处理方法,包括絮凝、活性炭吸附和离子交换处理步骤。高酸原油电脱盐生化处理出水首先通过絮凝步骤脱除悬浮物及部分胶体或溶解性有机物,然后经活性炭吸附步骤脱除胶体及溶解性有机物,最后用离子交换步骤脱除环烷酸等离子型有机物,并软化废水。本发明对高酸原油电脱盐生化处理出水 COD 的去除率 $\geq 80\%$,处理出水的 COD $\leq 55\text{mg/L}$,不仅可满足严格的地方排放标准 (COD $\leq 60\text{mg/L}$),也可回用至循环水系统或电脱盐装置,实现节水和减排双重效益。

1. 一种高酸原油电脱盐废水的达标排放及回用处理方法,其特征在于包括如下过程:高酸原油电脱盐生化处理出水首先通过絮凝步骤脱除悬浮物及部分胶体或溶解性有机物,然后经活性炭吸附步骤脱除胶体及溶解性有机物,最后用离子交换步骤脱除环烷酸,最终使处理出水的 COD \leq 55 mg/L。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:高酸原油电脱盐生化处理出水为高酸原油电脱盐废水经过常规的隔油—浮选—生化处理后的处理出水。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:絮凝步骤向废水中投加无机絮凝剂、阳离子型有机高分子絮凝剂或复合絮凝剂,使废水中的悬浮、乳化及胶体有机物聚结成较大的颗粒而沉降下来,与水分离;所用无机絮凝剂包括聚合氯化铝、聚合硫酸铝、聚合硫酸铁、聚硫氯化铝、聚硫氯化铁、聚磷氯化铝、聚磷硫酸铁中的一种或几种;有机絮凝剂包括季铵盐类阳离子聚电解质、聚铵盐类及阳离子聚丙烯酰胺中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 或 3 所述的方法,其特征在于:絮凝处理过程中,废水 pH 为 6 ~ 8;絮凝剂浓度为 10 ~ 150 mg/L,絮凝和沉降时间为 20 ~ 120 min。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:絮凝出水经活性炭滤床进一步处理,废水的 pH 值为 5 ~ 7,操作温度为 10 ~ 30 $^{\circ}$ C,空床接触时间为 5 ~ 30 min。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:活性炭处理出水依次与阳离子交换树脂柱和阴离子交换树脂柱接触。

7. 根据权利要求 1 或 6 所述的方法,其特征在于:阳离子交换树脂为交联苯乙烯—二乙烯苯共聚体酸性阳离子交换树脂,运行流速为 10 ~ 50 m/h。

8. 根据权利要求 1 或 6 所述的方法,其特征在于:阳离子交换的操作温度为 10 ~ 50 $^{\circ}$ C;空床接触时间为 5 ~ 30 min,最佳为 10 ~ 15 min。

9. 根据权利要求 1 或 6 所述的方法,其特征在于:阴离子交换树脂柱的运行流速为 10 ~ 50 m/h。

10. 根据权利要求 1 或 6 所述的方法,其特征在于:阴离子交换树脂为交联苯乙烯—二乙烯苯共聚体碱性阴离子交换树脂,阴离子交换的操作温度为 10 ~ 50 $^{\circ}$ C,空床接触时间为 5 ~ 30 min。

一种高酸原油电脱盐废水的达标排放及回用处理方法

技术领域

[0001] 本发明属于废水处理技术领域,涉及高酸原油电脱盐废水的深度处理及回用处理方法。

背景技术

[0002] 目前,炼油厂电脱盐废水一般采用传统的隔油—浮选—生化工艺处理,该工艺处理高酸原油电脱盐废水时,出水的 COD 通常高于 200 mg/L,远超过国家废水排放标准(COD \leq 100 mg/L)。随着我国劣质高酸原油加工量的逐年增加,以及部分地区执行更严格的地方废水排放标准(COD \leq 60 mg/L),高酸原油电脱盐废水的达标排放矛盾将更加突出。我国的炼油厂很多位于缺水地区,节水减排是其可持续发展的必由之路。在现有处理设施基础上,补充和完善深度处理步骤,使高酸原油电脱盐废水生化处理出水达标排放或回用,是技术和经济可行性较好的解决办法。

[0003] 高酸原油电脱盐废水中的有机物主要为环烷酸、低级脂肪酸及苯酚类化合物,其中环烷酸的含量远高于普通原油电脱盐废水,由于环烷酸难以生化降解,生化处理出水中残余浓度较高,是造成高酸原油电脱盐废水 COD 难以达标的主要原因。

[0004] 环烷酸是烷基取代无环或烷基取代脂环羧酸构成的复杂混合物,是石油的天然组分。其分子量一般为 100 ~ 1300,含有一元~四元羧基,其中一元环烷酸较常见,分子量为 100 ~ 600,分子通式为 $C_nH_{2n+Z}O_2$,式中 n 为碳数, Z 为氢不饱和度,为 0 或负的偶数, $-Z/2$ 即为环的数量。环烷酸难挥发,酸性与长链脂肪酸相近,其钠盐易溶于水,具有表面活性,可引起废水乳化或泡沫。环烷酸的腐蚀性一直是困扰油田生产和高酸原油加工的难题。高分子量环烷酸油水界面活性较强,且其金属盐易沉积,影响油水分离器的正常运转。环烷酸是炼油废水中毒性最强的组分之一,对水生生物有毒性,低分子量环烷酸毒性较强。

[0005] 高酸原油电脱盐废水中难处理有机物主要为环烷酸,现有环烷酸废水处理方法一般采用萃取、吸附及絮凝等预处理技术。US5976366 采用两级油水分离—气提—活性炭吸附—絮凝工艺处理电脱盐废水,该工艺流程复杂,运行费用高,未见其高酸原油电脱盐废水处理效果。CN1078567C 以叔胺和柴油混合溶剂萃取环烷酸废水,萃取液用氢氧化钠碱液反萃,分离出萃取剂重复使用,该方法的试剂消耗量较大,成本较高,且萃取过程易产生乳化。CN1209302C 提供了一种絮凝—电多相催化处理环烷酸废水的方法,该方法工艺流程较复杂,能耗高,环烷酸处理效果有限。US5395536 采用絮凝—溶剂萃取工艺处理水中有机酸,絮凝剂为聚合氯化铝和阳离子聚电解质(如聚二甲基二烯丙基氯化铵),萃取剂为柴油等溶剂油,该萃取过程易产生乳化。US5922206 用油吸附剂(有机黏土、酸化钙基膨润土等)脱除油田采出水中的油,然后大孔吸附树脂(如苯乙烯—二乙烯苯聚合树脂)吸附碳数超过 6 的羧酸或环烷酸,若不调节油田采出水为酸性,环烷酸吸附效果较差,若调节油田采出水的 pH 值,酸碱的消耗量较大。US7575689 向环烷酸废水中加入溶解性钙盐(如硝酸钙、氯化钙等),促进环烷酸的活性炭吸附,该方法钙盐用量较大,费用较高。US7638057 用石油焦吸附预处理油砂工艺废水中高浓度环烷酸,石油焦与废水浆状混合后的分离较困难,吸附饱和

石油焦为二次污染物,需进一步处理。

[0006] 常见废水有机物深度处理技术包括高级氧化(如电化学氧化、光催化、Fenton 氧化等)、膜技术(反渗透、纳滤等)及吸附技术(活性炭、活性炭纤维、大孔吸附树脂等)等。其中高级氧化技术成本较高,多处于实验室研究阶段,技术成熟度较低;膜技术对进水要求较高,膜易堵塞;活性炭吸附技术相对成熟,一般需与其它处理技术优化组合,以提高处理效果和降低处理成本。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种高酸原油电脱盐废水的深度处理方法,主要用于高酸原油电脱盐废水隔油—浮选—生化处理出水的达标排放或回用处理。

[0008] 本发明高酸原油电脱盐废水的达标排放及回用处理方法的具体方案如下:高酸原油电脱盐生化处理出水首先通过絮凝步骤脱除悬浮物及部分胶体或溶解性有机物,然后经活性炭吸附步骤脱除胶体及溶解性有机物,最后用离子交换步骤脱除环烷酸等离子型有机物,最终使处理出水的 COD ≤ 55 mg/L。处理出水可满足严格的地方排放标准(COD ≤ 60 mg/L),也可回用至循环水系统或电脱盐装置等。

[0009] 本发明方法中,进水为高酸原油电脱盐废水经过常规的隔油—浮选—生化处理后的处理出水。

[0010] 本发明方法中,絮凝步骤向废水中投加无机絮凝剂、阳离子型有机高分子絮凝剂或复合絮凝剂,使废水中的悬浮、乳化及胶体有机物聚结成较大的颗粒而沉降下来,与水分离。所用无机絮凝剂包括聚合氯化铝(PAC)、聚合硫酸铝(PAS)、聚合硫酸铁(PFS)、聚硫氯化铝(PPAC)、聚硫氯化铁(PFCS)、聚磷氯化铝(PPAC)、聚磷硫酸铁(PFPS)等中的一种或几种,有机絮凝剂包括季铵盐类阳离子聚电解质、聚铵盐类及阳离子聚丙烯酰胺等,复合絮凝剂为多种无机絮凝剂组合、多种阳离子型有机高分子絮凝剂组合或无机絮凝剂与阳离子型有机高分子絮凝剂组合。

[0011] 本发明方法絮凝处理中,废水 pH 为 6 ~ 8;絮凝剂浓度为 10 ~ 150 mg/L,最佳为 60 ~ 80 mg/L;絮凝和沉降时间为 20 ~ 120 min,最佳为 60 ~ 70 min。

[0012] 本发明方法中,絮凝出水经固定或悬浮活性炭滤床进一步处理。悬浮滤床采用粉末活性炭,吸附完成后,通过沉降或过滤分离废水与活性炭。固定活性炭滤床的填料为颗粒或柱状活性炭,最佳为 2 ~ 3 组固定活性炭滤床并联,可实现吸附与再生(或更新)的交替操作。所用活性炭为任何类型,可以使用市售商品,比表面积高于 300 m²/g,最好高于 500 m²/g。所用颗粒活性炭的粒度为 5 ~ 60 目,最佳为 20 ~ 40 目。所用柱状活性炭的直径为 0.8 ~ 2 mm,长度为 2 ~ 5 mm。废水的 pH 值最佳为 5 ~ 7,操作温度为 10 ~ 30℃,活性炭滤床高度 1 ~ 2 m,空床接触时间为 5 ~ 25 min(滤速 5 ~ 10 m/h),最佳为 15 ~ 20 min。

[0013] 本发明方法中,活性炭处理出水依次与阳离子交换树脂柱和阴离子交换树脂柱接触。

[0014] 活性炭处理出水首先通过固定床或浮动床与阳离子交换树脂柱接触,将废水中的钙镁等阳离子置换为钠离子,软化废水,并防止这些阳离子在后续的阴离子交换树脂上沉淀。

[0015] 阳离子交换树脂柱为单柱、多柱串联或多柱并联,最佳为 2 ~ 3 组树脂柱并联,每

组 1 ~ 3 个树脂柱串联,可实现吸附与再生的交替操作。运行流速 10 ~ 50 m/h,最佳 20 ~ 30 m/h。

[0016] 阳离子交换树脂为交联苯乙烯-二乙烯苯共聚体酸性阳离子交换树脂,最佳为交联苯乙烯-二乙烯苯共聚体上带有磺酸基 $[-SO_3H]$ 的强酸性阳离子交换树脂。阳离子交换树脂的离子类型为钠离子型或氢离子型,最佳为钠离子型。阳离子交换树脂为大孔或均孔,最佳为均孔。树脂粒径为 0.3 ~ 1.3 mm,最佳为 0.4 ~ 0.6 mm。

[0017] 阳离子交换的操作温度为 10 ~ 50°C。空床接触时间为 5 ~ 30 min,最佳为 10 ~ 15 min。

[0018] 钠离子型阳离子交换树脂的再生液为氯化钠溶液,浓度 5% ~ 10% (质量百分比),用量 1 ~ 3 倍床层体积,再生液流速 4 ~ 6 m/h。氢离子型阳离子交换树脂的再生液为盐酸溶液,浓度 3% ~ 5% (质量百分比),用量 2 ~ 4 倍床层体积,最佳为 3 倍床层体积,再生液流速 4 ~ 6 m/h。

[0019] 上述强酸性阳离子交换树脂为国产的 D072、D061 大孔强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂、001×7、001×7×7 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂、JK008 均孔型强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂,或者与之对应的美国 Rohm&Haas 公司 Amberlite 系列、美国 DOW 化学公司 Dowex 系列、日本三菱化学公司 Diaion 系列强酸性阳离子交换树脂及国内或其它国家生产的同类树脂。

[0020] 阳离子交换处理出水通过固定床或浮动床与阴离子交换树脂柱接触,环烷酸等阴离子与树脂上的阴离子发生交换,而被从废水中脱除。

[0021] 阴离子交换树脂柱为单柱、多柱串联或多柱并联,最佳为 2 ~ 3 组树脂柱并联,每组 1 ~ 3 个树脂柱串联,可实现吸附与再生的交替操作。运行流速 10 ~ 50 m/h,最佳 20 ~ 30 m/h。

[0022] 阴离子交换树脂为交联苯乙烯-二乙烯苯共聚体碱性阴离子交换树脂,最佳为交联苯乙烯-二乙烯苯共聚体上带有季铵基 $[-N(CH_3)_3OH]$ 的强碱性阴离子交换树脂。阴离子交换树脂的离子类型为氯离子型或氢氧根型,最佳为氯离子型。阴离子交换树脂为大孔或均孔,最佳为均孔。树脂粒径为 0.3 ~ 1.3 mm,最佳为 0.4 ~ 0.6 mm。

[0023] 阴离子交换的操作温度为 10 ~ 50°C。空床接触时间为 5 ~ 30 min,最佳为 10 ~ 15 min。

[0024] 氢氧根型阴离子交换树脂的再生液为氢氧化钠溶液,浓度 1% ~ 10% (质量百分比),最佳为 3% ~ 5% (质量百分比),用量 2 ~ 5 倍床层体积,最佳为 3 倍床层体积,再生液流速 1 ~ 10 m/h,最佳 4 ~ 6 m/h。氯离子型阴离子交换树脂的再生液为氯化钠和氢氧化钠溶液,氯化钠浓度 5% ~ 10% (质量百分比),氢氧化钠 0.1 ~ 0.5% (质量百分比),用量 2 ~ 5 倍床层体积,最佳为 3 倍床层体积,再生液流速 1 ~ 10 m/h,最佳 4 ~ 6 m/h。

[0025] 上述强碱性阴离子交换树脂为国产的 D201 大孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂、201×4、201×7 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂、JK206 均孔强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂,或者与之对应的美国 Rohm&Haas 公司 Amberlite 系列、美国 DOW 化学公司 Dowex 系列、日本三菱化学公司 Diaion 系列强碱性阴离子交换树脂及国内或其它国家生产的同类树脂。

[0026] 本发明方法中,高酸原油电脱盐废水一般指酸值为 1mg KOH/g 以上的原油,在电脱

盐过程中产生的废水。适用于加工高酸原油的电脱盐废水或聚合物驱油田废水等各类含环烷酸废水的达标排放处理。

[0027] 本发明不仅可去除废水中悬浮性有机物和胶体有机物,也可去除环烷酸等离子型有机物,同时可去除大部分无机盐。处理炼油厂加工高酸原油电脱盐废水的生化处理出水时,可使废水的 COD 由 150 ~ 750 mg/L 降至 55 mg/L 以下, COD 去除率 $\geq 80\%$,其中絮凝步骤的 COD 去除率约为 30% ~ 50%,活性炭吸附步骤对絮凝出水 COD 的去除率约为 60% ~ 80%,离子交换步骤对活性炭吸附出水 COD 的去除率约为 40% ~ 60%,颜色由土黄色变为无色透明,不仅可实现此类难处理废水的达标排放,处理出水也可回用至电脱盐装置。

[0028] 本发明针对高酸原油电脱盐废水生化处理出水的特性,采用适宜的工艺流程,所述处理单元产生了协同配合效果,获得了突出的技术效果,絮凝、活性炭吸附和离子交换可分别处理废水中悬浮物、溶解性非离子型有机物和离子型有机物,具体地说,絮凝步骤脱除悬浮物及部分胶体或溶解性有机物,然后活性炭吸附步骤脱除胶体及溶解性有机物,阳离子交换脱除了废水中的钙镁等易在阴离子交换树脂上沉淀的金属离子,最后阴离子交换脱除废水中环烷酸等离子型有机物,并软化废水。

具体实施方式

[0029] 实施例 1

某炼油厂加工高酸原油电脱盐废水采用隔油—浮选—A/O 处理工艺,其 A/O 段出水的 COD 为 550 mg/L,难以达标排放。经气相色谱 / 质谱法和电喷雾质谱法分析证实生化出水中的有机物主要为难以生化降解的环烷酸。

[0030] 取上述废水 5 L (pH=7.0,土黄色),废水添加聚合硫酸铁絮凝剂 350 mg,絮凝时间为 60 min,沉降分离后废水的 COD 为 310 mg/L, COD 去除率为 43.6%。

[0031] 取絮凝后的废水 1 L,加入 20 ~ 40 目的粒状活性炭 1 g,振荡吸附 20 min,沉降和过滤分离后废水的 COD 为 70 mg/L, COD 去除率为 77.4%。

[0032] 001×7×7 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂(南开大学化工厂) 100 g 用 3% (质量百分比) 的盐酸浸泡 2 h,用蒸馏水清洗至中性,然后再用 6% (质量百分比) 氯化钠溶液浸泡 2 h,用蒸馏水清洗掉残余氯化钠,最后滤去水分,并在室温下自然干燥。201×7 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂(南开大学化工厂) 100 g 用 6% (质量百分比) 氯化钠和 0.2% (质量百分比) 氢氧化钠混合溶液浸泡 2 h,然后用蒸馏水清洗至中性,最后滤去水分,并在室温下自然干燥。

[0033] 取活性炭吸附后废水 200 mL,放入 500 mL 烧瓶中,加入处理后的 001×7×7 强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂 50 g,然后在轨道摇床上振荡接触 20 min。沉降分离后的上层清水放入另一个 500 mL 烧瓶中,加入处理后的 201×7 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂 50 g,然后在轨道摇床上振荡接触 40 min。沉降分离后上层清水的 COD 为 40 mg/L,离子交换步骤 COD 的去除率为 42.9%。

[0034] A/O 段出水为土黄色, COD 为 550 mg/L,上述流程处理后水样为无色透明, COD 为 40 mg/L, COD 总体去除率为 92.7%。

[0035] 实施例 2

将实施例 1 处理后的 201×7 强碱性苯乙烯系阴离子交换树脂 20 mL 装入 $\phi 12 \times 300$

mm 玻璃柱, 与实施例 1 相同的 MBR 出水 (COD 为 220 mg/L) 在室温下, 以 2 mL/min 的流速通过树脂, 出水接近无色, COD 为 52 mg/L, COD 去除率为 72%。

[0036] 树脂交换饱和后, 用 10% (质量百分比) 氯化钠和 0.5% (质量百分比) 氢氧化钠混合溶液在室温下, 以 2 mL/min 的流速通过树脂, 进行再生。再生后树脂对废水环烷酸的处理效果基本不变。