

自由表面流人工湿地处理超稠油废水

籍国东¹, 孙铁珩¹, 常士俊¹, 隋欣², 马学军¹, 李培军¹ (1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 2. 东北大学资源与土木工程学院安全环境系, 沈阳 110006)

摘要:采用自由表面流芦苇湿地处理超稠油废水. 当芦苇床的水力负荷为 3.33 cm/d 时, 对于年平均进水 COD 459.16 mg/L, 石油类 27.65 mg/L, BOD₅ 33.52 mg/L, TN 13.74 mg/L 的超稠油废水, 该系统的出水指标为 COD 77.21 mg/L, 石油类 1.42 mg/L, BOD₅ 3.90 mg/L, TN 1.60 mg/L. 去除率分别为: COD 83.18%, 石油类 94.86%, BOD₅ 88.37%, TN 88.36%, pH 值由 7.87 降至 7.77. 处理后的超稠油废水对土壤的污染并不明显, 对芦苇的生长和材质指标几乎没有影响. 可见, 自由表面流芦苇湿地深度处理超稠油废水的出水水质稳定, 耐冲击负荷强, 是一种经济有效的超稠油废水处理新方法.

关键词:自由表面流湿地; 采油废水; 生物难降解污染物; 废水处理

中图分类号: X741 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)04-05-0095

Super Heavy Oil Produced Water Treatment by Surface Flow Constructed Wetland

Ji Guodong¹, Sun Tieheng¹, Chang Shijun¹, Sui Xin², Ma Xuejun¹, Li Peijun¹ (1. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. Department of Safety and Environment, Northeast University, Shenyang 110006, China)

Abstract: This paper adopts a new economic technology of treating super heavy oil produced water using surface flow reed wetland system. The field test was conducted at the average filtration rate of 3.33 cm/d. The average influent concentrations per year of COD, Oil, BOD₅, TN were 459.16 mg/L, 27.65 mg/L, 33.52 mg/L, 13.74 mg/L, and the average effluent concentrations per year of above indices were 77.21 mg/L, 1.42 mg/L, 3.90 mg/L, 1.60 mg/L, respectively. Its respective removal ratios of COD, Oil, BOD₅, TN and pH were 83.18%, 94.86%, 88.37%, 88.36%, 7.87 ~ 7.77. Analyses showed that super heavy oil produced water had no obvious effect on soil and almost no effect on growth volume and quality of reeds. Results indicated that the surface flow reed wetland could provide an efficient economical, stable new means of treating super heavy oil produced water.

Keywords: surface flow reed wetland; oil produced water; recalcitrant pollutant; wastewater treatment technology

近年来的研究表明, 自由表面流湿地系统是一种有效的废水处理技术^[1~3]. 系统的净化原理是: 废水进入湿地系统后, 在饱和水的基质层、高等水生植物及微生物的作用下, 发生厌氧、兼性和好氧生物氧化及作物吸收、水面蒸发等复杂的生物化学和物理化学反应. 目前, 采用自由表面流人工湿地处理城市生活污水、矿山酸性废水、褐煤热解废水和化工废水等混排水的成功实例已屡见不鲜^[4~7]. 但是, 将其用于处理采油废水, 特别是处理 BOD₅/COD 仅为

0.018 ~ 0.088 的超稠油废水尚未见报道. 笔者对自由表面流湿地系统处理超稠油废水的可行性进行了深入研究, 获得了很好的净化效果和大量设计运行参数.

1 原料与方法

1.1 超稠油废水水质

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(96-909-01-03-03)
作者简介: 籍国东(1973~), 男, 博士研究生, 研究方向为废水生物处理、生态环境工程.
收稿日期: 2000-09-11

多年的检测结果表明,辽河油田某采油厂的超稠油废水中矿物油的平均含量一般在 12000 mg/L 左右,COD 为 35000 ~ 100000 mg/L.经过强化预处理的超稠油废水中矿物油的

含量一般为 15 ~ 50 mg/L,COD 300 ~ 1000 mg/L.该自由表面流人工湿地中试工程的进水水质见表 1.

1.2 人工湿地

表 1 人工湿地系统中各监测点水质的平均值/ mg·L⁻¹

Table 1 Average lever of pollutants of wastewater in the surface flow wetland treatment system

项目	调节池进水	调节池出水	人工湿地 I 出水	人工湿地 II 出水	地面水对照区	《GB8978-1996》一级排放标准
pH	7.87	7.88	7.77	7.63	7.94	6 ~ 9
COD	459.16	389.27	77.21	113.95	90.77	100
BOD ₅	33.52	32.09	3.90	7.28	4.25	20
石油类	27.65	19.87	1.42	1.78	5.75	10
TN	13.74	11.57	1.60	2.25	1.44	

超稠油废水自由表面流人工湿地处理中试工程的工艺流程:预处理原废水→调节池→配水系统→芦苇床→集水渠→排放.系统中调节池的长×宽×高为 14 m×12 m×2.1 m,有效容积为 352.8 m³.中试阶段的自由表面流人工湿地总占地面积为 1125 m²,分成 2 个并联的芦苇床(人工湿地 I,人工湿地 II),单床有效面积为 562.5 m²(75 m×7.5 m),人工湿地 I 的布水量为 18.75 m³/d,人工湿地 II 的布水量为 37.5 m³/d,相应的水力负荷率分别为 3.33 cm/d 和 6.67 cm/d.人工湿地的有效水深为 0.25 m,床底坡降 0.2%.人工湿地的进水采用配水槽连续布水,出水采用三角溢流堰.

1.3 监测分析

由于进水设备不是防冻的,在结冻期不可能运行,中试工程的运行时间为 04-01 ~ 10-31.土壤是该系统重要的处理介质之一,对土壤样方的监测分析采用表层土混合样,取样厚度为 0 ~ 20 cm,采样时间分别为 03-31 和 11-01.芦苇生长的好坏直接关系到自由表面流人工湿地系统的处理效果,为此调查了系统运行期间处理区内芦苇的生长情况,分析了芦苇的品质.

2 结果与讨论

2.1 人工湿地系统的净化效果

表 1 是中试工程的相关水质指标;表 2 列

出了自由表面流人工湿地对污染物的平均去除率.

表 2 人工湿地对污染物的平均去除率/ %

Table 2 Average indicators of the treatment effectiveness in the surface flow wetland

项 目	调节池	人工湿地 I	调节池 + 人工湿地 I	人工湿地 II	调节池 + 人工湿地 II
COD	15.22	80.17	83.18	70.73	75.18
BOD ₅	4.27	87.85	88.37	77.31	78.28
石油类	28.14	92.85	94.86	91.64	93.56
TN	15.79	86.17	88.36	80.55	83.62

(1) pH 超稠油废水经过自由表面流人工湿地处理后,pH 值有不同程度的减小.这可能是因为,自由表面流人工湿地中的芦苇在夜间的呼吸作用主要从大气中吸收 O₂ 向水体中释放部分 CO₂,其白天的光合作用所吸收的 CO₂ 又来自于大气环境,这势必会使废水中溶解的 CO₂ 增加,pH 值也就降低了.

(2) COD 难降解 COD 是超稠油废水的特征污染物,也是这种废水处理的难点^[8].隔油、多级气浮能将这种水的 COD 预处理到 300 ~ 700 mg/L 之间.该中试工程承接的是经过隔油、浮选组合调节池预处理的超稠油废水,人工湿地进水的 COD 为 300 ~ 700 mg/L,平均浓度为 389.27 mg/L,经过自由表面流人工湿地处

理后出水 COD 的平均值分别为 77.21 mg/L (人工湿地 I), 113.95 mg/L (人工湿地 II)。其中人工湿地 I 的去除率高于人工湿地 II, 而且全年监测中的 COD 指标均不超过 100 mg/L。由表 2 和图 1 可知, 尽管芦苇湿地不能去除全部有机物, 但是 2 个自由表面流人工湿地对有机污染物都具有非常好的去除效果, 去除率分别为 80.17 % (人工湿地 I) 和 70.73 % (人工湿地 II)。

超稠油中胶质和沥青的含量一般为 25 % ~ 65 %, 其乳化段废水中还含有大量聚合物、表面活性剂和其它人工合成的药剂。多年监测结果表明, 这种废水的 BOD_5 / COD 的比值一般为 0.018 ~ 0.088, 显然这一比值远小于通常认为 $BOD_5 / COD > 0.3$ 的土地处理系统进水水质界限^[9]。该自由表面流人工湿地对超稠油废水中 COD 的有效去除, 显然打破了此界限。笔者认为: 由水-基质-植物-微生物共同构成的自由表面流湿地是一个兼有基质过滤、植物吸附、污染物共沉淀、离子交换等物化作用和植物吸收、微生物代谢、植物代谢等生物化学作用的复合高效净化系统, 该系统具有自然复氧、自然供养和自我调节的复杂功能。系统运行期间, 废水中的不溶性有机物可以通过湿地的沉淀、过滤作用被截留, 很快被微生物利用; 可溶性有机物则通过植物根系生物膜的吸附、吸收及生物代谢降解过程而被分解去除; 湿地系统中的植物和微生物不仅能够从废水中吸收营养物质, 其代谢和废弃物也可为植物和微生物的生长提供可利用的营养源。因此, 自由表面流芦苇湿地对废水的净化机理与普通生物处理不同。超稠油废水的侵入不仅不会减弱湿地系统原有的活性, 还能够为适宜在这种环境条件下生活的某些噬油、噬聚合物、噬表面活性剂的微生物提供可利用的食物及相对稳定的生存环境, 从而实现 COD 的有效去除。

(3) 矿物油 矿物油也是超稠油废水的特征污染物, 辽河油区超稠油的密度一般在 0.997 ~ 1.020 mg/L 之间, 且废水中的超稠油多以乳化和溶解态存在。目前, 将超稠油废水的

含油量处理到 15 ~ 50 mg/L 已成为可能。但是, 这样的废水尚需进行深度处理才能实现达标排放。该中试工程的进水矿物油浓度为 15 ~ 50 mg/L, 平均值为 19.87 mg/L。人工湿地 I 的出水矿物油浓度在 0.8 ~ 7 mg/L 之间, 人工湿地床 II 的出水矿物油浓度为 1.2 ~ 10 mg/L, 去除率分别达到 92.85 % (人工湿地 I) 和 91.64 % (人工湿地 II)。实验表明, 人工湿地出水的矿物油浓度主要受季节性温度变化的影响, 受日温差变化和小范围水质变化的影响较小。矿物油净化的主要机理是矿物油在人工湿地系统中的沉积、过滤、自然衰减、微生物代谢及芦苇的吸附等。

(4) BOD_5 由表 1 和图 3 可知, 尽管人工湿地系统的进水 BOD_5 很低, 自由表面流人工

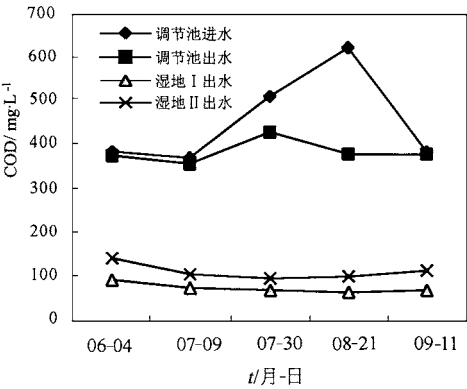


图 1 人工湿地系统进出水 COD 的变化
Fig.1 Time variation of wastewater quality for COD

湿地对 BOD_5 依然具有良好的去除效果。其出水 BOD_5 浓度分别为 3.90 mg/L (人工湿地 I)、7.28 mg/L (人工湿地 II), 去除率分别为 87.85 %、77.31 %。在芦苇生长的季节, 湿地中产生了大量的微生物群落。可降解的有机物在微生物的作用下分解成无机物, 这些无机物中的一些营养物质又被芦苇吸收, 从而实现 BOD_5 的有效去除。

(5) TN 表 1 和图 4 表明, 超稠油废水中 TN 的含量并不高, 一般为 10 ~ 20 mg/L, 平均值为 11.57 mg/L。芦苇湿地对 TN 也有很好的

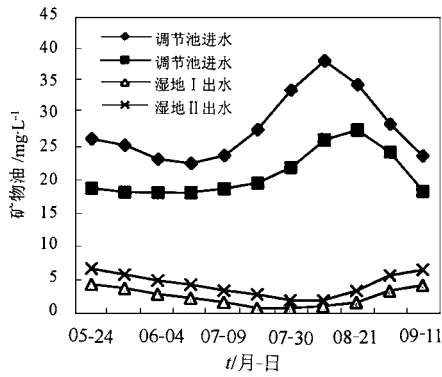


图 2 人工湿地系统进出水矿物油的变化
Fig.2 Time variation of wastewater quality for mineral oil

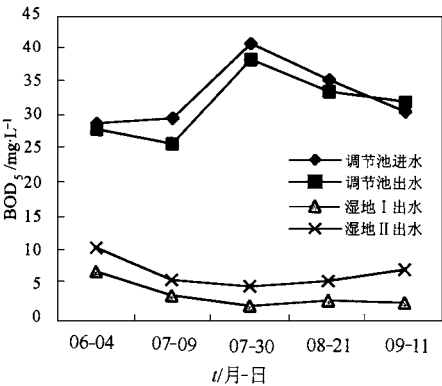


图 3 人工湿地系统进出水 BOD₅ 的变化
Fig.3 Time variation of wastewater quality for BOD₅

减少主要是由于芦苇和微生物的生物活性,包括芦苇的吸收和微生物的硝化、反硝化作用。

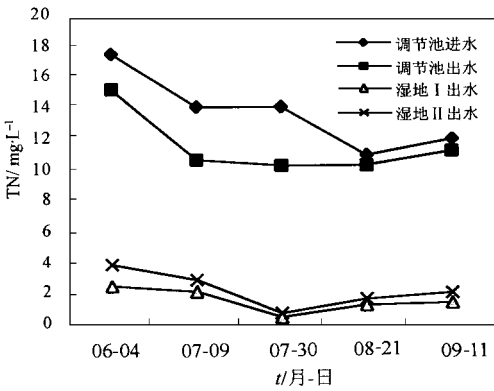


图 4 人工湿地系统进出水 TN 的变化
Fig.4 Time variation of wastewater quality for TN

2.2 超稠油废水对处理介质的影响

(1) 超稠油废水对芦苇的影响 表 3 的结果表明,11 月 1 日芦苇的生物量分别为 751 g/m²(人工湿地 I) 和 657 g/m²(人工湿地 II),而同期对照区芦苇的生物量只有 627 g/m²(105 ℃ 烘干).实验过程中芦苇还表现出发芽率增高,叶龄指数和株高受抑制的现象.一般芦苇品质的正常值为:纤维素 38 % ~ 42 %,测试值越高品质越优;木质素为 18 % ~ 19 %,测试值越低品质越优;其它指标以戊糖为 16 % ~ 19 %,纤维素长宽比 1.0 ~ 1.2,纤维素宽 10 ~ 14 μm 为优.芦苇产品质量的好坏,直接影响到芦苇的使用价值和销售价格.分析结果表明,2 个自由表面流人工湿地中成熟芦苇的品质均优于对照区的芦苇。

表 3 人工湿地中芦苇的生理及品质指标

Table 3 The indicators of growth volume and quality of the reeds in the surface flow wetland

项 目	发芽率 / %	叶龄指数	株高 / cm	产量 / g·m ⁻²	纤维素 / %	木质素 / %	戊糖 / %	纤维 长宽比	纤维宽 / μm
人工湿地 I	98	20.0	207.2	751	38.41	19.28	17.20	1.33	11.50
人工湿地 II	98	21.7	181.5	657	41.36	19.89	18.70	1.36	12.50
对照区	95	21.1	221	627	38.92	19.37	17.00	1.27	13.60

(2) 特征污染物在土壤介质中的迁移与沉积 为了获得污染物在表层土壤中的迁移与沉积数据,分别在系统停止运行的第 2 天(11-01) 和第 2 年(03-31) 开始运行的前一天采集表层土壤(0 ~ 20cm) 进行分析测试.从表 4 可以看

出,超稠油废水对湿地表层土壤 pH 值的影响很小;土壤的营养指标:总氮、总磷略有降低,有机质的变化并不明显.表层土壤中的污染物经过 5 个月的越冬净化,对照区土壤对石油类污染物的去除率达 48.77%,对总氮和有机质的

表 4 表层土壤中污染物的测定结果/ mg·L⁻¹
Table 4 Average concentrations of pollutants in the surface soil

项 目	11-01			03-31		
	对照区	人工湿地 I	人工湿地 II	对照区	人工湿地 I	人工湿地 II
pH	8.36	8.11	8.10	7.84	8.00	8.26
有机质	4.71	5.26	4.50	2.98	3.48	2.58
石油类	79.06	103.08	110.40	40.50	57.68	54.61
总氮	0.25	0.24	0.13	0.15	0.18	0.13
总磷	0.03	0.06	0.06	0.05	0.07	0.06

去除率分别为 40.48%和 36.79%,第 2 年 03-31 采集的土样中特征污染物的含量与对照区非常接近,这说明即使在寒冷的冬季土壤仍具有很好的自净作用.

3 结论

(1) 采用自由表面流人工湿地处理超稠油废水.系统对特征污染指标 COD、矿物油等都具有较高的去除率,人工芦苇湿地系统耐冲击负荷强,出水水质稳定,对处理超稠油废水具有很好的应用前景.

(2) 中试研究获得了自由表面流人工湿地处理辽河油田超稠油废水的相关水力负荷和 COD 污染负荷等参数,为建设以自由表面流人工湿地为主系统的采油废水处理厂提供了有用的参数和技术保证.

(3) 采用自由表面流人工湿地处理超稠油废水,对芦苇的材质无明显影响,还能够增加单位面积芦苇的生物量,收获的芦苇可用于造纸,不进入食物链,既无二次污染又可获得可观的

经济效益.

参考文献:

1 黄正, K.Sadevan, J.Bavor. Cd²⁺、Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 对人工湿地反硝化作用的影响.环境科学,2000,20(4):100~102.
2 吴晓磊.人工湿地废水处理机理.环境科学,1995,16(3):83~86.
3 诸惠昌,胡纪萃.新型废水处理工艺——人工湿地的设计方法.环境科学,1993,14(2):39~43.
4 楼莉萍,胡顺良,王光火.人工湿地处理系统技术的研究现状与进展.环境科学进展(增刊),1999,13(1):41~42.
5 白晓慧,王宝贞,余敏,聂梅生.人工湿地污水处理技术及其发展应用.哈尔滨建筑大学学报,1999,32(6):88~92.
6 Hans, Brix. Use of constructed wetland in water pollution control: historical development, present status, and future perspectives. Wat.Sci.Tech.,1994,30(8):209~223.
7 Knight R L. The Use of Treatment Wetlands for Petroleum Industry Effluents. Environmental Science and Technology, 1999,33(7):973~980.
8 籍国东,孙铁珩,常士俊,马学军,郭书海.辽河油田超稠油废水潜流湿地处理系统研究.中国环境科学,2001,21(1):85~88.
9 孙铁珩,区自清,李培军主编.城市污水土地处理系统研究.北京:科学出版社,1997.6~19.