

生物活性炭流化床净化采油废水的效能及特性

李安婕^{1,3}, 刘红^{2*}, 王文燕¹, 全向春¹, 张丹¹, 李宗良¹

(1. 北京师范大学环境学院, 北京 100875; 2. 北京航空航天大学环境工程系, 北京 100083; 3. 香港大学土木工程系, 香港)

摘要: 为了解决采油废水生化处理难度大、处理效率低等问题, 采用颗粒活性炭为载体的内循环流化床反应器工艺在好氧条件下净化采油废水。利用果壳粒状活性炭为载体, 投配率为 15% 时效果较好; 最优化水力停留时间为 5h。借助有机物的表征参数 COD、UV₂₅₄、UV₄₁₀、有机酸以及 GC/MS 分析方法对该工艺净化采油废水中的有机物的能力进行了研究, 结果表明, COD 去除率在 25%~45% 之间波动, UV₂₅₄、UV₄₁₀ 和有机酸的平均去除率分别为 85.9%、73.6% 和 51.5%, 含油量去除率可达 100%, 但很难去除长链烷烃。研究还发现, 由于采油废水中含有某些高浓度的无机离子, 如 Ca²⁺、Cl⁻, 占据了活性炭吸附活性中心, 从而对活性炭吸附和降解有机物的性能产生不利影响; 采油废水温度较高也是影响生物活性炭处理效果的一个因素。

关键词: 采油废水; 生物活性炭; 流化床; 活性炭

中图分类号: X741 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0918-06

Efficiency and Characteristic of Biological Activated Carbon Fluidized Bed for Oil-Field Wastewater Treatment

LI An-jie^{1,3}, LIU Hong², WANG Wen-yan¹, QUAN Xiang-chun¹, ZHANG Dan¹, LI Zong-liang¹

(1. School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. Department of Environmental Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China; 3. Department of Civil Engineering, The University of Hong Kong, Hong Kong, China)

Abstract: In order to find method to improve biodegradation of oil-field wastewater, the biological activated carbon fluidized bed (BAC-FB) process for oil-field wastewater treatment in aerobic condition is studied. The results show that the process demonstrated highest removal rate with hull activated carbon (AC) as carrier and carrier concentration of 15%. The optimized HRT of the process is 5 h. COD, UV₂₅₄, UV₄₁₀, organic acid and organic compounds (GC/MS) were detected as the index to indicate the efficiency of oil-field wastewater treatment by this process. The results show that the removal rate of COD range from 25% to 45%. The average removal rate of UV₂₅₄, UV₄₁₀, organic acid is 85.9%, 73.6%, 51.5% respectively. The removal rate of oil content is almost 100%. However, alkane is difficult to remove from wastewater. Furthermore, high concentration inorganic materials such as calcium, chlorine were found to accumulate on activated carbon during treatment process, which is harm to adsorption and biodegradation of organic compound. High temperature of oil-field wastewater is also one of factors to inhibit adsorption and biodegradation of organic compound.

Key words: oil-field wastewater; biological activated carbon; fluidized bed; activated carbon

近年来, 石油企业采油废水产生量为 41 048 万 t, 外排量占废水产量的 6.9%, 达 2 826 万 t, 外排废水抽查达标率仅为 51%, 对环境造成严重的影响^[1]。目前我国各大油田都存在采油废水外排不达标问题, 急需建立经济、高效的采油废水处理方法。采油废水具有盐度高、生垢离子多、成分复杂等特点。虽然 COD 平均在 300~1 000 mg/L 左右, 污染负荷不高, 但由于油田采油废水无机盐和氯离子含量高(3 000~30 000 mg/L), 污水温度高(40~65℃), 生化处理难度较大^[2,3], 因此该类水的处理问题在国内外备受关注。美国在 1991 年前后研究了 1 种陶瓷超滤膜处理油田采出水, 处理后的水达到了油田回注水的水质标准^[4]。但膜分离法对废水的预处理要求严格, 膜的清洗亦十分麻烦。

好氧生物流化床是将传统活性污泥法与生物膜法有机结合并引入化工流态化技术应用于污水处理的一种新型生化处理装置。由于它具有处理效率高、容积负荷大、抗冲击能力强、设备紧凑、占地少等优点, 被认为是未来最具发展前途的一种生物处理工艺^[5~7]。而生物活性炭(Biological Activated Carbon, BAC)是 20 世纪 70 年代发展起来的去除水中有机污染物的一种新工艺^[8]。BAC 技术利用具有巨大比表面积及发达孔隙结构的活性炭, 对水中有机物及溶解氧有强的吸附特性, 将其作为载体是微生物集聚、繁殖生长的良好场所, 在适当的温度及营养条件

收稿日期: 2005-03-03; 修订日期: 2005-04-04

基金项目: 国家“十五”科技攻关计划项目(2002DFBA0009)

作者简介: 李安婕(1981~), 女, 硕士, 主要研究方向为水污染控制。

* 通讯联系人, E-mail: lh64@buaa.edu.cn

下,同时发挥活性炭的物理吸附和微生物生物降解作用的水处理技术^[9].

本文采用以生物活性炭为载体的流化床工艺研究其处理采油废水的可行性,及其效能和特性,探索解决采油废水生化处理难度大、处理效率低等问题的方法.

1 材料与方法

1.1 试验装置与参数

模拟试验装置为1个有效容积为10L的生物流化床反应器,材料为有机玻璃.向反应器装置内投加果壳颗粒活性炭,投配率为15%,并在反应器升流区的底部设置1个穿孔曝气管,供气装置采用空压机.另外还配备了提升恒流泵、加热水箱、温控器、电磁阀以及液位控制装置等.试验装置见图1.

反应器初始运行参数: pH 值维持在7~7.5,进水水温45~50℃,进水溶解氧2mg/L,出水溶解氧

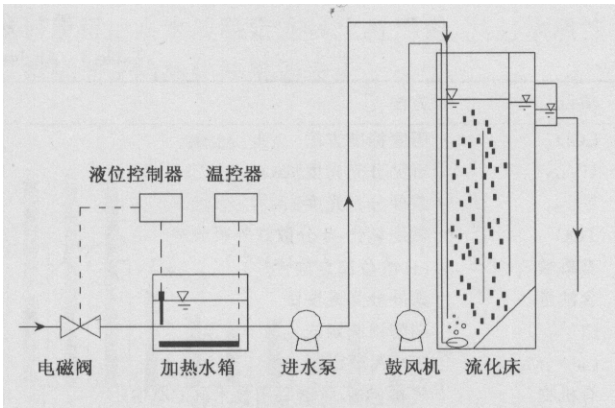


图1 试验装置图
Fig. 1 Schematic diagram of BAC-FB process

7mg/L,流化床反应器内温度35~40℃,HRT为4h.

1.2 试验用水

试验用水采用某油田采油废水. BOD/ COD: 0.15~0.28,原水中无机离子含量见表1.

表1 无机离子浓度/ mg·L⁻¹

Table 1 Concentration of inorganic ions/ mg·L⁻¹

项目	TDS	Cl ⁻	TKN	NH ₃ -N	TP	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺
范围	23 000~ 25 000	15 000~ 18 000	30~ 60	28~ 50	< 0.5	800~ 1 020	120	0.2	5.7

1.3 试验过程

1.3.1 活性炭的筛选

按平行对照实验组(表2)配制,并同时加入0.31g/L的活性污泥(来自某油田采油废水)和300mL COD为823.5 mg/L原水,放入培养箱,在28℃、120 r/min条件下培养,测COD的变化情况.

果壳炭的具体指标比表面积1 500~1 800 m²/g,碘值1 500~1 700mg/g,粒径3.5~5.5mm,装填密度0.35~0.45 g/mL,大孔比例85%~95%(大孔直径为50nm以上).

煤质炭的具体指标:碘值>1 000mg/g,灰分<12%,粒径1.25~2.5mm,装填密度0.43~0.47 g/mL,水分<5%.

表2 平行对照实验组

Table 2 Parallel experiments

实验组	1	2	3	4
活性炭	果壳	果壳	煤质	煤质
投配率/ %	15	10	15	10

1.3.2 反应器的启动及运行

反应器启动是首先将取自某油田生物接触氧化池的生物填料置于加有采油废水的烧杯中,用曝气头闷曝2d使菌种活化,再同时加入一定量的采油废水和液体培养基,驯化30d.然后将其倾入反应器

内,加入采油废水,闷曝4d后,开始连续流运行,在运行期间定期在原水中适当添加磷源.

1.3.3 采油废水中各种离子对活性炭吸附能力的影响

通过摇瓶实验对活性炭和生物活性炭在处理采油废水过程中对各种无机离子的去除情况进行了研究.将100mL采油废水分别加入2个250mL锥形瓶中,并在其中一个锥形瓶中加入10g活性炭,在45℃条件下振荡1d,检测2个锥形瓶中各种离子的浓度.

1.3.4 温度对生物活性炭吸附降解能力的影响

通过在不同温度下的摇瓶试验,研究生物活性炭对有机物的吸附降解情况.从运行的反应器中分别取等量生物活性炭和采油废水加至5个锥形瓶中,分别在25℃、35℃、45℃、55℃、65℃条件下振荡1d后,取出水测其COD值.

1.4 分析方法

文中采用的分析方法和仪器见表3.

2 结果与讨论

2.1 活性炭筛选

按平行对照实验组(表2)进行摇瓶试验,结果见图2.由图2可知,试验进行到第1d时,各试验组

表 3 分析方法和仪器

Table 3 Analysis method and apparatus

项目	方法	分析仪器
COD	国家标准方法	JHR-2 型节能 COD 恒温加热器(青岛金仕达电子科技有限公司)
UV ₄₁₀	可见分光光度法	752 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)
UV ₂₅₄	紫外分光光度法	同上
TOC	燃烧氧化-非分散红外吸收法	TOC 分析仪
有机酸	pH 电位滴定法 ^[11]	PHS-3C 精密 pH 计、玻璃电极、甘汞电极(上海精密科学仪器有限公司)
含油量	紫外分光光度法	752 紫外可见分光光度计(同上)
Cl ⁻	硝酸银滴定法	
Ca ²⁺ 、Mg ²⁺	EDTA 滴定法	
有机物	气相色谱-质谱联用技术(GC/MS) ^[1]	TRACE2000 series GC/MS(Thermoquest Finnigan)

1) 35℃(2min) $\xrightarrow{15^\circ\text{C}/\text{min}}$ 290℃(10min), 进样口温度: 250℃, 进样量: 1μL

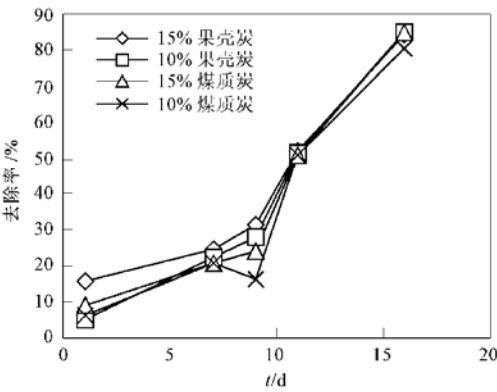


图 2 2 种活性炭不同投配率下对 COD 去除率的影响
Fig. 2 Effect of COD removal rate with two type and concentration of AC

COD 去除率相差较大, 采用果壳炭为载体优于煤质炭, 15% 投配率高于 10% 投配率, 这主要是因为初期微生物活性较低, COD 的去除主要是通过活性炭吸附完成, 由于果壳炭的碘值高于煤质炭, 且大孔所占比例较大, 吸附性能和速率都优于煤质炭, 所以初期的 COD 去除率明显高于煤质炭; 随后由于活性炭吸附逐渐趋于饱和, COD 的去除主要是通过生物降解来完成, 所以各试验组的生物降解效果相差不大, 但以果壳炭作为载体依然优于煤质炭. 而且厂家的资料表明, 这种片状果壳炭采用特殊的扩孔工艺, 使孔径在 50nm 以上, 这样可以有效地保证微生物能够在活性炭的多孔内部生长, 附着的微生物量更多, 而且微生物还能够对活性炭进行有效地再生, 每 g 活性炭附载微生物量可达到 100 万个. 所以决定采用片状果壳炭作为载体, 且采用 15% 的投配率.

2.2 生物活性炭流化床反应器对采油废水的净化效能

2.2.1 水力停留时间对去除效果的影响

在生物活性炭流化床反应器启动完成之后, 保持 HRT 为 4h 开始连续流运行, 运行稳定后考察 HRT 变化对去除效果的影响, 确定最佳 HRT. 由图 3 可以看出, 水中有机物去除率随着停留时间的延长而逐渐升高. HRT 在从 4h 增加到 5h 时, 有机物去除率的升高幅度较大, 当 HRT 为 5h 时, 去除率可达 55% 左右; 5h 之后, 随着停留时间的延长, 去除率的升高幅度明显减小, 当 HRT 达 8h 时, 有机物去除率在 60% 左右. 由此说明水中大部分的有机物是在前 5h 进行降解的, 继续延长水力停留时间, 去除效果没有太大的提高, 并且考虑到实际运用的经济性, 选择 5h 是比较合适的 HRT.

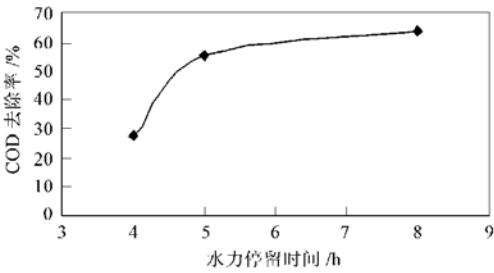


图 3 HRT 对 COD 去除率的影响
Fig. 3 Effect of HRT on COD removal rate

2.2.2 反应器对有机物的去除能力及变化规律

运行 3 个月中对 COD 去除能力的变化见图 4. 由图 4 可见, 反应器启动的初期(0~ 18d)对有机物具有很高的去除效果, 出水水质很好, COD 的去除率较高, 可达 45% ~ 60%. 这是因为刚刚投加的新炭对有机物具有较强的吸附能力. 在随后的 70d 左右, COD 的处理效率先逐渐下降, 且逐渐趋缓并略有上升, 最终维持在 25% ~ 45%. 处理效率的下降主要是由于活性炭吸附能力趋于饱和, 而生物膜还未能适应水质环境, 尚未充分发挥生物降解的作用;

随后由于活性炭上的微生物量逐渐增多, 分解有机物的能力逐渐增强, 使活性炭的吸附能力得到再生,

从而使得出水水质稳定在一定范围内. 其它水质测试指标的平均净化效果见表 4.

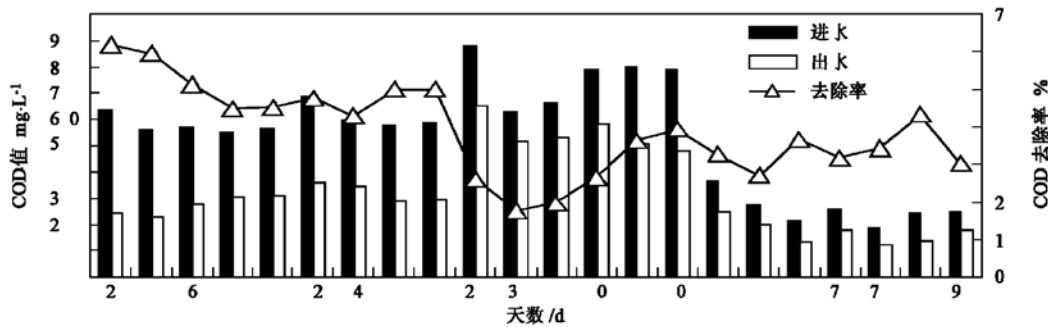


图 4 该工艺对采油废水中 COD 的去除效果

Fig. 4 Remove effect of COD of oilfield wastewater by this process

表 4 采油废水中有机物的去除效果

Table 4 Remove effect of organic compounds of oilfield wastewater by this process

测试指标	进水(平均值)	出水(平均值)	去除率/%
UV ₄₁₀ 吸光度/cm ⁻¹	0.053	0.014	73.6
UV ₂₅₄ 吸光度/cm ⁻¹	1.576	0.223	85.9
有机酸/mmol·L ⁻¹	10.36	5.02	51.5
TOC/mg·L ⁻¹	18.45	5.25	71.5
含油量/mg·L ⁻¹	3	0	100

芳香族化合物或具有共轭双键的化合物在波长 254 nm 处有吸收峰, 因此 UV₂₅₄对于测量水中此类有机物有重要意义, 可作为总有机碳(TOC)的代用

参数^[12]. 由表 4 可以看出, 进水 UV₂₅₄ 值在 1.576 cm⁻¹左右时, 出水达到了 0.223 cm⁻¹左右, UV₂₅₄ 的去除率为 85.9% 以上.

UV₄₁₀主要反映水中具有较大共轭体系的有机化合物^[13]. 由表 4 可以看出, 进水 UV₄₁₀值在 0.053 cm⁻¹左右时, 出水达到了 0.014cm⁻¹左右, UV₄₁₀ 的去除率为 73.6%, 这说明该工艺对水中的成色物质有很好地去除效果. 与此同时, 有机酸、TOC 和含油量的去除率也较高.

采用 GC/MS 分析进出水中有机物的变化情况, 从图 5 中可以看出, 响应时间小于 18min 的有机

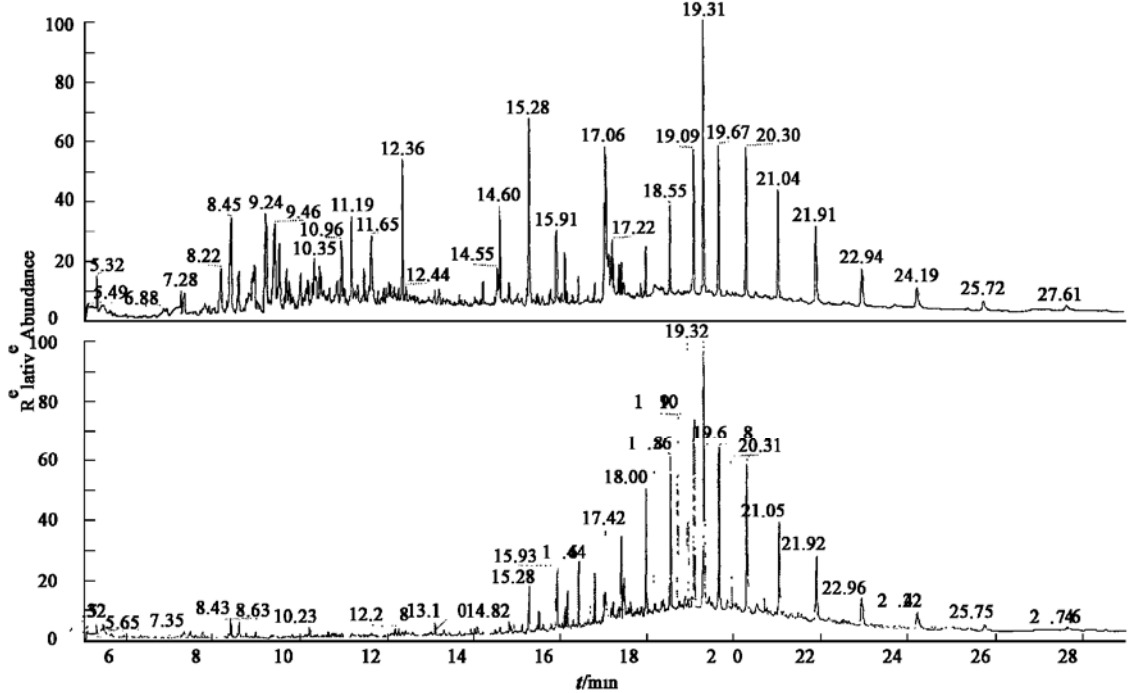


图 5 对反应前后进出水进行 GC/MS 分析的谱图

Fig. 5 Changes of organic compounds of oilfield wastewater by GC/MS analysis

物比较容易生物降解,而响应时间在此之后的物质去除效果不明显,说明该工艺能去除采油废水中大量的低分子有机物.通过检索数据库对检出的有机物进行定性和定量分析,能够确认分子式(匹配度大于 800)的有机物的去除率情况见表 5.结果发现:水样在未处理前主要含有较多的长链烷烃、苯酚类、酯类,其中以长链烷烃的含量最多;处理后水样中苯酚类物质几乎全部被去除,酯类物质则是分子量越大越难去除,去除率达 12%~81%,长链烷烃的去除率则较低,基本上都小于 10%.说明该种工艺对苯酚类、分子量相对较小的酯类的去除效果较好,而对长链烷烃和大分子酯类的去除效果并不理想,需要进一步筛选能够有效降解长链烷烃等大分子有机物的高效菌种来提高处理效果.

表 5 有机物去除率

Table 5 Removal rate of organic compounds

物质名称	响应时间/min	去除率/%
2-甲基苯酚	8.22	100
3-甲基苯酚	8.45	90
2,4-二甲基苯酚	9.46	100
1,2-苯二甲酸二丁酯	15.28	81
十五酸乙酯	15.91	39
9,12-八癸二烯酰氯	17.06	81
1,2-苯二甲酸二异辛酯	19.31	12
二十七烷	20.30	3
四十四烷	21.04	9

2.3 采油废水中各种离子对活性炭吸附能力的影响

由表 6 可知,用活性炭吸附后的采油废水, Ca^{2+} 、 Cl^- 、总碱度及总硬度都有所降低,而且 Ca^{2+} 、 Cl^- 降低幅度很大,说明活性炭对 Ca^{2+} 、 Cl^- 有较强的吸附能力.并且由于活性炭活性中心吸附了大量的 Ca^{2+} 、 Cl^- 离子,从而影响了活性炭对有机物的吸附性能,这可能是影响有机物去除率的一个原因.

表 6 活性炭对采油废水中无机离子吸附作用/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Table 6 Adsorption effect of AC on inorganic materials / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

项目	吸附前浓度	吸附后浓度
Ca^{2+}	795.8	383.7
Mg^{2+}	145.5	164.1
K^+ 、 Na^+	5 074.7	5 350.3
Cl^-	9 446.5	9 296.4
CO_3^{2-}	0	36.3
HCO_3^-	356.6	147.5
总碱度	292.5	121.0
总硬度	2 586.6	1 633.6

2.4 温度对活性炭吸附降解能力的影响

通过在不同温度下的摇瓶试验,研究温度对活性炭吸附降解能力的影响.

摇瓶试验进水 COD 值为 593.03mg/L ,分别取等量的活性炭加至锥形瓶中,并加入等量的试验用水,在不同的温度下振荡 1d 后,分别测其进出水 UV_{254} 和 UV_{410} 值.活性炭对有机物的去除效果见图 6.

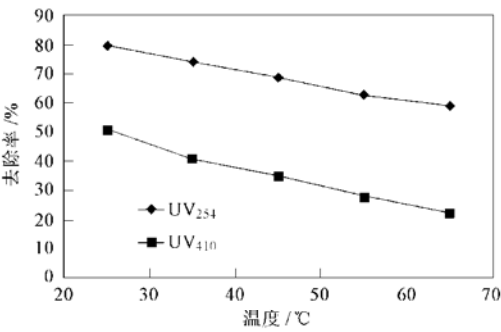


图 6 不同温度下活性炭对有机物去除效果的影响

Fig. 6 Effect of temperature on removal rate of organic compound by AC

由图 6 可见,随着温度的升高,活性炭对有机物的去除率则不断下降.由此可见,温度过高会抑制活性炭的吸附能力,不利于采油废水的处理.但在实际工程中,采油废水的温度一般在 $45\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度较高也是影响采油废水处理的一个重要因素,所以需要选用在高温下吸附效果较好的活性炭作为生物载体,并进一步培养筛选适宜高温生长的高效菌种来提高采油废水的处理效果.

3 结论

(1) 对于生物活性炭流化床工艺,采用片状果壳炭作为载体优于煤质炭,且采用 15% 的投配率,效果最好.

(2) 水中有机物去除率随着停留时间的延长而逐渐升高,选择 5h 的 HRT 比较合适.

(3) 生物活性炭流化床工艺降低 UV_{254} 、 UV_{410} 的效果十分明显,表明该工艺对于水中的较大分子量的芳香族化合物或具有共轭双键的化合物具有较高的净化效率;除此以外,有机酸、TOC 以及含油量的去除率也很高,COD 的去除率维持在 25%~45%.

(4) GC/MS 分析发现生物活性炭流化床工艺对苯酚和小分子量酯类的处理效果较好,但很难去

除长链烷烃和大分子量酯类,需进一步研究培养能够有效降解长链烷烃等分子量较大有机物的微生物.

(5) 活性炭对 Ca^{2+} 、 Cl^- 有一定的吸附能力,这些离子占据了吸附活性中心,对活性炭吸附有机物产生了不利的影响.

(6) 温度过高会抑制活性炭的吸附能力,不利于采油废水的处理,需要筛选或开发在高温下吸附效果较好的活性炭作为生物载体.

参考文献:

- [1] 于晓丽. 油田采油废水的处理现状及发展前景[J]. 石油与天然气化工, 2000, **29**(6): 327~ 328.
- [2] 陈进富, 李忠涛, 李海平, 等. 采油废水的有机构成及其 COD 的处理技术研究[J]. 石油与天然气化工, 2001, **30**(1): 47~ 49.
- [3] Campos J C, Borgesa R M H, Oliveira Filho A M, *et al.* Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes[J]. Water Research, 2002, **36**: 95~ 104.
- [4] Chen A S C, Flynn J T, Casaday A L. Removal of oil, grease and suspended solids from produced water with ceramic cross microfiltration[J]. SPE Production Engineering, 1991, (6): 131~ 135.
- [5] Steven I Safferman, Paul L Bishop. Operating strategies for aerobic fluidized bed reactors [J]. Journal of Hazardous Materials, 1997, **54**: 241~ 253.
- [6] Lazarova V, Manem J. Advances in biofilm aerobic reactors ensuring effective biofilm activity control[J]. Water Science Technology, 1994, **29**: 319~ 327.
- [7] 何卫中, 刘有智. 好氧生物流化床反应器处理有机废水技术进展[J]. 化工环保, 1999, **19**(5): 278~ 283.
- [8] Rice R G, Robson C M. Biological Activated Carbon: Enhanced Aerobic Biological Activity in GAC Systems [M]. Ann. Arbor. Science, Ann Arbor, 1982.
- [9] 兰淑澄. 生物活性炭技术及在污水处理中的应用[J]. 给水排水, 2002, **28**(12): 1~ 5.
- [10] Hojae Shim, EungBai Shin, Shang-Tian Yang. A continuous fibrous-bed bioreactor for BTEX biodegradation by a co-culture of *Pseudomonas putida* and *Pseudomonas fluorescens* [J]. Advances in Environmental Research, 2002, **7**: 203~ 216.
- [11] 成凤桂, 欧知义, 雷金波, 等. pH 电位滴定法测定油田水中有机酸[J]. 中南民族学院学报(自然科学版), 1998, **17**(4): 12~ 15.
- [12] 张自杰, 林荣忱, 金如霖. 排水工程[M]. (第三版). 北京: 中国建筑工业出版社, 1996.
- [13] Andersen Dag O, Alberts James J, Takócs Monika. Nature of natural organic mater (NOM) in acidified and limed Surface Waters [J]. Water Research, 2000, **34**: 266~ 278.