

Circox 生物膜反应器处理含聚废水的试验研究

苏 琬¹, 王三反¹, 苏兆阳², 于忠臣³, 张 昊⁴, 周 键¹

(1. 兰州交通大学 寒旱地区水资源综合利用教育部工程研究中心, 甘肃 兰州 730070;
2. 大庆油田水务公司 西水源水厂, 黑龙江 大庆 163000; 3. 东北石油大学 土木建筑
工程学院, 黑龙江 大庆 163318; 4. 中铁第五勘察设计院集团有限公司, 北京 102600)

摘 要: 聚丙烯酰胺(PAM)广泛用于油田的三次采油,由此产生了大量的含聚废水。由于PAM的高分子特性,使得含聚废水难以处理。基于生物膜法,利用Circox反应器对模拟含聚废水进行处理,经过93 d的运行,反应器出水水质稳定,对PAM、COD、TN的去除率分别达到65.7%、69.7%、54%。Circox生物膜反应器处理含聚废水在技术上是可行的。

关键词: 聚丙烯酰胺; 含聚废水; Circox反应器; 生物膜法

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0129-05

Treatment of Polyacrylamide-rich Wastewater by Circox Biofilm Reactor

SU Wan¹, WANG San-fan¹, SU Zhao-yang², YU Zhong-chen³, ZHANG Hao⁴,
ZHOU Jian¹

(1. Engineering Research Center for Cold and Arid Regions Water Resource Comprehensive Utilization <Ministry of Education>, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China; 2. West Water Plant, Daqing Oilfield Water Treatment Company, Daqing 163000, China; 3. School of Civil Engineering and Architecture, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China; 4. China Railway Fifth Survey and Design Institute Group Co. Ltd., Beijing 102600, China)

Abstract: Polyacrylamide (PAM) solutions are widely used in oil production tertiary recovery, which produces polyacrylamide-rich wastewater. High molecular weight of PAM is a major challenge in wastewater treatment. Based on biofilm treatment techniques, Circox reactor was used to treat simulated polyacrylamide-rich wastewater. After 93 days of operation, the effluent quality was stable, and PAM, COD and TN were removed at rate of 65.7%, 69.7% and 54%, respectively. It showed that Circox biofilm reactor was feasible in polyacrylamide-rich wastewater treatment.

Key words: polyacrylamide; polyacrylamide-rich wastewater; Circox reactor; biofilm treatment

聚丙烯酰胺(PAM)是一种具有良好絮凝能力的水溶性高分子聚合物,可有效降低液体之间的摩擦阻力,故应用广泛,尤其在石油开采领域应用更普

遍。大庆油田、胜利油田等大型油田已步入开采中后期,主要用PAM聚合物驱油等三次采油技术来提高原油采收率,实现了采油稳产。但该技术是提高

采油率的同时会产生大量含聚丙烯酰胺废水(简称含聚废水)^[1~4]。含聚废水具有黏度大、含油多、分散程度高、乳化严重等特点,处理异常困难^[5~9]。因废水水量巨大,采用物化方法处理成本高,加重采油企业的经济负担。生物法因其高效、低廉、无二次产物等优点成为处理含聚废水的首选技术^[10,11]。但因PAM具有稳定的长链结构,导致传统生物法对其去除率较低^[12~14]。因此,改进传统生物法或运用新型反应器成为处理含聚废水的新方向。

流化床反应器是一种新型生物反应器,利用气体或液体使载有微生物的固体填料处于悬浮态,进行气固相或液固相反应。荷兰学者Frijters在常规气提式流化床内加入一个缺氧区,开发出具有脱氮能力的Circox气提式流化床反应器^[15]。该反应器具有容积负荷高、脱氮率高、液体停留时间短、污泥负荷低等优点。笔者基于生物膜法,利用Circox反应器对模拟含聚废水进行有机物降解和同步脱氮,旨在去除PAM,改变废水水质,利于后续处理或废水的循环利用。

1 试验部分

1.1 试验装置

试验装置见图1。

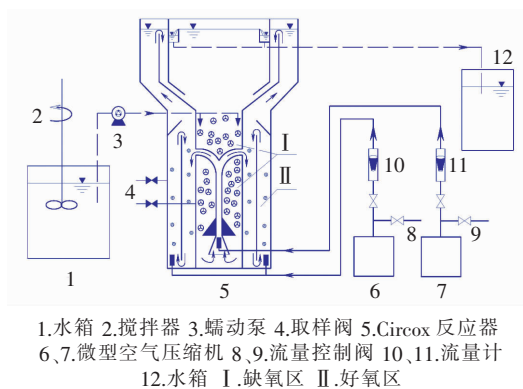


图1 试验装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

试验装置由有机玻璃制成,主要结构是三个同心圆筒(外筒、中筒和内筒),把反应器划分为两个区域:缺氧区和好氧区。缺氧区为内筒所围区域;好氧区为内、外筒之间的区域,即中筒的内、外两侧。主反应区域容积为126 L,有效容积为75 L,其中缺氧区容积为15 L,好氧区容积为36 L。缺氧区装填固定式软性填料,好氧区装填悬浮核桃壳,投加量为120 g/L。

装置运行时,利用两台空气压缩机进行曝气。中筒外侧的曝气头产生的压缩空气使核桃壳填料呈流化态,并向上运动。核桃壳上升至中筒上方后,下沉至中筒内侧,周期往复,形成沿中筒内、外侧的循环运动。在缺氧区下方的锥形筒进行曝气,利用气提形成的抽吸作用,将缺氧区内的废水抽至中筒内侧(好氧区),参与好氧区内的循环运动。废水在空间上交替流经缺氧区的固定式软性填料和好氧区的核桃壳,实现有机物和氮素的同步去除。循环速度可通过调节空气压缩机的流量来改变。

1.2 试验水质

含聚废水采用人工配制,方便控制底物浓度。药品均为分析纯(试验所用PAM的分子质量为 5×10^6 u,水解度为30%)。用 NaHCO_3 调节含聚废水的pH值,使其维持在7.5左右(6.9~8.0)。模拟废水组分如下:淀粉、PAM、 KH_2PO_4 、 FeCl_2 、 CaCl_2 分别为0~500、20~100、30、25、10 mg/L,并添加少量蛋白胨和微量元素。

1.3 分析项目及方法

COD:重铬酸钾法; $\text{NH}_3\text{-N}$:纳氏试剂光度法;TN:过硫酸钾氧化-紫外分光光度法;聚丙烯酰胺:淀粉-碘化铬比色法;生物相:光学显微镜。

1.4 接种污泥及反应器启动

接种污泥为某油田处理石化废水曝气池内的活性污泥,SVI值为105~120 mL/g,活性良好。向反应器投加载体及一定量的活性污泥,并添加适量的生物促生剂,通入模拟废水进行闷曝培养,2 d后排除剩余污泥,反应器连续运行,水力停留时间为1 h,此后的第2天和第8天对载体进行镜检。运行2 d后,通过镜检观察到载体表面附着了少量的微生物;8 d后,多数载体表面已经覆盖上一层生物膜,同时发现了少量钟虫,说明生物膜生长良好,反应器挂膜成功。反应器挂膜结束后,进入试验阶段,通过检测反应器出水指标,考察反应器对PAM的去除效果。

2 结果与讨论

2.1 Circox 生物膜反应器的启动

为使微生物能够分解PAM,通过向模拟含聚废水中逐渐增加PAM组分的方法来驯化微生物:根据进水水质的不同,前期以15 d为一个运行阶段,进水中淀粉含量由第一阶段的250 mg/L递减到第三阶段的50 mg/L;PAM含量由第一阶段的50 mg/L递增到第三阶段的150 mg/L。驯化过程中,维持进

水 C/N 值为 5~7,水力停留时间为 24 h。第一~三阶段的 COD、PAM 降解情况见图 1。

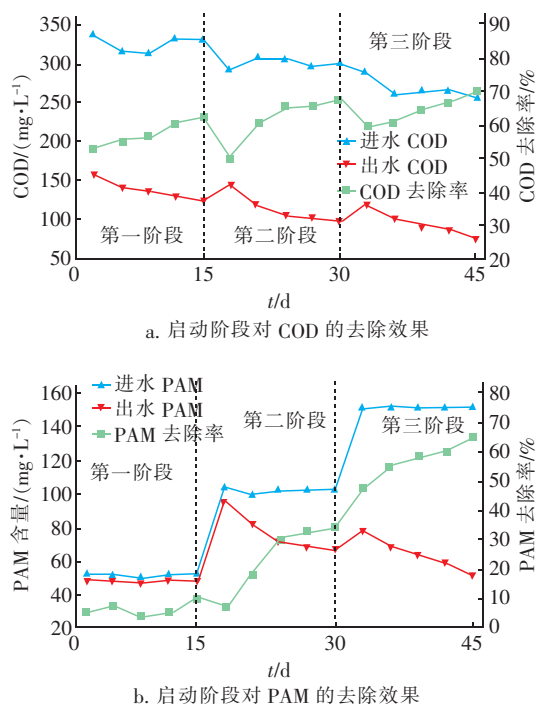


图 2 启动阶段对 COD 和 PAM 的去除效果

Fig. 2 Removal effect of COD and PAM during starting period

反应器进水 COD 的主要来源为淀粉和 PAM,由图 2(b)可知,第一阶段中进、出水 PAM 的含量相近,说明只有少量的 PAM 被微生物降解。但从图 2(a)可以看出此阶段的 COD 去除率却不断升高,说明此阶段 COD 的降低主要是因为淀粉的降解,表明淀粉优先于 PAM 被降解。分析认为:当外碳源为淀粉和 PAM 时,因 PAM 是一种极为稳定的高分子物质,与淀粉相比,具有极强的生物抗性,难以被降解,故微生物会优先选择较易降解的淀粉作为碳源。第二阶段开始,COD 去除率较之前略微下降。这是由于该阶段进水中淀粉组分减少,微生物不能适应,无法满足当前的生长需要。随着装置的运行,COD 去除率逐渐恢复并得以提高,同时 PAM 去除率明显升高。分析认为,PAM 诱导细菌体内控制 PAM 生物降解酶的基因选择性激活,在胞外分解酶的作用下,PAM 高分子长链结构断裂为易被细菌分解的短链小分子,为微生物的生长提供了新的碳源。第三阶段开始,COD 去除率出现了同第二阶段相同的下降情况,但程度要小于第二阶段,这是因为淀粉进一步减少,刺激了微生物,强化了降解 PAM 的过程,进而

降低了对淀粉的依赖。在此阶段,PAM 被大量利用,成为微生物生长所需的主要碳源,外在表现为 PAM 去除率迅速上升。第三阶段结束时 COD 去除率升至 69.7%,PAM 去除率达到 65.7%,去除效果明显,并仍有继续增大的趋势。同时在试验中发现,反应器出水的乳化程度、黏度得到显著改善,出水可用于补充油田的三次采油用水。

2.2 不同 HRT 对 PAM 降解效果的影响

在反应器运行的第四阶段(第 46~60 天),设置水力停留时间分别为 6(第 46~48 天)、12(第 49~51 天)、18(第 52~54 天)、24(第 55~57 天)、30 h(第 58~60 天),调整进水淀粉含量为 50 mg/L、PAM 含量为 150 mg/L,考察不同水力停留时间下 Circox 反应器对 PAM 的去除效果,结果见图 3。

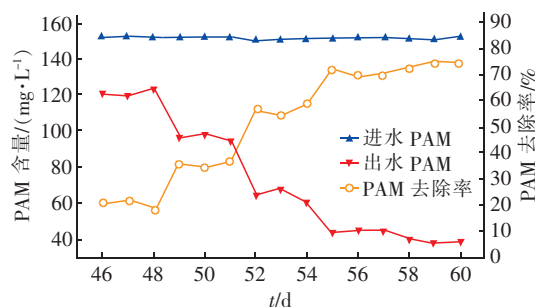


图 3 不同 HRT 下对 PAM 的降解效果

Fig. 3 Effect of HRT on degradation of PAM

由图 3 可知,HRT 对 PAM 的降解效果影响显著,且二者呈正相关关系。当 HRT 从 6 h 延长至 24 h 时,对应的 PAM 平均去除率从 20.6% 增至 74.33%。同时发现,当 HRT 由 24 h 延长至 30 h 时,PAM 的去除率虽有所增加,但增幅很小。这可能由以下原因导致:①PAM 属于大分子聚合物,其长链结构只有断裂为短链分子才可被微生物利用,但长链的断裂需要充分的水力停留时间,以保证胞外酶有充足的反应时间。②降解 PAM 的酶属于微生物的诱导酶,而非固有酶^[16],所以微生物需要一定的适应时间,才能激活并产生 PAM 生物降解酶。本次试验结果表明,水力停留时间为 24 h,是 Circox 生物膜反应器处理含聚废水的最佳水力停留时间。在后续的运行中,HRT 均取 24 h。

2.3 外加碳源对 PAM 降解效果的影响

聚丙烯酰胺可提供微生物生长所需的碳源和氮源^[15,17]。考察以 PAM 作为唯一碳源时反应器对 PAM 的去除情况。从第五阶段开始,淀粉投加量分

别为50(第61~63天)、30(第64~66天)、10(第67~69天)、0 mg/L(第70~78天),并在最后3 d(第76~78天)向进水中额外添加适量的 KH_2PO_4 , PAM 的降解情况见图4。

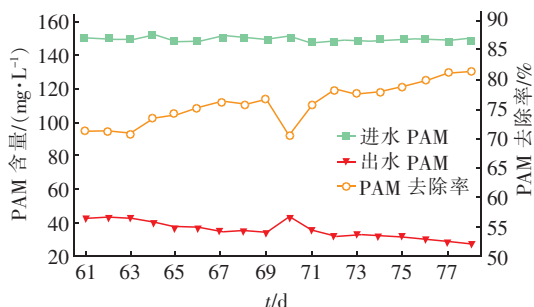


图4 外加碳源对 PAM 降解的影响

Fig. 4 Effect of external carbon sources on degradation of PAM

随着进水淀粉组分的减少,微生物对淀粉的依赖逐渐降低,降解 PAM 的能力逐渐增强,说明能以 PAM 作为唯一碳源的微生物数量增多,占据了主导地位。当淀粉含量渐变至零时, PAM 去除率出现了明显下降,这可能是由于部分必须利用淀粉的 PAM 降解菌减少引起的。在随后的运行中, PAM 去除率逐渐回升,在第73~75天, PAM 去除率维持在78%左右,大于有淀粉存在时的去除率,这表明淀粉组分的减少会促进微生物降解 PAM。

当进水额外投加 KH_2PO_4 后, PAM 去除率出现了小幅度上升,最后升至81.64%。分析认为,破坏 PAM 大分子结构的过程需要消耗大量能量,而添加的 KH_2PO_4 为微生物合成 ATP(三磷酸腺苷)提供了充足的磷源,从而促进了对 PAM 的降解。

2.4 反应器脱氮效果的研究

PAM 中的 C—N 键可在还原性酶的辅助下被微生物分泌的脱氮酶破坏,分离出 $-\text{NH}_2$ 基团^[18]。因此,含聚废水在微生物的作用下会产生大量的氮元素。Circox 反应器存在独特的缺氧区和好氧区,为微生物的硝化和反硝化反应提供了场所。第六阶段(第79~93天)在以 PAM 为唯一碳、氮源的前提下,研究反应器对模拟含聚废水的脱氮效果,见图5。第79~83天,维持原曝气条件:缺氧区为0.1 L/min,好氧区为0.3 L/min,总氮去除率为33%。第84~88天,为研究曝气条件对反应器脱氮效果的影响,改变曝气条件:缺氧区为0.2 L/min,好氧区为0.5 L/min,总氮去除率从33%上升至45%。从图5

可知,曝气量的改变使出水氨氮浓度降低,出水硝态氮浓度升高。分析认为,好氧区曝气量的增加,促进了硝化反应的进行;缺氧区曝气量的增加,加快了缺氧区废水循环的速度,有利于总氮的去除,但同时缺氧区溶解氧量也在增加,进而抑制了反硝化反应,表现为出水硝态氮含量从4.5 mg/L 升至7.5 mg/L。针对此现象,在第89~93天,改变曝气条件:缺氧区为0.15 L/min,好氧区为0.4 L/min,可以看出,出水硝态氮含量明显下降,氨氮含量略微上升,总氮去除率升至54%,去除量为15.7 mg/L,出水总氮<15 mg/L,证明该反应器对含聚废水有良好的脱氮能力。

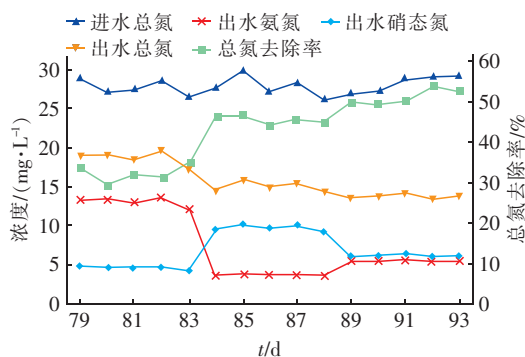


图5 反应器的脱氮效果

Fig. 5 TN removal effect of reactor

3 结论

① 反应器运行45 d后,对 PAM、COD 的去除率分别为65.7%、69.7%;运行93 d后,对总氮的去除率为54%,出水水质稳定,证明 Circox 生物膜反应器可有效去除 PAM,且对含聚废水有良好的脱氮作用。

② 当水力停留时间为24 h时,对 PAM 的去除率约为75%,去除效果明显。淀粉作为外碳源时,适量地减少其投加量可提高系统对 PAM 的去除率。

③ Circox 生物膜反应器对含聚废水的处理在技术上是有效的,可为油田处理含聚废水提供参考和借鉴。

参考文献:

- [1] 郭万奎,程杰成,廖广志. 大庆油田三次采油技术研究现状及发展方向[J]. 大庆石油地质与开发,2002,21(3):1-6.
- [2] 郭海成,肖蓝,于水利. 原油乳化液对阴离子交换膜

- 的污染特征[J]. 中国给水排水,2014,30(13):37-41.
- [3] 陈荣,饶良玉. 油田含聚污水聚合物降解技术室内实验研究[J]. 工业水处理,2012,32(6):77-79.
- [4] 付蕾,顾晓芳,杨萍萍,等. 硅藻土过滤器对新疆油田污水的处理试验研究[J]. 中国给水排水,2015,31(7):87-89.
- [5] 荆国林,于水利,韩强. 聚合物驱采油污水处理技术研究进展[J]. 工业用水与废水,2004,35(2):16-18.
- [6] 骆克峻. 聚合物降解菌的筛选评价及在油田污水生化处理中的应用[D]. 青岛:中国海洋大学,2008.
- [7] 贾彬彬. 低含聚油田采出水硅藻土过滤中试研究[J]. 中国给水排水,2014,30(19):88-90.
- [8] 王爱军. 高铁酸钾+浸泡膜处理 SP 二元驱油田采出水[J]. 中国给水排水,2016,32(5):70-73.
- [9] 刘新亮,蔺爱国,尹海亮,等. 超声波降解含聚油田污水的研究[J]. 工业水处理,2014,34(3):71-74.
- [10] 孙鸿,宋华,刘江红,等. 微生物固定化降解含聚废水[J]. 环境化学,2013,(3):419-424.
- [11] 刘江红,徐瑞丹,潘洋,等. 微生物固定化降解含聚废水研究[J]. 安全与环境学报,2013,(2):36-39.
- [12] Chatterjee S, Roy B, Roy D, *et al.* Enzyme-mediated biodegradation of heat treated commercial polyethylene by *Staphylococcal* species [J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(2):195-200.
- [13] Entry J A, Sojka R E, Hicks B J. Carbon and nitrogen stable isotope ratios can estimate anionic polyacrylamide degradation in soil[J]. Geoderma, 2008, 145(1/2):8-16.
- [14] Lu M, Wei X F. Treatment of oilfield wastewater containing polymer by the batch activated sludge reactor combined with a zerovalent iron/EDTA/air system [J]. Bioresour Technol, 2011, 102(3):2555-2562.
- [15] Frijters C T M J, Vellinga S, Jorna T, *et al.* Extensive nitrogen removal in a new type of airlift reactor[J]. Water Sci Technol, 2000, 41(4/5):469-476.
- [16] 赵修太,白英睿,刘德新,等. 含聚污水微生物降解研究进展[J]. 工业水处理,2012,32(5):10-13.
- [17] 常帆,陈立,陈亮,等. 聚合物驱采出水中聚丙烯酰胺的微生物联合降解作用研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4(11):2466-2472.
- [18] 李宜强,沈传海,景贵成,等. 微生物降解 HPAM 的机理及其应用[J]. 石油勘探与开发, 2006, 33(6):738-743.



作者简介:苏琬(1991-),女,黑龙江大庆人,硕士研究生,主要研究方向为膜法水处理技术。

E-mail:suwansunny@163.com

收稿日期:2016-08-12

推进依法行政,实现依法治水