



## 超声波改性沸石去除油田废水 COD 的实验研究

赵瑞华<sup>1,2</sup>, 商平<sup>1</sup>, 季民<sup>2</sup>

(1.天津科技大学海洋科学与工程学院,天津 300457;2.天津大学环境学院,天津 300072)

**摘要:** 为寻求廉价的吸附材料,本文利用了超声波改性沸石和活性炭处理油田废水中的 COD 进行吸附处理,讨论了吸附时间、投加量、废水的 pH 等影响因素对 COD 去除的影响,并对几种影响因素进行了正交实验设计.结果表明:当活性炭与改性沸石的质量比为 1:1,吸附时间为 30 min, pH 为 7 时得到最佳 COD 去除率 53.82%. 考虑到成本问题,超声波改性沸石在油田废水处理方面具有较好的应用前景.

**关键词:** 油田废水; 活性炭; 改性沸石; COD 去除率

中图分类号: TQ 424 文献标识码: A 文章编号: 1672-6510 (2008) 03-0045-04

### Study on Removal of COD from Oilfield Wastewater Using Zeolite Modified by Ultrasonic Wave

ZHAO Rui-hua<sup>1,2</sup>, SHANG Ping<sup>1</sup>, JI Min<sup>2</sup>

(1.College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;  
2.College of Environment, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The removal of COD from oilfield wastewater with activated carbon and zeolite modified by ultrasonic wave was experimentally investigated. The effects of the adsorption time, the amount, the pH of wastewater on the removal rate of COD were studied. And the orthogonal experiment was designed through these effects. The result shows that, the optimum removal rate of COD is 53.82%, when the mass ratio of activated carbon and modified zeolite is 1:1, and the time of adsorption is 30 min, the value of pH is 7. The modified zeolite has a good application prospect in treatment of oilfield wastewater considering of cost.

**Keywords:** oilfield wastewater; carbon; modified zeolite; COD removal rate

油田废水的产生量随着油田综合含水率的提高而不断增加,部分采油废水必须排放到环境中去,此排放水必须达到国家的排放标准. 以往的采油废水的处理工艺只针对于水中的悬浮固体(SS)和石油类污染物,但是油田废水的 COD 值往往很高,要达标排放其难度将会很大,所以在今后相当长的一段时间内, COD 达标排放将是石油企业采油废水达标排放较为困难的问题.

沸石是一种天然而价廉的非金属矿物,是呈架状结构的多孔性含水铝硅酸盐的总称. 沸石晶体内大

量的空穴和孔道,使沸石具有很大的比表面积,加上特殊的分子结构而形成的较大静电引力,使沸石具有相当大的应力场,因此可用作吸附剂、离子交换剂、干燥剂等,常用来净化气体、石油及废水处理、海水淡化等.

尽管沸石对水体中非极性溶解度小的致色有机物的去除效果不如活性炭<sup>[1]</sup>,但是它能有效地吸附水中极性较强(溶解度较大)、分子质量较小的溶解性有机物,而这些正是活性炭吸附剂的弱点. 因此,将活性炭与天然沸石配合使用能充分发挥各自的优点,可

收稿日期: 2007-12-11; 修回日期: 2008-04-02

基金项目: 天津市社会发展项目资助(06YFSF02500)

作者简介: 赵瑞华(1975—),男,河北献县人,讲师,硕士,主要从事废水治理方面的研究.

起到互补的作用. 但是由于天然沸石对 COD 的吸附效果不是很好<sup>[2]</sup>, 因此需要对天然沸石进行改性. 超声波的空化效应及引发的物理化学变化是有机物超声降解的根本原因<sup>[3]</sup>, 其能够降解很多种难降解有机物<sup>[4-6]</sup>. 目前利用改性沸石治理油田废水的报道甚少, 特别是利用超声波对沸石进行改性后再用于油田废水处理的报道还未见到. 因此, 本文利用超声波改性的沸石结合活性炭对大港油田的废水进行了处理研究.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

废水来自大港油田, 水质如表 1 所示.

活性炭 (粒状, 粒度 0.5~1 mm); 沸石粒径 0.154 mm, 表 2 列出了辽宁彰武沸石 (未改性) 的主要矿物成分.

表 1 废水水质

Tab.1 Wastewater quality

水温/°C	pH	COD/mg · L <sup>-1</sup>	悬浮物/mg · L <sup>-1</sup>	硫化物/mg · L <sup>-1</sup>	六价铬/mg · L <sup>-1</sup>	挥发酚/mg · L <sup>-1</sup>	石油类/mg · L <sup>-1</sup>
42.1	7.10~7.20	310~360	110~130	1.7~1.9	0.09~0.15	0.4~0.6	40~50

表 2 沸石中主要矿物成分的 X 射线荧光分析结果

Tab. 2 X-ray fluorescence analysis results of the major mineral constituents in zeolite

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	烧失量
65.86	0.21	13.59	1.46	0.22	0.39	2.91	2.59	3.52	0.09	9.55

### 1.2 实验设备与仪器

SHA-B 型恒温振荡器, 常州国华电器有限公司; FY130 型粉碎机, 天津泰斯特仪器有限公司; pHS-3C 型酸度计, 天津盛邦有限公司; KQ2200 超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司.

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 COD 的测定

采用重铬酸钾法测定<sup>[7]</sup>.

#### 1.3.2 沸石的改性

由于沸石在未改性之前孔隙内部含有很多水分子和其他杂质, 吸附效果较差, 因此需对沸石进行改性. 采用超声波改性方法对沸石改性后测定结果见表 3 (向 50 mL 废水中投加沸石). 超声波改性的具体过程如下: 将沸石粉碎研磨后取 2 g, 加入 1 mol/L 浓度的 NaCl 溶液浸泡, 然后放入超声波仪器中作超声改性. 30 min 之后, 取出烘干, 然后将烘干的沸石进行研磨、筛分, 取 100 目左右的沸石进行研究.

表 3 改性沸石与未改性沸石 COD 去除率对比

Tab. 3 Contrast of removal rate of COD between modified zeolite and zeolite

材 料	投加量/g		
	1.0	2.0	2.5
改性沸石	42.4	46.9	48.1
未改性沸石	8.9	11.5	12.0

#### 1.3.3 实验步骤

将活性炭或改性沸石加入到盛有 50 mL 油田废

水的锥形瓶中, 在恒温振荡器上进行振荡吸附, 静置后, 取上清液测定其 COD 值. 在实验中改变吸附时间、活性炭和改性沸石的投入量 pH, 进行不同条件下的吸附.

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响因素的讨论

#### 2.1.1 吸附时间的确定

取 6 个锥形瓶, 各锥形瓶中分别加入 2 g 粒状活性炭, 并分别加 50 mL 油田废水, 把废水的 pH 调至 5.9, 于室温下在恒温振荡器上振荡, 每隔一定时间取出一个样品进行 COD 的测定; 另取 6 个锥形瓶, 锥形瓶中分别加入 2 g 改性沸石, 重复上述操作. 实验结果如图 1 所示.

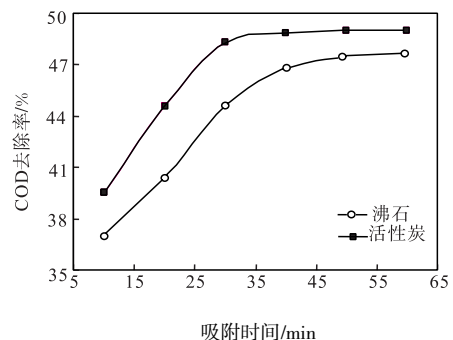


图 1 吸附时间对 COD 去除率的影响

Fig. 1 Influence of absorption time on the removal efficiency of COD

由图 1 可以看出: COD 的去除率随吸附时间的延长而增大. 活性炭在吸附 30 min 前, 吸附量的增加速度较快, 30 min 后, 吸附量的增加速度变慢, 随后吸附基本接近饱和, 说明吸附过程达到平衡. 改性沸石对 COD 的去除率也随吸附时间的延长而增大, 当吸附时间达 40 min 后, 吸附基本接近饱和.

2.1.2 投加量对 COD 去除率的影响

用 5 个锥形瓶分别装 50 mL 废水, 把废水的 pH 调至 5.9, 依次加入不同质量的活性炭, 室温下在恒温振荡器上振荡, 达到平衡后进行 COD 测定. 另取 5 个锥形瓶分别装 50 mL 废水, 依次加入不同质量的沸石, 重复上述操作. 实验结果如图 2 所示.

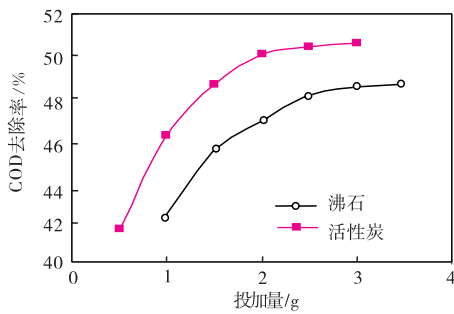


图 2 投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 2 Influence of dosage on the removal efficiency of COD

由图 2 可见, 投加量对油田废水的 COD 去除率有一定的影响. 对于活性炭, 随着投加量的增加, 去除率呈对数增长, 其对数模型回归方程的相关系数  $R^2=0.9632$ , 回归效果明显. 回归方程为  $y=5.139\ln x+45.86$ . 当投加活性炭 2 g, 即活性炭与水的质量比为 1:25 时, 污水 COD 的去除率可超过 50%. 但是投加量超过 2 g 时, 污水 COD 去除率增加不明显. 对于改性沸石, 随着投加量的增加, 去除率呈对数增长, 其对数模型回归方程的相关系数  $R^2=0.9487$ , 回归效果较好, 回归方程为  $y=5.0195\ln x+43.014$ . 当投加改性沸石 2.5 g, 即改性沸石与水的质量比为 1:20 时, 污水 COD 的去除率可超过 48%. 但是投加量超过 2.5 g 时, 污水 COD 去除率增加不明显.

2.1.3 废水 pH 对 COD 去除率的影响

取 9 个废水样 50 mL 分别置于锥形瓶中, 用 HCl 和 NaOH 溶液调节废水的 pH, 然后分别加入 2 g 活性炭, 室温下振荡至吸附平衡, 即 COD 基本恒定, 计算去除率. 另取 9 个锥形瓶, 在锥形瓶分别加入 2 g 沸石, 重复上述操作, 实验结果如图 3 所示.

从图 3 可以看出, 活性炭对 COD 的去除率随

pH 的降低而升高. 在碱性时, 变化较平缓. 在酸性时, 去除率的提高比在碱性时稍快, 但是总体上提高不大. 因此, 活性炭在酸性条件下吸附效果较好, 并随着溶液中 pH 的增大而减小, 在碱性条件下吸附效果较差. 对于改性沸石, COD 的去除率随着水溶液 pH 的增大变化不明显, 在中性条件下较好.

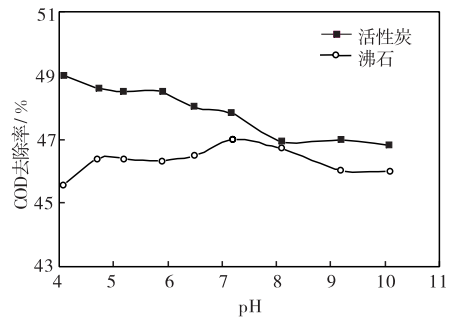


图 3 pH 对 COD 去除率的影响

Fig. 3 Influence of pH on the removal rate of COD

2.2 正交实验

从图 1—图 3 中可以看出, 利用超声波改性沸石处理油田废水的效果比活性炭差, 但是由于改性沸石的成本低廉, 在处理效果相差不是很大的情况下, 超声波改性沸石有较好应用前景. 本研究还利用活性炭和改性沸石按一定的配比同时处理油田废水, 讨论其吸附效果.

为了选择适宜的配方, 对 COD 去除率影响较大的几个影响因素进行充分考虑, 做三因素三水平的正交实验, 各因素的水平 如表 4 所示. 正交实验结果如表 5 所示.

表 4 因素水平表

Tab. 4 The graph of factors and levels

水平	因素		
	A (m 活性炭:m 沸石)	B (吸附时间/min)	C (pH)
1	1:1	10	5
2	1:13	30	7
3	3:11	50	9

从正交表中三个因素极差 R 的值可以看出, 影响 COD 去除率的三个因素的影响大小依次是: 活性炭与改性沸石的质量比 > 吸附时间 > pH, 优化水平为  $A_1B_2C_2$ , 即活性炭与改性沸石的质量比为 1:1, 吸附时间为 0.5 h, pH 为 7, 此时得到最佳 COD 去除率 53.82%.

从结果中可以看出, pH 为 7 时可以达到较好的 COD 去除效果, 由于所用的油田废水的 pH 恰好在 7 附近, 所以考虑到经济条件, 实验时可以不用调节

废水的 pH.

表 5 正交实验表  
Tab. 5 Orthogonal experiment list

实验号	列号/水平			COD 去除率/%
	A	B	C	
1	1	1	1	51.12
2	1	2	2	53.82
3	1	3	3	45.16
4	2	1	2	40.41
5	2	2	3	45.78
6	2	3	1	37.32
7	3	1	3	44.65
8	3	2	1	33.19
9	3	3	2	35.44
$M_1$	150.1	136.18	121.63	
$M_2$	123.51	132.79	129.67	
$M_3$	113.28	117.92	135.59	
$m_1$	50.03	45.39	40.54	
$m_2$	41.17	44.26	43.22	
$m_3$	37.76	39.31	45.20	
$R$	36.82	18.26	13.96	

另外,当利用最佳工艺  $A_1B_2C_2$  处理该油田废水时, COD 去除率可达到 53.82%, 此时 COD 值为 167~194 mg/L, 已经达到石油化工废水的国家一级排放标准, 因此, 利用活性炭和超声波改性沸石治理油田废水是可行的.

### 3 结 论

(1) 利用活性炭和超声波改性沸石治理的油田废水可以达到石油化工废水的国家一级排放标准, 超声波改性沸石有利于油田废水处理.

(2) 对于投加量, 活性炭对 COD 的去除率呈对数增长, 其对数模型回归方程的相关系数  $R^2=$

0.983 2. 沸石对 COD 去除率也呈对数增长, 其对数模型回归方程的相关系数  $R^2=0.974 3$ .

(3) COD 的去除率随吸附时间的延长而增大. 活性炭在吸附 30 min 后, 吸附基本接近饱和, 而沸石在吸附 40 min 后也趋于饱和.

(4) 活性炭对 COD 的去除率随 pH 的降低而升高. 沸石对 COD 的去除率随着水溶液 pH 的增大变化不明显, 但是在中性条件下较好.

(5) 活性炭和改性沸石搭配处理油田废水, 当活性炭与沸石的质量比为 1:1, 吸附时间为 0.5 h, pH 为 7 时, 可得到 53.82% 的最佳 COD 去除率.

### 参 考 文 献:

- [1] 何 杰, 刘玉林, 谢同凤. 天然沸石用于去除水体中有机污染物的效果 [J]. 水处理技术, 1998, 24 (5): 286—288.
- [2] 刘远金, 卢维盛, 李华兴. 沸石对污水中  $BOD_5$  和  $COD_{Cr}$  净化效果的研究 [J]. 土壤与环境, 2002, 11 (3): 323—324.
- [3] 席细平, 马重芳, 王 伟. 超声波技术应用现状 [J]. 山西化工, 2007, 27 (1): 25—29.
- [4] Cataid W J, Jhomas J. Sonochemical dechlorination of hazardous wasters in aqueous system [J]. Waste Management, 1995, 15 (4): 303—309.
- [5] Petrier C. Ultrasound and environment sonochemical destruction of hloroaromatic derivatives [J]. Environental Science & Technology, 1998, 32: 1316—1318.
- [6] Petrier C, Micolle M, Merlin G, et al. Characteristics of pentachlorophenate deggradation in aqueous solution by-means of ultrasound [J]. Environmental Science & Technology, 1992, 26 (8): 1639—1643.
- [7] 国家技术监督局. GB11914-89 重铬酸钾法测定水质化学需氧量 [S]. 水和废水监测分析方法, 4 版. 北京: 中国标准出版社, 2002: 210—213.