

低渗透油田压裂废水处理技术实验研究

冀忠伦 周立辉 赵敏 任建科 任小荣

(中国石油长庆油田油气工艺研究院低渗透油气田勘探开发国家工程实验室)

摘 要 通过低渗透油田压裂废水处理系列实验,研究了降黏预处理—Fe/C 微电解—絮凝处理技术,有效地降低了废水的 COD,考察 H_2O_2 、pH、Fe/C 比例、Fe/C 加量、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加量及反应时间等影响因素。结果表明此实验的优化工艺条件为: H_2O_2 加量 0.5%、pH 为 1、Fe/C 比例 1:1、Fe/C 加量 5 g/L、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加量 3 g/L、反应时间 120 min。

关键词 压裂废水;降黏;微电解

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2012)01-0015-03

0 引 言

低渗透油田的油藏特征决定在其开发过程中需要较密的井网和普遍的油井改造措施,会产生大量的压裂废水。压裂废水具有黏度高、COD 高等特点^[1],且含有多种难生化降解的高分子聚合物、固体悬浮物、原油细菌及微生物等,对环境和人类健康的影响越来越引起人们的关注。关于压裂废水处理的工艺研究,目前应用较多的是 Fe/C 微电解工艺^[4-5],文章针对低渗透油田压裂废水特征,研究降黏—Fe/C 微电解—絮凝工艺处理压裂废水的技术,对工艺条件进行优化。

1 技术原理

压裂废水的主要特点是高黏度和高 COD,高黏度会影响压裂废水的处理效果。压裂废水的黏度一般在 3~10 mPa·s 之间^[6-7],废水的流动性较差,投加的化学药剂在压裂废水中很难扩散,传质作用缓慢,导致反应时间长,处理效果差。因此降黏预处理就成为压裂废水处理的重要措施,而降 COD、消减有机污染物是压裂废水处理的关键。文章采用以 Fe/C 微电解为主体技术处理压裂废水,以 H_2O_2 作为降黏预处理剂,它可以与微电解产生的 Fe^{2+} 形成 Fenton 反应系统,强化氧化效果;以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 絮凝作为 Fe/C 微电解后的处理步骤,去除悬浮物,同时将 Fe/C 微电解反应的低 pH 值调至合适范围。

2 实验材料与方法

2.1 药剂与仪器

Fe 粉:粒径为 0.5~0.8 mm 的还原铁粉,先用稀盐酸活化,再用去离子水冲洗至中性;

C 粉:粒径为 1~1.5 mm 活性炭,用去离子水冲洗干净;

H_2O_2 (工业纯,浓度 30%)、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (分析纯);

仪器:品氏毛细管黏度计、PHS-25 型 pH 计。

2.2 分析方法

相关指标的分析方法见表 1。

表 1 水质指标分析方法

水质指标	分析方法	标准*
黏度	毛细管法	SY/T 5107—2005
pH	玻璃电极法	GB 6920—86
COD_{Cr}	重铬酸钾法	GB 11914—89
石油类	红外光度法	GB/T 16488—1996
悬浮物	重量法	GB 11901—89
色度	稀释倍数法	GB 11903—89

* SY/T 5107—2005《水基压裂液性能评价方法》;GB 6920—86《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》;GB 11914—89《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》;GB/T 16488—1996《水质 石油类和动植物油类的测定 红外光度法》;GB 11901—89《水质 悬浮物的测定 重量法》;GB 11903—89《水质 色度的测定》。

2.3 水样来源

实验用废水取自陇东油田 X264 井压裂废水,呈黑褐色,处理前水质为 COD 3 400 mg/L、石油类 48 mg/L、悬浮物 51 mg/L、黏度 6.84 mPa·s。

2.4 实验步骤

取一定量的废水于烧杯中,加入一定量的 H_2O_2 反应 15~30 min,调 pH 值,后加入一定量的 Fe/C,搅拌反应一定时间,再加入一定量 $Ca(OH)_2$,絮凝悬浮物并调节 pH 值,静置 30 min,取上清液测定 COD、石油类及悬浮物含量。

3 结果与讨论

3.1 降黏预处理

取废水 500 mL 于烧杯中,按照上述实验步骤投加不同量 H_2O_2 ,反应 30 min 后,取水样测黏度,结果见图 1。

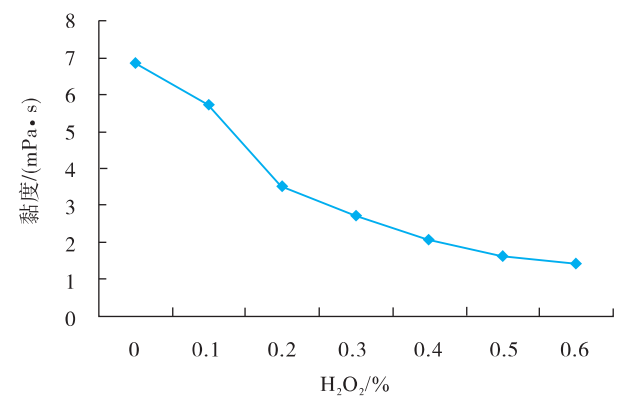


图 1 H_2O_2 降黏预处理实验

由图 1 可知,随着 H_2O_2 加量的增大,废水黏度不断降低,当 H_2O_2 加量至 0.5% 时,废水黏度小于 2 mPa·s,再增加 H_2O_2 量,黏度下降趋势变缓,从而确定 H_2O_2 加量为 0.5%。

3.2 pH 对处理效果的影响

对废水进行降黏预处理后,投加一定量的 Fe/C 粉,同时调节 pH 值,不同 pH 值对 Fe/C 微电解处理效果的影响见图 2。

由图 2 可见,pH 值是微电解反应及 COD 去除率的重要影响因素,随着 pH 值的升高,COD 去除率大幅降低,当废水 pH 值为 1 时,COD 去除率达到最大值。

3.3 Fe/C 比例对处理效果的影响

Fe/C 微电解反应中的重要影响因素是 Fe/C 比例,其决定了反应中微电池配比是否合适,能否以最大反应速度进行反应。不同 Fe/C 比例条件下,废水

COD 去除率见图 3。

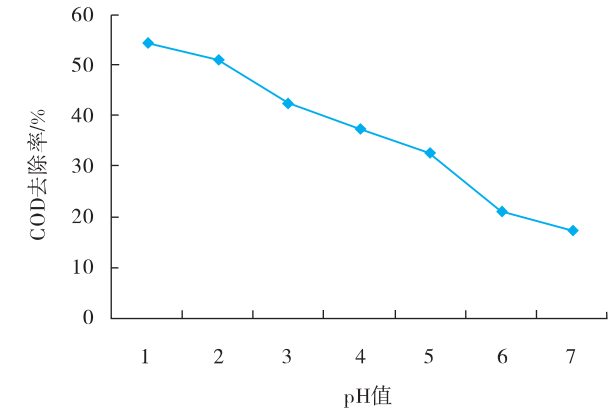


图 2 pH 对微电解反应的影响

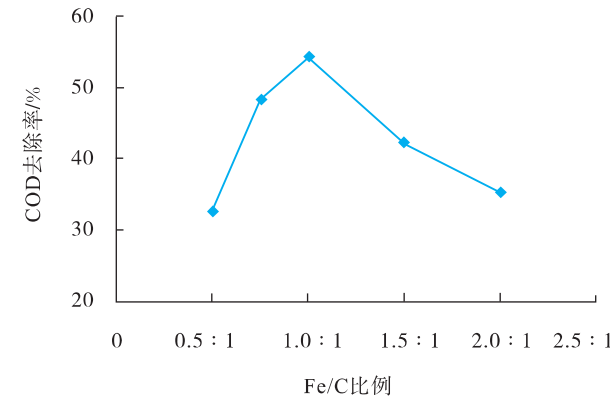


图 3 Fe/C 比例对 COD 去除率的影响

由图 3 可知,随着 Fe/C 比例的增大,COD 去除率先增大后减小,当 Fe/C 比例为 1:1 时效果最好。Fe/C 比例为 1:1 时可以形成最多的原电池,反应速率较快,COD 去除率较高。

3.4 Fe/C 加量对处理效果的影响

取预处理后的废水,调 pH 值为 1,投加不同量的比例为 1:1 的 Fe/C 粉,搅拌使反应充分进行,取水样测 COD 值,计算 COD 去除率,见图 4。

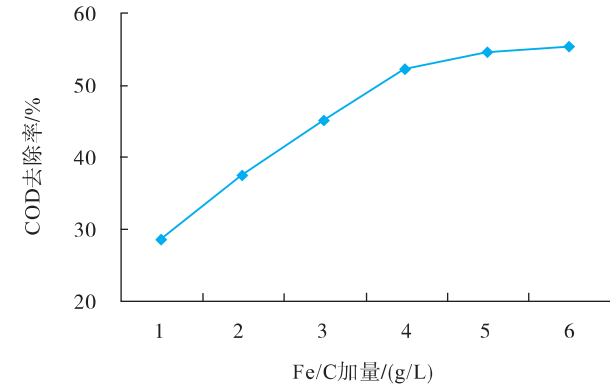


图 4 Fe/C 加量对 COD 去除率的影响

由图 4 可知,随着 Fe/C 加量的增大,COD 去除率逐渐增高,当 Fe/C 加量达到 4 g/L 以上时,COD 去除率增高趋势变缓。综合考虑处理效果和加量,确定 Fe/C 加量为 5 g/L。

3.5 反应时间对处理效果的影响

取比例为 1 : 1 的 Fe/C 粉按 5 g/L 加量投加到 pH 值为 1 的预处理废水中,搅拌进行反应,不同时间取水样测 COD 值,计算 COD 去除率,见图 5。

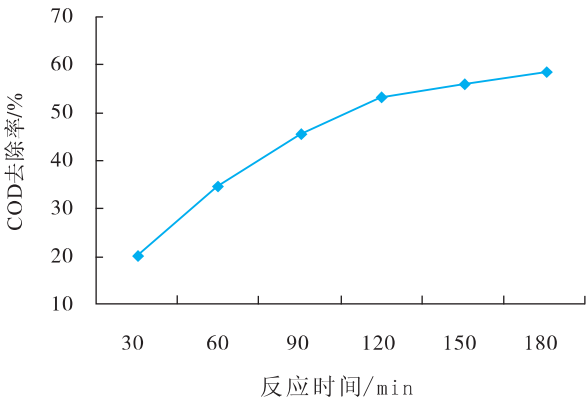


图 5 反应时间对 COD 去除率的影响

由图 5 可知,在前 120 min,COD 去除率增加较快,随着反应时间的延长,反应速率下降,COD 去除率增加较慢或基本保持不变,因此反应时间取 120 min。

3.6 Ca(OH)₂ 加量对处理效果的影响

取 Fe/C 微电解处理后的废水,分别加入不同量的 Ca(OH)₂,快速搅拌 3~5 min,慢速搅拌 10 min,静置 30 min,取上清液,测 COD 和 pH 值,计算 COD 去除率,见表 2。

表 2 Ca(OH)₂ 加量对处理效果的影响

加量/(g/L)	COD 去除率/%	pH
1	62.4	3.36
1.5	71.3	4.27
2	83.5	5.79
2.5	92.6	6.83
3	97.3	7.28

由表 2 可知,随着 Ca(OH)₂ 加量的不断增加,COD 去除率和 pH 值均不断增加,当 Ca(OH)₂ 加量为 3 g/L 时,COD 去除率达到 97.3%,pH 值为 7.28。

3.7 最佳实验条件下处理效果

在 H₂O₂ 加量为 0.5%、微电解 pH 为 1、Fe/C

比例为 1 : 1、Fe/C 加量为 5 g/L、Ca(OH)₂ 加量为 3 g/L 的条件下,反应 120 min 后处理水质达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级指标,见表 3。

表 3 最佳条件下处理效果

指标	处理后水质	标准*
COD/(mg/L)	91.8	120
石油类/(mg/L)	6.2	10
悬浮物/(mg/L)	9	150
色度	23	80
pH	7.28	6~9

* GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级指标

4 结 论

压裂废水具有高 COD、高黏度等特点,黏度高影响反应传质,反应时间长,需对压裂废水进行降黏预处理。

降黏预处理—Fe/C 微电解—絮凝技术处理压裂废水可行,最佳工艺条件为:H₂O₂ 加量 0.5%、pH 值 1、Fe/C 比例 1 : 1、Fe/C 加量 5 g/L、Ca(OH)₂ 加量 3 g/L、反应 120 min,处理后水质达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级指标。

参 考 文 献

[1] 安杰,刘宇程,陈明燕.压裂废液处理技术研究进展[J].油气田环境保护,2009,19(2):48-50.

[2] 陈明燕,吴昊,刘宇程.酸化和压裂废液处理技术研究进展[J].环境科学与技术,2010,33(6E):166-170.

[3] 万里平,李治平,王传军,等.油田压裂液无害化处理实验研究[J].河南石油,2002,16(6):39-42.

[4] 伊向艺,卢渊.用微电解氧化还原法处理油田废弃液[J].钻井液与完井液,2005,22(4):55-57.

[5] 蒋宝云,李浩,董国如,等.微电解-Fenton 联合工艺处理酸化压裂废水[J].环境科学与技术,2010,33(6E):327-331.

[6] 张玉芬,孙健.Fenton 试剂处理压裂废液氧化降黏研究[J].石油与天然气化工,2006,35(6):493-495.

[7] 周立辉.H₂O₂ 预氧化对 Fe/C 微电解处理油田压裂废水的作用研究[J].西安建筑科技大学学报(自然科学版),2009,41(6):867-870.

(收稿日期 2011-02-29)

(编辑 袁立凡)