

稠化酸返排液深度处理试验研究

孙 斌 郭占林 王海洲 刘 芳

(延长油田股份有限公司志丹采油厂)

摘 要 针对陕北某气井稠化酸返排液 pH 值低、SS 高、COD 高、矿化度高和透光率低的特点,提出采用微电解-Fenton 联合工艺处理稠化酸返排液,以期达到降低返排液 COD,为后续混凝和活性炭吸附处理提供有利条件。试验结果表明:在铁屑 20 g、活性炭 15 g、 H_2O_2 900 mg/L,微电解-Fenton 联合处理 2 h;调节 pH 值至 7.5 左右,PAC 700 mg/L、PAM 50 mg/L,混凝处理 30 min;活性炭 40 g/L,活性炭吸附处理 40 min 的条件下,处理后的稠化酸返排液 pH 值为 7.50、SS 降至 15 mg/L、COD 降至 109.3 mg/L、透光率提高至 99.5%,水质达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准。

关键词 稠化酸; 返排液; 微电解-Fenton 联合处理; 混凝处理; 活性炭吸附

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2017.03.008

文章编号:1005-3158(2017)03-0023-05

0 引 言

在油气生产过程中,为了使油气井增产、注水井增注,常常通过酸化措施消除近井底的储层伤害和增加地层渗透率来实现。目前酸液体系中的酸主要包括盐酸、土酸、稠化酸、胶凝酸、醋酸和乳化酸等^[1]。酸化时,近井地带酸的浓度高,很容易造成出砂;远井地带酸的浓度低,往往达不到酸化目的^[2]。稠化酸是在酸液中加入稠化剂,增加酸液黏度,降低酸液滤失。稠化剂形成的胶体网状结构降低了 H^+ 的扩散速度,延缓了酸液和地层岩石的反应,增大了酸液的作用距离,达到增产固砂和深部解堵的目的。随着稠化酸用量的增多,酸化返排液相应增加。酸化返排液中含有多种添加剂,如缓蚀剂、表面活性剂、铁离子稳定剂、杀菌剂等^[3],不经处理将会对环境造成危害。

1 试剂和仪器

①试剂。 H_2O_2 (重量百分比 30%)、NaOH、浓 H_2SO_4 、 Ag_2SO_4 、 $HgSO_4$ 均为分析纯;PAC(聚合氯化铝)、PAM(聚丙烯酰胺,相对分子质量为 1 200 万)、铁屑、活性炭均为工业品。

②仪器。UV-7504 紫外-可见分光光度计,上海精密仪器仪表有限公司;SHB-III(A)型循环水多用真空泵,河南省太康科教仪器厂;HJ-4 多头磁力加热搅拌器,上海越众仪器设备有限公司;LPH160pH 酸度计,赛多利斯科学仪器有限公司;CM-02 型台式 COD 测定仪,北京双晖京承电子产品有限公司;CH-02 型

台式加热器,北京双晖京承电子产品有限公司。

2 试验方法

2.1 稠化酸返排液水质分析方法

稠化酸返排液取自陕北某气井,稠化酸由盐酸、表面活性剂和其他添加剂配制而成。依据 SY/T 5523—2016《油田水分析方法》对水质组成进行分析^[4],采用分光光度法测定透光率,快速消解分光光度法测定 COD,酸度计法测定 pH 值,重量法测定 SS。

2.2 稠化酸返排液处理方法

2.2.1 微电解-Fenton 联合处理

将稠化酸返排液调节到预定 pH 值,添加到装有经预处理的铁屑和活性炭的烧杯中^[5],加入 H_2O_2 ,氧化 2 h,取上清液测定 COD。设计 $L_9(3^4)$ 正交试验,以铁屑投加量、活性炭投加量、 H_2O_2 投加量和初始 pH 值为试验因素,以处理后的稠化酸返排液上清液 COD 去除率为指标,在室温下对稠化酸返排液进行微电解-Fenton 联合处理,确定影响工艺处理的主要因素和适宜的条件。

2.2.2 混凝处理

取微电解-Fenton 联合处理后的稠化酸返排液,调节 pH 值至 7.5 左右^[6],加入 PAC 和 PAM 进行混凝处理,取上清液测定 pH 值、SS、COD 和透光率。

2.2.3 活性炭吸附处理

在确定 2.2.1 和 2.2.2 的试验条件下,向活性炭

柱注入混凝处理后的稠化酸返排液,进行活性炭吸附处理,确定活性炭投加量和吸附平衡时间。

3 结果与讨论

3.1 稠化酸返排液水质分析结果

稠化酸返排液水质分析结果见表 1。

表 1 稠化酸返排液水质分析结果

项目	pH 值	SS/(mg/L)	COD/(mg/L)	矿化度/(mg/L)	透光率/%
结果	2.15	910	4 724.9	40 700	31.30

由表 1 可知,稠化酸返排液具有 pH 值低、SS 高、COD 高、矿化度高、透光率低的特点。先通过微电解-Fenton 联合处理去除 COD,再进行混凝处理,去除 SS 和 COD,提高透光率,最后利用活性炭吸附处理。

3.2 微电解-Fenton 联合处理稠化酸返排液

取 100 mL 稠化酸返排液,用 10% NaOH 调节到预定 pH 值,添加到装有经预处理的铁屑和活性炭的烧杯中,加入适量 H_2O_2 ,氧化 2 h,使电解产生的 Fe^{2+} 和 H_2O_2 形成 Fenton 试剂,与铁炭微电解协同并强化微电解反应。设计 $L_9(3^4)$ 正交试验,确定影响微电解-Fenton 联合处理的主要因素。正交试验结果见表 2,COD 去除率主效应见图 1。

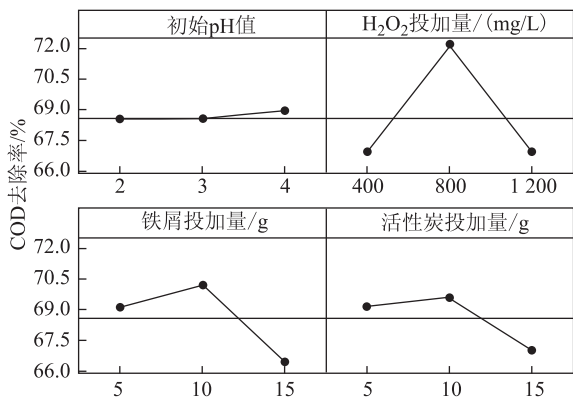


图 1 COD 去除率主效应

由表 2 可知,微电解-Fenton 联合处理后,稠化酸返排液 COD 去除率为 63.0%~74.6%。 H_2O_2 与铁屑的交互作用很显著,当 H_2O_2 投加量不变时,COD 去除率随铁屑投加量的增大先升高后降低;当铁屑投加量不变时,COD 去除率随 H_2O_2 投加量的增大亦先升高后降低。因此,最佳 H_2O_2 投加量为 800 mg/L,最佳铁屑投加量为 10 g,最佳活性炭投加量为 10 g,此时稠化酸返排液 COD 降至 1 200.1 mg/L,COD 去

率 74.6%。

图 1 表明,影响微电解-Fenton 联合处理稠化酸返排液 COD 去除率的因素依次为 H_2O_2 、铁屑、活性炭和初始 pH 值,而活性炭和初始 pH 值对 COD 去除率的影响很小,尤其初始 pH 值对 COD 去除率基本没有影响,后期试验无需调节初始 pH 值。

3.2.1 H_2O_2 投加量对微电解-Fenton 联合处理的影响

取 100 mL 稠化酸返排液加到烧杯中,加入铁屑 10 g、活性炭 10 g,再分别加入 600,700,800,900,1 000 mg/L H_2O_2 ,反应 2 h。上清液 COD 测定结果见图 2。

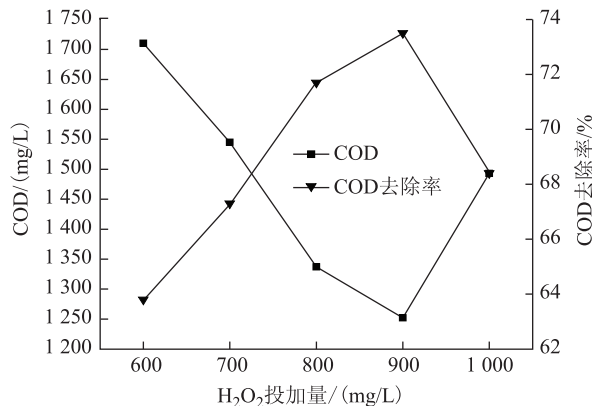


图 2 H_2O_2 投加量对微电解-Fenton 联合处理的影响

图 2 表明,随着 H_2O_2 投加量增大, $\cdot OH$ 的浓度增加,稠化酸返排液 COD 去除率上升。当 H_2O_2 900 mg/L 时,COD 去除率 73.5%;当 $H_2O_2 > 900$ mg/L 时,COD 去除率出现下降趋势,其原因为过量的 H_2O_2 与 $\cdot OH$ 反应,降低了 $\cdot OH$ 的浓度,并将 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} ,抑制了 $\cdot OH$ 的产生,影响了 COD 去除率^[7]。考虑到现场处理成本和运行费用等因素,最佳 H_2O_2 投加量为 900 mg/L。

3.2.2 铁屑投加量对微电解-Fenton 联合处理的影响

取 100 mL 稠化酸返排液加到烧杯中,分别加入 5,10,15,20,25 g 铁屑,再加入活性炭 10 g、 H_2O_2 900 mg/L,反应 2 h。上清液 COD 测定结果见图 3。

图 3 表明,随着铁屑投加量增大,稠化酸返排液 COD 去除率上升。当铁屑 20 g 时,COD 去除率 72.8%;当铁屑 > 20 g 时,过量的铁屑不能使一定质量内原电池的数目达到最多^[8],此时 COD 去除率降低。因此,最佳铁屑投加量为 20 g。

3.2.3 活性炭投加量对微电解-Fenton 联合处理的影响

取 100 mL 稠化酸返排液加到烧杯中,加入铁屑

表 2 微电解-Fenton 联合处理正交试验结果

试验号	因素				COD/(mg/L)	COD 去除率/%
	初始 pH 值	H ₂ O ₂ /(mg/L)	铁屑/g	活性炭/g		
1	2.0	400	5	5	1 521.4	67.8
2	2.0	800	10	10	1 200.1	74.6
3	2.0	1 200	15	15	1 748.2	63.0
4	3.0	400	10	15	1 573.4	66.7
5	3.0	800	15	5	1 398.6	70.4
6	3.0	1 200	5	10	1 502.5	68.2
7	4.0	400	15	10	1 611.2	65.9
8	4.0	800	5	15	1 351.3	71.4
9	4.0	1 200	10	5	1 455.3	69.2
R ₁	68.5	66.8	69.1	69.1	-	-
R ₂	68.4	72.1	70.2	69.6	-	-
R ₃	68.8	66.8	66.4	67.0	-	-
R	0.4	5.3	3.8	2.6	-	-

20 g,再分别加入 5,10,15,20,25 g 活性炭,加入 900 mg/L H₂O₂,反应 2 h。上清液 COD 测定结果见图 4。

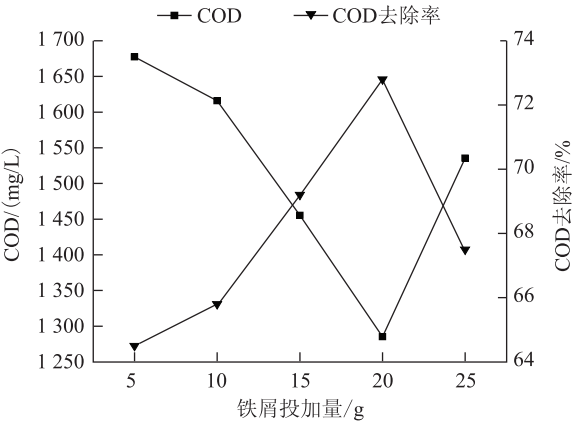


图 3 铁屑投加量对微电解-Fenton 联合处理的影响

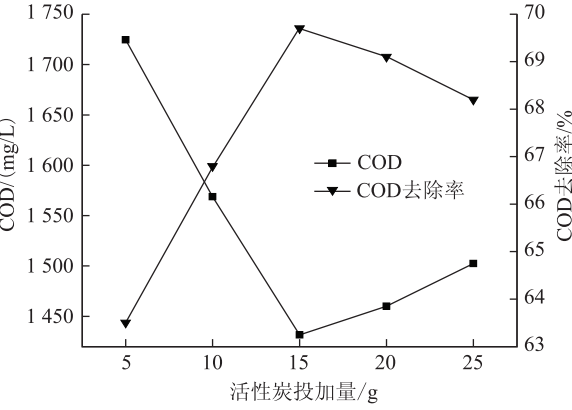


图 4 活性炭投加量对微电解-Fenton 联合处理的影响

图 4 表明,随着活性炭投加量增大,稠化酸返排液 COD 去除率呈先增加后降低的趋势。当活性炭 15 g 时,COD 去除率 69.7%;当活性炭>15 g 时,活性炭相对铁屑较多,既不能形成较多(活性炭)原电池,还抑制了原电池的电极反应,导致 COD 去除率下降^[9]。因此,最佳活性炭投加量为 15 g。

3.3 混凝处理稠化酸返排液

3.3.1 PAC 投加量的确定

取微电解-Fenton 联合处理后的稠化酸返排液,调节 pH 值至 7.5 左右,依次加入 100,300,500,700,900,1 100 mg/L PAC,再加入 20 mg/L PAM,搅拌,静置 30 min。上清液测定结果见图 5。

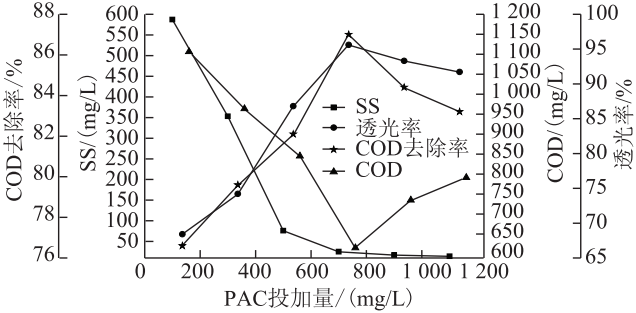


图 5 PAC 投加量的确定

图 5 表明,最佳 PAC 投加量为 700 mg/L,混凝处理后,稠化酸返排液 SS 降至 25 mg/L,透光率提高至 95.6%,COD 降至 615.4 mg/L,COD 去除率

87.0%。

3.3.2 PAM 投加量的确定

取微电解-Fenton 联合处理后的稠化酸返排液,调节 pH 值至 7.5 左右,加入 700 mg/L PAC,再依次加入 10,20,30,40,50,60 mg/L PAM,搅拌,静置 30 min。上清液测定结果见图 6。

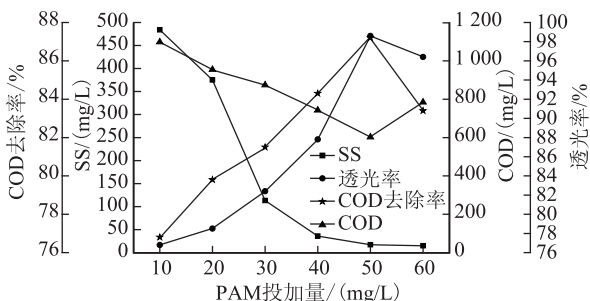


图 6 PAM 投加量的确定

图 6 表明,最佳 PAM 投加量为 50 mg/L,混凝处理后,稠化酸返排液 SS、COD 均大幅度下降,分别降至 17 mg/L 和 602.5 mg/L,COD 去除率 87.2%,透光率提高至 98.6%。

3.4 混凝处理后稠化酸返排液水质分析结果

混凝处理后稠化酸返排液水质分析结果见表 3。

表 3 混凝处理后稠化酸返排液水质分析结果

项目	pH 值	SS/ (mg/L)	COD/ (mg/L)	矿化度/ (mg/L)	透光率/ %
结果	7.50	17	602.5	39 172	98.6

由表 3 可知,混凝处理后,稠化酸返排液 SS 降至 17 mg/L,透光率提高至 98.6%,COD 降至 602.5 mg/L,COD 去除率 87.2%,COD 仍没有达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》,少量溶解性有机物还存在于稠化酸返排液中,需将混凝处理后的稠化酸返排液进行活性炭吸附处理,进一步去除 COD。

3.5 活性炭吸附处理稠化酸返排液

经微电解-Fenton 联合及混凝处理后的稠化酸返排液用活性炭柱吸附。通过单因素试验,在吸附时间 30 min 时,测定活性炭投加量对 COD 去除率的影响;在确定活性炭投加量的前提下,测定活性炭吸附时间对 COD 去除率的影响。测定结果见图 7。

图 7 表明,吸附时间 30 min,随着活性炭投加量增加,稠化酸返排液 COD 去除率增大。当活性炭 > 40 g/L 时,活性炭吸附性能变弱。考虑到处理成本等因素,最佳活性炭投加量为 40 g/L。在已确定

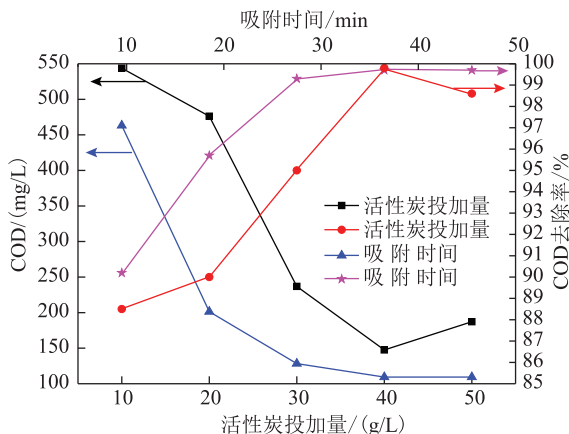


图 7 活性炭投加量和吸附时间对 COD 去除率的影响

40 g/L 活性炭投加量的条件下,随着吸附时间的增加,COD 去除率逐渐增大,但吸附时间 > 40 min 后,COD 去除率不再上升,其原因为活性炭比表面积对吸附效果有很大影响,吸附刚开始时活性炭比表面积较大,吸附性能好;随着吸附的进行,越来越多有机物附着在活性炭表面,使得活性炭比表面积减小,吸附有机物性能降低^[10]。因此,最佳吸附时间为 40 min,此时 COD 降至 109.3 mg/L,低于 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准。

3.6 活性炭吸附处理后稠化酸返排液水质分析结果

微电解-Fenton 联合、混凝和活性炭吸附处理后稠化酸返排液水质分析结果见表 4。

表 4 微电解-Fenton 联合、混凝和活性炭吸附处理后稠化酸返排液水质分析结果

项目	pH 值	SS/ (mg/L)	COD/ (mg/L)	矿化度/ (mg/L)	透光率/ %
结果	7.50	15	109.3	38 215	99.5

由表 4 可知,微电解-Fenton 联合、混凝和活性炭吸附处理后,稠化酸返排液 SS 降至 15 mg/L,透光率提高至 99.5%,COD 降至 109.3 mg/L,COD 去除率 97.7%,水质达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准。

4 结 论

①陕北某气井稠化酸返排液具有 pH 值低、SS 高、COD 高、矿化度高、透光率低的特点。

②微电解-Fenton 联合、混凝和活性炭吸附工艺处理陕北某气井稠化酸返排液的方法为:铁屑 20 g、活性炭 15 g、H₂O₂ 900 mg/L,反应 2 h;然后混凝处

理,调节 pH 值至 7.5 左右,PAC 700 mg/L、PAM 50 mg/L,混凝时间 30 min;最后用活性炭吸附处理,活性炭 40 g/L,吸附时间 40 min。

③微电解-Fenton 联合、混凝和活性炭吸附工艺处理后,稠化酸返排液 pH 值为 7.50,SS 由 910 mg/L 降至 15 mg/L,透光率由 31.30% 提高至 99.5%,COD 由 4 724.9 mg/L 降至 109.3 mg/L,COD 去除率 97.7%,水质达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准。

参考文献

- [1] 王松,李杨,庄志国,等.河南油田采油酸化废水无害化处理技术研究[J].油田化学,2008,25(1):90-93.
- [2] 崔福员,桑军元,李文杰,等.高温交联酸用稠化剂合成及性能评价[J].科学技术与工程,2016,16(35):176-179.
- [3] 殷旭东,李德豪,毛玉凤,等.铁碳微电解/ H_2O_2 耦合类 Fenton 法预处理高浓度焦化废水[J].环境工程学报,2016,10(1):212-216.
- [4] 国家能源局.油田水分析方法:SY/T 5523—2016[S].北京:石油工业出版社,2016.
- [5] 余丽胜,焦伟洲,刘有智,等.超声强化铁碳微电解-Fenton 法降解硝基苯废水[J].化工学报,2017,68(1):297-304.
- [6] 秦芳玲,李斌,任伟,等.安塞油田酸化返排液的 H_2O_2 氧化-中和-絮凝回注处理研究[J].西安石油大学学报(自然科学版),2011,26(4):67-70.
- [7] 郭俊,胡晓东,石云峰,等.铁碳微电解-Fenton 氧化预处理头孢菌素废水应用性研究[J].水处理技术,2015(2):113-116.
- [8] 付丽丽,周思彤,祝雷.微电解-絮凝预处理含油乳化废水的实验研究[J].工业水处理,2014,34(4):44-46.
- [9] 庞婷,张丽华.微电解-Fenton 法处理星形共聚醚废水研究[J].工业水处理,2016,36(1):45-47.
- [10] 丁岩,吴昌永,周岳溪,等.活性炭吸附石化二级出水有机物去除特性研究[J].环境科学学报,2016,36(4):1183-1189.

(收稿日期 2017-02-05)

(编辑 郎延红)

(上接第 22 页)

验、检测,结果为土壤中石油类浓度 1.58‰,达到 HJ 607—2011《废矿物油回收利用污染控制技术规范》含油率小于 2% 的要求。

4 结论

土壤修复剂通过一系列的物理和化学反应,可将含油污泥中的有毒有害物质固定在固化形成的网链晶格中不泄漏,并催化有机物断链分解,使其转化成类似土壤或胶结强度很大的固体,大幅度降低含油率。

根据含油污泥的成分和特点,选用不同的修复剂,并按比例加入,再通过专有的混炼设备进行处理,使受污染土壤在短时间内脱油脱水干燥、除臭、除味,有助于含油污泥的减量化、资源化、无害化处理。

参考文献

- [1] 王民仁,陈家伟,孙晓兰.国外炼油厂含油污泥处理技术[J].炼油技术与工程,1999,29(9):51-56.
- [2] 陈坦,韩融,王洪涛,等.污泥基生物炭对重金属的吸附作用[J].清华大学学报(自然科学版),2014(8):1062-1067.
- [3] 李化民,苏显举,马文铁,等.油田含油污水处理[M].北京:石油工业出版社,1992:29-30.
- [4] ROBERTA SCHUTTE. Process for reducing sludge accumulation in the hot water extraction process for oil sands: US5492628[P]. 1994-12-14.
- [5] HAHN W J. High-temperature reprocessing of petroleum oily sludge[J]. SPE production & facilities, 1994, 9(3):179-182.
- [6] 张秀霞,耿春香,冯成武.溶剂萃取—蒸汽蒸馏法处理含油污泥[J].上海环境科学,2000(5):228-229.

(收稿日期 2016-10-26)

(编辑 王薇)