

胜利油田井下压裂废水处理实验研究

景小强¹ 耿春香² 赵朝成²

(1. 胜利油田井下监测站; 2. 中国石油大学(华东))

摘要 井下压裂施工工艺复杂, 压裂废液对环境会造成污染。针对压裂废水特点, 采用絮凝-隔油法对其进行预处理, 再用次氯酸钠结合紫外光对废水进行深度处理, 可氧化降解难处理的部分高分子有机化合物。结果表明, 在适宜的处理条件下, 该法可有效去除水中COD_{Cr}和石油类, 去除率分别为98.6%、98.1%, 达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996)二级标准。

关键词 胜利油田 井下 压裂废水 絮凝 隔油 氧化 降解 实验

1 压裂废水水质

胜利油田井下压裂大队担负着整个油田的压裂、酸化、防砂、液氮施工任务, 对环境排放的污染物主要是压裂施工后的压裂废液, 该液成分复杂, 见表1。

表1 胜利油田井下压裂废水成分 mg/L

序号	污染物	压裂液返排液
1	pH值	6.0~7.2
2	色度	浊、黄褐色、灰黑色
3	石油类	323~902
4	COD _{Cr}	4728~6580
5	BOD ₅	865~1338
6	悬浮物	43~897
7	挥发酚	0.03~1.72
8	硫化物	0.3~0.8
9	氨氮	21~962
10	氰化物	≤0.004

由表1及常年监测数据可知, 此类废水主要特点是: ①含有多种有毒性且难于生物降解的高分子水溶性聚合物, COD_{Cr}浓度大于3000 mg/L; ②废水中颜色浊度高, 所含固体物多以油粒悬浮物为主, 石油类浓度大于300 mg/L^[1]。

为了减轻压裂废水对作业环境的污染, 针对压裂废水中COD_{Cr}和石油类的去除处理进行了实验研究。

2 实验

2.1 实验方法

絮凝沉淀法是当前各油田去除废水固体悬浮物

及多种可溶性物质比较经济可行的方法, 通过絮凝、隔油、沉淀对其他污染物的去除亦很有效, 但对COD_{Cr}和石油类的处理效果一直不太理想。针对COD_{Cr}、石油类难处理、难降解这一特点, 借鉴国内江苏油田的做法, 根据压裂废水的特点, 在调节pH值条件下, 利用絮凝、隔油法处理之后, 再用次氯酸钠结合紫外光对废水进行深度处理, 可氧化分解难处理的部分高分子有机化合物。该法具有快速、高效、无二次污染、污泥量少等特点, 处理后废水能够达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996)二级标准。

2.2 药剂与仪器

◆ 药剂 聚合氯化铝(工业纯)、次氯酸钠(化学纯)、有效氯5.2%

◆ 仪器 紫外灯(15W)、磁力搅拌器

2.3 实验水样

实验用废水水样取自胜利油田史127平1井压裂返排液。废水颜色呈灰黑色, 处理前水质分析结果为: 石油类450 mg/L, COD_{Cr}为6525 mg/L, SS为36 mg/L, pH值为7.28。

3 结果与讨论

3.1 絮凝实验

取一定量废水至烧杯中, 调pH值7~8范围之间, 再加入一定量的聚合氯化铝(PAC), 快速搅拌2~3 min, 然后慢速搅拌5 min, 静置30 min, 取上清液测定COD_{Cr}值及石油类的含量^[2]。实验中石油类和COD_{Cr}测定方法分别为非分散红外法及重铬酸钾氧化法^[3]。

3.1.1 pH值的影响

取水样各 500mL 于不同烧杯中, 每个烧杯中加入 100 mg PAC, 分别调节各烧杯的pH值, 不同的pH值对废水COD_{Cr}、石油类处理效果的影响见表 2。

表 2 pH 对废水 COD_{Cr} 和石油类的影响

pH	COD _{Cr} (mg/L)	石油类 (mg/L)	COD _{Cr} 去除率 (%)	石油类 去除率 (%)
4	4632.8	450.0	29	0
5	4371.8	450.0	33	0
6	4110.8	450.0	37	0
7	3393.0	409.5	48	9
8	3132.0	355.5	52	21
9	3588.8	396.0	45	12
10	3915.0	450.0	40	0

由表 2 可以看出, 当pH值为 8 时, COD_{Cr}、石油类的絮凝效果最好, 去除率分别为 52% 和 21%。

3.1.2 PAC 投加量的影响

分别取废水 500mL (石油类 450mg/L, COD_{Cr} 6525 mg/L), 调节pH至 8, 不同的PAC投加量对废水COD_{Cr}、石油类的处理效果见表 3。

表 3 PAC 对废水中 COD_{Cr} 和石油类的影响

PAC (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	石油类 (mg/L)	COD _{Cr} 去除率 (%)	石油类 去除率 (%)
50	5037.3	262.8	22.8	41.6
100	3751.9	199.8	42.5	55.6
150	2544.8	156.6	61.0	65.2
200	1226.7	109.8	81.2	75.6
250	1676.9	141.75	74.3	68.5
300	1977.1	179.55	69.7	60.1

从表 3 可知, 随着PAC投加量的增加, 絮凝效果逐渐增强, 当PAC投加量增至 200 mg/L时, 絮凝效果最佳, 此时COD_{Cr}、石油类去除率均达最大值, 分别为 81.2%、75.6%。继续增加PAC投加量, 絮凝效果反而变差, 确定PAC的最佳投加量为 200 mg/L。

3.2 隔油后测定

在得出最佳pH值和PAC最佳投加量后, 将废水水样pH值调至 8, 投加PAC 200mg/L, 使水样发生最佳絮凝反应。再取絮凝静置后的水样, 经过隔油处理, 选

取上清液, 分别测定隔油后的COD_{Cr}值及石油类含量^[2], 见表 4。

表 4 隔油后 COD_{Cr} 和石油类含量

COD _{Cr} (mg/L)	石油类 (mg/L)	COD _{Cr} 去除率 (%)	石油类 去除率 (%)
483	38.7	92.6	91.4

通过絮凝隔油后, 石油类含量从 450 mg/L降至 38.7 mg/L, COD_{Cr}从 6525 mg/L降至 483 mg/L。虽然取得较好效果, 但还未达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996) 二级标准, 需要进一步深化处理。

3.3 氧化实验

取经过絮凝、隔油后的水样 500 mL 置于烧杯中, 调节pH值最佳范围, 加入一定量的次氯酸钠, 在搅拌的同时开启紫外灯进行照射, 反应 30min 后, 静置 10 min, 取上清液测定COD_{Cr}及石油类含量。

3.3.1 光照时间的选择

取 500mL 混凝后的水样, 保持相同pH值, 用紫外灯照射不同的时间, 见图 1。随着照射时间的延长, COD_{Cr}去除率逐渐增大, 石油类的去除率也增大, 当照射时间大于 30min 后, COD_{Cr}和石油类的去除率趋于平缓。因此, 确定照射最佳时间为 30 min^[4]。

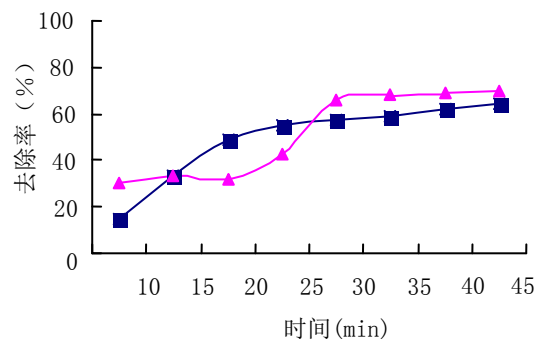


图 1 光照时间对实验影响

3.3.2 pH 值对氧化效果的影响

确定光照时间为 30min, 取 500mL 混凝后的水样, 加入 60 mg 次氯酸钠, 用紫外灯照射 30 min, 调节不同pH值, 观察pH值在次氯酸钠氧化的作用下, 对COD_{Cr}和石油类去除效果的影响。实验表明, pH值变化对石油类基本没有影响。由表 5 可以看出, pH值在 5.5~9.5 之间对COD_{Cr}氧化效果影响不大, pH值大于 10.5

时去除率有下降趋势,因此选择最佳pH值为7.5,此时COD_{Cr}去除效果最好。

表5 pH值在氧化条件下对COD_{Cr}的影响

pH	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Cr} 去除率 (%)
4.5	193.2	60
5.5	183.5	62
6.5	173.9	64
7.5	164.2	66
8.5	178.7	63
9.5	188.4	61
10.5	202.9	58
11.5	231.8	52
12.5	241.5	50

表6 次氯酸钠加量对COD_{Cr}去除效果的影响

NaClO (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Cr} 去除率 (%)
20	297.5	38.4
30	213.5	55.8
40	142.0	70.6
50	91.4	81.1
60	97.6	79.8
70	109.6	77.3
80	118.8	75.4
100	130.4	73.0
120	137.2	71.6
140	144.4	70.1
160	148.3	69.3
180	153.6	68.2

表7 最佳条件下压裂废水的处理效果

项目	废水 (mg/L)	絮凝、隔油阶段	
		处理后 (mg/L)	去除率 (%)
COD _{Cr}	6525	483	92.6
石油类	450	38.7	91.4
项目	氧化深度处理阶段		总去除率 (%)
	处理后 (mg/L)	去除率 (%)	
COD _{Cr}	91.4	81.1	98.6
石油类	8.6	77.9	98.1

3.3.3 次氯酸钠投加量对氧化效果的影响

选取经絮凝实验后的废水量500 mL, pH为7.5,

紫外灯照射30 min并搅拌条件下,考察不同浓度的次氯酸钠(以有效氯计)投加量对废水中COD_{Cr}和石油类去除率的影响。在实验中发现,石油类在氧化过程中去除率增大,浓度可下降到8.6 mg/L,氧化过程去除率逐渐提高,可达到77.9%,但其去除率不随次氯酸钠投加量的变化而变化。而随着次氯酸钠投加量的增加,COD_{Cr}去除率增加,当投加量增加到50 mg/L时,去除率不再增加。

此时COD_{Cr}浓度下降到91.4 mg/L,因此选择次氯酸钠的适宜投加量为50 mg/L。这也说明次氯酸钠与紫外光结合,对有机高分子的氧化能力可大大加强,能够氧化废水中的大部分有机物质,超过单纯加入PAC直接氧化的效果。氧化后废水颜色从灰黑色快速变为无色透明,而且沉淀物极少。表6为不同次氯酸钠投加量在氧化过程中对COD_{Cr}去除效果的影响。

3.4 最佳条件下废水处理效果

由上述絮凝、隔油、氧化实验结果,得到最佳实验条件,即PAC为200 mg/L,次氯酸钠为50 mg/L, pH值为7.5,紫外光氧化时间为30 min时,对压裂废水进行处理效果最好,实验结果见表7。

4 结论

◆ 絮凝-隔油-氧化法较好地解决了压裂废水中COD_{Cr}、石油类难降解、难处理的难题,处理后压裂废水完全达到《污水综合排放标准》(GB8978—1996)二级标准。

◆ 该法具有操作简单、无二次污染、处理效果好等特点,COD_{Cr}和石油类去除率分别为98.6%、98.1%,为其它类型的高有机废水的处理提供了参考依据。

参考文献

- [1] 陈家庆.石油化学工业环保技术概论.北京:中国石化出版社,2005,149~150
- [2] 刘真.井下作业废水处理的实验研究.油气田环境保护,2000,10(4):19~21
- [3] 国家环保局编.水和废水监测分析方法.第四版.北京:中国环境科学出版社,2002:211~212,495~496
- [4] 周丽娜,张志军.吸附-混凝-紫外光催化氧化法处理利福平废水.沈阳理工大学学报,24(2)

(修稿日期 2008-01-14)

(编辑 黎英)