

微电解技术处理钻井污水的试验研究

李宏伟¹ 李怀印¹ 于培志¹ 何焕杰²

(1. 中国石油化工股份有限公司石油勘探开发研究院;

2. 中国石油化工股份有限公司中原油田分公司钻井技术研究院)

摘 要 采用铁屑/活性炭微电解法,对化学混凝处理后的钻井污水进行试验研究,得出最佳工艺条件:起始pH为1.0、铁/炭质量比为10、反应时间3h,宜选择活性炭、铸铁作为微电解法的材料。多因素正交试验表明:对COD_{Cr}去除能力的影响顺序为:起始pH>液固比>铁/炭质量比,对两种有代表性的活性炭分别确定了最佳工艺条件。在四川普光气田普光A-2井现场试验表明,化学混凝——铁屑/活性炭微电解处理钻井污水,能够达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准要求。

关键词 四川 普光气田 钻井污水 铁屑/活性炭 微电解 COD_{Cr} 去除率 影响

0 引 言

石油天然气勘探开发过程中会产生大量钻井污水,钻井污水是钻井液高倍稀释物和油类的混和物,其成分复杂、具有COD_{Cr}(1000~70000mg/L)、悬浮物含量(1000~5000mg/L)、有毒重金属离子含量、色度(棕褐色~黑褐色)、pH和稳定性都比较高等特点^[1~3],若不经处理直接排放,将对周围环境造成污染。目前,钻井污水的处理方法有^[4~8]:电絮凝浮选法、混凝-气浮-过滤法、机械过滤法、化学混凝-强化固液分离法、生物混凝法等。从应用效果来看,上述方法中有的处理设备投资大、药剂运行费用高,有的处理效果不理想(主要表现为COD_{Cr}超标),可操作性较差。为此,本文针对钻井污水的水质特征,在利用化学混凝技术进行初步处理的基础上,选择工业固体废物铁屑作为阳极材料、果壳类活性炭作为阴极材料进行微电解深度处理技术研究,并进行了室内和现场试验,结果表明处理后的水能够达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准要求。

1 微电解技术原理

微电解技术原理是基于电化学的氧化还原反应机理,通过反应介质组成的原电池对废水进行处理的化学处理工艺,又称为内电解法、铁炭电解法,是一种集氧化还原、絮凝吸附、催化氧化、络合及电沉积等多种物理、化学和电化学作用于一体的综合性处理技术。铸铁屑是由铁素体和碳渗体构成,在污水中形

成许多微小原电池。碳的电位高,形成无数微阴极;铁的电位低,形成无数微阳极。为促进电化学反应,可在铁屑中混入部分含炭粒料,铸铁屑与含炭粒料接触,形成较大的原电池。

由于电化学反应在溶液中形成电场效应,破坏溶液中分散胶体粒子的稳定体系,胶体粒子向相反电荷的电极移动,沉积或吸附在电极上,从而去除污水中悬浮态和胶体态的污染物质。电极反应产物具有较高的化学活性,其中新生原子态[H]和新生态Fe³⁺能与污水中的许多组分发生氧化还原作用,破坏有机高分子的发色或助色基团,使其失去发色能力,使大分子物质分解为小分子物质,使难降解物质转变为易降解物质。新生态Fe²⁺和Fe³⁺是良好的絮凝剂,能进一步吸附污染物以降低其表面能,最终聚结成较大的絮体而沉淀。另外,在电化学反应中,可能产生的中间产物,例如H₂O₂、·OH等强氧化性物质,对去除水中的有机污染物十分有利。

2 室内试验

2.1 试验条件

- ◆ 试剂 阳极材料(工业品);阴极材料(果壳类、工业品)。
- ◆ 仪器 恒温干燥箱、HA-101A COD_{Cr}测定仪、医用振荡器、电光全自动分析天平。
- ◆ 分析方法 净化水水质分析和排放级别判断按照国家《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)进行。

◆ 试验用水 以濮 7-119 钻井污水为试验用水, 采用新型高效凝聚剂首先进行化学混凝处理, 原水SS 2650 mg/L、COD_{Cr}10913 mg/L, 处理后SS≤70 mg/L、COD_{Cr}≤2000mg/L, 作为进行微电解处理的试验用水。

◆ 试验条件 液固比为 20mL/g, 污水在实验柱内的停留时间 30~60 min, 反应后调整 pH 9.0~11.0。

◆ 操作步骤 取 250 mL 试验用水于 500 mL 反应瓶中, 用酸调节pH, 然后加入一定量铁屑和活性炭, 于振荡器上反应一定时间, 过滤后, 以石灰乳调节pH, 沉降 0.5 h, 取清液分析COD_{Cr}, 计算COD_{Cr}去除率。

2.2 试验结果与讨论

2.2.1 起始pH对 COD_{Cr}去除率的影响

改变起始反应pH, 维持反应时间 4 h、考察起始 pH 不同时净化水COD_{Cr}的变化, 结果见图 1。

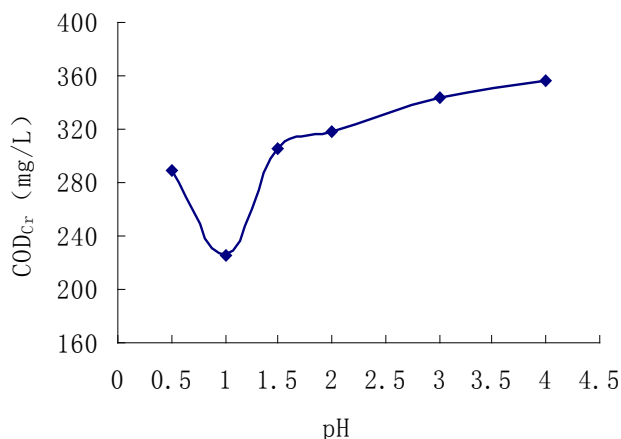


图1 起始pH对处理效果的影响

由图 1 可见, 起始pH对 COD_{Cr}去除率影响较大, pH在 1.0 附近, COD_{Cr}去除率最大, pH<1.0 时, COD_{Cr}去除率随pH降低而减小; pH>1.0 时, COD_{Cr}去除率随 pH增加而减小, 处理水色度增加。pH>4.0 以后, COD_{Cr}变化不大, 说明起始pH对处理效果影响变小。故起始 pH宜选择 1.0。

2.2.2 铁/炭质量比对 COD_{Cr}去除率的影响

铁炭质量比不同, 其体系中形成微原电池数目差异较大, 改变铁炭质量比, 维持其他试验条件为: 起始pH1.0、反应时间 4h, 测定铁炭质量比例不同时微电解反应后的COD_{Cr}变化, 结果见表 1。

由表 1 可知, 铁/炭质量比在小于 10 范围内, 净化水COD_{Cr}总体上随铁/炭质量比增加逐渐升高, 铁/炭质量比≥10 以后, COD_{Cr}变化比较平缓。分析认为,

表 1 铁炭质量比对 COD_{Cr}去除率的影响

铁炭质量比	净化水色度	净化水COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Cr} 去除率(%)
0.5	无色	91.4	87.32
1	无色	151.8	78.93
2	无色	162.2	77.49
3	无色	185.0	74.33
5	无色	184.0	74.47
10	无色	252.6	64.95
20	无色	260.0	63.92
30	无色	272.0	62.25
50	无色	291.0	59.62
100	无色	309.0	57.12

当铁屑质量较低时, 微原电池数较少, 主要表现为活性炭的吸附作用, 增加阳极材料铁屑, 微原电池数增多, 微电解对COD_{Cr}的去除逐步增加, 但当铁炭质量比超过 10 以后, 反而抑制原电池电极反应, 总的结果是使COD_{Cr}去除率趋于稳定。因此以下试验选定铁炭质量比为 10。

2.2.3 反应时间对 COD_{Cr}去除率的影响

维持pH1.0、铁/炭质量比 10, 改变反应时间, 测定微电解反应的COD_{Cr}变化, 结果见图 2。

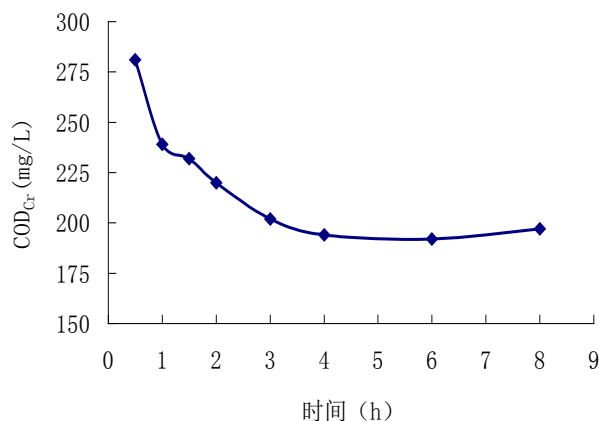


图2 反应时间对COD_{Cr}的影响

由图 2 可见, 随着反应时间延长, COD_{Cr}去除率提高。因为铁屑/活性炭形成的微原电池和污水接触时间长, 促使各种反应更加完全, 但反应时间>3h之后, 微原电池的电化学反应基本完成, COD_{Cr}去除率变化不大, 故处理时间以 3 h为宜。

2.2.4 活性炭类型对 COD_{Cr}去除率的影响

改变活性炭种类, 维持pH1.0、反应时间 3h、测定活性炭类型对 COD_{Cr}去除率的影响, 结果见表 2。

表 2 不同类型活性炭对 COD_{Cr}去除率的对比

活性炭种类	净化水色度	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Cr} 去除 率(%)
活性炭 a (20~40 目)	无色	236.4	67.19
活性炭 b (20~40 目)	无色	220.3	69.43
活性炭 c (20~40 目)	无色	219.4	69.55
活性炭 d (40~60 目)	无色	219.4	69.55
无烟煤 (20~40 目)	无色	375.9	47.84
粉煤灰 (20~40 目)	无色	401.4	44.30
焦炭 (20~40 目)	无色	409.9	43.12

由表 2 可见, 活性炭种类对 COD_{Cr}去除率影响较大, 活性炭>无烟煤>粉煤灰>焦炭。总体上果壳类和煤质活性炭的去除效果优于无烟煤、粉煤灰和焦炭, 故宜优先选择活性炭材料。

2.2.5 铁屑种类对处理效果的影响

起始pH1.0、反应时间 3h、铁炭质量比为 10, 考察不同种类铁屑对 COD_{Cr}去除率影响。结果见表 3。

表 3 铁屑种类对处理效果的影响

铁屑种类	反应后 pH	净化水 色泽	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Cr} 去除 率(%)
铁粉 (40~60 目)	5.65	无色	145.1	79.86
海绵铁 (20~40 目)	5.85	无色	136.3	81.09
铁粉 (20~40 目)	3.13	无色	128.2	82.21
铸铁 A (20~60 目)	2.95	无色	88.7	87.68
铸铁 B (2~4 mm)	1.34	无色	66.7	90.74

由表 3 可见, 铁屑种类不同, 对钻井污水深度处理效果差别较大。由于铸铁颗粒成分复杂, 炭含量高, 形成微电解原电池数目多, 氧化还原能力优于纯铁/炭形成的微电解原电池。因此, 铸铁材料的处理效果优于铁粉和海绵铁, 故宜优先选择铸铁材料。

液固比指标既与原水水质有关, 也与加入的铁屑、活性炭数量有关, 实际上是一个派生指标, 因此

在单因素试验中没有单独进行试验。

2.2.6 不同类型活性炭微电解反应正交试验

2.2.6.1 活性炭a、b正交试验

以活性炭a、b作阴极材料, 反应时间 3h, 以 pH、铁/炭比、液固比 为影响因素设计正交试验, 试验结果见表 4、5。

表 4 活性炭 a、b 微电解反应正交试验结果

编号	各因素水平			试验结果		
	pH/A	铁炭质量比/B	液固比/C (mL/g)	反应后 pH/D	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Cr} 去除率 (%)
1	0.5	8	7.5	2.13	83.3	88.44
2	1.0	10	10	5.45	115.3	84.00
3	1.5	12	12.5	5.65	191.9	73.37
4	0.5	10	12.5	1.11	104.8	85.46
5	1.0	12	7.5	4.70	116.9	83.78
6	1.5	8	10	5.68	157.2	78.18
7	0.5	12	10	2.68	95.89	86.69
8	1.0	8	12.5	2.92	126.5	82.45
9	1.5	10	7.5	5.20	145.7	79.78

表 5 活性炭 a、b 微电解反应正交试验极差分析

分析结果	pH/A	铁炭质量比/B	液固比/C (mL/g)
K1	94.66	122.3	115.3
K2	119.57	121.93	122.80
K3	164.93	134.90	141.07
极差 R	70.27	13.5	25.77
优水平	A ₁	B ₂	C ₁

其中的K1、K2、K3分别为不同因素(如pH、铁炭比等)在 1、2、3 水平(对pH来说对应的 1、2、3 水平分别为 0.5、1.0、1.5)下的出水COD_{Cr}的算术平均值, 数值越小越好。由表 4 可知, 在三个因素中, 对COD_{Cr}去除能力的影响顺序为: 起始 pH>液固比>铁炭质量比。优化的最佳条件为: 起始 pH为 0.5、铁炭比 10、液固比 7.5, 此时 COD_{Cr}去除率大于 88%; 在编号 1、7 的条件下, 可以达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)一级标准。

2.2.6.2 活性炭c、d正交试验

选择活性炭 c、d作为阴极材料, 试验条件为: 反应时间 3h, 以 pH、铁/炭比、液固比 为影响因素设计正交试验, 试验结果见表 6、7。

表 7 中K1、K2、K3指标的计算方法与意义与表

表 6 活性炭 c、d 微电解反应正交试验结果

编号	各因素水平			试验结果		
	pH/A	铁炭质量比/B	液固比/C (mL/g)	反应后 pH/D	COD _{Cr} (mg/L)	COD _{Cr} 去除率 (%)
1	0.5	3	5	5.70	125.1	82.64
2	0.5	5	10	3.10	125.1	82.64
3	0.5	10	20	1.01	166.3	76.92
4	1.0	3	10	3.75	134.6	81.32
5	1.0	5	20	1.99	150.5	79.11
6	1.0	10	5	5.79	152.1	78.89
7	1.5	3	20	5.77	221.8	69.22
8	1.5	5	5	5.89	198.1	72.51
9	1.5	10	10	5.80	158.4	78.02

表 7 活性炭 c、d 微电解反应正交试验极差分析

分析结果	pH/A	铁炭质量比/B	液固比/C (mL/g)
K1	138.8	160.5	158.4
K2	145.7	157.9	139.4
K3	192.8	158.9	179.5
极差 R	54	2.6	40.1
优水平	A ₁	B ₂	C ₂

5 相同。由表 6 可知,三个因素中,对 COD_{Cr} 去除能力影响顺序为:起始 pH>液固比>铁炭质量比。优化的最佳反应条件为:起始 pH 0.5、铁炭质量比 5、液固比 10,此时 COD_{Cr} 去除率大于 82%;在编号 1、2、4 的条件下,可以达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 二级标准。

3 现场试验

2006 年 5 月 19 日,在四川普光气田普光 A-2 井场处理钻井污水,普光 A-2 井前期为空气钻井,中间转入常规泥浆钻井。先用无机凝聚剂混凝处理后,COD_{Cr} 为 433~618 mg/L,外观呈棕黄色,根据前面室内试验取得的优化条件用微电解法进行深度处理,COD_{Cr} 为 64.3~87.6 mg/L,铁屑/活性炭微电解深度处理 COD_{Cr} 去除率为 85%~86%,达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 一级标准。表 8 为现场试验情况。

4 结 论

◆ 以濮 7-119 钻井污水为室内试验用水,首先经无机聚合物体复合而成的新型高效凝聚剂进行化学混凝处理,处理水(COD_{Cr} 含量≤2000 mg/L) 再进行铁屑/活性炭微电解深度处理,其最佳工艺条件:起始 pH 1.0、铁/炭质量比 10、反应时间 3 h。

表 8 普光 A-2 井现场试验情况 mg/L

项 目	pH	COD _{Cr}	悬浮物	六价铬
污水水质	8.10	6188	2144	6.73
净化水	6.41	75.0	31.7	0.007
标准限值*	6~9	≤100	≤70	≤0.5
项 目	石油类	硫化物	挥发酚	外观
污水水质	635	5.64	0.325	黑褐色
净化水	0.048	0.01	0.001	无色
标准限值*	≤5	≤1.0	≤0.5	-

*《污水综合排放标准》一级标准。

◆ 多因素正交试验表明,对 COD_{Cr} 去除能力的影响顺序为:起始 pH>液固比>铁炭质量比。

◆ 不同种类活性炭试验结果表明,活性炭 A/B 微电解反应优化的最佳条件为:起始 pH 0.5、铁炭比 8、液固比 7.5, COD_{Cr} 去除率大于 88%;活性炭 C/D 优化的最佳条件为:起始 pH 0.5、铁/炭质量比 3~5、液固比 5~10, COD_{Cr} 去除率大于 82%。

◆ 四川普光气田普光 A-2 井现场试验表明,化学混凝——铁屑/活性炭微电解处理钻井污水能够达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996) 一级标准。

参 考 文 献

- [1] Niar AJ, et al. Geochemical evolution and recharge of the shallow aquifers at Tulul Al aslaqif NE Jordan [J]. Environmental Geology, 2001, 41:372~383
- [2] 邹享高,杨继武. 钻井废水中主要污染物的研究[J]. 油气田环境保护, 1993, 3(2):10~14
- [3] Owens C K. Exploration and production waste management guidelines from the E&P forum. SPE 27153, 1994
- [4] 叶雅文. 国外钻井废泥浆处理水平调查[J]. 油气田环境保护, 1993, 3(1):48~56
- [5] Zmmons LM, et al. Practical approach to environmental protection in the exporation and production industry. SPE 28735, 1995
- [6] 李凡修,崔淑红,薛发生. 用二级絮凝强化技术处理钻井污水研究[J]. 油气田环境保护, 2006, 16(1):18~20
- [7] 马喜平,刘雪娟. 用混凝剂处理油田污水的应用现状及展望[J]. 钻采工艺, 2001, 24(1):79~81
- [8] 吴彬,鄢捷年. 钻井污水处理技术研究进展[J]. 钻井液与完井液, 2002, 19(4):37~41

(收稿日期 2008-07-21)

(编辑 王 薇)