

混凝—微电解—催化氧化法处理普光气田 试气酸压废液

何焕杰 马雅雅 张淑侠 位 华 詹适新 杨云鹏 马 金
中国石化集团中原石油勘探局钻井工程技术研究院

何焕杰等.混凝—微电解—催化氧化法处理普光气田试气酸压废液.天然气工业,2011,31(5):103-106.

摘 要 为了解决普光气田开发试气作业过程中产生的酸压废液污染环境的技术难题,针对试气酸压废液絮凝性差、可溶性有机物含量高和难降解的特点,在混凝—微电解处理工艺的基础上,采用 Fenton 催化氧化法开展了深度处理工艺研究。重点分析考察了氧化剂、催化剂量、pH 值和时间等因素对深度氧化处理效果的影响,最终确定出酸压废液深度处理的最佳配方和工艺条件:H₂O₂ 用量为 3 600 mg/L、催化剂量为 500 mg/L、反应 pH 值为 4.0、反应时间为 48 h、反应后调节 pH 值为 10,产生的泥渣采用复合氧化剂处理。实验结果表明:酸压废液经混凝—微电解—催化氧化工艺处理后,净化水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)的 1~2 级标准,氧化后的混合泥饼浸出液水质达到 GB 8978—1996 的 1 级标准。该工艺经现场应用后,酸压废液中主要污染物 COD 去除率达 98.0%,其他指标均达到 GB 8978—1996 的 1~2 级标准。

关键词 普光气田 混凝 微电解 催化氧化 酸压废液 处理 净化水质达标

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2011.05.028

酸压作业是高含硫气田试气作业、投产和增产等采取的重要措施之一。酸压工作液主要包括前置液、前置酸、胶凝酸、闭合酸和顶替液,这些工作液中含有盐酸(质量分数为 10%~15%)或盐酸和醋酸的混合酸,前置液中含有胍胶,其他酸液中添加了酸化缓蚀剂、缓速剂、铁离子稳定剂和渗透剂等多种处理剂^[1-6]。酸压废液中 COD(化学需氧量)含量高(一般在 3 000~15 000 mg/L 之间),胶体体系稳定,黏度高,可溶性有机物含量高,絮凝性差,难降解,仅用混凝/微电解处理很难达到 GB 8978—1996 的标准。为了解决试气酸压废液环保达标处理的技术难题,笔者针对普光高含硫气田酸压废液的特点,在混凝—微电解处理工艺基础上^[7-8],研究了 Fenton 氧化法深度处理工艺的配方和条件,确定了混凝—微电解—催化氧化处理工艺,并进行了现场应用,取得了较为满意的结果。

1 实验材料与方法

1.1 酸压废液水质

实验用酸压废液取自中国石化中原油田普光分公司普光 9 井作业废水池,酸压废液水质分析结果见表 1。酸压废液外观呈灰黄色黏稠溶液,成分复杂,具有强酸性、中高 COD 和高稳定性等特点。

表 1 普光 9 井酸压废液水质分析结果表

指标	原水	排放标准	分析方法
SS/mg·L ⁻¹	3 800	≤70	重量法
石油类/mg·L ⁻¹	120	≤10	红外分光光度法
COD/mg·L ⁻¹	5 041	≤100	重铬酸钾法
色度/倍	20	≤50	稀释倍数法
pH 值	1.56	6~9	玻璃电极法

注:SS 表示悬浮物含量。

基金项目:中国石油化工集团公司“十条龙”科技攻关项目“普光气田产能建设关键技术研究”(编号:P06054)。

作者简介:何焕杰,1962 年生,高级工程师,硕士;1989 年毕业于陕西师范大学无机化学专业,长期从事油气田废水、废液处理和废渣无害化处理及资源化研究工作。地址:(457001)河南省濮阳市中原路 59 号钻井工程技术研究院环保所。电话:(0393) 4899843,13839335891。E-mail:huanjie_962@163.com

1.2 实验材料和仪器

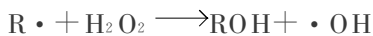
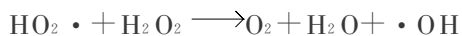
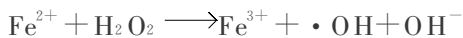
实验材料:SYN 复合混凝剂(铝盐和铁盐混合物);高分子量阴离子 HPAM;石灰;硫酸(质量分数 98%);铸铁屑(20 目);活性炭(20~40 目); H_2O_2 (30%)水溶液; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等。

实验仪器:JBV-II 型絮凝搅拌机、pHs-3C 型酸度计、BG-I 型微孔薄膜过滤仪、全自动电光分析天平、721 分光光度计、HCA-100COD 消解器。

1.3 实验方法

Fenton 催化氧化法:取经混凝—微电解处理^[8](出水 COD 为 296 mg/L)的酸压废液 250 mL 于 500 mL 反应瓶中,用(1+1)硫酸调节 pH 至定值,依次加入一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 30% 的 H_2O_2 ,搅拌反应至预定时间后,用石灰乳调节 pH 值为 10.0,搅拌下加入少许 HPAM 水溶液,静置 30 min。取上层清液分析色度和 COD。

Fenton 试剂具有强氧化性,其反应机理为:



Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应很快,生成氧化能力很强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。与 Fe^{3+} 共存时, Fe^{3+} 与 H_2O_2 反应缓慢生成 Fe^{2+} ,接着 Fe^{2+} 再与 H_2O_2 迅速反应生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 与有机物 RH 反应生成自由基 $\cdot\text{R}$, $\cdot\text{R}$ 进一步氧化最终使有机物结构发生碳链裂变,氧化为 CO_2 和 H_2O ,从而使酸压废液的 COD 值大大降低。

2 结果与讨论

2.1 混凝处理效果

用混凝法^[8]进行预处理后测得上层清液的色度、pH 值、COD、SS 和石油类,数值分别为 5 倍、6.5、1 120 mg/L、30 mg/L、6.5 mg/L。

2.2 混凝出水微电解处理效果

用微电解法^[8]对上述混凝出水进行处理后测得上层清液的色度、pH 值、COD、SS 和石油类,数值分别为 4 倍、8.5、296 mg/L、26 mg/L、0.046 mg/L。表明酸压废液经混凝—微电解预处理后,除 COD 不达标外,其他指标均符合 GB 8978—1996 的 1 级标准。因此以

下实验重点解决酸压废液 COD 的深度去除难题。

2.3 酸压废液深度氧化工艺研究

2.3.1 氧化方法优选

分别用 Fenton 催化氧化和 UV-Fenton 催化氧化法对酸压废液预处理水进行深度处理(Fenton 催化氧化条件:pH 值为 3.5, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为 400 mg/L, H_2O_2 用量为 3 600 mg/L,调整 pH=10.0, $t=15$ h;UV-Fenton 催化氧化法条件:紫外灯 20 W,pH=3.5, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为 500 mg/L, H_2O_2 用量为 3 600 mg/L,调整 pH=10.0, $t=15$ h)。结果见表 2。

表 2 不同氧化法对酸压废液深度处理效果的影响表

处理方法	微电解	Fenton 催化氧化	UV-Fenton 催化氧化
COD/mg·L ⁻¹	296	164.3	165.1
COD 去除率	—	44.15%	43.88%

由表 2 可见,两种催化氧化技术对酸压废液混凝—微电解出水的深度处理效果相近,考虑到 UV-Fenton 催化氧化法工业化运行实施难度大,成本高,为此系统开展 Fenton 催化氧化工艺探究。

2.3.2 pH 值的影响

图 1 示出 H_2O_2 用量为 4 800 mg/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为 200 mg/L、 $t=14.5$ h,调整 pH=10.0 时,不同起始 pH 值与 COD 去除能力的关系。可以看出,pH 值在 4 附近时 COD 去除效果最好。pH 值小于 3 和大于 5,效果要差得多。这是因为酸性环境中 H^+ 浓度过高, Fe^{3+} 不能顺利地还原为 Fe^{2+} ,催化反应受阻,降低了氧化能力;在 pH=4 酸性环境中,Fenton 试剂反应中激发出的羟基自由基氧化能力很强,能有效地分解降解有机物;当 pH 值较高时,不仅抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[9],而且使溶液中的 Fe^{2+} 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力,造成了对 COD 去除能力不高的现象。所以适宜的 pH 值为 4.0。

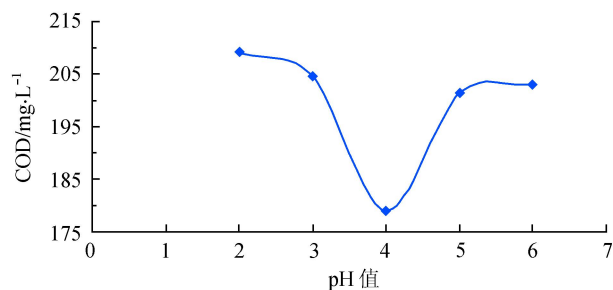


图 1 pH 值对 COD 去除能力的影响图

2.3.3 H₂O₂ 用量的影响

不同 H₂O₂ 加量对 COD 去除能力的影响见图 2 (pH=4.0,FeSO₄·7H₂O 用量为 200 mg/L,t=14.5 h,调整 pH=10.0)。可见,H₂O₂ 用量对混凝—微电解预处理水的 COD 深度去除影响较大,H₂O₂ 用量在 1 200~7 200 mg/L 范围内,COD 去除率先随其用量增加而升高,在 3 600~4 800 mg/L 之间达到最大值,之后随用量升高而降低。这是因为 H₂O₂ 浓度较低时,随 H₂O₂ 浓度增加,产生的·OH 量增加;但当 H₂O₂ 浓度过高时,过量的 H₂O₂ 不但不能产生更多的自由基,反而一开始就把 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺,而氧化是在 Fe²⁺ 的催化下进行,这样既消耗了 H₂O₂,其还原性还从一定程度上增加了出水的 COD 值。所以 H₂O₂ 用量选定为 3 600 mg/L。

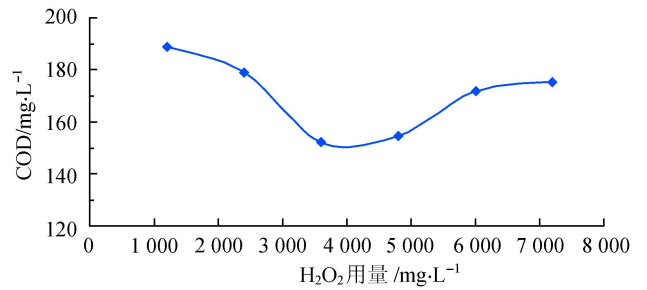


图 2 H₂O₂ 用量对 COD 去除能力的影响图

2.3.4 FeSO₄·7H₂O 用量的影响

图 3 示出 H₂O₂ 用量为 3 600 mg/L、pH 值为 4.0、t=14.5 h,调整 pH=10.0 时,不同 FeSO₄·7H₂O 用量与 COD 去除能力的关系。可以看出,COD 去除能力随 FeSO₄·7H₂O 用量增加逐渐升高,并在其用量为 500 mg/L 时,COD 为最低即去除能力最强。FeSO₄·7H₂O 用量大于 500 mg/L 时,COD 的去除能力呈降低趋势。这可能是由于过多的 Fe²⁺ 与·OH 发生副反应,消耗了·OH,导致 COD 去除能力的下降。为此以下实验选定 FeSO₄·7H₂O 用量 500 mg/L。

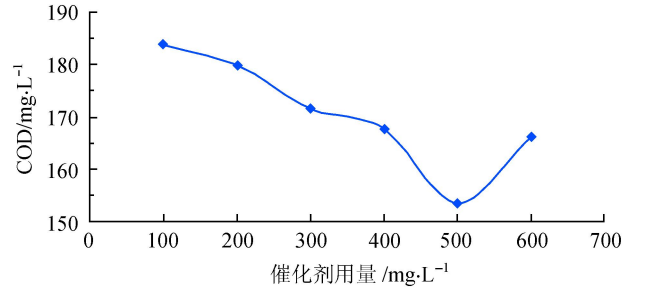


图 3 FeSO₄·7H₂O 用量对 COD 去除能力的影响图

2.3.5 时间的影响

不同反应时间与 COD 去除能力的关系见图 4 (pH=4.0,H₂O₂、FeSO₄·7H₂O 用量依次为 3 600 mg/L、500 mg/L,调整 pH=10.0)。可见,反应时间增加,COD 去除率逐渐升高。从反应时间和 COD 去除能力对应的关系看,酸压废液中有机的去除难度较大,反应时间较长,表明 COD 氧化降解去除的反应速度较慢。为此选定反应时间为 48 h。

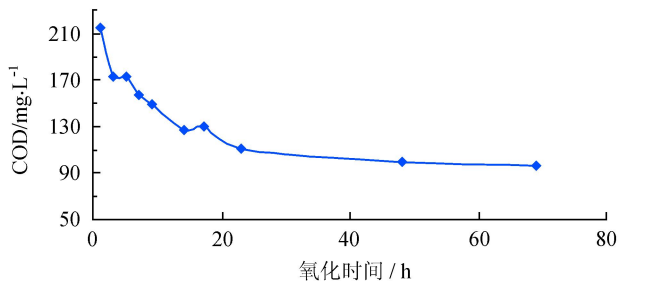


图 4 氧化时间对 COD 去除能力的影响图

2.3.6 验证实验

采用普光 9 井和普光 11 两口井的酸压废液,在 pH=4,FeSO₄·7H₂O 用量为 500 mg/L,H₂O₂ 用量为 3 600 mg/L,调整 pH=10.0,t=48 h 的最佳实验条件下,考察催化氧化深度处理工艺的适应性。实验结果见表 3。

表 3 酸压废液混凝—微电解—催化氧化工艺的应用评价表		
井号	原水 COD /mg·L ⁻¹	净化水 COD /mg·L ⁻¹
普光 9	5 041	121.6
普光 11	6 426	146.8

由表 3 可见,采用混凝—微电解—催化氧化工艺处理普光 9 井和 11 井酸压废液,净化水中的 COD 值均小于 150 mg/L,达到 GB 8978—1996 的 2 级标准,表明催化氧化工艺对酸压废液混凝—微电解处理水的深度处理具有良好的适应性。

2.3.7 泥饼的处理

普光 9 井酸压废液净化处理的混合泥饼(包括混凝、微电解和催化氧化)无害化处理前后浸出液的分析结果见表 4。可见,酸压废液经混凝—微电解—催化氧化工艺处理后,混合泥饼浸出液中除 COD 值超标外,其他指标均达到 GB 8978—1996 的 1 级标准。采用 2% (质量分数)的以次氯酸钙为主的复合氧化剂处理后,固体废物浸出液中 COD 值为 86.2 mg/L,小于 100 mg/L。其他指标均达到 GB 8978—1996 的 1 级

表 4 酸压废液处理后的混合泥饼无害化处理实验结果表

项目	普光 9 井		国标限值
	处理前	处理后	
COD	1 083.8	86.2	≤100
石油类	2.35	0.560	≤10
Cr ⁶⁺	0.056	未检出	≤0.5
硫化物	0.058	0.028	≤1.0
挥发酚	0.046	未检出	≤0.5
pH 值	8.81	8.25	6~9
色度/倍	25	0	≤50

注:除 pH 值和色度外,其他指标单位均为 mg/L。

标准,实现了无害化处理。

2.4 现场应用试验

对普光 9 井和铁北 1 井两口探井试气产生的酸压废液,采用混凝—微电解—催化氧化法进行了现场试验。处理设备由混凝反应器、板框压滤机、微电解反应器和氧化反应器等组成。表 5 是普光 9 井和铁北 1 井的酸压废液处理前后水质分析对比结果。

表 5 普光 9 井和铁北 1 井酸压废液处理前后水质分析表

项目	普光 9 井		铁北 1 井		国标限值
	处理前	处理后	处理前	处理后	
COD	5 041	95.56	3 061	97.5	≤100
悬浮物	2 800	30	2 106	35	≤70
挥发酚	3.25	0.046	2.45	0.028	≤0.5
Cr ⁶⁺	0.356	0.006	0.268	0.004	≤0.5
石油类	45.6	—	63.8	—	≤10
pH 值	1.56	9.0	1.55	9.0	6~9
色度/倍	20	2	30	1	≤50

注:除 pH 值和色度外,其他指标单位均为 mg/L。

表 5 数据表明,与国标值比较,普光 9 井和铁北 1 井 2 口井的酸压原液色度不超标,SS 超标 30~40 倍、COD 超标 30~50 倍、石油类超标 4.5~6.3 倍、pH<9。经混凝—微电解—催化氧化工艺处理后,污染物指标均达到 GB 8978—1996 的 1 级标准。普光 9 井的现场试验效果优于室内结果,可能是由于现场试验滞后,

处理时因掺混有部分雨水导致酸压废液污染浓度降低的缘故。

3 结论

1) 普光高含硫气田试气酸压废液采用混凝—微电解—催化氧化组合工艺,可实现达标处理。

2) Fenton 催化氧化深度处理酸压废液的最佳配方和工艺条件为:pH 值为 4.0, H₂O₂ 加量为 3 600 mg/L, FeSO₄ · 7H₂O 加量为 400 mg/L, 氧化时间为 48 h; 处理过程中产生的混合泥饼,经复合氧化剂氧化处理后, COD<100 mg/L。

3) 混凝—微电解—催化氧化工艺在普光 9 井和铁北 1 井进行了现场应用试验,处理后的水质污染物指标达到 GB 8978—1996 的 1 级标准。

参 考 文 献

[1] 黄浪,马自俊,蔡永生,等.镀铜铁屑/H₂O₂法预处理油田酸化废水[J].工业水处理,2006,26(4):28-30.

[2] 卫秀芬.压裂酸化措施返排液处理技术方法探讨[J].油田化学,2007,24(4):384-388.

[3] 蒋珍菊,赵立志,曾志农,等.凝析沉降—微电解—氧化—吸附法处理高 COD_{Cr}气田水[J].天然气工业,2002,22(2):86-89.

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

[5] 万里平,赵立志,孟英峰,等.油田酸化废水 COD 去除方法的研究[J].石油与天然气化工,2001,30(6):318-320.

[6] 何红梅,赵立志,范晓宇.生物法处理压裂返排液的实验研究[J].天然气工业,2004,24(7):71-73.

[7] 蓝连贺.内电解法处理印染废水的效果研究与分析[J].工业水处理,2004,24(7):24-27.

[8] 许春萱,何焕杰,陈强,等.油气田特种作业废水无害化处理技术研究[R].信阳(河南):信阳师范学院,中原石油勘探局,2004.

[9] 黄志宇,鲁红升,李建波,等.气井钻井废水深度处理实验研究[J].天然气工业,2005,25(5):44-46.

(修改回稿日期 2011-03-25 编辑 赵 勤)