

# 胜利油田井下压裂废水处理实验研究

景小强<sup>1</sup> 耿春香<sup>2</sup> 赵朝成<sup>2</sup>

(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<sub>Cr</sub>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 <sub>Cr</sub> | 4728~6580 |
| 5  | BOD <sub>5</sub>  | 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<sub>Cr</sub>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<sup>[1]</sup>。

为了减轻压裂废水对作业环境的污染, 针对压裂废水中COD<sub>Cr</sub>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<sub>Cr</sub>和石油类的处理效果一直不太理想。针对COD<sub>Cr</sub>、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<sub>Cr</sub>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<sub>Cr</sub>值及石油类的含量<sup>[2]</sup>。实验中石油类和COD<sub>Cr</sub>测定方法分别为非分散红外法及重铬酸钾氧化法<sup>[3]</sup>。

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<sub>Cr</sub>、石油类处理效果的影响见表 2。

表 2 pH 对废水 COD<sub>Cr</sub> 和石油类的影响

| pH | COD <sub>Cr</sub><br>(mg/L) | 石油类<br>(mg/L) | COD <sub>Cr</sub><br>去除率 (%) | 石油类<br>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<sub>Cr</sub>、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<sub>Cr</sub> 6525 mg/L), 调节pH至 8, 不同的PAC投加量对废水COD<sub>Cr</sub>、石油类的处理效果见表 3。

表 3 PAC 对废水中 COD<sub>Cr</sub> 和石油类的影响

| PAC<br>(mg/L) | COD <sub>Cr</sub><br>(mg/L) | 石油类<br>(mg/L) | COD <sub>Cr</sub><br>去除率<br>(%) | 石油类<br>去除率<br>(%) |
|---------------|-----------------------------|---------------|---------------------------------|-------------------|
| 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<sub>Cr</sub>、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<sub>Cr</sub>值及石油类含量<sup>[2]</sup>, 见表 4。

表 4 隔油后 COD<sub>Cr</sub> 和石油类含量

| COD <sub>Cr</sub><br>(mg/L) | 石油类<br>(mg/L) | COD <sub>Cr</sub><br>去除率<br>(%) | 石油类<br>去除率<br>(%) |
|-----------------------------|---------------|---------------------------------|-------------------|
| 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<sub>Cr</sub>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<sub>Cr</sub>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<sub>Cr</sub>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<sub>Cr</sub>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<sup>[4]</sup>。

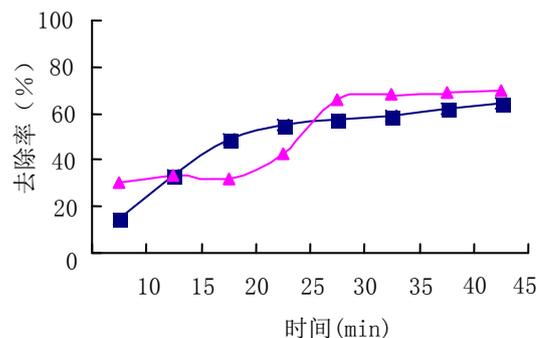


图 1 光照时间对实验影响

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<sub>Cr</sub>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<sub>Cr</sub>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<sub>Cr</sub>去除效果最好。

表 5 pH 值在氧化条件下对 COD<sub>Cr</sub> 的影响

| pH   | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | COD <sub>Cr</sub> 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<sub>Cr</sub> 去除效果的影响

| NaClO (mg/L) | COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | COD <sub>Cr</sub> 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 <sub>Cr</sub> | 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 <sub>Cr</sub> | 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 30min 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<sub>Cr</sub> 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 8.6mg/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<sub>Cr</sub> 去除率增加,当投加量增加到 50mg/L 时,去除率不再增加。

此时 COD<sub>Cr</sub> 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<sub>Cr</sub> 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 30min 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<sub>Cr</sub>、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<sub>Cr</sub> 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)