

油田酸性废水氧化除铁技术实验研究

刘 宁

(中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院)

摘 要 酸化作业是提高单井产量以及修复枯竭井的重要措施,返排废液具有酸性强、腐蚀性强、含铁高、矿化度高等特点。因此,有效减少铁离子等其他成垢离子,降低悬浮物浓度以达到《长庆油田公司采出水处理及回注暂行标准》是酸性废水处理的难点。实验研究 Fenton 试剂、次氯酸钠、曝气三种氧化工艺除铁效果以及污泥产生量,最终确定复合碱调节 pH 值后曝气氧化除铁工艺效果最佳,以 1.48 L/min 流量曝气 60 min,处理后出水总铁为 0.31 mg/L,透光率为 97.5%,总铁指标达到《长庆油田公司采出水处理及回注暂行标准》。

关键词 油田;酸性废水;氧化除铁;曝气氧化

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2018.01.008

文章编号:1005-3158(2018)01-0028-04

0 引 言

对于低压、低渗透油田,酸化解堵重复压裂等措施已成为油田稳产的重要手段,由于酸液体系含有盐酸、氢氟酸、硝酸、有机酸等主剂,还有缓蚀剂、缓速剂、铁稳定剂等多种添加剂。因此,返排酸化废液具有酸性强、含铁高、矿化度高等特点。近年来国内外有关酸化压裂液的处理技术研究较多,鉴于单一方法处理效果不理想,因此,大部分均采用多种方法联合处理。Garbutt C F 报道了一种采油废水处理工艺,将水力旋流器引入流程,替代传统的隔油与浮选单元,然后经一级过滤、汽提塔脱硫、石灰软化、二级过滤,然后经阳离子交换后排至蒸汽锅炉^[1]。该技术可以将硬度为 2 000 mg/L、硫化物为 500 mg/L、总溶解固体 TDS 为 10 000 mg/L、含油量为 200 mg/L 的采油废水转变为蒸汽锅炉用水。Madian ES 等报道的 Mobil 石油公司处理印度尼西亚 Arun 油田采油废水。采用化学破乳除油、气浮、生化联合工艺替代过去的混凝—过滤或混凝—气浮—过滤工艺^[2]。但上述工艺路线较为复杂,成本高,在油田的应用受到一定的限制。

1 酸性废水氧化除铁工艺

结合 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 与 OH^- 沉淀的方程式与浓度积可以得到 Fe^{2+} 开始沉淀的 pH 值为 7.27,而 Fe^{3+} 开始沉淀的 pH 值为 3.89,根据浓度 $a < 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L 得出, Fe^{2+} 完全沉淀的 pH 值 > 9.7 , Fe^{3+} 完全沉淀的 pH 值 > 5.4 。所以将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 可以

降低出水 pH 值,减少复合碱(CaO 与 NaOH)用量及污泥产生量。

除此之外, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 溶度积大于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶度积,沉淀更易溶解,且 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 是两性化合物,pH 值 > 12 或长时间放置,可分解为 Fe^{2+} 络合物,导致出水中总铁超标,再者 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体具有良好吸附性能,可以吸附 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等其他成垢离子。所以酸性废水处理过程中有必要进行氧化除铁,目前工业废水化学除铁工艺中,常用的化学氧化剂主要为臭氧、双氧化水、次氯酸钠、次氯酸钙(漂白粉)、氯气和高锰酸钾等^[3]。本实验主要研究 Fenton 试剂法、次氯酸钠氧化和曝气氧化除铁。处理目标为《长庆油田公司采出水处理及回注暂行标准》中规定的总铁 < 0.5 mg/L。

1.1 Fenton 试剂

Fenton 试剂实质是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化下生成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基的链反应,具有很强的氧化能力,其所用化学药剂为氧化剂 H_2O_2 以及催化剂 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。其中产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应为控速步骤, $\cdot\text{OH}$ 自由基能不加选择地与大多数有机物分子迅速反应^[4]。

在 Fenton 反应中, Fe^{2+} 起到催化剂的作用,是催化 H_2O_2 产生自由基的必要条件。无 Fe^{2+} 条件下, H_2O_2 难以分解产生自由基;当 Fe^{2+} 浓度很低时,自由基的产生量小,反应速度很慢,产生速度慢,使整个过程受到限制;当 Fe^{2+} 浓度过高时,会将产生的自由基 $\cdot\text{OH}$ 迅速还原成为没有氧化性的 OH^- ,干扰了自由基与有机物的反应^[5]。因此,在采用 Fenton 试剂法处理废水时,应根据具体的水质特点,选择合适的

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 比。本实验废水中由于铁螯合剂的使用,使得废水中含有大量的 Fe^{2+} , 因此,在处理酸化废水时仅考虑双氧水(H_2O_2)的适宜投加量即可,为确保处理后酸化废液的总铁含量达到油田回注要求。在 pH 值 2~4 时,加入双氧水氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} [6],实验

过程如下:以透光率、总铁含量及产干泥量为指标,分别按体积比 0.05%,0.1%,0.2%,0.4%,0.6%向酸化作业废水投加 30%的双氧水(工业用双氧水)搅拌 1 min,再用 10%复合碱(CaO 与 NaOH)调节 pH 值至 7.3~7.5[7]。实验结果见表 1。

表 1 双氧水投加量对 H_2O_2 氧化—中和处理后酸化废水的影响

双氧水投加量 (体积百分比)	实验现象	透光率/ %	总铁含量/ (mg/L)	产干泥量/ (g/L)
0.05	无气泡;生成墨绿色沉淀,絮体较小且密实,沉降较快	97.8	3.54	4.081
0.1	极少量气泡;生成灰绿色沉淀,絮体较小且密实,沉降较快	97.8	1.22	3.950
0.2	少量气泡;生成砖红色沉淀,絮体较大且松散,沉降较慢	98.4	0.32	3.800
0.4	气泡较多;生成砖红色沉淀,絮体大且松散,沉降较慢,絮体先沉降后上浮	98.3	0.06	3.842
0.6	大量气泡;生成砖红色沉淀,絮体大且松散,沉降较慢,絮体先沉降后上浮	98.1	0.21	3.876

当双氧水投加量为 0.05%时,废水中无气泡产生,加入碱后立即生成墨绿色沉淀,沉淀絮体较小且密实,沉降较快,表明废水中只有少量的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,因此沉淀物多为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,呈墨绿色;当双氧水投加量为 0.1%时,废水中产生极少量气泡,生成灰绿色沉淀,沉淀絮体较小且密实,沉降较快,表明随着双氧水投加量的增加,更多的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,但仍未被完全氧化,因此沉淀颜色呈灰绿色($\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 混合物);当双氧水投加量为 0.2%时,废水中产生少量气泡,生成砖红色沉淀,絮体大且松散,沉降较慢。表明此时废水中的 Fe^{2+} 已基本转化为 Fe^{3+} ,沉淀物为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$;当双氧水投加量超过 0.4%时,废水中产生大量气泡,絮体先沉降后上浮。这有可能是由于过量 H_2O_2 分解为水和 O_2 ,对形成的絮体产生冲击作用,从而使絮体上浮,不利于沉降。

在不同双氧水投加量条件下,处理后废水的透光率均超过 97%;其中当双氧水投加量大于 0.2%时,处理后废水的总铁含量均低于 0.5 mg/L,满足《长庆油田公司采出水处理及回注暂行标准》。其中在 0.2%投加量条件下产泥量最低。因此,采用双氧水对实验酸化废水进行氧化除铁时,双氧水的适宜投加量可选 0.2%。

1.2 氧气氧化

1.2.1 改变氧化、中和顺序的必要性

以曝气实验为例,酸性条件下氧气氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 的转化率低,酸性条件下 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 转化率见表 2。

表 2 酸性条件下 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 转化率

流量/ (L/min)	曝气前 Fe^{2+} / (mg/L)	曝气后 Fe^{2+} / (mg/L)	Fe^{2+} 转化率/%
1	1 303.74	1 163.58	10.75
1.5	1 304.74	1 145.67	12.19
2	1 304.74	1 120.13	14.15

结合氧化还原电位和 Nernst 方程,可知提高碱度,氧化还原电位随之增加[8],可显著降低氧化剂(氧气)用量。对于产生氧气氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 的过程,先调节 pH 值为 7 左右,再进行氧化处理。

1.2.2 次氯酸钠氧化

次氯酸钠氧化还原电位 ORP(Oxidation Reduction Potential)是反映溶液氧化性最直观的参数。本实验中采用铂电极和 Ag/AgCl 参比电极测试。影响次氯酸钠氧化性的主要因素是有效氯含量、温度和 pH 值。

次氯酸钠极不稳定,温度稍高即分解。本试验在室温(20 ℃)下进行,没有考虑温度对实验结果的影响。

pH 值对次氯酸钠溶液组分的影响见图 1。

从图 1 可知,pH 值小于 2 时,溶液主要成分为 Cl_2 ,pH 值大于 9,主要成分为 ClO^- 。溶液组分对氧化性影响很大,各组分中 HOCl 氧化能力最强,所以次氯酸钠溶液氧化 pH 值一般在 5~7。

实验用酸性废水经复合碱(CaO 与 NaOH)中和至 pH 值为 7.2 后总铁降至 2.58 mg/L,经不同体积比的次氯酸钠氧化不同时间,实验结果见表 3。

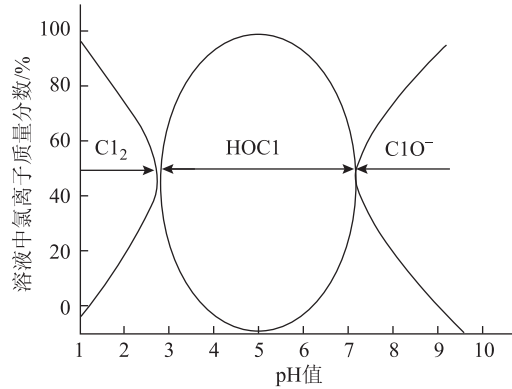


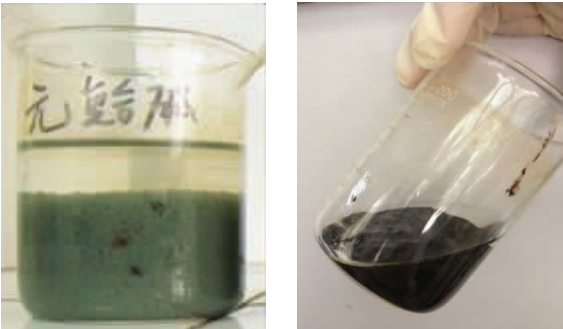
图 1 pH 值对次氯酸钠溶液组分的影响

表 3 次氯酸钠氧化除铁酸性废水
(PAM 投加浓度均为 4 mg/L)

次氯酸钠 / %	氧化时间 / min	Fe ²⁺ 浓度 / (mg/L)	Fe 浓度 / (mg/L)	Fe 去除率 / %	透光率 / %
0.35	5	2.09	2.29	11.2	87.3
	10	1.54	1.79	30.6	89.1
0.54	5	1.72	2.07	19.7	90.4
	10	0.83	1.2	53.5	92.6
0.72	5	0.66	0.84	67.4	96.7
	10	未检出	0.32	87.6	100
1	10	未检出	0.25	99	100
1.3	10	未检出	0.11	99.6	100

从实验结果可以看出,体积比 0.72% 的次氯酸钠氧化 10 min 可以使总铁低于 0.5 mg/L,满足《长庆油田公司采出水处理及回注暂行标准》。

处理后污泥形态对比见图 2。氧化过程显著改变了污泥形态,污泥光滑紧实不沾壁,空隙小,结构密实,经计算,发现湿泥体积量减少 47.2%。可以显著减小污泥处理设备工作负荷。



(a) 单纯加碱污泥 (b) NaClO 氧化后污泥

图 2 NaClO 氧化与单纯加碱处理污泥形态对比

氧化后污泥沉淀光滑紧实不沾壁,湿泥体积量分别减少 47.2%,56.9%。结果表明,氧化处理后干泥量变化

不大,但氧化过程显著改变污泥形态,污泥紧实,空隙小,结构密实,可以显著减小污泥处理设备工作负荷。

1.2.3 曝气氧化

曝气氧化其实质是一个质量传递过程(简称传质)。在氧化过程中,曝气工艺应具有以下功能:产生并维持有效的气水接触作用,在氧不断被消耗的情况下,所供给的氧量足以维持水中的溶解氧含量不变。在曝气区内产生足够的混合作用和水的循环流型,维持液体的足够速度以使水中悬浮固体处于悬浮状态。在曝气过程中,氧分子通过气、液界面由气相转移到液相,在界面两侧存在气膜和液膜,气体分子通过气膜和液膜进行传质。1904 年 Nernst 首先提出传质的单模模型,在此基础上发展出三种模型:1926 年由 Whitman 提出的双模理论、1935 年由 Higbie 提出的浅渗理论及 1951 年由 Danckerts 提出的表面更新理论。

氧传质的基本方程见公式(1)。

$$\ln(C_s - C) = \ln C_s - K_{La} \cdot t \tag{1}$$

式中: C_s 为溶解氧饱和度; K_{La} 为传质系数。

K_{La} 的导数的单位为 h,表示曝气池中溶解氧浓度从 C 提高到 C_s 所需要时间, K_{La} 值低时,混合液内溶解氧从 C 提高到 C_s 所需时间长,说明氧传递速率低。实验时,先用亚硫酸钠进行脱氧,使水中溶解氧降到零,然后再曝气,直至溶解氧升高到接近饱和水平,假设过程中液体是完全混合的,符合一级动力学反应,回归法拟合该线性方程斜率为 K_{La} 。

搅动程度和温度均影响 K_{La} 和 C_s ,从而影响氧传质速率。本研究主要研究空气流量对氧传质的影响。

将酸性废水经复合碱(CaO 与 NaOH)调节至 pH 值为 7.1,总铁降至 3.2 mg/L,以 1.48 L/min 流量曝气不同时间,实验结果见表 4。

表 4 曝气氧化除铁酸性废水(PAM 投加浓度均为 4 mg/L)

曝气氧量 / L	氧化时间 / min	Fe 浓度 / (mg/L)	Fe 去除率 / %	透光率 / %
14	45	1.39	56.7	92.1
18.6	60	0.31	90.3	97.5
30	90	0.33	89.7	100
32.6	105	未检出	100	100

实验结果表明,以 1.48 L/min 曝气 60 min,透光率为 97.5%,总铁为 0.31 mg/L,小于 0.5 mg/L,满足《长庆油田公司采出水处理及回注暂行标准》。同 NaClO 一样,也对比了氧化后产泥量与单纯加碱产泥量,结果见图 3。



(a) 单纯加碱污泥

(b) 曝气氧化后污泥

图3 曝气氧化与单纯加碱处理污泥形态对比

图3表明,氧化过程显著改变污泥形态,污泥紧实,空隙小,结构密实,经计算,湿泥体积量减少54.2%。可以显著减小污泥处理设备工作负荷。

除此之外,与Fenton氧化和次氯酸钠氧化相比,曝气氧化还具有经济、安全的特点。

2 结论

通过实验对比,确定酸性废水处理工艺为复合碱(CaO与NaOH)调节pH值后曝气氧化除铁工艺,以1.48 L/min曝气60 min。处理后出水总铁为0.31 mg/L,总铁指标达到《长庆油田公司采出水处理及回注暂行标准》。氧化处理后湿泥体积量减少54.2%。

参考文献

[1] GARBUTT C F. Innovative treating processes allow steamflooding with poor quality oilfield water[J]. Society

of petroleum engineers, 1997(10):5-8.

[2] MADIAN. Treating of produced water for surface discharge at the arnu gas condensate field[J]. Society of petroleum engineers, 1995(2):17.

[3] 刘娟. 高岭土酸性废水处理和处理后废水脱钙技术研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2014:11-12.

[4] 周争, 赵丽. 酸性矿井水中和沉淀法除铁优化[J]. 环境工程学报, 2014(8):2347-2351.

[5] HUANG SHAN, ZHOU LIXIANG. Fe^{2+} oxidation rate drastically affect the formation and phase of secondary iron hydroxyl sulfate mineral occurred in acid mine drainage[J]. Materials science and engineering C, 2012, 32(4):916-921.

[6] ALENA LUPTAKOVA, MARIA KUSNIEROVA. Bioremediation of acid mine drainage contaminated by SRB[J]. Hydrometallurgy, 2005(77):97-98.

[7] RAFAEL PÉREZ-LÓPEZA, JULIO CASTILLO, DINO QUISPE, et al. Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO_2 emissions capture with alkaline paper mill waste[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 177(1-3):762-772.

[8] 荣国斌. 大学基础有机化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:220-221.

(收稿日期 2017-10-10)

(编辑 王薇)