

试验研究

微电解法处理含压裂液废水的实验研究

冯海洁^{1,2}, 冯启言^{1,2}, 李向东^{1,2}

(1. 中国矿业大学环境与测绘学院, 江苏徐州 221116;
2. 江苏省资源环境信息工程重点实验室, 江苏徐州 221116)

摘要: 本文以瓜尔胶为主要成分模拟含压裂液废水, 采用微电解工艺, 研究了 Fe/C 质量比、进水 pH、停留时间对 CODCr 去除率的影响。由数据得知, 当 Fe/C 质量比 5:1, 进水 pH 值为 3.0, 反应 90 min 条件下, CODCr 从 2 300 mg/L 降到 1 159 mg/L, CODCr 的去除率达到 49.6%。实验结果表明, 微电解法对含压裂液高浓度煤层气产出水有较好的处理效果, 该方法可与生化或人工湿地等技术配合, 对出水进一步处理达标排放或利用。

关键词: 铁炭微电解; 煤层气产出水; 压裂液

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-8759(2012)02-0022-02

EXPERIMENT RESEARCH ON TREATING FRACTURING FLUID WASTEWATER BY IRON-CARBON MICRO-ELECTROLYSIS

FENG Hai-jie, FENG Qi-yan, LI Xiang-dong

(1. College of Environment & Spatial Informatics, China University of Mining Technology, Xuzhou, Jiangsu 221116; 2. Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering, Xuzhou, Jiangsu 221116)

Abstract: This thesis mainly simulated the fracturing fluid wastewater with hydroxypropyl guar gum. The influence of Fe/C weight ratio, pH, reaction time to Microelectrolysis are considered and the factors that influenced the removal rate of CODCr were investigated. The optimal conditions of the experiment were determined as follows: The CODCr was reduced from 2 300 mg/L to 1 159 mg/L, and the removal rate was 49.61% in the process of iron-carbon micro-electrolysis with the process conditions were: m (Fe)/m (C)=5:1, pH=3.0, t=90min. The experiment results shows that the iron-carbon micro-electrolysis has good processing effects to the highly concentrated coal bed methane produced water, and this method could fit well with biotechnology or constructed wetlands process, which make a advanced treatment to effluent water in order to achieve discharge standards or to be reused.

Keywords: Iron-carbon micro-electrolysis; coal bed methane produced water; fracturing fluids

压裂作业作为目前油气田钻探与增产的主要措施之一, 在煤层气疏水降压开发过程中产生了一部分含压裂液废水, 此类废水具有 CODCr 高、

酸性强、粘度大、色度高、难降解等特点^[1], 已经成为当前油田水体污染源之一。若将该废水不经处理而直接排放, 将会对环境造成严重的污染。近年来, 含压裂煤层气产出水处理一般采用混凝、中和、氧化、活性炭吸附等方法, 但处理效果不理想, 不利于现场推广使用^[2]。

收稿日期: 2011-11-10

基金项目: 国家科技重大专项(2011ZX05060-005)资助。

第一作者简介: 冯海洁(1988-), 男, 江苏徐州人, 中国矿业大学环境科学专业在读硕士, 研究方向: 污水控制处理。

微电解法是利用金属腐蚀原理形成原电池对废水进行处理,该方法具有适用范围广、处理效果好、运行成分低等优点,已广泛运用于染料、电镀、石油化工、制药等行业废水的处理中^[3]。

以瓜尔胶为主要构成的水基压裂液在压裂液类型中占主导地位,在压裂过程中产生大量含瓜尔胶等高分子物质的废液^[4]。本研究以瓜尔胶为主要成分模拟压裂液废水,以期为进一步处理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

铁粉由天津钟诚铁粉厂生产,粒径为 60 目,在实验前对铁粉进行预处理,使其活化,首先 10% 的 NaOH 溶液在室温下浸泡 40 min,去除表面油污,再用去离子水洗至中性,最后置于 120 ℃ 的干燥箱中烘干 20~30 min 后备用。

活性炭为颗粒状活性炭,直径 1~2 mm,长度为 2~3 mm,使用之前将活性炭在压裂液原水中浸泡 36 h,使其接近吸附饱和,然后放置于 120 ℃ 的干燥箱中烘干 120 min 后备用。

本实验所用压裂液原水为实验室所配置的 0.2% 胍胶溶液,原水 COD 为 2 100 mg/L。

1.2 实验方法

取 400 ml 配置好的压裂液原水水样置于烧杯中,用 10% H₂SO₄ 调节至预定 pH 值后加入一定比例的铁粉和活性炭的混合物总质量为 180 g,在曝气条件下反应相应时间后,出水经沉淀后,用 30% NaOH 溶液调节出水溶液 pH 值至 8.0,静置沉淀 30 min,取上清液测 COD_{Cr} 值。

2 结果及讨论

2.1 Fe/C 质量比对处理效果的影响

不同 Fe/C 质量比对 COD 的去除效果如图 1 所示,由图 1 可以看出,随着 Fe/C 质量比的增加,COD_{Cr} 去除率是先增加后减小,当 Fe/C 质量比在 5:1 时,COD_{Cr} 去除率达到最大。因为在整个微电解体系中,当铁碳质量比小于 5:1 时,相对于铁粉来说碳粒过量,不但不能组成较多的原电池,反而抑制了原电池的电极反应^[5],影响 COD 去除效果;当铁碳质量比大于 5:1 时,铁粉含量较多,碳粒含量较少,使得一定质量混合物原电池的数目达不到最多,影响 COD 去除效果,综合以上因素考虑,

本文取铁碳质量比为 5:1 进行以下的实验。

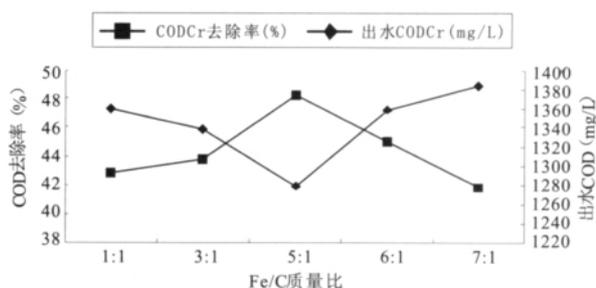


图 1 Fe/C 质量比对去除结果的影响

2.2 pH 值对处理效果的影响

不同微电解进水 pH 对处理效果的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着 pH 值升高,COD_{Cr} 去除率逐渐降低。说明在较强的酸性介质中更有利于微电解电化学反应的进行。pH 值越低,反应体系中电极之间的电位差越大,利于电极反应进行。但是 pH 过低会增加投加酸的成本,并且溶出铁量会增加,使出水色度加深^[6]。综合以上因素,本文微电解进水控制在 pH 值为 2 进行以下实验。

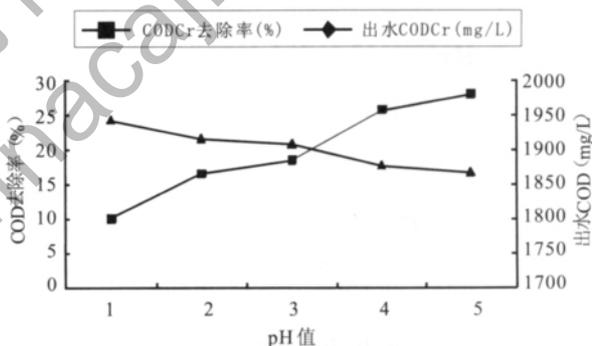


图 2 pH 值对去除结果的影响

2.3 反应时间对处理效果的影响

不同反应停留时间对处理效果的影响如图 3 所示,由图 3 可以看出,COD 去除率在初期随反应停留时间增长而提高,因为反应时间延长,铁的溶出量,溶液中产生的[H]、Fe²⁺、Fe³⁺量会相应增多,有机物的去除量加快,絮凝效果也增加。但到达一定时间后,COD 去除率出现停滞甚至下降的

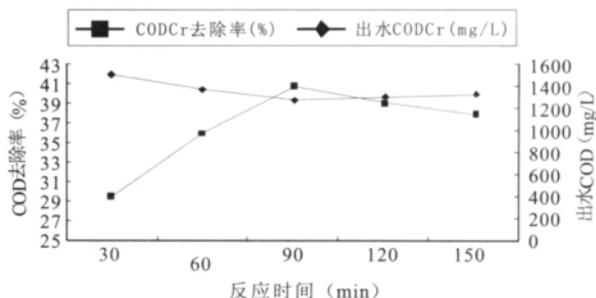


图 3 反应时间对去除结果的影响

上清液最清澈,此时达到最佳状态;而 pH=10 时,其去除效果不是很好,其上清液还有原水样的颜色;故确定最佳 pH 值为 8 左右。因此,在实际应用当中,可以通过调节水样的 PH 值来提高处理效果,可以投加碱或酸将水体 PH 值调到适宜范围,以增强絮凝效果。由于原水样 PH 值在 8 左右,故在实际应用时无需调节 pH 值就可直接使用,这大大地降低了使用成本和费用。

5 结论

(1)生活污水 COD 及浊度的去除率是衡量絮凝反应系统处理效果的两项重要指标。处理实验结果表明,PAC 的 pH 值适宜范围在 7-9 之间,采用 PAC 絮凝剂絮凝反应处理实际生活污水,浊度去除率达到 91.8%~98.89%;COD 去除率达到 80.80%~86.40%,达到国家一级标准;水温对浊度和 COD 去除率效果无明显影响;搅拌速度和时间对 COD 和浊度去除有一定的影响。经絮凝反应处理后的出水感观良好,清澈、透明、无臭味。实验结果表明,这种絮凝剂用于污水处理,能够发挥其反应特性,对生活污水具有较高的处理效能,有实际应用推广价值。

(2)聚合氯化铝(PAC)具有高吸附性和絮凝等各种功能,采用聚合氯化铝处理生活污水,絮凝能力强,絮凝反应速度快,污染物去除率高,且处理后水质清亮,去浊性能强;在最佳条件下由于聚合氯化铝铁(PAFC)是复合絮凝剂,COD_{Cr} 的去除率

(上接第 23 页)

情况,是由于沉积物会覆盖在铁和活性炭的表面,阻碍铁炭之间微电解反应顺利进行^[7]。所以本文取反应停留时间为 90 min,此时出水 COD_{Cr} 达到 1 247 mg/L,去除率为 40.6%。

3 结论

通过单因素试验确定微电解反应中 Fe/C 质量比、进水 pH、反应停留时间对 COD_{Cr} 去除效果的影响,得到实验结果表明:当 Fe/C 质量比 5:1,进水 pH 值为 3.0,反应时间为 90 min。对 COD_{Cr} 的去除效果最好,COD_{Cr} 从 2 300 mg/L 降到 1 159 mg/L,COD_{Cr} 的去除率达到 49.6%。由实验结果可知微电解工艺处理含压裂液煤层气产出水在技术上是可行的,可以处理废水将近一半的 COD,满足后续处理的要求。可以与生化或人工湿地等工艺组合对其进行深度处理,达到国家要求

优于 PAC,对生活污水具有更好的去除效果,由于含有铁离子,影响浊度的去除。

(3)由实验结果可知:聚合氯化铝絮凝剂性能稳定,使用的温度和 PH 值范宽。

使用聚合氯化铝替代传统的铝盐,可明显提高污水处理效能、降低处理成本、改善出水水质。这主要表现在:优良的凝聚除浊脱色和去除腐殖质的效果及较广的适用 PH 值范围。聚合铝不仅具有强烈的凝聚去浊效果,而且也具有明显的脱色及去除腐殖质的效果。在相同的处理条件下达到最佳絮凝作用,聚合铝所需的剂量比传统的铝盐要少 1/3 之多。在相同的剂量条件下,使用聚合铝能够获得比传统铝更低的残余浊度,因而可以用较低剂得到相同的处理结果。

参考文献

- [1] 潘西惊.给水絮凝技术的现状和新进展[D].西安石油学院资料,1996,1,1.
- [2] 甘光奉,甘莉.高分子絮凝剂研究的进展[J].工业水处理,1999,19(2):6-7.
- [3] 栾兆坤,宋永会.聚硅酸金属盐絮凝剂的制备和絮凝性能[J].环境化学,1997,16(6):543-550.
- [4] 徐国想,阮复昌.铁系和铝系无机絮凝剂的性能分析·广东·华南理工大学化学工程研究所·2001.6.
- [5] 陆柱,蔡兰坤.水处理药剂,北京,化学工业出版社,2002.
- [6] 肖锦,城市污水处理及回用技术,北京,化学工业出版社,2002.
- [7] 奚旦立,孙裕生.环境监测.北京,高等教育出版社,2000.
- [8] 付学起,赵晓兵,混凝在绿磺隆农药废水中的应用,南开大学环境科学系,天津,2003.

的排放标准。

参考文献

- [1] 秦树林,陈蕾,周可英.矿区生活污水中污染物存在形态与分布规律研究[J].能源环境保护,2010,3(24):18-23.
- [2] 李登勇,潘霞霞,吴超飞,等.氧化/吸附/混凝协同工艺处理焦化废水生物处理出水的过程及效果分析[J].环境工程学报,2010,4(8):1719-1725.
- [3] 张子间.微电解法在废水处理中的研究及应用[J].工业安全与环保,2004,30(4):8-10.
- [4] 王博涛,刘欢,刘峰,等.羧甲基酸性压裂液在安塞油田的应用[J].石油化工应用.2010,5(29):34-37.
- [5] 蒋宝云,等.微电解-Fenton 联合工艺处理酸化压裂废水[J].环境科学与技术,2010,33(6):327-331.
- [6] 吴锦利.铁炭微电解预处理聚酯树脂废水的试验研究[J].环境科学与管理,2011,36(1):75-78.
- [7] 许春生.铁炭微电解预处理高浓度酒精废液[J].环境科学与管理,2010,1,(35):102-105.