

文章编号:1000-4092(2020)02-358-05

超声辅助芬顿氧化降解油田压裂返排液*

刘波潮^{1,2},高俊斌¹,曹宝升¹,许佩华^{1,2},慕朝¹,赵如松¹

(1.北京石油化工学院,油田应用化学与化工技术研究所,北京102617; 2.北京化工大学化学工程学院,北京100029)

摘要:压裂返排液的降解对保护环境、节约水资源具有重要意义。本文采用超声辅助芬顿试剂氧化的方法,对长庆油田的高矿化度、高黏度返排液污水进行氧化降解,考察了不同因素对氧化降解反应的影响。研究表明,在适宜的反应条件下,即 H_2O_2 与 $FeSO_4$ 摩尔比3.7:1、超声功率120 W、反应温度20℃、反应时间18 min、反应液pH值6.17(接近原水),水样的COD从10615.5 mg/L降至2351.3 mg/L,COD去除率可达到77.85%,色度从2113.8 CU降至20.95 CU,浊度从47.88 NTU降至0.12 NTU,黏度从1.79 mPa·s降至1.02 mPa·s,矿化度从7130 mg/L降至1045 mg/L。经超声辅助芬顿处理,可实现压裂返排液的快速降黏,大量脱除COD,极大地降低返排液的颜色、浊度,有利于后续深度处理。图12表1参7

关键词:油田压裂返排液;超声;芬顿氧化;COD降解;色度;浊度

中图分类号:X703.1 文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.02.030

压裂返排液含有较高的有机成分、缓蚀剂、杀菌剂残余物、高浓度盐分等^[1-2],不仅含有压裂基液成分,还有从地层中带出的各种杂质,水样的COD含量极高^[3-4],这使得返排液的可生化降解性差,易造成滤膜堵塞。净化处理时,所加入的药剂难以在压裂返排液中扩散,反应变缓,效果变差。因此,返排液处理需用综合、高效的净化技术来脱除水体污染物,以达到回用或排放的目的。芬顿氧化利用反应体系形成的高氧化电位的·OH将大多数的有机物直接氧化为 CO_2 、 H_2O 和其他离子,在制药、印染、垃圾渗滤液等污水处理中已得到应用,但采用超声辅助芬顿氧化处理油田污水的研究较少,仍处于探索阶段^[5-7]。长庆油田压裂液返排液的黏度高,有机物及固相颗粒含量高、可生化性差,本文采用超声辅助芬顿氧化对压裂返排液进行破胶、气浮处理,以期脱出水体大部分有机质,改善污水的COD值、浊度、色度、黏度等指标,为后续净化打下良好基础。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

H_2O_2 (纯度 $\geq 30\%$)、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 H_2SO_4 、NaOH,国药集团。实验室所用溶剂均为超纯水(电阻率 $> 18 M\Omega \cdot cm$,25℃)。压裂返排液,取自长庆油田,呈深褐色,发臭、有异味,黏度1.792 mPa·s、COD值10615.5 mg/L,Zeta电位-819.57 mV,矿化度7130 mg/L,色度2113 CU,悬浮物的粒径中值4915.3 nm,浊度47.88 NTU。

20K型智能数控超声波除垢器,杭州钛威超声波科技有限公司;pH500型玻璃电极pH计,美国First Clean公司;CM-03COD型测定仪,北京双晖京承电子产品有限公司;乌氏黏度计,北京兴争仪器设备厂;WGZ-200在线色度、浊度仪,上海精密科学仪器有限公司;Delsa Nano C型激光粒度仪,贝克曼库尔特公司。

* 收稿日期:2019-05-10;修回日期:2019-12-16。

作者简介:刘波潮(1991-),男,北京化工大学化学工程专业硕士(2019),从事油田污水处理研究,通讯地址:102617北京石油化工学院, E-mail:liubochoao@tianjushi.com。

1.2 压裂返排液的处理

超声辅助芬顿氧化降解实验在有效容积为 300 毫升的自制的带有夹套玻璃反应器中进行。反应器上部设有超声金属可伸缩探头孔、药剂添加口、取样口和尾气导管等,内层为反应区,夹套层通循环水控制反应温度。实验时,加入 300 mL 的压裂返排液,在加入适量 H_2O_2 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;打开空气流量计和超声电源,开始计时,每 2 min 取样进行各项参数分析、检测。实验过程中 pH 通过 NaOH (20%) 和 H_2SO_4 (20%) 溶液调节,保持 pH 在设定值,反应装置见图 1。

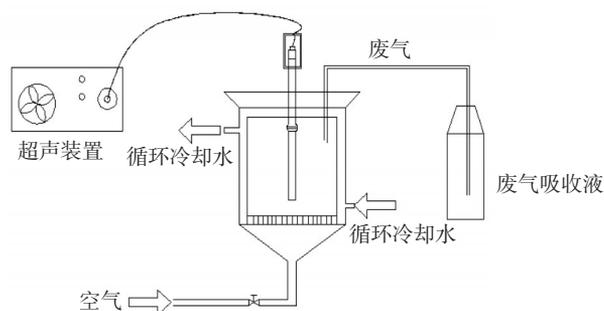


图1 超声辅助芬顿氧化实验装置

1.3 测试方法

采用乌氏黏度计测定水样的黏度;采用激光粒度仪测定水样中颗粒的粒径和水样的 Zeta 电位;采用 COD 测定仪测定水样的 COD 值;采用色度和浊度仪测定水样的色度和浊度。由 [(进水 COD-出水 COD)/进水 COD] 计算水样的 COD 去除率。

2 结果与讨论

2.1 超声、芬顿与超声-芬顿联用对水样的处理效果

超声、芬顿与超声-芬顿联用对压裂返排液的处理效果见图 2 和表 1, 超声/芬顿反应初始条件为: 超声功率为 120 W、2000 mg/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、0.44% H_2O_2 、温度 20℃、反应时间 18 min, 空气流量 0.2 L/min, 每 2 min 取样。仅超声处理后的水样的 COD 值变化不大, 而芬顿处理和超声-辅助芬顿处理 2 min 后水样的 COD 值明显降低, 且超声辅助芬顿处理比仅芬顿处理的 COD 去除率高 10% 左右。此外, 与仅超声处理相比, 芬顿处理尤其是超声-辅助芬顿处理后的水样的悬浮物含量、色度、浊度均明显降低。理论上, 要用 H_2O_2 氧化脱出返排液中 70% 的

COD, 每升原液需投加 49.58 g/L 的 H_2O_2 (30%), 但实际 H_2O_2 (30%) 加入量仅为 6 g/L, 加上超声波振荡及气浮作用, 反应液 COD 去除率可达 68.39%。

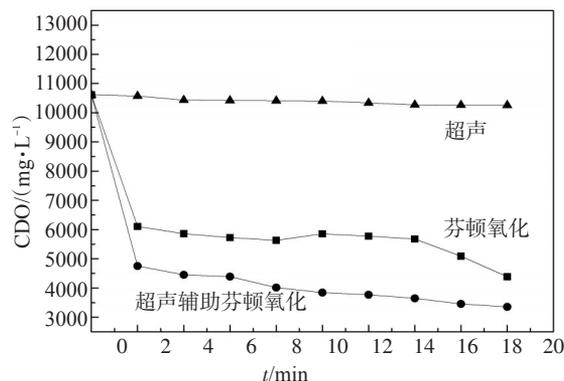
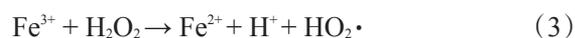
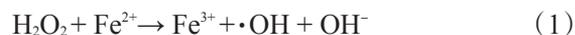


图2 芬顿处理与超声辅助芬顿对 COD 的影响

表 1 超声、芬顿、超声+芬顿处理 18 min 后水样的检测结果

处理方式	悬浮物/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	矿化度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	色度/ CU	浊度/ NTU
超声	1045.78	7035	10259.5	473.26	42.37
芬顿	107.61	5023	4387.6	65.92	1.15
超声+芬顿	1.26	4812	3355.5	29.52	0.69

Fenton 试剂反应机理为:



从上述反应机理可知, 起氧化作用的主体是 $\cdot\text{OH}$ 。反应体系叠加上超声波振荡后, 利用空化气泡产生、溃灭造成的局部高温、高压, 增加了反应物活性, 由 H_2O 分子激发产生部分 $\cdot\text{OH}$ 也可参与氧化降解有机杂质的反应。超声有助于质点加速度变大, 使反应体系呈湍动状态, 有利于高氧化电位的自由基均匀地分散于反应水样中, 加速有机杂质的氧化降解。

2.2 pH 对水样处理效果的影响

其他条件不变, 不同 pH (3.0、4.1、5.1、6.2、7.1) 下超声-辅助芬顿处理压裂液返排液的处理效果见图 3 和图 4。由图 3 和图 4 可见, 18 min 内, pH 由 3.0 增至 6.2 时, COD 去除率随上升, 但 pH 继续增至 7.1 左右时 COD 去除率反而下降; 反应 18 min 时, 脱色率随 pH 的升高先增大后减少, 浊度去除率随 pH 升高先略有降低在 pH=6~7 时明显降低。一方面, 因

为在中性和碱性条件下, Fe^{2+} 易被迅速氧化并以氢氧化物沉淀形式存在, 失去其催化活性, 浊度上升; 另一方面, pH 降低, H^+ 浓度的增加会抑制 H_2O_2 分解, Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 受阻, 其络合平衡受到影响, 反应速率下降, 色度上升。压裂返排液的 pH 值接近 6, 无需调节。

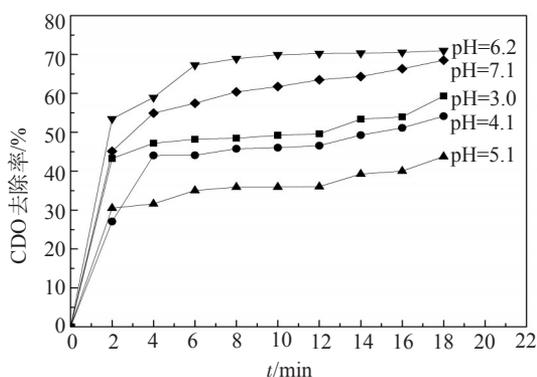


图3 水样pH值对超声辅助芬顿处理水样COD的影响

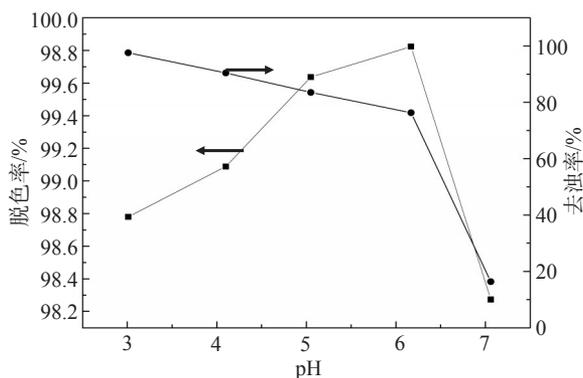


图4 水样pH值对处理后水样色度及浊度的影响

2.3 反应温度对水样处理效果的影响

其他条件不变, 不同反应温度下超声-辅助芬顿处理压裂液返排液的处理效果见图5和图6。随温度的上升, COD去除率下降, 色度和浊度上升。这主要由于温度升高, 超声所产生的瞬时局部高温,

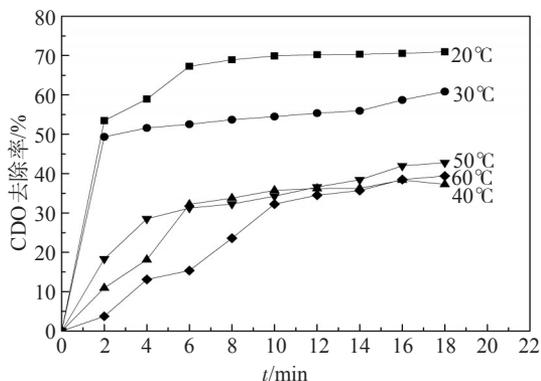


图5 反应温度对超声辅助芬顿处理脱出水样COD的影响

促使 H_2O_2 快速分解, 严重影响 $\cdot\text{OH}$ 的产生。此外, 较高温度易加速 Fe^{2+} 氧化和水解反应, 从而使水样色度和浊度升高。因此, 反应温度控制在 20°C 左右为宜。

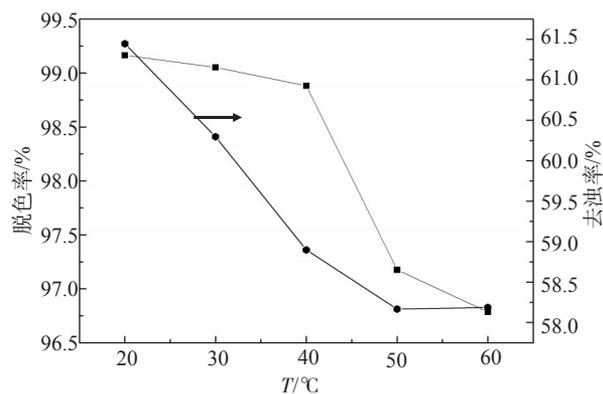


图6 反应温度对反应后水样色度及浊度的影响

2.4 超声功率对水样处理效果的影响

其他条件不变, 不同超声功率下超声-辅助芬顿处理压裂液返排液的处理效果见图7和图8。由图7和图8可知, 在低功率(80 W)下, 超声作用较低, 整体反应速率较慢, 不能有效降解污染物, COD去

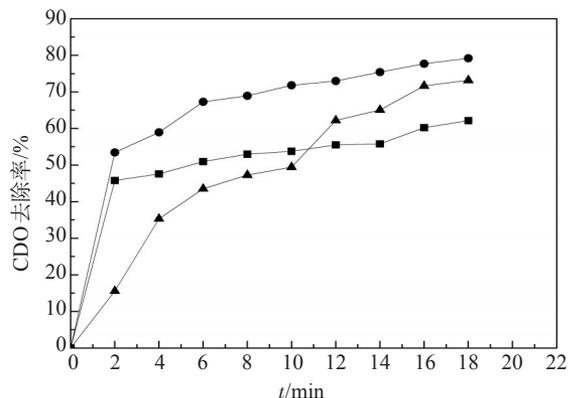


图7 超声功率对超声辅助芬顿处理水样COD的影响

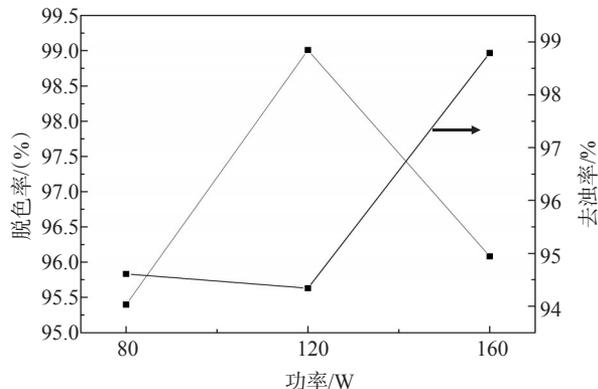


图8 超声功率对反应后水样色度和浊度的影响

除率降低,色度及浊度较高;功率增至 120 W 时产生了更多·OH,同时超声空化微小气泡将氧化降解的颗粒物悬浮于液体上层,使水样的 COD、色度明显降低而浊度上升,对后续絮凝、沉降有利;功率过高(160 W)时,氧化降解产物易被打碎形成微小颗粒物分散、悬浮于水样中,COD 值反而上升,色度增加,浊度下降,这对后续絮凝、沉降、过滤操作不利。因此,超声功率以 120 W 为宜。

2.5 H₂O₂投加量对水样 COD、色度及浊度的影响

其他条件不变,不同 H₂O₂加量下超声-辅助芬顿处理压裂液返排液的处理效果见图 9 和图 10。当 FeSO₄·7H₂O 加量一定时,H₂O₂加量过低,Fe²⁺催化 H₂O₂快速分解,生成的·OH 会与 Fe²⁺反应而被损耗,导致降解 COD 的能力降低;H₂O₂加量过多,会使大部分 Fe²⁺被氧化成 Fe³⁺,从而导致 Fe²⁺与 Fe³⁺的催化循环不能有效运转且过量 H₂O₂易与已生成的·OH 生成 HO₂·,同样也会使生成·OH 的量相对减少。当 H₂O₂加量为 0.44%,FeSO₄·7H₂O 加量为 1%,H₂O₂与 FeSO₄摩尔比为 3.7:1 时,反应 18 min 后水样的 COD

从 10615.5 mg/L 降至 2351.3 mg/L,COD 去除率可达 77.85%,色度从 2113.8 CU 降至 20.95 CU,浊度从 47.88 NTU 降至 0.12 NTU,黏度从 1.79 mPa·s 降至 1.02 mPa·s,矿化度从 7130 mg/L 降至 1045 mg/L。

综上,超声辅助芬顿氧化处理压裂返排液的适宜条件是:H₂O₂与 FeSO₄摩尔比 3.7:1,超声功率 120 W、反应温度 20℃,反应时间 18 min、反应液 pH 值 6.17(接近原水)。

2.6 超声辅助芬顿处理对水样悬浮粒径和 Zeta 电位的影响

超声辅助芬顿处理水样的颗粒粒径和 Zeta 电位随反应时间的变化见图 11,原水颗粒粒径为 4915.3 nm,Zeta 电位为 -819.57mV,呈较强负电位。由图 11 可知,随着反应时间的延长,水体中颗粒物的粒径呈逐渐长大的趋势。反应初期,水体中带负电荷的污染物被氧化脱出,负电位减小;芬顿试剂 FeSO₄·7H₂O 的加入,造成水体显一定正电位,在 10 min 达到最大正电位 193.05 mV;随着反应继续进行,水体中带正电微粒逐步消耗,Fe(II)和 Fe

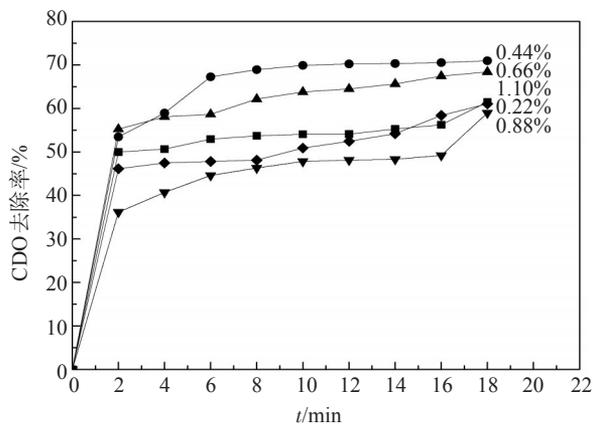


图 9 H₂O₂投加量对超声辅助芬顿处理水样 COD 的影响

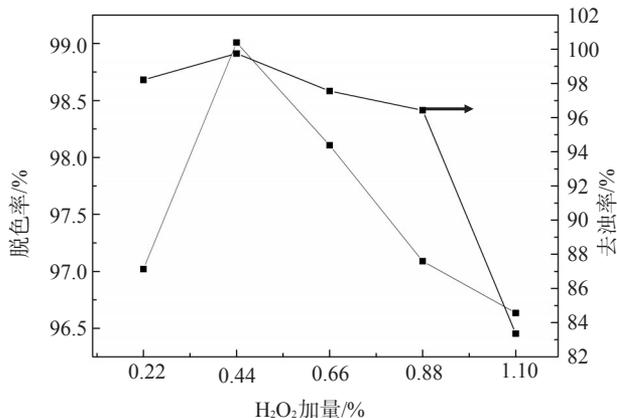


图 10 H₂O₂投加量对水样色度及浊度的影响

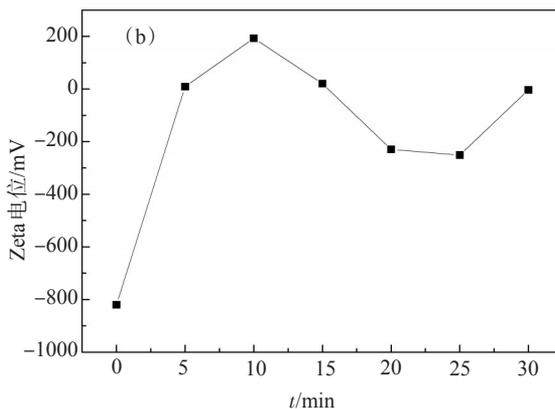
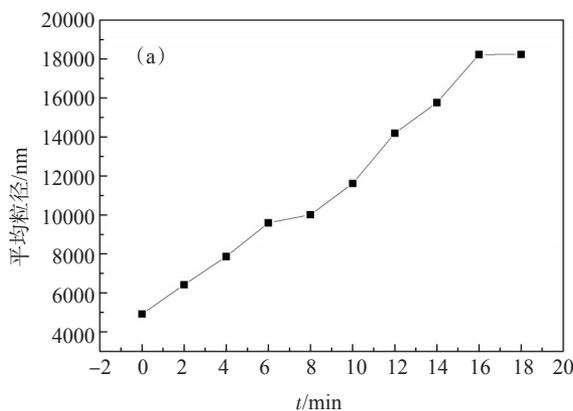


图 11 超声辅助芬顿氧化对水体中颗粒粒径及 Zeta 电位的影响

(Ⅲ)建立催化循环,进一步氧化脱出有机污染物,反应体系的Zeta电位在0电位附近呈小幅波动。这表明返排液经超声辅助芬顿处理后,溶于水中的难降解物质析出,水质得到明显改善。

3 结论

超声辅助芬顿氧化处理可有效脱出油田压裂返排液污水的COD,并可降低水体的色度、浊度和黏度。超声辅助芬顿氧化处理返排液的适宜条件是: H_2O_2 与 FeSO_4 摩尔比3.7:1,超声功率120 W、反应温度 20°C ,反应时间18 min、反应液pH值6.17,接近原水。在该条件下,返排液的COD脱除率达到77.85%,色度可从2113.8 CU降至20.95 CU,浊度可从47.88 NTU降到0.12 NTU,黏度可从 $1.79\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 降至 $1.02\text{ mPa}\cdot\text{s}$,矿化度可从7130 mg/L降至1045 mg/L,粒径和Zeta电位趋于0。超声辅助芬顿氧化处理后返排液的水质得到明显改善,便于下一步的深度处理。

参考文献:

- [1] 徐军,李世勇,郭亮,等. 钻井液废液COD降解研究[J]. 油田化学, 2011, 28(2):119-120.
- [2] 郭训文,汪晓军. Fenton氧化深度处理稠油废水[J]. 油田化学, 2013, 30(2):276-279.
- [3] BARBOT E, VIDIC N S, GREGORY K B, et al. Spatial and temporal correlation of water quality parameters of produced waters from devonian-age shale following hydraulic fracturing[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(6):2562-2569.
- [4] GORDALLA B C, EWERS U, FRIMMEL F H. Hydraulic fracturing: a toxicological threat for groundwater and drinking-water[J]. Environ Earth Sci, 2013, 70(8):3875-3893.
- [5] DUARTE J L S, SOLANO A M S, ARGUELHO M L P M, et al. Evaluation of treatment of effluents contaminated with rifampicin by Fenton, electrochemical and associated processes[J]. J Water Process Eng, 2018, 22:250-257.
- [6] 贾艳萍,张羽汐,毕朕豪,等. Fenton法处理印染废水的特性及动力学研究[J]. 东北电力大学学报, 2019(2): 60-67.
- [7] 殷芳芳,顾升波. UV-Fenton法降解垃圾渗滤液中COD的动力学研究[J]. 给水排水, 2017(S1):70-72.

Degradation of the Fracturing Flowback Fluid in the Oil Field Using Ultrasound-assisted Fenton Oxidation

LIU Bochao^{1,2}, GAO Junbin¹, CAO Baosheng¹, XU Peihua^{1,2}, MU Zhao¹, ZHAO Rusong¹

(1. Technology Laboratory of Oil Field Chemistry and Chemical Engineering, Beijing 102617, P R of China; 2. School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P R of China)

Abstract: Degradation of fracturing flowback fluid is significance for saving water resource and environment protection. In this paper, the oxidative degradation of the Changqing oil field sewage with high salinity and viscosity was carried out adopting the ultrasound-assisted Fenton oxidation method and the influence of different factors on the oxidative degradation reaction was investigated. Under appropriate reaction conditions that the molar ratio of H_2O_2 to FeSO_4 was 3.7:1, the ultrasound power was 120 W, the reaction temperature was 20°C , the reaction time was 18 min and the pH value was 6.17, the COD decreased from 10615.5 mg/L to 2351.3 mg/L, the removal rate of COD reaching up to 77.85%; the chromaticity decreased from 2113.8 CU to 20.95 CU, the turbidity decreased from 47.88 NTU to 0.12 NTU, the viscosity decreased from $1.79\text{ mPa}\cdot\text{s}$ to $1.02\text{ mPa}\cdot\text{s}$, the salinity decreased from 7130 mg/L to 1045 mg/L. Ultrasonic assisted Fenton oxidation degradation of the flowback fluid could realize the decrease of viscosity and the removal of COD, greatly reduce the chromaticity and turbidity, which was advantageous for the following deep treatment.

Keywords: fracturing sewage in oil field; ultrasound; Fenton oxidation; COD degradation; chroma; turbidity