

文章编号: 1005- 8893 (2006) 04- 0011- 03

膨胀石墨深度处理油田废水研究^{*}

邱 滔¹, 陈志刚²

(1. 江苏工业学院 设计研究所, 江苏 常州 213164; 2. 江苏工业学院)

摘要: 采用膨胀石墨深度处理油田废水, 并与纤维球进行了对油田废水处理效果的比较。每克膨胀石墨可处理 16.3 L 含油废水, 而每克纤维球可处理 6.2 L 含油废水, 其出水都达到了国家回注水标准 (含油量小于 10 mg/L)。膨胀石墨对废水水样中油吸附效果与过滤速度成反比, 即过滤速度越小, 吸附效果越好。

关键词: 膨胀石墨; 纤维球; 油田废水; 吸附

中图分类号: X 741

文献标识码: A

Study of Advanced Oil Field Wastewater Treatment Using Expanded Graphite

QIU Tao¹, CHEN Zhi-gang²

(1. Institute of Design and Research, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Polytechnic University)

Abstract: The advanced treatment of oil field wastewater by expanded graphite was studied, the effect of oil field wastewater treatment by expanded graphite compared with fiber was discussed. 1 g expanded graphite could treat 16.3 L oil wastewater, and 1 g fiber could treat 6.2 L oil wastewater, the outflow quality could meet the injection water quality standard. The adsorption of oil field wastewater treatment by expanded graphite was in inverse proportion to the speed of filter. The lower the speed of filter, the better adsorption.

Key words: expand graphite; fiber; oil field wastewater; adsorption

1 国内外油田采出水处理回注的现状

目前, 我国大部分油田已进入石油开发的中期和后期, 采出油中的含水量为 70% ~ 80%, 有的油田甚至已高达 90%, 这部分污水不仅含有石油类, 还含有固体悬浮物、分散油及浮油、乳化油, 以及化学药剂等多种成分, 造成我国油田每天采出含油污水 $2.5 \times 10^6 \text{ m}^3$ 。如果不处理直接排放, 不仅会造成土壤、水源的污染, 有时甚至会引起油污

着火事故, 威胁人民的生命安全, 造成国家的经济损失, 同时也会危害油田自身的利益; 反之, 如果对采油废水进行处理, 并用于回注, 则不仅可满足油田开采过程注水量日益增长的要求, 同时也可以节省水资源, 减少环境污染, 为油田带来经济效益, 有利于油田的可持续发展。所以如何经济有效地对大量的油田采出水进行回注处理, 对油田经济发展有着重要的意义。

油田采出水的原水经脱油处理之后, 一般要经

* 收稿日期: 2006- 09- 10

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2003027)

作者简介: 邱滔 (1967-), 男, 江苏常州人, 华东理工大学精细化工硕士。

过自然沉降罐的预处理去除水中的悬浮物及部分的分散油,出水再加入适量的混凝剂,破乳并形成小的矾花,进入二次沉降罐,去除大部分的乳化油以及悬浮物。此时的出水中油含量在 30~60 mg/L 左右、悬浮物在 20~40 mg/L 左右,此时处理后的水还有部分小分子油及悬浮物没有除去,不能满足 1995 年中国石油天然气总公司颁布新的行业标准“SY/T 5329-94 碎屑岩油藏注水水质推荐指标”注水指标。因此采出水必须进行深度处理。

目前,油田采出水回注深度处理方法和技術主要有:过滤技术 膜分离技术。过滤技术是整个油田采出水处理工艺的关键技术,其出现至今,已取得了很大的进展。油田采出水所用的过滤器有压力式和重力式两种。压力式过滤器流速高,适用范围广。目前我国油田普遍采用的有:石英砂过滤器,核桃壳过滤器,双层滤料过滤器等。重力式过滤器由于效果差,目前基本已不再使用。纤维球过滤器是我国近几年发展起来的深度过滤器,其滤料纤维细密,过滤时可以形成上大下小的理想过滤空隙分布,纳污能力大,去除油和悬浮物的效果高于石英砂和核桃壳,但由于滤料的亲油性,反冲洗不干净,影响处理效果。膜分离技术是对含油污水深度处理最有效的方法,是近年来研究的热点。膜分离技术是利用膜的选择透过性进行分离,把油和悬浮物截流,有高效节能,污染小的特点,但也存在着投资大,膜污染后难清洗,运行费用高等缺点^[1]。

本文采用新的过滤材料膨胀石墨深度处理油田废水,考察膨胀石墨对油的吸附效果,并与纤维球滤料进行了比较。

膨胀石墨由天然鳞片石墨经插层、水洗、干燥、高温膨化而得到的一种疏松多孔的蠕虫状物质。由于有发达的网络状孔型结构、高的比表面积、高的表面活性和非极性,同时孔系结构中主要以大中孔为主,因此,膨胀石墨具有疏水亲油性,可在水中进行选择性的吸附,无论对单纯油品、水上漂浮油品还是水中低含量乳化状态的油都有极好的吸附性能,特别对水中重油具有超大的吸附量。因此,膨胀石墨是净化含油废水的一种很有前途的新型环保碳质材料^[2~4]。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

721G-100 分光光度计(上海第三分析仪器

厂)。石油醚(60~90℃馏分)、盐酸均为化学纯。油田废水水样:江苏油田黄觉采油厂水处理站过滤器的进水,含油量为 42 mg/L。纤维球滤料(宜兴环保设备厂)。

2.2 实验方法

2.2.1 膨胀石墨的制备

石墨原料为 Mu32 天然鳞片石墨。配比为:5 g 石墨+20 g 98% 硫酸+1.3 g 高锰酸钾+6.5 g 醋酸+1.5 g 钼酸铵。将硫酸、醋酸与钼酸铵配制成混酸加入石墨,再加入高锰酸钾反应 1 小时后水洗抽滤至 pH 为 6,然后 60℃干燥 12 h,1 000℃膨化 10 s 得到。膨胀体积 350 mL/g。

2.2.2 膨胀石墨、纤维球滤料吸附效果的测定

称取一定量的膨胀石墨或纤维球滤料,将这些膨胀石墨(纤维球滤料)完全倒入有玻璃孔塞的过滤柱子,石墨(纤维球滤料)上面再放入压盖。取一定量体积的进水水样倒入分液漏斗,调节 500 mL 的分液漏斗开关以确保膨胀石墨上面始终保持一段水柱,然后调节过滤柱开关,以确保一定流速,从而控制过滤时间。30 min 收集过滤后的 100 mL 水样倒入 250 mL 分液漏斗中,加 1:1 盐酸 1 mL,用 30 mL 石油醚分 3 次萃取水样,每次大概 10 mL。每次都应将洗取样瓶后的石油醚倒入分液漏斗中并振摇 1~2 min。将 3 次萃取液都收集于 50 mL 容量瓶中,用石油醚稀释到刻度,盖紧瓶塞并摇匀,同时测量被萃取后水样的体积(应减去加盐酸体积),以石油醚做为空白样,在分光光度计上测量其光密度值,由标准曲线算出其含油量和吸油量(装置见图 1)。

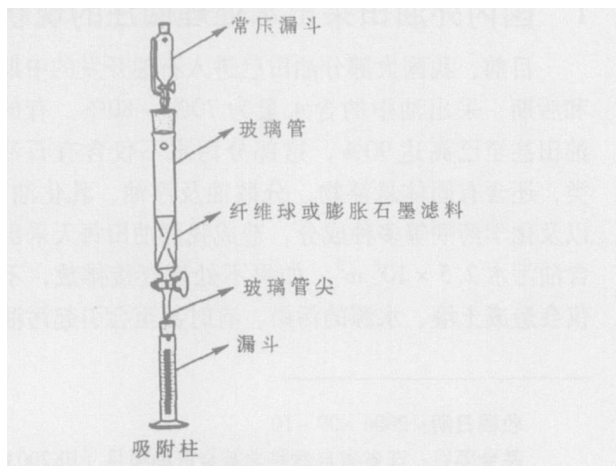


图 1 过滤装置图

Fig 1 The device of filter

3 结果与分析

3.1 膨胀石墨与纤维球滤料吸附效果比较

通过过滤动态实验, 称取膨胀石墨 0.425 g, 纤维球滤料 1.398 g, 分别测定不同时间下出水的含油量, 结果见图 2。

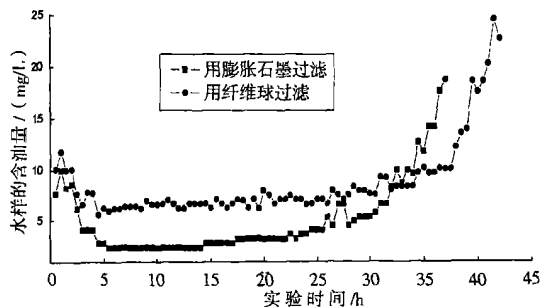


图2 膨胀石墨与纤维球滤料吸附效果的比较

Fig. 2 The effect of adsorption by expanded graphite compared with that of fiber

从上图的结果中, 可以发现膨胀石墨对水中的油品具有很好的吸附性能, 0.425 g 膨胀石墨处理 6 926 mL 废水, 时间为 34 h, 流速控制在 3.5 mL/min, 其出水完全达到了国家的回注水标准 (含油量小于 10 mg/L)。纤维球滤料对水中的油品也具有较好的吸附性能, 1.398 g 纤维球处理 7 272 mL 废水。时间为 36 h, 流速控制在 3.5 mL/min。其出水能达到了国家回注水标准 (含油量小于 10 mg/L)。

根据曲线图可以看出含油量是逐渐呈现上升趋势的, 是因为刚开始滤料内部空隙很多, 没有填充, 后来在吸附的作用下, 油类逐渐填充到空隙以及吸附在表面, 达到平衡后, 吸附性能下降, 出水含油量上升。而其吸油量呈下降趋势。

根据上面的曲线图, 通过比较可以发现膨胀石墨对油品的吸附效果更好, 单位膨胀石墨的吸油量较纤维球多: 1 g 膨胀石墨一般在处理 16.3 L 左右的含油废水时仍能保持很好的吸油能力。1 g 纤维球一般在处理 6.2 L 左右的含油废水时仍能保持较好的吸油能力。经膨胀石墨过滤的油品含油量更少, 吸附更加彻底, 更加能达到国家回注水标准。

3.2 不同过滤速度膨胀石墨吸附效果比较

称取膨胀石墨 0.138 g, 分别以 3.5 mL/min、6.5 mL/min、20 mL/min 的流速把废水进入过滤装置, 分别测出出水的含油量, 结果见图 3。

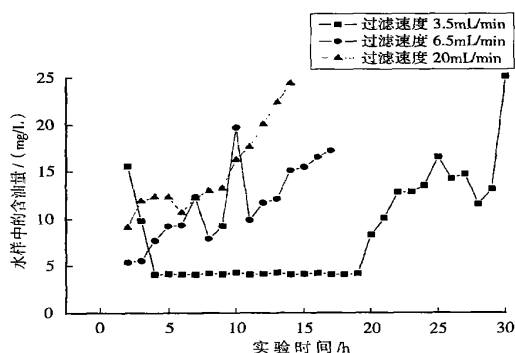


图3 不同过滤速度下膨胀石墨吸附效果比较

Fig. 3 The effect of adsorption by expanded graphite and fiber at the speed of filter

由不同过滤时间下膨胀石墨动态吸附性能的比较图可知: 在吸附所用的膨胀石墨的质量相等的情况下, 膨胀石墨对水样中油品的吸附效果与过滤时间成正比, 即过滤时间越长, 吸附的效果越好, 过滤时间越短, 吸附的效果越不好。因此, 在将膨胀石墨用于含油废水的处理时, 过滤时间应长一点, 这样才能达到较好的吸附效果。

4 结论

通过本实验, 得出以下结论: ①膨胀石墨对江苏油田黄觉采油厂水样中的油有很好的吸附能力, 每克膨胀石墨可处理 16.3 L 含油废水, 而每克纤维球可处理 6.2 L 含油废水, 其出水都达到了国家回注水标准。④膨胀石墨对油田含油废水的吸附效果更好, 单位膨胀石墨的吸油量较纤维球多。经膨胀石墨过滤的废水含油量更少, 吸附更加彻底。更加能达到国家的排水标准。④动态过滤时, 在吸附所用的膨胀石墨的质量相等的情况下, 膨胀石墨对废水水样中油吸附效果与过滤速度成反比, 即过滤速度越小, 吸附效果越好, 去油率越高, 过滤速度越大, 吸附的效果越不好。

参考文献:

- [1] 邓述波, 周抚生, 余刚, 等. 油田采出水的特性及处理技术 [J]. 工业水处理, 2000, 20 (7): 10-12.
- [2] 张静, 肖筱瑜. 膨胀石墨表面非极性吸附研究 [J]. 矿产与地质, 2003, 17 (04): 571-573.
- [3] 严熙世. 水和废水技术研究 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992: 85-92.
- [4] 兆恒, 周伟, 曹乃珍, 等. 膨胀石墨的孔隙结构及其在液相吸附附着时的变化 [J]. 材料科学与工程, 2002, 20 (02): 153-159.