

JSB - 2 絮凝剂处理油田洗井废水的应用研究

陈文兵,陆宏宇,董春娟,吕炳南

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨,150090)

摘 要:在油田洗井废水处理及回用的过程中,利用了移动式处理装置.由于洗井废水水质变化复杂,同时各处理单元均为物化处理工艺,投加絮凝剂是保证处理效果的关键.通过絮凝剂的对比实验和单因素投药量实验进行了 JSB - 2 絮凝剂的应用研究.研究表明,JSB - 2 絮凝剂作为一种两性水溶性聚电解质,充分发挥了无机和有机絮凝剂的优势,达到了协同互补的效应,在应用过程中,药剂投加量较少,形成的絮体密实,沉降快速,是一种可应用于洗井废水处理的高效混凝剂.JSB - 2 絮凝剂的最佳投药量随水质变化而变化,也会受到污染物质成分变化以及油与悬浮固体之间交互作用的影响.通过回归分析研究了水质与 JSB - 2 絮凝剂投药量之间的关系,得出了 JSB - 2 絮凝剂的投药量方程,具有一定的实际应用价值.

关键词:JSB - 2 絮凝剂;投药量方程;洗井废水;污水回用;油田注水井

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1672 - 0946(2004)01 - 04 - 0074

Study on JSB - 2 flocculants for treatment of well cleanout wastewater of oil field

CHEN Wen-bing,LU Hong-yu,DONG Chun-juan,LUBing-nan

(School of Municipal and Environmental Engineering,Harbin Institute of Technology,Harbin 150090,China)

Abstract: The mobile treatment instrument is used in treatment and reuse of well cleanout wastewater of oil field. Because the wastewater quality changes complicatedly and every treatment unit is physical and chemical process, flocculant dosing is the key to ensure treatment effect. Research for application of JSB - 2 flocculant is carried out by means of flucclants comparison and dosage experiments. The results showed that the JSB - 2 flocculant, as a kind of water - soluble polymeric electrolyte with cation and anion, can exert advantages of organic and inorganic flucclants with cooperative effect and can be applied with less dosage, more compact floc and rapid sedimentation speed and is an effective flocculant for well cleanout wastewater treatment. As wastewater quality changes, the optimal dosage changes too, the pollutant components and the interaction between oil and suspended solids have an effect on the optimal dosage. Regress equation of dosage and wastewater quality parameter is educed through regress analysis, which has definite actual application valve.

Key words:JSB - 2 flocculant; dosage equation; well cleanout wastewater; reuse of wastewater; water injection well of oilfield

1 问题的提出

我国油田现在大多是采用注水开发方式进行

生产,注水井就是向油层注水的专用井.注水井需要进行定期清洗以清除井内沉积污物,从而产生了洗井废水^[1].各油田一般将洗井废水收集进行集中

收稿日期:2003 - 11 - 14.
基金项目:黑龙江省科技攻关项目(CB9G7 - 4).
作者简介:陈文兵(1967 -),男,哈尔滨工业大学市政环境工程学院博士生,研究方向:环境废水研究.

处理,在小段块油田,由于油田断块较分散,通常将洗井废水直接排入井场附近的废水坑进行自然蒸发和渗透,或利用罐车收集进行集中处理。在这种情况下我们进行了洗井废水处理回用车载移动式处理装置的开发工作。

洗井废水水质比较复杂,水温在 35℃ 左右, pH 值在 7.5~8.0 的范围内,洗井废水中的主要污染物质为悬浮固体和油类物质。洗井废水的水质浓度与地质条件、注水井的构成、注水方式、注水水质、注水井洗井周期、注水管线和注水井内油管 and 套管的结垢和腐蚀情况等有关。对于不同的注水井,在 2~4 h 的洗井过程中油类物质和悬浮固体质量浓度变化从上百直至上万。洗井用水主要水质要求为:浊度 ≤10 ntu,油质量浓度 ≤30 mg/L;洗井水量为 30 m³/h。移动式处理装置的工艺组合为新型水封旋流器旋流分离、聚结除油和核桃壳滤料压力过滤,工艺中各处理单元均为物理化学处理,因此进行合理的投药是强化处理工艺、保证处理效果的关键。为此进行了 JSB - 2 絮凝剂处理洗井废水的应用研究。

2 实验部分

2.1 水样与实验指标

利用原水水样进行混凝实验,实验时将水样加热到 35℃,对水样 pH 值不作调整。洗井用水主要

水质要求为:浊度 < 10 ntu,油质量浓度 < 30 mg/L。将此两项指标作为混凝实验评价指标。在沉淀结束后,从量筒上部 1/3 处取样分析测定水样浊度和油浓度。另外进行絮凝沉降速度 $V(\text{cm}/\text{min})$ 和絮团压缩层厚度 $H(\text{cm})$ 的测定计算,作为衡量混凝效果的补充指标。

2.2 混凝实验方法

取水样 1 000 mL 在恒温水浴锅上加热至 35℃ 后,立即置于六联实验搅拌器的快速搅拌之下,在加入絮凝剂后,以 200 r/min 的速度快速搅拌 1 min,以 60 r/min 的速度慢速搅拌 4 min,然后开始静止的絮凝沉降实验,沉淀时间 15 min。

2.3 主要药剂和仪器

GX 絮凝剂(改性液体聚合氯化铝),JH - 1 絮凝剂(固体 PAC),JSB - 2 絮凝剂(液体),均按质量浓度进行配制。DZKW - C 型电子恒温水浴锅,SC956 型六联实验搅拌器,OCMA - 220 型油份浓度分析仪,HACH 2100 型浊度仪,FA1604 分析天平。

3 JSB - 2 絮凝剂性能分析

3.1 JSB - 2 絮凝剂与其他絮凝剂的效果对比

采用 JSB - 2 絮凝剂和其他 2 种油田常用絮凝剂 GX 絮凝剂和 JH - 1 絮凝剂对油田洗井废水的处理进行混凝对比实验,除油效果比较见图 1,除浊效果比较见图 2。

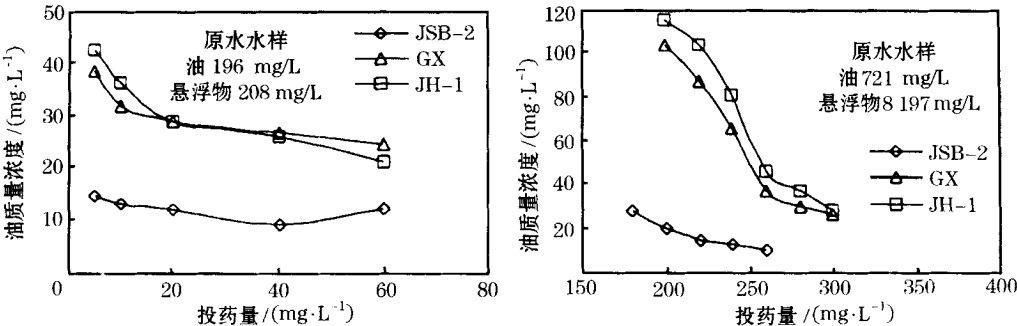


图 1 絮凝剂除油效果比较
Figure 1 Comparison of oil removing effect of flocculant

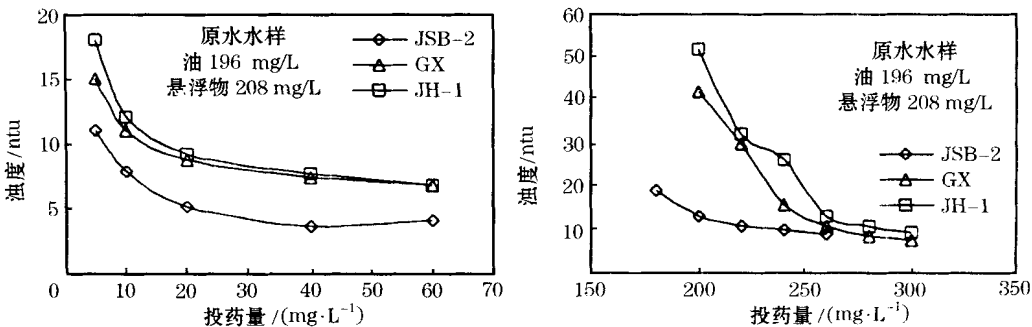


图 2 絮凝剂除油效果比较
Figure 2 Comparison of oil removing effect of flocculant

从实验曲线比较中可以看出,JSB - 2 絮凝剂的除油效果较好,在不同投药量条件下,油浓度相差不大、曲线的变化比较平稳.在不同水质情况下,JSB - 2 絮凝剂的混凝效果均最好,在相同投药量的情况下,油浓度和悬浮物浓度均最低.另外,对水样油浓度 196 mg/L、悬浮物浓度 208 mg/L 情况下,各种混凝剂的絮凝沉降速度 V (cm/min) 和絮团压缩层厚度 H (cm) 进行了测定和计算,实验结果见表 1.实验结果表明,投加 JSB - 2 絮凝剂后所形成的絮体密实,压缩层厚度较薄,沉降速度最快,絮凝沉降性能明显优于其他两种混凝剂.

表 1 不同絮凝剂的絮凝效果比较

Table 1 Comparison of different flocculant effect			
	JSB - 2 絮凝剂	GX 混凝剂	JH - 1 混凝剂
投药量/(mg L ⁻¹)	40	40	40
V /(cm min ⁻¹)	71	20	32
H /cm	0.5	2.2	2.5

各项分析指标显示,JSB - 2 絮凝剂的混凝效果最好,且这种药剂油田内部售价仅为 1 200 元/t (液体),是 3 种药剂中售价最低的.从技术经济角度综合考虑,JSB - 2 絮凝剂在应用于洗井废水处理时,形成的絮体密实,沉降快速,所需处理时间较短,可以满足移动式处理装置的工艺要求,是适合洗井废水处理的最佳絮凝剂.

3.2 JSB - 2 絮凝剂特性分析

JSB - 2 絮凝剂为液体,外观呈淡黄色,无毒无害,化学性质稳定,药剂 pH 值为 3.0 ~ 5.0,适用水质 pH 值范围为 3 ~ 12.JSB - 2 絮凝剂是一种有机复配药剂,为聚丙烯酸酯与有机胺盐的复配物.作为一种两性型水溶性聚电解质,JSB - 2 絮凝剂在同一聚合物链上同时含有带正电荷的季胺基 (N^+R^4) 和带负电荷的 $-COOM$ 基 (M 为氢离子或金属离子),阳离子基团可以捕捉带负电荷的有机悬浮物,阴离子基团可以促进无机悬浮物的沉降;其活性表面可同细小分散的悬浮物及乳化的油粒表面发生作用使乳化态失稳.

JSB - 2 絮凝剂将多种组分的优点集于一体,充分发挥了无机和有机絮凝剂的各自优势,达到了协同互补的效应,在应用过程中,药剂投加量较少,形成的絮体密实,沉降快速,是一种可应用于洗井废水处理的高效混凝剂.

4 JSB - 2 絮凝剂投药量方程

4.1 JSB - 2 絮凝剂投药量实验结果

在确定絮凝剂以后,进行了 JSB - 2 絮凝剂在不同水质情况下的投药量单因素混凝实验,并通过回归分析得出了最佳投药量、浊度和油浓度的预测值,实验结果见表 2.

表 2 JSB - 2 絮凝剂投药量实验结果

Table 2 Experimental results of dosage amount of JSB - 2 flocculant					
序号	油质量浓度/(mg L ⁻¹)	悬浮物质量浓度/(mg L ⁻¹)	最佳投药量/(mg L ⁻¹)	浊度/ntu	油质量浓度/(mg L ⁻¹)
1	155	224	10	10.0	26.8
2	196	208	5	10.0	13.9
3	226	1 294	21	10.0	10.2
4	312	1 826	42	10.0	11.6
5	356	4 771	136	10.0	15.1
6	348	3 588	155	10.0	17.0
7	480	2 932	180	10.0	8.9
8	1 376	5 905	273	10.0	7.3
9	1 040	4 933	205	10.0	14.5
10	176	957	239	8.1	30.0
11	720	8 197	239	10.0	10.5
12	864	8 849	225	10.0	15.6
13	704	16 941	314	10.0	9.2
14	456	15 233	326	10.0	7.6
15	1 405	25 161	397	10.0	7.0
16	19 950	28 743	416	9.4	30.0

从表 2 中结果可以看出,大多数情况下,最佳投药量由出水浊度控制,只有在少数情况下,由出

水油浓度控制(序号 10 和 16 的结果);序号 3 和 10 的水质相差不大,但最佳投药量相差较大,可能是

污染物成分变化所造成的.由此看来,最佳投药量与水样油浓度、悬浮物浓度有很大关系,同时,也会受到污染物质成分变化以及油与悬浮固体之间交互作用的影响,但其变化比较复杂.

4.2 JSB - 2 絮凝剂混凝剂投药量方程

由于影响混凝剂最佳投药量的因素较多,在实际应用时通过混凝实验来确定投药所需时间较长,不能及时指导实践.通过回归分析研究水质与最佳投药量之间的关系,以便于在洗井废水处理时快速合理地确定投药量.回归分析的基本原理是最小二乘法,其主要内容包括自变量的选取、回归模型的确定以及回归模型的检验等^[2].

4.2.1 自变量的选取

洗井废水投药量实验结果显示,最佳投药量在大多数情况下由出水浊度控制,因此确定悬浮物浓度为一个自变量;另将油浓度和悬浮物浓度之和称为水质综合指标作为一个自变量用于对比分析.

4.2.2 回归模型的型式

由于投药量的变化是非线性的,确定进行一元曲线回归,回归模型采用对数方程、乘幂方程和指数方程 3 种型式进行对比分析.

4.2.3 回归方程的检验

回归方程的显著性检验采用 r 检验法,显著性水平确定为 $\alpha = 0.01$,样本数 $n = 16$,在此情况下, $r_{1-0.01} = 0.623$,当回归方程相关系数 r 大于 $r_{1-0.01}$,认为方程所示关系具有显著性^[3].

最优回归方程的选择采用“全部比较法”,通过所有回归方程相关系数的比较选择最优回归方程.回归分析结果见表 3.

表 3 回归分析结果

Table 3 Analysis results of regression				
自变量	悬浮物浓度		水质综合指标	
	表达式	相关系数	表达式	相关系数
对数方程	$y = 77\ln(x) - 438$	$r = 0.87$	$y = 84\ln(x) - 512$	$r = 0.89$
乘幂方程	$Y = 0.16x^{0.81}$	$r = 0.88$	$y = 0.10x^{0.84}$	$r = 0.86$
指数方程	$Y = 55e^{0.0001x}$	$r = 0.62$	$y = 67e^{0.00006x}$	$r = 0.55$

从表 3 所示分析结果可以看出,以水质综合指标为自变量的对数方程相关性最好,确定其为 JSB - 2 絮凝剂投药量方程,数学表达式为

$$y = 84\ln(x) - 512. \tag{1}$$

式中: y 为最佳投药量,mg/L;

x 为水质综合指标,mg/L.

由式(1)计算得知, $y = 0$ 时, $x = 444$,此计算结果是不符合实际情况的,通过计算并考虑混凝的实

际应用,确定式(1)的适用范围为 $x \geq 804$ 、 $y \geq 50$,也就是说,当悬浮固体浓度和油质量浓度之和 804 mg/L,投药量按 50 mg/L 考虑.

4.3 絮凝剂投药量方程应用分析

利用絮凝剂投药量方程,计算前述不同实验水质情况下的投药量,将所得投药量方程计算值与投药量实验值进行比较,分析比较结果见表 4.

表 4 投药量方程计算值与实验值的比较

Table 4 Comparison between caculation value and experimantal value				
序号	水质指标	实验值 / (mg L ⁻¹)	方程计算值 / (mg L ⁻¹)	偏差率 / %
1	379	10	50	4.00
2	404	5	50	11.00
3	1 520	21	103	3.90
4	2 138	42	132	2.14
5	5 127	136	206	0.51
6	3 936	155	183	0.18
7	3 412	180	171	0.05
8	7 281	273	235	0.14
9	5 973	205	218	0.06
10	1 133	239	79	0.67
11	8 917	239	252	0.05
12	9 713	225	259	0.15
13	17 645	314	309	0.02
14	15 689	326	300	0.08
15	26 569	397	343	0.14
16	48 693	416	395	0.05

表 4 中偏差率定义为

偏差率 = $\left| \frac{\text{方程计算值} - \text{实验值}}{\text{实验值}} \right| \times 100\%$.

从表 4 中分析结果可以看出,偏差率 < 20 % 的为 10 个,其中水质指标大于 10 000 时,方程计算值普遍小于实验值.偏差率 > 20 % 的为 6 个,而且基本上集中在水质指标 5 000 以下,而且方程计算值普遍大于实验值,其中,序号 1 和 2 的水质情况超出投药量方程应用范围,投药量直接确定为 50 mg/L.

在利用移动式处理装置进行洗井废水的处理及回用时,投加混凝剂的目的,是为了破坏污染物质的胶体稳定性,从而充分发挥各处理单元的作用,缩短处理时间,投药量只要控制在一定范围内即可,并非要达到最佳投药量.根据投药量方程计算值与实验值的比较结果,在水质浓度较高时,投

(下转 81 页)

$$Y_{UV272/COD} = 1.576 \times 10^{-2} - 1.42 \times 10^{-3} X_2 + 8.992 \times 10^{-5} X_2^2, \quad (7)$$

$$Y_{UV280/COD} = 1.475 \times 10^{-2} - 1.35 \times 10^{-3} X_2 + 8.550 \times 10^{-5} X_2^2, \quad (8)$$

$$Y_{UV364/COD} = 6.871 \times 10^{-3} - 6.58 \times 10^{-4} X_2 + 3.899 \times 10^{-5} X_2^2. \quad (9)$$

定量研究厌氧塘中氮、磷和填料对出水吸光值与 COD 比值的影响. 以表 4 中各处理出水吸光值与 COD 的比值为因变量, 处理变换值 X_1^2 、 X_1 、 X_2^2 、 X_2 、 X_3^2 、 X_3 、 $X_1 X_2$ 、 $X_1 X_3$ 、 $X_2 X_3$ 为自变量, 进行多元线性回归, 并对所得方程和系数进行检验, 去掉不显著方程和系数不显著方程, 分别得到方程 (6)、(7)、(8)、(9). 4 个方程的决定系数 R^2 分别为 0.754, 0.742, 0.749, 0.794. 方程显著性检验, 4 个方程均达到极显著水平. 方程系数检验, 4 个方程各个系数也均达到极显著水平. A_{436}/COD_{Cr} 的回归方程因系数检验不显著而舍弃.

从 4 个回归方程可以看出, 吸光值与 COD 的比值均只与 X_2 有关, 与 X_2 一次项负相关, 与 X_2 二次项正相关. 磷存在最优值, 使比值最小. X_2 分别取 7.83, 7.90, 7.89, 8.44 时, 各吸光值可取得最小值分别为 0.011 7, 0.010 1, 0.009 4, 0.004 1.

3 结论

1) 吸光值均与 X_1 的平方项正相关, 与 X_2 一次项负相关, 与 X_2 二次项正相关. 说明废水中的

氮源已经足够了, 添加氮源不利于这些难降解有机物的去除. 磷则存在最优值, 使吸光值最小. 当 X_1 均取 0, X_2 分别取 6.89, 6.91, 6.93, 7.26, 6.90 时, 各吸光值可取得最小值分别为 3.067, 2.694, 2.493, 1.064, 0.353. 可以看出在各个波长下取得最小吸光值时, 各个方程氮和磷的取值基本相同.

2) 方程中, 没有包含 X_3 , 填料对出水各吸光值影响不显著. 可能的原因有: 在厌氧塘停留时间长, 容积负荷非常低, 生物自分解作用显著, 生物量增加有限. 也可能是由于实验设备的原因. 实验的容器壁面积大于填料面积, 产生效用递减. 关于填料在厌氧塘中的作用还有待于进一步研究.

3) 吸光值与 COD 的比值均只与 X_2 有关. 与 X_2 一次项负相关, 与 X_2 二次项正相关. 磷分别取 7.83, 7.90, 7.89, 8.44 时, 各吸光值可取得最小值分别为 0.011 7, 0.010 1, 0.009 4, 0.004 1.

参考文献:

- [1] ULAS T. Sequential (anaerobic/aerobic) biological treatment of Dalaman SEKA Pulp and Paper Industry effluent[J]. Waste Management, 2001, 21: 717 - 724.
- [2] WESLEY W, ECKENFELDER J. 工业水污染控制(第3版)[M]. 北京:清华大学出版社, 2002.
- [3] FERHAN C. Investigation of substrate degradation and nonbiodegradable portion in several pulp bleaching wastes[J]. Wat. Sci, 1999, 40(11): 11 - 12.
- [4] 黄君礼. 水分析化学(第2版)[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1997.

(上接 77 页)

药量方程计算值比实验值小, 但偏差较小, 按方程计算值进行投药经济, 并可保证处理效果; 在水质浓度较低时, 投药量的方程计算值偏大, 但可以保证处理效果, 同时由于投药量的绝对值偏小, 按方程计算值进行投药还是可行的. 从快速、合理确定投药量的角度考虑, 混凝剂投药量方程具有一定的应用价值.

5 结论

JSB - 2 絮凝剂, 作为一种两性型水溶性聚电解质, 在混凝处理过程中, 所形成的絮体密实、沉降快速, 适应处理工艺要求, 是一种比较适合洗井废水处理的低成本处理药剂. 影响 JSB - 2 絮凝剂最佳投药量的因素较多, 最佳投药量与水质油浓度、

悬浮固体浓度以及油类物质与悬浮固体之间的交互作用有很大关系, 同时也受到污染物质成分变化的影响. 通过对实验数据的回归分析, 得出了投药量与水质参数的回归方程; 对投药量方程的应用性分析表明, 此方程具有一定的应用性, 对快速确定投药量具有实际的指导作用.

参考文献:

- [1] 国家环保局. 石油石化工业废水治理[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 1992.
- [2] 沈继红, 施久玉, 高振滨, 等. 数学建模[M]. 哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社, 1996.
- [3] 吴翊, 李永乐, 胡庆军. 应用数理统计[M]. 北京:国防科技大学出版社, 1995.