

电气石粉对油田采出废水处理效果实验研究

梁岩, 商平, 孙恩呈, 王怀硕

(天津科技大学 海洋科学与工程学院, 天津 300222)

摘要: 将电气石粉应用于油田采出废水 COD_{Cr} 的处理中, 实验表明处理效果主要受反应时间、电气石用量、电气石粒径和溶液 pH 值等因素的影响。通过正交实验得到处理的最佳条件为: 溶液 $\text{pH}=9$, 反应时间 60 min, 电气石用量 200 g/L, 电气石粒径 100 μm , 此时油田采出废水 COD_{Cr} 降至 68.46 mg/L, 去除率达到了 82.25%。结合紫外线、红外线、超声波等条件进行电气石粉的 COD_{Cr} 降解实验, 结果表明, 这 3 种方法是有效的, 其中结合超声波处理使去除率达到了 90% 以上, 结合紫外线使处理时间降低了 83%。本实验的进行为电气石这种环境矿物材料拓宽了应用领域。
关键词: 电气石粉, 油田采出废水, 去除率, 紫外线, 红外线, 超声波

中图分类号: P579, P578.953

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)04-0375-06

The effect of tourmaline powder particles on the treatment of oilfield waste water

LIANG Yan, SHANG Ping, SUN En-cheng and WANG Huai-shuo

(College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: This paper has studied the effect of tourmaline powder on the treatment of COD_{Cr} in oilfield waste water under different conditions. The result shows that the rate of COD_{Cr} degradation is mainly affected by such factors as processing time, quality, particle diameter and aqueous pH. Under the conditions of processing time 60 min, tourmaline powder quality 200 g/L, particle diameter 100 μm and pH 9.0, the COD_{Cr} of oilfield waste water was reduced to 68.46 mg/L, and the cleaning rate reached 82.25%. For the purpose of finding the best treatment conditions, the effect of tourmaline powder on the COD_{Cr} in oilfield waste water was studied in combination with the means of ultraviolet ray, infrared ray and ultrasonic wave. The results show that these three methods are effective. The treatment rate exceeded 90% when the study was combined with ultrasonic wave, and the processing time was shortened by more than 83% when the study was combined with ultraviolet ray. This experiment has broadened the application field of this kind of environmental mineral material.

Key words: tourmaline powder; oil field waste water; cleaning rate; ultraviolet ray; infrared ray; ultrasonic wave

电气石是一种环状硅酸盐矿物,具有永久性自发极化效应(Kubo, 1989),表现在热电性和压电性上。通过电气石对水的电解作用和静电场对带电离子的吸附与中和作用处理有机污染物是矿产资源利

用的新途径(姚鼎山, 2001)。电气石无二次污染,可反复使用,电气石颗粒的电极性影响水溶液的氧化还原电位(冀志江等, 2002),在电场作用下,水分子发生电解形成活性分子 H_3O^+ , 吸引水中的杂

收稿日期: 2006-11-20; 修订日期: 2007-03-19

基金项目: 天津市科技发展项目(06YFSF02500)

作者简介: 梁岩(1979-),女,硕士研究生,环境工程专业,研究方向: 环境矿物材料。

质、污垢,能够净化水质(吴瑞华等,2001);电气石可以用于处理含 Cu^{2+} 废水(汤云晖等,2002),还可以通过吸附作用对废水中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 进行净化处理(祖恩东等,2005)。因为溶液中金属离子、酸均可通过吸附、浓集作用结晶在电气石表面,从而起到净化工业废水的作用(张晓晖等,2004)。

红外线的波长在 $0.76\sim 1\,000\ \mu\text{m}$,有较强的渗透力和辐射力,具有显著的温控效应和共振效应,它易被物体吸收并转化为物体的内能(封莉,2006)。紫外线的波长 $>200\ \mu\text{m}$,具有消毒杀菌功能,根据其波长的不同可分为 UVA、UVB、UVC。紫外线灯管类型分为低压、中压和高压系统,常用的是低压和中压系统(张欣,2002)。超声波的频率为 $2\times 10^4\sim 5\times 10^8\ \text{Hz}$,具有化学效应(Richards,1927)、机械效应和自由基氧化还原反应效应(Lorimer,1995),用于降解废水中的包括单环和多环芳烃等有机物多有报道(谢伟立,2006)。应用超声波的高温热解原理(赵彬斌,2002)处理有机废水及用环境矿物材料与超声波结合处理校园有机污水的实验研究(商平等,2004),均取得了较好的实验效果。

油田废水成分复杂,除了含有可溶性盐类和重金属、悬浮的乳化的原油、固体颗粒、硫化氢等天然的杂质外,还含有一些用来改变采出水性质的化学添加剂以及注入地层的酸类、除氧剂、润滑剂、杀菌剂、防垢剂等(邹启贤,2001)。大港油田采用的油田废水处理方法是采用生物处理技术来处理水中 COD、BOD 和油含量超标(蔡维国等,2002)。

目前有关电气石粉与红外线、紫外线和超声波结合处理油田废水的实验报道较少,本文采用电气石粉在不同条件下对油田采出废水的处理效果进行了实验研究。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

实验样品为内蒙古产的黑色电气石,其化学成分($w_B/\%$)为 F 0.19%, B_2O_3 7.73%, SiO_2 36.79%, Al_2O_3 32.00%, Fe_2O_3 2.54%, FeO 8.97%, MgO 5.18%, CaO 0.64%, Na_2O 1.48%, K_2O 0.32%, H_2O 2.73%, TiO_2 0.68%, P_2O_5 0.16%, 总和 99.36%, 为镁铁电气石。用蒸馏水清洗,以除去电气石颗粒表面附着的粉尘, 80°C 烘干 10 h 备用。

实验用水样采自大港油田,水温 44°C , $\text{pH} = 7.97$, COD_{Cr} 359.52 mg/L,石油类 44.5 mg/L,挥发酚 0.577 mg/L,硫化物 1.859 mg/L,悬浮物 124 mg/L,氯化物 1 311 mg/L, Cr^{6+} 0.12 mg/L。

实验所用方法和仪器包括 COD 测定(重铬酸钾法)、pH 计、高压汞灯、红外反应器、超声波发生器、电子分析天平、800 离心机、WH-4 型多功能振荡器。

1.2 实验方法

定量分取油田采出废水于烧杯中,改变实验条件,加入一定量的电气石粉,使用多功能振荡器充分振荡,静置一定时间取上清液,对于难以分离的使用离心机离心分离。取滤液测定处理后废水及处理前废水的 COD_{Cr} 值,得到不同条件下电气石粉对油田采出水的 COD_{Cr} 去除率。 COD_{Cr} 去除率表示为:去除率 $= (\theta_0 - \theta_t) / \theta_0 \times 100\%$,其中 θ_0 、 θ_t 分别为废水初始和处理后的 COD_{Cr} 值。

2 结果与讨论

2.1 影响因素

2.1.1 反应时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

取粒径 $<75\ \mu\text{m}$ 电气石粉 2.5 g,加入到 50 mL 油田采出废水中,使电气石粉用量为 50 g/L,油田采出废水原始 COD_{Cr} 为 385.70 mg/L,温度为 20°C , pH 值为 8.23,置于振荡器之上反应不同时间,测定处理后水样 COD_{Cr} 值。结果如图 1 所示。

从图 1 可知,处理时间的不同对采油废水的 COD_{Cr} 去除率有显著影响,0~20 min 内去除率随时间增加而增大,20 min 后反应基本达到平衡。因此认为处理时间为 20 min 时去除率达到最大且基本稳定,为最佳反应时间,此时去除率为 44.08%,处理后采油废水的 COD_{Cr} 值为 215.68 mg/L。

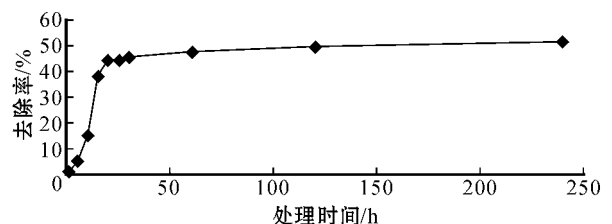


图 1 处理时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 1 The effect of the processing time upon the rate of COD_{Cr} degradation

2.1.2 电气石粉用量对 COD_{Cr} 去除率的影响

取粒径 $< 75 \mu\text{m}$ 的电气石粉质量分别为 1.25、2.5、5.0、10.0、15.0 和 25.0 g, 加入到 50 mL 油田采出废水中, 废水原始 COD_{Cr} 为 385.70 mg/L, 温度为 20°C , pH 值为 8.23, 置于振荡器之上反应 20 min, 测定处理后水样 COD_{Cr} 值, 结果如图 2 所示。

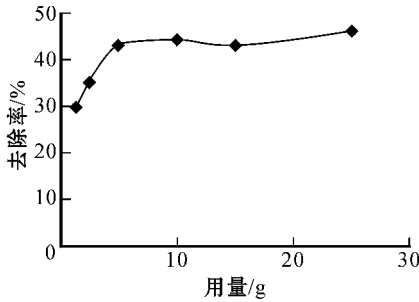


图 2 不同用量对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 2 The effect of different quantities upon the rate of COD_{Cr} degradation

从图 2 可知, 采油废水的 COD_{Cr} 去除率随用量的增加而增大。考虑到单位质量的去除效率, 本实验认为在电气石粉用量为 5 g (100 g/L) 时达到最佳去除效果, 去除率为 35.28%, 处理后采油废水的 COD_{Cr} 值为 249.63 mg/L。

2.1.3 电气石粒径对 COD_{Cr} 去除率的影响

取 5 g 粒径分别为 250、175、150、100 和 $75 \mu\text{m}$ 的电气石加入到 50 mL 废水中, 油田采出废水原始 COD_{Cr} 为 385.70 mg/L, 温度为 20°C , pH 值为 8.23, 置于振荡器之上反应 20 min, 测定处理后水样 COD_{Cr} 值, 结果如图 3 所示。

从图 3 可知, 电气石粒径的不同对油田采出废水的 COD_{Cr} 去除率有一定的影响。粒径范围在 $250 \sim 150 \mu\text{m}$ 内, 去除率随粒径的减小而增加。但当粒

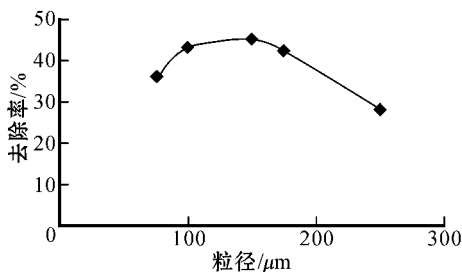


图 3 不同粒径对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 3 The effect of different particle diameters upon the rate of COD_{Cr} degradation

径继续减小时, 受高分散和悬浮性影响, 粒径太小时 COD_{Cr} 去除率反而有所降低。本实验认为, 在粒径 $150 \mu\text{m}$ 时达到最佳去除效果, 去除率为 45.46%, 经过电气石处理后采油废水的 COD_{Cr} 值为 210.36 mg/L。

2.1.4 油田采出废水的 pH 值对 COD_{Cr} 去除率的影响

取 5 g 粒径 $150 \mu\text{m}$ 的电气石粉加入到 50 mL 油田采出废水中, 废水原始 COD_{Cr} 为 385.70 mg/L, 温度为 20°C , 用盐酸和氢氧化钠溶液调整废水到不同 pH 值, 置于振荡器之上反应 20 min, 测定处理后水样的 COD_{Cr} 值及 pH 值, 结果如图 4 所示。

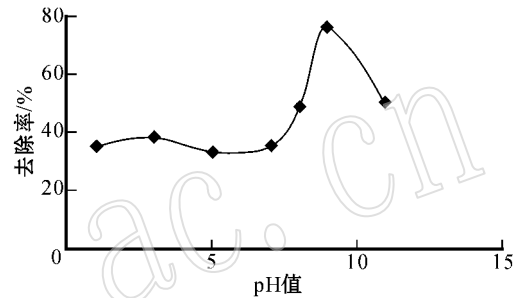


图 4 pH 值对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 4 The effect of different pH values upon the rate of COD_{Cr} degradation

从图 4 可知, pH 值的不同对采油废水的 COD_{Cr} 去除率有显著的影响: 酸度过大会抑制电气石的作用, 使油田采出废水的 COD_{Cr} 去除率维持在一个较低的水平上; 而碱性过大同样会影响去除的效果。pH 值为 9 时处理效果最好, 去除率为 76.32%, 用电气石处理后的采油废水 COD_{Cr} 值为 91.33 mg/L, 超过国家一级排放标准。

另外, 通过测定处理后油田采出废水的 COD_{Cr} 值发现, 处理后废水的水质在处理时间超过 48 h 时 pH 值趋向于 9。

2.1.5 电气石粉对废水 COD_{Cr} 处理条件的优化

在单因素实验基础上, 以 COD_{Cr} 去除率为考察目标, 选取反应时间、用量、粒径和溶液 pH 值 4 个影响因素, 采用了 $L_1(4^4)$ 正交实验法优化反应条件。

表 1 为电气石处理油田采出废水 COD_{Cr} 去除率的正交实验因素水平表, 表 2 列出了正交实验及极差分析结果。

极差大小代表该因素变化对考察指标的影响程度。由表 2 可知, 各因素的极差分别为: R_A (反应时间) = 38.91, R_B (电气石用量) = 27.54, R_C (电气石粒

表1 正交实验因素水平表

因素水平	A (反应时间/min)	B (用量/g·L ⁻¹)	C (粒径/μm)	D (pH值)
1	5	25	250	5
2	20	50	150	8
3	60	100	100	9
4	120	200	75	11

表2 正交实验结果及极差分析表

序号	A	B	C	D	去除率/%
1	1(5min)	1(25g/L)	1(250μm)	4(11)	7.21
2	1	2(50g/L)	2(150μm)	3(9)	18.22
3	1	3(100g/L)	3(100μm)	2(8)	7.85
4	1	4(200g/L)	4(75μm)	1(5)	6.33
5	2(20min)	1	2	2	28.77
6	2	2	1	1	22.82
7	2	3	4	4	53.52
8	2	4	3	3	78.92
9	3(60min)	1	3	1	22.45
10	3	2	4	2	47.26
11	3	3	1	3	72.83
12	3	4	2	4	52.68
13	4(120min)	1	4	3	17.69
14	4	2	3	4	43.16
15	4	3	2	1	36.52
16	4	4	1	2	48.38
K ₁	39.61	76.17	151.24	88.12	
K ₂	184.03	131.46	136.19	132.26	
K ₃	195.22	170.72	152.38	177.66	
K ₄	145.75	186.31	124.80	156.57	
k ₁	9.90	19.04	37.81	22.03	
k ₂	46.01	32.87	34.05	33.07	
k ₃	48.81	42.68	38.10	44.42	
k ₄	36.44	46.58	31.20	39.14	
极差 R	38.91	27.54	6.90	22.39	
优水平	A ₃	B ₄	C ₃	D ₃	

K₁、K₂、K₃ 和 K₄ 分别为水平 1、水平 2、水平 3 和水平 4 的 4 次去除率之和， $k_i = K_i/4$ ，其中 $i = 1, 2, 3, 4$ ；R 为某因素 4 个水平中 $k_{\max} - k_{\min}$ 。

径)=6.90, R_D (溶液 pH 值)=22.39。因此对考察指标(去除率)影响程度的顺序为:反应时间>电气石用量>溶液 pH 值>电气石粒径。

各因素水平与 k_i 值的关系如图 5 所示。可以看出,具有最高去除率的各因素水平分别是 A₃、B₄、C₃ 和 D₃。将此 4 个因素较优水平组合,得到的可能较优水平组合为 A₃B₄C₃D₃。按照这一组合条件,即在反应时间 60 min、电气石用量 200 g/L、电气石粒径

100 μm、溶液 pH 为 9 的条件下进行实验,油田采出废水 COD_{Cr} 降至 68.46 mg/L,去除率达到了 82.25%。因此这一组合条件为最佳处理工艺条件。

2.2 电气石粉与各种条件结合处理效果的测定

2.2.1 红外线与电气石粉结合对油田采出废水中 COD_{Cr} 的去除实验

油田采出废水原始 COD_{Cr} 为 385.70 mg/L,温度为 20℃,用氢氧化钠溶液调整废水 pH 值到 9,分别取加入 5 g 粒径 100 μm 的电气石粉和未加入电气石粉的油田采出废水各 50 mL,同时置于红外线反应器内反应不同时间。由于红外线条件下,热蒸发现象严重,每次去样前应在反应溶液中加入与蒸发量相应的蒸馏水,以保证溶液的体积不变,然后分别测定处理后水样 COD_{Cr} 值,以未加入电气石粉的石油废水为空白参比。结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出与红外线结合条件下,投加电气石粉对油田采出废水的处理具有明显的作用。在未投加电气石粉的空白参比中,油田采出废水的 COD_{Cr} 值明显增加。投加电气石溶液达到最佳处理效果的停留时间为 60 min。同时,结合红外线条件投加电气石粉对油田采出废水的处理效果比同条件下单独采用电气石粉有所增加,最高处理率达到了 80% 以上。

2.2.2 紫外线与电气石粉结合对油田采出废水中 COD_{Cr} 的去除实验

油田采出废水原始 COD_{Cr} 为 385.70 mg/L,温度为 20℃,用氢氧化钠溶液调整废水 pH 值到 9,分别取加入 5 g 粒径 100 μm 的电气石粉和未加入电气石粉的油田采出废水各 50 mL,同时置于紫外线反应器内反应不同时间,分别测定处理后水样 COD_{Cr} 值,以未加入电气石粉石油废水为空白参比。结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出结合紫外线条件下,不投加电气石粉对油田采出废水处理仍有一定效果,COD_{Cr} 去除率约为 10%。但投加电气石粉的作用明显,相比未投加电气石粉在紫外线照射条件下的处理效果有明显增加。相比自然光条件下,紫外线条件投加电气石粉可以使达到最佳处理效果停留时间缩短为 10 min,但去除率与同条件下自然光投加电气石粉基本相同。

2.2.3 超声波与电气石粉结合对油田采出废水中 COD_{Cr} 的去除实验

油田采出废水原始 COD_{Cr} 为 385.70 mg/L,温度

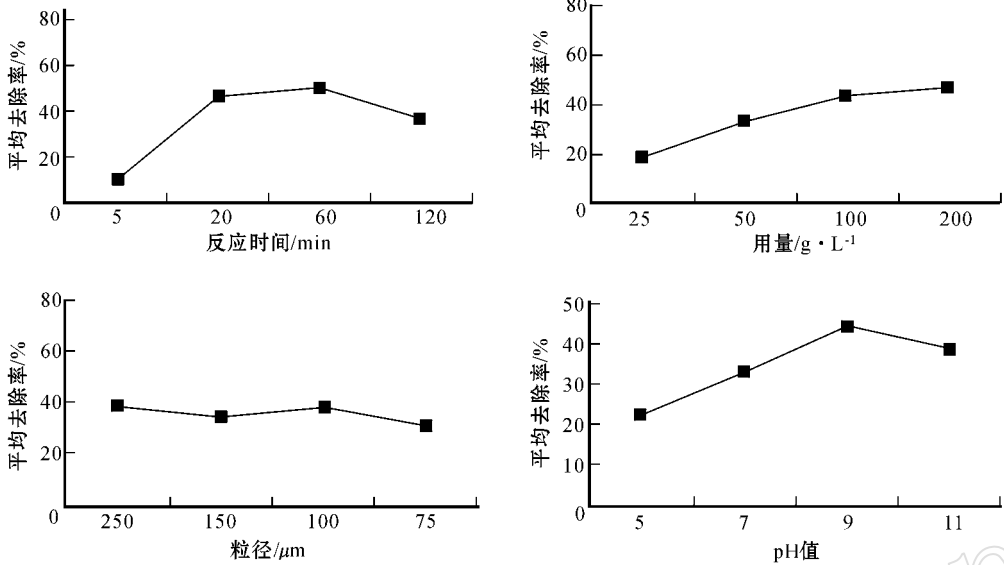


图 5 各因素水平与 k_1 值的关系图

Fig. 5 Relationship between k_1 and each factor

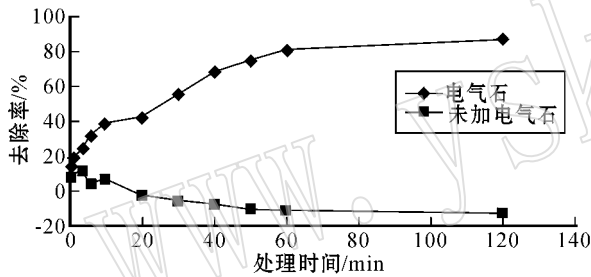


图 6 红外线条件下处理时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 6 The effect of the processing time upon the rate of COD_{Cr} degradation under the condition of infrared ray

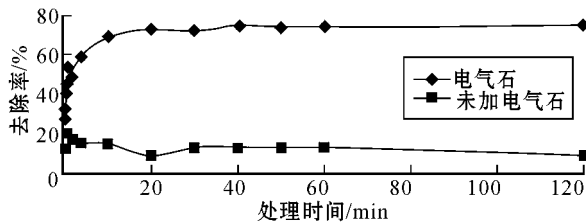


图 7 紫外线条件下处理时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 7 The effect of the processing time upon the rate of COD_{Cr} degradation under the condition of ultraviolet radiation

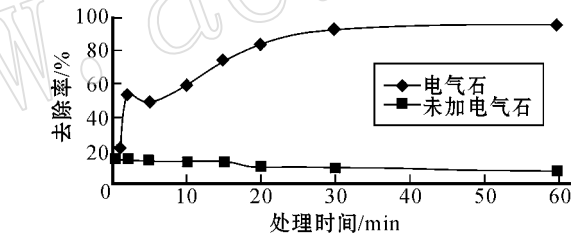


图 8 超声波处理时间对 COD_{Cr} 去除率的影响

Fig. 8 The effect of the processing time upon the rate of COD_{Cr} degradation under the condition of ultrasonic wave

为 20℃ ,用氢氧化钠溶液调整废水 pH 值到 9 ,分别取加入 5 g 粒径 100 μm 的电气石粉和未加入电气石粉的油田采出废水各 50 mL ,同时置于超声波反应器内反应不同时间 ,分别测定处理后水样 COD_{Cr} 值 ,以未加入电气石粉石油废水为空白参比。结果如图 8 所示。

从图 8 可以看出 ,结合超声波时 ,投加电气石粉对油田采出废水的处理具有明显的作用。在未投加电气石粉的空白参比中 ,油田采出废水的 COD_{Cr} 值明显增加。超声波条件下电气石粉对石油采出水的去除率有显著提升 ,在较短时间内达到较高的去除率 ,当处理时间超过 30 min 时 ,去除率可达 90% 以上。

3 结论

(1) 作为一种环境矿物材料 ,电气石粉可以有效地去除油田采出废水中的 COD_{Cr} ,其主要影响因素有反应时间、电气石用量、电气石粒径和溶液 pH 值。

(2) 通过正交实验得到利用电气石粉处理油田废水的最佳实验条件为 :溶液 pH=9 ,反应时间 60

min, 电气石用量 200 g/L, 电气石粒径 100 μm , 此时油田采出废水 COD_{Cr} 降至 68.46 mg/L, 去除率达到了 82.25%。

(3) 超声波与电气石结合处理效果最好, 最高去除率可达 90% 以上, 其次为红外线和紫外线, 紫外线与电气石结合后在 10 min 内达到反应平衡, 使处理时间缩短了 83%, 其次为超声波和红外线。

References

- Cai Weiguo and Xiao Yong. 2002. The application of biological treating technology in the sewage treatment of Dagang Oilfield Petroleum [J]. *Planning & Engineering*, 13(3): 19~20 (in Chinese).
- Feng Li, Li Hailan and Chen Wenjuan. 2006. Study of infrared ray technology and its using in farm produce machining [J]. *China Science and Technology Information* (4): 79 (in Chinese).
- Ji Zhijiang, Jin Zongzhe, Liang Jinsheng, et al. 2002. Influence of tourline on pH value of water [J]. *China Environmental Science*, 22(6): 515~519 (in Chinese).
- Kubo T. 1989. Interface activity of water given rise by tourmaline [J]. *Solid State Physics*, 24(12): 108~113.
- Lorimer J P, Mason T J and Cuthbert T C. 1995. Effect of ultrasound on the degradation of aqueous native dextran [J]. *Ultrason Sonochem*, 2(1): 55~57.
- Richards W T and Looms A L. 1927. Ultrasonic chemical effect [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 49: 3086.
- Shang Ping, Zhao Ruihua and Li Xueming. 2004. Environmental mineral material and ultrasonic combine treating COD of waste water [J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 24(1): 240~242 (in Chinese).
- Tang Yunhui, Wu Ruihua and Zhang Xihuan. 2002. The mechanism of applying tourmaline to purifying Cu²⁺-doped waste water [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(2): 192~195 (in Chinese).
- Wu Ruihua, Tang Yunhui and Zhang Xiaohui. 2001. The electrostatic field effect of tourmaline particles and the prospect of its application to environmental protection field [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 474~484 (in Chinese).
- Xie Weili and Zhong Li. 2006. Application of ultrasonic technique in organically water treatment [J]. *Guangdong Chemical Engineering*, 33(6): 76~81 (in Chinese).
- Yao Dingshan. 2001. A New Environmental and Healthy Material—Tourmalin [M]. Shanghai: China Textile University Press (in Chinese).

- Zhang Xiaohui, Wu Ruihua, Tang Yunhui, et al. 2004. Study of the spontaneous polarization effect of tourmaline particles and its application to fluid matter decontamination and improvement [J]. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 40(3): 39~42 (in Chinese).
- Zhang Xin. 2002. UV ray disinfection technology in wastewater treatment [J]. *Water & Wastewater*, 28(11): 31~33 (in Chinese).
- Zhao Binbin and Wang Li. 2002. Effect of ultrasound on the degradation of in the water [J]. *Chemical Engineering Teacher*, (6): 21~22 (in Chinese).
- Zou Qixian and Lu Zhengyu. 2001. Survey of oil-field wastewater treatment [J]. *Industrial Water Treatment*, 21(8): 1~3 (in Chinese).
- Zu Endong, Duan Yunbiao, Zhao Kunyu, et al. 2005. The study of applying tourmaline to purifying Cr⁶⁺-doped waste water [J]. *Journal of Materials Protection*, (9): 57~61 (in Chinese).

附中文参考文献

- 蔡维国, 肖勇. 2002. 生物处理技术在大港油田水处理中的应用 [J]. *石油规划设计*, 13(3): 19~20.
- 封莉, 李海兰, 陈文娟, 等. 2006. 红外线技术的研究及其在农产品加工中的应用 [J]. *中国科技信息* (4): 79.
- 冀志江, 金宗哲, 梁金生, 等. 2002. 电气石对水体 pH 值的影响 [J]. *中国环境科学*, 22(6): 515~519.
- 商平, 赵瑞华, 李学明. 2004. 环境矿物材料与超声波结合去除污水中的 COI [J]. *化工环保*, 24(1): 240~242.
- 汤云晖, 吴瑞华, 章西焕, 等. 2002. 电气石对含 Cu²⁺ 废水的净化原理探讨 [J]. *岩石矿物学杂志*, 21(2): 192~195.
- 吴瑞华, 汤云晖, 张晓晖. 2001. 电气石的电场效应及其在环境领域中的应用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 12(4): 474~484.
- 谢伟立, 钟理. 2006. 超声波在有机废水处理中的应用 [J]. *广东化工* (6): 76~81.
- 姚鼎山. 2001. 环保与健康新材料——托玛琳 [M]. 上海: 中国纺织大学出版社.
- 张晓晖, 吴瑞华, 汤云晖, 等. 2004. 电气石的自发电极性在水质净化和改善领域的应用研究 [J]. *中国非金属矿工业导刊*, 40(3): 39~42.
- 张欣. 2002. 污水处理中的紫外线消毒技术 [J]. *给水排水*, 28(11): 31~33.
- 赵彬斌, 王丽. 2002. 超声波技术对水中有机污染物的降解 [J]. *化学工程师*, (6): 21~22.
- 邹启贤, 陆正禹. 2001. 油田废水处理综述 [J]. *工业水处理*, 21(8): 1~3.
- 祖恩东, 段云彪, 赵昆渝, 等. 2005. 电气石净化处理含 C₆₊ 废水的研究 [J]. *材料保护* (9): 57~61.