

油田污水处理中聚合氯化铝脱硫的研究

许涛¹, 何江², 王彪¹, 庄建全¹, 苏庆郁³

(1. 中国石化股份有限公司江苏油田分公司石油工程技术研究院, 江苏扬州 225009;

2. 北京泰翔伟业科技有限公司, 北京 100085;

3. 中国石化股份有限公司江苏油田试采二厂, 江苏扬州 225118)

摘要:采用电化学方法氧化油田污水中的硫离子为硫单质, 然后使用聚合氯化铝作为絮凝剂脱硫。考察了絮凝剂加入量、搅拌强度和搅拌时间对絮凝剂脱硫效果的影响, 结果表明, 当聚合氯化铝质量浓度为 0.8 g/L、搅拌速率为 100 r/min、搅拌时间为 4 min 时, 絮凝效果最好, 出水浊度值最小, pH 接近中性。

关键词:油田污水; 硫离子; 聚合氯化铝; 脱硫

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)10-0058-03

Study on desulfurization with polyaluminium chloride in the oilfield wastewater treatment

XU Tao¹, HE Jiang², WANG Biao¹, ZHUANG Jian-quan¹, SU Qing-yu³

(1. Petroleum Engineering Technology Institute, Jiangsu Oilfield Branch Company, SINOPEC,

Yangzhou 225009, China; 2. Albert Cheung Tai Technology Co., Ltd., Beijing 100085, China;

3. No. 2 Oil Production Plant, Jiangsu Oilfield Company, SINOPEC, Yangzhou 225118, China)

Abstract: Sulphur ion in the oilfield wastewater is oxidated to sulphur by electrochemical methods, and then sulphur is eliminated with polyaluminium chloride as flocculant. The effects of the amount of flocculant, stirring speed and stirring time on flocculation are researched. The results show that with the dosage of flocculant of 0.8 g/L, stirring speed of 100 r/min, stirring time of 4 min, the flocculation efficiency is best, the turbidity is least and pH is close to neutral.

Key words: oilfield wastewater; sulphur ion; polyaluminium chloride; desulfurization

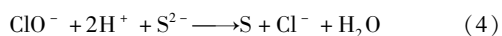
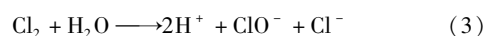
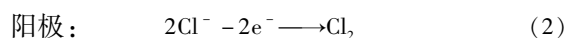
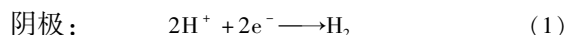
目前,我国大多数油田的开发已进入中后期,采出原油中的含水率一般都达到 70%~90%,油田排放的污水量非常大。油田污水中存在的大量硫离子不仅对周边环境危害甚大,还会诱发金属设备发生局部腐蚀和应力腐蚀开裂。这不仅严重干扰了油田的生产,同时也给油田带来极大经济损失,因此油田废水中的硫离子必须给予妥善的处理。絮凝技术是目前国内外普遍使用的水处理技术。聚合氯化铝(PAC)是一种常用的无机絮凝剂,它的化学通式为 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ ($m \leq 10, n = 1 \sim 5$)。PAC 是处于 $AlCl_3$ 和 $Al(OH)_3$ 之间的一种水解产物^[1-3],由于其能预制成多核多羟基水解配合体,具有较高的电荷与聚合度,能发挥混凝与絮凝的双重作用,相同条件下它的絮凝效果比其他无机絮凝剂更好,且絮凝时间短,适用 pH 范围宽,成本低廉,安全性好。笔者采用电化学方法氧化硫离子为硫单质,然后使用聚合氯化铝为絮凝剂脱硫处理油田污水。

1 实验

1.1 实验原理

模拟油田现场条件下 50℃ 时硫离子含量对

N80 型挂片的腐蚀行为,通过计算得出腐蚀速率。然后通过电化学方法^[4]使模拟水样中氯离子在阳极被氧化为氯气,氯气在溶液中生成次氯酸根,控制电解时间使硫离子与次氯酸根反应生成硫单质。见式(1)、式(2)、式(3)和式(4)。



加入絮凝剂聚合氯化铝沉淀硫单质,半小时后通过测得的最小浊度值和最佳 pH 选择合适的投加药剂量、搅拌速率和时间。

1.2 实验仪器

扬州市正中不锈钢有限公司 N80 型挂片;杭州余杭四岭电子设备有限公司 WYL1702 × 2 双路直流稳压稳流电源;上海梅特勒托利多公司 DELTA 320 酸度计;意大利哈纳仪器公司 LP2000-11 光电浊度计。

1.3 实验方法

1.3.1 模拟水样配制

根据江苏油田污水水质成分分析,实验室配制

模拟水样,成分组成如表 1 所示。

表 1 模拟水样成分组成

添加试剂	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	NaHCO ₃	NaCl
添加量/mg·L ⁻¹	35.06	177.69	30.62	5401.50	8335.69

注:用浓 HCl 调节 pH 为 6.7~6.9,其添加量约为 1.7 mL 浓 HCl/L 水样。

1.3.2 腐蚀速率

氮气保护下,虹吸法吸取 5.0 L 模拟水样于玻璃瓶中,分别依次加入 Fe²⁺ 质量浓度 0、1、5、10 mg/L 和 S²⁻ 质量浓度 0、2、5、10、50 mg/L,振荡混合均匀,放置 30 min 后,用棉绳栓着经过预处理且称重后的挂片挂入玻璃瓶,记录时间,50℃ 水浴锅中放置 5 天。取出后用石油醚、无水乙醇、酸清洗液和 60 g/L 氢氧化钠溶液处理后放入干燥器中,1 h 后准确称重(精确值 0.1 mg),根据质量差计算腐蚀速率 ν (mm/a)。

$$\nu = (\omega_2 - \omega_1) / \rho m t \quad (5)$$

式(5)中 ω_1 为预处理前挂片质量; ω_2 为预处理后挂片质量; ρ 为挂片密度; m 为挂片面积; t 为时间。

1.3.3 聚合氯化铝去除氧化产生的硫磺

依据油田污水中硫离子质量浓度(65~80 mg/L),取 1 L 模拟水样加入 0.5250 g 硫化钠(硫离子质量浓度为 70 mg/L),通电电解 7.5 min(电流密度 0.05 A/cm²,极板间距 3 cm),氯离子在阳极被氧化为氯气,氯气在水溶液中水解生成次氯酸,次氯酸根与硫离子反应生成硫单质。将 1 L 电解后溶液等分成 5 份,分别按 0.2、0.5、0.8、1.1、1.4 g/L 加入絮凝剂聚合氯化铝。电磁加热搅拌器先以 300 r/min 搅拌速率搅拌 1 min,再以选定的搅拌速率搅拌,静置半小时后取 2~3 cm 处上清液测 pH 和浊度,根据最佳浊度和 pH 选择絮凝剂投加量、搅拌速度和搅拌时间。

2 结果与分析

2.1 腐蚀速率分析

采用失重法^[5]测量腐蚀速率(表 2)。由表 2 可以得出,随着 S²⁻ 含量的逐渐增大,腐蚀速率随之增大。其原因可以有以下 4 种解释^[6-8]:①S²⁻ 含量的增加能提高金属挂片表面的活性,导致自腐蚀电位降低而引起腐蚀电流增大,因而腐蚀速率增加;②S²⁻ 含量的增加能促进 S²⁻ 水解为 HS⁻ 和 H₂S,加速了溶液中 S²⁻ 扩散,使其在挂片表面的溶解速度加快,从而加速腐蚀;③S²⁻ 含量为 0 时,Fe²⁺ 起到自催化作用,随着 Fe²⁺ 含量增加,腐蚀速率也会随之

上升;④S²⁻ 含量大于 0 时,在 Fe²⁺ 存在条件下,S²⁻ 会优先与 Fe²⁺ 生成疏松的 FeS 膜层,这些 FeS 膜层包裹在挂片周围,阻滞了挂片与 S²⁻ 的接触反应,因而随着 Fe²⁺ 含量增加,腐蚀速率逐渐下降。

表 2 硫离子含量对腐蚀速率的影响 mm·a⁻¹

S ²⁻ 质量浓度/ mg·L ⁻¹	Fe ²⁺ 质量浓度/mg·L ⁻¹			
	0	1	5	10
0	0.0489	0.0614	0.0834	0.1126
2	0.1044	0.0972	0.1071	0.1066
5	0.1199	0.1096	0.1044	0.1021
10	0.2410	0.2109	0.1961	0.1525
50	0.3569	0.3110	0.2668	0.1833

2.2 聚合氯化铝去除氧化产生的硫磺分析

电化学方法氧化硫离子为硫单质后,如果处理不当,在排放或者回注过程中会发生管道堵塞、管线腐蚀、结垢,还会加快微生物繁殖,外排则会对环境造成很大的污染,因此除去水溶液中硫单质是非常必要的。本实验中选择聚合氯化铝作为絮凝剂。

2.2.1 絮凝剂添加量对絮凝效果的影响

取电解后模拟污水为实验水样,其浊度值为 345 NTU,pH 为 7.52,按照絮凝实验方法将水样分为 5 份,分别加入聚合氯化铝 0.2、0.5、0.8、1.1、1.4 g/L,室温条件(20±2)℃ 下测浊度值和 pH,结果如图 1 和图 2。

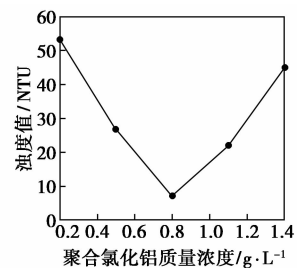


图 1 聚合氯化铝添加量对浊度值的影响

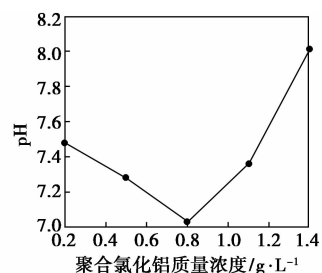


图 2 聚合氯化铝添加量对 pH 的影响

当聚合氯化铝添加量很小时,浊度值和 pH 随添加量的增加而减小,当添加量为 0.8 g/L 时,再增加聚合氯化铝添加量,浊度值随聚合氯化铝添加量

增加而增加,原因可能是随着聚合氯化铝用量的增加,形成的矾花越来越小,下沉速度越来越慢,甚至出现上浮现象^[9];pH随之升高是由于聚合氯化铝的碱度较大,加入过量的聚合氯化铝会使水样的pH升高,从而影响硫单质脱稳絮凝沉淀效果。

由图1和图2可以得出如下结论:当加入聚合氯化铝质量浓度为0.8 g/L时,浊度值最小,此时pH为7.03,接近中性,沉淀效果最好。

2.2.2 搅拌强度和搅拌时间对絮凝效果的影响

在水处理絮凝过程中,一般分为水解-配合-聚合-胶凝-沉淀-晶化6个阶段,投入的聚合氯化铝会与污水中硫单质颗粒物相互作用,铝的各种化合态吸附在颗粒物表面上发生电中和及黏结架桥效应,使微细颗粒能够聚集而易于从水中分离^[10]。

搅拌强度和时间是污水絮凝处理中2个非常重要的因素。搅拌一般分为2个阶段:第1阶段包含絮凝剂的物理混合和脱稳胶体的初期凝聚过程^[11],结合实验情况将这一阶段的搅拌强度和时间为搅拌速率300 r/min,搅拌时间1 min;第2阶段为实验选择阶段,实验效果见图3和图4。

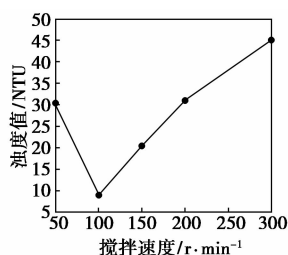


图3 搅拌速度对浊度值的影响

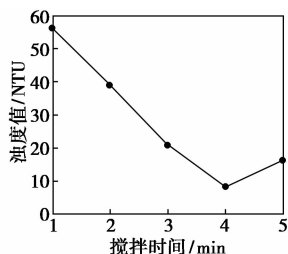


图4 搅拌时间对浊度值的影响

从图3和图4可以看出,当搅拌速率为100 r/min、搅拌时间为4 min时浊度值最小,絮凝效果

最佳。

3 结语

①S²⁻对管道有强腐蚀性,且随着S²⁻含量的增大,腐蚀速率随之增大,实验中出现的局部严重腐蚀现象可能与Cl⁻的自催化作用有关^[12]。因此,除去污水中S²⁻十分必要,污水处理技术和防腐技术的发展会对油田的发展带来重大的效益。②搅拌速率和时间对絮凝剂使用效果有很大影响,絮凝过程选择合适的搅拌速率和时间十分重要。③本实验采用聚合氯化铝作为絮凝剂法优点在于絮凝时间短、成本低、安全性好、对出水pH影响小、处理效果好,工艺比较成熟,实验证明使用聚合氯化铝脱硫能达到预期效果。

参考文献

- [1] 唐婉莹,崔宇峰,王连军,等. 聚合氯化铝絮凝机理探讨[J]. 南京理工大学学报,1997,21(4):325-328.
- [2] 冯鸿霄. 羟基聚合氯化铝的絮凝形态学[J]. 环境科学学报,1998,18(1):1-8.
- [3] 刘怡,赵梦颖,邱凤仙. 聚合氯化铝的制备及处理污水的研究[J]. 化工时刊,2009,23(11):6-8.
- [4] Hamilton I C, Woods R. An investigation of the deposition and reactions of sulphur on gold electrodes[J]. Journal of Applied Electrochemistry,1983,13(6):783-794.
- [5] 姜涛. 碳钢在碱性溶液中孔蚀电化学研究[D]. 北京:北京化工大学,2000.
- [6] 葛红花,周国定,孙月平,等. 模拟水中硫离子对不锈钢钝化膜破坏作用的光电化学研究[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006,26(6):325-328.
- [7] 马小菊. 含硫介质中耐腐蚀材料的选择及腐蚀机理研究[D]. 西安:西安理工大学,2006.
- [8] Ma Houyi, Cheng Xiaoliang, Li Guiqiu, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions[J]. Corrosion Science,2000,42(10):1669-1683.
- [9] 朱月海. 投药与混合技术[M]. 北京:中国环境科学出版社,1992.
- [10] 汤鸿霄,梁兆坤. 聚合氯化铝与传统絮凝剂的凝聚-絮凝行为差异[J]. 环境化学,1997,16(6):497-504.
- [11] 戴捷,吴忠. 聚合氯化铝铁处理工业废水的实验研究[J]. 环境科学与技术,2004,27:28-30.
- [12] 吕祥鸿,赵国仙,路民旭. N80 钢动态和静态CO₂ 腐蚀性为对比研究[J]. 腐蚀科学和防护技术,2003,15(1):5-8. ■

欢迎登陆中国精馏网

中国精馏网(www.distillation.net.cn)是由中国化工信息中心主办,服务于国内精馏行业的门户网站。专业报道与精馏单元操作相关的技术、设备、工程实例、国内外最新进展、精馏相关专利信息等内容;设置资讯中心、工程实例、文章荟萃、技术创新、专利信息、论坛、专家访谈、企业推荐、会员单位、专家库、企业库、《精馏》电子版等专栏。欢迎精馏行业从事生产、科研、贸易的单位及个人注册本站,2010年10月前注册成功的会员将在2010年免费浏览全部网站内容!联系方式:010-64444095;distillation@cheminfo.gov.cn。