

油田污水处理中絮凝剂合成研究及性能评价

周 泉

(胜利油田金岛实业有限责任公司 山东 东营 257000)

摘要: 本文以二甲胺和丙烯酰胺为原料, 制取了胺甲基改性聚丙烯酰胺聚合物, 合成条件: 温度控制在 70℃ 左右, 丙烯酰胺与甲醛、二甲胺的摩尔比为 1:1:1, 1:1:1.5 和 1:1:2, 反应时间为 1h。将合成样品对孤东油田污水进行絮凝性能评价。结果表明, 淀粉改性聚丙烯酰胺较聚丙烯酰胺, 具有较好的絮凝性能, 且丙烯酰胺与甲醛、二甲胺的摩尔比为 1:1:2 时, 效果最好。

关键词: 二甲胺; 丙烯酰胺; 絮凝性能

引言

当前我国水处理药剂的生产正面临着严峻的挑战, 一是来自国外絮凝剂的竞争越来越激烈; 二是人们对环境质量的客观要求也越来越严。絮凝技术已经成为当今水处理行业中于分重要的技术, 而絮凝剂作为该技术核心起着越来越重要的作用。新型絮凝剂的开发研究已显得于分重要, 尤其是有机高分子絮凝剂, 它以用量少, 絮凝速度快, 受共存盐类、pH 值及温度影响小, 生成污泥量少而易处理, 对节约用水、强化废水处理和回用有重要的作用; 天然有机高分子絮凝剂以其优良的絮凝性、不致病性及安全性、可生物降解性, 正引起世人的高度重视。尽管合成有机高分子絮凝剂具有良好的絮凝性能, 但由于残留单体毒性, 限制了它的食品加工、给水处理及发酵工业等方面的发展。今后应优化开发无毒有机高分子絮凝剂的合成工艺, 从而使开发的新产品效果更好, 成本更低, 应用面更广。天然高分子改性阳离子型絮凝剂, 具有优良的絮凝性、不致病性及安全性、可生物降解性, 正引起世人的普遍关注, 根据我国国情, 开发天然高分子絮凝剂是大有前途的。

1 絮凝剂聚丙烯酰胺

目前, 作为使用最广泛的高分子絮凝剂的聚丙烯酰胺 (Polyacrylamide 简称 PAM), 絮凝剂 PAM 除了分子量大、溶解速度快以外, 还有合成工艺简单易操作、成本价格较低等优点。同时它具有增稠、絮凝、助沉和稳定胶体等功能, 被广泛用于采油、矿业、造纸、涂料、环保及医学生物等方面, 在污水处理方面作为絮凝剂使用, 具有不可替代的作用。

2 聚丙烯酰胺系列有机高分子絮凝剂的絮凝机理

一个胶体分散系 (也称胶团) 是由胶核、吸附层和扩散层组成的。胶核是由胶体分子聚合而成的胶体微粒, 在胶核表面吸附了某种离子 (称为电位形成离子) 而带电荷, 在微粒周围吸引了异号离子 (称为反离子), 一部分反离子紧附在固体表面随微粒移动, 称为束缚反离子, 组成吸附层; 另一部分反离子不随微粒移动形成扩散层, 称为自由反离子。胶体微粒能在水中长期保持分散状态而不下沉, 此特性称为胶体的稳定性。产生这种稳定性的主要原因有二: 首先是胶体的粒径小, 胶体粒子的平均粒径一般为 0.1μm, 每小时自然沉降的距离为 10^{-2} cm 到 10^{-4} cm, 而胶体分散系统本身受到处于热运动状态的水分子的不断撞击, 这样的沉降速度实际上不能使胶体自动沉降下来。胶体由于粒径小, 因而有较大的比表面, 使得胶体的表面能大大增加, 其结果将使粒子自发的靠拢而减少其比表面或分散度, 亦即增加其粒径。然而这一自发倾向被胶粒表面的负电荷的相互排斥抵消了, 因而胶体仍能保持其分散体系的稳定性。其次是由于胶体所带电荷引起的。由于胶核表面所吸附的离子比吸附层里的反离子多, 所以胶粒是带电的, 而整个胶体分散系是电中性的。把胶体微粒外面所吸附的阴、阳离子层称为双电层。当微粒运动时, 在滑动面上的电位称为毛电位, 水处理研究表明, 毛电位越高, 胶

体的稳定性越强。再次是溶剂化效应。溶剂之间所起的化合作用称为溶剂化。溶剂为水, 则称为水化。憎溶液胶的胶核是憎水的, 但它吸附的离子和异电离子都是水化的, 这样即降低了胶粒表面的比表面自由能, 还使得胶核到分散介质内部的过度是逐渐变化的, 从而增加了胶粒的稳定性; 另一方面, 由于紧密层和分散层之间的离子是水化的, 这好象在胶粒周围形成水化层 (或称水化外壳)。该层具有定向排列结构, 当胶粒接近时, 水化层被挤压变形, 因有力图恢复原定向排列结构的能力, 这使水化层表现出弹性, 成为胶粒接近时的机械阻力, 防止了溶胶的聚沉。

胶体因电位降低或消除, 从而失去稳定性的过程称为脱稳。脱稳后的胶粒形成细小絮体的过程称为凝聚, 凝聚过程产生的脱稳或未完全脱稳的微粒互相碰撞, 进一步集聚较大颗粒絮体 (或称矾花) 的过程叫絮凝。在实际中这两种过程是很难截然分开的, 往往是同时发生的。不同的化学药剂能使胶体以不同的方式脱稳、凝聚或絮凝, 归纳起来有四种絮凝机理, 即压缩双电层、吸附电中和、吸附架桥和沉淀物网扑机理。

3 聚丙烯酰胺的改性实验

由于较高相对分子质量, 聚丙烯酰胺在污水处理中, 因其用量少、絮凝效果好以及沉淀过滤快等优点而倍受关注。为了得到更好的污水处理效果, 通常对聚丙烯酰胺进行改性, 以增加其絮凝性能。

3.1 准备工作

单液絮凝剂在实验前配置成 1% 的水溶液

取四个 1000mL 的烧杯, 用吸管从水样中层吸取 800mL 水样四份, 分别装入烧杯中, 并排放在搅拌桨的下方, 使搅拌桨偏离烧杯中心 6mm。在两支加药试管中各加入 1% 的絮凝剂溶液 3.2mL (40mg/L), 另外两个烧杯不加药做空白。启动搅拌器, 在转速 120r/min。将两个试管中的溶液借助试管架快速倒入两个烧杯中, 继续快速搅拌 1min, 降低转速 (20—60)r/min, 搅拌 20min, 移去搅拌桨, 静止沉降 30min, 进行水质的含油和悬浮固体含量分析。

3.2 实验步骤

未处理水样悬浮固体: 用虹吸管从两个不加药的水样中层吸取 250mL, 弃去最初的 10mL, 分成两份, 其中一份约 150mL, 依据 SY/T5329 的规定进行含油检测, 一份 100mL 用于悬浮固体含量的检测。

凝沉降后悬浮固体: 用虹吸管从两个不加药的水样中层吸取 250mL, 弃去最初的 10mL, 分成两份, 其中一份约 150mL, 依据 SY/T5329 的规定进行含油检测, 一份 100mL 用于悬浮固体含量的检测。

3.3 结果计算

悬浮固体去除率按式 (3-4) 计算

$$X_2 = \frac{B_0 - B_1}{B_0} \times 100\% \quad (3-4)$$

式中: X_2 —— 悬浮固体去除率

石油船舶安全环保体系化管理的经验与做法

刘 鹏

(中石化胜利油田海洋石油船舶中心 山东 东营 257000)

摘要: 本文介绍了石油作业船舶实施安全和环保体系管理的主要经验与做法,对体系管理过程中存在的不足与问题进行了分析,并提出了改进措施与对策。

关键词: 石油船舶;安全环保;体系管理

1 概述

根据交通部《船舶安全营运和防止污染管理规则》(NSM 规则)要求,结合自身安全工作实际,胜利油田海洋石油船舶中心(以下简称船舶中心)于 2002 年底建立并推行了具有石油作业船舶特色的安全和环保管理体系(以下简称 SEMS 体系),SEMS 体系是一种闭环的、动态的、自我调整和完善的管理系统,是由组织机构、职责、过程、程序和资源构成的有机整体,涉及船舶安全和防污染的一切活动。船舶中心第一版 SEMS 管理体系于 2002 年 11 月正式投入运行,2004 年 2 月获得海事主管机关签发的“公司符合证明”(DOC 证书)。目前实施 SEMS 体系管理的单位和部门有:岸基 11 个职能部门,27 艘船舶。2003 年至 2012 年,中心连续 10 年顺利通过山东海事局体系年度审核,27 艘船舶持有主管机关签发的“船舶安全管理证书”(SMC 证书)。

2 主要做法和经验

船舶中心建立实施 SEMS 管理体系 10 年来,各级领导层、

管理层以及船舶等操作层以 NSM 规则为指针,认真贯彻落实海上安全环保各项法律法规与标准指南,坚持履行体系管理职责,不断优化组织结构,强化岸基支持,持续完善体系文件,不断整改存在问题和薄弱环节,确保了体系的持续有效运行。主要做法与经验是:

2.1 领导重视,全员参与是体系有效运行的重要保障

为实现体系管理方针目标,船舶中心建立了健全的组织保证体系,并以文件形式明确了管理、执行以及审核监控等体系运行各个岗位的责任、权力和相互关系,做到全员参与。体系管理机构有效地覆盖了各个管理层次,船舶生产、海务、机务、船员管理、培训、船岸通讯各个方面都设有职能部门归口管理,做到各司其职、各尽其责。中心领导层高度重视体系推行实施工作,中心领导班子坚持带头学习法律法规和体系管理知识,以身作则履行体系管理职责,并在人、财、物上给予全力支持。为方便船岸间信息传递以及体系运行管理,中心为所有体系运行船舶配备

B_0 ——未处理前的污水悬浮固体含量,mg/L

B_1 ——处理后的污水悬浮固体含量,mg/L

两次平行测定结果之差应小于 3%,取其算术平均值为测定结果

3.4 实验结果

以胺甲基聚丙烯酰胺作为絮凝剂,对孤东采油区采出污水进行了絮凝处理,得到如下实验结果。

3.4.1 孤东油田污水含油曲线:

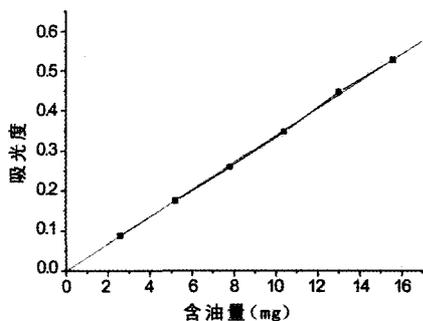


图 3-1 孤东污水含油量和吸光度的关系

由孤东油田污水含油曲线拟合含油曲线方程为 $Y=0.03384X$,含油量可以直接根据吸光度由方程计算。

3.4.2 除油率的测定

(表 3-1 见右侧)

3.4.3 悬浮固体去除率的测定

(表 3-2 见右侧)

3.4.4 结果分析

由絮凝剂对孤东油田污水处理的实验结果表明:胺甲基改性后聚丙烯酰胺絮凝性能明显增强。胺化度的高低影响污水除油率

表 3-1 除油率测定结果

样品	加药浓度(mg/L)	含油量(mg/L)	除油率(%)
A	60	11.7	82.28%
B	60	10.5	84.60%
C	60	9.9	85.48%
聚丙烯酰胺	60	13.7	79.91%
空白	0	68.2	—

表 3-2 悬浮固体去除率的测定结果

样品	加药浓度(mg/L)	悬浮固体含量(mg/L)	除油率(%)
A	60	9.6	81.47%
B	60	8.0	85.55%
C	60	5.5	89.30%
聚丙烯酰胺	60	12.4	76.06%
空白	0	51.8	—

和悬浮固体去除率,在该试验中污水处理过程中絮凝剂对污水的除油率和悬浮固体去除率随絮凝剂中胺化度的升高而升高。

4 结论

本文通过水溶液聚合法、以二甲胺为主要原料改性聚丙烯酰胺,并把合成的聚合物应用于孤东油田污水处理实验,并对絮凝性能进行了评价。得出如下结论:

(1)合成了胺甲基聚丙烯酰胺聚合物,合成条件:温度 70℃,反应时间 1h,丙烯酰胺与甲醛、二甲胺的摩尔比为 1:1:1,1:1:1.5 和 1:1:2。

(2)由于二甲胺的用量不同,即聚丙烯酰胺:甲醛:二甲胺不同,合成胺甲基聚丙烯酰胺的胺化度不同。其中 1:1:2 反应的胺化度最高,其对孤东油田污水的絮凝效果也最好。

(3)丙烯酰胺胺甲基改性后絮凝能力有很大提高。