

Environmental Engineering Education-An Example of Comprehensive Experiment of Treating Oilfield Wastewater Containing Polyacrylamide Using DBD Plasma

Bo Yang^{1, a*}, Tingjian Yan^{2, b}, Nianming Pan^{3, c} and Chengtun Qu^{2, c*}

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

²Oil Production Plant of Changqing Oilfield Branch of Petro China, Yinchuan 750006, China;

³Oil Production Plant of Changqing Oilfield Branch of Petro China, Xi'an 710200, China;

⁴State Key Laboratory of Petroleum Pollution Control, Beijing 102206, China.

^ayangbo@xsyu.edu.cn; ^b11900315@qq.com; ^c279425874@qq.com; ^dxianquct@xsyu.edu.cn

*The corresponding author

Abstract. In order to enhance the comprehensive experimental ability of undergraduate students in environmental engineering and embody the concept of environmental engineering education, an applied environmental engineering comprehensive experiment of treating oilfield wastewater containing polyacrylamide (PAM) using low temperature atmospheric plasma was designed in this paper. This experiment can combine the field practice of oilfield environmental protection with courses, experiment and analytical testing technology of environmental engineering undergraduate teaching, improve students' professional experimental skills, skills of analysis and problem solving ability of environmental engineering, and help students deepen their knowledge and understanding of relevant courses of environmental engineering. Furthermore using wastewater containing PAM as experimental material can improve students' environmental awareness and help to put the environmental engineering ideas into oil recovery in the future.

Keywords: Comprehensive experiment; Oil field wastewater; Low Temperature Atmospheric Plasma; Polyacrylamide

环境工程教育-以 DBD 等离子体法降解油田废水中 PAM 为例

杨博^{1, 4}, 颜廷润², 潘年明³, 屈撑国^{1, 4}

1. 西安石油大学 化学化工学院、环境系, 陕西省 西安市 邮编: 710065;

2. 长庆油田分公司第三采油厂, 宁夏回族自治区 银川市 邮编: 750006;

3. 长庆油田分公司第十二采油厂, 陕西 西安市 邮编: 710200;

4. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 邮编: 102206)

摘要: 为了进一步提升环境工程专业本科学生综合实验能力, 体现环境工程教育理念, 设计了应用低温常压等离子体方法处理油田含 PAM 污水的环境工程综合实验。该实验能够将油田环境保护的现场实践与环境工程本科课程、实验及分析检测技术等教学环节相结合, 提高学生环境工程专业实验技能、分析技能和问题解决能力, 帮助学生深化对相关环境工程相关课程的理解与认识。同时采用以含 PAM 的污水为实验材料, 可以提高学生的环境意识, 有助于今后将环境工程思想应用到采油中。

关键词: 综合实验; 油田污水; 低温常压等离子体; PAM

引言

聚合物驱油是提高石油采收率的重要技术, PAM 类聚合物作为驱替剂, 可改善采油驱替液的流度比、提高驱替效率和波及面积, 从而达到提高石油采收率的目的[1]。

由于驱油用 PAM 类聚合物分子量较高, 导致反排污水粘度大、油水界面水膜强度高, 处理过程中油珠聚拢时间长, 上浮速度慢, 影响采出液处理的效率及效果, 导致油水分离后废水的含油量超标, 不能达到排放或回注标准[2, 3]。同时, 由于工业 PAM 中夹杂丙烯酰胺单体, 对人体有明显毒性, 若将除油除杂后的污水直接外排或注入地层, 将会严重污染周边水、土壤及地下水环境[4, 5]。

这一现状与我国提倡的绿色发展、循环发展和和谐发展背道而驰。因此, 对采油污水中 PAM 的降解, 一方面能有助于降低采出水处理难度, 节约成本; 另一方面, 处理后含聚污水可用于回注, 节约水资源, 对环境保护和节约水资源都具有重要意义。对环境工程专业学生而言, 《水污染控制工程》、《分析化学》、《电子电工技术》是必不可少的专业核心课程。为了培养学生综合分析问题能力和解决问题的能力以及协作能力, 上述课程要求学生在理解理论的同时, 与现场实践相结合。为了使学生在有限的实验时间内掌握到更多专业知识和技能, 需要合理地设计综合型实验。

该环境工程综合实验是基于教研室科研成果设计, 包括模拟含 PAM 污水的配制、PAM 浓度测定、PAM 浓度标准吸光度曲线的绘制和使用、聚合物去除率计算及处理效果表征、等离子体反应器的操作及最佳参数确定(电流、电压、停留时间)、含聚污水含油量对降解效果的影响等步骤。本实验设计不仅能够使学生学习含聚污水和低温常压等离子体的相关知识, 矿化度、悬浮物和含油量对等离子体降解的影响机理, 以及紫外可见分光光度计和标准曲线的基本原理, 同时又培养了学生的环保意识, 也体现了环境工程专业倡导的环保理念。

1 实验目的

- 1) 掌握配制 PAM 水溶液的基本方法;
- 2) 了解低温常压等离子体法作用机理;
- 3) 吸光度标准曲线原理及绘制方法;
- 4) 掌握紫外可见分光光度计、分析天平、数显恒温磁力搅拌器、等离子体反应器等主要仪器的使用方法;
- 5) 学会通过数据分析、资料查询等方式分析含 PAM 污水主要参数变化的原因。

2 实验原理

含 PAM 类聚合物污水分子量较高, 污水粘度大、油水界面的水膜强度高, 导致处理后污水中聚合物浓度高、含油量高对采出液处理的效率及效果造成影响, 不能达到排放或回注标准。低温等离子体技术属于高级氧化技术, 能通过等离子体放电产生具有超常化学活性的多种高能粒子(电子、离子、包括 $\cdot\text{OH}$ 的多种自由基、紫外光)的集合体[6, 7]。等离子体体系内具有大量高能电子(平均电子密度 10^8 cm^{-3}), 体系平均能量 $5\sim 20\text{ eV}$, 足以迫使各种高能有机键(如 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$)断裂, 能够轻易破坏高分子有机物的长链及复杂空间结构[8, 9], 达到降低高分子有机物分子量和降低高分子有机废液粘度的目的, 具有安

全、简便、强氧化、无选择性、无二次污染、环境友好等特点。其中，介质阻挡放电低温等离子体技术(DBD)，是电晕放电和高频放电技术相结合的产物，即具有电晕放电高气压运行（工作压力 10^5 Pa）的能力，又通过介质（石英玻璃等）和高频脉冲（50~10 kHz）的相互作用防止了电弧放电及电极过度受热的发生，电子密度达到 10^{12} cm^{-3} 。DBD 技术以其所具有的常压运行、放电均匀、产生的电子能量较高、运行稳定等特点，可适用于难生物降解废水处理。[6, 9, 10]

3 试剂与仪器

3.1 实验药品

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 CdI_2 、可溶性淀粉、 CH_3COOH 、PAM（（PAM，500万分子量）、 Br_2 、 KBr 、 $\text{HCOONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、30% H_2O_2 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、98%浓硫酸、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 KCl 、石油、杂质土以及石油醚。

3.2 实验仪器

紫外可见分光光度计、精密曾力电动搅拌器、乌氏粘度计、分析天平、数显恒温磁力搅拌器、直流电源、小型 DBD 反应器、梨形分液漏斗、真空泵。

4 实验步骤

4.1 基浆的配制

4.1.1 PAM 溶液配制

500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ PAM 溶液配制：用天枰称取平均分子量为 500 万的 PAM 0.50 g，置于 1500 mL 烧杯中，在磁力搅拌器搅拌过程中（转速 180~200 rpm），将 PAM 颗粒溶于 1000 mL 蒸馏水中，持续搅拌 3.5 h，制成初始浓度为 500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAM 溶液，置于室温备用。溶液需每天重新配制。

4.1.2 含油悬浊液配制

用天枰称取 1000 mg 原油，在 50℃ 恒温水域条件下，倒入含 1000 mL 蒸馏水的 1500 mL 烧杯中，随后加入 5 ml, 1 % 的表面活性剂，使用高速搅拌器在 5000 rpm 转速下搅拌 5 min，配制成含油量为 1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的含油悬浊液，并置于 50℃ 恒温水浴中备用。

4.2 含油含聚模拟水的配制

根据实验要求，将一定量依照 4.1.2 所配置的含油悬浊液，按例比例加入预先配制好的含 PAM 溶液（见 4.1.1）中，配制成一系列具有不同悬浮物含量的含聚模拟水。水中含油量见表 1。

表 1 含油模拟水含量分布

编号	含油量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	PAM 浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	80	500
2	120	500
3	160	500
4	200	500
5	240	500
6	280	500

4.3 电化学氧化参数优化

- 1) 采用量筒量取 100 mL 预先配制的含 PAM 溶液 (见 4.1.1), 倒入 DBD 反应器平皿中备用;
- 2) 在保持电解时间 5 min、放电电压 150 v 不变的条件下, 电流强度分别调整为 0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 A 进行 DBD 降解 PAM 实验;
- 3) 在保持电解时间 5 min、电流强度为 1.2 A 不变的条件下, 将放电电压分别调整为 0、50、100、150、200 v 进行 DBD 降解 PAM 实验;
- 4) 在保持电流强度为 1.2 V、放电电压为 150 v 的条件下, 将电解时间分别调整为 3、5、7、9 min 进行 DBD 降解 PAM 实验;
- 5) 上述各组实验结束后, 分别将电解后试样静置 40 min, 取上清液, 并检测不同电流强度、放电电压及反应时间条件下降解后水样中 PAM 含量, 并探讨最佳电化学反应参数 (电压、电流及反应时间)。

4.4 含油量对 PAM 降解的影响

- 1) 采用量筒量取 100 mL 预先配制的含 PAM 溶液 (见 4.1.1), 倒入 DBD 反应器平皿中备用;
- 2) 在保持最优处理参数条件不变的条件下, 对不同含油量的 PAM 溶液进行 DBD 降解实验;
- 3) 实验结束后, 将电解后试样静置 40 min, 取上清液, 并检测不同含油量条件下降解后水样中 PAM 含量, 并探讨含油量对 PAM 降解的影响。

4.5 聚合物残余浓度测定及去除率的计算

实验采用淀粉-碘化镉法测定 PAM 类聚合物的浓度[11]。

4.4.1 测定原理

实验中 PAM 浓度是基于确定含伯胺侧链基团的水溶性聚合物的浓度, 即酰胺基团的浓度。反应中酰胺转化成胺是基于霍夫曼重排的第一步反应。在聚合物样品加入缓冲溶液, 可用于消除 Fe^{3+} 及 Bi^{3+} 等高价离子的影响, 将 pH 保持在 5, 有利于证 N-溴代酰胺的产生, 又保证了溴代酰胺不与甲酸钠反应。过量的溴水用甲酸钠溶液还原, 酰胺氧化产物在线性淀粉存在下可氧化碘离子而生成具有特征蓝色的淀粉碘化物的络合物, 该络合物在 574 nm 波长下用有最强吸收峰, 可用分光光度计测定。

4.4.2 试剂配制

- 1) 缓冲溶液: 将 25 g $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 400 mL 蒸馏水中, 加入 0.75 g $\text{H}_4\text{AlO}_5\text{S}$, 用 HAC 调节 pH 为 5.0, 将容量瓶中的缓冲液最后稀释至 1000 mL。
- 2) 淀粉- CdI_2 生色剂: 将 5.5g CdI_2 溶于 200 mL 蒸馏水中, 搅拌待药品溶解后煮沸 10 min, 冷却至室温。另外, 在 200 mL 沸水中加入 2.5g 可溶性淀粉, 搅拌, 并将溶液温和煮沸持续 5 min。将淀粉溶液加入到 CdI_2 溶液中, 过滤, 并定容至 1000mL。
- 3) Br_2/KBr 溶液: 称取 6 g KBr, 用少量溴水溶解, 并用溴水定容至 50 mL, 避光保存。
- 4) HCOONa (1wt%): 称取 1.000g HCOONa , 搅拌至溶解, 并定容至 100 mL。

4.4.3 标准曲线绘制

- 1) 用量筒量取一定量先配制的含 PAM 溶液 (见 4.1.1), 采用磁力搅拌器在 100rpm 转速搅拌过程中加入一定量蒸馏水, 配制浓度为 25、50、100、150、200、250、300、350、400、450 $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 的已知浓度 PAM 溶液备用。
- 2) 分别在不同比色管中加入 2 mL 不同已知浓度的 PAM 溶液样品, 并分别加入 25 mL 缓冲溶液。

- 3) 分别向不同比色管中加入 1 mL 溴水/KBr 溶液，准确反应 10 min。
- 4) 分别向不同比色管中加入 5 mL HCOONa 溶液，准确反应 5 min。
- 5) 分别向不同比色管中加入 5 mL 淀粉- CdI_2 溶液，反应 10 min 后在波长为 574 nm 测吸光度。
- 6) 以不同已知浓度聚丙烯酰胺溶液所测得吸光度数值与 PAM 浓度值建立坐标系，并通过计算机拟合、绘制 PAM 溶液浓度标准曲线。

PAM 浓度与对应的吸光度值列表见表 2，拟合后的 PAM 标准曲线图例见图 1。

表 2 标准曲线数据表

PAM 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	25	50	100	150	250	350
吸光度/Abs.	0.01	0.024	0.059	0.097	0.173	0.241

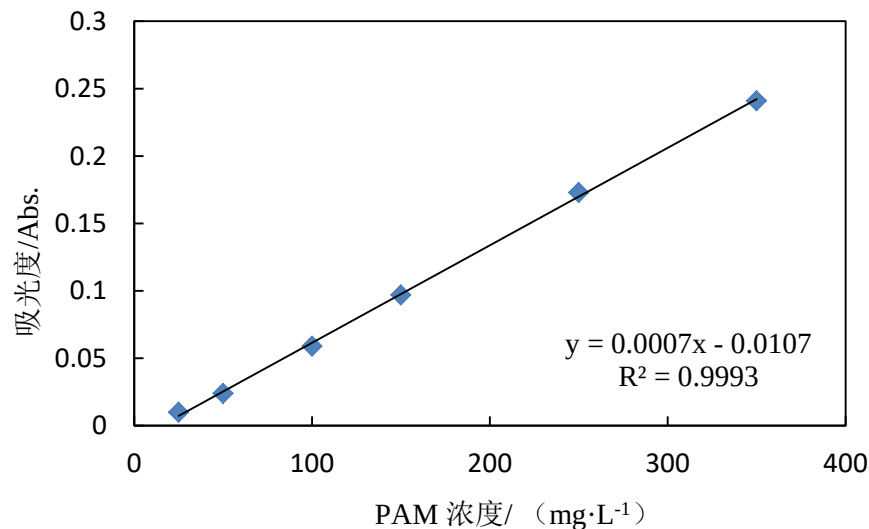


图 1 PAM 浓度标准曲线

4.6 PAM 去除率计算

PAM 去除率计算公式见式 1。

$$\text{PAM 去除率} = \frac{\text{初始浓度} - \text{残余浓度}}{\text{初始浓度}} \times 100\% \quad (1)$$

5 思考题

- 1) PAM 配制过程中，为什么通常都使用磁力搅拌器进行低速搅拌？
- 2) DBD 降解 PAM 过程中，溶液会发生升温现象，尝试解释其产生的原因。
- 3) 为什么要绘制 PAM 溶液浓度标准曲线？该曲线与 DBD 降解 PAM 实验的关系是什么？

6 总结

本实验涉及知识面广，需要综合考察 DBD 等离子体降解含聚废水的不同影响因素及参数控制，同时需要对含 PAM 油田污水中不同成分对 DBD 降解效果的作用原理有初步的了解。实验中既可以对 PAM 溶液的配制以及其作用性能，也对 PAM 污水的成分及其处理方法有一定的了解。学生在查阅文献和设计实验过程中，必须具有一定的分析问题和解决问题的能力，有利于开阔学生视野，提高科研潜能。同时本实验用 DBD 等离子体降解的方法处理含 PAM 污水，一方面解决了含 PAM 污水的污染，另一方面可以提高学生的环保意识。本实验以小组为单位开展，有利于提升学生的协作能力和团队精神。

Acknowledgement

This research was funded by the Key Laboratory Scientific Research Program of Shaanxi Provincial Education Department (No. 14JS085) and the National Science and Technology Major Project of China (No.2016ZX05040-003)

References

- [1] FIROZJAI A M, ZARGAR G, KAZWMZADEH E: “An investigation into polymer flooding in high temperature and high salinity oil reservoir using acrylamide based cationic co-polymer: experimental and numerical simulation” [J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, Vol. 1(2018), No.2, p. 1-10.
- [2] XIONG B, LOSS R D, SHIELDS D et al: “Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems”[J]. Clean Water, Vol. 1(2018), No.17, p.1-9.
- [3] RICHARDSON E G, TEMPLE J: “Some properties of polyacrylamide gels”[J]. March, Vol. 230(1971), No.12, p. 92-96.
- [4] GUZZO J, GUEZENNE A G: “Degradation and transfer of polyacrylamide based flocculent in sludge and industrial and natural waters”[J]. Environ Science Pollution Research, Vol. 22(2015), No. 12, p. 6387-6389.
- [5] KRAUTH D M, BOULDIN J L, GREEN V S, WREN P S, et al: “Evaluation of a polyacrylamide soil additive to reduce agricultural-associated contamination”[J]. Bull Environ Contam Toxicol, Vol. 81(2008), No.11, p. 16-123.
- [6] CHENG J R: No-thermal Plasma Chemistry and Its Applications [D]. Beijing: Science Press, 2001(in Chinese)
- [7] SHI X, LIU J, XU G, et al: “Effect of low-temperature plasma on the degradation of omethoate residue and quality of apple and spinach”[J]. Plasma Science and Technology, Vol. 20(2018), No. 4, p. 044004.
- [8] KARATUM O, DESHUSSES M A: “A comparative study of dilute VOCs treatment in a non-thermal plasma reactor”[J]. Chemical Engineering Journal, Vol. 294(2016), No. 12, p. 308-315.
- [9] LIAO X, LIU D, XIANG Q, et al: “Inactivation mechanisms of non-thermal plasma on microbes: A review”[J]. Food Control, Vol, 75(2017), No.07, p. 83-91.
- [10] ATTRI P, TOCHIKUBO F, PARK J H, et al: “Impact of Gamma rays and DBD plasma treatments on wastewater treatment”[J]. Scientific Reports, Vol.08(2018), No.01, p. 2926.
- [11] SY/T 6576-2003, Recommended practices for evaluation of polymers used in enhanced oil recovery (in Chinese)