

高效处理油田作业废水技术的研究及应用

黄勇 于冠宇

中国石油大庆油田有限责任公司第一采油厂

摘要:油田作业废水来源分散,种类繁多,成分复杂,一般经收集后混合存放,单独处理,再回注地层。但由于这些混合废水污染物含量高,乳化程度高,絮凝沉降困难,注水处理常用的“絮凝-沉降-过滤”工艺效果较差,导致注水主要指标(悬浮物含量)严重超标,不仅无法回注,即使混入普通污水中进入常规注水处理站,也会对系统产生严重冲击。采用一种固相催化空气氧化技术对污水先进行曝气氧化处理,同时配合一种复合增强破胶混凝剂改善其絮凝特性,再用普通阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂进行絮凝沉降处理,油和悬浮物去除率分别达 94.1% 和 97.9%,净化水水质能够达到油田注水水质标准。该方法具有工艺简单、成本低廉的优点,适合于各油田推广应用。

关键词:作业废水;催化氧化;污水处理;油田注水

DOI: 10.3969/j.issn.1007-3426.2020.03.022

Study and application on high effective treatment technology of operation wastewater in oilfield

Huang Yong, Yu Guanyu

The 1st Oil Production Plant of PetroChina Daqing Oilfield Co., Ltd, Daqing, Heilongjiang, China

Abstract: In oilfields, there are many kinds of operation wastewater from different places, with complex components, which are commonly collected, mixed and stored in a special station, and treated exclusively and then injected into the formation. The pollutant content of mixed operation wastewater is high, the emulsification degree of it is high, and the flocculation sedimentation of it is difficult. The effect of commonly used "flocculation-sedimentation-filtration" process of water injection treatment is very poor, then resulting in the main index of water injection "suspended matter content" seriously exceeding the standard. It can not be re-injected, even if mixed with ordinary sewage then come into the conventional water injection treatment station, will also have a serious impact on the system. In this study, a new type of solid-phase catalytic air oxidation technology is used to treat the wastewater with aeration oxidation processing at first, then the flocculation properties are improved combining with an enhanced gel breaking coagulant. Then an usual cationic polyacrylamide flocculant is added for flocculation prior to following sedimentation. After treatment mentioned above, the removal rates of oil and suspended matter reached 94.1% and 97.9% respectively, and the water quality is up to oilfield injected water quality standard. This technology has the advantages of simple process and low cost, and is suitable for application in most oil fields.

Keywords: operation wastewater; catalytic oxidation; wastewater treatment; oilfield water flooding

油田开发生产中的钻井、油水井酸化、压裂、洗井等作业过程中产生的废水,统称作业废水^[1-2]。该类废水具有来源分散、种类繁多、水量变化大、成分复杂等特点,导致其处理难度大,常规的油田水处理工艺完全不能适应^[3],处理后无法达到最低的回注标准。通常将各类废水集中并长期储存于综合废液池,水体发黑并散发恶臭,成为油田地面系统面临的重要环保难题。

压裂返排液含有大量难降解环状有机物,且浊度高,黏度大,稳定性强^[4-6];洗井、油水井作业及钻井等废水主要污染物为石油类、悬浮物、硫化物及微生物等^[7-10]。针对这些特点,国内主要采用活性炭吸附、酸化氧化、光催化氧化等深度处理技术,与气浮、混凝沉淀等常规工艺相结合进行处理^[11-12]。但这些深度处理技术都存在运行成本高、效果不稳定的缺点。

在分析现有深度处理技术优缺点的基础上,采用一种高效固相催化空气氧化技术,同时配合一种复合增强破胶混凝剂,对污水进行预氧化处理,使污水性质发生改变,提高絮凝敏感性,最后用常规絮凝沉降处理,油和悬浮物去除率分别达 94.1%和 97.9%,净化水水质能够达到油田注水水质标准。该方法与现有的深度处理技术相比,工艺简单,成本低廉,效果稳定,更具有推广应用潜力。

1 室内实验

1.1 原水水质分析

实验所用污水取自大庆油田第一采油厂某综合作业废水处理站废水池缓冲段出口,整体呈黑褐色,带刺激性臭味。依据相关标准对作业废水的部分指标进行检测分析,结果见表 1。

表 1 油田综合作业废水原水水质指标

$\rho(\text{油})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{悬浮物})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{硫化物})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH 值
350~500	400~500	12~15	7.8~8.3

1.2 实验装置和原理

实验装置主体为一个氧化反应柱,规格 $\Phi 200\text{ mm}\times 600\text{ mm}$,上部敞口。反应柱内中部充填固体催化剂填料,厚度 350 mm,孔隙率 0.45。填料层下方设有曝气器,通过进气口、浮子流量计与气泵相连。反应柱填料层以下设取样口。室内实验装置见图 1。

反应柱中充填的催化剂填料为一种特制的氧化反应固体催化剂球形颗粒,该催化剂以多种金属氧化物为活性成分,采用胶体沉积、表面扩散和高温活化等工艺制成的一种对氧化反应具有选择催化作用的化工填料,主要用于曝气脱除污水中的 H_2S ,也可与空气、氧气、臭氧等联合用于减少各种污水的 COD、挥发酚等。

室内实验采用静态法。先向氧化反应柱中加入待处理污水至淹没填料层(约 5 L),启动气泵,调节好气流量,再定量加入复合增强破胶混凝剂。污水在填料层与空气接触反应一段时间后,从取样口取样,加入适量阳离子聚丙烯酰胺进行絮凝沉降,20 min 后取上层清液测定悬浮物含量。

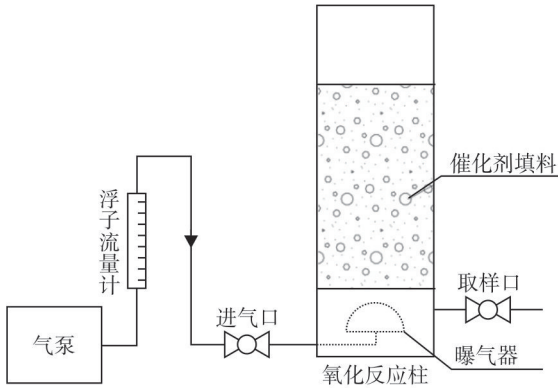


图1 室内实验装置示意图

1.3 实验内容

1.3.1 空白对照实验

取 200 mL 作业废水,不经催化氧化处理,直接用无机混凝剂和阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂进行混凝沉降实验,观察水样絮凝效果。经重复实验验证,加药量从 200 mg/L 增至 1 000 mg/L,仍无明显絮凝效果,沉降 20 min 无明显分层,上层取样测得悬浮物含量大于原水。加药量达到 2 000 mg/L 时,出现显著絮凝,但水质浑浊,悬浮物去除率不到 50%。实验说明,该废水不能直接采用絮凝沉降工艺进行处理。

1.3.2 复合增强破胶混凝剂加药量优化

向实验装置内加入 5 000 mL 污水,控制曝气量为 6 L/min、氧化时间为 60 min,完成 6 组实验。每组加药量分别为 0 mg/L、200 mg/L、350 mg/L、500 mg/L、650 mg/L 和 800 mg/L,催化氧化 60 min 后,取样进行絮凝沉降,以悬浮物作为评价指标,实验结果见图 2。图 2 表明:只进行催化氧化处理不加药能去

除约 45.3% 的悬浮物, 和原工艺处理效果相当; 当加药量为 500 mg/L 时, 能去除 98.4% 的悬浮物, 效果最好; 继续增加加药量, 悬浮物去除率反而有一定程度下降。可见并非加药量越高效果越好, 最佳加药量约 500 mg/L。

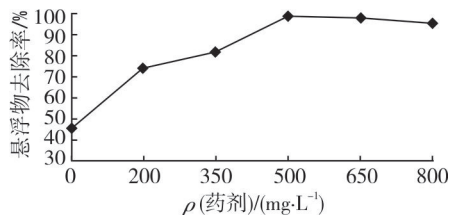


图2 加药量优化实验

1.3.3 曝气氧化时间优化

向装置内加入 5 000 mL 污水, 一次性加入 500 mg/L 复合增强破胶混凝剂, 保持曝气量 6 L/min, 分别进行不同曝气时间(5 min、10 min、15 min、20 min、30 min、60 min)处理, 取样进行絮凝沉降, 测定悬浮物含量, 结果见图 3。由图 3 可知, 曲线拐点在 20 min 左右, 此时悬浮物去除率 96.7%, 30 min 达到 97.8% 后基本不变。综合确定在最优加药浓度和足够曝气量的条件下, 最佳曝气时间为 20 min。

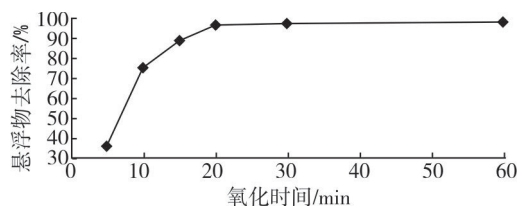


图3 曝气氧化时间优选实验

1.3.4 曝气量优化

在加药量 500 mg/L、氧化时间 20 min 条件下, 分别进行不同曝气量(0.5 L/min、1.0 L/min、1.5 L/min、2.0 L/min、4.0 L/min、6.0 L/min)的实验, 结果如图 4 所示。图 4 表明, 曝气量达到 1.5 L/min 后, 再增加曝气量对去除率提高意义不大, 且此时悬浮物

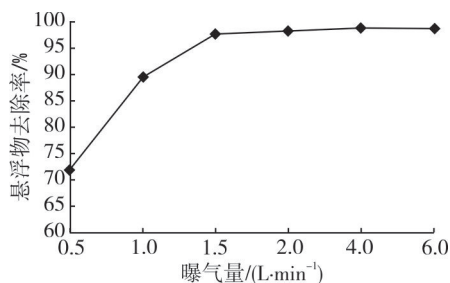


图4 曝气量优化实验

质量浓度为 8.9 mg/L, 去除率达到 97.5%, 可满足油田一般回注水标准。因此, 确定最佳曝气量为 1.5 L/min(折算为气水体积比为 6:1)。

1.4 实验小结

室内研究表明, 采用曝气催化氧化实验装置配合复合增强破胶混凝剂对该类作业废水的悬浮物去除效果明显, 最佳工艺参数为: 加药量 500 mg/L, 气水体积比为 6:1, 曝气时间 20 min。

2 现场试验

2018 年 7 月, 在大庆油田第一采油厂某作业废水站进行了现场试验。该站收集存放该厂各种作业废水, 并已建有一套预处理装置, 对废水进行沉降和除油处理后再输送到污水处理站, 与正常采出水一起进行深度处理。由于预处理效果差, 严重影响污水深度处理站运行, 导致作业废水只能长期大量存放在池内。

2.1 原水水质

试验原水取自站内预处理出水缓冲池, 水体呈黑色, 连续 4 天检测的水质见表 2。

表 2 试验原水水质检测结果

样品	$\rho(\text{油})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{悬浮物})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{硫化物})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH 值
1	438	432	15.0	7.9
2	421	467	12.5	8.1
3	375	493	14.5	8.3
4	451	438	15.0	7.8
平均	421.3	457.5	14.3	8.0

检测结果表明, 一段时间内水质相对比较稳定, 利于开展试验。

2.2 试验装置和流程

试验装置为撬装式设计, 设计处理能力 3 m³/h, 主要设备为 1 台 $\Phi 1 \text{ m} \times 6 \text{ m}$ 的曝气氧化塔和 1 台 20 m³ 的絮凝沉降罐, 以及空压机、加药装置等配套设备。曝气氧化塔装填催化填料 2.5 m³, 设计有效停留时间 20 min。试验工艺流程见图 5。

2.3 试验过程和结果

按室内实验结果设定水量、气量和加药量等参数, 根据出水水质对各参数进行反复调整优化, 得到最佳

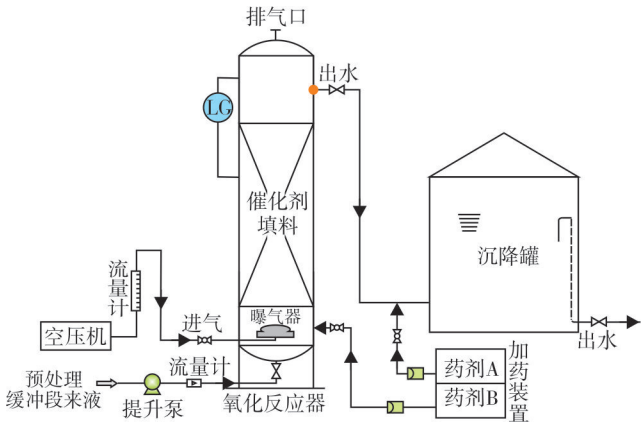


图5 现场试验流程示意图

运行参数:进水流量 4.5 m³/h,进气流量 20 m³/h(气水体积比 4.4 : 1),复合增强破胶凝剂(药剂 A)加药量 500 mg/L,阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂(药剂 B) 10 mg/L(有效物质量浓度)。

最佳运行参数确定后,固定参数进行试验,定时检测进水和沉降罐出水的水质,结果见表 3(细菌等与试验无关数据略去)。

表 3 现场试验水质检测数据(周平均值)

样品	$\rho(\text{油})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$\rho(\text{悬浮物})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	
	进水	出水	进水	出水
1	458	25	436	10.0
2	431	21	461	8.8
3	461	27	442	9.8
4	449	29	483	8.2
5	395	28	427	10.0
6	481	29	434	9.8
平均	445.8	26.5	447.2	9.4

2.4 现场试验结果讨论

现场试验表明,试验工艺能够将含油质量浓度从 445.8 mg/L 降至 26.5 mg/L,去除率达到 94.1%;悬浮物质量浓度从 447.2 mg/L 降至 9.4 mg/L,去除率达到 97.9%。出水水质能够达到油田注水水质推荐指标的 C3 标准,可以不进入其他污水处理系统而直接回注。

现场连续试验装置的经济相关指标(气水比和处理能力(有效停留时间))优于室内试验。分析认为,气水比降低是因为现场装置比室内实验装置的高径比大得多,空气在设备内停留时间更长,提高了氧气利用率。设备处理量远大于设计处理能力(有效停留时间

缩短)主要是因为现场设备填料层以外还有比填料空隙更大的空间,在这些空间仍然会发生氧化作用,实际停留时间大于按照填料体积计算的有效停留时间;另外,设备高度带来的静压力也可能提高了氧化处理效率。这些结果将更有效地指导工业装置的设计。

3 结论

本研究采用一种固相催化空气氧化技术配合复合增强破胶凝剂对油田作业混合废水进行处理,现场试验证明,在曝气气水体积比为 4.4 : 1,复合增强破胶凝剂加药量为 500 mg/L,设备内污水总停留时间小于 1 h 的条件下,对油和悬浮物的去除率分别可达 94.1% 和 97.9%,净化水含油质量浓度均值 26.5 mg/L、悬浮物质量浓度均值 9.4 mg/L,达到了油田注水水质标准。

参考文献

[1] 秦芳玲, 屈撑囤, 刘洋. 油田作业废水臭氧氧化处理技术的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(2): 74-76.

[2] 高生伟, 徐婧文, 王恒强. 孤岛油田污水管网清垢解堵工艺应用[J]. 油气田地面工程, 2019(2): 45-48.

[3] 孙喜鹏. 海上油田原油终端厂生产废水处理中试工艺分析[J]. 工业用水与废水, 2019, 50(1): 77-79.

[4] 刘文士, 翁帮华. 美国页岩气压裂返排液处理技术现状及启示[J]. 天然气工业, 2013, 33(12): 158-162.

[5] 李兰, 杨旭, 杨德敏. 油气田压裂返排液治理技术研究现状[J]. 环境工程, 2011, 29(4): 54-56.

[6] 严志虎, 戴彩丽, 赵明伟, 等. 压裂返排液处理技术研究与应用进展[J]. 油田化学, 2015, 32(3): 444-448.

[7] 廖勇. 可洗井抽油杆防喷装置应用效果与评价[J]. 内蒙古石油化工, 2014(6).

[8] 马俊, 崔义凡. 防喷泵工艺技术的研制与应用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2012, 33(12): 62-62.

[9] CHEN P, MA T. Research status of early monitoring technology for deepwater drilling overflow[J]. Acta Petrolei Sinica, 2014.

[10] QIN F L, CHENG-TUN Q U, LIU Y. Treatment of operation wastewater in oil field by ozonation process[J]. Environmental Science & Technology, 2007.

[11] 殷永泉, 邓兴彦, 刘瑞辉, 等. 石油化工废水处理技术研究进展[J]. 环境污染与防治, 2006, (5): 356-360.

[12] 温涛, 张哲. 油田作业废水处理技术研究浅析[J]. 广东化工, 2015, 42(6): 108-110.