

采油废水处理技术的应用及研究进展

刘颖¹ 宋淑云² 许晔²

(1. 中国电子工程设计院; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院)

摘要 文章介绍了石油开采过程中产生的采油废水常用的处理方法。结合处理技术在我国部分油田的应用实例,探讨了采油废水处理技术的研究进展。

关键词 采油废水 治理 研究进展

0 引言

油田在开采过程中会产生大量的油田采出水、洗井废水、钻井废水和井下作业废水等采油废水。由于我国大部分油田均已进入中后期开发,且多采用注水开发的方式,采出液含水率越来越高,采油废水量也逐年增加,受地层结构和其他条件的限制,部分采油废水不得不外排,造成一定的环境污染。

1 采油废水常用的处理方法

由于受油品黏度、盐度等差异的影响,采油废水的性质和处理工艺各不相同。采油废水处理工艺的选取是由废水中污染物的性质、出水水质要求等因素决定的。

自然除油可以去除废水中的浮油和大部分散油。由于自然除油不投加混凝剂,只靠微小油珠、悬浮颗粒与污水的相对密度差上浮或下沉将水、泥、油分离,因此去除效率低,而且体积大、占地面积大。

斜板除油是目前常用的高效除油方法之一,也是利用重力分离技术的除油方法。斜板除油的基本原理是“浅层理论”,简单地说,就是沉淀池越浅,就越能缩短沉淀时间,提高除油效率。

粗粒化除油是指采油污水通过一个装有粗粒化材料(填充物)的设备时,油珠粒径由小变大的过程。粗粒化设备能去除大于20 μm的油珠,主要是去除废水中的分散油。粗粒化除油的机理目前尚处于探讨阶段,未形成统一的理论。目前常用的粗粒化材料有石英砂、无烟煤、陶粒、树脂等。

混凝除油是通过向废水中加入混凝剂,通过压缩双电层和电中和作用,破坏胶体的稳定性、使胶体凝

聚、颗粒不断增大,最后重力沉淀下来,分离去除。混凝除油可以去除废水中的乳化油和胶体颗粒。

目前国内各油田普遍采用的采油污水处理工艺流程为:自然除油→混凝除油→压力过滤,可使采油污水的含油量从5000 mg/L降至20 mg/L以下,悬浮物降到10 mg/L,再经杀菌、阻垢、缓蚀处理可得到合格的净化水用于回注。污油回收至原油集输系统,除油罐及沉降罐的沉淀污泥定期人工清除。该工艺处理效果较好,对原水含油量变化适应性强,缺点是设计规模增大时,压力滤罐数量增多。

2 采油废水处理技术在我国油田的应用

采油废水含油量高, BOD_5/COD_{Cr} 大约在0.15~0.25之间,可生化性差,直接利用好氧工艺很难达到满意的处理效果,需先用厌氧法提高废水的可生化性。根据郝超磊报道^[1, 2],含油废水在进入A/O处理站之前,先经物理化学方法预处理后,使水质基本达到以下要求:石油类在50 mg/L以下、COD低于650 mg/L、硫化物低于5.25 mg/L、pH值在6~9之间、水温在35℃~56℃。在合适的温度、碳氮磷比例及pH值为中性等条件下,采用逐级扩大法培养驯化厌氧微生物和好氧菌。厌氧池生化反应控制在水解酸化阶段,微生物主要以水解发酵性细菌群为主,既有专性厌氧菌又有兼性厌氧菌,好氧池活性污泥中原生动物的活跃,有钟虫纤毛虫、漫游虫、盾纤虫、伦虫等。

冀东油田分公司分别于2002年和2003年建成两座厌氧-好氧工艺废水处理站,处理能力分别为4000 m³/d和10000 m³/d,其处理工艺基本相同,主要为二级隔油沉降罐、二级过滤、A/O生化处理。与其它生

化处理工艺不同的是,池中同时存在悬浮污泥和生物膜,保持了很高的生物量,两个污水处理站的处理效果均良好,石油类去除率在90%以上、COD去除率可达86%以上,硫化物去除率在94%以上,处理后的污水达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级排放标准。

安塞油田侯市集油站污水处理装置接收的采油废水来自同一地层层位,处理工艺较为简单,采用大罐沉降-斜管除油工艺处理后,出水能够满足长庆油田《污水回注指标控制标准(暂行)》的要求,全部回注地层。安塞油田的王十八转集油站、杏河集油站和沿河湾集油站的污水处理装置接受的采油废水来自不同地层层位,来水成分比较复杂,因此采取了混凝除油——核桃壳过滤器——改性纤维球过滤器,处理后出水水质可满足回注水的要求。

新疆油田^[3]采油废水中污泥黏度高,在除油时容易黏附在斜管上不下滑,斜管常常有压塌现象。为此,设计时将斜板沉降段的斜板倾角改为70°,斜板间距改为30 mm,既利于污泥沉降,又利于油珠上浮斜板去除。

河南油田井楼稠油联合站因进口的斜板沉降装置和引气浮选装置在维修和维护方面都比较困难而被闲置,废水处理流程变成了先重力沉降后直接用双滤料过滤,出水中油污和悬浮物的含量均超过150 mg/L。张庆珍等^[4]人在原重力沉降罐后增加一级高效压力沉降罐,并利用筛选出的有机、无机复合絮凝剂来实现油污和悬浮物的粗粒化,提高沉降分离效率。改造后,出水水质满足回注要求,不但降低了无效回注费用、降低药剂成本,还收回了油污,每年可节约成本近500万元。

丹东输油分公司^[5]采用凤眼莲净化含油工业废水。凤眼莲是一种“浮萍科”草本植物,具有发达的根系悬浮于上层水中,与污水接触面积较大,能大量吸附水体中悬浮固体,并能降解污水中的有机物。试验结果表明,工业废水含油量小于5 mg/L时,凤眼莲的处理效果最佳,为此,将原来废水处理工艺中的三级隔油预处理变成七级隔油预处理,再经放入凤眼莲的氧化塘处理后,第一级氧化塘水质清澈、透明见底,第三、四级氧化塘已适宜鱼类生长。经长期监测,出水水质含油量小于2 mg/L,满足低压锅炉用水标准的要求,COD也满足工业用水要求,全部回收利用,实现了工业废水零排放。每年可节省工业废水排污费近

万元,节省水资源费7万元,对该处理工艺投资共花费37万余元,预计四年半可全部回收。

施春雨等^[6]采用传统的气浮-生化技术与人工湿地相结合的联合处理工艺,对某采油厂采油废水进行了处理试验。经过调试,其化学需氧量去除率达到86.8%,石油类物质去除率达到83.8%,而且该工艺具有较强的耐冲击负荷能力。当进水中的化学需氧量在500 mg/L以下且有大幅度波动时,该系统仍可稳定运行,生物氧化段沉淀池出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的二级标准。

3 采油废水处理技术的研究进展

从各油田采油废水处理工艺的运行处理效果来看,目前仍存在稠油污水处理困难、高盐度污水影响生化处理效果、钻井废液不易处理等问题。为解决这些问题,许多油田企业和研究机构开展了大量的研究工作。

黎跃东等^[7]人提出了超声气浮-BAF组合工艺处理稠油污水。研究表明,超声气浮工艺对污水(来自胜利油田某联合站混凝沉降除油罐出水)中COD的去除效果不明显,去除率只有23.0%,但可使污水的BOD₅/COD_{Cr}由0.18上升到0.31,可生化性得到改善,再经上流式曝气生物滤池(BAF)组合处理后,出水水质可以达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级排放标准,处理费用为1.406元/m³。

某油田废水经过处理后仍具有较高的矿化度、悬浮物、残留油,硫酸盐还原菌SRB也严重超标,回注时与地层的配伍性差,针对这些问题,郭艳^[8]等研制、筛选了相应的成垢离子剂、絮凝剂、成垢离子钝化剂,使出水水质达到了回注水标准,并与地下各产层地层水配伍性良好。

国内某油田的钻井污水中COD、矿化度、色度、悬浮物及含油量均比较高,直接外排会对周边环境造成污染,与采油废水混合处理后出水不达标,崔联广^[9]等提出钻井污水经处理后,与采油污水混合,经收油-沉降-缓冲-过滤处理后,水质达到注水水质标准,且无结垢倾向。

郑义平等^[10]人研究了不同矿化度对石油烃类降解菌生长情况及去油效果的影响,实验菌种是在石油烃为有机碳源、矿化度2.1×10⁵ mg/L的培养液中培养出来的耐盐石油烃类降解菌,实验表明:在含盐浓度低于15%的石油烃废水中,细菌生长旺盛、数量

很大;盐浓度为15%~20%时,菌量仍较多,但已明显减少;当盐浓度达到30%时,由于高盐环境使细胞严重失水死亡,几乎无细菌生长。高矿化度下生存的微生物在处理含油废水等方面具有相当的应用潜力。

吕志萍等^[11]人利用序批式生物反应器SBR处理稠油污水,稠油污水中含有大量的难以生物降解的芳香烃、环烷烃、沥青质和石油胶质等,处理难度大。实验表明:采用SBR工艺可以使污水中的COD_{Cr}从323 mg/L降至72 mg/L,去除率为77.7%;BOD从90 mg/L降至14.4 mg/L,去除率为84%;悬浮物从200 mg/L降至47 mg/L,去除率为76.5%,处理效果良好。

许谦^[12]研究了絮凝除油——序批式生物膜法对国内某油田采油废水的处理效果,通过加入微生物促生剂加速微生物的培养,实验表明:当絮凝后废水COD浓度在500 mg/L、进水COD容积负荷为0.5 kg/(m³·d)时,出水中COD浓度低于100 mg/L,符合《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级排放标准。

油气田深井钻探过程常使用聚磺体系钻井液,马文臣等^[13]采用Fenton试剂对聚磺体系钻井废水处理进行催化氧化。结果表明:COD去除率可达82%、色度去除率为98.5%,出水达到《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中的一级排放标准。其原理是H₂O₂在酸性条件下、Fe²⁺催化作用下分解产生·OH,·OH具有强氧化性,可有效氧化有机物,促进双键分离,改变其分子结构,实现有机物降解,降低pH值和色度。

超滤膜生物反应器(UMBR)是将超滤膜与生物反应器相结合的一种水处理设备。根据膜组件和生物反应器的位置和流体流程的不同,可分为内置式膜生物反应器和外置式膜生物反应器。外置式超滤膜生物反应器是将超滤膜外置于生物反应器的一种水处理设备。刘国强等采用外置式超滤膜生物反应器(RUMBR)处理油田废水,废水中的有机物被生物接触氧化池填料上形成生物膜的微生物降解,然后通过中空纤维超滤膜进行过滤,出水中油质量浓度在1 mg/L以下,悬浮物质量浓度在3 mg/L以下。考察了细菌的筛选、生物膜的培养驯化以及压力、温度等对膜通量的影响。结果表明,筛选出的3株高效原油降解菌有很好的除油效果;生物膜经培养驯化成熟后,生物接触氧化池内细菌浓度为1×10⁶个/L;膜通量随压力和温度的适当增加而提高,适宜的操作压力为0.08 MPa,温度为

20℃~28℃。依次用超滤水反冲洗,稀碱、稀酸、杀菌剂(如NaClO)加超滤水冲洗被污染的超滤膜,可使膜通量恢复到新膜的98%以上^[14]。

4 结束语

生化法处理废水因其处理成本较低、处理效果好、运行稳定等特点,在实际应用中被广泛采用。但许多稠油污水的可生化性差,如何提高稠油污水的可生化性是亟待解决的一个问题。此外,钻井废水和泥浆一起固化成本较高,开展对采油废水处理的研究,可为企业降低成本,且环境效益显著。

参考文献

- [1] 郝超磊等. 厌氧-好氧工艺在含油废水生化处理中的应用[J]. 油气田环境保护, 2005, 15(1): 18~20
- [2] 郝超磊等. 冀东油田污水处理工艺研究[J]. 油气田环境保护, 2005, 15(3): 37~39
- [3] 王爱军等. 新疆油田采出水处理技术[J]. 油气田环境保护, 2003, 13(2): 11~14
- [4] 张庆珍等. 稠油污水处理系统改造与絮凝剂筛选试验研究[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(2): 23~26
- [5] 任桂芬等. 含油工业废水的净化及回收利用[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(1): 22~23
- [6] 施春雨等. 用气浮-生化技术与人工湿地联合工艺处理采油污水[J]. 油气田环境保护, 2004, 13(1): 24~26
- [7] 黎跃东等. 用超声气浮-BAF组合工艺处理油田稠油污水[J]. 油气田环境保护, 2005, 15(3): 31~34
- [8] 郭艳等. 长庆油田水处理新技术研究[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(2): 12~15
- [9] 崔联广等. 钻井污水与采油污水混合处理[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(4): 43~44
- [10] 郑义平等. 石油烃类降解菌在不同矿化度下的生长规律及去油效果研究[J]. 油气田环境保护, 2005, 15(2): 32~34
- [11] 吕志萍等. 油田稠油污水生物处理技术研究[J]. 油气田环境保护, 2003, 13(2): 20~22
- [12] 许谦. 序批式生物膜法处理油田采油废水[J]. 油气田环境保护, 2003, 13(3): 23~25
- [13] 马文臣等. 催化氧化法在钻井废水处理中的应用[J]. 油气田环境保护, 2004, 14(1): 15~16
- [14] 刘国强等. 外置式超滤膜生物反应器处理油田废水[J]. 化工环保, 2006, 26(3): 226~230

(收稿日期 2007-10-09)

(编辑 王薇)