

川西地区气田废水处理技术及应用

胡志勇 刘俊

(中国石化集团石油工程西南有限公司)

摘要 简要介绍了川西地区气田废水的水质特征,阐述了物理及化学处理、生物处理、气田废水回注在川西地区的应用,其中齐福废水处理站经过物理及化学处理之后、袁家废水处理站经过生物处理后,基本达到了《污水综合排放标准》(GB 8978-1996),并对川西气田废水处理技术的发展做了展望。

关键词 川西地区 气田废水 物理及化学处理 生物处理 回注

0 引言

在天然气开采过程中,随着气藏压力的降低,地层水会逐渐侵入气藏并伴随天然气一道被采出,随天然气采出而产生的地层水,称为气田水^[1-3]。气田水同地下岩层及天然气长期接触,所以除含石油类外,还溶进了可溶性盐类、悬浮物、有害气体、有机物等,此外采气过程中还可能人为地添加各类添加剂,所以气田水(以下称气田废水)表现出以下4个特点:

◆ 石油类含量高 气田废水中石油类含量 100~500 mg/L,石油类以悬浮态存在为主,部分为乳化态,乳化油分布稳定不易分离。

◆ 有机物含量较高 川西地区气田废水 COD 基本在 800~3000 mg/L 之间,废水中可能存在一定量环状芳烃类衍生物,性质稳定,不易被氧化去除。

◆ SS 含量高 悬浮颗粒微小,粒径一般为 1~100 μm ,废水总 SS 为 300~2000 mg/L。

◆ 矿化度高 含多种盐类,每升废水氯离子浓度达到几万甚至十几万毫克。这些特点决定了气田废水不能直接排放到环境中,必须妥善处理。

1 物理及化学处理工艺

物理及化学处理法主要包括混凝、气浮、沉淀、氧化、常规过滤、反渗透等处理技术,是目前工业废水处理的主要技术,川西地区气田废水处理也主要采用此法。废水经过隔油—絮凝—气浮—沉淀—过滤等工艺处理后,SS 和石油类能达标,但 COD 达标有一定难度。研究表明:气田废水中的有机物不易挥发,有良好的水溶性,较高的沸点及较强的化学稳定性,稳定的化合物可能为芳烃类衍生物,所以采用常规处理

方法,当 COD 去除至 200~500 mg/L 时,再继续处理时难度较大^[4-5],需要使用一些特殊的工艺来完成最终达标处理。一般将气田废水的物理及化学处理工艺归纳为两步,即预处理及后续的深度处理。

1.1 预处理

气田废水预处理工艺主要包括隔油、混凝沉降、气浮、过滤等,其目的主要是去除废水中大部分的 SS、石油类及部分的 COD。目前预处理主要采用两种工艺:①隔油后混凝沉降,这种工艺由于适合现场作业,设备简单,常规絮凝药剂在降低 SS 方面效果良好,而杜国勇等用自主开发的有机处理剂 SW-1A 处理气田废水,通过絮凝作用去除了 SW-1A 同水中溶解性有机物形成的复合结构,从而降低了废水中的 COD,去除率达到 60.6%^[4]。②浮选法,预处理中气浮工艺既能起到去除悬浮物的作用,也能起到极佳的去浮油和乳化油的作用^[6],而受到青睐。中石化西南分公司袁家废水处理站气田废水预处理采用两级气浮处理后出水 SS 下降 73%~84%,COD 去除率达到 35%左右,通过隔油及两级气浮后石油类含量下降 90%~95%。目前使用的气浮工艺主要是溶气气浮类,但是电絮凝—气浮工艺集絮凝、气浮、氧化作用于一体,设备占地面积小,电解产生微气泡小,浮选效果好,同时电解时一系列化学及电化学反应都有利于废水中化合物的氧化分解及絮凝浮选,而引起重视。董慧茹等通过电絮凝—气浮— H_2O_2 法处理石化污水,其 COD 的去除率达到 98.5%^[7]。M-I 型废水处理设备的预处理采用电絮凝—气浮工艺,处理气田废水时 COD 的去除率达到 39%~52%,石油类及 SS 去除率达到 90%以上,处理效果良好。

1.2 深度处理

气田废水深度处理工艺主要包括氧化、电化学处理、过滤及反渗透等技术。其中氧化技术中的电化学氧化和化学氧化最为常用,目前使用的氧化方式主要是内电解法、高锰酸钾氧化法、漂白粉或次氯酸钠氧化法、双氧水、臭氧氧化法等。杜国勇提出了电解气田废水产生 NaClO 氧化废水中 COD 的思路,原水 COD 为 434 mg/L、NaClO 量 7.2~7.5 mg/L 时, COD 去除率达到 85.5%^[5];叶燕通过 Fe/C 内电解法处理气田废水,电解 20 min 后废水中 COD 去除率可达 60%,电解 30 min 后废水中 COD 去除率可达 70%^[8],说明内电解法在处理低浓度气田废水有一定实用价值。高级氧化技术(AOTs)利用反应产生强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)将有机污染物分解,甚至彻底矿化成 CO_2 和 H_2O 等^[9-10],从而实现 COD 达标处理,近年来 AOTs 也逐渐应用到气田废水的处理中。万里平等采用 Fenton 氧化—活性炭吸附的方法处理川中遂 121 井气田废水,结果表明,该方法能有效降低气田废水中污染物含量,COD 去除率达 81.8%^[11]。

1.3 仁智石化齐福废水处理站实例分析

仁智石化齐福废水站位于川西孝-新-合气田,该站应用 Fenton 氧化法处理气田废水,结合 Fe/C 微电解工艺,该流程处理效果良好,出水达到《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中一级标准。其处理工艺流程见图 1。

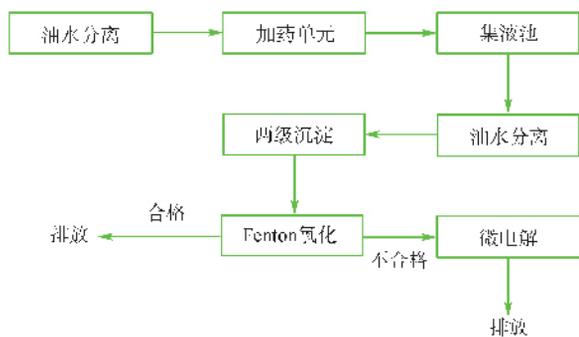


图 1 齐福废水处理站物理及化学处理工艺流程

2005 年 11 月在试运行阶段,对进水(气田废水混合液)、出水(现场排水)进行监测,结果见表 1。

由表 1 可知,气田废水经过隔油、絮凝沉降、Fenton 氧化及微电解等处理工艺后达标,对三种主要污染因子 COD、SS、石油类去除率分别达到 97%、93%、90% 以上;采用高级氧化工艺处理废水 COD 的去除效果良好,出水 COD 甚至降到 20mg/L, Fenton

表 1 齐福废水处理站物理及化学处理工艺监测指标

类别	COD/ (mg/L)	SS/ (mg/L)	石油类/ (mg/L)	氯化物/ (mg/L)
进水	2544~5013	806~2233	2.73~34.2	3761.1~4058
出水	20~73	53~69	0.031~0.52	3488.9~3587.9
类别	酚/ (mg/L)	硫化物/ (mg/L)	pH	
进水	0.103~0.436	0.166~0.184	7.42~8.54	
出水	未检出	0.0069~0.0082	6.36~6.85	

氧化向废水中引入大量 Fe^{3+} ,可能增加了体系的 SS,导致有时出水悬浮物轻微超标,需要引进过滤系统。

2 气田废水的生物处理工艺

2.1 生物处理工艺

生物处理是目前最常用的水处理方法,用于城市生活污水及多种工业废水的处理。生物处理法通过微生物的分解代谢作用,将具有可生化性的有机物部分降解,从而降低水中的 COD,实现废水的达标。气田废水存在盐度高(废水中仅氯离子浓度就达到每升几万到十几万毫克)、盐度波动大及波动频繁的问题。研究表明高盐浓度下生物代谢酶活性受阻,微生物量增长缓慢,导致有机物的分解能力降低, Kincannon 和 Gaudy 在研究中发现向常规活性污泥处理系统中加入 30 g/L 氯化钠后系统 BOD 去除率下降 70%,并且发现盐浓度的变法会引起生物系统处理能力下降,甚至导致微生物细胞的分解^[11]。但是研究同时还表明常规活性污泥在高盐环境中经过长期驯化,仍可获得较好的处理效果。EstraLLa Aspe 等人用海洋底泥接种微生物可有效处理渔场废水^[12],而且 M. F. Hamoda 等对活性污泥法处理含盐废水研究发现,高盐环境下生物活性和有机物去除率反而有所提高, TOC 去除率在 NaCl 为 0 g/L, 10 g/L 和 30 g/L 时,分别达到 96.3%、98.9%、99.2%,说明高盐条件下,微生物生长没有受到抑制,相反促进了一些嗜盐菌的生长,使反应微生物浓度增加,降低了有机负荷,并提高了污泥的絮凝性^[13]。因此微生物处理技术应用于气田废水处理是可行的。

2.2 袁家废水处理站生物处理工艺实例分析

中石化西南分公司袁家废水处理站采用两级微生物法处理气田废水,其工艺见图 2。

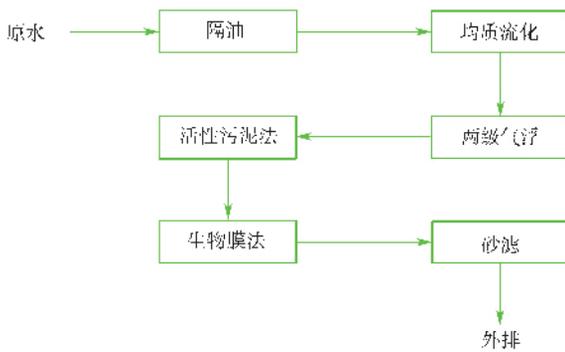


图2 袁家废水处理站两级微生物法处理工艺流程

该处理站气田废水可生化性系数 0.2~0.3, 氯离子浓度 20000~40000 mg/L, 处理能力 20 m³/h, 目前该站已经运行 3 年, 其运行监测数据见表 2。

表2 齐福废水处理站物理及化学处理工艺监测指标

类别	COD/ (mg/L)	SS/ (mg/L)	石油类/ (mg/L)	氯化物/ (mg/L)
进水	2376~2876	334~6697	12.98~3.50	8625~34365
出水	81.0~94.4	24~36	0.039~0.212	8128~33499.2
标准*	100	70	5	/

类别	酚/ (mg/L)	硫化物/ (mg/L)	pH
进水	3.26~7.16	0.082~0.101	7.37~7.93
出水	0.004~0.011	0.0045~0.0069	6.78~7.33
标准*	0.5	1.0	6~9

注: * 标准为《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中一级标准

表 2 为 2005 年 11 月该站试运行阶段的监测数据, 进水水质为气田废水的混合液, 出水水质为现场的监测值。

由表 2 可知, 原水经过处理后, 能达到《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)中一级标准的要求。对三种主要污染因子 COD、SS、石油类的去除率分别达到 96%、89%、98% 以上。虽然不能如物理化学处理方法的 COD 去除率高, 但是也能保证在较低成本下的达标处理, 同时生物处理向废水中添加的处理剂少, 排出水对环境的影响小, 对 SS 及石油类去除率高于化学氧化法。

在日常运行中发现:

◆ 废水盐度高对微生物系统有一定抑制作用, 表现在生物相单一, 原、后生动物种类少、数量少, 出现的主要原生动物包括少量钟虫及游动性的纤毛虫等。

◆ 进水的盐度波动对生物系统造成冲击, 该站的均质池容积为 1200 m³, 储存能力相对较小, 不能充分平衡水中盐的浓度, 这给生物处理带来很大冲击, 观察表明每一次废水氯离子浓度大幅度改变都会使 COD 去除率大幅下降, 并且需要半个月以上的恢复期。

◆ 对废水进行厌氧水解有利于提高废水可生化性, 提高系统的 COD 去除率。

◆ 因为废水盐度高所以同城市污水处理厂生产运行管理上有一定差异, 按照城市废水处理检测标准检测的数据可能不准确, 比如 DO 值、COD 值等参数, 又如不能把城市污水处理厂的日常运行参数作为气田水处理运行管理的标准。

◆ 高盐度废水具有较强的腐蚀性, 站内的部分设备及自动控制系统等腐蚀严重。

3 气田废水回注地层工艺

相对于反渗透及多效蒸发等脱盐处理工艺, 气田废水回注是一种经济、具可操作性的高含盐废水处理方式。气田废水回注技术主要包括两方面内容:

◆ 废水预处理 气田废水中含有大量的悬浮物、石油类、盐类, 所以, 回注前要经过预处理, 通过去除悬浮物、防垢、防腐、杀菌、除氧等工艺避免悬浮物及盐类结晶、盐类反应产生的沉淀等引起的地层堵塞及引起回注设备的腐蚀等^[14]。中石油西南油气田分公司川西北气矿江油采气作业区应用回注水处理装置对中 4 井和中 20 井进行了试验, 通过自然沉降-药剂絮凝-斜管沉降-气浮浮选-两级过滤处理后 SS 小于 15 mg/L, 石油类小于 10 mg/L^[15]; 中石油重庆气矿的气田废水回注也基本选定的处理工艺, 实践证明处理效果理想。

◆ 回注井、回注层位的选择 回注井通常选取废井或新钻注水井, 回注层位要求埋藏较浅, 有足够大的蓄集空间, 同时具有较高的渗透率和较好的吸水性, 隔离性好, 注入层连通性好, 在地表无出漏, 地层压力不高, 且有能量亏损, 井口压力低, 同时回注层位的敏感性与回注污水之间的配伍性要好。谢晓永等以川西洛带气田产出污水回注为例, 通过分析回注层侏罗系上统蓬莱镇组两个分气藏储层基本地质特征, 从宏观和微观评价了封隔层的封隔性较好, 同层产出污水之间配伍性较好^[16], 因此川西地区的气田废水存在回注处理的可行性, 但川西地区地层以碳酸盐岩为主, 平均孔隙度 5.4%, 碳酸盐岩储集层的渗透率多数小于 0.1 × 10⁻³ μm², 属于低渗、特低渗储层, 碳酸盐岩储集层孔隙结构不均, 孔喉体系分选差, 结构不

均,具细小孔隙的特点,川西北上三叠统须家河储层表现出较强的非均匀性,孔隙度最大11%,平均5%,大部分都小于4%,渗透率大部分小于 $0.1 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$,而偶遇有裂缝的样品可达 $273 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2$,因此川西地区气田废水回注时,要求回注水中悬浮物含量粒径要小。四川石油管理局天然气研究所孟柱萍通过试验及借鉴国内外油气田回注经验,确定了气田废水回注推荐水质指标,其中对悬浮物的含量要求为当渗透率 $<0.2 \mu\text{m}^2$ 时 $\text{SS} < 10 \text{ mg/L}$,当渗透率 $>0.2 \mu\text{m}^2$ 时 $\text{SS} < 15 \text{ mg/L}$ ^[16],可见川西地区回注水水质要求很高。同时川西地区天然气资源丰富,天然气井密布,地层复杂,因此选择回注井及回注层位时更为困难,要避免回注对周围采气井的影响,因此目前中石化在川西区块采用回注法处理气田废水的实例很少。

4 结论

以上三种处理工艺,各有其特点。物理及化学方法的联合应用,在理论上可以解决所有废水处理问题,甚至将废水变成可以饮用的水,但成本高,高级氧化技术、反渗透技术、多效蒸发技术的成本都是一般企业无力承担的。生物处理法的优点是处理效果稳定,其处理成本较低,不适宜回注地区大规模处理气田废水。回注法将废水简单处理后回注地层,避免了地表污染问题,同时解决了一个目前物理化学及生物处理都很难解决的盐污染的问题,将来自于地层的盐类物质回注到地下,但是该处理方法存在诸如回注层有裂隙可能使污水渗透到地表,或者回注废水窜层淹没附近生产井等问题。

参考文献

- [1] 叶燕,高立新,等.对四川气田废水处理的几点看法[J].石油与天然气化工,2001,30(5):263-265.
- [2] 胥尚湘,周厚安,等.国内外气田废水处理技术现状[J].天然气工业,1995,15(4):63-66.
- [3] 曾文俊.四川气田废水治理技术现状及发展动向[J].石油与天然气化工,1991,20(1):91-94.
- [4] 杜国勇,刘宇程,等.气田废水中有机物的特征和处理方法[J].油气田环境保护,2004,11(1).
- [5] 杜国勇.次氯酸钠氧化去除气田废水中COD研究[J].石油与天然气化工,2003,32(3).
- [6] 尹协谦.气浮中离子气团的应用[J].技术与工程引用,2008(1).
- [7] 董慧茹,卢永康,等.电絮凝—气浮— H_2O_2 法处理石化污水[J].水处理技术,2006,32(9).

- [8] 叶燕.内电解法脱除气田废水中COD的研究[J].石油天然气化工,2001,30(1).
- [9] GLaze WH. Drinking-water treatment with ozone[J]. Env. Sci. Tech, 1987,21(3):224-230.
- [10] 万里平,赵立志,等.氧化—吸附法联合处理气田废水[J].西南石油学院学报,2003,25(2).
- [11] Kincannon DF, Gaudy AF. Response of biological waste treatment systems to changes in salt concentration. Biotechnol Bioengineering, 1968, 10; 1161-1177.
- [12] EstralaLa Aspe M, Cristina M, Marlene R. Anaerobic treatment of fishery wastewater using a marine sediment inoculums. Wat Res, 1997, 31(9): 2147-2160.
- [13] Hamoda MF, AL Attar IMS. Effects of high sodium chloride concentration on activated sludge treatment [J]. Wat Sci Tech,1995,31(9):61-72.
- [14] 徐继芳,等.川西北气矿中坝须二气田废水处理方法[J].油气田环境保护,2005(3).
- [15] 谢晓永,唐洪明,等.川西洛带气田致密砂岩污水回注实验室研究[J].钻采工艺,2007(9).
- [16] 孟柱萍.气田水回注水质指标的研究[J].石油与天然气化工,1995,24(2).

(收稿日期 2009-03-03)

(编辑 李娟)

全国环境保护部际联席会议暨松花江流域水污染防治专题会议召开

全国环境保护部际联席会议暨松花江流域水污染防治专题会议2009年4月10日在长春召开。环境保护部部长周生贤出席会议并讲话。他强调,要切实把松花江流域污染防治工作摆在重要位置,坚定不移地落实好松花江休养生息各项政策措施。

(摘编自国家环境保护部网 2009-04-13)