

doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2010.z1.022

油田作业废水处理技术研究进展

党建新¹ 郑李² 刘剑波³ 张伟⁴ 安静⁵

(1. 新疆油田公司基本建设工程处; 2. 新疆油田公司勘探开发研究院; 3. 新疆油田公司重油公司;
4. 新疆油田公司彩南油田作业区; 5. 新疆油田公司陆梁油田作业区)

摘要 文章讨论了作业废水的组成与特点,并对近年来钻井废水处理工艺、酸化废水处理工艺、压裂废水处理工艺进行了总结与评述。根据作业废水的处理现状,对未来作业废水的处理技术进行了展望。油田废水处理主要向以下三个方面发展:开发新型处理药剂;建立高效处理工艺流程;从污水源头开始控制。

关键词 油田 钻井废水 酸化废水 压裂废水 处理技术

0 引言

随着油田开采力度的加大,各种作业废水的排放量也日益增多,造成能源供应与生态环境恶化之间的矛盾日趋紧张。“九五”期间国家对工业污染物的排放开始实行强制性标准,2005年原国家环保总局对石油开采废水回注及排放做出具体规定,油田作业废水的治理已经日益引起重视。近年来国内油田和科研院所对油田作业废水治理开展了一系列研究,并取得一定进展。

1 油田作业废水组成与特点

油田作业废水主要指钻井以及井下作业等生产过程排放的废水。具有污染成分复杂、有机成分含量高、废水中添加剂种类繁多、变化大等特点。油田作业废水的主要构成是:钻井废水、酸化和压裂废水。

1.1 钻井废水

泥浆(钻井液)在钻井过程中可以起到清洗井底岩屑,还有稳定井壁、冷却清洗钻头、控制地层压力等作用,是保证钻井工作进行必不可少的物质。钻井废水的主要成分是泥浆稀释物,每个钻井队每天所排放钻井废水约 30 m³,随着泥浆类型与添加化学药品种类及数量的逐渐增多,所产生的钻井废水也日趋复杂^[1]。

目前国内钻井过程中泥浆分为钙盐处理泥浆、聚合物泥浆和磺化泥浆三大体系。受泥浆类型影响,钻井废水具有 pH 值高、悬浮物含量高、不稳定等特点。以钙盐泥浆为主的钻井废水 pH 值多在 8.5~9.0^[2]。

1.2 酸化压裂废水

为保证油井长期稳产、高产,需要经常对油层进行维护,以保持油层的长久疏通。目前,应用较广泛、比较有效的措施包括酸化和压裂。

压裂返排液是压裂废水的主要成分。压裂液是压裂过程的主要工作介质,实现有效悬浮和输送支持剂^[3-4]。按物理与化学性质压裂液可以分为四类:油基压裂液、水基压裂液、酸基压裂液和液化气压裂液。目前,应用较广泛的为油基压裂液、水基压裂液。基于压裂液的特性,压裂废水具有高浊度、高稳定性、高黏度、高 COD 等特点,其成分包括原油、地层水、难生物降解的水溶性高分子聚合物等有害物质。以大庆油田为例,单井压裂返排液用量平均达 80~120 m³,由于环保处理难度大,从而易对环境产生较大危害。

酸化返排液是酸化废水的主要成分。酸化液可分为盐酸酸化液和土酸酸化液。因地层而异,盐酸酸化液用于灰岩地层和灰质胶结的砂岩地层,土酸酸化液用于泥质胶结的砂岩地层。普通油水井一般单井酸化液用量约为 20 m³,气井和水平井酸化液的用量很高。酸化废水具有 COD 高、矿化度高、含油高等特点,有强烈的腐蚀性,与硫化物积垢作用会产生有毒气体硫化氢,挥发后会增加空气的酸度,环保处理难度较大。

2 油田作业废水处理技术的研究现状

油田作业废水处理技术可以分为物理法、生物法、化学法,包括混凝(絮凝)、催化氧化法、气浮分离、生物处理、固化法、膜分离等^[5-6]。

◆ 混凝(絮凝)法是通过添加絮凝剂、助凝剂等化学药剂改变胶体颗粒的表面特性,使分散的胶体颗粒聚集形成大颗粒物而沉淀(或上浮),从而降低废水中的COD值。

◆ 氧化法是通过采用氧化剂使废水中的无机物和有机物氧化分解,从而降低废水中的BOD和COD值,使废水中的有害物质无害化。通常采用的氧化剂主要有臭氧、次氯酸钠、漂白粉、双氧水等。

◆ 气浮法是以大量微小气泡作为载体,使废水中细微的疏水性悬浮颗粒粘附于气泡上,随气泡上浮到水面形成泡沫层而加以去除的过程,具有时间短、去除率高的优点。根据微气泡产生的方式,气浮法可以分为散气气浮、溶气气浮和电解气浮法。

◆ 生物处理法是根据废水的可生化性,利用微生物的新陈代谢作用,使废水中溶解的胶体状态的有机污染物降解并转化为无害物质得以净化。

◆ 固化法是通过将有害废物掺和并包容在密实的惰性基材中,使其稳定化的一种过程。其中固化所用的惰性材料叫固化剂,有害废物经固化处理所形成的固化产物为固化体。

◆ 膜分离是一种新型高效处理油田作业废水的方法,利用膜对混合物中不同组分选择渗透作用的差异,以外界能量或化学位差为推动力,对双组分或多组分混合的气体或液体进行分离、分级、提纯和富集。常用的膜分离技术有微滤(MF)、超滤(UF)、反渗透(RO)和纳滤(NF),其中超滤应用较多。

由于每口井作业工序和施工内容不同,使得作业废水具有多样性、分散性,因此采用单一处理手段和工艺往往无法处理达标,技术集成和多种工艺有机结合是目前油田作业废水处理主要途径。

2.1 钻井废水处理工艺

钻井废水处理过程可以分为预处理、一级处理、二级(深层)处理。预处理主要包括除油、酸化中和,一级处理包括混凝(絮凝)、气浮;二级处理包括催化氧化、生物处理、膜分离等。1989年~2001年国内油气田钻井废水处理方法应用情况见表1。

从表1可看出,混凝沉降是较普遍采用的钻井废水处理方法。由于混凝剂的效能受污水组分影响较大,因此药剂的选择是混凝沉降技术的关键。近年来混凝剂的研究为广大研究人员所关注^[7]。王兵等^[8]研究制备了聚合硅酸铁铝(PSFA)絮凝剂,处理钻井废液具有去浊好,COD去除率高,色度小等优点。李瑜等^[9]采用聚合氯化铝(PAC)混凝剂对pH值7.1~8.5,色度为249~1000,COD为550~25322 mg/L,悬

浮物1800~2700 mg/L的钻井废水进行处理,研究发现PAC在适当的工艺条件和加量下可大幅降低钻井废水的COD、色度及悬浮物含量等。

表1 1989~2001年国内油气田钻井废水处理工艺

油气田	处理工艺
大港	混凝沉降—活性炭吸附 ^[10]
江苏、河南	化学脱稳—强化固液分离 ^[11-14]
新疆	酸碱絮凝沉降 ^[15]
四川	混凝沉降 ^[16-17] ;混凝沉降—化学氧化 ^{[18][16]}
冀东	破乳—混凝—气浮—过滤—吸附 ^[19]

2002年~2010年四川油气田钻井废水所采用的处理工艺主要如下^[20-24]:破胶分离—O₃预氧化—中间混凝—O₃/H₂O₂深度氧化,破胶分离—混凝沉降,混凝沉降—离心分离,酸化破胶—固液分离—催化氧化—微生物降解,水泥、粉煤灰、添加剂固化,水泥、泥土、添加剂固化,化学混凝—铁炭微电解—电渗析。

通常絮凝沉降后的钻井废水较难达到污水外排或回注标准,需要采用深度处理技术进行二级处理。催化氧化、固液分离、生物处理是目前钻井废水深度处理应用较广泛的技术手段。兰霜等采用O₃/H₂O₂深度氧化方法进行废水深层处理,确定了高级催化氧化稳定时间为50 min,COD最高去除率可达90.28%。张红岩等^[25]利用紫外光催化—臭氧(UV/O₃)氧化,对325 mL钻井废水进行处理,研究发现臭氧投加量为810 mg/h时,氧化60 min COD可达GB 8978—1996《污水综合排放标准》的一级排放标准,但是臭氧指数太高,不经济。而利用UV/O₃预氧化钻井废水,然后采用生物法处理,可大幅降低处理费用。朱丽等研究高浓度钻井废液处理,发现微生物经过培养驯化可提高处理效率,使最终出水达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级标准。

2.2 酸化废水处理工艺

国内关于酸化废水的处理研究与应用多集中在近十年中,研究工作多停留于实验室阶段,现场应用仍不成熟。国内各油田对酸化废水的处理主要是加碱中和,达到中性后就地储运或转运回注,存在一定的环境隐患。近年,研究人员提出了“中和—混凝—吸附”,“中和—微电解—氧化—吸附”等工艺,具体见表2。

表2 国内油田酸化废水处理方法和工艺

油田	处理前废水/(mg/L)			处理后废水/(mg/L)			处理工艺
	pH	COD	SS	pH	COD	SS	
河南油田	1.0	4367	624	7.5	115	4.0	碱处理—氧化/吸附—混凝 ^[26]
川中油田磨140井	0.5	5250	233	8	137	50	中和—Fe/C微电解—催化氧化—活性炭吸附 ^[27-28]
川中油田磨54井	1.0	38500	2400	7.82	132	32	水泥基固化(石灰35%, 水泥15%, 粉煤灰10%) ^[27,29]
川中油田磨54井	1.3	17006	1240	4.4	710	160	氧化—吸附联合处理 ^[30]
川中油田磨54井	1.3	17006	1240	4.2	1124	256	氧化—吸附分步处理 ^[30]

“中和—微电解—氧化—吸附”四步酸化废水处理工艺,在处理COD含量较高的酸化废水时,在中和处理后需采用混凝方法去除部分有机物,以减轻后续处理单元的负荷。万里平^[30]等在废水内电解基础上,对氧化—吸附单元进行研究,提出了氧化—吸附联合处理方法。由于四步法在处理COD高、Cl⁻含量高的废液时,存在达标困难的问题,刘宇程^[29]等采用固化法进行一次性无害化处理,固化物浸出液的指标可达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》,具有处理成本低等优点。

2.3 压裂废水处理工艺

国内关于压裂废水处理技术的相关研究起步较晚,大部分工作仍处于实验研究阶段。近年来有关压裂废水处理方法的研究与应用见表3。

目前,压裂废水处理的新技术主要存在净化工艺复杂、设备投资大、需投入的人力与物力较大,处理成本高,并且由于压裂废液组成复杂、体系多变使得处理工艺与药剂不具备普适性等问题^[31]。因而这些技

术推广困难,如大庆油田压裂废水处理仍采用罐车收集拉运集中存放。

3 油田作业废水处理技术展望

随着石油工业的发展,国内油田基本进入了油田开发的中后期,产量递减、原油含水提高。油田作业过程中所面临的污染问题更加严峻,为环保工作人员提出更大挑战。根据作业废水的特性与处理现状,油田废水处理主要向以下三个方面发展:

◆ 开发新型处理药剂 混凝是作业废水处理流程中的前置单元,可以起到降低色度、COD、悬浮物等作用,并对后续流程有重要影响。新型、高效、安全、无毒混凝剂的发展是水处理研究领域的热点。混凝剂的发展趋势是高分子化、复合化和多功能化,包括复合型高分子混凝剂的研制、天然高分子物质及其改性产品的应用、微生物混凝剂的开发及新产品和传统混凝剂的结合应用。

◆ 建立高效处理工艺流程由于各油田或区块的污

表3 国内油田压裂废水处理方法和工艺

油田	处理前废水/(mg/L)			处理后废水/(mg/L)			处理工艺
	COD	石油类	SS	COD	石油类	SS	
胜利油田	6525	450	—	91.4	8.6	—	絮凝—隔油—光催化氧化 ^[32]
胜利油田	6525	350	—	74.5	5.8	—	絮凝—隔油—光催化氧化 ^[33]
河南油田	12000	15	250	140	2.0	40	混凝—NaClO氧化—Fe/C微电解—H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 催化氧化—活性炭吸附 ^[34-36]
安塞油田	—	732	365	—	5.22	2.5	Fenton氧化—絮凝回注处理 ^[37]
江苏油田	6500	352	39	74	5.9	—	絮凝—隔油—沉淀—双级氧化 ^[38]
四川油田	13150	86	1020	98.6	5.8	50.1	化学脱稳—过滤—O ₃ /H ₂ O ₂ —复合催化氧化—深度氧化 ^[39]

水水质差异较大,应当有选择地根据污水具体情况进行多种废水处理技术有机组合,形成高效、经济的处理工艺流程。近年来,生物处理、膜分离等方法的发展为油田作业废水处理技术注入了新的活力。

◆从污水源头开始控制 随着石油工业的发展,环境污染与经济矛盾的矛盾不断加剧,必须转变边污染、边治理的思想,开展清洁生产,合理控制作业过程,加强井场管理,研制和使用环保型作业用液等,以实现石油工业可持续发展。

参考文献

- [1] 范青玉,何焕杰,王永红,等. 钻井废水和酸化压裂作业废水处理技术研究进展[J]. 油田化学, 2002, 19(4): 387-390.
- [2] 蒋晓江,宋保强. 油田钻井废液废水处理技术的发展[J]. 中国石油和化工, 2007, 18: 48-50.
- [3] 耿红涛,宋营坤,季永新,等. 油田压裂废液处理技术研究[J]. 化工时刊, 2005, 19(8): 15-17.
- [4] 卫秀芬. 压裂酸化措施返排液处理技术方法探讨[J]. 油田化学, 2007, 24(4): 384-388.
- [5] 陈琼,赵长征,梁宏. 钻井废水处理技术及展望[J]. 油气田环境保护, 2008, 18(2): 49-52.
- [6] 张雷,欧阳峰,廖千家骅. 我国钻井废水处理研究进展[J]. 中国环保产业, 2007, (6): 30-34.
- [7] 喜平,刘雪娟. 用混凝剂处理油田污水的应用现状与展望[J]. 钻采工艺, 2001, 24(1): 79-81.
- [8] 王兵,李伟,奉明. 聚硫酸铁铝混凝剂研制及对废钻井液作用效果评价[J]. 钻采工艺, 2008, 31(6): 128-129.
- [9] 李瑜,夏素兰,张剑鸣. 混凝离心处理钻井废水的实验研究[J]. 油田化学, 2003, 20(3): 277-280.
- [10] 赵淑欣,相涛. 利用混凝法处理油田废水的研究[J]. 水处理技术, 1993, 19(3): 169-173.
- [11] 邓皓,肖遥. 钻井污水 COD 去除的研究[J]. 石油与天然气化工, 1994, 23(2): 128-130.
- [12] 邓皓,肖遥. 复合离子聚合物钻井污水处理的研究[J]. 石油与天然气化工, 1995, 24(1): 64-68.
- [13] 邓皓,肖遥. 江苏油田钻井污水处理室内试验[J]. 江汉石油学院学报, 1996, 18(3): 67-70.
- [14] 李环. 河南油田钻井污水处理实验研究[J]. 湖北化工, 2001, (1): 21-23.
- [15] 赵波,朱剑钊. 克拉玛依油田钻井废水净化处理技术研究[J]. 新疆石油科技, 1994, 4(2): 63-67.
- [16] 陈立荣. 聚硫酸铁絮凝剂处理钻井废水的研究[J]. 石油与天然气化工, 1989, 18(1): 23-27.
- [17] 熊春平. 钻井废水处理工艺评价[J]. 石油与天然气化工, 1997, 26(1): 61-64.
- [18] 周厚安. 试论钻井废水的处理[J]. 天然气工业, 1993, 13(5): 54-58.
- [19] 孟凡瑜,吴保存. 冀东油田钻井废水治理研究[J]. 石油与天然气工业, 1991, 20(4): 41-45.
- [20] 兰霜,王兵,蒋万义. 钻井废液的 O_3/H_2O_2 深度氧化处理研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(4): 163-165.
- [21] 张太亮,黄志宇,莫军,等. 油气井低密度钻井废液的无害化处理技术研究[J]. 天然气工业, 2006, (11): 90-93.
- [22] 朱丽,陈瑜,岳莲. 高浓度钻井废泥浆处理工艺的试验研究[J]. 环境工程, 2009, 27(6): 94-97.
- [23] 蒋学彬,荆晨,黄敏,等. 油气田钻屑与废泥浆固化处理技术的初步研究[J]. 新疆环境保护, 2009, 31(1): 22-24.
- [24] 刘渝,王晓川,唐绍明,等. 油田钻井废水深度处理技术[J]. 化工环保, 2008, 28(2): 149-153.
- [25] 张红岩,吕荣湖,王伟财. UV/ O_3 氧化处理磺化泥浆体系钻井废水[J]. 工业水处理, 2009, 29(2): 29-33.
- [26] 王松,李杨,庄志国. 河南油田采油酸化废水无害化处理技术研究[J]. 油田化学, 2008, 25(1): 90-93.
- [27] 贺吉安. 井下作业酸化废水处理方法研究[J]. 广州化工, 2010, 28(2): 147-149.
- [28] 万里平,赵立志,孟英峰,等. 油田酸化废水 COD 去除方法的研究[J]. 石油与天然气化工, 2001, (6): 318-322.
- [29] 刘宇程,杜国勇,徐勇军. 酸化废水固化处理实验研究[J]. 石油与天然气化工, 2003, 32(5): 321-324.
- [30] 万里平,刘宇程,赵立志. 氧化-吸附法联合处理油田酸化废水[J]. 油气田环境保护, 2001, 11(2): 33-34.
- [31] 安杰,刘宇程,陈明燕. 压裂废液处理技术研究进展[J]. 油气田环境保护, 2009, 19(2): 48-52.
- [32] 景小强,耿春香,赵朝成. 胜利油田井下压裂废水处理实验研究[J]. 油气田环境保护, 2008, 18(1): 11-15.
- [33] 景小强,耿春香,赵朝成. 胜利油田井下压裂废水处理研究[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(6): 36-38.
- [34] 万里平,赵立志,孟英峰. Fe/C 微电解法处理压裂废水的研究[J]. 西南石油学院学报, 2003, 25(6): 53-56.
- [35] 万里平,李治平,王传军. 油田压裂液无害化处理实验研究[J]. 河南石油, 2002, 16(6): 39-42.
- [36] 杨衍东,胡永全,赵金洲. 压裂液的环保问题初探[J]. 西部探矿工程, 2006, 8(4): 88-89.
- [37] 周国娟,秦芳玲,屈撑国,等. 油田压裂废水的 Fenton 氧化—絮凝回注处理研究[J]. 西安石油大学学报, 2009, 24(5): 67-71.
- [38] 刘真. 井下作业废水处理的试验研究[J]. 油气田环境保护, 2000, 10(4): 19-21.
- [39] 林孟雄,杜远丽,陈坤. 复合催化氧化技术对油气田压裂返排液的处理研究[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(8): 115-118.