

污水处理系统中悬浮物形成机理与处理方法

甄 建 李志国 马 良 薛智星 刘卫东

(中国石油新疆油田分公司风城油田作业区)

摘 要 文章以风城油田稀油污水处理为例,分析污水处理系统中悬浮物的形成机理,并对污水含油、悬浮物、固体含量、粒径中值、聚合物含量、细菌、温度、硫化物、二价铁、pH 值等水质指标进行分析,找出影响污水处理的主要因素,并对油水悬浮物处理方法进行室内分析及现场物理、化学方法实践,解决污水处理系统中悬浮物问题。

关键词 油田污水系统; 悬浮物; 形成机理; 处理方法

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)01-0037-04

0 引 言

油田开发生产过程中,新井投产和老井增产采取酸化、压裂、试油、大修等作业措施会产生废液,这类污水是一种高污染、难生化降解的有机污水,影响系统的正常交油及污水处理,造成污水处理系统中悬浮物增多,特别是调储罐、污泥浓缩池内悬浮物增多。悬浮物在系统中循环,造成系统运行不稳定,还增大了悬浮物外拉成本,加大了员工的劳动强度^[1]。

1 污水处理工艺及运行状况

1.1 污水处理工艺介绍

风城油田稀油污水处理系统日处理水量约 2 000 ~ 2 500 m³,其流程见图 1,来液进重力除油罐脱水,出水进入调储罐,调储罐出水进入反应器和斜板沉降罐,出水经过滤泵依次进入一级过滤器和二级过滤

器,过滤器出水用于油田注水,表 1 为各阶段投加的药剂。

1.2 污水处理效果分析

2011 年污水处理系统各监测点监测数据达标率统计结果见图 2,注水水质监测结果见图 3。由图 2、图 3 可知,污水处理系统各处理单元含油达标率均在 90% 以上,污水处理系统中斜板沉降罐除悬浮物效率略有不足,过滤器除悬浮物效率很低^[2]。

2 悬浮物形成机理

油水过渡层的主要组成是:乳化颗粒、絮状物、泥砂和机械杂质。絮状物中含有水、沥青质、胶质、蜡、无机盐、金属氧化物及金属硫化物,且胶质、沥青质含量比正常脱除后原油高得多。风城油田稀油污水处理系统中悬浮固体烘干后,进行组分分析,结果见表 2。

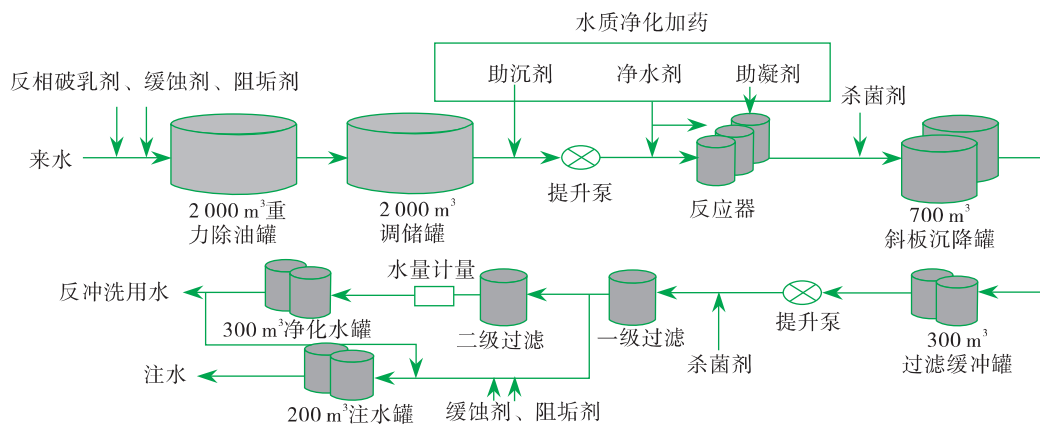


图 1 风城油田稀油污水处理工艺流程

表 1 污水处理加药用量

药剂名称	加药量/(mg/L)	加药点	加药方式
阻垢剂	30	调储罐进口	连续式
缓蚀剂	50	调储罐进口	连续式
杀菌剂	150	斜板罐进口	连续式
助沉剂	80	提升泵进口	连续式
净水剂	120	反应器进口	连续式
助凝剂	150	反应器中部	连续式

注:污水日处理量以 2 500 m³ 计。

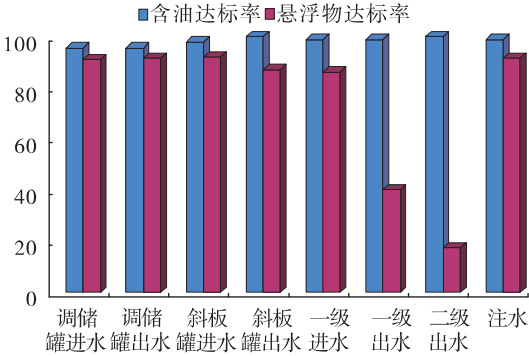


图 2 处理系统各监测点数据统计

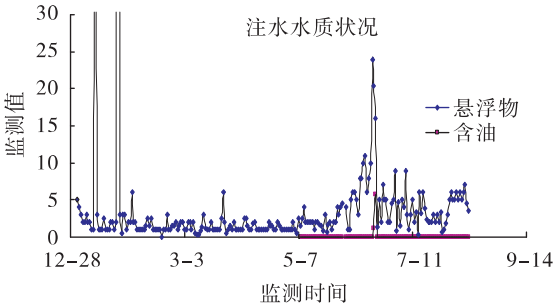


图 3 注水水质监测结果

表 2 过度层固悬浮物组分 mg/L

有机物	酸不溶物	K ₂ O	Na ₂ O	CaCO ₃	MgCO ₃	FeS
86.54	7.57	0.13	0.85	0.23	0.8	3.88

新鲜的过渡层乳状液外观为黑色黏稠油状液体,搅动后静置时有游离水析出,在显微镜下乳状液呈多相圈套式,有絮状物,见图 4;陈化后外观为黑色煤渣状,流动性差,分不出游离水,在显微镜下可见混合成团块状的乳状液和固体杂质^[3],见图 5。

3 影响污水处理系统因素分析

3.1 室内水质分析

对来水进行水质分析,见表 3。随着油田开发的

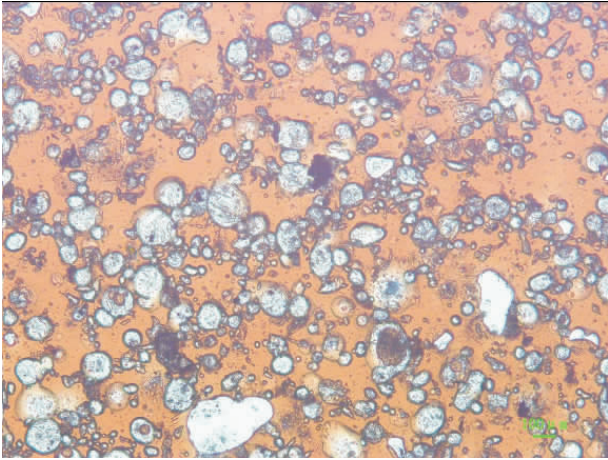


图 4 新鲜过渡层微观形貌

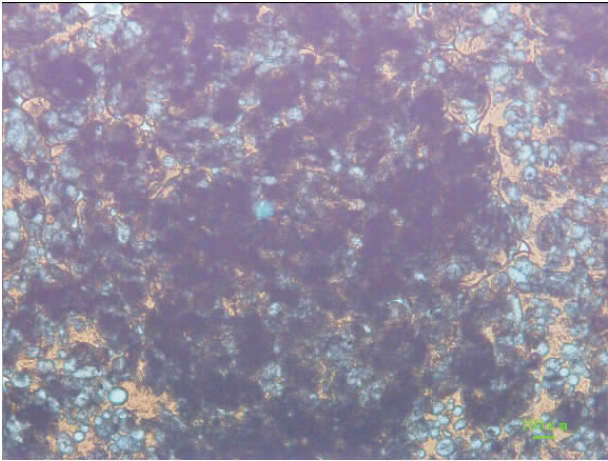


图 5 陈化过渡层微观形貌

表 3 来水水质全分析结果

检测项目	检测时间		
	2007. 07	2010. 10	2011. 08
pH 值	8.56	8.56	9.12
碳酸根/(mg/L)	99.2	198.4	249.7
碳酸氢根/(mg/L)	2 038.1	1 705.8	1 709.9
氢氧根/(mg/L)	0.0	未检出	未检出
钙离子/(mg/L)	115.8	48.4	33.8
镁离子/(mg/L)	15.7	9.6	8.2
氯离子/(mg/L)	3 341.8	2 878.3	3 052.5
硫酸根离子/(mg/L)	58.4	77.4	335.8
钾+钠离子/(mg/L)	2 801.7	2 625.8	2 922.9
矿化度/(mg/L)	7 451.7	6 690.7	7 457.9
水 型	重碳酸钠	重碳酸钠	重碳酸钠

注:试验方法参照 SY/T 5523—2006《油田水分析方法》

表 4 注水指标检测结果

检测项目	调进	调出	斜进	斜出	I 进	I 出	II 出	注水
含油/(mg/L)	153	52	6	2	未检出	未检出	未检出	/
悬浮物/(mg/L)	161	97	18	12	10	6	4	4
TGB/(个/mL)	≥110 000	≥110 000	25	2.5	600	≥110 000	≥110 000	≥110 000
SRB/(个/mL)	≥110 000	≥110 000	60	0.6	未检出	0.5	6 000	≥110 000
FB/(个/mL)	250	250	2.5	未检出	未检出	1.3	未检出	未检出
溶解氧/(mg/L)	0.01	未检出	未检出	/	未检出	0.02	0.02	0
硫化物/(mg/L)	2.5	2	1.5	/	1.5	2	2	0.7
二价铁/(mg/L)	0.15	0.1	未检出	/	未检出	未检出	未检出	未检出
总铁/(mg/L)	0.3	0.15	未检出	/	未检出	未检出	未检出	未检出

注:试验方法参照 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》;TGB 为腐生菌,SRB 为硫酸盐还原菌,FB 为铁细菌。

深入,污水处理系统来水水质逐渐发生变化,表现为硫酸根离子、碳酸根、碳酸氢根离子含量增加,钙、镁离子含量降低。在系统各监测点进行含油、悬浮物、细菌等注水指标分析,结果见表 4。污水处理系统污水含油量全线达标,污水悬浮物含量除二级过滤器外均达标,来水含有较高的硫化物,硫化物在系统内超标,投加杀菌剂后杀菌效果明显,斜板罐至一级过滤器进口间污水细菌指标得到有效控制,但过滤器内细菌滋生严重,直接导致注水细菌偏高。

3.2 净水药剂试验

取调储罐进水进行现场净水药剂验证试验,结果见表 5,现有净水药剂体系效果能满足要求,但处理效果比初期有所下降,目前室内跟踪来水水质变化以进行水质净化药剂持续优化。

表 5 污水净水药剂室内试验结果

药剂名称	加药量/(mg/L)	絮体状况	悬浮物/(mg/L)
KL-05/KW-03/ KW-01	80/100/150	絮较大,水清	16
KW-03/KW-01	100/150	较散,水清	24

注:试验方法参照 CECS 130—2001《混凝沉淀烧杯试验方法》,搅拌强度 200 转/min;悬浮物含量为停止搅拌 15 min 的监测值。

3.3 聚合物含量检测

对污水处理系统各处理单元进行 PAM 含量检测,结果见表 6。调储罐进口 PAM 含量达 50~60 mg/L,污水水质异常主要原因是聚合物含量异常偏高,聚合物影响净水药剂的净水效果,对二级过滤器分析,发现聚合物、微晶态固体颗粒等吸附在过滤器滤料上,影响过滤器的去污能力。

表 6 系统来水 PAM 含量检测结果

检测时间	检测值/(mg/L)
2011.09.22	4
2011.10.08	38
2011.10.09	52

3.4 细菌的影响及药剂的配伍性研究

水驱聚驱采油过程中,若杀菌不当,细菌就会在生产系统中滋生,细菌呈絮状或团状,吸附于乳化颗粒、机械杂质等细小物质,进入脱水和污水处理系统后,与其他絮状物一起浮于油水层之间,使污水处理系统中过渡层不断增厚。取调储罐出水进行水质净化试验,投加不同浓度杀菌剂,试验其对水样悬浮物的影响,结果见表 7。投加杀菌剂超过 100 mg/L 时,杀菌剂与污水存在不配伍现象,形成了微小悬浮颗粒,造成水样悬浮物含量上升,说明细菌也是影响悬浮物增多的因素。

表 7 杀菌剂浓度对悬浮物的影响

加药浓度/(mg/L)	配伍性	悬浮物/(mg/L)
50	水清透	8
100	水清,稍白	12
200	少许悬浮颗粒	40
500	较多悬浮颗粒	63
1 500	静置后分层	114

注:空白水样为调储罐净化水;净化后 15 min 水样悬浮物为 9 mg/L

3.5 温度对悬浮物的影响

取二级过滤器出水,检测在不同温度下静置后的水样悬浮物。由试验数据得知,温度升至 50℃ 以上,

污水悬浮物含量检测值降低。

3.6 二级过滤器的影响

针对过滤器除悬浮物效率较低的问题,采用不定期清洗二级过滤器滤料、回注污水采用清污混注等措施,提高了回注污水水质合格率。二级过滤器化学清洗滤料后,出水水质状况得到改善,但仅能持续约 20 d。

3.7 回收老化油的影响

老化油中石油酸、胶质、沥青质等天然乳化剂含量高,进入系统,存在于油水界面,形成油水中间层,老化油在系统中停留时间较长,轻组分过度挥发,严重老化,形成稳定性极强不易破乳的油水乳状液,进入污水系统,就形成过渡层。

3.8 破乳剂的影响

破乳剂选择不当,不仅不能起到破乳作用,反而会成为油水乳化剂,在原油中形成顽固的乳化颗粒,随着时间的增加,逐渐增多,从而形成中间过渡层。加药位置不当或破乳剂用量不当导致破乳剂过量,未发生乳化作用的破乳剂沉降聚集在油水界面层,初期处于聚集破乳的动态平衡。

3.9 悬浮物机械杂质的影响

原油中的污泥等机械杂质带有负电性,吸附在油水界面上,可使乳化颗粒带电,导致常用的非离子型破乳剂对其作用不大,吸附于乳化颗粒膜上的污泥等机械杂质,使乳化膜不易破裂,阻碍了水滴的聚结沉降。吸附污泥的乳化颗粒聚集在油水界面间,形成过渡层^[4]。

3.10 其他药剂影响

在油田开发生产中,经常使用各种化学药剂,除破乳剂外,还有驱油剂、防蜡剂、防垢剂、缓蚀剂、消泡剂、乳化降黏剂、絮凝剂等,药剂之间的配伍性不好或与原油之间的配伍性不好时,极易形成油水中间过渡层。

4 过渡层处理方法与试验

油水中间过渡层的处理一般是将过渡层排出并导入独立的工艺流程进行破乳处理,这样不仅可以保证原设备的正常运行,保证外输油品质量和回注水水质,还可以降低生产成本。

4.1 物理机理

4.1.1 机械离心分离

对于油水过渡层性质非常稳定的乳状液,可以采用机械离心处理,通过离心除悬浮物方法,油水混合物在压力下高速切向进入旋流器内,形成高速旋流,

产生强大离心力,使破乳后密度不同的油、水两相液体分别从溢流口(油出口)和底流口(水出口)流出而分离。

通过试验,污泥浓缩池上悬浮层从原来的 30 cm 减至 1 cm 厚,悬浮层下污水水色较清,厚约 2.2 cm;底部约有 80 cm 污泥,含油 1.38%。投加黏土及絮凝剂,加药后进行机械离心旋流试验。试验结果前后对比,加药前:旋流管进口悬浮物 27 000 mg/L,出口悬浮物 18 000 mg/L;加药后:旋流管进口悬浮物 28 500 mg/L,出口悬浮物 30~40 mg/L,加药后试验效果佳。

4.1.2 超声波破乳

超声波破乳可适用于各种类型的过渡层,一定强度的超声波在媒质中传播会产生力、热、光、电等一系列效应。一般认为超声破乳是机械、空化、热的共同作用结果^[5]。

4.2 化学机理

近年来,根据各地油水过渡层的不同特征组成,大量的新型药剂被开发研制出来。抑制机理研究是药剂研究的主要方面,包括物理和化学方面。物理方面有界面物质顶替、界面张力降低、萃取、相似相容等原理;化学方面主要有高级氧化与沉淀的转化,复分解等反应。在试验中,事先准备一个空罐,当沉降罐出水不正常时,把污水排放到空罐单独沉降处理,在管线中间添加药剂,加速悬浮物分离,等悬浮物下沉后,清水回污水处理系统,从而不影响后端系统^[6]。

5 结论及建议

5.1 试验结论

◆ 通过对处理系统各监测点注水指标监测、pH 值、PAM 含量检测、细菌、药剂配伍性研究等,发现过滤器内细菌孳生严重、杀菌剂与污水存在不配伍现象,为造成过滤器除悬浮物效率低下的影响因素,导致注水水质超标现象。

◆ 来水聚合物含量偏高,聚合物影响净水药剂的净水效果,对二级过滤器分析,发现聚合物、微晶态固体颗粒等吸附在过滤器滤料上,影响过滤器的去污能力。

◆ 通过化学清洗过滤器滤料,提高过滤器除悬浮物效率,但仅持续约 20 d。

◆ 通过工艺、物理与化学方法结合,能有效解决悬浮物问题。

放喷燃烧期间井口外 500 m 居民撤离。撤离路线应根据钻井井场风向标,沿发生事故时的上风向进行撤离。通过高音喇叭、广播、电话及时通知周边各户居民,保证全部及时通知撤离。

3.2.3 人群自救方法

迅速撤离远离井场,沿井场上风向撤离,位于井场下风向的应避免逆风撤离,应从风向两侧撤离后再沿上风向撤离,同时尽量撤离到高地。撤离过程中采用湿毛巾或棉布捂住嘴,穿戴遮蔽皮肤完全的衣服并戴手套。有眼镜的则佩戴眼镜。该自救措施应在宣传单、册中注明,在应急演练中进行演练。

3.2.4 岩屑池、废水池连环事故防范和应急措施

通过加固池壁和防渗,修建排水沟截洪,加强平时管理,保证池体液位在总液位的 2/3 以下。大雨天可能因雨水进入污水池而导致外溢事故,采用塑料布棚及时将雨水引入排水沟防止其溢漏进入农田。

3.2.5 事故发生后环境污染物的消除方案

当发生天然气扩散时,应及时进行井控,争取最短时间控制井喷源头,尽可能切断泄漏源。硫化氢扩散时间短,通过空气流动自然扩散和自然降雨降低空气中硫化氢浓度,可通过消防车喷雾水使其溶解,将大气污染物转化为地表水污染物。

4 结 论

◆ 钻井作业为野外作业,地下情况复杂,钻井作业中隐藏着多种不安全因素。若处理不当,钻井过程中可能出现严重的环境污染事故。

◆ 点火放喷时 SO_2 影响浓度大、范围广;大气越稳定,污染物达标距离越远。

◆ 钻井工程的风险防范,应制定详尽周密事故应急救援计划,加强废物污染防治,对环境敏感点应采取特别防范措施。

参 考 文 献

- [1] 张磊,王卫东,陈宝华,等. 钻井队现场风险识别技术初探[J]. 中国安全生产科学技术, 2009(S1): 65-69.
- [2] 董国永. 钻井作业 HSE 风险管理[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001.
- [3] 王平,于润桥. 钻井风险分析和成本控制[J]. 石油钻探技术, 1995, 23(4): 57-59.
- [4] 向启贵,熊军. 天然气输气管道环境风险评价[J]. 石油与天然气化工, 2002: 71-75.

(收稿日期 2012-11-06)

(编辑 王蕊)

(上接第 40 页)

5.2 工作建议

◆ 控制污水处理系统来水水质状况,跟踪来水水质变化,进行水质净化药剂持续优化,保证水处理药剂随水质波动微调、反应器正常运行。

◆ 优选过滤器滤料清洗剂,提高去污能力,降低清洗剂对污水处理的影响,控制过滤器进水水质。

◆ 继续进行水质检测,找出影响因素,使用小孔径滤膜抽悬浮物,分析水样悬浮物含量变化,定性分析微晶态固体。

参 考 文 献

- [1] 赵作滋,任建科,刘贞祥,等. 原油脱水系统中溢流沉降罐内中间乳化层的形成与分离处理[J]. 油田化学, 1996, 13(4): 340-344.

- [2] 盖立学. 聚合物驱含油污水油水乳状液稳定机理及油水分离化学剂研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [3] 吴宗福,黄宏权,李永长,等. 一种新型低温高效破乳剂的研制与应用[J]. 江汉石油学院学报, 2003, 25(1): 85-88.
- [4] 陈霞,李杰训,李东成. 油水中间过渡层的预防及处理技术[J]. 油气田地面工程, 2002, 21(5): 51-53.
- [5] 孙宝江,乔文孝,付静. 三次采油中水包油乳状液的超声波破乳[J]. 石油学报, 2000, 21(6): 97-101.
- [6] 吴迪,孟祥春,张瑞泉,等. 胶态 FeS 颗粒在电脱水器油水界面上的沉积与防治[J]. 油田化学, 2001, 18(4): 317-319.

(修回日期 2012-08-17)

(编辑 袁立凡)