

高矿化度稠油采出水处理实验

武文静 杨萍萍 邓俊

(中油(新疆)石油工程有限公司设计分公司)

摘 要 为解决稠油采出水合格、有序排放问题,针对稠油采出水高矿化度、可生物性差,完全采用好氧工艺处理污水难度较大的水质特点,通过对车 510 稠油采出水进行分析,提出了实现采出水达标排放的技术路线,并开展稠油采出水达标处理的现场实验。结果表明采用“混凝沉降+水解酸化—接触氧化”工艺处理该采出水,其出水水质中 $\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 120 \text{ mg/L}$ 、石油类 $\leq 10 \text{ mg/L}$ 、挥发酚 $\leq 0.5 \text{ mg/L}$,可达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级指标。

关键词 高矿化度;稠油采出水;混凝沉淀;接触氧化

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2018.05.005

文章编号:1005-3158(2018)05-0017-05

0 引 言

随着稠油开发逐步进入后期,原油含水率大幅提高,采出水量上升很快。采出水全部回用锅炉或回注地层的难度日益增大。稠油采出水常规处理工艺只能去除采出水中较大的油粒和悬浮状态的物质,在污水排放标准中,对 COD_{Cr} 、石油类、挥发酚等项提出了更为严格的要求。由于稠油采出水成分复杂、可生物性差,完全采用好氧工艺处理污水难度较大^[1]。基于上述情况,针对稠油采出水高矿化度、可生物性差的水质特点,开展“混凝沉降+水解酸化—接触氧化”实验研究^[2-3],综合分析采出水处理工艺的流程、处理效果,对系统参数及影响因素进行了探讨,为油田选择可行的处理工艺提供参考。

1 现 状

车 510 稠油联合站采出水处理系统于 2015 年 05 月建成投产。采出水处理工艺采用“重力除油+旋流反应沉降+过滤工艺”,污水处理规模为 $3\,000 \text{ m}^3/\text{d}$ 。采出水净化处理后回注周边区块,车 510 地层压力高,注水能力有限,且回注难度大,能耗高。由于采出水为高温高含盐高硬度采出水,常规采出水处理工艺无法除盐除硬,不满足回用锅炉水质需求。该站为新疆油田公司所属稠油区块具有代表性的采出水水型。

2 实验及分析方法

现场采用“混凝沉降+水解酸化—接触氧化”工艺对稠油热采采出水进行处理实验,取得实验数据采集与分析,完成现场实验报告、工艺评价。菌种投加生物

高效降解菌。实验过程中的分析检测方法详见表 1。

表 1 主要分析项目及检测方法

分析项目	测定方法
COD_{Cr}	化学需氧量重铬酸盐法
挥发酚	4-氨基安替比林分光光度法
总盐	水质全盐量的测定重量法
Cl^-	水质氯化物的测定硝酸银滴定法
水质全分析	油气田水分析方法

3 水 质

3.1 稠油采出水水质分析

稠油采出水取自车 510 稠油联合站调储罐,采出水水质结果见表 2。

表 2 稠油采出水水质全分析

温度/ ℃	pH 值	CO_3^{2-} / (mg/L)	HCO_3^- / (mg/L)	Ca^{2+} / (mg/L)	Mg^{2+} / (mg/L)
70~80	7.46	1 277.6	104.71	1 383.72	906.67
Cl^- / (mg/L)	SO_4^{2-} / (mg/L)	$\text{K}^+ + \text{Na}^+$ / (mg/L)	悬浮物 / (mg/L)	石油类 / (mg/L)	水型
11 452.47	197.37	1 013.17	176	65	氯化钙
矿化度 / (mg/L)	挥发酚 / (mg/L)	氨氮 / (mg/L)	COD_{Cr} / (mg/L)		
20 061.11	0.42	1.02	829.31		

由表 2 中可得出,该油田外排稠油污水除具有一般稠油污水水质成分复杂特点外,还具有高矿化度的特点。采出水矿化度高达 2×10^4 mg/L,属高盐污水。内陆石油天然气开采工业废水排放口需满足 GB 8979—1996《污水综合排放标准》中二级标准的要求,对比分析,水样中 COD_{Cr} 、挥发酚等污染物浓度超过允许排放限值。

3.2 稠油采出水可生物性分析

采出水中含有高密度的稠油、生物难降解的各种降黏剂以及大量的阳离子、阴离子。有必要研究采出水的可生物性,为采出水的达标治理提供理论依据,选用 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 比值法对生物降解能力进行评定^[4]。可生物性分析结果如表 3 所示。

表 3 采出水可生化性分析

取样点	稠油联合站调储罐进水管线			
样品编号	1	2	3	4
$\text{BOD}_5/(\text{mg/L})$	94.4	93.2	91.6	91.3
$\text{COD}_{\text{Cr}}/(\text{mg/L})$	798.1	734.5	687.2	662.4
$\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$	0.118	0.127	0.133	0.137

稠油采出水水质复杂,有机物种类多,不仅含有大量油污,还包括原油开采、处理过程中添加的多种化学药剂,以及溶解和非溶解状态存在于污水中的各类悬浮微粒、胶体等。由表 3 可以看出,采出水的 $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}} < 0.15$,可生物性较差,并含一定量的对生物有毒有害的成分^[5]。采用生物法处理时,需在前段增加预处理工艺,提高采出水的可生物性。

3.3 稠油采出水 COD_{Cr} 构成解析

为保证预处理工段水处理药剂筛选及生物处理效果的高效,针对该稠油采出水,采用气质联用(GC/MS)、液质联用(HPLC/MS)的分析方法,对其 COD_{Cr} 构成组分进行分析,化合物种类、分子量分布具体结果见图 1、图 2。分子量分布是通过测定出有机物中各物质构成、分子量及相应的含量,测算不同分子量区间内物质占有有机物总量的百分比。

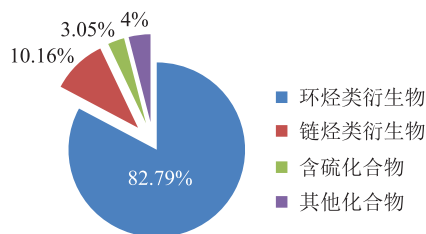


图 1 采出水有机物种类分布

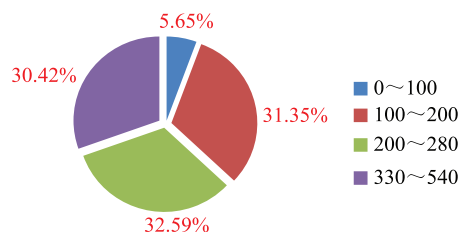


图 2 采出水化合物分子量分布

该稠油采出水中 COD_{Cr} 主要为挥发性有机物,由分布图可知,挥发性有机物以环烃(脂肪烃、芳香烃)类衍生物为主,约占总含量为 82.79%;有机物的碳原子分布主要以 $\text{C}_{14} \sim \text{C}_{18}$ 、 $\text{C}_{22} \sim \text{C}_{35}$ 为主,分布范围较宽;有机物分子量分布主要集中在 200~280 及 330~540 两处,与其碳原子数的分布特点相对应。采出水中难降解、大分子有机物多,可生物性差,属直接采用生物处理难以达标。

4 稠油采出水外排处理实验

4.1 室内混凝沉淀实验

混凝沉淀的目的在于通过向水中投加化学药剂,使水中难以生物降解的大分子有机物、石油类能互相聚合,长大至自然沉降的程度^[6]。在不改变其他条件的前提下,考察混凝反应的最适投加量,实验选用的药剂为针对高难度废水研发的复合型水处理药剂 SDJ-A2、SDJ-E3(加药量统一为 5 mg/L),结果见表 4。

表 4 药剂投加量与出水效果比对

SDJ-A2 加药量/ (mg/L)	原水 $\text{COD}_{\text{Cr}}/$ (mg/L)	出水 $\text{COD}_{\text{Cr}}/$ (mg/L)	COD_{Cr} 去除率/%
100	810.2	715.4	11.7
200	810.2	689.6	14.9
400	810.2	450.3	44.4
600	810.2	403.9	50.1

根据上表,综合考虑 COD_{Cr} 的去除效果、药剂费用、处理成本等多方面因素,确定 400 mg/L 为最佳投加量。处理效果详见图 3。

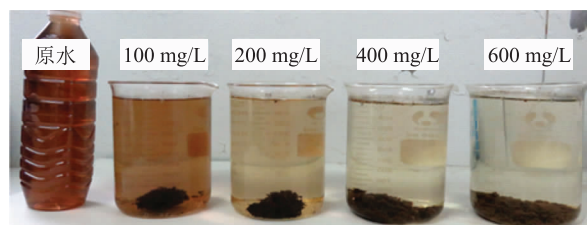


图 3 药剂投加量与出水效果对比

4.2 稠油采出水高效降解菌筛选

本实验的稠油采出水属高含盐有机废水,根据稠油采出水的盐度及 COD_{Cr} 构成,选取复合嗜盐微生物菌剂作为种源,直接在反应器内进行启动,盐度控制在 1.8% 左右(与现场水样接近),同时利用限制性培养技术对特定功能菌群进行培养和驯化,待微生物菌群具有一定代谢能力后,直接采用实际水样进行高效降解功能菌群的筛选,菌株形态如图 4 所示。

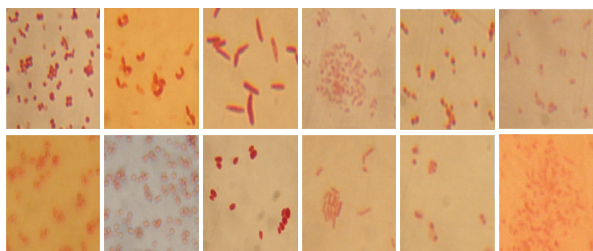


图 4 降解菌染色结果展示

通过革兰氏染色结果发现,优势降解菌株均为革兰氏阴性菌,细胞形态为球状、杆状或弧状。利用筛选的菌种在不同盐度条件下开展有机物的降解对比实验,降解菌抗盐度曲线如图 5 所示。

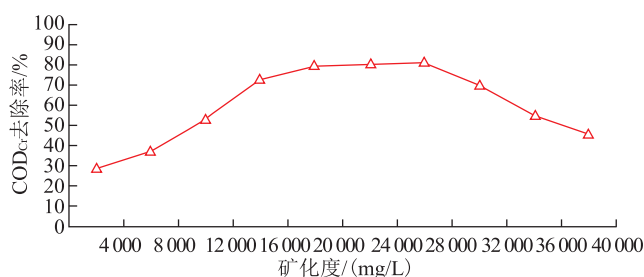


图 5 降解菌抗盐度曲线

由图 5 可看出,筛选的菌种能够在 1%~4% 盐度条件下对有机物进行高效稳定的降解,同时可以根据水质变化自适应形成不同高盐环境下的优势群落,有比较好的抗水质冲击能力和有机负荷冲击能力。

4.3 现场处理工艺及实验装置

针对稠油污水可生物性差的特点,在好氧工艺前段增加“混凝沉淀+水解酸化”预处理段,混凝段投加混凝药剂,将污水呈悬浮胶体状的难生物降解有机物形成絮体沉积下来,得以去除;水解酸化段,利用水解、酸化菌的生物作用,将部分难降解的有机物进行开环裂解,使其转化成易生物降解的小分子物质,提高污水的可生物性,为后续好氧工艺创造良好的条件;接触氧化段,利用好氧菌的生物降解作用将有机

物代谢、转化为无机产物,并满足微生物本身生长、繁殖需求,使污水达标。现场实验工艺流程采用如图 6 所示。

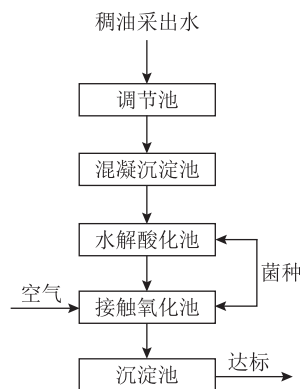


图 6 现场实验工艺流程

现场小试设备主要包括来水调节单元、混凝沉降装置、加药撬和生物处理装置(水解酸化—接触氧化),处理量为 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$,水解酸化、接触氧化池处理水量 $0.5 \text{ m}^3/\text{h}$,停留时间分别为 8, 12 h。池内安装有组合填料,供降解菌附着生长;接触氧化池底部安装有曝气装置,以保证池内溶解氧浓度。



图 7 现场实验装置实景照片

4.4 实验进度安排

2016 年 9 月 20 日—2016 年 11 月 10 日,开展“混凝沉淀+水解酸化—接触氧化”现场实验研究,在现场完成工艺的启动、调试和稳定运行阶段,实验稳定运行期约 25 d,处理对象为车 510 稠油联合站调储罐来的采出水。

5 处理效果分析与讨论

中试实验期间,完成了耐盐菌剂的培养驯化,以及混凝工艺和生物工艺运行参数的调整优化,最终实现油田稠油污水稳定处理达标。以下主要从 COD_{Cr} 、石油类、挥发酚三类主要污染控制指标展示现场实验结果,并对混凝工艺和生物工艺的处理效果进行详细分析。

5.1 COD_{Cr} 去除效果分析

实验期间装置进水、混凝出水、生物出水各段

COD_{Cr}去除效果见图8。

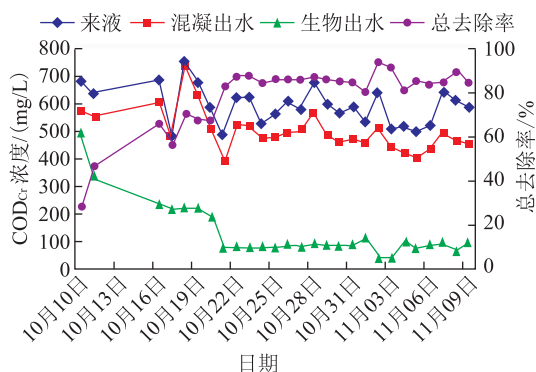


图8 稠油采出水实验各段 COD_{Cr} 去除效果

从图8中可以看出,进水有机负荷波动较大,很不稳定。系统连续进水后,产水 COD_{Cr} 呈逐步下降趋势,10月21日—11月9日为稳定达标运行期,产水 COD_{Cr} 降至 120 mg/L 以下。经过混凝沉降去除悬浮物、石油类等难以生物降解的有机物,可提高来水的可生物性,生物系统对稠油采出水具有良好的适应性和较高的 COD_{Cr} 去除率,且在整个实验周期内,生物工艺对 COD_{Cr} 去除效能逐步增强,并最终稳定在 120 mg/L 以下。

5.2 石油类去除效果分析

实验期间装置进水、混凝出水、生物出水各段石油类去除效果见图9。

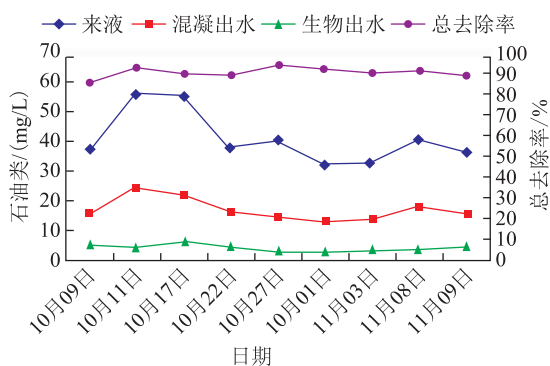


图9 稠油采出水实验各段石油类去除效果

从图9中可以看出,来液石油类含量不稳定,在 30~60 mg/L 范围内波动。混凝工艺对石油类平均去除率 58.1%,生物工艺对石油类平均去除率 77%;“混凝+生物”工艺对石油类总去除率平均为 90.2%,出水石油类含量比较平稳,浓度均小于 10 mg/L,达到了指标。混凝工艺、生物对石油类有较好的去除效果。考虑到高浓度的石油类增加生物系统的运行负荷,因此通过混凝工艺去除来液中的石油类。

5.3 挥发酚去除效果分析

实验期间装置进水、混凝出水、生物出水各段挥发酚去除效果见图10。

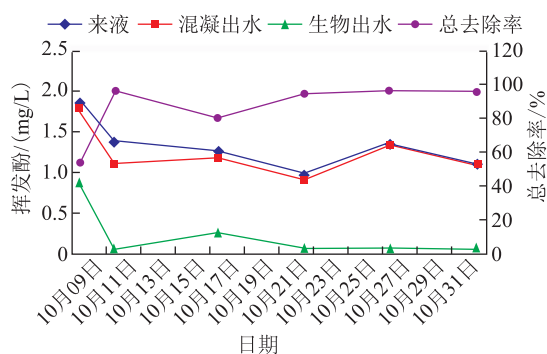


图10 稠油采出水实验各段挥发酚去除效果

从图10中可看出,来液挥发酚浓度为 0.97~1.85 mg/L 时,混凝工艺对挥发酚的去除率最高不超过 17.6%,平均为 5.40%;10月22日以后,产水的挥发酚含量趋于平稳,生化系统对挥发酚的平均去除率可达 94.9%,系统总平均去除率达到 95%,产水挥发酚的浓度为 0.06 mg/L 左右,可以确排水中挥发酚浓度达标。

5.4 盐度负荷冲击实验

进水盐度的突变会引起微生物细胞结构的突变,使其活性降低,导致对污染物质的去除率降低。实验考察了进水盐度的变化对工艺系统处理效果的影响^[7]。本次实验连续监测进水含盐浓度及出水 COD_{Cr} 浓度的变化情况,实验结果见图11。

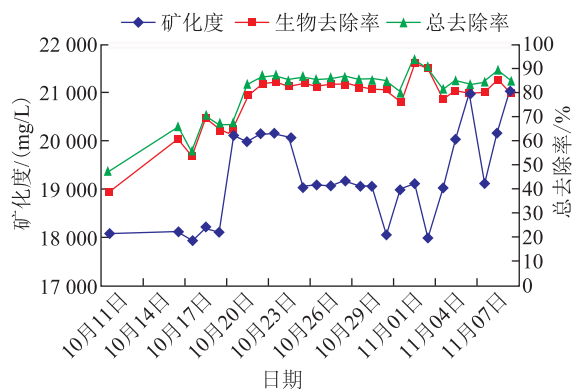


图11 盐度冲击负荷对 COD_{Cr} 去除率的影响

由图11可以看出,在现场实验阶段,系统来水矿化度在 17 000~22 000 mg/L 范围内,稳定运行期系统出水 COD_{Cr} < 120 mg/L,去除率稳定在 80% 以上,说明筛选的复合微生物菌剂种能够适应高盐度的环境,而且对水中的有机污染物有较好的去除效果。在

系统来水矿化度区间内, Cl^- 对微生物抑制作用不明显, 生物膜上的微生物能很快适应其环境, 系统流程具由抗冲击、耐盐度的特点。

6 结 论

①形成适于难降解采出水特性的组合处理工艺技术, 现场稳定运行期间, COD_{Cr} 、石油类和挥发酚的平均去除率分别为 85%, 90% 和 95%。

②采用物化、水解酸化的预处理工艺组合, 达到提高稠油采出水可生化性的目的, 满足后续生物处理工艺的要求。

③降解菌的耐盐性能好, 系统出水水质稳定, 微生物通过培养、驯化, 完全可以在高矿化度稠油采出水中生存, 且较好降解污水中的有机物。

④确定各工艺段的运行参数, 混凝剂投加量: 400 mg/L; 水解酸化段: 停留时间 6~8 h, 溶解氧 0.5 mg/L 以下; 接触氧化段: 停留时间 12~14 h, 溶解氧 2~4 mg/L, 工艺直接运行费用为 1.09 元/ m^3 。

参 考 文 献

- [1] 曹臣, 韦朝海, 杨清玉, 等. 废水处理生物出水中 COD_{Cr} 构成的解析——以焦化废水为例[J]. 环境化学, 2012, 31(10): 1494-1501.
- [2] 黄云, 石晶, 陈宏文. 混凝-厌氧-好氧-气浮处理含油污水[J]. 城市环境与城市生态, 2010(3): 38-40.
- [3] 张清军, 罗全民, 郝立军, 等. 油田稠油污水生物处理技术研究[J]. 石油地质与工程, 2009, 23(1): 115-117.
- [4] 李凤娟, 宿辉, 李小龙. 油田含油废水处理技术研究[J]. 石油化工安全环保技术, 2017, 33(2): 46-48.
- [5] 杨帆, 庄建全, 纪艳娟, 等. 含油污水可生化性及实验方法研究[J]. 复杂油气藏, 2012, 5(3): 7-79.
- [6] 关卫省, 赵方周. 利用混凝法处理油田废水的研究[J]. 水处理技术, 1999, 25(5): 307-310.
- [7] 李艳红, 解庆林, 王敦球. 高盐度采油废水生物处理影响因素[J]. 环境工程, 2008(增刊 1): 16-20.

(收稿日期 2018-03-22)

(编辑 李娟)

(上接第 11 页)

- [2] 翟增秀, 邹克华, 李伟芳, 等. 石油炼化行业恶臭气体成分谱研究[J]. 环境科学研究, 2012, 25(3): 253-258.
- [3] 闫凤越, 邹克华, 李伟芳, 等. 垃圾填埋场恶臭气体的指纹谱[J]. 环境化学, 2013, 32(5): 854-859.
- [4] 朱海俭, 黄学敏, 曹利, 等. 预浓缩与 GC-MS 联用分析垃圾填埋场恶臭气体[J]. 中国环境监测, 2012, 28(4): 91-94.
- [5] 邓强, 李振山, 刘添添, 等. 北京市安定生活垃圾填埋场 VOCs 恶臭物质及其臭气强度[J]. 环境科学学报, 2016, 36(1): 201-209.
- [6] 张红玉, 邹克华, 杨金兵, 等. 厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2563-2568.
- [7] 郭薇, 王伯光, 唐小东, 等. 城市污水处理厂挥发性芳香烃的气味指纹及定量评价研究[J]. 环境科学, 2013, 34(5): 2038-2043.
- [8] 刘海涛, 魏文, 李宗明. 焦化冷切焦水密闭循环技术的实践与改进[J]. 广州化工, 2013, 41(14): 181-183.
- [9] 韩博, 吴建会, 王凤炜, 等. 典型工业恶臭源恶臭排放特征研究[J]. 中国环境科学, 2013, 33(3): 416-422.
- [10] 孙宇, 郑岩, 胡勇刚. 延迟焦化在炼油工业中的技术优势及进展[J]. 石化技术与应用, 2012, 30(3): 260-264.
- [11] 余伟, 姚竹. 炼油厂延迟焦化装置冷焦水密闭脱臭处理[J]. 环境科学与技术, 2007(10): 80-81.
- [12] 刘天竺, 薛旭. 延迟焦化装置冷焦水密闭处理改造工艺设计[J]. 石油化工安全环保技术, 2007(4): 14-17.
- [13] 杨成炯, 魏鑫, 朱华兴, 等. 延迟焦化装置密闭除焦技术现状及发展[J]. 炼油技术与工程, 2018, 48(1): 33-36.

(收稿日期 2018-07-04)

(编辑 李娟)