

煤层气采出水达标排放处理工艺试验*

李秀敏¹ 云箭¹ 王占生¹ 陈曦¹ 胡唤雨² 李颖¹ 王磊³ 李延隆³

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司; 2. 中石油煤层气有限责任公司;
3. 中国石油集团渤海石油装备制造有限公司)

摘要 文章探讨了一些常规的及新兴煤层气采出水处理方法,并在鄂东区块某公司开展了曝气生物滤池处理方法试验。结果表明:处理后满足 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》V类标准,DB 61/224—2011《黄河流域(陕西段)污水综合排放标准》(一级标准),COD_{Cr}去除率为 50%~60%,NH₃-N 可降低到检出限 0.04 mg/L 以下;最佳水力停留时间为 6.7 h(流量 23 L/h),处理成本可降到 3 元/m³ 以下。建议场站建设应早期规划集水设施敷设,以保证后续采出水集中处理,降低处理成本。

关键词 煤层气; 采出水; 曝气生物滤池; 水力停留时间

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.05.005

文章编号: 1005-3158(2019)05-0018-04

0 引言

煤层气是煤的伴生矿产资源,属非常规天然气,是近一二十年在国际上崛起的洁净、优质能源和化工原料。煤层气田规模化开发,在获得煤层气的同时,也产生大量采出水。煤层气井场大多均在高差起伏沟壑纵深的大山地、黄土塬地区,井场点多、面广且分散且周围环境极其敏感。因此在开发利用过程中煤层气采出水达标排放处理成为一个重要的问题。目前达标处理方法有氧化、絮凝工艺,能达到 GB 5084—2005《农田灌溉水质标准》排放标准,主要存在处理成本高,处理后出水不稳定等问题。

煤层气采出水若不经处理直接用于土壤灌溉,水中含有的大量的盐、有机物及一些有毒重金属会进入土壤。这些物质进入土壤中会导致土壤理化性质及生物学性质发生一系列改变,从而使得土壤质量下降^[1-2]。根据环保法规和不同地区现行废水排放污染控制标准体系要求,鄂东区块某公司主要遵循的排放标准为 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》V类标准,DB 61/224—2011《黄河流域(陕西段)污水综合排放标准》(一级标准)等。

1 煤层气采出水主要处理方法

国内外对煤层气采出水的处理后的去向有以下四种:处理后地面蒸发、回注地下、处理后达到 GB 5084—2005《农田灌溉水质标准》排放、资源化利用^[3]。

地面蒸发适用于水质很差的采出水,最大缺点是占地面积大,对地形要求高,已不推荐使用。回注地下,一般会因回注地下处理方法受地层条件限制,费用较高^[4]。地面达到 GB 3838—2002《地表水环境质量标准》V类标准、DB 61/224—2011《黄河流域(陕西段)污水综合排放标准》(一级标准)排放有排入河流和用于农业两种,当排放的采出水量远远小于河流流量时,处理后可以利用河流水体稀释法,将采出水直接排入附近河流中。若处理后的水达到 GB 5084—2005《农田灌溉水质标准》,可用于农田灌溉^[5]。

由于自然条件等因素,井场地面蒸发、回注地下很难达到预期效果与目的,时常存在采出水的溢流或渗漏等问题。集中处理后排放与利用目前研究最多,典型煤层气采出水的利用与排放处理工艺有:酸性采出水处理,以石灰石为中和剂的主要有石灰石中和滚筒过滤法、升流膨胀过滤中和法,主要工艺流程为中和曝气混凝沉淀过滤工艺流程见图 1。

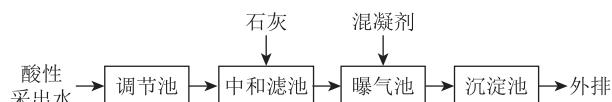


图 1 石灰中和过滤法工艺流程

对于含铁酸性废水有先生化后中和的处理工艺,典型工艺流程为生化中和絮凝沉淀过滤工艺处理,见图 2。

*基金项目:国家大型油气田及煤层气开发重大专项“煤层气采出水达标排放技术集成与工程示范”(编号 2016ZX05040-006)。

李秀敏,2008 年毕业于大庆石油学院高分子材料与工程专业,现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司主要从事石油石化废水处理与资源化技术方面的研究工作。通信地址:北京市昌平区黄河北街 1 号院 1 号楼,102206。E-mail:li-xumin@cnpc.com.cn。

含铁酸性采出水 → 生化处理 → 中和反应 → 沉淀 → 外排

图2 含铁酸性采出水处理工艺流程

中性或弱碱性采出水处理,主要工艺有物化处理或物化—生态湿地处理工艺。根据来水水质和处理后水的去向或用途不同,处理流程各异,包括如下处理工艺:

混凝沉降工艺适用于悬浮固相高,溶解性 COD_{Cr} 较低的煤层气采出水的混凝沉降处理,见图3。

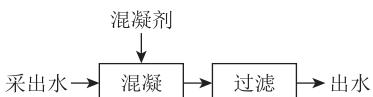


图3 煤层气采出水混凝沉降处理流程示意

氧化处理工艺适用于溶解性难生物降解 COD_{Cr} 较高的采出水,处理后可达标排放,见图4。采用多效电催化氧化技术处理煤层气采出水 COD_{Cr} ,处理后水质满足水质满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中一级标准的要求^[6]。

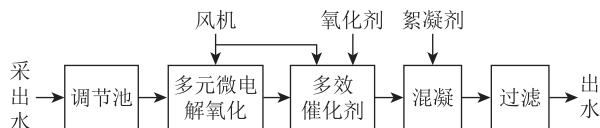


图4 煤气层采出水氧化处理工艺流程

反渗透、超滤-反渗透核和超滤-纳滤工艺溶解性 COD_{Cr} 较低,含盐量较高采出水的资源化利用处理,见图5。



图5 煤层气采出水超滤-纳滤处理工艺流程

资源化利用,研究发现煤层气采出水用于压裂液配制,添加剂配伍性及利用采出水配制表面活性剂压裂液性能进行试验评,采出水与压裂液添加剂配伍性良好,利用采出水配制的压裂液黏度稳定,携砂性能良好;破胶彻底,对储层伤害小,现场成功试验两口井^[7]。

综上所述,四种煤层气采出水的去向处理方法各自具有适宜的条件,并存在技术与经济性的差异,达标排放与资源化利用已成为煤层气采出水处理技术研究与应用的主要方向。目前煤层气采出水排放存在的主要问题有:一是大多采用以化学氧化降低 COD_{Cr} 为主体的工艺,大量化学物质的加入增加了排放处理难度;二是处理后出水 COD_{Cr} 、 BOD_5 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 等部分指标波动较大且处理成本较高。提出需要针

对某一地区采出水水质特征提出针对性地工艺。

2 某区块煤层气采出水质分析

2.1 鄂东区块煤层气采出水质情况分析

鄂尔多斯盆地是中国煤层气资源最丰富的盆地,盆地东缘行政区域隶属内蒙古、陕西、山西3省(区),主体沿黄河流域呈南北向分布,南北长逾560 km,东西宽50~200 km,面积约 $8 \times 10^4 \text{ km}^2$ ^[8]。该区块所属的韩城地区潜水多为重碳酸钙钠型水,钙化度0.25 g/L左右。承压水则多为氯化物型水,矿化度为1~2 g/L。

据统计鄂东区块某站煤层气采出水产生量约1.8万m³/d,年约600万m³。根据煤层气场站现场跟踪监测采出水超标污染物,检测结果表明采出水主要超标污染物为 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。2016—2018年针对区块内130口井煤层气采出水取样,发现采出水单井水质指标值波动较大,水质检测结果见表1。一体化撬装设备处理井台采出水效果数据见表2。

表1 鄂东区块某公司煤层气采出水水质指标 mg/L

| 项目 | COD_{Cr} | 总氮 | $\text{NH}_3\text{-N}$ |
|------|--------------------------|---------|------------------------|
| 监测范围 | 30~266 | 5.0~8.5 | 0.05~33.3 |
| 平均值 | 125 | 5.1 | 6 |
| 标准* | 40 | 2 | 2 |
| 标准** | 50 | 20 | 12 |

* GB 3838—2002《地表水环境质量标准》V类标准; ** DB 61/224—2011《黄河流域(陕西段)污水综合排放标准》(一级标准)。

表2 一体化撬装设备处理井台采出水效果数据 mg/L

| 监测项目 | COD_{Cr} | BOD_5 | 总氮 |
|-------|--------------------------|----------------|------|
| 原水 | 120 | 33 | 8.3 |
| 处理后水 | 43.5 | 15 | 4.2 |
| 去除率/% | 63.7 | 54.5 | 50.0 |

2.2 鄂东区块某公司煤层气采出水处理现状

目前,鄂东区块某公司井场煤层气采出水主要采用撬装设备集中收集处理并排放。煤层气采出水经管道运送或水车拉运到处理站集中处理,煤层气采出水经过一体化撬装水处理设备进行过滤、氧化统一排至蓄水池,经多介质过滤器去除水中的悬浮物、胶体等杂质,再经一体化高级氧化去除分离原水中的 COD_{Cr} 等溶解性杂质。若排采水中的某些离子超标,再采用离子特效分离器降低超标离子浓度,使其外排。排采水一体化撬装设备水处理工艺流程如图6

所示。

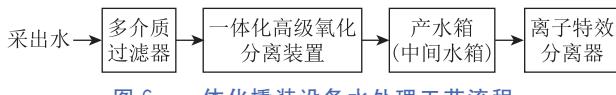


图 6 一体化撬装设备水处理工艺流程

由表 1、表 2 可知,在遵循黄河流域标准时,该处理工艺对煤层气采出水中 BOD_5 、 COD_{Cr} 等污染物的去除效果良好。

因此,针对作业区煤层气采出水的水质特征,开发煤层气采出水低成本、高效率处理工艺,对企业稳健发展显得尤为重要。

3 鄂东区块某公司煤层气采出水曝气生物滤池处理工艺试验研究

3.1 处理工艺流程

煤层气采出水排放处理总体工艺流程如下:经过水质调节后的采出水进入曝气生物滤池单元,利用池内培养的有针对性的微生物进行高效生化处理。曝气生物滤池单元内装填生物载体,便于微生物的富集;池底安装管式曝气器用于曝气,为微生物好氧生物降解污染物提供必要的氧气;生化反应产生的污泥通过底部设置的排泥管定期排入污泥池。满足曝气生物滤池单元进水水质、水量要求的采出水,经曝气生物滤池单元生物降解后达到排放要求,进入集水池 2,然后根据水质情况直接进入出水槽达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》,或经过活性炭过滤后再进入出水槽排放。煤层气采出水达标排放处理总体工艺流程见图 7。

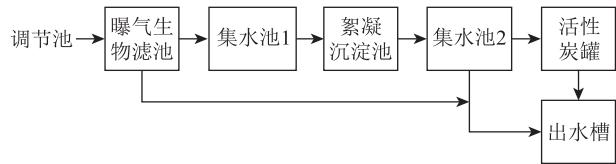


图 7 煤层气采出水达标排放处理总体工艺流程

3.2 试验材料与装置

试验材料为鄂东某煤层气开采站集中处理站调节池内的煤层气采出水。采出水 COD_{Cr} 为 55~150 mg/L、氨氮为 1.7~2.6 mg/L。高效微生物菌种,启动试验装置需要投加材料包括白糖、尿素、磷盐等营养盐、生活污水。

煤层气采出水曝气生物滤池处理装置包括 6 级池体,单级尺寸 0.15 m×0.15 m×1.50 m,有效高度 1.20 m,有效容积 155 L,池体中投加占曝气池有效容积 40%~60% 的大孔生物载体、曝气泵、流量泵

30 L/h、分析仪器包括哈希水质 COD_{Cr} 、 NH_3-N 快速分析仪等。

3.3 试验方法

将采出水和清水按 1:1 混合后进入试验装置,关闭进水阀和出水阀,按比例投加白糖、尿素、磷盐等营养盐,开启曝气装置进行曝气,连续监测 COD_{Cr} 的变化。经过 7 d 载体挂膜成功,微生物长势良好。系统直接进现场调节池原水,逐步减少至不投加营养盐。经过 32 d 系统稳定运行时,连续每日监测进出水 COD_{Cr} 和 NH_3-N 的变化。

曝气生物滤池中的水力停留时间表征设备处理能力,是设备最重要参数之一,设备初步按照负荷 52 h 运行。设备运行平稳后逐渐调低水力停留时间到最大处理能力,依次设置 39, 31, 28, 26, 22, 16, 12, 8, 6.7 h(即流量为 3.8, 4.8, 5.4, 5.8, 6.8, 9.4, 12.5, 19, 23 L/h)等不同负荷的试验。逐渐增加调节流量减小停留时间,每个停留时间平稳运行约 4 d, 共运行 36 d, 连续每日监测进出水 COD_{Cr} 和 NH_3-N 的变化。

4 试验结果与讨论

4.1 曝气生物滤池处理效果

曝气生物滤池置于常温下平稳运行 40 d 后,调节水力停留时间为 39 h 时,煤层气采出水处理前后连续每天的 COD_{Cr} 、 NH_3-N 检测结果见表 3。

表 3 装置连续进出水水质指标的变化 mg/L

| COD _{Cr} | NH ₃ -N | 出水 | |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | | COD _{Cr} | NH ₃ -N |
| 192 | 1.8 | 38 | <DL |
| 176 | 1.7 | 30 | <DL |
| 184 | 1.9 | 45 | <DL |
| 136 | 1.8 | 41 | <DL |
| 124 | 1.4 | 44 | <DL |
| 76.0 | 1.2 | 34 | <DL |
| 96.0 | 1.4 | 37 | <DL |
| 104 | 1.6 | 42 | <DL |
| 136 | 2.2 | 37 | <DL |
| 144 | 2.2 | 39 | <DL |

由表 3 可知,曝气生物滤池系统进水 COD_{Cr} 平均值约 120 mg/L,氨氮平均值 1.97 mg/L,经固定化微生物装置处理后,系统出水 COD_{Cr} 平均值 39.8 mg/L,

氨氮均低于检出限(0.04 mg/L),符合DB 61/224—2011《黄河流域(陕西段)污水综合排放标准(一级标准)》、GB 3838—2002《地表水环境质量标准》V类标准($\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 40 \text{ mg/L}$, $\text{NH}_3\text{-N} \leq 2.0 \text{ mg/L}$)。试验结果表明该曝气生物滤池装置可处理煤层气采出水。

4.2 曝气生物滤池处理工艺参数优化

表4为停留时间39,31,28,26,22,16,12,8,6.7 h时,进出水 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 处理效果。考察最短处理水力停留时间。

表4 停留时间与处理效果 mg/L

| 停留 时间/h | 进水 | | 出水 | |
|------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|------------------------|
| | COD_{Cr} | $\text{NH}_3\text{-N}$ | COD_{Cr} | $\text{NH}_3\text{-N}$ |
| 52 | 96 | 21.4 | 56 | 0.4 |
| | 122 | 39.0 | 35 | <DL |
| | 125 | 38.1 | 46 | <DL |
| 39 | 138 | 44.7 | 46 | <DL |
| | 146 | 42.9 | 34 | <DL |
| | 145 | 47.1 | 20 | <DL |
| 31 | 122 | 39.0 | 35 | <DL |
| | 125 | 38.1 | 46 | <DL |
| | 138 | 44.7 | 46 | <DL |
| 26 | 125 | 48.0 | 27 | 0.5 |
| | 121 | 52.0 | 37 | 0.9 |
| | 152 | 58.4 | 41 | <DL |
| 22 | 118 | 50.2 | 37 | <DL |
| | 118 | 48.0 | 37 | <DL |
| | 105 | 46.1 | 38 | <DL |
| 16 | 110 | 31 | 58 | <DL |
| | 108 | 38.1 | 44 | <DL |
| | 103 | 48.6 | 33 | <DL |
| 12 | 108 | 33.7 | 48 | 1.7 |
| | 107 | 34.4 | 38 | <DL |
| | 156 | 53.4 | 39 | <DL |
| 10 | 74 | 11.9 | 37 | <DL |
| | 51 | 12.9 | 23 | <DL |
| | 46 | 15.3 | 21 | <DL |
| 6.7 | 47 | 13.5 | 11 | <DL |

试验表明缩短停留时间至6.7 h,曝气生物滤池处理工艺可有效处理煤层气采出水中的 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$, COD_{Cr} 去除率为50%~60%,氨氮可降低到检出限0.04 mg/L以下。

本试验采用的曝气生物滤池处理工艺将高效微生物和酶制剂固定其上。通过接种高效菌种,为降解各种污染物创造了较为优化的条件,可有效提高目标污染物的降解效果。曝气生物滤池系统在运行过程中,空气上升时与载体中的大孔反复多次碰撞、切割,并被好氧微生物快速吸收反应,从而提高了空气的利用率。随着氧气的碰撞、切割和吸收反应,进入载体内部的氧气逐渐减少直至氧气消耗完毕,使每一个载体内部生成良好的缺氧区、兼氧区和好氧区,使得载体的内部形成无数个微型的硝化和反硝化反应器,因而可在同一个反应器中同时发生氨氧化、硝化和反硝化联合作用,有力的保证了 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的高效去除和总氮的消减。进而保证了出水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 稳定去除。

曝气生物滤池系统处理煤层气采出水与常规的过滤、氧化、SBR工艺、A2/O工艺相比具有以下优势:处理装置占地较小,不需污泥回流,需要处理药剂较少,因此处理成本较低。经测算处理成本约为3元/ m^3 。采出水集中排放难度较大因此建议场站建设应在早期规划采出水收集管线等集水设施敷设,以保证后续采出水集中处理,降低处理成本。曝气生物滤池与高级氧化处理工艺成本构成见表5。

表5 曝气生物滤池与高级氧化处理工艺成本构成 元/ m^3

| 费用明细 | 现有工艺 | 曝气生物滤池法 |
|------|------|---------|
| 药及耗材 | 0.78 | 0.45 |
| 人工 | 0.9 | 0.7 |
| 设备维护 | 0.18 | 0.24 |
| 电费 | 2.18 | 0.47 |
| 设备折旧 | 1.95 | 1.2 |
| 合计 | 5.99 | 3.06 |

5 结论

曝气生物滤池处理工艺可有效处理煤层气采出水使其排放。处理后满足GB 3838—2002《地表水环境质量标准》V类标准($\text{COD}_{\text{Cr}} \leq 40 \text{ mg/L}$, $\text{NH}_3\text{-N} \leq 2.0 \text{ mg/L}$), COD_{Cr} 去除率为50%~60%, $\text{NH}_3\text{-N}$ 可降低到检出限0.04 mg/L以下。

(下转第25页)

- Press, 2005, 182-183.
- [5] 田燕, 万云洋, 孙午阳, 等. 高效石油降解菌的筛选及稳定性[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2018, 4(5): 126-134.
- [6] NORMAN R S, FRONTERA S R, MORRIS P J. Variability in *pseudomonas aeruginosa* lipopolysaccharide expression during crude oil degradation [J]. Applied and environmental microbiology, 2002, 68(10): 5096-2130.
- [7] 赵姣, 屈撑圆, 鱼涛, 等. 高效原油降解菌的分离鉴定及降解特性分析[J]. 油田化学, 2017, 34(3): 532-537.
- [8] 刘虹, 杨元元, 刘娜, 等. 两种石油烃降解菌的鉴定及其对石油烃底物的降解[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(6): 28-33.
- [9] 刘艳霞, 魏刚, 陈晓华. 一株降酚菌的分离鉴定及降解性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012, 39(2): 58-62.
- [10] 路薇, 罗娜, 董文, 等. 一株降解荧蒽的铜绿假单胞菌的筛选鉴定及其特征[J]. 环境科学学报, 2015, 35(11): 3486-3492.
- [11] 廉景燕, 吕勃熠, 刘金彪, 等. 萍降解菌的分离鉴定及在污染土壤生物修复中的应用[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2015, 48(6): 92-98.
- [12] 司美茹, 赵云峰, 苏涛. 高效降解烷烃的无色杆菌X_L株的分离鉴定及其降解特性[J]. 土壤通报, 2011, 42(3): 562-567.
- [13] 王京秀, 张志勇, 万云洋, 等. 植物-微生物联合修复石油污染土壤的实验研究[J]. 环境工程学报, 2014, 8(8): 3454-3460.
- [14] 万云洋, 董海良. 环境地质学微生物学实验指导[M]. 北京: 石油工业出版社, 2014: 208-237.
- [15] 林军章, 冯云, 谭晓明, 等. 生物成因稠油与伴生气形成过程模拟研究[J]. 油气地质与采收率, 2017, 24(2): 85-89.
- [16] DU WEIDONG, WAN YUNYANG, ZHONG NINGNING, et al. Status quo of soil petroleum contamination and evolution of bioremediation[J]. Petroleum science, 2011, 8(4): 502-514.
- [17] 万云洋, 朱迎佳, 费佳佳, 等. 环境中多环芳烃结构及其危害[J]. 油气田环境保护, 2017, 27(6): 23-26.
- [18] 费佳佳, 万云洋, 杜卫东, 等. 环境中多环芳烃的分析[J]. 油气田环境保护, 2017, 27(3): 5-8.
- [19] 杜卫东, 万云洋, 钟宁宁, 等. 土壤和沉积物石油污染现状[J]. 武汉大学学报(理学版), 2011, 57(4): 311-322.
- [20] 郭利果, 梁生康, 陆金仁, 等. 2种原油中烃类生物标志化合物生物降解性评价[J]. 环境科学, 2010, 31(8): 1897-1903.

(收稿日期 2019-01-16)

(编辑 王蕊)

(上接第 21 页)

采用曝气生物滤池处理工艺, 最佳水力停留时间为 6.7 h(流量 23 L/h), 处理成本可降到 3 元/m³以下。

参 考 文 献

- [1] VANCE G F, KING L A, GANJEGUNTE G K. Soil and plant responses from land application of saline-sodic waters: Implication of management[J]. Journal of environmental quality, 2008, 37(5): 139-148.
- [2] JOHNSON C R, VANCE G F, GANJEGUNTE G K. Changes in soil physical and chemical properties of a cropland irrigated with CBNG co-produced water[C]. Proceedings of a Joint Conference of American Society of Mining and Reclamation 24th Annual National Conference, 2007(24): 350-372.
- [3] 惠熙祥, 巴玺立, 郭峰, 等. 澳大利亚煤层气地面工程技术对我国煤层气田开发的启示[J]. 石油规划设计, 2013, 24(3): 11-14.
- [4] 毛建设, 蔡晓东, 王予新. 煤层气采出水处理技术探讨[J]. 中国煤层气, 2014, 11(6): 31-35.
- [5] 杜爽. 煤层气藏采出水对环境的影响及治理技术[J]. 当代化工研究, 2016(2): 20-21.
- [6] 伦伟杰, 赵董艳, 邵强. 多效电催化氧化技术处理煤层气采出水 COD_{Cr} 的试验研究[J]. 工业用水与废水, 2016, 47(3): 36-38, 48.
- [7] 刘萍, 管保山, 梁利, 等. 煤层气采出水在压裂液中的探索应用[J]. 中国煤层气, 2017, 14(4): 25-28.
- [8] 接铭训. 鄂尔多斯盆地东缘煤层气勘探开发前景[J]. 天然气工业, 2010, 30(6): 1-6.

(收稿日期 2019-05-07)

(编辑 李娟)