

气井采出水综合处理装置的生产性试验研究

季民¹, 王坚¹, 张绪强¹, 王德金², 孙云峰², 晁萌²

(1. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072; 2. 大庆油田第八采油厂, 黑龙江 大庆 163514)

[摘要] 针对大庆地区气井采出水的水质特征, 研制开发出一种新型的处理设备, 该设备由混凝破乳、气浮分离、厌氧生物水解和好氧生物氧化多个处理单元组成。利用该设备对大庆油田某气井站进行了 2 个多月的现场处理试验研究。在进水 COD 质量浓度 2 300~51 050 mg/L、BOD 质量浓度 1 290~7 379 mg/L 时, 该装置 COD 和 BOD 的平均去除率分别达到 96.68% 和 99.77%, 出水 COD 质量为 49~372 mg/L, BOD 质量浓度为 1.6~12.8 mg/L。该装置对氨氮、硫化物和 SS 平均去除率也分别达到 95%、99.6% 和 84.97%。

[关键词] 气井采出水; 废水处理; 一体化设备

[中图分类号] TE992.2 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2005)03-0032-05

Full scale experiment of the innovative integrated equipment for treating gas-field wastewater

Ji Min¹, Wang Jian¹, Zhang Xuqiang¹, Wang Dejin², Sun Yunfeng², Chao Meng²

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. No.8 Oil Extraction Plant of Daqing, Daqing 163514, China)

Abstract: A kind of innovative integrated equipment for treating gas-field wastewater has been developed. The equipment is composed of a series of units including coagulation, flotation, biological anaerobic hydrolysis and aerobic oxidation. The equipment has been used in a gas-field wastewater treatment in Daqing for over two months. The ranges of COD and BOD in the influent during the full scale experiment are 2 300~51 050 mg/L and 1 290~7 379 mg/L, respectively. The removals of COD and BOD of the equipment achieve 96.68% and 99.77%. The effluent COD and BOD range are 49~372 mg/L and 1.6~12.8 mg/L. Moreover, the removals of ammonia-nitrogen, sulfide and suspended solid achieve 95%, 99.6% and 84.97%, respectively.

Key words: gas-field wastewater; wastewater treatment; integrated equipment

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。随天然气采出的地层水, 称为气井采出水。气井采出水主要含起泡剂等高分子类有机物, 每个井点的水量较小(一般为 3~5 m³/d), 污染物浓度高, 处理难度大。近年来国内对气井采出水的处理试验研究主要采用物化技术, 如沉降-吹脱-臭氧化技术^[1], 内电解法^[2], 凝析沉降-微电解-氧化-吸附法^[3], 双氧水氧化和活性炭吸附法^[4]等。这些技术虽然对气井采出水中有机物有较好的去除率, 但投资和运行费用高, 很难推广应用。国外专门研究气井采出水处理的报道很少, 对采油废水处理的先进技术是采用膜分离技术和生化方法结合的处理工艺^[5, 6]。目前国内外还没有成熟的气井采出水处理技术与装置。

根据石油工业废水排放标准要求, 气井采出水外排主要的污染指标是石油类、COD、硫化物、氨氮以及悬浮物等。综合比较各种处理表面活性剂废水和石油废水技术的优缺点, 笔者设计了物化方法和生物方法相结合的综合处理装置, 采用该套装置在大庆油田某气井站进行了 2 个多月的现场生产性试验研究。试验结果表明, 该装置对气井采出水中石油类、COD、硫化物、氨氮以及悬浮物具有非常好的去除效果, 且操作管理方便, 经济实用。

1 综合处理装置的工作原理与特点

在天然气开采过程中, 需要加入一定量的发泡剂。发泡剂在水中呈细分散状态, 造成气井采出水多为悬浊液, 有机物含量高。发泡剂为人工合成的高分子化合物, 在自然界中很难被微生物所降解。对含高浓度发泡剂和少量石油类污染物的气井采出水, 首

先需要应用物化方法破乳、除油,降低废水中有机污染物含量。物化处理后,再用生化法去除废水中溶解性有机污染物。考虑到气井采出水中有机物的难降解性,需要采用厌氧、好氧多级生化处理工艺,才有可能使排出水达到严格的环保要求。根据对气井采出水的水质特性分析,综合国内外关于油田废水处理、表面活性剂废水处理和石油类废水处理的先进技术,我们研究设计了一套混凝破乳、气浮分离、厌氧水解、好氧氧化多级串联综合处理装置,其工艺流程见图1。

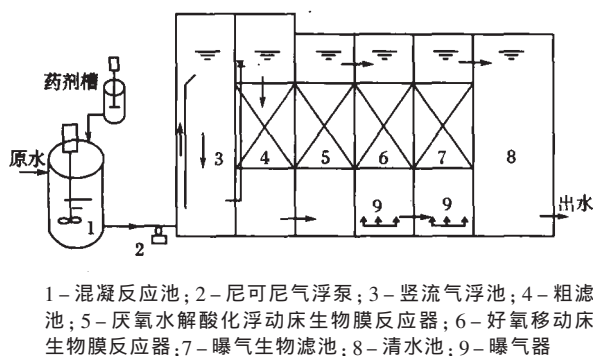


图1 处理装置示意

该装置主要由六个单元组成:混凝反应池、竖流气浮池、粗滤池、水解酸化浮动床生物膜反应器、移动床生物膜反应器和曝气生物滤池。整套装置采用不锈钢板制作,设计水量为 $3\text{ m}^3/\text{d}$ 。

混凝反应池主体为不锈钢圆柱体,采用机械搅拌。向气井采出水中投加混凝剂,其具有絮凝和破乳功能。混凝剂水解后产生胶体,吸附油珠,并通过絮凝产生矾花等物化作用或通过药剂中和表面电荷使其凝聚。混凝反应法处理含有大量表面活性剂的气井采出水,在乳化液油水分层的同时,能够去除大量的有机、无机污染物,且所需设备和操作工艺简单。

由于气井采出水含有少量石油类污染物和大量的发泡剂,因此混凝反应形成的絮凝体比重较轻,特别适用于气浮分离。气浮池采用竖流式,选用尼可尼气浮泵将混凝反应池混合液泵入气浮池。尼可尼气浮泵边吸水边吸气,泵内加压混合,溶气效率高,释放的气泡细密;它可取代传统溶气气浮系统中的加压泵、空压机、溶气罐、释放头等设备;尼可尼气浮泵能够长期稳定运行,易操作易维护,低噪音,特别适合于小型处理装置。混凝气浮阶段能够去除气井采出水中大部分污染物。

气浮分离后,废水中仍然会含有少量絮凝物和石油类物质,为防止后续生物处理单元产生堵塞问

题,在气浮之后设计一个粗滤池。该滤池内装有粒径为 $2\sim 5\text{ mm}$ 的陶粒填料。

该装置的生物处理阶段由厌氧水解酸化浮动床生物膜反应器、好氧移动床生物膜反应器和两级曝气生物滤池组成。之所以在厌氧和好氧阶段均采用生物膜法,主要考虑气井采出水所含有有机物大多是生物难降解的,生化处理过程中微生物增长率缓慢,生物反应器如果没有足够的生物量,就无法达到良好的处理效果。使用微生物附着生长的生物膜工艺,能够维持反应器中有稳定的生物量以及较长的泥龄,获得较高的处理效率。生物膜工艺非常适合用于难降解有机工业废水的处理。

厌氧水解酸化浮动床生物膜反应器(HAMBBR)是把水解酸化池和生物膜反应器结合起来的一种复合式生物反应器。水解酸化过程主要作用是把难降解的有机物转化为易降解的有机物。如把大分子的有机化学物质转化为短链脂肪酸、醇类、醛类等低相对分子质量的简单有机物,使出水的生物可生化性提高,有利于后续好氧阶段进一步把这些易降解的有机物氧化分解成为无机物、 CO_2 和水。为维持较高的生物量,池内投加了直径为 25 mm 、高 20 mm 的高密度聚乙烯轻质生物填料。生物填料的体积投加比为 50% ,该填料的密度小于 1 ,因此能够自然漂浮在水中,在池中上部形成一个浮动生物滤床,既便于生物膜附着,又能够有效地截留游离生物絮体。

移动床生物膜反应器(MBBR)是在流化床基础上形成的污水处理新技术^[7]。移动床生物膜反应器中也投加和厌氧浮动床反应器一样的生物填料,填料的体积投加比为 50% 。在曝气的作用下,填料随水流循环移动,反应器中污水、附着在填料上的生物膜和空气气泡三相充分接触,提高了传质速率。移动床生物膜反应器具有处理能力高,能耗低,不需要反冲洗,水头损失小,不发生堵塞的工艺特点。

曝气生物滤池(BAF)是在普通生物滤池的基础上,借鉴给水滤池工艺而发展的污水处理新工艺^[8]。曝气生物滤池内装填高比表面积的颗粒填料,微生物生长于填料表面,污水由上向下或由下向上流过滤料层。在滤料层下部鼓风曝气,使空气与污水同向或逆向接触,污水中的有机物被填料表面的生物膜所吸附净化,填料同时起到物理过滤作用。曝气生物滤池的最大特点是集生物氧化和截留固体于一体,因此不需要再设置二沉池,使处理工艺简化。为保障处理效果,本研究设计二级曝气生物滤池串联运行,

第一级为上向流,第二级为下向流。二级曝气生物滤池均采用页岩陶粒为生物滤料,滤料层高 1.2 m。一级滤池中的陶粒粒径为 5~8 mm,二级滤池中的陶粒粒径为 2~5 mm。

2 试验方法

2.1 分析项目与测定方法

试验分析的主要测试项目及分析方法:(1)COD 采用密封消化法,用 HACH COD 反应器和测定仪测定;(2)BOD 采用接种与稀释法测定;(3)SS 采用重量法,105℃烘干至恒重;(4)氨氮采用蒸馏滴定法进行测定;(5)硫化物采用亚甲基蓝分光光度法测定;(6)石油类采用红外分光光度法测定。

2.2 综合处理装置中生物处理单元的接种与挂膜

该套处理装置安装在大庆油田某采气站,进行了 2 个多月现场试验研究。启动时间从 7 月 3 日至 7 月 18 日,历时 15 d 左右。

水解酸化浮动床生物膜反应器接种污泥取自某城市污水处理厂的二沉池回流污泥。试验启动前一周采用葡萄糖配水进水,主要是恢复污泥活性。后一周采用生活污水进行驯化挂膜,一周后发现填料的表面和内侧都出现灰黑色生物膜,镜检发现细菌以杆菌、弧菌为主,丝状菌较多,同时对生活污水中的有机物也有一定的去除作用,表明反应器内已产生了水解酸化效应。

移动床生物膜反应器的接种污泥也取自某城市污水处理厂。采用间歇进水、连续曝气的方式对活性污泥进行最初的驯化。启动开始阶段采用葡萄糖配水进水驯化培养污泥,大约过了一周,未见有明显的挂膜现象,但客观上起了预挂膜作用,填料表面有微黄色薄膜。后一周采用生活污水进行驯化培养,到挂膜第六天,可以看到填料外侧有一薄层黄色绒状生物膜,填料内侧则布满了浅黄色绒状生物膜,镜检发现菌胶团较大,丝状菌较多,并出现了固着型钟虫等原生动物,生物相活泼。同时也可以看到经过移动床生物膜反应器处理的生活污水,其水质明显变好,COD 去除率在 80%以上,表明好氧挂膜成功,可以投入正式运行。曝气生物滤池采用自然挂膜的方法。

3 处理结果与分析讨论

3.1 对 COD 的去除结果

气井采出水进水 COD 浓度变化很大,进水 COD 质量浓度在 2 300~51 050 mg/L 之间,综合处理装置对 COD 的总去除率为 85.66%~99.77%,出水 COD 质量浓度为 49~372 mg/L,平均去除率达

到 96.68%(见图 2)。试验过程中通过温度的改变来观察反应器的处理效率,当温度保持在 20℃以上时,出水 COD 都在 150 mg/L 以下;当温度在 20℃以下时(图 2 中运行 37 d 以后),反应器出水 COD 质量浓度有一定的增高,最高达到 372 mg/L。

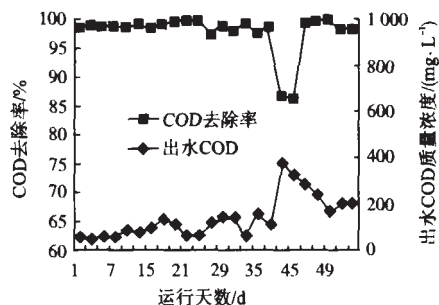


图 2 试验期间 COD 去除情况

各单元对 COD 去除率的贡献见表 1。从表 1 可以看出,混凝-气浮阶段能够去除绝大部分有机物,它对有机物的去除贡献最大,但仅混凝气浮无法使出水达标排放。生物处理能够进一步降解水中的有机物,最终使废水达标排放,多级生物处理是废水达标排放的保障。

表 1 处理装置各单元对 COD 去除率的贡献

处理单元	平均进水/ (mg·L ⁻¹)	平均出水/ (mg·L ⁻¹)	COD 去除 率/%
混凝-气浮	13 306	776	86.56
HAMBBR 反应器	776	578.5	3.13
MBBR 反应器	578.5	303.9	4.38
BAF 反应器	303.9	168.1	2.61

3.2 对油类物质的去除结果

通过不同时期的几次检测,进水石油类质量浓度为 90.3~109.0 mg/L,平均去除率达到 97.48%,出水石油类质量浓度为 0.56~5.47 mg/L(见表 2)。

表 2 处理装置对油类物质的去除情况

日期	原水油类物质质 量浓度/(mg·L ⁻¹)	出水油类物质质 量浓度/(mg·L ⁻¹)	去除率/%
07-20	108.00	2.14	98.02
08-01	104.60	2.65	97.42
08-12	92.53	5.47	94.09
09-03	96.50	1.56	98.38
09-23	109.00	2.66	97.56
09-26	90.30	0.56	99.38

3.3 对氨氮的去除结果

气井采出水中氨氮质量浓度达到 29.14~117.30

mg/L,指标虽然超标,但数值并不是很大,基本都在100 mg/L以下,因此气井采出水中氨氮除满足微生物的营养需要外所剩无几。出水氨氮质量浓度0.69~3.95 mg/L,表明该装置有极佳的脱氮效果。

3.4 对硫化物和悬浮物的去除结果

气井采出水中存在着硫化物超标的现象,进水硫化物质量浓度为1.844~6.600 mg/L。由于硫离子的大量存在,严重腐蚀了管道,造成有些地方漏气的现象发生。尽管进水硫化物超标,但出水却很低,为0.001 3~0.034 2 mg/L,表明该装置对硫化物去除效果很好。

在整个试验期间挑选出的不同时期所测的悬浮物(SS)值中,进水SS质量浓度为24~294 mg/L,出水SS质量浓度为2.50~6.89 mg/L,平均去除率达到84.97%。

3.5 对BOD的去除结果

该装置对BOD的去除效果很好。虽然进水BOD质量浓度变化较大,从1 290 mg/L到7 379 mg/L不稳定,但经过组合工艺处理,出水BOD质量浓度为1.6~12.8 mg/L,平均去除率达到了99.77%,取得了很好的去除效果(见表3)。

表3 处理装置对BOD的去除情况

日期	原水 BOD/(mg·L ⁻¹)	出水 BOD/(mg·L ⁻¹)	去除率/%
07-21	1 658.0	3.7	99.78
08-01	4 145.8	12.8	99.69
08-12	7 379.0	1.6	99.98
09-03	1 290.0	3.5	99.72
09-18	2 766.0	11.5	99.58
09-26	2 850.0	3.5	99.88

4 影响因素分析

4.1 温度的影响

温度对该装置处理效果有显著的影响(见图3),从图3可以看出,装置只要维持温度在20℃以上,就能获得稳定较好的去除效果。由图2也可以看出,运行37 d以后,由于温度的降低,出水COD明显升高,最高达到372 mg/L。这是因为混凝剂的水解速度与温度有关,当温度在20℃以下时,会使形成矾花的速度减慢,同时形成的矾花细小、松散,絮团不紧密。同时温度会影响细菌的生长和繁殖,影响生化反应速率和反应器中微生物活性。温度的改变,参与净化的微生物的种属与活性以及生化反应速率都将随之而变化。对好氧生物膜反应器来说,气体转移速率也将随温度的变化而变化。因此,温度是

影响该处理装置处理效果的重要因素之一,它对COD的去除起决定性的作用。

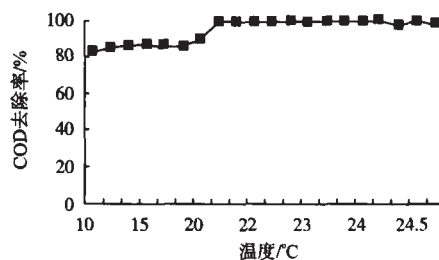


图3 COD去除率随温度的变化

4.2 进水COD容积负荷的影响

COD容积负荷的增大一方面可能会对反应器造成一定的冲击;另一方面进水容积负荷的增加,能够加大去除基质的浓度,使水中有机物向生物膜的传质梯度加大,从而使去除速率加快,得到更好的去除效果。由图4可以看出,随着容积负荷的增大,去除率基本呈上升趋势,在COD容积负荷高于4 kg/(m³·d)时,去除率基本变化不大。

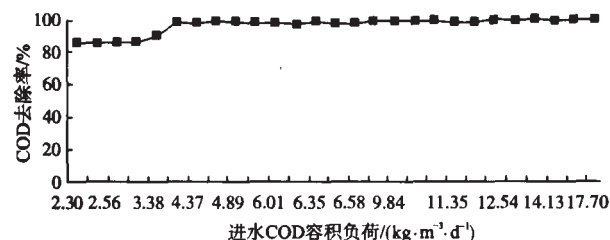


图4 COD去除率随进水容积负荷的变化

5 结论

(1)本研究所研制开发的混凝-气浮-粗过滤-水解酸化浮动床生物膜反应器-移动床生物膜反应器-曝气生物滤池一体化处理装置,经过现场试验证明,对气井采出水中有机污染物去除效率高,运行费用低,操作简便,安装运输方便,特别适用于小水量的气井采出水井口排放处理。在适当的水温条件下(大于20℃),该套设备能够取得达到石油工业废水排放二级标准的处理出水。

(2)该装置在气井站现场试验结果表明,在进水COD质量浓度2 300~51 050 mg/L、BOD浓度1 290~7 379 mg/L时,COD和BOD的平均去除率分别达到96.68%和99.77%,出水COD和BOD质量浓度分别为49~372 mg/L及1.6~12.8 mg/L。另外,该装置对石油类、氨氮、硫化物和SS平均去除率分别达到97.48%、95%、99.6%和84.97%。

磷酸亚基聚丙烯酸的合成及性能研究

梅平¹, 肖俊霞^{1, 2}

(1. 长江大学化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023;

2. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510641)

[摘要] 以丙烯酸、次磷酸钠为单体, 在过氧化氢-次磷酸钠引发体系下反应, 合成了一种新型绿色水处理剂磷酸亚基聚丙烯酸。运用正交试验法确定了最佳合成条件, 并运用红外光谱对合成产物进行了结构鉴定。对合成产物进行了阻垢与缓蚀性能研究, 并与常用水处理药剂 HEDP 和 PAA 进行了比较。

[关键词] 水处理剂; 磷酸亚基聚丙烯酸; 阻垢; 缓蚀

[中图分类号] TQ085+.4 [文献标识码] B [文章编号] 1005-829X(2005)03-0036-03

Synthesis and performance study of phosphinico polyacrylic acid

Mei Ping¹, Xiao Junxia^{1, 2}

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: AA, NaH₂PO₂ are used as monomers, and under the initiation system H₂O₂-NaH₂PO₂ the monomers react to synthesize a new green water treatment agent, phosphinico polyacrylic acid. The optimum synthetic condition is decided by orthogonal experiments, and the structure of synthetic product is identified by IR spectrum determination. The performance of inhibiting scale and inhibiting corrosion of the synthetic product has been studied and a contrast with two commonly used water treatment agents, HEDP and PAA is carried out.

Key words: water treatment agent; phosphinico polyacrylic acid; scale inhibition; corrosion inhibition

绿色化是 21 世纪水处理剂发展的中心战略, 设计更安全的绿色水处理剂和对现有的水处理剂重新进行分子设计与经济技术评价是当前主要研究方向^[1]。有机磷酸和聚羧酸是工业水处理中常用

的水处理剂^[2]。有机磷酸对钙、镁等许多金属离子具有优良的螯合能力, 还是一种阴极型缓蚀剂^[3]。但有机磷酸的相对分子质量低, 功能基团较少, 尤其是在含高钙离子和高铁离子水质中容易形成难溶于水的

(3) 分析温度和进水负荷对该装置的影响, 发现当水温在 20℃ 以上时, 处理效果稳定。当进水负荷增大时, 系统总去除率相应提高, 表明该装置有能力处理高浓度气井采出水。

[参考文献]

- [1] 席建, 张庆鸿. 吹脱-臭氧氧化处理气田水[J]. 天然气工业, 1994, 14(2): 73-76
- [2] 叶燕. 内电解法脱除气田水中 COD 的研究[J]. 石油与天然气化工, 2001, 30(1): 50-52
- [3] 蒋珍菊, 等. 凝析沉降-微电解-氧化-吸附法处理高 COD_{Cr} 气田水[J]. 天然气工业, 2002, 22(2): 86-89
- [4] 万里平, 等. 氧化-吸附法联合处理气田水[J]. 西南石油学院学

报, 2003, 25(2): 55-57

- [5] Cynthia Murrery-Gulde, et al. Performance of a hybrid reverse osmosis-constructed wetland treatment system for brackish oil field produced water[J]. Water Research, 2002, 37(3): 705-713
- [6] Campos J C, et al. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes[J]. Water Research, 2002, 36(1): 95-104
- [7] 季民, 等. 移动床生物膜反应器在污水处理中应用[J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13(3): 47-50
- [8] 郑俊, 吴浩汀, 程寒飞. 曝气生物滤池污水处理新技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 26-38

[作者简介] 季民(1957—), 1981 年天津大学硕士毕业, 教授, 博士生导师, 电话: 022-27406057, E-mail: jimin@tju.edu.cn.

[收稿日期] 2004-11-22(修改稿)