

油田生产废水综合利用技术研究

丁洪雷^{1*}, 王刚², 李学军³, 沙强红¹, 胡斌¹

(1.新疆科力新技术发展股份有限公司, 新疆克拉玛依 834000;

2.风城油田作业区, 新疆克拉玛依 834000;

3.准东采油厂火烧山作业区, 新疆阜康 831511)

摘要:对软化器再生废水、锅炉生产废水和废气的综合利用进行了技术研究, 将3种废物以一定比例混合发生化学反应, 处理后的水可实现有效综合利用, 减少对环境的污染。经综合处理后废水水质满足系统回用和油田回注的要求, 减少了废水的外排量, 降低了处理费用, 节能降耗, 有利于油田绿色环保生产。

关键词:再生废水; 锅炉; 二氧化碳; 水质净化; 硬度

中图分类号: X741

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)05-0208-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.045

Technological research in comprehensive utilization of oilfield production wastewater

DING Hong-lei^{1*}, WANG Gang², LI Xue-jun³, SHA Qiang-hong¹, HU Bin¹

(1.Xinjiang Keli New Technology Development Co., Ltd., Karamay 834000, China; 2.The Operation Area of Fengcheng Oilfield, Karamay 834000, China; 3.Huoshashan Operation Area, Zhundong Oil Production Plant,

Fukang 831511, China)

Abstract: Technological research is performed on the comprehensive utilization of reclaimed wastewater from softener, wastewater and waste gas from boiler production. Three kinds of wastes are mixed in a certain proportion to carry out chemical reaction. The regenerated water can be utilized effectively, reducing environmental pollution. After comprehensive treatment, the quality of regenerated water can meet the requirements of system reuse and oilfield reinjection, which reduces wastewater emission and treatment cost, saves energy, and is conducive to the green production in oilfield.

Key words: reclaimed wastewater; boiler; carbon dioxide; water purification; hardness

油田生产过程中往往会产生较多的复杂废物, 如果将这种废物直接外排, 一是不满足环保要求, 二是会对环境造成较大的污染^[1]。如果进行达标外排处理, 就需要支付昂贵的处理费用, 给企业的发展带来较大压力, 同时还可能对生态环境造成二次污染。政府部门对环境的治理进行宏观调控, 各油田也不断通过科技攻关来解决生产废物, 减少对环境污染。

软化器再生过程中会产生高矿化度、高硬度的废水^[2-4], 而油田燃气蒸汽锅炉在生产过程中会产生高碱度的锅炉浓缩废水^[5-6], 以及在锅炉使用天然气作为燃料的燃烧过程中会产生大量的烟道气, 这些再生废水、锅炉浓水、烟道气均为油田生产废物, 外排会对环境造成较大污染。若将3种废物采用物理、化学方法进行处理后综合利用, 是实现油田降本增效、绿色生产的措施之一。

1 水质特点

再生废水、锅炉浓水、烟道气物性分析见表1、表2。

表1 2种废水水质分析

检测项	再生废水	锅炉浓水
pH	7.23	11.52
CO ₃ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	未检出	866.3
HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	138.6	未检出
OH ⁻ /(mg·L ⁻¹)	未检出	726.8
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	2384.9	未检出
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	647.5	未检出
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	60813.3	2344.6
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	681.6	1341.7
Na ⁺ +K ⁺ /(mg·L ⁻¹)	35871.7	2827.6
矿化度/(mg·L ⁻¹)	100468.3	8107.0
水型	氯化钙	重碳酸钠
硬度/(mg·L ⁻¹)	8617.0	未检出

表2 锅炉烟道气物性分析

		%	
组分名称	摩尔分数	组分名称	摩尔分数
甲烷	1.71	异戊烷	0
乙烷	0.04	正戊烷	0.01
丙烷	0.03	正己烷	0
异丁烷	0.01	正庚烷	0
正丁烷	0.02	氮气	78.68
氧气	1.58	二氧化碳	17.93

收稿日期: 2019-07-05; 修回日期: 2020-03-12

作者简介: 丁洪雷(1982-), 男, 高级工程师, 主要从事油田复杂污水处理和提高油田采收率的研究工作, 通讯联系人, 56503918@qq.com。

再生废水特点是硬度和矿化度较高,而锅炉浓水具有较高的 pH、碳酸根和氢氧根等离子,烟道气中主要成分为二氧化碳,若将 3 种废物以一定比例混掺发生化学反应,可降低水的硬度、pH 以及烟道气中的二氧化碳气体^[7-8]。再根据处理后水质特点和油田生产工艺,使处理后的废水进行系统回用^[9],一是解决了生产废物对环境污染的问题,二

是可以转变为油田生产用水,一举两得。

2 处理工艺及反应机理

再生废水矿化度较高,经除硬、净化、过滤处理后,可用于配制软化器再生用的再生剂,剩余处理后的水可用于油田稀油区块回注。处理工艺见图 1。

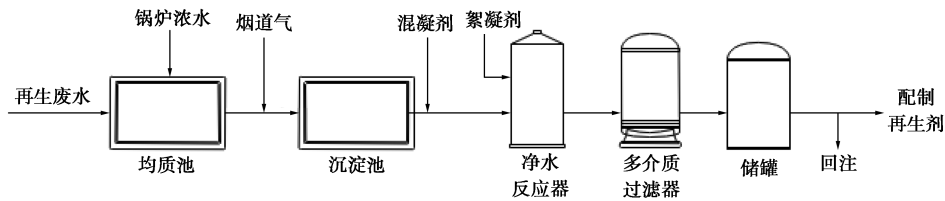
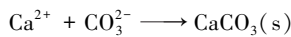


图 1 生产废水处理工艺流程简图

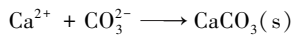
再生废水与锅炉浓水混掺后去除一部分水中的钙离子、镁离子:



2 种水混掺发生化学反应后,仍会剩余一部分钙离子,水的 pH 仍较高,再通入烟道气,烟道气中的二氧化碳反应生成碳酸根离子:



生成的碳酸根离子与水中剩余的钙离子发生化学反应:



在不断通入烟道气的同时,需严格控制烟道气的通入量,防止烟道气中二氧化碳气体通入过量将碳酸钙沉淀转化成溶解的碳酸氢钙^[5]。

3 室内研究

3.1 混掺除硬

站区有 3 台流化床锅炉,产生废水量约为 720 m³/d,再生废水产生量约为 370 m³/d。流化床浓水日产废水量与软化器再生日产废水量之比约为 2:1。

直接将锅炉浓缩水与再生废水以体积比 2:1 混合,考察混合后水中各离子浓度变化情况。试验结果见表 3。

表 3 2 种废水混掺处理结果

V(锅炉浓缩水): V(再生废水)	Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ / (mg·L ⁻¹)	OH ⁻ / (mg·L ⁻¹)	pH
2:1	824.6	6.2	32.6	40.3	10.48

从 2 种水混掺后的试验结果来看,钙离子从 2

384.9 mg/L 降至 824.6 mg/L,仍有较多的钙离子未去除,镁离子降至 6.2 mg/L,去除效果较好,反应后水 pH 为 10.48。

使用气包收集烟道气体,向混掺后的水中通入不同体积的烟道气,继续考察水中各离子浓度变化情况。试验结果见表 4。

表 4 通入烟道气后处理结果

V(烟道气体积): V(混掺水体积)	Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	硬度/ (mg·L ⁻¹)	CO ₃ ²⁻ / (mg·L ⁻¹)	OH ⁻ / (mg·L ⁻¹)	pH
2:1	420.4	5.9	1075.2	2.54	15.3	10.31
2.5:1	314.1	5.8	809.0	4.26	1.5	10.15
3:1	208.6	5.4	543.6	5.33	0	9.95
3.5:1	112.3	5.3	302.5	10.26	0	9.63
4:1	29.9	5.3	96.5	20.34	0	9.12

从试验结果来看,烟道气与混掺水的体积比为 4:1 时,处理后水的硬度降至 100 mg/L 以下, pH 为 9.12。

3.2 净水试验

将最终使用烟道气除硬后的水进行净化处理,室内选用不同类型的混凝剂和絮凝剂进行筛选评价,混凝剂加药量为 100 mg/L,絮凝剂加药量为 4 mg/L,考察水质净水效果。试验结果见表 5。

表 5 混凝剂种类筛选

混凝剂名称	絮凝剂名称	悬浮物/ (mg·L ⁻¹)	絮体沉降情况
硫酸铝	PAM-2(阴离子)	76	絮体小,沉降慢,水较清
聚合氯化铝	PAM-2(阴离子)	15	絮体较大,沉降较快,水清
氯化铁	PAM-2(阴离子)	22	絮体较大,沉降较快,水较清

续表

混凝剂名称	絮凝剂名称	悬浮物/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	絮体沉降情况
聚合硫酸铁	PAM-2(阴离子)	11	絮体较大,沉降快,水清
聚合硫酸铁	PAM-1(阳离子)	112	无明显絮凝效果
聚合硫酸铁	PAM-3(阳离子)	124	无明显絮凝效果
聚合硫酸铁	PAM-4(阴离子)	8	絮团大,沉降快,水清
聚合硫酸铁	PAM-5(阳离子)	97	无明显絮凝效果
聚合硫酸铁	PAM-6(阳离子)	104	无明显絮凝效果

除硬后水的 pH 在 9 以上,铁盐类混凝剂适用 pH 范围较广,聚合硫酸铁净水效果最好。阳离子聚丙烯酰胺的絮凝效果较差,这可能与生成的沉淀物表面性质有关,阴离子聚丙烯酰胺絮凝剂较好,但也需要根据水质特点,筛选较适宜的絮凝剂。

3.3 系统回用

生产废水经处理后主要有 2 种去处:一是配制软化器再生用的再生剂,二是稀油区块的回注用水。

(1) 用于配制再生剂

使用处理后的水配制再生剂与使用工业清水配制再生剂进行对比,对比配制后的再生剂水质情况。试验结果见表 6。

表 6 2 种水配制再生剂后水质对比

项目	清水配制再生剂		除硬后水配制再生剂	
	清水	再生剂	除硬后水	再生剂
pH	7.56	7.87	9.05	8.76
$\text{CO}_3^{2-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	未检出	未检出	未检出	未检出
$\text{HCO}_3^{-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	127.0	139.9	261.8	186.6
$\text{OH}^{-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	未检出	未检出	未检出	未检出
$\text{Ca}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	2.6	127.3	25.6	95.2
$\text{Mg}^{2+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	1.1	60.0	4.3	35.8
$\text{Cl}^{-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	70.5	117469.3	24016.6	118942.9
$\text{SO}_4^{2-}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	250.2	849.5	545.8	880.8
$\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	208.4	76414.1	15904.5	77485.4
矿化度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	596.3	194990.2	40627.7	197533.4
水型	重碳酸钠	硫酸钠	重碳酸钠	硫酸钠
硬度/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	11.0	564.3	81.6	384.8
温度/ $^{\circ}\text{C}$	18	19	76	64
工业盐用量/ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	234.96		185.68	

由表 6 中 2 种配制再生剂的方法来看,使用处理后水配制再生剂溶液中的硬度离子、硫酸根离子含量均比清水配制的再生剂低。用处理后水配制成的再生剂温度高,可加快钠离子和硬度离子的交换速度,减少再生时间。并且用处理后水配制成的再生剂工业盐用量节省 21%。

(2) 回注稀油区块

2 种废水总量约 $1\ 100\ \text{m}^3/\text{d}$,去除因水质净化产生的含水污泥 $165\ \text{m}^3/\text{d}$,配制再生剂每天用量约 $260\ \text{m}^3$,剩余的 $675\ \text{m}^3/\text{d}$ 水则可以用于回注地层。但需要考虑除硬后的水与稀油区块地层水配伍性问题,以免在输送管道内结垢,甚至引起岩层渗透率下降进而造成区块产能降低等不良后果。

将处理后的水与稀油区块地层水以不同体积比混掺,在 80°C 恒温烘箱内放置,每隔一定时间取样测定水中钙离子含量变化,以考察 2 种水样的配伍性。试验结果见表 7。

表 7 处理后水与稀油区块地层水配伍性试验结果

V(处理后水): V(地层水)	水中 Ca^{2+} mg/L		
	放置 0 h	放置 4 h	放置 8 h
0:10	17.2	17.2	17.0
1:9	18.8	18.6	18.6
3:7	19.4	19.2	19.2
5:5	21.6	21.6	21.4
7:3	23.7	23.5	23.2
9:1	25.2	25.2	25.0
10:0	26.7	26.5	26.5

从试验结果来看,高含盐污水除硬后与风城稀油联合站的注水以不同比例混合后配伍性较好,可直接用于稀油区块回注。

4 经济效益分析

(1) 每天减少外排量约 $1\ 100\ \text{m}^3$, 外排处理费用按照 $10\ \text{元}/\text{m}^3$ 计算, 每年节省外排处理费用约 401.5 万元。

(2) 每天减少配制再生剂用清水 $260\ \text{m}^3$, 清水单价按照 $5\ \text{元}/\text{m}^3$ 计算, 每年节省清水费用约 47.5 万元。

(3) 用除硬后高含盐水配制再生剂, 可减少工业盐用量, 站内工业用量由 $40.0\ \text{t}/\text{d}$ 变为 $31.6\ \text{t}/\text{d}$, 工业盐单价按照 $460\ \text{元}/\text{t}$ 计算, 每年减少工业盐费用支出 141 万元。

(4) 每天有 $670\ \text{m}^3$ 除硬后的水回注油田, 可以减少清水用量, 清水单价按照 $5\ \text{元}/\text{m}^3$ 计算, 每年节省清水费用约 122.3 万元。

5 结论

(1) 将锅炉浓水、软化器再生废水、锅炉烟道气等油田生产废物综合利用, 可以减少这些油田废物因外排对环境的污染, 树立良好的企业形象。

(下转第 213 页)

分数 78.79%, 丁二烯质量分数 $< 100 \times 10^{-6}$, 可直接作为碳四裂解制丙烯、正丁烯异构制异丁烯等装置的原料。

表 3 催化蒸馏工艺物料平衡(质量分数)

	混合碳四 原料	加氢 产物	异丁烷 产品	高烯烃 碳四
氢气/%		0.03	0.01	
碳三/%	0.1	0.02	0.2	
异丁烷/%	44.26	46.65	96.61	2.34
正丁烷/%	10.81	10.37	1	18.67
1-丁烯/%	13.49	6.01	1	1.13
异丁烯/%	0.2	0.19	0.32	0.1
顺-2-丁烯/%	17.53	21.04	0.7	44.3
反-2-丁烯/%	13.21	15.59	0.16	33.26
1,3-丁二烯	0.3%	$< 100 \times 10^{-6}$	$< 100 \times 10^{-6}$	$< 100 \times 10^{-6}$
碳五及以上/%	0.1	0.1	0	0.2
合计/%	100	100	100	100
流量/($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	37500	39232	16700	20808

催化蒸馏工艺与萃取精馏工艺对比情况如表 4 所示。对比可见,催化蒸馏工艺所耗蒸汽少 11.5 t/h, 节能约 30%。脱异丁烷塔底 75℃、0.35 MPa 蒸汽即可满足要求,而萃取精馏汽提塔塔底 160℃,需使用 1.6 MPa 蒸汽,热源品位较高。催化蒸馏仅 1 个脱异丁烷塔,萃取精馏需萃取塔、汽提塔、溶剂再生塔 3 个塔,催化蒸馏设备总数量少 22 台。另外催化蒸馏投资低 40%,异丁烷产品质量分数高 2.61%,丁烯损失量低 2.3%,不产生废水,容易操作。

(上接第 210 页)

(2) 实现有效的资源回用,变废为宝,给油田生产带来较高的经济效益。

(3) 烟道气的利用率与进气流量、水温度、水质条件等因素有关,对提高烟道气利用率需要进行深入研究。

参考文献

- [1] 邹启贤,陆正禹.油气废水处理综述[J].工业水处理,2001,21(8):1-3.
- [2] 陈晓峰,黄箫,张宇.影响离子交换树脂使用寿命因素的探讨[J].炼油与化工,2003,3(14):17-19.

表 4 2 种工艺对比

项目	萃取精馏	催化蒸馏
蒸汽耗量/($\text{t} \cdot \text{h}^{-1}$)	37.5	26
蒸汽规格/MPa	1.6	0.35
塔数量/台	3	1
设备总数量/台	37	15
投资/万元	3000	1800
异丁烷产品质量分数/%	96.61	94
总烯烃损失率/%	4.5	2.2
是否产废水	是	否
操作难易	难	易

4 结论

(1) 混合碳四中低沸点组分 1-丁烯经固定床反应器、催化蒸馏塔深度异构化为高沸点的 2-丁烯组分,轻重关键组分沸点差由 5.47℃ 提高至 12.6℃ 以上,降低了分离难度,回流比降低,能耗降低 30%。

(2) 催化异构工艺设备数量少、流程短,节省投资 40%。另外具有热源品位低、产品质量好、总烯烃损失率低、无废水产生、环境友好、容易操作等优点,已有数套工业装置。

参考文献

- [1] 林祥钦,王圆圆.碳四分离及深加工技术探讨[J].化工管理,2020,(1):44-45.
- [2] 王春生,冯玉坤,袁树成,等.一种催化异构丁烯提浓的方法:CN,103772114 B[P].2015-09-16.
- [3] 曹子英,赵云雨,龚鹏.国内混合 C₄ 分离技术及利用[J].化学工程师,2006,(2):22-24. ■
- [3] 李柄缘,刘光全,王莹,等.高盐废水的形成及其处理技术进展[J].化工进展,2014,22(2):493-497.
- [4] 周本省.循环冷却水系统中的水垢及其控制[J].腐蚀与防护,2006,27(1):26-31.
- [5] 郭春梅,陈进富,张忠智.注气锅炉含盐废水的分析及回用技术研究[J].工业水处理,2003,23(12):19-21.
- [6] 王素芳,林蓓,吴涛,等.高含盐才有污水特性研究[J].工业水处理,2011,31(8):45-47.
- [7] 张华,崔柳华,吴百春.国内外除硬技术现状研究[J].工业水处理,2011,31(12):5-8.
- [8] 刘成斌.二氧化碳降低废水硬度的技术应用[J].硫酸工业,2014,(3):37-39.
- [9] 王春娜,张育德.油田污水深度处理与回用技术[J].油气田环境保护,2008,(2):12-15. ■