

油田若干水站废水混合操作 最优条件分析与工艺处理选择

陶仲冶,李贵梅,赵莎,赵如松*

(北京石油化工学院,北京 102617)

摘要:国内油田每年产出大量采出废水,废水回注处理日益重要。在回注过程中常出现若干水站废水混合操作注入情况,废水混合操作导致水体二次污染问题。为此,分析了水样混合的显著特征;讨论了不同混合处理工艺的指标效果,流程 β 外输水总Fe质量浓度为0.2 mg/L,去除率达到94%,相比流程 α 降低了88%,处理效率更高;混合处理停留时间为2 h左右,温度为40℃,pH范围在7.0~7.5时,净化程度较高,操作效率最优。

关键词:环保;油田废水;回注;混合

中图分类号:X741

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0079-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.07.020

Optimal condition analysis and selection of process treatment for the mixed operation of wastewater from several water station in oilfield

TAO Zhong-ye, LI Gui-mei, ZHAO Sha, ZHAO Ru-song*

(Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Every year, a large amount of wastewater is produced in the domestic oil field. The wastewater reinjection treatment has become important increasingly. In the process of reinjection, the mixed injection phenomenon often occur, resulting in secondary water pollution. The important features of the water mixing problems are analyzed. The quality index of the effluent from different mixed treatment process are discussed. The content of total Fe is 0.2 mg/l in effluent water through β process. The Fe removal rate reaches 94%, which is reduced by 88%, in comparison with that of α process. The high degree of purification and optimal operation efficiency can be achieved under the following conditions: about 2 hours of the residence time of the mixed treatment, 40 C of temperature and 7.0-7.5 of pH values.

Key words: environmental protection; oil field wastewater; reinjection; mixture

随着我国油田开采程度的不断深入,每年产出大量采出废水,仅东部某油田日需废水处理量就达到 $83.8 \times 10^4 \text{ m}^3[1-4]$ 。油田废水在回注过程中由于油井和水井所处区块各异,实际注水流程常采用若干区块废水处理后混合注入办法,但在后期外输过程中,此法得到的混合水往往会出现水质变差问题,表现为水质颜色变黑,悬浮物质量分数增多,水质指标不达标等现象。因此,笔者针对油田废水混合操作进行了相关研究,提出若干工程建议。

1 实验部分

1.1 实验仪器

pH 500 酸碱度计,First Clean Corporation 生产;ZZW-II/P 水质多参数测试仪,郑州沃特测试技术有限公司生产;501S 超级恒温水槽,上海跃进医疗器械厂生产;DelsaTM Nano C Particle Analyzer, Beckman Coulter, Inc 生产。

1.2 实验方法

从东部某油田1[#]、2[#]、3[#]水处理站采集实验水样,根据实际流程存在的水站废水混合操作,分析讨论了水样混合不同现象和相关离子质量浓度的变化情况;讨论了不同混合处理工艺的指标效果;研究了混合处理的最优工艺条件,对现行工艺提出了看法和建议。

1.3 水质指标和分析方法

废水回注指标满足《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》(SY/T 5329—2012)和油田管理局指标要求。针对油田关注的S离子、Fe离子和DO(溶解氧)的具体指标要求,分别采用SY/T 5329—2012中5.8、5.10和5.7中所述的方法进行检测分析,最优混合处理工艺条件采用水样粒径和Zeta变化值来研究探讨。

2 结果与讨论

2.1 不同水样模拟混合分析

东部某油田有1[#]、2[#]、3[#]废水站,废水处理实际

收稿日期:2015-12-31

基金项目:北京市教育委员会科技项目资助(15033981002/092)

作者简介:陶仲冶(1990-),男,硕士,技术员,研究方向为工业水处理,taozhongye@126.com;赵如松(1959-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为油田化学工程和工业水处理,通讯联系人,zhaorusong@bupt.edu.cn。

流程存在 1[#]和 2[#]、1[#]和 3[#]水站废水混合回注。流程满足了油井对注水量的要求,但也带来了新的问题和挑战,即不同水站废水混合后出现二次污染问题,如混合后水样颜色的恶化,含固量的上升,管道腐蚀速率的增加,细菌微生物繁殖及气味变坏等问题。

相关研究表明,废水混合后出现的现象与水质中 Fe 离子和 S 离子质量浓度变化有密切关系。在 21℃ 下,分别取 1[#]、2[#]、3[#]废水站水样各 500 mL,检测记录水样的 Fe²⁺、总 Fe、S²⁻ 及 pH,模拟实际注水方式,取 1[#]和 2[#]、1[#]和 3[#]水样等比例混合至 500 mL,混合均匀后检测分析混合水样的 Fe²⁺、总 Fe、S²⁻、pH 及其他特征数据指标,结果如表 1 所示。

表 1 水样及水样混合以后数据指标

水样	$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{总 Fe})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{S}^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH
1 [#]	1.42	1.88	0.83	6.60
2 [#]	3.56	5.08	0.45	6.27
3 [#]	11.60	15.80	0.12	6.43
1 [#] +2 [#]	2.34	3.14	0.14	6.41
1 [#] +3 [#]	4.91	7.06	0	6.59

由表 1 可以看出:实验水样 pH 都小于 6.5,呈弱酸性。1[#]水样 Fe 离子质量浓度低,但 S²⁻ 离子质量浓度是最高的,3[#]水样情况与之相反,2[#]水样介于两者之间。混合以后,1[#]和 2[#]混合水样的 S²⁻ 质量浓度变为 0.14 mg/L,比原水都低,下降了很多,Fe 离子质量浓度介于原水之间,S²⁻ 和 Fe 发生了化学反应使水体中出现许多黑色悬浮颗粒物。离子间反应的发生是水体污染的根本原因,所以此类型废水的处理从源头上是对其所含离子的净化。同理,1[#]和 3[#]水样混合,水体中离子间反应使得 S²⁻ 的质量浓度变成 0 mg/L,也很显著,再次验证了需要从微观离子角度入手,处理相关不稳定离子从根源上实现废水的净化。

2.2 不同混合流程处理效果分析与讨论

油田废水混合需要考察分析不同混合流程的处理效果,即:

“单独处理 + 混合注井”记为流程 α。

“混和处理 + 外输注井”记为流程 β。

流程 α 是工业实际运行流程,但是存在注水水质不达标问题。为此,对比研究了以上 2 种流程的处理效果,分析和讨论适宜水处理流程。

取 1[#]和 2[#]水样各 500 mL,分别单独处理后等比例混合至 500 mL,检测记录水质变化情况,结果如

表 2 所示。

表 2 流程 α 水质变化数据表

水样	$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{总 Fe})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{S}^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH
1 [#]	1.42	1.88	0.83	6.60
2 [#]	3.56	5.08	0.45	6.27
1 [*] #	0.10	0.45	0	6.45
2 [*] #	0.10	1.38	0	6.36
1 [*] #+2 [*] #	0.10	1.68	0	6.37

注:1^{*}#指 1[#]处理后水样,2^{*}#指 2[#]处理后水样。

取 1[#]和 2[#]水样,等比例混合至 500 mL。对混合水样进行处理,记录混合水样的 Fe²⁺、总 Fe、S²⁻ 质量浓度及 pH,结果如表 3 所示。

表 3 流程 β 水质变化数据表

水样	$\rho(\text{Fe}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{总 Fe})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{S}^{2-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH
1 [#]	1.42	1.88	0.83	6.60
2 [#]	3.56	5.08	0.45	6.27
1 [#] +2 [#]	2.34	3.14	0.14	6.41
1 [*] #+2 [*] #	0.10	0.20	0	6.77

注:1^{*}#+2^{*}#指 1[#]+2[#]处理后水样。

由表 2 可以看出,2 种混合流程对 S²⁻ 处理均较为理想是因为 S 的电极电位比 Fe 低,相比之下 S 更容易反应。流程 α 的总 Fe 质量浓度不降反升变成 1.68 mg/L,Fe 离子净化不彻底,这是工业实际注水水质不达标的原因。为了输水沿程水质稳定性,流程 α 输水过程中需要不断加入除铁剂,增加了人工和成本投入。

由表 3 可知,流程 β 外输水 S²⁻ 质量浓度为 0 mg/L;Fe²⁺ 质量浓度为 0.1 mg/L,总 Fe 质量浓度为 0.2 mg/L,总 Fe 去除率达到 94%,外输总 Fe 质量浓度比流程 α 降低了 88%,同时 pH 也升高到 6.77。流程 β 外输水质离子数据明显优于流程 α,且利用了水体中的离子间反应,有效降低了处理负荷和相关支出。从水处理整体流程效率考虑,建议企业采用流程 β 方法。

2.3 混合处理最优停留时间分析

在混合废水处理和输送过程中,由于输送管材、DO、SRB 和 TGB 等影响,水体中离子净化总是不能彻底,注水水质时好时坏。试验表明,适当的混合处理停留时间(包含离子反应时间)能明显提高离子净化程度,提高水质稳定性。

在 21℃ 下,取 1[#]和 2[#]混合水样 500 mL 进行处理,定时检测水质中的 Fe²⁺、总 Fe、S²⁻ 的质量浓度,

质量浓度变化情况如图 1 所示。

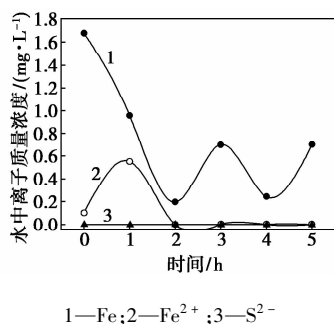


图 1 水样指标质量浓度变化情况

从图 1 可以看出,混合水样 S^{2-} 质量浓度一直保持在 0 mg/L ,总 Fe 质量浓度在经历一段下降后呈现一种波动的状态,而 Fe^{2+} 质量浓度在 $1 \sim 2 \text{ h}$ 内呈明显下降趋势,大约在 2.5 h 左右降到最低。在 $1 \sim 2 \text{ h}$ 内总 Fe 和 Fe^{2+} 质量浓度同步降低,2 h 左右总 Fe 质量浓度降到最低,以最先触底的总 Fe 质量浓度最低的时间 2 h 为最优时间,Fe 和 S 的质量浓度都能保持在较低水平,净化程度最高。

2.4 混合处理温度的影响

水样流程 β 处理过程中,既有水样内主动的自净作用,也有外在温度的受动作用。在温度为 25 、 35 、 45°C 下分别定时检测水样粒径和 Zeta 电位,研究温度对混合处理效果的影响,结果如图 2、图 3 所示。

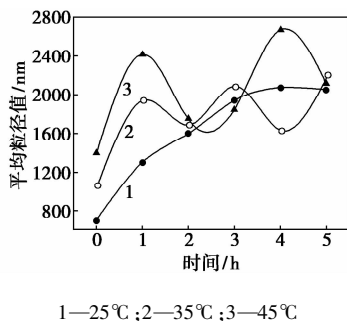


图 2 不同温度下水样粒径随时间变化情况

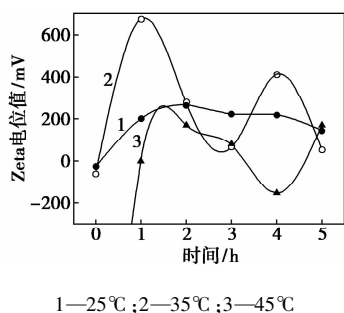


图 3 不同温度下水样 Zeta 电位随时间变化情况

从图 2 可以看出,水样粒径沿时间轴方向整体有

增大趋势,且温度越高振荡越厉害,这是由于分子热运动原因,在 $2 \sim 3 \text{ h}$ 内,3 个温度段水样粒径变化表现出一致性,说明此时间段进行水处理受温度影响较小,也再次验证了 2 h 的混合处理为最优停留时间。

从图 3 可以看出,水样 Zeta 电位绝对值受温度影响较大,在 $2 \sim 3 \text{ h}$ 内,3 个温度段水样 Zeta 电位变化也表现出一致性,且 Zeta 电位绝对值较小。在溶液中,Zeta 电位绝对值越低,颗粒之间的吸引力越大,颗粒之间越容易发生碰撞聚沉。在 2 h 左右,水样温度越高,Zeta 电位绝对值越低。由于实际水温在 40°C 左右,是适宜处理温度,并且其 Zeta 电位绝对值已经在一个较低水平,综合考虑不对其进行升温操作。

2.5 混合处理水样 pH 的影响

水处理过程中,由于 pH 对离子反应的影响,水样 pH 不同,混合处理效果也不同。在 40°C 下,取 1# 和 2# 水样,等比例混合至 500 mL ,调节水样 pH,对混合水样进行处理,不同 pH 下水质中总 Fe 质量浓度如图 4 所示。

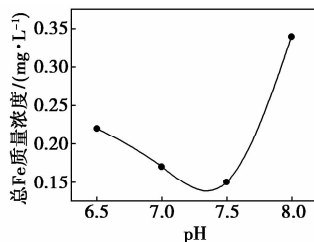


图 4 总 Fe 质量浓度随 pH 值变化情况

从图 4 可以看出,当水样 pH 在 $7.0 \sim 7.5$ 之间即保持呈偏碱性时,水质中总 Fe 质量浓度最低,离子净化程度高,对混合处理更有益处,pH 太低或太高都不利于水样的处理,因此,适宜的 pH 范围应在 $7.0 \sim 7.5$ 之间。

3 结论

(1) 1#、2#、3# 废水站水样呈弱酸性,不同站废水混合时水样会发生二次污染,从根源上实现废水的净化处理必须要从微观离子角度入手处理相关不稳定离子。

(2) 2 种废水处理混合流程各有利弊,流程 β 外输水质离子数据明显优于流程 α ,且流程 β 主动利用了水体中离子间反应,有效降低了处理负荷和相关支出。从水处理整体流程效率考虑,流程 β 优于流程 α 。

(下转第 83 页)

制备一般是在制备活性炭工艺基础上增加碳沉积处理进行孔径调节,碳沉积剂常为小分子的有机物质,如甲烷^[6]、环己烷^[7]、乙炔^[8]、苯^[9]等,其中苯应用最为广泛,因为在沉积过程中苯不产生中间物质,使碳沉积过程易于控制。

笔者以神府煤丝炭(SFF)为原料,采用炭化—KOH 化学活化—苯气相碳沉积工艺制备了分离 CH₄/N₂ 用成型炭分子筛(FCMS),探究了活化过程及碳沉积处理的工艺条件,对 FCMS 的孔结构和表面形貌进行了测试,并测试了 CH₄ 和 N₂ 在 FCMS 上的吸附量及穿透曲线,探究了 CH₄/N₂ 的分离性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

通过手选剥离神府煤丝炭的元素分析和工业分析,结果如表 1 所示;成型粘结剂为羧甲基纤维素;实验所用气体由西安长特气体公司提供,CH₄ 体积分数为 99.99%,N₂ 体积分数为 99.99%。

表 1 神府丝炭的工业分析和元素分析

工业分析 w/%					元素分析 w/%				
M _{ad}	A _d	V _{daf}	FC _{ad} ^①	C _{ad}	H _{ad}	N _{ad}	O _{ad} ^①	S _{t,ad}	
5.83	19.65	37.67	47.31	79.31	3.97	0.83	14.67	1.23	

注:①差减法计算得出。

1.2 炭分子筛的制备

神府煤丝炭 SFF 破碎筛分至 0.074 mm,加入质量分数为 1% 的粘结剂羧甲基纤维素,由液压成型机挤出成型,制得直径为 4 mm,长约 8 mm 圆柱形样品,于真空烘箱中 105℃ 干燥后放入炭化炉中进行炭化,炭化条件:温度为 600℃,时间为 1 h,升温速率为 5℃/min,冷却到室温制得炭化样,然后加一定量的蒸馏水和 KOH 混合,在 70℃ 下搅拌 24 h,得到糊状物,放入管式炉在 N₂ 气氛保护下,分别升至

不同活化温度,保持一定的活化时间,冷却至室温,制得活化样,记为 AC;后进行碳沉积处理,将 AC 放入管式炉,升至一定温度后,使用蠕动泵通入一定流率的苯,维持一定的碳沉积时间,冷却至室温制得成型炭分子筛(FCMS),整个制备过程需在 N₂ 气氛保护下进行,制备工艺如图 1 所示。

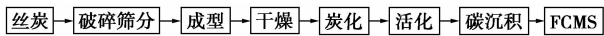


图 1 炭分子筛的制备工艺

1.3 炭分子筛的表征

炭分子筛的比表面积及孔结构测试采用美国麦克公司 ASAP2020 型物理吸附仪,通过测试低温氮气吸脱附等温曲线,用 BET 法计算比表面积,DFT 法计算孔径分布^[10],总孔容由吸附等温线在相对压力为 0.99 时的吸附量计算^[11],t-plot 法计算微孔孔容^[12];表面微观形貌利用日本电子株式会社生产的(JEOL)JSM-6460LV 型扫描电子显微镜进行测试;碘吸附值根据 GB/T 7702.7—2008 进行测定。

1.4 CH₄/N₂ 的吸附量测试和穿透实验

SFF 和 FCMS 在 CH₄ 和 N₂ 的吸附量使用北京贝士德公司生产的高压吸附仪(3H-2000PH 型)通过静态容量法进行测试,测试前样品干燥 24 h,测试温度为 298 K,压力为 0~3 MPa。

穿透实验以 SFF 和 FCMS 为吸附剂,在自制的变压吸附装置上进行^[13],吸附压力维持在(300±0.03) kPa,N₂ 和 CH₄ 进料体积流率比为 3:1。

2 结果与讨论

2.1 活化过程最优条件的确定

通过单因素实验探究了活化过程中碱炭质量比、活化温度、活化时间对碘吸附值和比表面积的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,碘吸附值和比表面积对于碱炭质量比、活化温度、活化时间均存在 1 个极值,KOH 与

(上接第 81 页)
(3)水样混合处理停留时间在 2 h 左右,温度为 40℃,pH 在 7.0~7.5 之间时,Fe 和 S 的质量浓度都能保持在最低水平,离子净化程度较高,Zeta 电位绝对值也保持较低水平,处理效率最高。

参考文献

[1] 王立坤. 油田污水资源化利用的处理工艺技术与措施[J]. 生产与环境,2013,13(5):28-31.
[2] 丁慧. 胜利油田污水回注处理及资源化利用新技术研究[J]. 油气田环境保护,2012,22(4):37-40.
[3] 仲如冰. 胜利油田回注污水处理技术新进展[J]. 石油与天然气化工,2013,42(1):86-90.
[4] 杜春安,马力,吴晓玲,等. 胜利油田污水资源化利用技术研究进展[J]. 石油与天然气化工,2012,41(4):432-434.
[5] 黄廷林,杨利伟,等. 采油废水回注处理技术[J]. 工业用水与废水,2000,31(4):1-3.
[6] 祝威. 采油废水处理方法与技术研究进展[J]. 环境工程,2000,25(5):40-43. ■