联合站污水处理系统工艺适用性评价及改善研究

田雨松 中国石化东北石油局有限公司石油工程环保技术研究院

【摘 要】本文对某采油厂联合站污水处理系统的水质跟踪化验结果中多次出现了菌类及固体悬浮物超标的情况进行研究,并进一步分析菌类指标波动范围较大的原因,由于采油厂联合站污水处理系统近几年来,油、气、水等生产主要指标参数发生了较大变化,相关场站集输处理工艺的适应性也随之发生变化,通过工艺流程梳理及药剂配伍性实验是了解水质指标变化的关键因素。

【关键词】油气田产出水;产出水细菌超标;药剂配伍实验

[DOI] 10.12316/j.issn.1674-0831.2022.01.045

近年来,某采油厂联合站(以下简称"联合站") 污水处理系统开始出现处理后水质不合格现象,有部分 指标严重超标,影响联合站污水处理系统正常运行,长 期的水质不达标会导致:第一,微生物腐蚀引起的局部 腐蚀,加剧管线的腐蚀情况;第二,注水水质处理不符 合规范要求,污染地层;第三,增加了站内主要设备沉 降罐、流沙过滤罐非计划停车的次数。

在充分调研的基础上,结合分析实验数据中的问题,对联合污水处理系统的沿程影响因素进行分析,可以分析出目前水质不达标的原因,提出改善建议,为联合站全面安全平稳运行提供有效的技术支撑,特进行此项目研究。

一、联合站污水处理及注水系统生产现状

联合站污水处理系统分两期建设,一期污水处理系统建设于2000年,污水处理规模为300m³/d,因设备腐蚀老化严重,处理规模不满足该油田污水处理需求,联合站于2010年进行污水处理系统二期建设并投运至今,设计规模2000m³/d,最大处理规模约1000m³/d左右。目前联合站污水处理系统处理量为200m³/d,处理后的污水通过污水外输管线外输至2、3号计量站。

1.一期污水处理工艺

联合站污水一期处理系统建于2000年,该污水处理系统采用"两级沉降、两级过滤"工艺,因设备腐蚀老化严重,处理规模不满足该油田污水处理需求,于2010年8月停运至今。

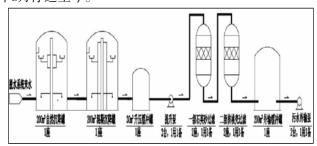


图1 联合站一期污水处理流程图

2.二期污水处理工艺

联合站二期污水处理系统建设于2010年,投产后使用至今。二期污水处理系统设计规模为2000m³/d,目前实际处理量200~500m³/d,二期污水处理系统设计出水水质为原标准A3级,即含油量≤8mg/L,悬浮固体含量≤3mg/L,粒径中值≤2μm。

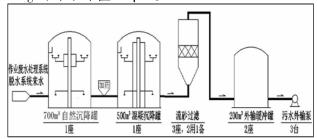


图2 联合站二期污水处理流程图

3.污水来源及注水系统

目前联合站污水来源主要有三部分:第一部分为卸油台来液,第二部分为污水站来液,第三部分为管输来液组成。来液进入联合站污水处理单元将处理合格的污水通过管线分别回注至1#、2#、3#、4#号站。

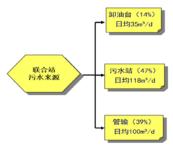


图3 联合站污水来源

二、水质化验分析及药剂评价筛选

1.水质检测数据

该油田注入水质检测按照2012年1月4日国家能源局发布,2012年3月1日开始实施的《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》SY/T5329-2012要求进行。

根据联合站2020年水质分析数据可以看出,联合站 污水外输水质固体含量、硫酸盐还原菌、腐生菌含量均 超标。

| 主 1 | 联合站2020年水质检测数据 | |
|-------|--|--|
| XX. I | 欢 6° 36′20′20′4 7° 70′ 70′ 70′ 90′ 40′ 76′ | |

| 采样点 | 固体 含量 (mg/ L) | 含油量 (mg/L) | TGB(个/ mL) | SRB(个/ mL) | IB(个/ mL) | 溶解 氧 (mg/ L) | 硫化 物 (mg/ L) | 总铁 (mg/ L) |
|-----------------|------------------------|---------------|----------------------|---------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------|
| 执行标 准 | ≤ 5.0 | ≤15.0 | $< 10 \times 10^{3}$ | ≤25 | $< 10 \times 10^{3}$ | ≤0.1 | ≤2.0 | < 0.5 |
| 污水泵 500m³ | 30 | 71.67 | 60 | 25 | 60 | 0 | 0.05 | 0.2 |
| 作业污 水池出 口 | 80 | 35.19 | >250000 | > 250000 | >250000 | / | / | / |
| 一次出口 | 30 | 47.82 | >60000 | >60000 | >60000 | 0 | 0.075 | 0.45 |
| 二次出口 | 40 | 11.11 | >250000 | > 250000 | >60000 | 0 | 0.075 | 0 |
| 流砂过 滤出口 | 20 | 4.33 | >60000 | >60000 | >60000 | 0 | 0.1 | 0 |
| 污水外 输 | 10 | 0.09 | >60000 | 6000 | 2500 | 0 | 0.18 | 0 |
| 3#站 | 33 | / | 2500 | 60000 | 25 | / | / | / |

2.水质超标原因分析

(1)悬浮物固体含量

污水岗700m³一次沉降罐、500m³二次沉降罐主要工作原理均为沉降,一是来水不稳定,当作业污水打入一次沉降罐后,悬浮物固体含量会大幅增加;二是当两罐的底部排泥系统运转工作时,会将原本已经沉积在底部的固体杂质、悬浮物等再次搅动起来,致使沉降罐内已经初步处理完的污水再次被污染。

污水岗设有微纳泡沫除油装置,该装置的反应区域 为二次沉降罐。混凝沉降罐的出水悬浮物的含量比一次 除油罐的高,微纳泡沫除油装置的运行对沉降效果有扰 动,影响二次沉降罐化学沉降效果,致使悬浮物超标。

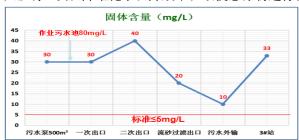


图4 联合站各节点悬浮物固体含量图

按照流砂过滤罐使用说明,填料应为石英砂,但受成本限制,上次更换滤料为矿砂。从化验结果看出,矿砂能够起到一定过滤固体杂质的作用,但矿砂因含有细颗粒粉尘,致使污水经流砂过滤罐后含油指标正常、悬浮物超标。水处理系统投产初期效果较好,随着时间推移,以钢构件为主的水处理构筑物腐蚀穿孔严重,腐蚀产物在工艺流程沉积,处理后水质恶化,处理效果差。

3#站固体含量较高,说明联合站-3#站之间的供水管 线内存在结垢现象,致使处理后的水被二次污染,易造 成地层堵塞、注水压力升高。

(2) 硫酸盐还原菌(SRB)

根据联合站2020年水质分析数据可以看出,污水中细菌含量比较高,特别是硫酸盐还原菌含量及腐生菌细菌含量较高,导致污水中有一定的腐蚀性,供水管线中含有大量的硫酸盐还原菌,在厌氧的条件下,硫酸盐还原菌将污水中的硫酸根还原形成硫化物(硫化氢),因此给安全生产带来隐患。

作业污水池来水水性复杂,污水池的容积大,混合 污水在污水池中的停留时间长,导致污水中下部水为厌 氧环境,导致硫酸盐还原菌含量高,进入水处理系统 后,造成细菌含量大幅上升。

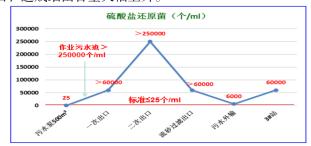


图5 联合站各节点硫酸盐还原菌含量图

产出水中含有FB、SRB, 注入系统中FB、SRB超标严重, 水中存在FB细菌为好氧细菌, TGB和FB细菌在管壁及容器内壁生长, 会形成一个厌氧区域, 给SRB细菌营造了生存环境, 使SRB菌大量繁殖, 造成管线腐蚀, 悬浮物含量增加。

(3) 腐牛菌(IB)

腐生菌为好氧菌,多存在于低矿化度(<5000mg/L) 开式污水处理流程的污水及注水系统中,腐生菌的存在 为硫酸盐还原菌提供了有利繁殖的厌氧条件,同时大量 繁殖的结果使其形成了细菌膜,水中的悬浮物大为增加,从而堵塞注水系统及地层。

从曲线看出,油田产出水中腐生菌含量较少,主要是作业污水进入系统后,造成一次、二次沉降罐内细菌含量大幅超标,下游3#站腐生菌含量降低,是因为供水管线属于密闭空间造成大量腐生菌死亡。

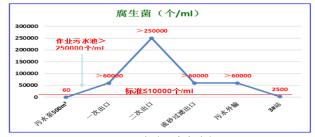


图6 联合站各节点腐生菌含量图

(4)药剂评价试验

通过分析几种菌类超标的原因,参考相应标准进行 秦家屯联合站污水处理系统药剂评价试验,首先模拟现 场污水池温度(45℃)进行细菌培养试验,根据试验测定结果选取5种杀菌剂(1#、2#、3#、4#、5#为现场使用杀菌剂)针对三种细菌进行杀菌效果对比试验(SRB、TGB、FB)。

| 表2 SR | B硫酸盐还 | 原菌5种多 | 药剂杀菌 | 直效果对比 |
|-------|-------|-------|------|-------|
|-------|-------|-------|------|-------|

| 药剂型号 | 每种药剂在不同浓度下杀菌性能 | | | | | | |
|------|----------------|-------|-------|-------|-------|--|--|
| 约州至马 | 60ppm | 70ppm | 80ppm | 90ppm | 10ppm | | |
| 1# | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| 2# | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| 3# | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| 4# | _ | _ | _ | _ | _ | | |
| 5# | + | + | _ | _ | _ | | |

筛选5个型号杀菌剂在对应浓度下将细菌全部杀完。 SRB杀菌试验中1#-4#杀菌剂在60ppm下即可全部杀完, 现场药剂80ppm的加药浓度下才杀完。

剩余两种细菌TGB腐生菌和FB铁细菌杀菌效果也进行对比,2种细菌对比的结果相同,新配伍的1#-4#杀菌剂,在60ppm加药浓度下即可全部将细菌杀完,5#现场使用的杀菌剂100ppm加药浓度下才将细菌完全杀灭。通过三组杀菌剂试验结果对比可知,新配伍的药剂杀菌效果明显60ppm加药浓度下可将三种细菌全部杀死,现场使用的药剂在100ppm加药浓度可将三种细菌全部杀死。实验还评价了现场使用的污水除油、混凝絮凝药剂,按照实验要求定量加入药剂充分搅拌后静置30min后观察水样,可以看到对比效果十分明显。



图7 污水除油、絮凝剂、混凝剂评价试验

根据试验结果可知,现场使用杀菌药剂对三种细菌的杀菌效果并不突出,需增大药剂投加浓度后才能将3种细菌杀灭,污水除油、絮凝剂、混凝剂的使用效果也不理想,无法全部去除杂质,以上情况均影响着注水水质。

3.污水处理系统优化改造

(1)过滤工艺优化研究

国内油田含油污水深度处理精细过滤的设备目前已 知的,主要有改性纤维过滤器、无机膜(主要有金属膜 和陶瓷膜)、双膨胀滤芯等技术。

①改性纤维精细过滤器。新疆油田采用金刚砂双滤料、改性纤维两级精细过滤后水质最好时仅达到含油

≤5mg/L、悬浮物≤3mg/L、粒径中值2μm。(据咨询改性纤维现场使用一年即需更换,成本较高)。

②金属滤膜精细过滤。现河采油厂史深100注水站,配套有一二级核桃壳,三级金刚砂。三级精滤后悬浮固体含量≤3mg/L,粒径≤3μm的占78%以上,仍无法满足该油藏实际注水需求。后改造增加四级金属滤膜精细过滤(国外引进)。四级精滤改造后,注入水水质得到改善,悬浮物≤2.2mg/L,粒径≤2.7μm,含油≤0.5mg/L。

③双膨胀式滤芯自动过滤器。宝浪油田的采出污水 经现有的二级过滤处理,再经过膜分离设备处理后,产 出水的水质可以达到机械杂质含量小于 1 mg/L, 粒径中 值小于 1 μm, 污油含量接近零的技术指标; 膜清洗周 期大于三天,清洗方法简单,清洗后膜通量的恢复率为 99.93%。通过以上对现有污水流程的研究,再针对低渗 油田注水指标的要求,各大油田针对污水过滤工艺普遍 采用二级或三级过滤。

(2)过滤工艺优化研究方案一:一、二期过滤工艺 串联

将站内二期流砂过滤器出口与一期石英砂过滤进口连接,实现污水处理流程的两级过滤,同时修复一期石英砂及核桃壳过滤器,并更换填料,2座石英砂和2座核桃壳过滤器修复及滤料。

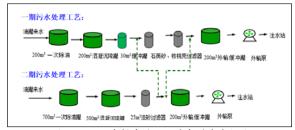


图8 一、二期污水处理工艺串联流流程图

(3)过滤工艺优化研究方案二:采用新型活性滤料过滤器

推荐采用新型活性滤料过滤器,目前现有过滤器必须采取两级过滤才能达到要求,该种滤料采用一级过滤可以达到,过滤精度较高。

辅助流程:目前工艺流程在500m³沉降罐进水投加了 杀菌剂,本次改造将杀菌剂投加在过滤器进水,并通过 试验重新筛选杀菌剂,使出水SRB菌达标。

①新型活性滤料过滤器技术特点。新型活性滤料是一种铝硅酸材料,经过多级化学激活和高温聚合工序制造而成,熔点为1200℃,比重约1.24,莫氏硬度为7.0。其特点是进水指标要求宽(含油量≤100mg/L,SS≤100mg/L)、过滤效果好、使用寿命长、反洗时间短的特点,出水水质可以达到三级指标。

石英砂、无烟煤、磁铁矿、核桃壳、金刚砂等1-2 年需更换1次滤料,活性滤料5年以上不用换。即使严重 污染后可离线再生清洗后重复使用。普通滤料主要依靠 颗粒之间孔隙度来截污,油污与悬浮微粒吸附在滤料表 面,滤料反冲洗时附着物难以脱附。污染板结后无法清 洗;新型活性滤料表面存覆盖膜,依靠电荷吸附油污, 油污不直接接触滤料,反冲洗时容易使油污剥离,滤料 不板结,清洗更容易。

②新型活性滤料过滤器应用工程实例。2016年,处理能力为2000m³/d撬装式过滤器在胜利油田东辛采油厂永921接转站正式投产运行,设备运行期间出水水质稳定。设备运行正常滤后水质达II级水标准。过滤器在新疆油田分公司陆梁油田玛东站、胜利油田滨南采油厂滨五联合站、延长油田横山采油厂白狼城联合站、胜利油田其他部分站场均有应用,水质处理效果好。



图9 新型活性滤料过滤器应用实例

(4) 二次沉降罐增加玻璃钢内衬

二次沉降罐经多年使用,内壁腐蚀较严重,为避免罐体腐蚀损坏,长久耐用,建议对内壁罐体粘贴玻璃钢加强其罐身强度,同时可有效解决二次沉降罐出口悬浮物含量超标的问题。

具体施工方案:罐内壁清洗→化学及手工罐内壁表面处理→高压水冲洗→垃圾清理出罐→罐内干燥→喷砂除锈→基体表面处理→涂刷环氧树脂底漆两道→满刮环氧树脂胶泥→衬0.2mm玻璃丝布二十层→涂刷环氧树脂面漆两道。(常温养护七昼夜以上)竣工移交。

(5)供水管道采用PIG物理清洗技术

PIG物理清洗技术不是一项单项技术,它包括现场跟踪技术和发射、接收PIG技术。该技术能安全高效地实现长距离各类管线的在线清洗,具有清洗彻底,对管线无损伤、无腐蚀等优点。

优点:清洗管径范围大,清洗管线长(一次可通过数十里);对管线金属本体无腐蚀,对环境无化学性污染;清垢均匀、彻底,能过异形管、"T"形管及90°弯头,可实现不停车清洗;适用范围广,油田输油与输气管线等均可采用PIG清洗。适用于垢比较硬的管线。

缺点:局部清洗不彻底,不适合做设备的清洗。



图10 PIG物理清洗施工示意图

三、结论与建议

本项目研究针对油田来水流量变化大、无规律,致使净水剂处理效果不理想的问题,提出了适用于联合站的"除油+沉降+两级过滤"污水处理工艺,评价了现有药剂适用性,并开展药剂评价筛选实验,实现了降本提效和安全运行的多项举措,提出了目前油田未投产期间低成本提升污水水质措施建议,并针对油田复产后全流程水质达标开展了经济适用的水处理设备及工艺流程优化研究。

通过药剂配伍实验论证了现场使用的杀菌剂及絮凝、助凝药剂效果均不理想,以下几条建议可有效解决联合站污水处理系统水质不达标的问题:

第一,杀菌剂采用1#-4#杀菌剂,加药浓度60ppm,可将细菌全部杀灭,或将现场使用的杀菌剂提高投加浓度;絮凝剂40ppm,助凝剂10ppm,除油效率89.62%、悬浮固体去除率78.12%;第二,根据目前水量,建议将一二期过滤工艺串联运行,同时恢复一期石英砂和核桃壳过滤器设备及更换填料;油田复产后,将一期过滤设备拆除,新建一套新型铝硅酸盐过滤器,处理规模根据复产后进站水量确定;第三,二次沉降罐在污水处理过程中起到至关重要的作用,水处理药剂在二次沉降罐内反应,细菌、悬浮物等腐蚀有害因素易造成钢构件内防腐层脱落,建议二次沉降罐整体内衬玻璃钢;第四,建议对站外供水管线彻底清洗,避免联合站处理合格后的水被沿程二次污染,造成井口注入水质不达标。

参考文献:

- [1]赵婷婷,张照健,贺珊.联合站污水系统腐蚀成因分析及治理对策[]].化工管理,2020,(09):71-72.
- [2]顾宇鹏,杨安国,傅宏博,张清军,等.春光油田 污水处理系统杀菌剂用量优化研究[J].内蒙古石油化 工,2010,46(11):10-12.
- [3]孔祥平,包木太,马代鑫,宋永亭,等.油田水中细菌群落分析[J].油田化学,2003,(04):372-376. 作者简介:田雨松(1989.7-),男,汉族,本科,助理研究员,2012年毕业于吉林化工学院油气储运工程专业,中国石化东北油气分公司石油工程环保技术研究院主管师,主要从事油气集输与管线防腐设计工作。