

生化处理沙漠油田高盐含油污水

何明杰¹ 张艳² 孟庆伟¹ 徐晶¹ 安静³

(1. 中国石油新疆油田公司陆梁油田作业区; 2. 中国石油新疆油田公司采气一厂; 3. 中国石油新疆油田公司工程技术研究院)

摘 要 文章研究了含油污水生化处理装置在某油田 13[#] 站井区的试验情况。采用驯化培养的“某油田 13[#] 站高效优势菌种”对石油类物质具有良好的降解性能、盐度适应范围广。利用该菌种对油田外排污水进行二级生化处理,结果表明:处理后污水 COD 低于 100 mg/L;石油类浓度低于 10 mg/L;挥发酚浓度低于 0.5 mg/L。含油污水生化处理装置可处理含油高于 500 mg/L,矿化度高于 20 000 mg/L,进水量高于 4.0 m³/h 的油田污水。研究表明利用微生物工艺处理高盐、高矿化度油田污水技术可行,工艺可靠,具有推广应用的价值。

关键词 含油污水; 生化处理; 接触氧化; 污泥驯化

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2018.02.011

文章编号: 1005-3158(2018)02-0036-04

0 引 言

油田的边缘井站离油田联合处理站距离远,其产生的含油污水经过站内沉降罐一级沉降后,直接外排,严重影响周围生态环境。若在边缘井站建立化学处理污水装置,存在费用高、管理和维护不便的缺点^[1]。

因此,应用生物化学技术处理油田污水就成为了一种新的选择。生化法污水处理技术近几年才在国内油田污水处理领域得到应用。其原理是通过微生物的新陈代谢作用,将污水的污染物质分解为简单的无害物质,达到污水处理的目的^[2]。

由于含油污水的可生化性能差,完全采用微生物工艺处理含油污水难度较大。在水解菌的作用下,可以将难降解的有机物进行开环裂解或对长链大分子物质进行断链,使其转化为易生物降解的小分子物质以提高污水的可生化性。因此通过水解酸化可改善有机污水的可生化性,减少后续工艺的负荷,同时可以缩短处理时间和提高处理效果,达到降耗增效的目的^[3]。沙漠油田污水另一特点是盐度高,而盐度对未经驯化的微生物会产生明显的抑制作用,但经过一段时间驯化后,活性污泥中微生物种群显著改变,可产生良好的耐盐特性^[4]。本文结合新疆油田污水的实际特点,研制出一套含油污水进行水解酸化—生物接触氧化处理装置,解决油田边缘井站少量含油污水的处理需要。

1 试验部分

1.1 含油污水来源

含油污水取自某油田 13[#] 站油田,污水经站内沉

降罐一级沉降后出水,水质见表 1。

表 1 某油田 13[#] 站水质分析结果 mg/L(pH 值除外)

项目	结果	项目	结果
Cl ⁻	12 322.99	pH 值	7.68
SO ₄ ²⁻	255	As	0
Ca ²⁺	352.15	挥发酚	0.53
Mg ²⁺	51.89	石油类	55
K ⁺ + Na ⁺	7 745.76	S ²⁻	8
矿化度	20 901	COD	278

从水质分析数据可知,某油田 13[#] 站含油污水矿化度超过 20 000 mg/L,属于高盐高矿化度水质,根据 GB 8978—1996《污水综合排放标准》可知,某油田 13[#] 站含油污水主要是 COD、挥发酚和石油类超标。

另外,对目前关注较高的挥发性有机污染物苯系物和具有“三致”毒性的多环芳烃(PAHs)也进行了分析,表 2 和表 3 是某油田 13[#] 站含油污水的分析结果。从表 2 可知,某油田 13[#] 站含油污水含有 6 种苯系物,其中含量较高的是间二甲苯和邻二甲苯。从表 3 可知,某油田 13[#] 站含油污水中含有 13 种优先控制 PAHs 以及大量带支链的多环芳烃,如 1-甲基萘、2-甲基萘、1-乙基萘等,从含量分布上看,对总量贡献较大的是三环和三环以下的 PAHs。

表 2 某油田 13[#] 站油田污水苯系物分析

项目	含量/(μg/L)
苯系物总量	729
苯	32
甲基苯	58
乙苯	86
间二甲苯	258
对二甲苯	74
邻二甲苯	221

表 3 油田污水多环芳烃的分析

编号	名称	进水含量/(ng/L)
1	萘	1 236.2
2	1-甲基萘	2 725.5
3	2-甲基萘	3 764.9
4	1-乙基萘	93.6
5	蒽烯	50.2
6	蒽	779.9
7	芴	582.2
8	菲	627.7
9	蒽	45
10	荧蒽	60.2
11	芘	66.7
12	苯并[a]蒽	22.2
13	屈	9.8

1.2 高效原油降解菌的培养

自然环境中微生物的生存环境在受到石油污染后,其群落结构会发生变化,能适应石油污染的种群可以继续发展或者更好地发展种群,不能适应石油污染的微生物种群会受到抑制,或者被淘汰^[5]。

因此,对某油田 13[#] 站原油污染土壤中能降解石油污染物的微生物做了研究,利用常规菌种富集分离筛选方法获得了细菌。结果表明土壤中石油类碳氢化合物降解菌共有细菌 46 株,25 株菌可以在石蜡和萘上同时生长,15 株菌对石蜡有专一降解性,6 株对萘有专一降解性。说明由于原油组分的多样性导致烃降解菌种类的多样性。复杂的基质需要有不同功能的菌类的协同作用。

在此基础上,用生物强化技术(Bioaugmentation)^[6],通过污泥的驯化过程,培养筛选出对石油类物质具有良好降解性能、能适应本油田污水盐度和矿化度的“某油田 13[#] 站高效优势菌种 lry-6”,该菌是在高盐、高渗透压环境下培育完成,具有易培养、繁殖快、对环境的适应性好,抗负荷冲击能力强,能对石油类有机

物进行很好降解等特点。
“某油田 13[#] 站高效优势菌种 lry-6”的干菌可在常温下保存,复壮过程一般为 7~10 d,保持水温为 30 ℃左右,溶解氧维持在 3~4 mg/L,pH 值 6~9,达到种群数量要求后,保持水温为 5 ℃左右。

1.3 生化处理装置

生化处理装置的流程示意图见图 1。

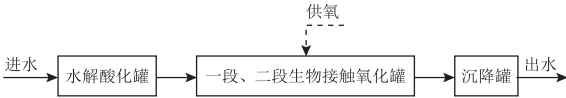


图 1 试验装置流程示意

从图 1 可看出,由站内排出的含油污水先进入水解酸化罐,对原水的水量水质进行调节,罐内设预曝气,曝气量不小于 0.6 m³/(m³·h),曝气对罐内水体搅动、充氧,防止悬浮杂质沉淀。水解酸化罐出水再进 15 m³ 一段生物接触氧化罐,一氧罐出水进 9 m³ 二段生物接触氧化罐,罐内曝气方式采用低噪声的曝气机加布气装置,填料采用易挂膜、比表面积大、生物与化学稳定性好的弹性填料流化床。已经充氧的污水完全浸没全部流化床,并以一定流速流经流化床;污水与生物膜广泛接触,在微生物的新陈代谢功能的作用下,污水中有机污染物得到去除。二段生物接触氧化罐出水进 6.9 m³ 沉降罐,在此进行沉淀、泥水分离,出水达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》。

生化处理装置为整体撬装结构,罐体为钢制方形结构,按水流方向依次为水解酸化罐,长 2 m,宽 2 m,高 3.1 m,有效容积 11.6 m³,罐内设均匀布置微孔曝气头,曝气量不小于 0.6 m³/(m³·h),进水采用排管式布水方式,使罐内保持均匀布液;二段式生物接触氧化罐 1 座,总尺寸 4×2×3.6 m,其中一段接触氧化罐长 2.5 m,宽 2 m,高 3.1 m,二段接触氧化罐长 1.5 m,宽 2.0 m,高 3.1 m,两罐内均设置约 1.5 m 高弹性填料,底部均布微孔曝气头,曝气量 0.875 m³/min,进水采用排管式布水方式,使罐内保持均匀布液;斜板沉降罐 1 座,长 1.5 m,宽 2.0 m,高 3.15 m,罐内设蜂窝斜管,底部设置锥形排泥斗。四组罐均依靠高差自流进入下一流程。罐外设置鼓风机曝气机,为水解酸化罐及接触氧化罐供氧。沉降罐外挂污泥回流泵,用于污泥的排放及回流。

1.4 现场试验

1.4.1 菌种驯化、稳定系统

5 月 12 日某油田 13[#] 站油田含油污水进入氧化罐中,将石化厂水处理的二沉池回流污泥投加到氧化

罐,投加量为氧化罐有效体积的 30%。氧化罐中按 COD:N:P=200:5:1 投加营养物质。供气强度依据控制溶解氧 2~3 mg/L 确定。2 d 内将全部流力球投加氧化罐中,填料填充度为 50%。

正常曝气 2 d 以后,5 月 14 日,微生物在流力球上已挂上膜,氧化罐中再加入高效菌种 20 kg。开始驯化过程,按 0.25,0.5,1 m³/h 三个阶段逐步提高进水量,每个阶段维持 3~5 d,同时逐步减少营养物质至不再投加。每日监测水质变化,5 月 26 日出水指标基本趋于稳定,认为挂膜、驯化过程已经完成。菌种完成驯化过程后,流力球上污泥生长旺盛,系统水体颜色转为黄色,有较浓的土腥味,出水 COD 稳定。这标志着活性污泥性状较好。

1.4.2 连续运行

在生化处理装置运行较为平稳的基础上,每日进行各项水质指标的检测和数据的采集。水质分析方法:DO 采用测氧管测定,SS 采用重量法,含油、挥发酚采用 SY/T 5523—2006《油气田水分析方法》测定,COD 按照 HJ 828—2017《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》的规定测定。

2 试验结果与分析

2.1 含油的去除效果

进出水含油量变化曲线见图 2。

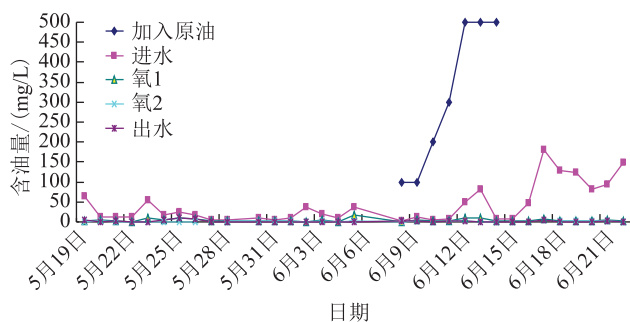


图2 进出水含油量变化

图 2 中进水为系统来水,氧 1 为一段接触氧化罐出水,氧 2 为二段接触氧化罐出水,出水为系统出水(以下图中均同)。从图 2 中可以看出,进水含油范围从 5~180 mg/L 波动比较大,但出水含油量比较平稳浓度小于 1 mg/L,主要范围 0~0.3 mg/L。在试验的前期,5 月 19—26 日,虽然进水量在从 0.25,0.5,1 m³/h 三个阶段逐步提高,但系统的出水含油量均未超过 10 mg/L,这一阶段出现的系统出水含油高于二段氧化罐出水含油的情况,是因为水解酸化罐内试验前积存油造成的二次污染。而在 5 月 27 日—

6 月 7 日,按照生化处理装置的最大设计负荷 2 m³/h 的进水量平稳运行期间,出水含油量比较平稳,浓度均小于 1 mg/L。

由于站内原油沉降罐排出的污水的含油较低,为测试装置的耐冲击情况,从 6 月 8 日开始试验采用人为加入原油的方式提高污水的含油量。在提高污水含油量的初期,有出水含油量升高的情况出现,但在第二日就回到正常水平。从 6 月 17 日开始,不再人为加入原油,而进水量增大到 3.0 m³/h,6 月 19 日,进水量增大到 4.0 m³/h,这种情况下,对出水含油量和出水含油去除率也没有大的影响。

以上说明生化处理装置的生物系统能有效的去除水中石油类物质,同时抗负荷冲击能力很强,稳定性好。

2.2 COD 的去除效果

试验过程中,每天取样检测 COD,其进水 COD 值以及经试验系统处理后的出水 COD 值的取样检测结果见图 3。

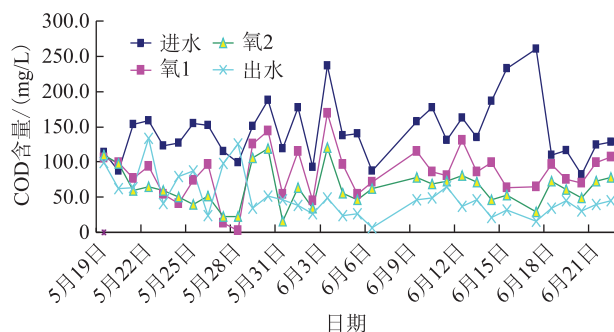


图3 进出水 COD 变化

从图 3 中进水情况来看,开始阶段进水 COD 低只有 100~150 mg/L,出水 COD 为 60~70 mg/L,去除率 50%左右。5 月 22 日因溶解氧小于 2 mg/L,出水 COD 去除率只有 16%左右。5 月 27、28 日的系统出水 COD 值异常但一段接触氧化罐出水和二段接触氧化罐出水 COD 值正常是取样口受到了污染。试验后期,因人为提高污水的含油量和加大进水量,进水 COD 浓度升高,分布范围在 150~300 mg/L 之间,试验系统出水 COD 浓度仍稳定在 40 mg/L 左右,COD 去除率提高至 60%~90%。同时出水水质比较清澈。可见此工艺稳定性好,对来水水质有较强的缓冲能力。

2.3 挥发酚的去除效果

从图 4 可见,进水挥发酚在 0.01~0.4 mg/L 左右,出水挥发酚比较平稳均在 0.00~0.03 mg/L,低于外排标准<0.1 mg/L。系统对挥发酚的去除效果很好,去除率在 90%以上。

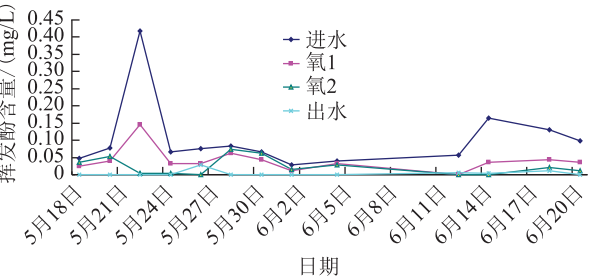


图 4 进出水挥发酚变化

2.4 油田污水中苯系物的处理效果

某油田 13[#]站油田污水经生化处理装置处理后检出的 BTEX 变化情况见表 4。

表 4 生物处理某油田 13[#]站油田污水苯系物变化情况

种类	进水/($\mu\text{g/L}$)	出水/($\mu\text{g/L}$)
甲基苯	0.335	0.065
间二甲基苯	1.074	—
邻二甲基苯	0.323	—

可以发现生物处理可以很好的降解甲基苯、间二甲基苯和邻二甲基苯,其中间二甲基苯和邻二甲基苯的去除效果尤佳。

2.5 油田污水中 PAHs 的处理效果

某油田 13[#]站油田污水经生化处理装置处理后检出的 PAHs 变化情况见表 5。

表 5 油田污水中检出 PAHs 的种类和含量

编号	名称	进水/(ng/L)	出水/(ng/L)
1	萘	1 236.2	12.4
2	1-甲基萘	2 725.5	14.9
3	2-甲基萘	3 764.9	0
4	1-乙基萘	93.6	3.9
5	芴烯	50.2	8.8
6	芴	779.9	112.9
7	芘	582.2	35.4
8	菲	627.7	60.9
9	蒽	45.0	3.1
10	荧蒽	60.2	22.9
11	芘	66.7	31.3
12	苯并[a]蒽	22.2	20.3
13	屈	9.8	8.7

PAHs 的分析结果表明,某油田 13[#]站油田污水中总 PAHs 含量较低,种类较少,进水中仍以低分子量的

PAHs 为主,萘和甲基萘占总 PAHs 的 78%,四环以上 PAHs 不到总量的 2%。稳定后出水 PAHs 含量有明显下降,尤其是低分子量 PAHs 的去除更为明显。

2.6 生物处理某油田 13[#]站污水有机物降解情况

某油田 13[#]站污水的有机组成分析结果见表 6。

表 6 某油田 13[#]站污水的有机组成分析结果

类型	进水/%	出水/%
酚类化合物	14.01	0.30
醛类化合物	—	—
酮类化合物	32.87	3.80
醇类化合物	23.92	82.60
酸类化合物	0.35	0.81
酯类化合物	—	—
醚类化合物	1.71	3.20
芳烃	12.34	2.65
烷烃	10.09	1.02
烯烃	0.12	0.87
含氮化合物	4.58	3.16
其它	—	1.58

由表 6 可知,某油田 13[#]站油田污水进水中有机物以酮类和醇类为主,经生物处理后其有机组成发生了较大的变化:经生化工艺处理后残留的有机物主要以醇类化合物为主,酚类化合物、酮类化合物、芳烃、烷烃、含氮化合物得到不同程度降解转化。

2.7 经济效益

2.7.1 污水生化处理装置费用

该生化处理流程,工艺简单,运行稳定。微生物经驯化成活后,自我能达到一个生物动态稳定状态,只需定期每月投入少量廉价的有机营养物,就能维持其正常运行,运行与管理成本十分低廉。经过严格计算,运行费用如下:

营养物费用:每月 20 元,折合:0.006 元/ m^3 。

曝氧鼓风机电费: $2.2\text{ kW}\times 24\text{ h}\times 0.37\text{ 元}/(\text{kW}\cdot\text{h})=19.5\text{ 元}$,折合:0.195 元/ m^3 。

两项合计:0.2 元/ m^3 。

2.7.2 常规处理工艺污水处理费用

化学药剂 1.0 元/ m^3 +人员管理与设备维护 1.0 元/ $\text{m}^3=2.0\text{ 元}/\text{m}^3$ 。

生化处理装置与常规处理工艺相比,节约污水处理费 1.8 元/ m^3 。

(下转第 42 页)

2.3 污水中添加清水

在污水管线配注清水,利用清水中的氧,氧化污水中的还原性物质,取现场清水配制的 5 000 mg/L 聚合物母液,污水与清水按 1:1 配制,静置不同时间后,稀释聚合物母液,数据见图 4。

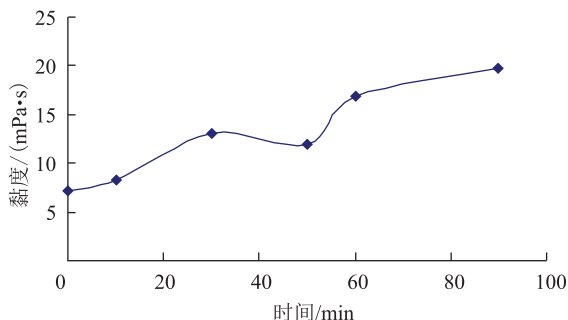


图 4 放置不同时间黏度变化曲线

从实验数据可看出,污水与清水按 1:1 配制后,随着反应时间的延长,污水中的还原性物质减少,聚合物黏度增加。

3 结 论

通过对现场聚合物黏度低的影响因素的研究,逐

步认识了聚合物黏度下降的原因,并提出以下建议,进而能够实现采出污水的有效回注:

①通过加入药剂抑制自由基的生成,终止聚合物分子降解过程,保持聚合物溶液稳定性。

②通过对污水曝气或与清水混合的方式氧化污水中的还原性物质,维护聚合物的稳定,提高注聚黏度。

参 考 文 献

- [1] 荆国林,于水利,韩强.聚合物驱采油废水回用技术研究[J].给水排水,2005,31(3):60-63.
- [2] 戚秀云,张冰,武彦辉.油田含聚污水处理技术探讨[J].炼油与化工,2006(3):45-46.
- [3] 任广萌,孙德智,王美玲.我国三次采油污水处理技术研究进展[J].工业水处理,2006,26(1):1-4.
- [4] 关淑霞,范洪富,朱建喜,等.聚丙烯酰胺黏度稳定性的测定[J].大庆石油学院学报,2007,31(2):113-114.
- [5] 孙红英,陈红祥,李金波,等.聚丙烯酰胺溶液黏度的影响因素[J].精细石油化工进展,2005,6(9):1-3.

(收稿日期 2017-09-11)

(编辑 李娟)

(上接第 39 页)

3 结 论

①生化处理装置处理某油田 13# 站油田污水,出水水质可以满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》的要求:出水 COD 含量 <100 mg/L,出水石油类浓度 <10 mg/L,挥发酚浓度 <0.5 mg/L。

②生化处理装置可处理含油 >500 mg/L,矿化度 $>20\,000$ mg/L,进水量 >4.0 m³/h 的油田污水。

③整个生物处理系统具有效果稳定、抗冲击能力强及运行成本低的优点。

④生化处理装置分解有机物的能力强。

⑤通过本次现场中试研究表明,利用生化处理装置处理高矿化度油田污水的技术是可行的,工艺可靠。

综上所述,利用生化处理装置处理油田污水,具有运行成本低、维护简单的技术优势,在边缘井站的原油污水处理、环境保护、绿色油田创建方面,具有广泛的推广应用前景。

参 考 文 献

- [1] 王玉江.边远小区块油田油气水分离处理合一装置研制[J].通用机械,2013(3):54-56.
- [2] 刘正.高浓度含盐废水生物处理技术[J].化工环保,2004,24(增刊):209-211.
- [3] 谭国强,陈建军.水解工艺预处理炼油污水中试研究[J].炼油技术与工程,2002,32(5):49-50.
- [4] HAMODA M F, AL-ATTAR M S. Effects of high sodium chloride concentrations on activated sludge treatment[J]. Water science & technology, 1995, 31(9):61-72.
- [5] 李化民,苏显举,马文铁,等.油田含油污水处理[M].北京:石油工业出版社,1992:1-353.
- [6] 张秀霞,耿春香,冯成武.溶剂萃取—蒸汽蒸馏法处理含油污泥[J].上海环境科学,2000(5):228-229.

(收稿日期 2017-11-14)

(编辑 王蕊)