生物法处理特低渗透油田采出水可行性及工艺

董晶颢[1,2], 田 禹[1], 熊 晔[1]

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室,哈尔滨 150090,djinghao@126.com;
2. 哈尔滨理工大学 化学与环境工程学院,哈尔滨 150040)

摘 要: 为实现特低渗透油藏的开采,回注水的稳定达标尤为重要.通过对常规的物理化学方法处理工艺各阶段水质进行分析,发现悬浮固体的去除效果很不理想,且系统运行不稳定.采出水的气相色谱/质谱分析结果表明,其中大部分有机物可实现生物降解.在此基础上,采用混凝-MBR工艺对采出水进行处理,回注水各项指标均能满足《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329-1994)的要求,且出水稳定.利用生物法处理特低渗透油田采出水不仅能够保证回注水稳定达标,而且能够避免添加化学助剂带来的二次污染.

关键词: 特低渗透油田; 采出水; 水质分析; 物理化学法; 生物法; MBR
中图分类号: X741 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2010)06-0929-04

Feasibility and technology of biological treatment for extra-low permeability oilfield produced water

DONG Jing-hao[1,2], TIAN Yu[1], XIONG Ye[1]

(1. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, djinghao@126.com; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: It is important to guarantee the re-injected water quality for the exploitation of the extra-low permeability oilfield. The produced water analysis demonstrates that the conventional physical-chemical methods can not meet the stable re-injected water requirements, especially the removal of suspended solids. Gas chromatography/mass spectrometry analysis was performed to identify the presence of organic compositions of produced water. The results show that most of organic matters are biodegradable. On this basis, this paper studied the treatment of produced water for extra-low permeability oilfield by coagulation-MBR process, and the re-injected water reached the standard stably and continually. The biological treatment as an environmental friendly method on the produced water of extra-low permeability oilfield is recommended. Biological treatment on produced water of extra-low permeability oilfield can ensure the stable re-injected water and avoid the secondary pollution caused by the addition of chemical agents.

Key words: extra-low permeability oilfield; produced water; water analysis; physical-chemical treatment; biological treatment; MBR

特低渗透油层的开发具有单井产量低、油藏丰度低、油层的连通性差的特点,因此,作为难采油藏之一,虽然具有较大的地质储量,但由于开发效益差的原因,这部分原油地质储量一直没有得到有效动用[1].

近年来,随着各国对原油需求量的不断增加,国际原油价格的不断攀升以及特低渗透油藏开发技术的不断进步,原来不能实现有效开发的特低渗透油藏正在开发之中.据资料分析:目前,在大庆油田未开采的原油储量中,特低渗透油层的储量约为1.4×10^8t,约占未开采量的37%,实现该部分油藏的有效开发,已成为大庆油田确保原油

收稿日期: 2010-03-01
基金项目: 黑龙江省科技攻关重大项目(GA06C202).
作者简介: 董晶颢(1981—),女,讲师,博士研究生;
田 禹(1968—),女,教授,博士生导师.

产量的重要措施之一.

特低渗透油藏的开发,给油田地面工程提出了新的技术问题,其主要集中在含油污水的处理方面,由于油藏的渗透率低,因此,对回注水的水质要求大幅度提高[2],水质指标由原来的低渗透层的"8、3、2"(含油量≤8 mg/L、悬浮固体含量≤3 mg/L、悬浮固体颗粒粒径中值≤2 μm)提高到"5、1、1"(含油量≤5 mg/L、悬浮固体含量≤1 mg/L、悬浮固体颗粒粒径中值≤1 μm)[3],常规的低渗透油田采出污水处理工艺难以满足该种水质处理要求[4-8].

1 研究材料及工艺

1.1 废水来源及水质

以大庆油田外围特低渗透油田采出水为研究对象. 采出水含油量平均值为 280.4 mg/L,悬浮固体含量为 383 mg/L,COD_{Cr}为 1124 mg/L,平均温度为 40℃,pH 值为 8.15.

1.2 工艺流程

1.2.1 物理化学法处理工艺流程

图 1 所示流程为常规的低渗透油田采出水处理工艺,处理规模为 20 m^3/h. 特低渗透油田采出水沉降后,出水投加混凝剂聚合氯化铝(PAC),气浮后经紫外灯照射杀菌,然后经过粗滤和精滤,滤料分别采用海绿石,磁铁矿,最后经过中空纤维超滤膜(PVDF)超滤后回注地下. 整个处理流程采用"物理 + 物化"的处理方法.

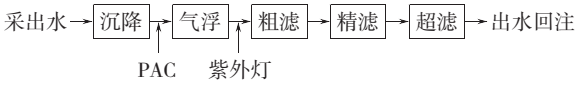

图 1 物理化学法处理特低渗透油田采出水工艺流程

1.2.2 生物法处理工艺流程

实验室采用混凝 - MBR 工艺处理特低渗透油田采出水,如图 2 所示. 采出水首先通入混凝反应器,投加混凝剂 $Al_2(SO_4)_3$ 一定时间后,取其上清液进入 MBR 反应器. MBR 反应器主要由载有填料的好氧生物反应器和膜组件两部分组成. 经过好氧生物反应处理后的上清液通过蠕动泵抽吸作用进入膜组件,在膜组件透过液出口同样利用恒流蠕动泵抽吸出透过液,而浓缩液则从浓缩液出口回流至好氧生物反应器.

MBR 工艺的操作条件:不改变油田采出水温度、pH,曝气强度选择 25.2 L/min,曝气时间为 6 h,对于污泥浓度则要求不大,进水压力为 0.07 MPa,透过液出口压力为 0.06 MPa.

图 2 生物法处理特低渗透油田采出水工艺流程

2 结果与讨论

2.1 物理化学法处理效果

表 1 为采出水物理化学法处理工艺水质分析结果. 物理化学法对于油的去除效果较好,能够满足回注水水质指标(含油量≤5 mg/L)[3],但是悬浮固体的去除效果则很不理想. 另外从各处理阶段来看,过滤出水不稳定,分析认为由于该工艺为物化处理,对其中的溶解物、微生物等的去除都没有涉及到,而这些因素恰恰是导致水质不稳定的潜在因素,同时也影响着悬浮固体的产生.

表 1 采出水物理化学法处理工艺各阶段水质分析结果

各阶段水	含油量/(mg·L⁻¹)	悬浮固体/(mg·L⁻¹)	色度/(°)	浊度/(°)	COD_{Cr}/(mg·L⁻¹)	硫化物/(mg·L⁻¹)	硫酸盐/(mg·L⁻¹)	总铁/(mg·L⁻¹)
采出水	275.32	329.0	35	110.0	285.1	60.46	102.02	0.666
沉降出水	54.03	259.0	30	91.0	228.9	77.22	92.81	0.527
气浮出水	9.98	187.5	20	41.5	142.6	53.67	127.84	0.251
紫外出水	8.32	228.5	15	10.3	110.4	48.20	126.59	0.471
粗滤出水	3.23	129.0	5	7.6	48.2	23.50	119.36	0.028
精滤出水	1.65	59.5	1.75	10.0	122.5	23.80	112.23	0.165
超滤出水	4.54	19.0	5	5.6	70.3	20.62	118.71	0.017

通过气相色谱/质谱联用仪,对采出水进行了有机物分析. 采出水中共含有 108 余种有机物,其中,峰面积(峰高)较大的有机物 66 种,包括:脂肪烃 45 种(正烷烃 30 种(C_{11} ~ C_{40}),支链烷烃和

环烷烃 15 种)，胺类 7 种，苯、苯酚、萘、蒽等环状化合物 9 种，含硫化合物 5 种. 这些有机物质主要为原油组分及采油过程中投加的化学助剂[9-11].

脂肪烃类化合物作为微生物生长的主要营养物，很容易被微生物降解和利用. 苯和萘亦能有效地被微生物降解，且对降解它们的微生物进行驯化也比较容易[12]. 因此，采出水中的大部分有机物可通过生物法进行去除，这样不仅能保证水质的稳定，而且能够避免因更多化学助剂的投入而带来的副反应.

2.2　生物法处理效果

2.2.1　含油量的去除

石油类有机污染物是油田采出水的主要污染成分，也是重要的控制指标之一. 回注水中含油量过高，会使硫酸盐还原菌、铁细菌等微生物滋生，造成管道腐蚀，并且会堵塞岩石孔隙. 本实验中采出水含油量为 260 ~ 330 mg/L，经过混凝处理后，含油量大大降低，可达到 50 mg/L 左右. 经过 MBR 处理后的出水，含油量 < 3 mg/L，低于特低渗透油层回注水中含油量的指标(如图 3 所示). 可见 MBR 工艺对含油量的去除非常有效. 另外，对于透过液再采用 0.45 μm 的滤膜过滤后测定其含油量，数值变化不大，可见透过液中油大部分属于溶解油.

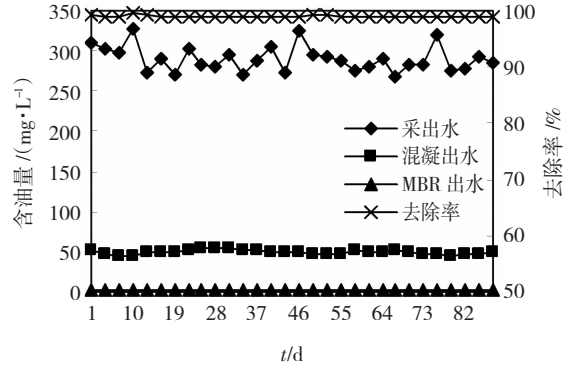

图 3　生物法对含油量的去除效果

2.2.2　悬浮固体的去除

悬浮固体的去除是特低渗透油田采出水回注的关键[2]，也是本实验的重点考察指标. 油田采出水悬浮固体(SS)含量为 300 ~ 400 mg/L. 由图 4 可以看到，经过混凝法处理后 SS 有了大幅度的降低(50 mg/L 左右). MBR 工艺出水悬浮固体含量基本控制在 1 mg/L 以下，且出水 SS 稳定，去除率可达到 99%. 可见，MBR 工艺不但能够有效截留采出水中的固体悬浮物，同时能够充分降解水中的溶解性固体，从而使得系统能够保持稳定运行，出水满足特低渗透油层回注水对于悬浮固体含量的严格要求.

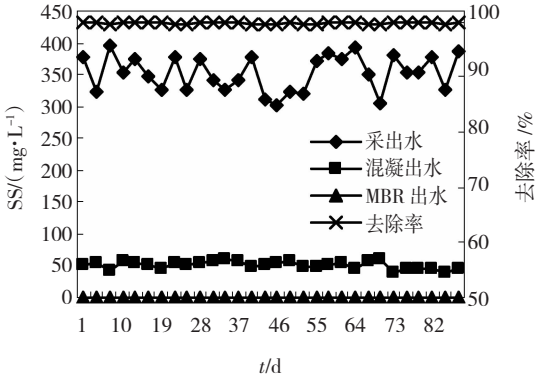

图 4　生物法对 SS 的去除效果

2.2.3　悬浮固体粒径中值的变化

特低渗透油层渗透率较低(渗透率为(1 ~ 0.5) × 10^{-3} μm^2)[1,13]，因此对于悬浮固体的粒径中值要求也就较为严格. 图 5 为整个工艺各阶段的粒径中值. 由实验结果可知，油田采出水的悬浮固体粒径中值为 3.7 ~ 5.0 μm. 经过混凝处理后，其粒径中值明显减小，部分时候可以达标(低于 1 μm)，但并不能保证混凝出水粒径中值稳定在 1 μm以下. 经过 MBR 的进一步处理，粒径中值稳定控制在 0.3 μm 左右，远远低于特低渗透油层对回注水粒径中值的要求，从而保证了 MBR 出水回注地层后，不会堵塞岩石的空隙，也有利于进一步提高油田的开采效率.

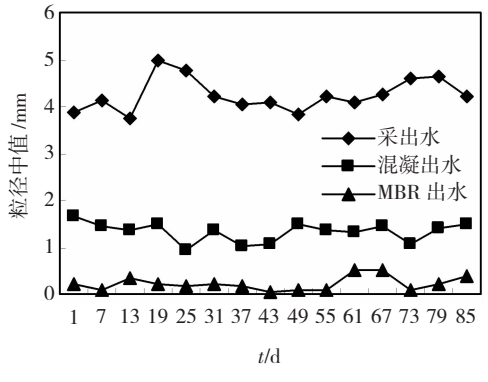

图 5　生物法对粒径中值的处理效果

2.2.4　COD_{Cr}的去除

在对油田采出水物理化学工艺进行水质分析时发现，处理后达标的出水放置一段时间后会变绿，导致色度升高. 通过分析，认为这可能与水中含有的胶体及溶解性杂质有关. 由于水中某些金属离子与无机分子及有机化合物发生反应，从而形成有色的金属盐及络合物. 而这些作为 COD_{Cr} 贡献者的溶解性物质的处理却是在常规物理及物化处理工艺中被忽视的.

由图 6 可知采出水 COD_{Cr} 含量为 900 ~ 1 200 mg/L,在经过混凝和 MBR 处理后,其浓度降至约为 50 mg/L,这部分 COD_{Cr} 主要是为水中溶解性原油,以及水溶性有机物和少量还原性离子.

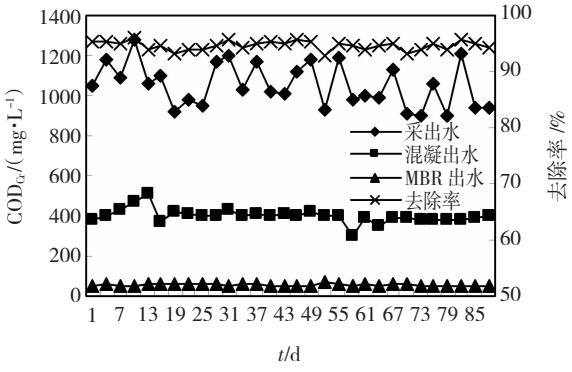

图 6 生物法对 COD_{Cr} 的去除效果

3 结 论

1)常规的物理化学法处理特低渗透油田采出水,含油量的去除可以满足回注水要求,但悬浮固体的去除效果很不理想,且系统运行不稳定.

2)气相色谱/质谱分析结果表明,采出水中的大部分有机物可生物降解. 生物法的采用不仅能保证回注水水质的稳定,而且能够避免因添加化学助剂而带来的二次污染.

3)采用混凝 - MBR 工艺对特低渗透油田采出水进行处理,回注水能够满足《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329 - 1994)的要求,出水水质稳定.

参考文献:

[1] 胡文瑞. 中国低渗透油气的现状与未来[J]. 中国工程科学,2009,11(8):30 - 37.

[2] 杨正明,邱勇松,张训华,等. 注入水的水质对特低渗透油藏开发井网的影响[J]. 特种油气藏,2002,9(4):36 - 39.

[3] SY/T 5329 - 1994 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法[S]. 中华人民共和国石油天然气行业标准,1995 - 01 - 18.

[4] MA Hongzhu, WANG Bo. Electrochemical pilot-scale plant for oilfield produced wastewater by M/C/Fe electrodes for injection [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 132:237 - 243.

[5] 程海鹰,张洁,梁利平. 采油污水处理现状及其深度处理技术[J]. 工业水处理, 2003, 23(8):5 - 8.

[6] 袁桂珍. 重力分离在油污水处理中的应用[J]. 污染防治, 1997, 10(4):238 - 239.

[7] 戴赏菊. 高效加压溶气气浮工艺在炼油污水处理中的应用[J]. 石油化工环境保护, 2006, 26(2):26 - 27.

[8] 关卫省,赵方周. 利用混凝法处理油田废水的研究[J]. 水处理技术, 1999, 25(5): 307 - 310.

[9] LU Jinren, WANG Xiulin, SHAN Baotian, *et al*. Analysis of chemical compositions contributable to chemical oxygen demand (COD) of oilfield produced water [J]. Chemosphere, 2006, 62: 322 - 331.

[10] FAKHRU'L-RAZI A, PENDASHTEH A, ABDULLAH L C, *et al*. Review of technologies for oil and gas produced water treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170: 530 - 551.

[11] EKINS P, VANNER R, FIREBRACE J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications[J]. J Clean Prod, 2007, 15: 1302 - 1315.

[12] TELLEZ G T, NIRMALAKHANDAN N, GARDEA-TORRESDEY J L. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water [J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6: 455 - 470.

[13] ZENG Lianbo, GAO Chunyu, QI Jiafu, *et al*. The distribution rule and seepage effect of the fractures in the ultra-low permeability sandstone reservoir in east Gansu Province, Ordos Basin[J]. Sci China Ser D-Earth Sci, 2008, 51 (Supp. Ⅱ): 44 - 52.

(编辑 赵丽莹)