

钻井、完井污水处理工艺技术研究

彭勇¹, 王明军², 汪炜³

- (1. 中石化华北分公司物资装备供应中心, 郑州 450006;
2. 中石化华北分公司油气田建设处, 郑州 450006;
3. 重庆明珠机电公司, 重庆 400030)

摘要: 在油田勘探开发施工过程中, 根据工程需要添加了许多添加剂, 由此产生大量的钻井、完井等作业废液。这类污水组成复杂, 不仅含有大量悬浮颗粒和泥沙, 而且含有可溶性无机物、有机小分子、高分子化合物、油类及胶体物质, 是一种高度稳定的多级分散复合体系, 具有一定黏度并且pH值差异大, 与地层水混合不配伍。根据环保要求, 对钻井、污水进行处理使水质达到回注非储层指标。

关键词: 添加剂; 作业废液; 回注; 指标

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2013.03.030

中图分类号: X741 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)03-0125-04

Study of Well Drilling Wastewater Disposal Treatment Process

PENG Yong¹, WANG Ming-jun², WANG Wei³

- (1. North China Branch of Sinopec Supplies and Equipment Supply Center, Zhengzhou 450006, China;
2. North China Branch of Sinopec Oil and Gas Field Construction, Zhengzhou 450006, China;
3. Chongqing Mingzhu M&E Co., Ltd., Chongqing, China)

Abstract: In the oil field exploration and development, according to the project's needs, a lot of additives are added, which generated a lot of drilling, completion and operating waste liquid. Such sewage has complex composition, which not only contains a large amount of suspended particles and sediment, but also contains soluble inorganic materials, small organic molecules, polymers, oils and colloidal substances, and which is a highly stably dispersed composite system. It has a certain viscosity and a large difference in pH, and is not compatible with the formation of water mixed. According to the requirements of environmental protection, drilling, sewage treatment was carried out to make the water reach the reinjection reservoir index.

Key words: additive; operation waste; reinjection; index

钻井、完井污水处理工艺研究, 应从实际出发进行深入细致的调研, 通过对油田生产现状及油田未开发预测, 对钻井过程中的废水等进行取样化验, 对其配伍性进行研究分析, 制定出合理的处理方案,

收稿日期: 2013-01-05

作者简介: 彭勇(1964—), 男, 四川双流人, 工程师, 主要研究方向为材料采购与管理。

为简化油田污水处理及回注工艺提供依据。

1 钻井、完井污水处理方法的确定

油田混合污水处理的核心问题之一就是对污水进行预处理,降低污水中的悬浮物含量及悬浮粒子直径。处理后的污水水质指标应达到标准要求,且处理后的污水水质稳定,对地层基本无伤害。因此,必须筛选出絮凝效果好、用量少、污泥量少而结实、适用条件宽、经济环保的絮凝剂、助凝剂和水质调节剂。根据污水的水质分析(见表1),确定处理工艺。

表1 钻井、完井污水分析结果

Table 1 Drilling, completion effluent analysis results

		mg/L	
分析项目		试样	
		1	2
阳离子	Na ⁺ +K ⁺	36 576.2	35 421.7
	Ca ⁺	973.4	1105.1
	Mg ²⁺	378.9	367.6
	Fe ²⁺	32.9	37.3
阴离子	Cl ⁻	1619.3	2462.9
	SO ₄ ²⁻	8174.1	7732.8
	HCO ₃ ⁻	817.2	756.5
	CO ₃ ²⁻	0	0
pH		6.2	6.1
含油量		167.6	142.5
悬浮物		2016.3	1902.6
总矿化度		80 572.1	82 883.9

2 水质调节剂分析

在污水预处理过程中,首先必须提高污水的pH值。常用的pH值调节剂有NaOH、CaO、Na₂CO₃。由于钻井污水中的Ca²⁺、Mg²⁺含量很高,用Na₂CO₃调节pH值时,会消耗大量的Na₂CO₃,并产生大量的CaCO₃、MgCO₃沉淀,使污泥量大大增加,所以不宜采用Na₂CO₃作为pH值调节剂。CaO调节pH值时会大量增加污泥产量,也不宜使用,用NaOH调节pH值时就不会存在上述问题。因此,在钻井污水预处理过程中,用NaOH作为pH值调节剂。

3 絮凝剂的理论概况

油田污水处理一直是油田生产过程中的重要组成部分,无论是回注再利用,或者是外排,都具有重要的经济和社会意义。根据处理剂在污水处理中的主要作用机理,国内外开发了种类繁多的絮凝剂。凡是用来将水中的溶质、胶体或者悬浮物颗粒转化为絮状物沉淀的物质都叫做絮凝剂。絮凝沉降处理因设备简单、操作容易(可间歇或连续操作)及花费较低等优点而被广泛应用。

4 絮凝剂的筛选实验

絮凝实验方法按照SY/T 5796—93《絮凝剂评定方法》进行。首先调节水样pH值为7.0~7.5,加絮凝剂后快搅2 min、慢搅5 min、静置10 min后,取中部液样作透光率测定,实验温度为室温。

4.1 在室温条件下钻井污水絮凝剂的筛选

取500 mL水样于不同的烧杯中,调到相应的pH值,搅拌后向不同烧杯中依次加入聚合氯化铝(PAC)、聚合铁(PFS)、硫酸铝(AS)、硫酸铁(FS)。依据相关标准进行絮凝处理后,观察絮凝效果,实验结果见表2。

表2 不同无机絮凝剂絮凝实验结果

Table 2 Experimental results of different inorganic flocculant

絮凝剂	1		2	
	加量/(mg·L ⁻¹)	透光率/%	加量/(mg·L ⁻¹)	透光率/%
PAC	340	83.3	340	82.7
PFS	340	74.7	340	75.4
FS	340	62.1	340	64.3
AS	340	77.9	340	78.8

由表2可知,PAC絮凝剂的效果明显优于其他3种絮凝剂,处理后絮体较大,沉降速度较快,且处理后静置15 min后的上清液透光率分别为83.3%和82.7%,透光率最高。聚合铁溶液pH值较低(2~3),具有较强的腐蚀性;加聚合铁作絮凝剂,无异于人为

地向水中加入铁离子,铁离子在高价态时有很强的点蚀性及结垢倾向,增加缓蚀阻垢等后处理负担。因此,实验中钻井污水处理应选取PAC为絮凝剂。

4.2 絮凝剂的加量实验

对PAC加量进行确定,分别加入不同量的PAC。对于混合污水,随着PAC加量由300 mg/L增大到360 mg/L,上清液透光率由67.1%升高到86.1%,当加量超过360 mg/L时,透光率有所降低。PAC加量为340 mg/L时,中部液样透光率已达82.8%,可满足絮凝要求。因此,后继实验中选择PAC的用量为340 mg/L,处理后絮体沉降速度较快,絮体密实且处理后上清液透明,处理效果较好。

4.3 不同温度条件下絮凝实验

取500 mL水样于不同的烧杯中,调整pH值为7.0~7.5,加絮凝剂后快搅2 min、慢搅5 min、静置15 min后,取中部液样,做透光率测定。在不同温度下的絮凝实验发现,当温度为5℃做絮凝处理时效果比较差,污水黏度明显变大,沉降速度非常慢。温度上升到15℃时,絮凝沉淀效果变好,产生絮体下沉。在20℃左右时,絮凝剂即可达到要求的絮凝效果。

5 悬浮物含量与透光率关系

悬浮物(suspended solids)指悬浮在水中的固体物质,颗粒直径约在4~10 mm以上的微粒,肉眼可见,包括不溶于水的无机物、有机物,以及泥砂、黏土、微生物等。水中悬浮物含量是衡量水污染程度的指标之一,悬浮物是造成水浑浊的主要原因。目前对悬浮物和颗粒的测定可利用激光粒度仪等精密仪器。由于激光粒度仪价格昂贵,现场使用也不方便,故选择操作简单、方便的方法来测定。通过悬浮物含量与透光率的关系分析,测定水质的透光率来判断悬浮物的含量。水质的透光率测定使用分光光度计。对固体悬浮物含量与透光率关系进行研究,测定3 cm比色皿中不同悬浮物含量下水的透光率,结果如图1所示。

根据达标水质要求,处理后污水水质悬浮物含量小于30 mg/L,含油量小于30 mg/L。由图1、表2可以看出,当透光率大于80%时,悬浮物含量小于30

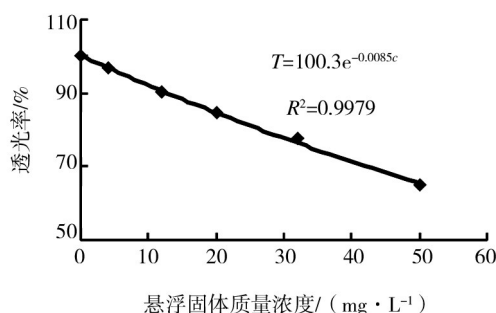


图1 固体悬浮物含量与透光率关系

Fig. 1 Relation between suspended solids content and transmittance

mg/L。

6 搅拌状况对絮凝效果的影响

在污水处理过程中,搅拌状况直接影响着药剂与污水的混合状态、絮体的生成与生长、所生成絮体的沉降。当进行加药时,搅拌不好,会影响药剂在水中的扩散;扩散均匀,则药剂能够在整个水体中起作用,利于整个水中胶体粒子的破坏,水处理效果好。因此在这个阶段,要求搅拌状况尽可能好。

药剂加入到污水中后,小的絮体开始生成,在一定的水力条件下,小颗粒相互碰撞、吸附,逐渐生成颗粒较大的絮体。随着絮体体积的逐渐增大,其与水的密度差也逐渐显露出来,利于与水的分离。在絮体生长到一定尺寸时,与水之间的密度差促使其与水分离。在这种状态下,若搅拌速度过快,生成的大絮体被破坏而变成小絮体,而且速度快不利于絮体的沉降。在絮凝剂加量为340 mg/L、有机絮凝剂加量为6 mg/L条件下,测定絮凝沉降15 min后上清液的浊度和透光率。由搅拌时间对絮凝处理效果的影响实验可以看出,药剂加入后搅拌时间为5 min时处理效果最好,即搅拌时间为5 min时可满足絮凝处理要求。

7 除铁剂的加量实验

由于污水取样时是在曝氧条件下进行的,因此水中Fe²⁺大部分转化为Fe³⁺。为了消除铁离子对缓蚀阻垢的影响,必须对采出水进行除铁处理。目前

污水中铁的去除常采用的方法是通过加入碱性物质使 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 生成沉淀来去除。由于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 不稳定,一般采取鼓气或加入化学氧化剂的措施,使 Fe^{2+} 转化成 Fe^{3+} ,再生成稳定的、具有较好吸附和絮凝性能的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮凝体进行除铁。常用的化学氧化剂主要为臭氧、双氧水、次氯酸钠、次氯酸钙(漂白粉)、氯气和高锰酸钾等。实验中分别以 H_2O_2 为氧化剂对混合污水进行氧化除铁处理。将污水的 pH 值调到 7.0~7.5 后,分别向其中加入不同量的 H_2O_2 进行除铁,将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。PAC 加量为 340 mg/L,新型缓释剂(PAM)加量为 6.0 mg/L,搅拌 5 min 后,实验结果见表 3。

表3 不同氧化剂(H_2O_2)加量下的处理结果Table 3 Treatment results of different oxidant (H_2O_2) adding amount

加药量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	15 min 后上 清液状态	上清液透 光率/%	悬浮絮 体量
2.0	半透明	86.6	较多
4.0	半透明	87.4	较多
6.0	半透明	89.2	较少
8.0	半透明	89.8	较少
10.0	透明	91.7	较多

由表 3 中的实验结果可以看出,氧化剂加量在 10 mg/L 即可达到很好的处理效果。随着除铁剂加量的增加, Fe^{2+} 逐渐转化成 Fe^{3+} ,生成的沉淀物呈青黑色或由褐色逐渐转化为红褐色沉淀;当加量为 10 mg/L 时,滤液澄清透明。因此, H_2O_2 加量应控制为 10 mg/L。

8 pH 值对污水处理效果的影响

随着 pH 值变化,絮凝剂效果会发生变化。pH 值对胶体颗粒表面的电荷、絮凝剂的性质与作用以及絮凝作用本身都有很大的影响。pH 值在 6.5~7.5 范围时,随 pH 值升高,透光率明显上升,其原因主要是 pH 值变化对絮凝剂形成絮体的速度及大小影响较大。pH 值低,则絮凝剂形成絮体的速度慢且絮体小;pH 值高,则形成絮体的速度快且絮体大。不同 pH 值下处理后的污水透光率见表 4。

从表 4 中的试验结果可以看出,当污水 pH 值大

表4 不同 pH 值下处理后的污水透光率

Table 4 The light transmittance of the waste water after the treatment under different pH values

pH	6.5	7.0	7.5	8.0
透光率/%	85.1	88.4	90.6	92.3
沉降速度	较慢	较快	较快	较快

于 7.0 时,预处理可以达到最佳效果。因此,在实际处理中选择 pH 值为 7.0~7.5 之间。

9 结论

对本次混合污水样品水质组成分析和水质改性处理药剂的优选,得出污水改性处理的方法和加药方案。

1) pH 调节剂:采用质量分数为 4% 的 NaOH 调节混合污水 pH 值,pH 值最佳值为 7.0~7.5。

2) 絮凝剂:选用 PAC 为无机絮凝剂,其用量为 340 mg/L。

3) 助凝剂:选用 PAM 为有机絮凝剂,用量为 6.0 mg/(1L 氧化除铁剂);有机絮凝剂与无机絮凝剂加药间隔大于 20 s。

4) 氧化除铁剂:选用 H_2O_2 为除铁剂,用量为 10 mg/L。

由于油田的混合污水每一个时段情况不同,所以污水成分也有相应的变化,在现场实施絮凝方案须针对不同的水样对方案做出相应调整。对于加药口的加药系统,下药量、加水量和下药调解量应根据具体液量的变化,自动调整加药比和加药量。

参考文献:

- [1] 周厚安. 试论钻井废水的处理[J]. 天然气工业, 1993, 13(5): 54—58.
- [2] 江天云. 钻井污水处理实践[J]. 石油钻探技术, 1994, 22(2): 58—60.
- [3] 许坤. 石油钻井污水处理技术研究与应[M]. 北京: 石油工业出版社, 1995: 97—98.
- [4] 李环, 刘烈炜, 邓皓, 等. 河南油田钻井污水处理实验研究[J]. 湖北化工, 2001, 1(1). (余不详)
- [5] 何策, 杨晓峰, 杨迅, 等. 钻井污水处理单元设备及工艺流程研究[J]. 石油机械, 2000, 28(8): 50—53.
- [6] 肖遥, 王蓉莎, 李凡修, 等. 石油与天然气化工[M]. 北京: 石油工业出版社, 2000: 323—326.