

# 高含硅稠油废水深度软化树脂中试实验研究

詹咏<sup>1</sup>, 亓燕<sup>1</sup>, 董滨<sup>2</sup>, 谢加才<sup>3</sup>, 蒋生健<sup>4</sup>, 周海东<sup>1</sup>

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 3. 中国石油辽河油田分公司, 辽宁 盘锦 124010; 4. 中国石油辽河油田分公司欢喜岭采油厂, 辽宁 盘锦 124114)

**摘要:** 稠油废水是将饱和蒸汽注入油层,降低稠油粘度,采出液经过油水分离出的水。废水中不仅含有大量的阳离子(如  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  等),还有大量的阴离子(如  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  等),成分比较复杂。若经过处理后作为热采锅炉给水,具有很大的经济效益、社会效益和环境效益。本实验省去了传统处理稠油废水工艺中除硅这一环节,通过筛选两种新型的树脂吸附废水中的离子来进行深度软化。实验表明:废水软化前的平均硬度为 79 mg/L,软化后硬度为未检出,达到了锅炉回用的标准。

**关键词:** 高含硅; 稠油废水; 新型树脂; 废水深度软化; 废水硬度

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1672-643X(2013)01-0081-03

## Pilot experimental research on heavy oil waste water contained high silicon depth softening resin

ZHAN Yong<sup>1</sup>, QI Yan<sup>1</sup>, DONG Bin<sup>2</sup>, XIE Jiakai<sup>3</sup>, JIANG Shengjian<sup>4</sup>, ZHOU Haidong<sup>1</sup>

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. School of Science and Environment, Tongji University, Shanghai 200092, China; 3. Liaohe Oilfield Co. Ltd, PetroChina, Panjin 124010, China; 4. Glad Ridge Production of Liaohe Oilfield Co. Ltd, PetroChina, Panjin 124114, China)

**Abstract:** The heavy oil wastewater comes from the process that the saturated steam is injected into the oil reservoir so that it can reduce the viscosity of polymer solution, then the produced fluid is also decomposed through the oil and water. Wastewater not only consists of a lot of cation (such as  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), but also a lot of anion (such as  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ). The composition is very complex. It will bring a lot of economic, social, and environmental benefits if it is used by thermal recovery boiler after treatment. This experiment save the desilication which is one step of the traditional treatment of heavy oil wastewater, and choose two new types of resin to deeply soften the resin which has a good ability to adsorb wastewater. The experiment shows that the average hardness of waste water is 79 mg/L before softened, the hardness is also not detected, so it reaches the standard of boiler reuse.

**Key words:** high containing silicon, heavy oil wastewater, new type of resin; deep softening, hardness

## 1 研究背景

辽河油田是我国最大的稠油生产基地,每年生产 800 万 t 稠油。若排放到水环境中会造成严重的环境污染、资源浪费。稠油废水水质成分比较复杂、稳定性很好,若将其变废为宝,有着长远的影响意义,因此需要对其进行循环再利用,做到资源化、合

理化。随着稠油热采方式的改变,产生的稠油废水量也日益增多。其水质具有水温较高、粘度大、油水密度差小、乳化严重、生物可降解性差、处理难度大等特点,因此对其处置是油田面临的一个严峻问题。

近几年来,国内外对稠油废水深度处理的研究也越来越多。国外对其研究较早,早在 20 世纪初就开始了工业性试验。加拿大冷湖油田在 1964 年便

收稿日期:2012-10-16; 修回日期:2012-11-05

基金项目:中国石油天然气集团公司科学研究与技术开发项目:高含硅稠油污水回用锅炉先导试验研究(2010B-1307);上海市科委污水处理领域共性关键技术及产品研究(08DZ2290602);上海市教委重点学科建设项目资助(J50502);国家自然科学基金项目(51279108);上海市教委科研创新项目(12YZ100);国家重点实验室开放基金(12K11ESPCT)

作者简介:詹咏(1971-),女,江西南昌人,博士,副教授,研究方向:水污染控制工程方向。

通讯作者:董滨(1978-),男,山东青岛人,博士,副教授,从事水污染控制方面的教学研究工作。

采用蒸汽驱开采稠油,并于1978年将稠油污水处理后用于热采蒸汽锅炉。美国的稠油污水处理技术,主要采用API隔油池技术,CPI隔油池技术,液-液旋流技术和气浮选技术等的组合。这些技术大都根据生产实际情况确定工艺及技术,以达到投资少、效益高等特点。在国内,一般的稠油废水的处理流程大体上包括除油、除悬浮物、除硅、软化4个环节。针对油田的不同的水质特点,其处理方案在不断的改进,其中的单个环节也在不断的完善,其中微生物降解除油技术和膜分离精细除油过滤技术就是两种比较新颖的技术,并且有着很好的应用价值。但是在除硅这个环节上尚存在一些问题,如加药多、硅泥量大、成本高、后续过滤器结构严重腐蚀等。软化后的水对钙镁离子的去除不彻底甚至会伴有其他离子的出现,造成严重的结垢或腐蚀问题。本实验的目的是省去除硅这一环节通过大量的小试实验,对水质的特性进行深入的研究,再以稠油废水为原水探究去除率最好、再生效果最好的树脂。实验表明新型的大孔弱酸树脂和新型的螯合树脂具备了这一优势,具有很好的物理、化学水力性能,同时有着很大的应用价值。在运行3个月后,处理稠油废水大约有 $1\text{万 m}^3$ 左右,其软化水质中的硬度可以降到20 ppb以下,达到了锅炉回用的水质标准。

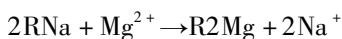
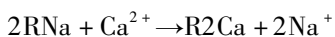
## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器

调节水箱(2000 mm × 1500 mm × 2000 mm),过滤罐,软化器(Φ800 mm × 4901 mm),外输水箱(2500 mm × 2000 mm × 2400 mm),防腐泵,锅炉。

### 2.2 树脂的选取

树脂的选取是整个实验的中心环节。利用树脂对稠油废水进行吸附实际上是利用离子交换原理。由于离子交换法具有运行费用低、简单管理、出水水质易于控制等优点,因此应用比较广泛。其基本原理是利用树脂中的活性离子与水中的钙镁离子进行交换,将原水中的钙镁脱离。饱和的树脂用再生剂再生后可重新使用。吸附的反应式为:



本文以高含硅稠油废水为实验对象,通过小试实验从树脂的运行流速、吸附周期、再生工艺等多个方面进行了研究探索,得出新型的大孔弱酸树脂和新型的螯合树脂具有吸附效果好、较大的吸附周期、抗油污染性能好、成本低等优点,因此有很好的应用

价值。表1为两种树脂的性能参数对照。

名称	mmol/g, 元/t, a				
	静态工作交换容量 $q_e$	反应速率 $k$	再生周期 (倍树脂体积)	处理成本	使用年限
新型大孔弱酸树脂	2.93	0.1919	1500	1.00	3
新型螯合树脂	1.73	0.4223	1500	0.80	3

从表1可见,新型大孔弱酸树脂由于交换容量比较大作为中试实验的一级软化树脂,新型螯合树脂由于反应速率比较大作为中试实验的二级软化树脂。达到了很好的效果。从处理成本上看两种树脂的成本也是很低的,能够很好的节约成本,提高效率。

### 2.3 树脂的中试试验

以小试实验的理论为基础,对高含硅稠油废水进行现场中试实验软化研究。本实验的稠油废水经过混凝沉降、除油、溶气浮选后的辽河油田高含硅稠油废水。其大体的实验路线图见图1。

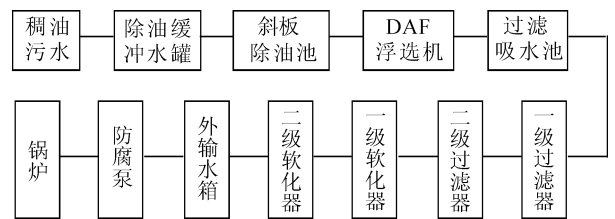


图1 树脂中试实验路线图

图1是整个树脂中试试验的流程图。经过除油、浮选处理后的废水先进入调节水箱,用来缓冲水量,均匀水质及废水温度,以避免冲击负荷对后续处理设施的影响。其中一级二级过滤罐为串联连接,内装有无烟煤、石英砂、石硫石等滤料。一级二级软化罐为串联组合,其底部装有石英砂、滤垫层,防止树脂在投运过程中的流失。软化罐的作用是采用离子交换原理去除水中钙镁等结垢离子。外输水箱内的水便是软化后的水,直接进入锅炉。经中试软化后的水的硬度可以降到20 ppb以下,达到了锅炉回水水质的标准。

### 2.4 中试试验运行情况

中试试验运行了3个月,共处理了 $1\text{万 m}^3$ 左右稠油废水,平均每天处理 $150\text{ m}^3$ 左右的废水,为保证运行的顺利进行,采用了两级软化罐,每一级又有两个罐串联使用,第二级作为保护罐。一旦第一级软化罐树脂交换饱和,停用第一级,污水直接进入第二级软化罐。连续运行3个月来,出水硬度一直都达到锅炉回用的标准(20 ppb),并连续出现未检出的现象。树脂的再生周期在7~10 d之间,再生液为酸液和碱液,再生方式为碱-酸-碱,运行期间软

化效果比较理想。稠油废水中的 pH 值是判断结垢与腐蚀的重要因素之一。水样检测表明其 pH 值波动不大,都稳定在 4~8 的范围内。而传统的除硅后经过深度软化后的废水运行 3 个月后,出水的硬度都在 40 ppb 左右。可见,中试试验去除硬度的效果要好。表 2 为中试试验部分水质检测指标情况。

表 2 中试试验部分水质检测指标情况  $\text{m}^3, \text{mg/L}, \text{ppb}$

日期	运行 时间	单日 过水 量	pH 值		DO		钙镁离子总和以 Ca 计		
			外输水 箱出口	锅炉 进口	锅炉 进口	外输水 箱出口	进口	进口	进口
2012-09-01	1	198	6.88	7.21	0.91	bdl	bdl	bdl	
2012-09-02	2	158	6.97	7.20	2.08	bdl	bdl	9.6	
2012-09-03	3	158	6.99	6.93	2.01	6.0	bdl	bdl	
2012-09-04	4	16	6.85	6.97	2.11	bdl	bdl	bdl	
2012-09-05	5	189	6.93	7.07	2.15	bdl	bdl	8.9	
2012-09-06	6	205	6.67	7.17	1.98	bdl	bdl	bdl	
2012-09-07	7	192	7.03	7.14	1.10	bdl	8.3	bdl	
2012-09-08	8	197	7.11	7.00	1.05	bdl	bdl	bdl	
2012-09-09	9	218	7.24	6.98	0.96	bdl	bdl	bdl	
2012-09-10	10	184	6.97	7.21	1.00	bdl	bdl	bdl	

表 2 中 bdl 为结果未检出,由表 2 可见试验运行比较稳定,钙镁离子的去除效果显著。

### 3 结 语

本实验针对在除硅工艺中的存在的问题进行了改进,通过小试试验进行研究,得出了两种新型的树脂,新型大孔弱酸树脂和新型的螯合树脂,并将其应用到稠油废水深度软化的中试试验中,试验表明,此方案大大降低了钙镁离子,对防止锅炉的结垢现象取得了很好的效果。从运行成本上看,与常规的除

(上接第 80 页)

施肥系统中的应用:设计自动搅肥系统(即建立一带搅拌机的施肥池)+三级过滤系统。可以预期,在水肥利用效能更为理想的滴灌设施载体条件下,高浓度复合肥料取得更为理想的应用效果。在节水灌溉施肥中针对性推广水溶性较好的高浓度复合肥料,是解决当前香蕉施肥操作复杂、肥料配比不科学、肥料利用率不高、产业效益不佳的有效途径。

#### 参考文献:

- [1] Neilsen D, Parchomchuk P, Nelsen G H, et al. Using soil solution monitoring to determine the effects of irrigation management and fertigation on nitrogen availability in high-density apple orchards[J]. Journal of the American Society for Horticultural Science, 1998, 123(4): 706-713.
- [2] 谭宏伟. 香蕉施肥管理[M]. 北京:中国农业出版社,

硅工艺比较,本工艺成本节约了 40% 以上,既解决了稠油废水难处理的问题又带来了很好的社会效益和经济效益,因此,高含硅稠油废水深度软化中试试验具有重要的研究价值,可以推广到其它油田稠油废水的处理中。

#### 参考文献:

- [1] 张伟,王景峰,李官贤,等. 辽河油田稠油废水生物治理初步研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(3): 37-39.
- [2] 雷乐成,陈琳,何锋. 油田稠油废水处理新工艺[J]. 中国给水排水, 2002, 18(11): 69-70.
- [3] 雷乐成,陈琳. 油田稠油污水深度处理回用热采锅炉的软化处理技术[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(4): 355-360.
- [4] 张艳芳. 油田深度处理污水硬度的分析方法优选及改进[J]. 精细石油化工进展, 2008, 9(10): 53-54.
- [5] 王洪,李海波. 稠油废水预处理工艺[J]. 环境工程, 2007, 25(6): 26-27.
- [6] 王鑫,郭书海,李凤梅,等. 稠油废水生物处理主要影响因素分析[J]. 环境科学研究, 2006, 19(4): 42-46.
- [7] 李金林,于鹭. 稠油废水回用热采锅炉供水工艺与工程实践[J]. 工业水处理, 2006, 26(5): 87-90.
- [8] 裘湛,黄翔峰,闻岳,等. 稠油废水回用热采锅炉除硅试验研究[J]. 环境工程, 2005, 23(4): 83-88.
- [9] 闻岳,章非娟,余志荣. 稠油废水处理再生后回用于热采锅炉的研究[J]. 工业给排水, 2004, 30(1): 43-45.
- [10] 孙绳昆,宋英男. 稠油废水处理回用于热采锅炉用水[J]. 中国给水排水, 2000, 16(10): 52-54.
- [11] 王鸽,边田镇,孙万里. 超稠油污水深度处理工艺技术[J]. 油气田环境保护, 2009, 19(S1): 32-38.
- [12] 2010.
- [13] 洗昌清,王振兴,刘丽艳,等. 海南省香蕉微喷灌技术示范研究[J]. 中国农村水利水电, 2003(12): 61-62.
- [14] 穆荣哲,汤建伟,张宝林. 全水溶性高浓度 NPK 复合肥料的工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2006(1): 16-17.
- [15] 庄伊美. 香蕉营养与施肥[J]. 福建果树, 1990(1): 36-43.
- [16] 符春涛. 钾肥对香蕉的效应[J]. 海南农业科技, 1998(4): 9-12.
- [17] 姚丽贤,周修冲,蔡永发. 香蕉适宜氮、钾肥施用比例研究[J]. 广东农业科学, 2004(1): 35-36.
- [18] 邓兰生,颜自能,龚林,等. 滴灌与喷水带灌溉对香蕉生长及水肥利用的影响[J]. 节水灌溉, 2010(8): 45-48.
- [19] 潘瑞焜. 植物生理学(第五版)[M]. 广州:高等教育出版社, 2004.
- [10] 朱治强. 香蕉植株的养分吸收积累与花芽分化的关系研究[D]. 儋州:华南热带农业大学. 2003.