

生物处理方法在渤西终端含油污水 COD 处理工艺中的应用

丁九亮

中海石油(中国)有限公司天津分公司,天津塘沽,300452

摘要 渤西终端含油污水处理系统由隔油、浮选和过滤等装置组成,经其过滤达标排放的出水含油量一般均在 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,但其他污染物,如 COD、挥发酚等含量未达到国家排放标准。为解决这一问题,中海石油(中国)有限公司天津分公司与北京金源环境保护设备有限公司和中国科学院成都生物研究所合作,在渤西终端对含油污水进行了生物处理试验,取得了重大突破,生物处理方法在渤西终端污水处理试验获得成功。这为此项技术在石油、石化行业中的推广奠定了基础。对 1999 年初至 2001 年 1 月进行的渤西终端含油污水去除 COD 项目,包括室内试验、现场中间试验、专题研究、初步设计、装置试运行及投产等进行了论述。

关键词 渤西油田群 生物处理 渤西终端 中间试验

渤西油田群由歧口 18-1、歧口 17-3 和歧口 17-2 等 3 个油气田组成。该油田群以歧口 18-1 油田为中心,各油田产出的油气水经混输管道输送到歧口 18-1 平台进行处理。处理后的油(含水 30%)和气分别经 2 条 46.5 km 长的上岸管道,输送到位于天津塘沽的渤西油气处理厂(渤西终端)进行最终处理,然后供给用户。

渤西油气处理厂于 1997 年 11 月建成投产,投产后设备及工艺系统运行正常。根据国家环保总局“三同时”的要求,厂内建成了一套自动化程度较高的含油废水处理装置,其主要处理工艺为斜管隔油、浮选、核桃壳过滤等。这套装置对浮油、乳化油、悬浮物等污染物具有很好的去除效果,经处理的水中上述污染物含量均能达到排放标准。为确保排放污水中的各项指标都达到标准,我们于 1998 年 10 月在渤西终端取了 3 次水样,请中国石油天然气集团公司廊坊监测总站作了分析化验,结果水中 COD、挥发酚 2 项指标未能达标:COD 的国家排放标准为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而渤西终端核桃壳过滤出口 COD 的质量浓度为 $600 \sim 700 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;挥发酚的排放标准为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,而渤西挥发酚的质量浓度为 $3.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。鉴于此,我们委托北京金源环境保护设备有限公司进行了含油污水生物处理室内小试、现场中试、专题研究和生物处理装置初步设计,并最终完成了生物处理装置的建造和投运。本文对上述研究、设计过程作一介绍,并对生物处理的原理和效果作了分析。

1 生物处理方法的研究历程

1.1 项目由来及背景

渤西油气处理厂含油污水处理出水水质化验结果显示 COD、挥发酚 2 项指标超标,据此我们向北京金源环境保护设备有限公司发出了技术咨询。其后,北京金源环境保护设备有限公司与中国科学院成都生物研究所合作在室内进行了小试(室内试验),小试结果认为:采用生物处理方法去除 COD 和挥发酚在技术上是可行的。为了验证室内试验结果,确保生物处理装置投运后能够有效地处理含油污水,我们与北京金源公司于 1999 年 3 月 8 日签署了中试(中间试验)合同。

1.2 研究历程

中试工作是在渤西油气处理厂现场进行的。1999 年 4 月,北京金源公司和成都生物研究所的研究人员进入现场开始试验,同时廊坊监测总站技术人员对试验进行了跟踪监测化验。6 月底中试报告完成,召开了

专家审查会。专家认为:对渤西含油污水采用生物处理方法去除 COD、挥发酚是可行的;由成都生物研究所筛选的菌种是有效的;出口水中 COD 的质量浓度平均达到 $106 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,挥发酚、硫化物和 BOD 等污染物全部达标。专家建议:应对污水中使用的各种化学药剂进行研究和试验,分析药剂对 COD 的贡献和对处理工艺的影响,以筛选最佳菌种。

根据专家建议,我们确定了专题研究内容,包括投加杀菌剂的效果监测、化学药剂对处理 COD 的影响以及微生物对杀菌剂浓度的允许范围等。1999 年 9 月底完成了这些专题研究,并在 2000 年 1 月完成了生物处理装置的初步设计报告;此后,相继开展了生物处理装置的详细设计、采办、建造、安装等工作,该装置于 2001 年初投入运行。

从有关化验数据看,生物处理方法对渤西含油污水中 COD、挥发酚等污染物的去除是成功的,效果是好的,因此认为此项工艺技术值得在海洋石油含油污水处理工艺中推广使用。

2 生物处理原理及中试

2.1 渤西油气处理厂含油污水处理现状

渤西油气处理厂污水处理系统为三级处理系统,最大处理能力为 $92 \text{ 万 m}^3 \cdot \text{a}^{-1}$,主要设施包括斜管除油罐、浮选机及核桃壳过滤器等。该系统的工艺流程(图 1)为:污水除油罐出水进入斜管除油罐沉降,去除 80% 的浮油及部分悬浮物,然后进入浮选机进一步处理,使出水含油量 $\leq 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;经浮选处理后的污水进入核桃壳过滤器过滤,使含油量 $\leq 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后外排。

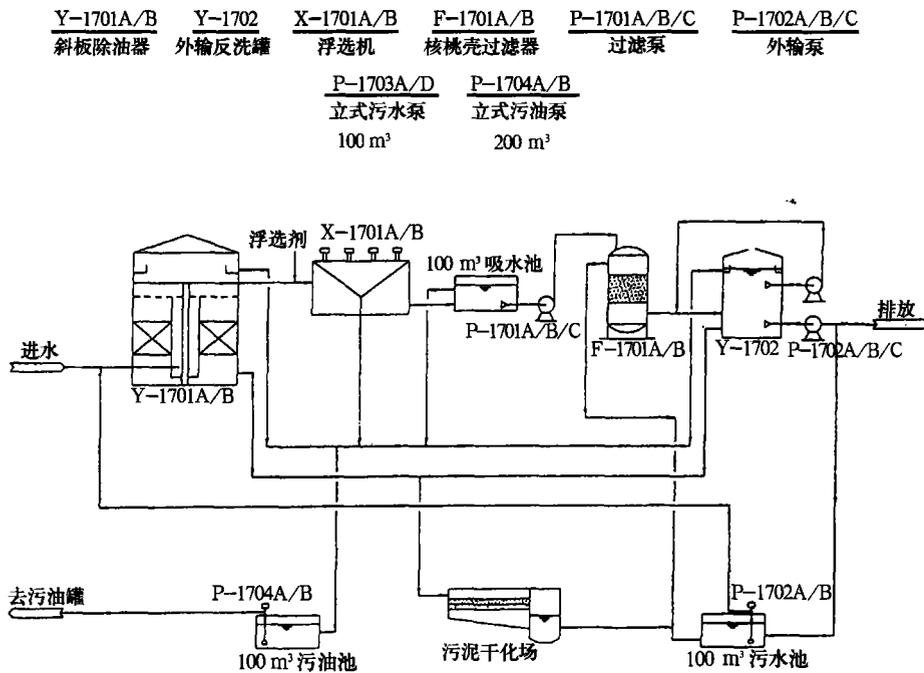


图 1 渤西油气处理厂污水处理工艺流程图

2.2 生物处理方法处理石油废水的机理

现代废水处理技术,按处理原理不同,可分为物理、化学、物理化学和生物化学等 4 种处理方式。一般来说,废水中所含污染物的种类和污染物在水中存在的形式是多种多样的,因此不能期望只用一种处理方法就能把所有的污染物去除殆尽,往往需要由几种方法组成一个处理系统,才能完成所要求的处理功能。

废水的生化处理方法是利用生物的新陈代谢作用,对废水中污染物进行转化和稳定,使之无害化。对污

染物进行转化和稳定的主体是微生物,而微生物具有来源广、易培养、繁殖快、对环境适应性强等特点,且微生物生存条件温和,其新陈代谢不需要高温高压,所以用生化法促使污染物转化的过程与一般化学法相比,处理废水的费用更低,运行管理更方便,因而生化法是废水处理工艺中较为重要的处理方法之一。

微生物降解石油污染物的基本原理是:石油污染物绝大多数是碳氢化合物,也含少量的氧、氮、硫等有机化合物元素。微生物则以这些碳氢化合物作为生长的碳源和能源。石油烃等碳氢化合物经微生物吸收后,大部分通过呼吸作为生长的能源被消耗,少量碳氢化合物作为微生物合成机体物质的骨架被微生物利用。经过这一系列的生化作用过程,石油废水中的污染物即得到彻底的降解。

此外,选择合适的菌种是提高处理效果的有效途径。渤西油气处理厂含油废水属石蜡基石油废水,固体石蜡和挥发酚含量较高,还有少量多环芳烃。挥发酚和多环芳烃较难降解,必须采用特殊的菌株。

中国科学院成都生物研究所多年来一直致力于石油污染物的微生物降解研究。“九五”期间该所利用从油田含油废水污染的土壤、石化炼油废水污染的水体及生物处理装置污泥中分离、筛选和驯化获得的菌株 K-1 至 K-8 进行优化组合,在洛阳石化总公司完成了一项废水处理示范工程。该菌株在含油废水中发展速度快,能高效降解石油烃、酚和其他难于降解物质,其中 COD 的进口质量浓度为 $180\sim 3\ 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,出口可达到 $34\sim 83\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,挥发酚则为 $0.46\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用该所的菌株对渤西终端废水进行的室内小试也取得了较好的效果,因此,确定用该生物所的高效微生物菌群作为中试的主要微生物。

2.3 中试及专题研究

1999 年 4 月中旬至 5 月底,中海石油(中国)有限公司天津分公司和北京金源环境保护设备有限公司、中国科学院成都生物研究所合作在渤西油气处理厂进行了渤西终端含油污水生物处理中试,并于 9 月中旬完成了专题研究。

2.3.1 中试

中试设施及流程见图 2。中试期间,请廊坊监测总站按照国家标准对试验进行了跟踪分析化验,结果见表 1。

表 1 中试生物处理装置稳定运行阶段 COD 去除情况

序号	水质指标(COD)		
	进口质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	出口质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	去除率/%
1	346.0	110.0	68.2
2	358.0	103.0	71.2
3	339.0	95.8	70.0
4	392.0	120.0	69.4
5	339.0	102.0	69.9
6	365.0	103.0	71.8
7	363.0	93.3	74.3
8	350.0	110.0	68.6
9	350.0	114.0	67.4
10	321.0	98.3	69.4
11	380.0	118.0	68.9
12	482.0	126.0	73.9
13	434.0	85.9	80.2
14	433.0	92.5	80.2
15	423.0	118.0	72.1
16	432.0	128.0	69.7
17	408.0	96.8	76.3
18	394.0	100.0	74.6
19	446.0	121.0	72.9
20	371.0	95.5	74.2
平均	385.3	106.5	72.3

说明:COD 标准为 $120\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

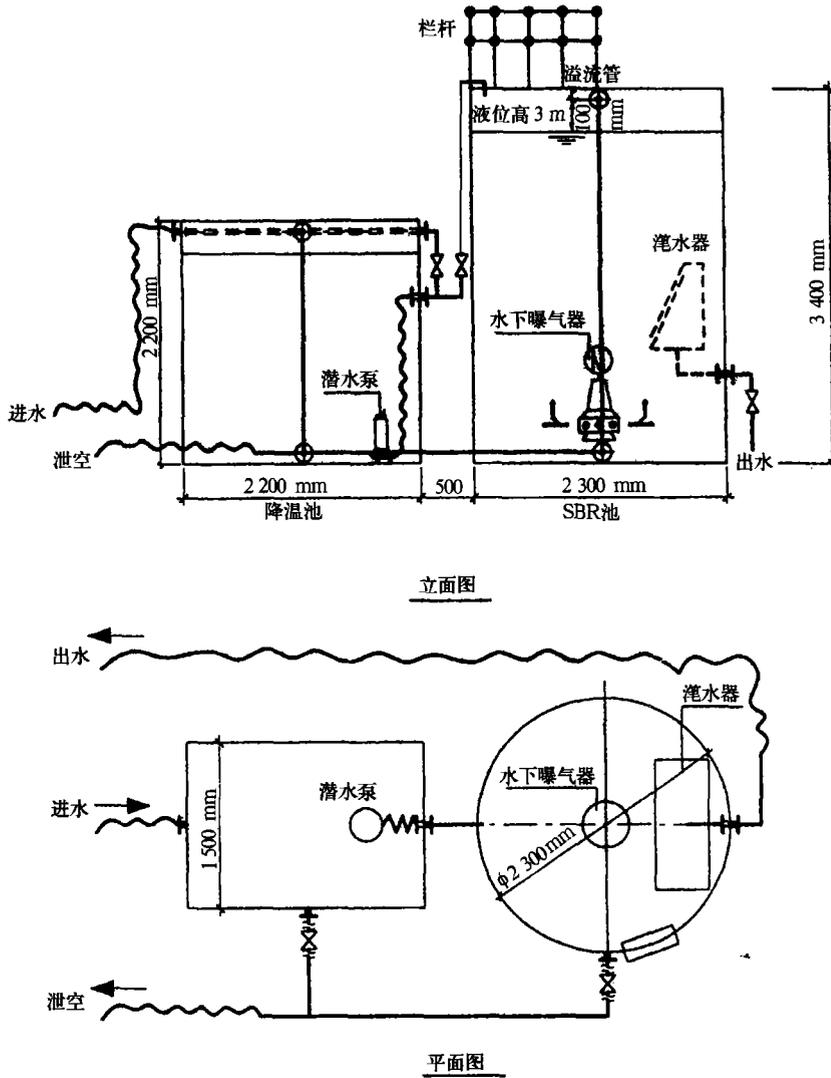


图2 中试装置示意图

试验结果表明:

- 1) 在进口废水中检测出的苯酚类、萘、菲、苯并噻唑、烷烃类、酰胺和酮类化合物,在出口未被检测到。
- 2) BOD在进水中质量浓度平均为 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,出水中仅为 $3.13 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,去除率达 97.4%。
- 3) 对 COD 的去除率平均达 72.3%,出水中 COD 的质量浓度均在 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,基本达到排放要求。

4) 占有有机物体积分数仅 3.5% 的苯二羧酸脂,经处理后反而得到了富集,增大到 75.1%;分析认为,这类物质可能是投加破乳剂、除垢剂后形成的,且很难降解,因而应适量减少和控制上游投药。

此外,生物处理方法对挥发酚、硫化物、油类及悬浮物等污染物,也有很好的去除效果。

2.3.2 专题研究

根据中试结果及专家审查意见,我们确定了 10 个研究专题,包括:投加杀菌剂的效果监测分析,化学药剂、杀菌剂对污水 COD 的影响,生物处理方法对化学药剂产生的 COD 的去除效果,杀菌剂的微生物允许质量浓度试验等。

生物处理方法虽然具有一定的优势和特点,但也存在一些需要研究解决的技术难点。例如:渤西终端污水含盐量高,温度高,且含有多种杂环烃,普通微生物在这种水质条件下很难存活,更难达到高处理效率;因

此,是否能筛选到适应这种水质的高效微生物菌种是应用生物处理法的关键。其次,渤西油气处理厂在原油脱水、污水处理过程中投加了各类化学药剂,因而要求所选微生物不仅具有处理含油废水的能力,而且具有处理含化学药剂废水的能力。此外,对污水系统投加了杀菌剂,因而要求微生物能够承受杀菌剂的毒性。

上述问题,经专题研究后均已获得圆满解决。研究认为,化学药剂本身对微生物降解其他污染物的过程几乎没有影响,不产生抑制和干扰作用。通过在原中试的污泥系统中加入经过筛选、驯化和培养的降解季胺类有机物(杀菌剂主要成分)的菌种,污泥已具有抵抗杀菌剂的能力。

总之,通过中试和专题研究,在渤西油气处理厂采用生物处理方法取得了大量有价值的成果;这些成果为工程实施的可靠性提供了有力保障。

3 用生物处理方法降解 COD 的效果分析

经过详细设计、土建施工、设备安装及系统调试,2000 年 10 月底渤西油气处理厂生物处理装置实现了投料运行,经出水水质连续监测,COD 指标均在 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。2001 年 1 月 15 日该项工程基本竣工。对该装置的调试结果为,处理能力可达 $860 \text{ t} \cdot \text{d}^{-1}$,达到设计要求。廊坊环境监测总站的监测结果显示,处理后的排放污水污染物指标全部合格、达标,COD 的去除率平均为 80%。表 2 为监测分析结果。

表 2 廊坊环境监测总站的监测分析结果(2001 年) $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

采样日期	采样点	COD	矿物油
01-12	生化池进口	482	8.22
	活性炭过滤罐出口	111	0.72
01-13	生化池进口	607	7.26
	活性炭过滤罐出口	101	1.09
01-14	生化池进口	526	
	活性炭过滤罐出口	119	

从表 2 看出,生化池进口污水 COD 的质量浓度在 $482 \sim 607 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内,经生化处理和活性炭过滤后出口 COD 的质量浓度均在 $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,达到设计要求和国家排放标准。

据此可以认为:

1) 渤西油气处理厂生物处理装置所选用的生物处理方法先进合理,其设备精良,自动化程度高,与国内同类污水处理厂相比,该工程是一项相对优质的工程。

2) 在调试过程中,微生物经受住高氯根($12\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、高浓度药剂(主要为浮选剂)的冲击,这证明中国科学院成都生物研究所优选培养的特殊功能菌,不仅对渤西终端污水有较强的针对性,而且具有独特的耐盐、耐药剂能力。

3) 渤西油气处理厂生物处理装置的建成、投产有着极为重要的意义。它标志着我国在石油、石化行业高难度废水处理工艺方面已经取得突破性进展,且生物处理方法值得在石油废水处理工艺中推广应用。

4) 目前渤西油气处理厂排放污水中 COD 的指标已基本稳定;今后需进一步探索运行管理经验,使出水水质稳定达标,防止污染。

(收稿日期:2001-06-06;编辑:张金棣)

12% HCl > 8% HBF₄。

2) 动、静态顺序污染试验评价显示:顺序污染对储层损害程度达到 86.70%~95.8%,损害相当严重。

3) 工作液损害程度排序为:钻井液损害 > 射孔液损害 > 固井水泥浆损害 > 海水调节液,损害程度为 74.56%、72.12%、39.1%、2.68%。

4) 钻井液的损害程度为入井工作液之首,其损害机理主要为:泥浆滤液进入储层造成水敏损害和处理剂对油层的损害,其固相和碱敏损害较小。

5) 射孔液对储层的损害机理主要为:滤液进入储层造成水敏,孔隙对高黏流体吸附造成损害。

6) 水泥浆对储层的损害机理主要为:滤液造成 CaCO₃ 沉淀,水敏对储层损害。

5.2 建议

1) 绥中 36-1 油田的油层水敏和盐敏为中等偏强,因此各种入井工作液应防止水敏造成的地层损害。

2) 酸敏损害表现为中等偏弱,对于储层可以利用酸化解堵来提高产量,但须防止水敏损害。

3) 由于储层胶结很疏松,应防止各种作业后出现出砂。

4) 工作液进入储层后,应防止无机垢沉淀堵塞油层。

5) 钻井作业时可用屏蔽暂堵保护储层技术来预防后续作业对储层的损害。

(收稿日期:2000-10-18;编辑:张金棣)

作者简介

丁九亮:高级工程师,1945年出生,1969年毕业于北京石油学院开发系采油专业,现在中海石油(中国)有限公司天津分公司勘探开发部工作

施丽娟:博士研究生,1976年出生,现就读于上海交通大学船舶与海洋工程学院船舶与海洋结构物设计制造专业

范模:高级工程师,1960年出生,1982年毕业于上海交通大学船舶与海洋工程设计专业,现在中海石油研究中心工作

马保伟:工程师,1970年出生,1993年毕业于武汉工业大学自动化系,现在中海石油(中国)有限公司天津分公司工程部工作

邓明毅:副教授,1960年出生,1982年毕业于浙江大学化学系化学专业,现在西南石油学院从事钻井液、完井液的教学和研究工作

岳江河:高级工程师,1962年出生,1983年毕业于西南石油学院采油工程专业,现为中海石油(中国)有限公司天津分公司钻井部秦皇岛 32-6 油田完井项目经理

林少宏:高级工程师,1962年出生,1985年毕业于西南石油学院钻井工程专业,现为中海石油(中国)有限公司天津分公司钻井部绥中 36-1 油田完井项目经理

帅健:教授,博士,1963年出生,1982年毕业于武汉化工学院,现在石油大学(北京)从事工程力学与油气管道、储罐强度方面的教学与科研工作

熊友明:教授,硕士,1963年出生,1984年毕业于华东石油学院采油工程专业,1987年毕业于西南石油学院油气田开发工程专业硕士研究生班,现任教于西南石油学院完井技术中心

余建星:教授,博士,博士生导师,1958年出生,1984年毕业于天津大学海洋与船舶工程系,1992年在上海交通大学取得博士学位,现为天津大学建筑工程学院院长

陈国明:教授,博士生导师,1962年出生,1982年毕业于华东石油学院机械系石油矿机专业,现任教于石油大学(华东)机电工程学院

本刊

Sponsor CNOOC Research Center
 Publisher CHINA OFFSHORE OIL & GAS (Engineering) Editorial Department
 Address Jingxin Building, Jia 2, Dongsanhuan Bei Rd, Beijing, China
 Post Code 100027 ISSN 1001 - 7682, CODEN ZHYGEQ

CONTENTS

·RESEACH·

Application Practice of Biological Method in the COD Process for Oily Water at Boxi Terminal

..... *Ding Jiuliang*(1)

Abstract: The sewage water treatment system at Boxi terminal is composed of separation, floatation and filtration. The oil content after filtration is generally less than $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. However, the other pollutants such as COD, and volatile hydroxybenzene, etc. are not met with the national standards. Therefore, in cooperation with Chengdu Biological Research Institute, a biological treatment test for the sewage water at Boxi terminal was run by CNOOC Ltd. Tianjin Company and Beijing Jinyuan Company, and a major technical breakthrough has been made. The experimental test of biological method was successfully used in sewage water treatment at Boxi terminal, which set up a basis for a wide use of this method in petroleum and petrochemical sectors.

This paper gives an overview of COD removal project at Boxi terminal including laboratory test, pilot test, special research, preliminary design, commissioning and start-up from early 1999 to January 2001.

Key Words: Boxi oil field group, biological treatment, Boxi terminal, intermediate test, monographic study

Analysis of Bibration Characteristics for Jack-up Rigs *Shi Lijuan, Li Dongsheng, Pan Bin*(6)

Abstract: Some vibration problems have been occurred in offshore operations of jack-up rigs. In order to review the vibration features of jack-up rigs, Shengli no.5 platform was used as an example, by using large scale finite element analysis software MSC/NASSTRAN to analyze its vibration performance and draw related conclusions which may be used as a good reference in the analysis and upgrading equipment of the jack-up rig.

Key Words: jack-up rig, vibration, finite element analysis

Feasibility Study of a Setdown Project of an Oil Tanker *Fan Mo, Guan Jinliang*(9)

Abstract: This reviews the feasibility study of the setdown project of an oil tanker for NB 35-2 oil field development, and the analysis and calculation done, providing a new ideal for offshore engineering.

Key Words: Xiwang Hao oil tanker, setdown of an oil tanker, study and discussions

The Factors to Affect the Current Efficiency of Aluminum Alloy Anodes *Qu Jun-e, Qi Gongtai*(11)

Abstract: Al-Zn-In-Sn-Mg and Al-Zn-In-Sn-Mg-RE alloy anodes were solution-treated. The current efficiency and negative differential effect coefficients of treated and untreated anodes were studied in a 3% NaCl solution at 20°C and 65°C. The way how negative differential effects and grains falling affected the current efficiency of anodes was discussed.

Key Words: aluminum alloy, sacrificial anodes, current efficiency

·DESIGN AND CONSTRUCTION·

Design and Commissioning for the Data Communication Between DCS and PLC in SZ 36-1

Onshore Terminal *Ma Baowei*(14)

Abstract: The communication configuration between DCS and different PLCs is described in this paper, including the system