



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107265752 A

(43)申请公布日 2017. 10. 20

(21)申请号 201710379953.7

(22)申请日 2017.05.25

(71)申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门大街22号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

(72)发明人 赵辉 邱小云 龚小芝 常田

(74)专利代理机构 北京卫平智业专利代理事务所(普通合伙) 11392

代理人 符彦慈 董琪

(51)Int. Cl.

C02F 9/14(2006.01)

C02F 101/10(2006.01)

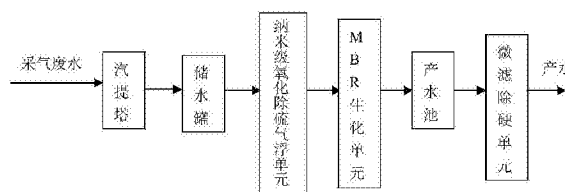
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种采气废水脱硫净化预处理工艺

(57)摘要

本发明涉及一种采气废水的脱硫净化预处理工艺。更具体地是包括了除硫、除有机物和总氮、除硬三步处理单元的预处理工艺,为进一步深度处理提供合格原水。本发明预处理工艺流程包括汽提脱硫,除去采气废水中大部分的H₂S,再通过纳米级氧化除硫气浮单元除去采气废水中剩余的H₂S,再经过“缺氧-好氧-MBR膜”生化处理工艺去除采气废水中的有机物和总氮,再经过微滤除硬单元去除采气废水中的结垢性物质。本发明为采气废水深度处理预处理工艺,流程简单、有效,有针对性地去去除采气废水中的硫、悬浮物、有机物、总氮及硬度,为后续深度处理工艺的的稳定运行,提供合格的进水水源。在高硫、高COD、高硬度废水的处理方面具有十分广阔的应用前景。



1. 一种采气废水脱硫净化预处理工艺,其特征在于:包括以下步骤:

(1)、采气废水进入汽提塔,采用汽提方法去除采气废水中的硫化氢,汽提出水进入储水罐;

(2)、汽提出水从储水罐经管道进入纳米级氧化除硫气浮单元,进行脱硫和除悬浮物处理,形成氧化出水;

(3)、氧化出水进入MBR生化单元,进行有机物和总氮的去除,形成的生化出水进入产水池;

(4)、生化出水从产水池进入微滤除硬单元,去除生化出水中的结垢性物质,降低产水的硬度。

2. 如权利要求1所述的采气废水脱硫净化预处理工艺,其特征在于:步骤1中所述汽提塔塔釜温度为110-160℃,汽提塔塔顶温度为85-105℃,汽提塔压力为0.15-0.6MPa。

3. 如权利要求1所述的采气废水脱硫净化预处理工艺,其特征在于:步骤1中所述硫化氢从汽提塔塔顶蒸出,进入硫磺回收装置;汽提出水从汽提塔塔底流出,进入储水罐。

4. 如权利要求1所述的采气废水脱硫净化预处理工艺,其特征在于:步骤2中,纳米级氧化除硫气浮单元包括:纳米气泡发生装置和反应池,纳米气泡发生装置安装在管道上,在管道中投加氧化剂和酸,管道上的纳米气泡发生装置将汽提出水、氧化剂和酸的混合物射入纳米级氧化除硫气浮单元的反应池中,去除汽提出水中剩余的硫化氢,所述反应时间为5-20min;反应池上方设有刮渣系统。

5. 如权利要求4所述的采气废水脱硫净化预处理工艺,其特征在于:所述氧化剂选用次氯酸钠或 H_2O_2 ,氧化剂的投加量与步骤2中所需氧化的硫化氢的质量比为 $H_2O_2:H_2S=1-2$, $NaClO:H_2S=1.1-1.2$;酸选用盐酸或硫酸,反应条件控制pH为4.5-6。

6. 如权利要求1所述的采气废水脱硫净化预处理工艺,其特征在于:步骤3中所述氧化出水进入MBR生化单元的缺氧生化池前投加碱调节氧化出水的pH,所述碱为NaOH或 $NaHCO_3$ 。

7. 如权利要求6所述的采气废水脱硫净化预处理工艺,其特征在于:氧化出水的pH调节完成后进入缺氧生化池,除去部分有机物和反硝化除总氮,再进入好氧生化池,进一步去除有机物和硝化除氨氮,再进入MBR膜池,进一步去除有机物和总氮以及对氧化出水进行除浊。

8. 如权利要求7所述的采气废水脱硫净化预处理工艺,其特征在于:所述MBR膜池中的膜选用中空纤维膜或平板膜;MBR生化单元采用两点回流的方式,好氧生化池和MBR膜池均有回流液回流至缺氧生化池;MBR生化单元的参数为:缺氧停留时间为6-10h,好氧停留时间为24-36h,MBR膜池停留时间为2-6h,好氧生化池的回流比为300-500%,MBR膜池的回流比为100-300%,MBR膜池的污泥浓度控制在10-15g/L。

9. 如权利要求1所述的采气废水脱硫净化预处理工艺,其特征在于:生化出水进入产水池,后泵入微滤除硬单元的混凝池,混凝池中投加碱调节pH,采用曝气搅拌,混凝反应后进入微滤除硬单元的微滤膜装置,去除悬浮物;产水用酸将pH回调至6-8。

10. 如权利要求9所述的采气废水脱硫净化预处理工艺,其特征在于:混凝池的pH为10.5-11.5,混凝时间为20-40min,微滤膜装置的通量为350-800LMH。

一种采气废水脱硫净化预处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种采气废水的脱硫净化预处理工艺,更具体地是包括了除硫、除有机物和总氮、除硬三步处理单元的预处理工艺,为进一步深度处理提供合格原水。

背景技术

[0002] 随着天然气开发的规模化,产能不断提高,采出水也随之增加。采出水是伴随天然气开发过程中产生的矿化度较高的地层水,且随着气井不同以及采气的极端不同,采气水的水质水量差异较大。目前气田对采气废水的处理方式主要有三种:第一种方式是通过管输到油田污水处理站处理后回注,或者就近选择废弃井进行回注;第二种方式是利用处理设备就地处理,达标后排放;第三种方式是采用罐车拉运。回注能力的不断减小和回注的高成本限制了第一种处理方式的发展;第二种方式处理虽然费用小于回注方式,但由于采气废水高含硫、高矿化度、高硬度、高有机物,将其处理达标也需要付出较大成本,还无法达到资源再利用;第三种方式工作量大,成本高,拉运后还需集中处理。

[0003] 随着国家及地方对环境保护要求的不断提高,节水减排、绿色处理成为目前企业废水处理的重要原则,本发明主要针对高含硫、高矿化度、高硬度、高有机物的采气废水,在降低处理成本的基础上,实现了水资源的再利用,达到了经济和环境的双重效益。

发明内容

[0004] 本发明旨在解决现有技术的不足,开发一种采气废水脱硫净化预处理工艺。

[0005] 为达到以上目的,本发明采取的技术方案是:

[0006] 一种采气废水脱硫净化预处理工艺,包括以下步骤:

[0007] 1、采气废水进入汽提塔,采用汽提方法去除采气废水中的硫化氢,汽提出水进入储水罐;

[0008] 2、汽提出水从储水罐经管道进入纳米级氧化除硫气浮单元,进行脱硫和除悬浮物处理,形成氧化出水;

[0009] 3、氧化出水进入MBR生化单元,进行有机物和总氮的去除,形成的生化出水进入产水池;

[0010] 4、生化出水从产水池进入微滤除硬单元,去除生化出水中的结垢性物质,降低产水的硬度。

[0011] 在上述方案的基础上,步骤1中所述汽提塔塔釜温度为110-160℃,汽提塔塔顶温度为85-105℃,汽提塔压力为0.15-0.6MPa。

[0012] 在上述方案的基础上,步骤1中所述硫化氢从汽提塔塔顶蒸出,进入硫磺回收装置;汽提出水从汽提塔塔底流出,进入储水罐;汽提后出水含硫量可从3000-5000mg/L降低至80-300mg/L,从而实现脱硫的目的。

[0013] 在上述方案的基础上,步骤2中,纳米级氧化除硫气浮单元包括:纳米气泡发生装置和反应池,纳米气泡发生装置安装在管道上,在管道中投加氧化剂和酸,再通过安装在管

道上的纳米气泡发生装置,将汽提出水、氧化剂和酸的混合物射入纳米级氧化除硫气浮单元的反应池中,去除汽提出水中剩余的硫化氢,所述反应时间为5-20min;反应池上方设有刮渣系统。

[0014] 在上述方案的基础上,所述氧化剂选用次氯酸钠或 H_2O_2 ,优选 H_2O_2 ,氧化剂投加量与步骤2中所需氧化的硫化氢的质量比为 $H_2O_2:H_2S=1-2$, $NaClO:H_2S=1.1-1.2$;酸选用盐酸或硫酸,优选盐酸,投加量根据汽提出水的pH而定,反应条件控制pH为4.5-6,优选5-5.6。

[0015] 在上述方案的基础上,步骤3中所述氧化出水进入MBR生化单元的缺氧生化池前投加碱调节氧化出水的pH,所述碱为NaOH或 $NaHCO_3$,优选 $NaHCO_3$ 。

[0016] 在上述方案的基础上,氧化出水的pH调节完成后进入缺氧生化池,除去部分有机物和反硝化除总氮,再进入好氧生化池,进一步去除有机物和硝化除氨氮,再进入MBR膜池,进一步去除有机物和总氮以及对氧化出水进行除油。

[0017] 在上述方案的基础上,所述MBR膜池中的膜选用中空纤维膜或平板膜,优选平板膜;MBR生化单元采用两点回流的方式,即好氧生化池和MBR膜池均有回流液回流至缺氧生化池;MBR生化单元的主要参数为:缺氧停留时间为6-10h,好氧停留时间为24-36h,MBR膜池停留时间为2-6h,好氧生化池的回流比为300-500%,MBR膜池的回流比为100-300%,MBR膜池的污泥浓度控制在10-15g/L。

[0018] 在上述方案的基础上,生化出水进入产水池,后泵入微滤除硬单元的混凝池,混凝池中投加碱调节pH,碱优选NaOH,采用曝气搅拌,混凝反应后进入微滤除硬单元的微滤膜装置,去除悬浮物;产水用酸将pH回调至6-8,经微滤除硬单元后去除了生化出水中大部分的硬度,同时也去除了部分其他高价金属离子。

[0019] 在上述方案的基础上,混凝池的pH为10.5-11.5,混凝时间为20-40min,微滤膜装置的通量为350-800LMH。

[0020] 本发明具有以下优点及有益效果:

[0021] 本发明通过汽提塔单元完成第一步脱硫,既可以去除采气废水中90%-98%的 H_2S ,又可得到高纯度的 H_2S 进行硫磺回收得到副产物硫磺;

[0022] 本发明通过纳米级氧化除硫气浮单元,即完成第二步脱硫,废水含硫量低于30mg/L,同时又可以进一步净化采气废水,去除采气废水中的胶体硫、悬浮物等非溶解性物质,悬浮物含量低于30mg/L。纳米气泡气浮较普通气浮能更加有效地去除采气废水中的悬浮性污染物,同时能够有效降低氧化剂的投加量,有效去除采气废水中剩余的 H_2S ;

[0023] 除硫除浊以后,采用“缺氧-好氧-MBR”工艺进一步去除采气废水中的有机物和总氮,有机物去除率能够达到90%以上,总氮去除率能够达到80%以上。为采气废水的进一步处理提供更加优质的水质;

[0024] 生化出水中仍含有大量的结垢性物质,采用微滤除硬工艺,进一步去除水中的硬度及部分高价金属离子,防止后续回用处理工艺结垢问题,为后续的回用工艺提供可行的进水,保证回用工艺的稳定运行。微滤除硬工艺硬度去除效果好,总硬去除率能够达到98%,由于采用膜过滤,因此出水水质好,浊度小于0.1NTU;

[0025] 本发明为采气废水深度处理回用预处理工艺,流程简单、有效,有针对性地去去除采气废水中的硫、悬浮物、有机物、总氮及硬度,为后续深度处理工艺的稳定运行,提供合格的进水水源。

附图说明

[0026] 本发明有如下附图：

[0027] 图1是本发明采气废水脱硫净化预处理工艺流程示意图。

具体实施方式

[0028] 下面配合附图对本发明的具体实施方式进行进一步说明，本发明的实施方式包括但不限于下列实施例。

[0029] 采气废水中含有大量的硫化氢，必须经过除硫后才能够进入下一步处理工艺。采气废水中的硫化氢含量很高，采用汽提塔去除采气废水中的硫化氢，不仅去除效率高，而且可以回收高浓度的 H_2S ，生产副产物硫磺。经过汽提塔除硫后，采气废水中仍含有一定量的 H_2S ，如不加处理仍会有恶臭气味逸散到空气中，因此要进行进一步地除硫。采用纳米级氧化除硫气浮装置进行第二步处理，不仅可以简便有效地去除采气废水中剩余的 H_2S ，还可以同时去除水中胶体硫、悬浮物等。经过脱硫除浊的采气废水，如要进一步深度处理回用，即要进行脱盐处理，无论采用哪种脱盐工艺，采气废水中的高硬度都会影响脱盐工艺的稳定运行，而采气废水中的有机物和总氮则会影响产水的水质。因此，在进行深度脱盐处理前，还要进一步去除水中的有机物和总氮，以及结垢性污染物。先进行生化处理去除水中的有机物和总氮，而污水中的硬度也可以随着活性污泥得到部分去除，再采用微滤除硬的方法将采气废水中的结垢离子去除，这样经过预处理的采气废水就可以达到后续进一步处理的水质要求，保证后续处理的稳定运行。

[0030] 如图1所示，本发明所述的采气废水脱硫净化预处理工艺，包括如下步骤：

[0031] 1、采气废水进入汽提塔，采用汽提方法去除采气废水中的硫化氢，汽提出水进入储水罐；

[0032] 2、汽提出水从储水罐经管道进入纳米级氧化除硫气浮单元，进行脱硫和除悬浮物处理，形成氧化出水；

[0033] 3、氧化出水进入MBR生化单元，进行有机物和总氮的去除，形成的生化出水进入产水池；

[0034] 4、生化出水从产水池进入微滤除硬单元，去除生化出水中的结垢性物质，降低产水的硬度。

[0035] 在上述方案的基础上，步骤1中所述汽提塔塔釜温度为 $110-160^{\circ}C$ ，汽提塔塔顶温度为 $85-105^{\circ}C$ ，汽提塔压力为 $0.15-0.6MPa$ 。

[0036] 在上述方案的基础上，步骤1中所述硫化氢从汽提塔塔顶蒸出，进入硫磺回收装置；汽提出水从汽提塔塔底流出，进入储水罐；汽提后出水含硫量可从 $3000-5000mg/L$ 降低至 $80-300mg/L$ ，从而实现脱硫的目的。

[0037] 在上述方案的基础上，步骤2中，纳米级氧化除硫气浮单元包括：纳米气泡发生装置和反应池，纳米气泡发生装置安装在管道上，在管道中投加氧化剂和酸，再通过安装在管道上的纳米气泡发生装置，将汽提出水、氧化剂和酸的混合物射入纳米级氧化除硫气浮单元的反应池中，去除汽提出水中剩余的硫化氢，所述反应时间为 $5-20min$ ；反应池上方设有刮渣系统。

[0038] 在上述方案的基础上,所述氧化剂选用次氯酸钠或H₂O₂,优选H₂O₂,氧化剂投加量与步骤2中所需氧化的硫化氢的质量比为H₂O₂:H₂S=1-2,NaClO:H₂S=1.1-1.2;酸选用盐酸或硫酸,优选盐酸,投加量根据汽提出水的pH而定,反应条件控制pH为4.5-6,优选5-5.6。

[0039] 在上述方案的基础上,步骤3中所述氧化出水进入MBR生化单元的缺氧生化池前投加碱调节氧化出水的pH,所述碱为NaOH或NaHCO₃,优选NaHCO₃。

[0040] 在上述方案的基础上,氧化出水的pH调节完成后进入缺氧生化池,除去部分有机物和反硝化除总氮,再进入好氧生化池,进一步去除有机物和硝化除氨氮,再进入MBR膜池,进一步去除有机物和总氮以及对氧化出水进行除浊。

[0041] 在上述方案的基础上,所述MBR膜池中的膜选用中空纤维膜或平板膜,优选平板膜;MBR生化单元采用两点回流的方式,即好氧生化池和MBR膜池均有回流液回流至缺氧生化池;MBR生化单元的主要参数为:缺氧停留时间为6-10h,好氧停留时间为24-36h,MBR膜池停留时间为2-6h,好氧生化池的回流比为300-500%,MBR膜池的回流比为100-300%,MBR膜池的污泥浓度控制在10-15g/L。

[0042] 在上述方案的基础上,生化出水进入产水池,后泵入微滤除硬单元的混凝池,混凝池中投加碱调节pH,碱优选NaOH,采用曝气搅拌,混凝反应后进入微滤除硬单元的微滤膜装置,去除悬浮物;产水用酸将pH回调至6-8,经微滤除硬单元后去除了生化出水中大部分的硬度,同时也去除了部分其他高价金属离子。

[0043] 在上述方案的基础上,混凝池的pH为10.5-11.5,混凝时间为20-40min,微滤膜装置的通量为350-800LMH。

[0044] 实施例1

[0045] 某气田采气废水,水质情况为:pH为7.2,H₂S为5000mg/L,COD为1530mg/L,总氮为80mg/L,总硬度为2560mg/L。

[0046] 采气废水进入汽提塔,汽提塔塔釜温度为160℃,汽提塔塔顶温度为105℃,汽提塔压力为0.6MPa。经过汽提塔脱硫以后,废水中的H₂S含量从5000mg/L降至105mg/L。汽提出水进入储水罐,经管道泵入纳米级氧化除硫气浮单元,管道上投加27%的双氧水590mg/L,同时投加盐酸调节pH值至5,反应时间约为5min,产水中H₂S含量降至25mg/L。氧化出水进入缺氧生化池前投加NaHCO₃调节氧化出水的pH,再经过好氧生化池和MBR膜池,缺氧停留时间为6h,好氧停留时间为24h,MBR膜池停留时间为2h,好氧生化池的回流比为300%,MBR膜池的回流比为100%,MBR膜池污泥浓度控制在10g/L。

[0047] 生化出水COD为146mg/L,生化出水总氮为17mg/L。MBR膜产水进入产水池,出水泵入微滤除硬单元的混凝池,采用30%的NaOH调节废水pH值至11,混凝时间为20min,混凝反应后进入微滤膜装置,通量为650LMH。产水总硬度降至56mg/L,去除率能够达到97.8%,产水回调pH至6。

[0048] 最终产水水质为:pH为6,H₂S为25mg/L,COD为146mg/L,总氮为17mg/L,总硬度为56mg/L。

[0049] 实施例2

[0050] 某气田采气废水,水质情况为:pH为8.3,H₂S为3370mg/L,COD为2235mg/L,总氮为150mg/L,总硬度为3580mg/L。

[0051] 采气废水进入汽提塔,汽提塔塔釜温度为140℃,汽提塔塔顶温度为95℃,汽提塔

压力为0.4MPa。经过汽提塔脱硫以后,废水中的H₂S含量从3370mg/L降至95mg/L。汽提出水进入储水罐,经管道泵入纳米级氧化除硫气浮单元,管道上投加27%的双氧水388mg/L,同时投加盐酸调节pH值至6,反应时间约为20min,产水中H₂S含量降至25mg/L。氧化出水进入缺氧生化池前投加NaHCO₃调节氧化出水的pH,再经过好氧生化池和MBR膜池,缺氧停留时间为10h,好氧停留时间为36h,MBR膜池停留时间为6h,好氧生化池的回流比为500%,MBR膜池的回流比为200%,MBR膜池污泥浓度控制在15g/L。

[0052] 生化出水COD为95mg/L,生化出水总氮为15mg/L。MBR膜产水进入产水池,出水泵入微滤除硬单元的混凝池,采用30%的NaOH调节废水pH值至11.5,混凝时间为40min,混凝反应后进入微滤膜装置,通量为350LMH。产水总硬度降至52mg/L,去除率能够达到98.5%,产水回调pH至7。

[0053] 最终产水水质为:pH为7,H₂S为25mg/L,COD为95mg/L,总氮为15mg/L,总硬度为52mg/L。

[0054] 实施例3

[0055] 某气田采气废水,水质情况为:pH为8.0,H₂S为3520mg/L,COD为1920mg/L,总氮为106mg/L,总硬度为1780mg/L。

[0056] 采气废水进入汽提塔,汽提塔塔釜温度为110℃,汽提塔塔顶温度为85℃,汽提塔压力为0.15MPa。经过汽提塔脱硫以后,废水中的H₂S含量从3520mg/L降至82mg/L。汽提出水进入储水罐,经管道泵入纳米级氧化除硫气浮单元,管道上投加30%的次氯酸钠237mg/L,同时投加硫酸调节pH值至4.5,反应时间约为15min,产水中H₂S含量降至20mg/L。氧化出水进入缺氧生化池前投加NaOH调节氧化出水的pH,再经过好氧生化池和MBR膜池,缺氧停留时间为8h,好氧停留时间为30h,MBR膜池停留时间为4h,好氧生化池的回流比为400%,MBR膜池的回流比为300%,MBR膜池污泥浓度控制在12g/L。

[0057] 生化出水COD为92mg/L,生化出水总氮为18mg/L。MBR膜产水进入产水池,出水泵入微滤除硬单元的混凝池,采用30%的NaOH调节废水pH值至10.5,混凝时间为30min,混凝反应后进入微滤膜装置,通量为800LMH。产水总硬度降至35mg/L,去除率能够达到98%,产水回调pH至8。

[0058] 最终产水水质为:pH为8,H₂S为20mg/L,COD为92mg/L,总氮为13mg/L,总硬度为35mg/L。

[0059] 本说明书中未作详细描述的内容属于本领域专业技术人员公知的现有技术。

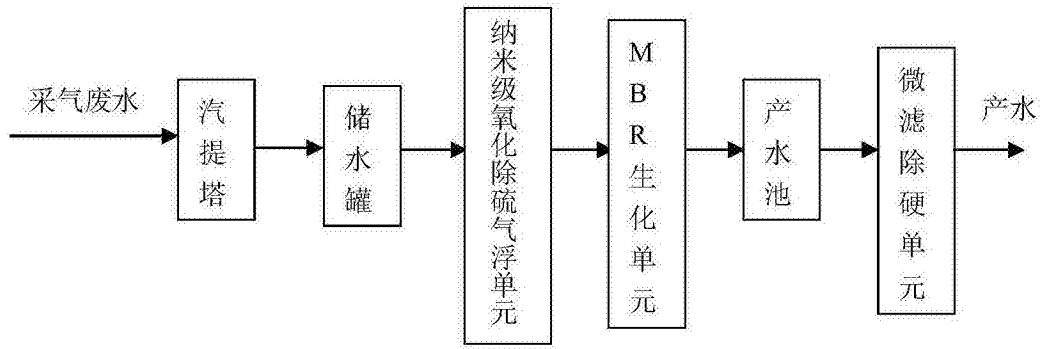


图1