



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109937191 A

(43)申请公布日 2019.06.25

(21)申请号 201780062739.7

(22)申请日 2017.10.10

(30)优先权数据

16193380.9 2016.10.11 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.04.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/075850 2017.10.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/069344 EN 2018.04.19

(71)申请人 苏伊士国际公司

地址 法国巴黎

申请人 道达尔公司

(72)发明人 伯特兰·塞盖 奥德丽·布勒托

尼古拉斯·勒萨热

皮埃尔·佩德诺

帕特里克·巴尔多尼-安德烈

塞尔维·拜格 凯茜·福克斯

克雷格·沃利斯

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

务所(普通合伙) 11413

代理人 刘晶晶 刘继富

(51)Int.Cl.

C02F 1/78(2006.01)

C02F 3/08(2006.01)

C02F 1/20(2006.01)

C02F 3/12(2006.01)

C02F 101/20(2006.01)

C02F 101/32(2006.01)

C02F 103/10(2006.01)

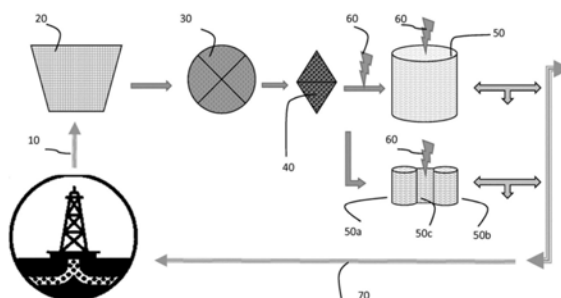
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54)发明名称

用于处理来自油田和气田的产出水的方法和设备

(57)摘要

本发明涉及处理来自油田和气田的生产井的产出水流的方法和设备,所述方法和设备包括:通过将产出水流引导至物理分离系统(30)来获得第一流;通过使产出水流与氧化剂接触的装置(60)将氧化剂引入第一流来氧化所述第一流;将经氧化的流引导至好氧生物反应器(50;50a、50b)以实现生物处理。



1. 一种处理来自油田和/或气田的生产井的产出水流的方法,所述方法包括:
 - 将产出水流引导至物理分离系统 (30) 来获得第一流的第一步骤;
 - 通过将氧化剂引入第一流来氧化所述第一流的第二步骤;
 - 将经氧化的流引导至好氧生物反应器 (50;50a、50b) 以实现生物处理的第三步骤。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中氧化流的第二步骤和生物处理的第三步骤在所述好氧生物反应器中同时进行。
3. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中所述方法包括在进行氧化所述第一流的第二步骤之前,将所述第一流引导至好氧生物反应器的中间步骤。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述第一步骤包括通过将所述第一流引导至气提装置 (40) 来汽提的步骤。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中氧化所述第一流的第二步骤通过引入化学氧化剂,优选臭氧来进行。
6. 根据权利要求5所述的方法,其中氧化所述第一流的第二步骤通过以下用量引入臭氧来进行,转移的臭氧量小于或等于1克/克产出水的引入的化学需氧量。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中生物处理的第三步骤通过将经氧化的流引导至移动床生物反应器 (MBBR)、膜/活性污泥组合 (IFAS) 或曝气生物滤池 (BAF) 类型的好氧生物膜系统中来进行。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中产出水的可溶性化学需氧量 (COD) 小于或等于50g/L且总溶解固体小于或等于300g/L。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中由第三步骤回收的经纯化的水流被再注入含烃地层中或被排放至地表水体中。
10. 一种处理来自油田和气田的生产井的产出水流的设备,其包括物理分离系统 (30), 所述系统连接至好氧生物反应器 (50;50a、50b),
其中所述设备还包括用于使产出水流与氧化剂接触的装置 (60), 其位于分离系统的下游和好氧生物反应器的上游或好氧生物反应器中。
11. 根据权利要求10所述的设备,其中物理分离系统 (30) 连接至气提装置 (40), 所述装置位于用于使产出水流与氧化剂接触的装置的上游。
12. 根据权利要求10至11中任一项所述的设备,其中所述好氧生物反应器包括第一级 (50a) 和第二级 (50b), 其包括固体分离系统 (50c)。
13. 根据权利要求10至12中任一项所述的设备,其中所述好氧生物反应器是移动床生物反应器 (MBBR)、膜/活性污泥组合 (IFAS) 或曝气生物滤池 (BAF) 类型的好氧生物膜系统。
14. 根据权利要求10至13中任一项所述的设备,其中物理分离系统包括旋风分离器、浮选系统、凝聚过滤器、气提装置、重力分离装置、过滤装置或其组合。
15. 根据权利要求10至14中任一项所述的设备,其中用于使产出水流与氧化剂接触的装置包括位于物理分离系统和好氧生物反应器之间的臭氧反应器。
16. 根据权利要求10至15中任一项所述的设备,其中用于使产出水流与氧化剂接触的装置包括插入连接物理分离系统和好氧生物反应器的导管中的注入装置 (60)。
17. 根据权利要求12所述的设备,其中用于使产出水流与氧化剂接触的装置包括插入好氧生物反应器的第一级和第二级之间的界面中的注入装置 (60)。

18. 根据权利要求10至17中任一项所述的设备, 其中所述设备包括第一连接装置(10), 其与油田和气田的生产井连接以用于从所述生产井提取产出水流。

19. 根据权利要求10至18中任一项所述的设备, 其中所述设备包括第二连接装置(70), 其与油田和气田的生产井连接以用于向所述生产井注入经处理的产出水流。

用于处理来自油田和气田的产出水的方法和设备

[0001] 本发明涉及处理来自油田和/或气田的产出水的方法和设备。

[0002] 石油和天然气的勘探和生产产生大量的水。世界平均水平为每产生一桶油则产生3桶水,并且该比例随生产井的使用寿命而增加。

[0003] 在其中储层压力已经降低至不能自然地使油从储层中产出的程度的成熟油田中,可以通过将物质注入储层以对生产井进行驱油并保持储层压力来产出油。因为水与油不混溶并将驱油,因此其被用作注入流体,从而允许从储层中回收更多的油。该过程被称为提高原油采收率(EOR),更具体地,如果仅在含油地层中注入水,则称为“注水”,或者当注入水和化学品时称为“化学EOR”,或者当注入低盐度水时称为“低盐度EOR”,当水作为蒸汽注入时,称为“蒸汽EOR”或蒸汽辅助的重力排水(SAG-D)。

[0004] 提高原油采收率过程的水源可以是含水层的水、地表水、海水或再生水。石油和天然气行业面临的主要挑战之一是设备占地面积,这是因为油田通常涉及大流量,还因为海上作业需要非常紧凑的系统。为了减少它们的环境占地面积和水管理成本,石油和天然气公司越来越多地考虑在重复使用用于注入含油地层中的产出水。该选项需要综合处理过程以避免储层和注入设备被产出水中包含的不期望的化合物例如悬浮固体、形成溶解固体的油和水垢所阻塞。

[0005] 当大量过量的产出水被分离而不能重新注入或用于EOR时,或者当生产没有再注入要求(典型的为气田)时,则将大量过量的产出水排放到环境中是必要的。直到最近,这种排放至环境的水(海水或地表水排放)还没有受到严格的管制,这意味着没有要求除去油和固体之外的污染物。然而,现在正在实施更高水平的立法和监督;尤其是对于排放物中溶解的有机物含量现在正受到更多关注。产出水包含有机物质和无机物质的混合物。土地的地质位置、地质构造和油气储量类型等因素会影响产出水的物理特性和化学特性。这些特性取决于提取石油或天然气的井的性质、生产设备中使用的操作条件和化学品。

[0006] 在生产分离器中将产出水从原油或天然气分离。产出水含有可变比例的沙子、黏土、无机盐、腐蚀产物、二氧化碳等。在储存和进一步加工烃之前必须除去产出水。产出水的主要化合物包括溶解的、可溶的和分散的烃、溶解的无机化合物、溶解的有机化合物、不溶性化合物(在生产过程中由腐蚀形成的固体沉积物、细菌、蜡、沥青质等)和溶解的气体。

[0007] 为了设计一种具有成本竞争力的处理产出水的解决方案,因此有必要尽量减少待处理的最终副产品体积。产出水处理线的副产物通常包括通过浓缩油和悬浮固体的预处理步骤产生的油性污泥流和通过浓缩溶解的固体的精滤(polishing)步骤产生的盐水流。

[0008] 目前存在几种预处理方法以从产出水中除去悬浮的固体和油。通常的处理涉及首先除去重质固体(例如沙子),然后除去来自产油物流的任何残留的痕量油。然后,必须除去细固体以防止阻塞注入井。此外,必须降低溶解的气体含量,尤其是氧气,并且必须破坏硫酸盐还原细菌。因此,通常以四个阶段处理产出水。第一处理阶段将重质固体从产出水分离,例如通过使用水力旋流器。第二处理阶段使用例如API分离器和水力旋流器的设备将水与油分离。第三处理阶段调节水以用于排放至海中、再注入生产井或通过精过滤进行的后续处理。用于三级处理的技术可包括气浮、凝聚和离心。第四处理阶段任选地在亲水介质上

进行过滤以保留残留油滴和固体颗粒。

[0009] 然而,通常的处理表现出以下一个或几个缺点:

[0010] -未从产出水中完全除去的油和固体在产出水被重新注入储层时会产生阻塞问题,或在产出水精滤步骤中产生结垢问题,

[0011] -由于对悬浮的固体和油的混合物的敏感性,不能确保稳健性(robustness),

[0012] -有机污染未被消除,因为其抵抗通常的物理分离。

[0013] 浮选装置通常被用于从产出水中除去油和固体。为实现良好的油水分离,需要高剂量率的凝聚剂和化学品,这是昂贵的并且产生作为副产物的凝聚的污泥。凝聚的污泥中的油未被回收,这导致石油和天然气运营商的收入损失。凝聚的污泥的脱水和运输产生高的运营成本。

[0014] 液/液凝聚装置被用于从油-水混合物中凝聚和回收油。液/液混合物通常进入管状凝聚部件并流经凝聚介质。该方法使该技术对悬浮的固体非常敏感,因此对于从产出水中回收油是不稳健的。

[0015] 浮选和凝聚过程都无法从产出水中完全除去油。经处理的流出物含有悬浮油残留物,该悬浮油残留物可能在下游精滤步骤中或在含烃地层中的再注入期间产生问题。

[0016] 与先前的两种技术不同,超滤(UF)膜和微滤(MF)膜在进料流中除去多于99%的水不溶油,产生高品质经处理的流出物。然而,UF膜和MF膜产生油性浓缩物作为副产物,其在油和悬浮的固体中的浓度比进料水高10倍至20倍。为了使产生的副产物的体积最小化,可以将油性浓缩物再循环回上游分离步骤,其中油和悬浮固体可以与水分离。该选项引起以下技术问题:由再循环产生的剪切引起浓缩物中包含的油滴的乳化,这导致上游分离装置中的不良分离。在预处理步骤中难以除去的乳化油滴倾向于积聚在膜进料流中并导致膜结垢。

[0017] 此外,通常的处理不负责通过除了包括吸附的阶段以外的物理方式无法分离的有机污染。

[0018] 吸附是除去溶解的化合物的有效技术,但这需要根据水质和吸附剂的性质频繁地更换吸附剂。此外,用过的介质是待排放或待再生的废物。

[0019] 从性能角度来看,化学氧化可以是一种有吸引力的替代选择。然而,当臭氧化被用于强化处理时,能量消耗和所涉及设备的尺寸是其应用的障碍。

[0020] 生物处理通常被用于工业部门并且具有用于除去可溶性污染物的高效低成本优点。然而,由于产出水的低生物降解性和高盐度,生物降解可能具有挑战性。用中试反应器证明了产出盐水(最高200g/L TDS)的生物处理的可行性。需要适应阶段来开发能够在盐水条件下进行有机物生物降解的物种。此外,生物膜越来越多地被用于工业废水生物处理,因为布置在生物膜中的生物质更耐受进料变化,并且生物膜反应器允许开发具有低生长速率的生物质,其能够生物降解复杂的有机化合物。

[0021] 本发明涉及一种处理来自油田和/或气田生产井的产出水流的方法,所述方法包括:

[0022] -通过将产出水流引导至经由物理分离系统来获得第一流的第一步骤,

[0023] -通过在第一流中引入氧化剂来氧化第一流的第二步骤,

[0024] -将经氧化的流引导至好氧生物反应器以实现生物处理的第三步骤。

[0025] 物理分离的第一步骤旨在从产出水流中除去固体和油。

[0026] 氧化第一流的第二步骤旨在将复杂的、溶解的有机分子转化为更简单的、更可生物降解的化合物。

[0027] 实现生物处理的第三步骤旨在以减少的体积提供溶解的有机污染物的有效降解。

[0028] 本发明作为氧化和生物处理的组合允许用于处理来自油田和气田的产出水的更紧凑和有效的方法。

[0029] 实际上,氧化是一种除去有机物质的有前景的方法,这些物质对生物降解是顽固的。有利地,氧化可以达到污染物的完全矿化或至少将它们转化成更可生物降解的产物。作为预处理的氧化可以旨在在通过生物反应器进行生物处理之前提高产出水的生物降解性。将氧化与生物处理结合的优点是通过利用短接触时间的部分氧化来实现高水平的污染物去除,并且随后强化的生物处理提供了紧凑且有效的过程。

[0030] 根据一个实施方案,氧化流的第二步骤和生物处理的第三步骤可以在好氧生物反应器中同时进行。这提供了减少氧化剂的必要量的优点。

[0031] 根据另一个实施方案,所述方法包括在进行氧化第一流的第二步骤之前将第一流引导至好氧生物反应器的中间步骤。这允许减少在第二步骤中使用的氧化剂的必要量。

[0032] 有利地,分离的第一步骤包括通过将第一流引导至气提装置进行汽提的步骤。

[0033] 优选地,氧化的第二步骤通过引入化学氧化剂进行,更优选通过引入臭氧进行。臭氧可以通过在第一流中注入或借助臭氧接触器来引入。在第一流中注入臭氧在不使用接触器的情况下允许减少该过程的占地面积。

[0034] 更优选地,氧化第一流的第二步骤通过以以下用量引入臭氧来进行,其中转移的臭氧量小于或等于1克/克产出水的引入的化学需氧量。

[0035] 根据另一个实施方案,生物处理的第三步骤通过将流引导至移动床生物反应器(MBBR)、膜/活性污泥组合(IFAS)或曝气生物滤池(BAF)类型的好氧生物膜系统中来进行。

[0036] 有利地,生物处理的第三步骤根据每天每 m^3 的生物反应器的大于或等于2kg的引入的可溶性化学需氧量(COD)的体积施加载荷进行。

[0037] 该方法优选适用于可溶性化学需氧量(COD)小于或等于50g/L且总溶解固体小于或等于300g/L的产出水。当生物质暴露于所述类型的高盐度产出水时,并且当好氧生物反应器是MBBR、IFAS、BAF类型时,不再需要促进絮凝以用于下一次分离过量的污泥。实际上,生物质在生物反应器中处于固定载体上。高盐度条件下的生物质不能絮凝。

[0038] 根据另一个实施方案,该方法包括在第一步骤之前的预备步骤,其将产出水流从生产井引导至初级油-水分离装置以用于从产出水流中初步分离悬浮固体和油。

[0039] 根据从第三步骤中回收的纯化水流的纯度和含量,可以将第三步骤中回收的纯化水流再注入含烃地层中或将其排放到地表水体中。

[0040] 本发明还涉及一种处理来自油田和气田生产井的产出水流的设备,其包括物理分离系统,所述系统连接至好氧生物反应器,其中设备还包括使产出水流与氧化剂接触的装置,其位于分离系统的下游和好氧生物反应器的上游或好氧生物反应器中。

[0041] 优选地,物理分离系统可以连接至气提装置,所述气提装置位于使产出水流与氧化剂接触的装置的上游。

[0042] 根据一个实施方案,好氧生物反应器可包括第一级和第二级,其包括固体分离系

统。

[0043] 根据另一个实施方案,好氧生物反应器可以是移动床生物反应器(MBBR)、膜/活性污泥组合(IFAS)或曝气生物滤池(BAF)类型的好氧生物膜系统。

[0044] 根据其他实施方案,物理分离系统包括旋风分离器、浮选系统、凝聚过滤器、气提装置、重力分离装置、过滤装置或其组合。

[0045] 根据其他实施方案,用于使产出水流与氧化剂接触的装置包括位于气提装置和好氧生物反应器之间的臭氧反应器。臭氧反应器可以是进料臭氧的反应器。作为臭氧的替代选择,过氧化物可以在该过程中用作氧化剂。

[0046] 根据其他实施方案,用于使产出水流与氧化剂接触的装置包括插入连接物理分离系统 and 好氧生物反应器的导管中的注入装置。

[0047] 根据其他实施方案,用于使产出水流与氧化剂接触的装置包括插入好氧生物反应器的第一级和第二级之间的界面中的注入装置。

[0048] 该设备还包括与油田和气田生产井连接的连接装置,其用于从所述生产井提取产出水流。

[0049] 该设备还包括与油田和气田生产井连接的连接装置,其用于将经处理的产出水流注入所述生产井。

[0050] 在以下描述和附图中公开了本发明的优选实施方案,描述和附图仅举例说明本发明。

[0051] 图1表示本发明方法和设备的一个实施方案的示意图。

[0052] 图2显示了生物质对产出水中的盐度和污染物的适应性的实验结果。

[0053] 图3显示了在过程的入口处和出口处可溶性化学需氧量(COD)变化的实验结果。

[0054] 图4显示了在减少施加载荷随后增加施加载荷条件下回收的生物质活性的实验结果。

[0055] 图5显示了生物处理性能(从产出盐水中除去流出物毒性)的实验结果。

[0056] 图6显示了在有和没有臭氧预处理的情况下过程的入口处和出口处COD浓度的实验结果。

[0057] 参考附图的图1,其示出用于处理从油田和气田的生产井流出的产出水流的设备。

[0058] 术语“产出水”指与原油一起或在天然气勘探和生产期间作为副产物产生的水,尤其是在石油或天然气生产过程中带到地表的水。

[0059] 根据油田和气田的地理位置、产出水来自的地质构造以及生产的烃产物类型,产出水的物理性质和化学性质差异很大。产出水中的主要成分是悬浮的固体、溶解的固体,例如碳酸盐/碳酸氢盐、硫酸盐、二氧化硅和形成二价离子的水垢、悬浮的油和有机化合物例如脂肪族烃和芳香族烃。

[0060] 根据本发明的方法特别适用于以可溶性化学需氧量(COD)小于或等于50g/L且总溶解固体小于或等于300g/L为特征的产出水。

[0061] 产出水通过管道10从油田和气田的生产井得到,并且通常首先被引导至初级油-水分离单元20以用于从产出水流中初步分离悬浮的固体和油。初级分离单元可以是两相或三相分离器、游离水分离器、油水分离罐、加热器处理器或其他初级分离系统。

[0062] 由于来自初级油水分离单元20的产出水通常仍包含少量游离或溶解的烃和固体,

本发明进一步通过将产出水流引导至物理分离系统30的第一步骤来处理。物理分离系统包括基于重力分离(通常与凝聚装置结合)的系统、气浮单元、水力旋流器、盘式离心机、过滤单元、膜系统。物理分离系统连接至好氧生物反应器50的上游。

[0063] 有利地,通过汽提步骤补充第一步骤(其实际上可包括几个不同的阶段)以消除溶解的挥发性有机化合物,根据该步骤将第一流引导至汽提装置。物理分离系统30因此可以连接至气提装置40,所述装置位于使产出水流与氧化剂接触的装置的上游。

[0064] 汽提步骤是物理分离过程,其中通过气态流从液态流中除去一种或多于一种组分。液态流和气态流可以具有顺流流动或逆流流动,并且汽提步骤通常在填料塔或板式塔中进行。

[0065] 汽提装置40可以使用几个包括粒状聚合物床的塔。聚合物作为提取介质的载体,该提取介质因其吸收水相烃的能力而被特别选择。将待处理的产出水引入塔中,通过该吸收过程除去存在于水流中的烃。当塔被烃饱和时,应进行其材料的再生。通过将蒸汽注入塔中获得再生:通过蒸汽从载体材料颗粒中汽提烃。然后冷凝这种被烃污染的蒸气。存在于冷凝物中的烃通过重力物理分离,并且所得浓缩物作为废物被除去,或者被再循环。

[0066] 在将来自分离步骤的流引导至好氧生物反应器之前,所述流被送至通过向所述流中引入氧化剂来氧化的第二步骤。

[0067] 根据本发明,设备包括用于使产出水流与氧化剂接触的装置60,其位于不溶性或挥发性污染物分离系统(和中间的任选的生物反应器)的下游和主好氧生物反应器的上游或好氧生物反应器中。

[0068] 根据本发明的一个实施方案,这种装置包括插入在物理分离系统30和好氧生物反应器之间的臭氧反应器。

[0069] 根据本发明的另一个实施方案,这种装置包括插入在通往好氧生物反应器50的管线中的一个或多于一个注射器。

[0070] 优选地,氧化的第二步骤通过引入臭氧来进行,更优选地,通过以下用量引入臭氧来进行,转移的臭氧量小于或等于1克/克产出水的引入的化学需氧量。

[0071] 然后,将经氧化的流送至将所述流引导至好氧生物反应器以实现生物处理的第三步骤。

[0072] 好氧生物反应器优选是移动床生物反应器(MBBR)、膜/活性污泥组合(IFAS)或曝气生物滤池(BAF)类型的好氧生物膜系统,因为布置为生物膜的生物质对于进料变化更稳健,并且生物膜反应器允许开发具有低生长速率的生物质,其能够生物降解复杂的基质。申请人在以连续方式进料的六个月的中试试验中已经证明了强烈的抗波动性例如抗盐度变化、以及混合培养(即游离培养和固定培养(如IFAS中所见))的高效率,特别是固定培养的生物膜的高效率,其中实际产出水含有40g/L的COD和30g/L的盐度。当产出水的可溶性化学需氧量(COD)小于或等于50g/L且总溶解固体小于或等于300g/L时,这种好氧生物反应器特别合适。MBBR、IFAS或BAF的生物质特别耐高盐度,这是由于可抵抗恶劣环境的载体。此外,如果将生物质固定在载体上,则不再需要促进絮凝以用于下一次分离过量的污泥。

[0073] 有利地,生物处理的步骤根据每天每 m^3 的生物反应器的大于或等于2kg引入的可溶性化学需氧量(COD)的体积施加载荷进行。

[0074] 根据一个实施方案,好氧生物反应器50可以由多级生物反应器组成,所述多级生

物反应器包括由界面50c分开的第一级50a和第二级50b。

[0075] 在这种配置下,用于使产出水流与氧化剂接触的装置60包括插入通往第一级50a的管线中和/或直接插入第一级50a中和/或直接插入界面50c中的一个或多个注射器。

[0076] 关于设备,由生物处理的第三步骤回收的经纯化的产出水流可以通过管线70再注入含烃地层中或被排放至地表水体中。

[0077] 基于油田和气田中实际产出水的有机组成和矿物组成,对合成产出水进行了实验。

[0078] 测试的产出水的特征列于表1中。测试的产出水的盐度为约17g/L。

[0079]

		产出水
金属 ($\mu\text{g/L}$)	Cd	11
	Pb	11
	Zn	46
	Cu	19
	Ni	13
盐 (mg/L)	Na^+	5 208
	K^+	76
	Ca^{2+}	34
	Mg^{2+}	13
	SO_4^{2-}	44
	Cl^-	8 080
酚(mg/L)		19,8
BTEX (mg/L)	甲苯	14,8
PAH ($\mu\text{g/L}$)	萘	223
	蒽	5
	菲	5
COD (mg/L)		612
$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg/L)		22
$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg/L)		5
DOC (mg/L)		311
盐度 (g/L eq NaCl)		~17

[0080] 表I

[0081] 已经对合成的产出水进行根据本发明的处理产出水流的方法并进行逐步测试。

[0082] 靛蓝法用于分析水溶液中溶解的臭氧浓度。标准方法用于分析化学需氧量(COD; ISO 15705)、溶解的有机碳(DOC; NF EN 1484)、5天的生物需氧量(BOD₅; NF EN 1899-1)、多环芳香烃(PAH; NF EN ISO 17993);金属(NF EN ISO 17294-2)和苯、甲苯、乙苯、二甲苯(BTEX; NF EN ISO 10301)。

[0083] 在实验室规模上于2.5L的反应器中实现产出水的生物处理。生物系统是序批式移动床间歇反应器(SMBBR):如同序批式反应器(SBR)操作的移动床生物反应器(MBBR)。MBBR

由其中存在混合生物质的反应器组成,其中混合的生物质是游离生物质和固定生物质:

[0084] -游离生物质:生物质在水中自由悬浮,如活性污泥反应器中的情况一样

[0085] -固定生物质:生物质负载在载体上,载体本身浮在反应器中。

[0086] 在该实验室规模的测试中,基于计时器通过交替曝气时段和分离时段来完成混合的液体和水之间的分离。其他分离选项可以是澄清器、浮选器或膜。或者,生物阶段可以是生物过滤器,其不需要分离阶段。

[0087] 在SBR'序批模式中,在每天中每12小时完成两个序次:

[0088] -填充阶段(20分钟):注入1L合成的产出水;

[0089] -反应阶段(10小时):混合并交替进行曝气阶段(10分钟)和非曝气阶段(5分钟);

[0090] -沉降阶段(60分钟):分离生物质和经处理的流出物;

[0091] -提取经处理的流出物(40分钟)。

[0092] 在30℃下,在热调节的玻璃反应器中($V=1\text{L}$)进行臭氧化实验。臭氧是由臭氧发生器(型号BMT 803N)中的干燥氧气流产生的。使含有约 $180\text{g}/\text{m}^3\text{NTP}$ 臭氧的臭氧发生器的出口气体鼓泡通过反应器底部的多孔板。使用臭氧气体分析仪(型号BMT 964BT)监测反应器的出口和入口气体。使用包含于洗瓶中的碘化钾(KI)溶液捕集废气中的臭氧。

[0093] 以 $0.5\text{L}/\text{分钟}$ 连续注入气体流。生物处理前,液体流以分批方式确定臭氧剂量,并以连续方式($4.8\text{L}/\text{h}$)进行水预处理。

[0094] 首先,生物处理实验已经进行370天,其中将产出水(在2个分离的相中:有机水溶液和无机水溶液)直接注入生物反应器中。

[0095] 对生物质(游离的和负载的)进行两个适应阶段。第一阶段是适应盐度。生物质的盐度逐渐增加至最高为测试的产出水的盐度($17\text{g}/\text{L}$)。第二阶段(图2)对应于对产出水中存在的污染物的适应。对于该阶段,应用每天一次循环的第一步骤,然后增加至每天两次循环。同时,施加的COD载荷从 $0.5\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 增加至 $0.85\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 。

[0096] 在适应阶段观察到COD去除率约为80%。生物质不受体积载荷变化的影响。

[0097] 继续SMBBR试验,目的是在不进行预处理的情况下达到生物处理的性能极限。因此,施加至反应器的体积载荷逐渐增加。施加的体积载荷为 $0.85\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 至 $7.6\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 。COD去除的结果如图3所示。

[0098] 在达到 $5\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 的体积载荷率时,获得了良好的COD去除效率(约90%)。对于DOC含量观察到相同的行为,其去除效率高于90%。施加载荷为 $1.3\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 和 $2.4\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 时,出口处的COD浓度低于 $150\text{mg}/\text{L}$,载荷为 $5\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 时,出口处的COD浓度低于 $300\text{mg}/\text{L}$ 。

[0099] 在载荷增加至 $7.6\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 后,观察到曝气故障。该事实导致了生物质的损失(图4)和去除效率的显著降低(约30%)。

[0100] 为了促进生物质的生长,施加的载荷然后降低至 $1.5\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 并且重新逐渐增加至最高 $5.5\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 。约10天后,观察到伴随生物质浓度增加(如图4所示,从 $2\text{g}/\text{L}$ 至 $6\text{g}/\text{L}$)的生物质活性的恢复。同时,出口处的COD值从 $1500\text{mg}/\text{L}$ 降至 $200\text{mg}/\text{L}$ 以下(去除百分比从26%至94%)。

[0101] 表II显示了当体积载荷为 $1.3\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 至 $5\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 时,SMBBR模式中的生物处理另外有效地降低了来自产出水的PAH和BTEX的浓度。对于PAH(由萘、蒽和菲代

表) 和BTEX (由甲苯代表), 观察到高于90%的去除效率。对于PAH, 在出口处获得的浓度低于4 $\mu\text{g/L}$, 对于甲苯, 在出口处获得的浓度低于5 $\mu\text{g/L}$ 。这证明了产出水的生物处理的好处。

[0102] 当载荷为1.3kg COD/ $\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 和2.4kg COD/ $\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 时, 获得的金属百分比低于70%, 对于5kg COD/ $\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 的载荷, 获得的金属百分比高于85%。这可以通过在这种条件下更高的生物质生长来解释, 更高的生物质生长导致了生物絮凝物内金属的更大的生物吸附。然后金属被吸附并随过量的污泥从反应器中除去。

[0103]

天	去除率 (%)				
	110	201	215	265	314
kg COD/ $\text{m}^3 \cdot \text{天}$	1.3		2.4		5
Cd	3	66	8	83	>96
Cu	69	65	67	65	88
Ni	8	0	72	89	n.d.
Pb	52	59	49	32	>90
Zn	33	33	62	60	88
萘	>99	99	99	>99	>99
蒽烯	0	>99	>99	>99	94
菲	99	>99	>99	>99	98
甲苯	>99	>99	>99	>99	>99

[0104] 表II: 对于施加不同的体积载荷通过生物处理除去的物质

[0105] 在图5中, 显示了施加2.4kg COD/ $\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 的体积载荷的生态毒性测试的结果。

[0106] 使用对海洋物种的标准化急性和慢性生态毒性测试来测量生物处理之前和之后的产出水的生态毒性。产出水的急性毒性是根据细菌生物发光 (Microtox® ISO 11348-3) 和对甲壳类动物的致死毒性 (ISO 14669) 确定的。

[0107] 高毒性由图5中小的EC₅₀值表示。对于Microtox®测试, 对合成的产出水 (入口) 观察到高毒性, 对于卤虫藻 (Artemia Salina), 观察到小毒性。在生物处理的出口处, 与盐度参照相比, 几乎除去了流出物毒性。这意味着生物处理性能允许减少或除去产出盐水的流出物毒性 (盐度: 17g/L)。

[0108] 获得的结果表明, 生物处理可以适应于产出盐水, 并且在测试条件下可以有效地处理体积载荷最高为5kg DCO/ $\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 的产出水。

[0109] 在结合之前, 确定对于产出水施用臭氧的最佳用量。目的不是使分子矿化, 而是提

高可生物降解性。将180mg/L的O₃用量施用至产出水。

[0110] 在臭氧预处理后,在生物处理入口处测试了两种体积载荷:6kg COD/m³·天和8kg COD/m³·天。图6显示了在有预处理(380天至430天)和没有预处理(50天至379天)的生物处理的入口处和出口处获得的COD浓度的结果。

[0111] 在生物处理的入口处使水臭氧化的应用导致在最初几天内去除效率降低。在前十五天观察到去除效率为约55%。生物物质适应阶段的出现反映了有机组成的变化。在此阶段后,去除效率增加至约90%的值。需要适应阶段以使微生物适应臭氧化的水并恢复如在先前阶段观察到约90%的去除效率。在臭氧化后施加8kg COD/m³·天的体积载荷,观察到相同的情况;首先随着出口处的COD浓度从390mg/L增加至830mg/L然后降低,生物处理的效率降低,然后当稳定状态还未真正达到时在停止时达到超过85%的COD去除率。

[0112] 表III中列出了在有和没有臭氧预处理的SMBBR处理产出水之间获得的PAH、BTEX和金属的结果比较。结果的比较是在没有预处理、体积载荷接近6kg COD/m³·天的情况下进行的。使用臭氧化实验的结果表示由于生物学步骤(“生物处理”)导致的去除百分比(例如COD)以及由于臭氧化和生物处理两个步骤的组合(“臭氧化+生物处理”)导致的去除百分比。

[0113]

kg COD/m ³ ·天	去除率(%)								
	没有臭氧化			有臭氧化					
	2.4		5	6					
天	215	265	314	409		420		423	
出口	只有生物处理	只有生物处理	只有生物处理	生物处理	臭氧化+生物处理	生物处理	臭氧化+生物处理	生物处理	臭氧化+生物处理
COD	90	80	82	81	82	84	85	79	81
BOD ₅	98	99	83	88	92	85	90	83	86
Cd	8	83	96	89	88	91	91	95	95
Cu	67	65	88	92	92	92	92	90	90
Ni	73	89	5	56	54	56	54	9	16
Pb	49	32	90	17	14	0	0	60	57
Zn	62	60	88	88	88	65	65	68	70
萘	>99	>99	>99	94	>99	99	>99	86	>99
蒽	>99	>99	94	0	98	0	99	0	99
菲	>99	>99	98	0	89	0	97	0	92
甲苯	>99	>99	>99	99	>99	99	>99	99	>99

[0114] 表III:在有和没有臭氧预处理的情况下从产出水中除去物质的比较

[0115] 表III显示了在有或没有臭氧化的情况下所分析物质的效率方面非常相似的结果。在有和没有臭氧预处理的两种情况下,观察到对于PAH和BTEX的去除率为约90%。当应

用臭氧预处理时,在生物处理步骤之前的臭氧化步骤中,从产出水中减少了萘烯和菲的浓度。

[0116] 随着臭氧化后施加至生物处理的体积载荷增加(从 $6\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$ 增加至 $8\text{kg COD}/\text{m}^3 \cdot \text{天}$),如COD参数的观察结果,观察到对于PAH和金属的效率降低。

[0117] 获得的结果表明,在生物处理之前施加臭氧可以实现更高的体积载荷。当体积加载率高于未经预处理所表明的体积加载率时,观察到高的去除效率。

[0118] 通过生物质的显微镜检查显示了在生物处理之前应用的臭氧化的其他优点。臭氧化确实促进了由菌丝体组成的非常显著的生物质的维持,其中孢子发芽且细菌形成絮状物。整体情况反映了与细菌菌落共生的复杂酶代谢。菌丝体生长是主要的好处,由此微生物能够在好氧条件下改变有机物质,其有时对细菌是有害的。特别地,菌丝体比细菌的耐盐性更强。

[0119] 获得的结果表明,在生物处理之前施加臭氧可以实现更高的体积载荷。当体积加载率高于未经预处理所表明的体积加载率时,观察到高的去除效率。

[0120] 基于提供的实验室结果进行了技术评估,以设计工业规模的设备。将装置设计成具有以下条件:

[0121] -流量: $12500\text{m}^3/\text{天}$;

[0122] -COD去除:从入口处 $1.3\text{g}/\text{L}$ 至出口处 $0.2\text{g}/\text{L}$ (去除效率为85%);

[0123] -产出水的温度: 40°C 。

[0124] 表IV给出了有和没有臭氧预处理的生物处理之间的设备尺寸和重量的比较。

[0125]

	没有臭氧预处理	有臭氧预处理
生物反应器的尺寸 (m^2)	523	327
臭氧设备的尺寸(m^2)	0	60
总表面积 (m^2)	523	387
总重量 (t)	2603	1956

[0126] 表IV:工业规模设备的尺寸比较

[0127] 根据表IV,在生物处理之前施用臭氧导致设备尺寸减少26%。臭氧施用允许更紧凑的设备以用于相同的进水处理。

[0128] 在生物处理之前施用臭氧还导致设备的重量减少25%。臭氧施用允许在油田和气田海上站点上应用这种设备。

[0129] 在对合成的产出水进行详细实验之前,旨在评估生物处理与臭氧化对于处理产出水的性能。使用盐度为 $17\text{g}/\text{L}$ 的合成产出水进行试验表明,用于处理这类水的生物处理的可行性。臭氧化有效提高产出水的可生物降解性。预处理的添加会增加生物处理所接受的体积载荷。作为预处理,它能够对对于生物质具有毒性的流出物进行生物处理。技术评估表明,对于待处理的相同流出物,具有臭氧化和生物处理相结合的混合工艺的设备比仅使用生物处理的设备的紧凑度更高。

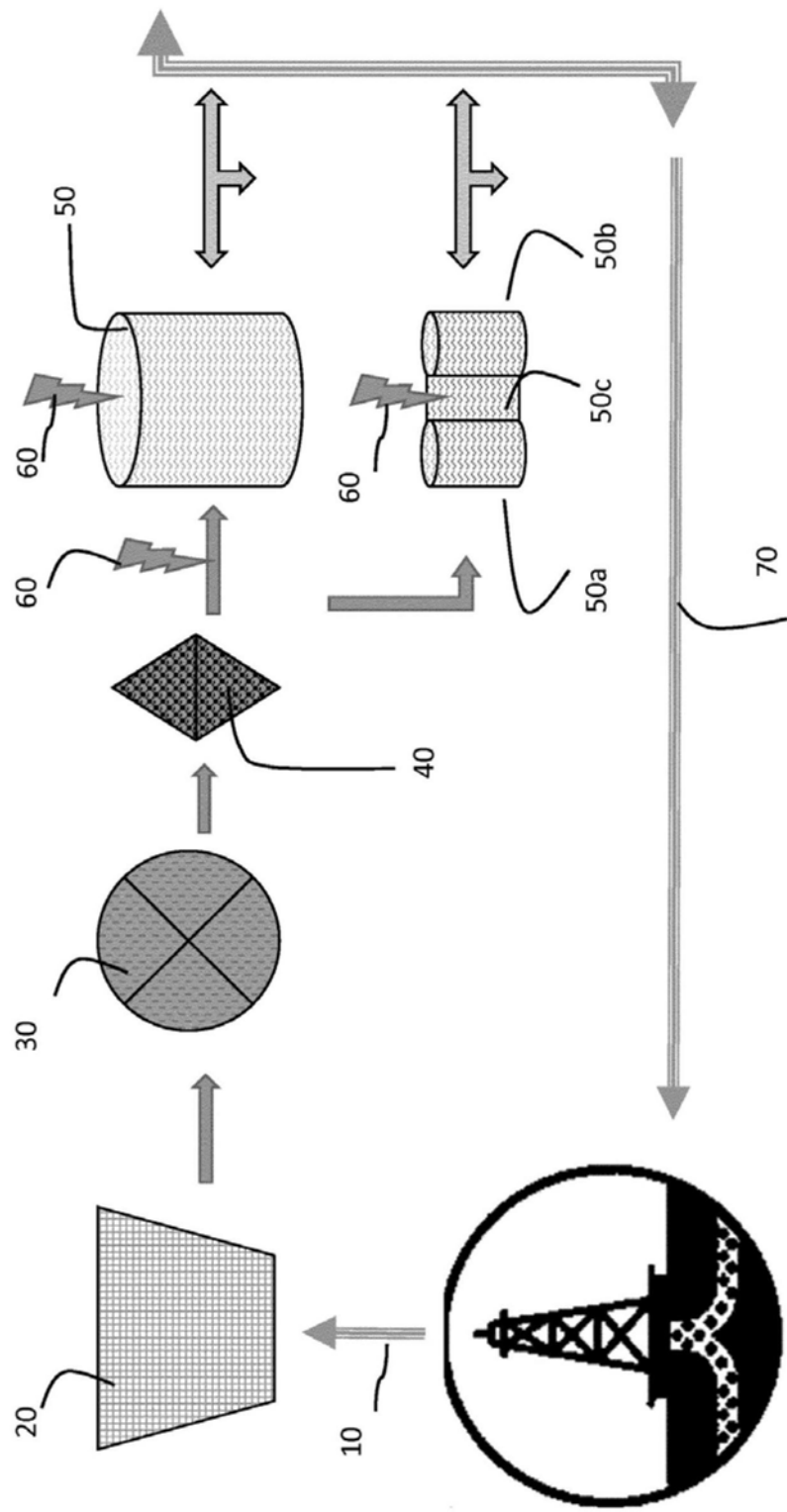


图1

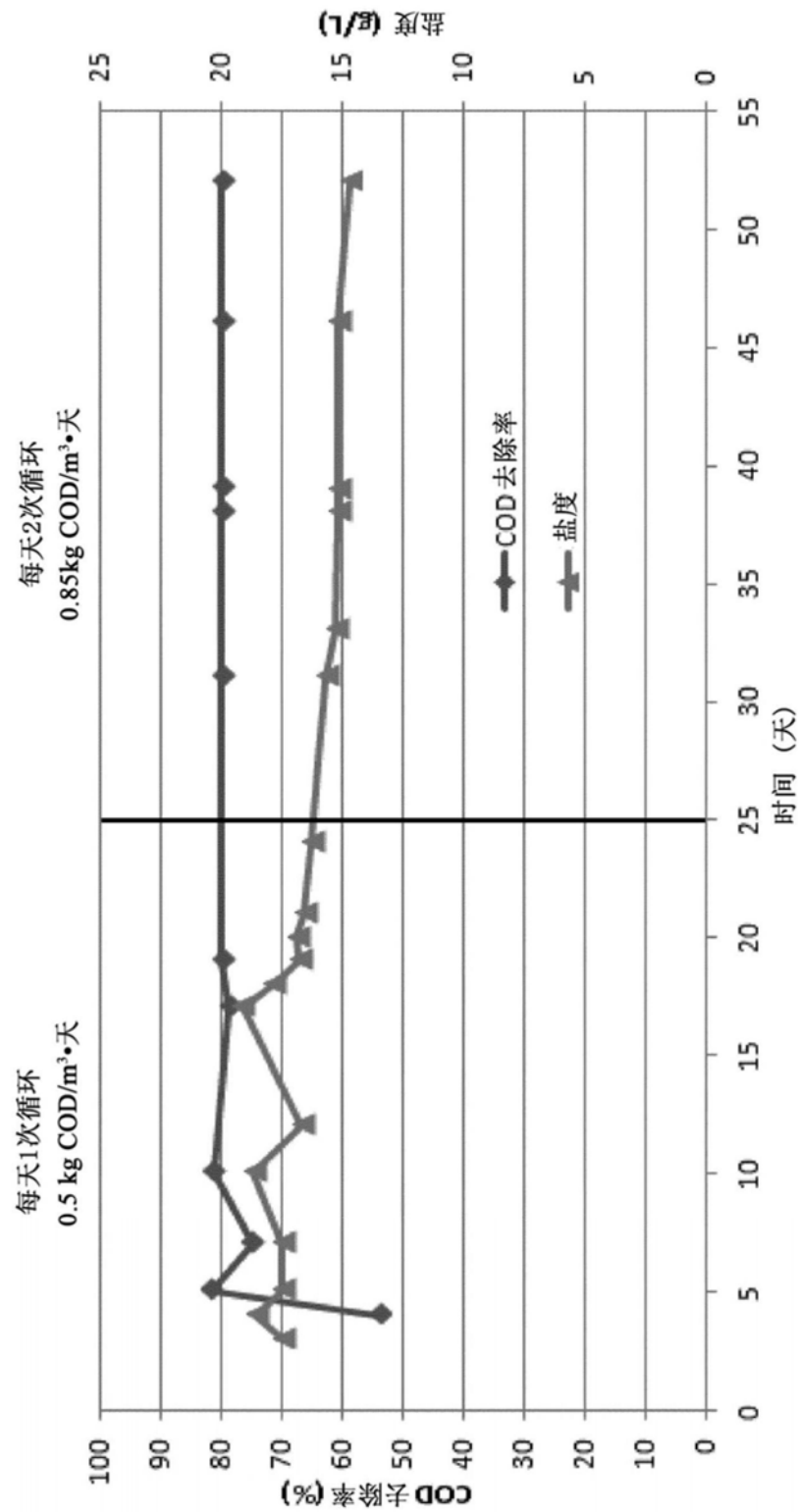


图2

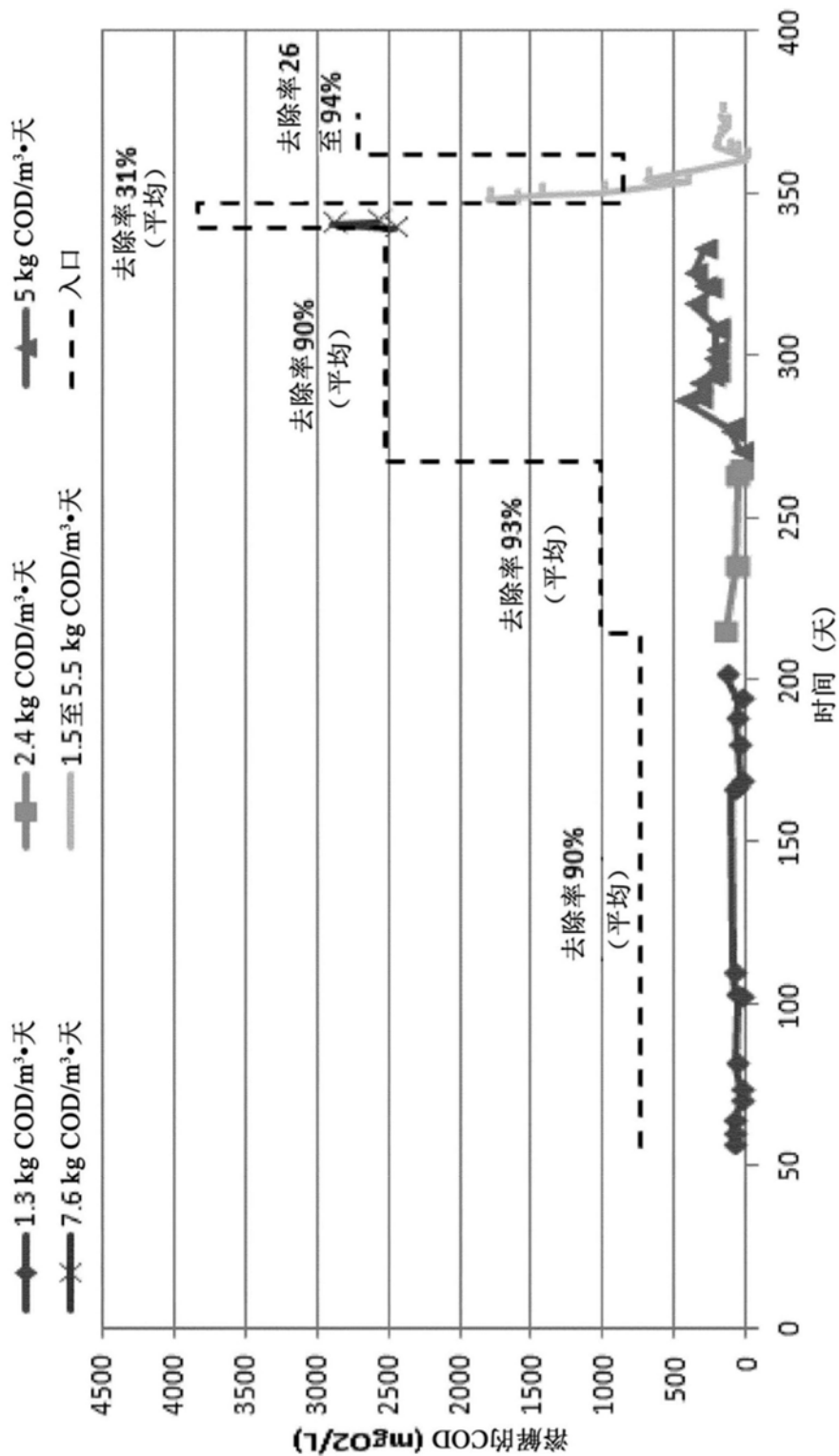


图3

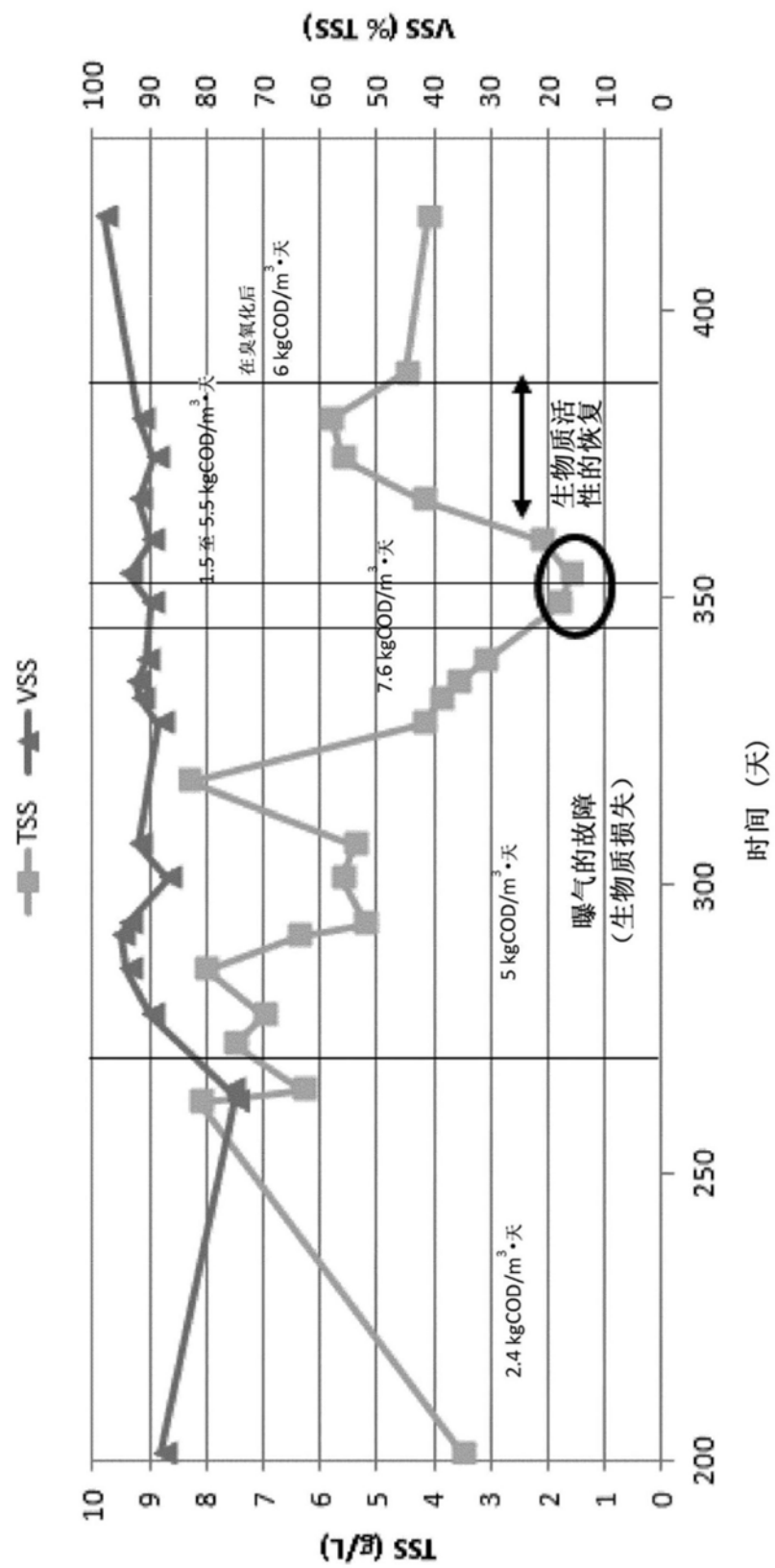


图4

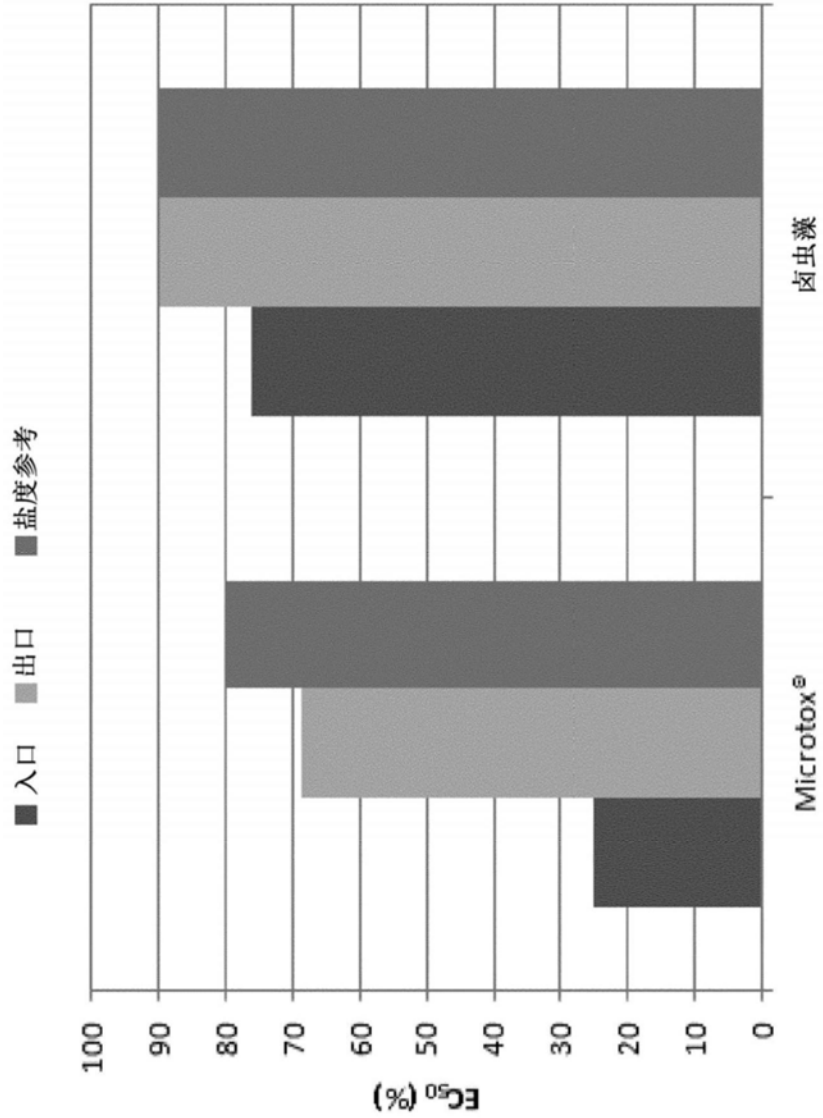


图5

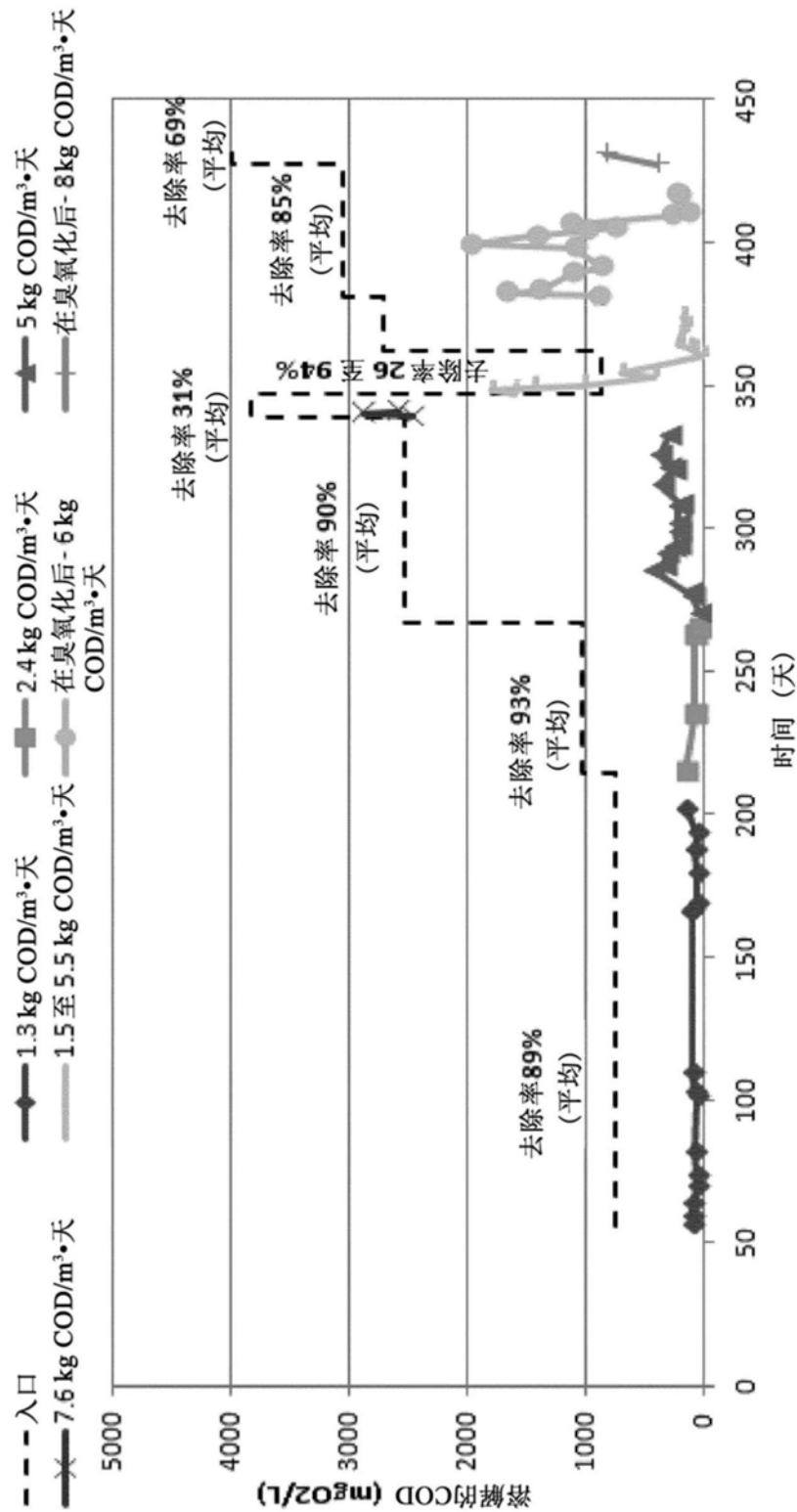


图6