



TEACHING MATERIALS  
FOR COLLEGE STUDENTS  
高等学校教材

# 油田污水处理

• 刘德新 主编 •



中国石油大学出版社  
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS



TEACHING MATERIALS  
FOR COLLEGE STUDENTS  
高等学校教材

# 油田污水处理

刘德新 主编

 中国石油大学出版社  
CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM PRESS

图书在版编目(CIP)数据

油田污水处理/刘德新主编. —东营: 中国石油  
大学出版社, 2015.1

ISBN 978-7-5636-4597-8

I. ①油… II. ①刘… III. ①油田污水处理 IV.  
①X741.03

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 032747 号

中国石油大学(华东)规划教材

书 名: 油田污水处理

作 者: 刘德新

---

责任编辑: 穆丽娜(电话 0532—86981531)

封面设计: 青岛友一广告传媒有限公司

---

出 版 者: 中国石油大学出版社(山东 东营 邮编 257061)

网 址: <http://www.uppbook.com.cn>

电子信箱: [shiyoujiaoyu@126.com](mailto:shiyoujiaoyu@126.com)

印 刷 者: 沂南县汇丰印刷有限公司

发 行 者: 中国石油大学出版社(电话 0532—86981532, 86983437)

开 本: 185 mm×260 mm 印张: 20.25 字数: 493 千字

版 次: 2015 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

定 价: 41.00 元

注水是我国油田开发中一种十分重要的开采方式,是补充地层能量,保持油层能量平衡,维持油田长期高产、稳产的有效方法。注入水的水源主要是地面淡水、地下浅层水及开采原油时采出的油层水。为了节约淡水资源,目前注入油层的水大部分来自开采原油过程中脱出的水,占全国注水总量的80%左右。脱出的污水未经处理时含有大量的悬浮固体、乳化原油、细菌等有害物质。水注入油层就像饮用水进入人体一样,如果人饮用了未经处理的水,身体就会受到伤害,发生各种病变;同样如果油层注入了未经处理的污水,油层也会受到伤害。油层伤害主要体现为大量繁殖的细菌、机械杂质以及铁的沉淀物堵塞油层,引起注水压力上升,注水量下降,影响水驱替原油的效率。因此,必须对注入油层的水进行净化处理。

随着三次采油技术的广泛应用,油田污水成分更加复杂,污染物的去除处理难度也越来越大,常用的处理剂已不能满足要求。污水经处理后的不合理回注或未达标准排放不仅会使地面设备不能正常工作,而且会堵塞地层,造成危害,同时也会造成环境污染。另外,新技术的应用带来了新的问题。因此,需要发展新的污水处理方法和工艺流程。

考虑到油田污水处理技术与工艺流程对培养石油工程专业学生的重要性,中国石油大学(华东)专门开设“油田污水处理”课程,并为此编写了本教材。

本教材共分为十四章。第一章绪论,主要介绍油田污水的来源、所含污染物的种类及性质、注入水水质标准;第二章沉淀法,主要介绍沉淀法原理、类型以及沉淀工艺过程;第三章气浮法,主要介绍气浮法原理、类型与工艺过程;第四章混凝法,主要介绍混凝机理、混凝剂、混凝设备与工艺流程;第五章过滤法,主要介绍过滤机理、滤池类型和结构、滤料性能、过滤工艺流程;第六章吸附法,主要介绍吸附原理、类型、吸附剂种类、吸附剂再生方法、吸附工艺处理流程;第七章离子交换法,主要介绍离子交换法原理、离子交换剂种类以及交换工艺流程;第八章膜分离法,主要介绍膜分离法原理、分离膜种类与性能、膜选择性机理;第九章生物处理法,主要介绍污水生物可处理性、新陈代谢、活性污泥

法原理及类型、生物膜法原理与类型、氧化塘法；第十章油田污水除油技术，主要介绍油田污水中油的存在形态以及相应的处理方法；第十一章油田污水防垢技术，主要介绍油田污水结垢机理、结垢趋势预测、物理防垢技术、防垢剂种类与作用机理；第十二章油田污水杀菌技术，主要介绍油田常用的杀菌剂和杀菌机理；第十三章油田污水防腐技术，主要介绍油田污水腐蚀机理、腐蚀速率测定、缓蚀剂种类与作用机理；第十四章油田污水处理流程，主要介绍常规油田污水处理流程和特种油田污水处理流程。

本教材可作为石油院校的教学用书，也可作为石油工程专业、应用化学专业、环境工程专业以及油田生产技术人员参考用书。

由于编者水平有限，文中难免存在不当和错漏之处，敬请各位专家斧正，并希望读者不吝赐教。

编者

2014年10月

第一章	绪 论	1
第一节	油田污水的来源及特点	1
第二节	油田污水中的污染物与危害	7
第三节	油田污水性质	10
第四节	油田污水处理标准	12
第五节	油田污水处理方法简介	14
第六节	油田污水处理的意义	15
第二章	沉淀法	17
第一节	沉淀的基本理论	17
第二节	沉淀池	23
第三节	隔油池	30
第四节	化学沉淀	33
第三章	气浮法	36
第一节	气浮法的基本理论	36
第二节	气浮分类与工艺过程	39
第四章	混凝法	47
第一节	胶体的性质	47
第二节	混凝机理	50
第三节	混凝剂与助凝剂	55
第四节	混凝影响因素	63
第五节	混凝剂投配及混凝设备	64
第五章	过滤法	72
第一节	过滤理论	72
第二节	滤池工艺过程	79

第三节	滤池类型与滤层结构	84
第四节	滤料、垫层和配水系统	87
第五节	快滤池的运行管理	95
第六节	其他滤池	99
<b>第六章</b>	<b>吸附法</b>	<b>103</b>
第一节	吸附的基本理论	103
第二节	吸附剂及其再生	112
第三节	吸附装置及操作	117
<b>第七章</b>	<b>离子交换法</b>	<b>124</b>
第一节	离子交换法的基本理论	124
第二节	离子交换树脂	130
第三节	离子交换工艺	137
<b>第八章</b>	<b>膜分离法</b>	<b>143</b>
第一节	渗析法	144
第二节	电渗析	145
第三节	反渗透	159
第四节	超滤	171
第五节	微孔过滤	181
第六节	膜技术处理油田污水	184
<b>第九章</b>	<b>生物处理法</b>	<b>189</b>
第一节	生物处理法的基本理论	189
第二节	活性污泥法	195
第三节	生物膜法	224
第四节	氧化塘	237
<b>第十章</b>	<b>油田污水除油技术</b>	<b>239</b>
第一节	油田污水中油的存在形态	239
第二节	除油方法	240
第三节	除油剂	252
<b>第十一章</b>	<b>油田污水防垢技术</b>	<b>258</b>
第一节	油田污水结垢机理	258
第二节	结垢趋势预测	263
第三节	防垢和除垢技术	267
第四节	油田常用防垢剂及作用机理	270
第五节	油田化学除垢	276
<b>第十二章</b>	<b>油田污水杀菌技术</b>	<b>278</b>
第一节	油田污水中的细菌	278

第二节 杀菌剂 .....	280
<b>第十三章 油田污水防腐技术 .....</b>	<b>286</b>
第一节 油田污水中的腐蚀机理 .....	286
第二节 腐蚀速率的测定 .....	293
第三节 防腐技术 .....	295
<b>第十四章 油田污水处理流程 .....</b>	<b>303</b>
第一节 处理流程的确定原则 .....	303
第二节 常见的油田污水处理流程 .....	305
第三节 典型的污水处理流程 .....	311
<b>参考文献 .....</b>	<b>316</b>



# 第一章 绪 论

## 【内容提要】

石油生产过程中产生的含油污水对注水油藏、注水系统以及生态环境会造成严重的污染。本章主要阐述油田污水的来源及特点、污染物的种类和危害、污水性质、注入水质指标以及油田污水处理的方法和意义。

## 【重点要求】

要求掌握含油污水中污染物的类型、污染物的性能评价指标以及各种污染物会带来的危害。

## 第一节 油田污水的来源及特点

### 一、油田污水的来源

油田勘探开发过程中的污水主要由油田采出水、钻井污水、洗井污水及作业污水、稠油开采注蒸汽污水和矿区雨水等组成,见表 1-1。

表 1-1 油田勘探开发过程中各类污水及其污染物

污水类别	产出或排放工序及装置	主要污染物	排放方式	去 向
油田采出水	采油时产出,在联合站、伴生气处理站、污水处理站排出	石油类、破乳剂、腐生菌、可溶性矿物质、有机物	连续	回注地层; 处理达标排放; 回用热采
钻井污水	钻台、钻具等清洗 振动筛冲洗 钻井泵冲洗 废弃钻井液池清液 柴油机冷却水	石油类、悬浮物、钻井液添加剂(如铁铬盐、褐煤、磺化酚醛)、可溶性重金属、高分子处理剂	间 歇	蒸发; 风干; 渗透地下; 处理达标排放
洗井污水及作业污水	压裂后洗井 酸化后洗井 注水后洗井 替喷、自喷液	石油类、悬浮物、压裂液溶入物(如 $K_2Cr_2O_7$ 、三氯甲苯)、酸化液混入物	不定期	处理后部分 回注地层, 部分排入地表水体
稠油开采注蒸汽污水	注汽站	盐类、酸、碱	间 歇	外排; 深度处理回用
矿区雨水	降雨后地表径流	石油类、泥沙	逢 雨	进入地表水

### 1. 采出水及其污染物

采出水与原油一起从地下采出并进入集输系统的集油站进行油水分离,脱出的水仍含有一定量的原油。由于这些水在地下时与油层物质接触,溶进或混进了盐类、悬浮物、油质、有害气体及有机物,又因为原油和水长期储存在地下,使适合生存的微生物和细菌得以繁殖生长,此外,在油水分离时需要加热并加入破乳剂,故产出的含油污水矿化度较高,常呈偏碱性,溶解氧含量较低,含有腐生菌和硫酸还原菌,油质及有机物含量高,水温较高,并含有一定的破乳剂。

### 2. 钻井污水及其污染物

钻井污水是钻井施工过程中产生的污水,由振动筛冲洗水、钻井泵冲洗水、钻台和钻具清洗水、废弃钻井液池清液、柴油机排出的冷却水及井场生活污水等组成。钻井污水所含的污染物主要是石油类、钻井液添加剂(如铁铬盐、褐煤、磺化酚醛等)、岩屑等。

### 3. 洗井污水及其污染物

洗井污水主要来自井下作业洗井及注水井的定期洗井。洗井污水主要含有石油类、表面活性剂、酸、碱等污染物。

### 4. 稠油开采注蒸汽污水及其污染物

稠油开采注蒸汽污水主要来自离子交换树脂的再生处理。再生处理后的污水中含有  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{MgCl}_2$ 、再生处理液用的酸和碱等。

### 5. 雨水及其污染物

在油田矿区内,由于降雨形成地表径流,可将散落在井场及土壤中的部分落地原油带入地表水体,如河流、湖库、海域等,成为水污染的重要因素之一。由于降雨形成的地表径流受降雨强度、汇水面积、地形、土壤截留、井场分布等多种因素影响,因此,由地表径流携带进入地表水体的落地原油量是难以精确计算的。矿区雨水所含污染物主要是石油类和泥沙等。

## 二、油田污水的特点

与其他行业和企业相比,油田开发生产过程中的水污染源无论在构成上还是在排放规律和环境影响上都有其独特性。

### 1. 分布特点

(1) 地域分布的广阔性。油田污水地域分布的广阔性主要是由油田资源的分布决定的。油田资源一般在陆相沉积、海相沉积和海陆过渡相中生成。从我国目前已开发和正在开发的大庆、胜利、辽河、新疆、中原、江汉等陆上油田来看,其分布遍及我国东北、西北、华北、中原等地。油田开发过程中所带来的污染从地域上讲是比较广阔的。

(2) 点污染源分布的高度分散性。油田最基本的污染单元是地震炮孔、探井、注水井和采油井,此外,还有计量站、接转站、联合站、油库等。我国大部分油田采用行列式内部切割注水和面积注水的方式进行开采。行列式内部切割注水是按一定的排距和井距,在两排注水井之间布置成排的生产井;面积注水则是注水井和生产井按一定几何形状均

匀分布,多选用四点法和反九点法进行开采。这些油田井网密度有的为每平方千米几口井,有的则高达每平方千米几十口井,形成高度分散的点污染源。

(3) 面污染源分布的区域性。一个油区通常包括许多油田,且大小不一,小的只有几平方千米,大的则有几百甚至几千平方千米。这些油田中连片的比较少,它们由众多的点污染源(采油井、接转站、联合站等)组成,形成没有具体场界的区域性污染源。

## 2. 排放特点

(1) 点污染源与面污染源排放兼有,以点源为主。对一个油田而言,每口油井就是一个点污染源,由众多的油井组成的油田则为面污染源,但污染物排放大多以点污染源排放为主。

(2) 正常生产排放和事故排放兼有,以正常生产排放为主。在油田开发生产过程中,人为因素或自然灾害(地震、暴雨、洪水、雷电等)可导致油、水的泄漏事故,甚至火灾、爆炸等。最严重的是井喷和油品储存系统的冒罐、火灾、爆炸等事故。因事故造成的污染通常是较严重的。由于油田加强了必要的预防和处理措施,事故发生的概率已降到很低。

(3) 连续排放与间歇排放兼有,以间歇排放为主。在油田开发过程中,排污方式多以间歇为主。例如,钻井污水、洗井污水、井下作业污水及矿区雨水等均属在施工期间的间歇性排放。只有采出水属于连续性排放,处理后常回注或回用。

(4) 可控排放与不可控排放兼有,以可控排放为主。油田环境污染源的可控性是油田的一大特点,主要体现在油田采出水的可控性方面。目前,油田含油污水的处理率高达98%,污水回注率达96%,有的油田如大庆油田已达100%。油气田水体污染物排在第一位的是石油类,其次是挥发酚、需氧污染物、硫化物和悬浮固体。这说明油气田环境污染物的排放以石油类及其烃类为主。

## 3. 环境影响

(1) 环境影响的时间性。油田开发过程的环境影响具有一定的时间性。有的属于暂时性污染,如地震噪声、作业噪声、气体临时排放噪声等在施工和作业时产生,施工停止即消失;有的属于一定时期内的污染,如钻井污水、钻井废弃岩屑、落地原油、油砂等是在施工作业中产生的,而在作业后即停止排放,由于作业的周期有长有短,这些污染物能在环境中存在一定的时期,其对环境的影响也在相当长的时间内存在;有的属于长期性的污染,如连续排放的采出水(含油污水)、烃类损耗等在油田生产过程中一直产生,其影响贯穿油田生产的全过程。

(2) 环境影响的可恢复性与不可恢复性。石油开发过程属于资源开发型建设项目,油田资源作为一种矿物资源是难以再生的,其对环境的影响除对水体、大气、土壤环境造成污染外,还表现在对地层和地表景观的破坏以及对原始自然生态环境的改变,这种对原始自然生态环境的影响有些是不可恢复或难以恢复的。

(3) 环境影响的全方位性。所谓环境影响的全方位性,是指油田开发过程对大气环境、水体环境、土壤环境、居住环境等的影响。

(4) 环境影响的双重性。油田开发过程对环境带来的影响并不全是不利影响,也有有利的一面。例如,油田开发建设在改变的同时,又再造了一个兼有原始自然生态环境

与油田生态环境的新的人工生态系统。在这一系统中,由于合理规划和建设,较之原有环境更适合人们的生产和生活活动,同时对当地及周边地区的社会经济发展起着极大的促进作用,有利于人类生存环境的改善。

### 三、油田污水污染源分析

#### 1. 钻井过程中的污染源及污染物

钻井是油田勘探开发的重要手段之一,在钻井过程中会产生钻井废水,对环境造成一定的污染和危害。

##### 1) 废弃钻井液

###### (1) 废弃钻井液的产生。

废弃钻井液在钻井和完井过程中产生,主要包括:被更换的不适合于钻井工程和地质要求的钻井液;钻井过程中因部分性能不合格而被排放的钻井液;完井时井筒内被清水替出的钻井液;由于钻井液循环系统跑、冒、滴、漏排出的钻井液。通常钻井井场都备有废弃钻井液池,用以储存废弃钻井液,其容积的大小与所钻井的深度有关。因此一般情况下,完井后都留有一定数量的废弃钻井液。

###### (2) 废弃钻井液的性质。

废弃钻井液对环境的影响与其性质有关,一般钻井液的 pH 较高,约为 8.5~11,长期在废弃钻井液池中储存容易造成井场附近土地盐碱化。另外,钻井液或钻屑中含有一定量的加重剂和化学处理剂,有些钻井液本身还含有油类,所钻进的地层中又可能含有有害物质等,这些都会对环境造成不同程度的污染。

###### (3) 钻井液分类。

按我国正常使用情况和初步分类,钻井液可分为水基钻井液、油基钻井液和气基钻井液三种体系,其中水基钻井液的应用最广,约占 98% 以上,其余钻井液使用较少。

###### (4) 钻井材料的性质。

废弃钻井液对环境的污染还与钻井材料有关,其中包括原材料和处理剂。钻井液原材料包括水、黏土、加重材料。钻井液处理剂是为了适应各种情况下钻井技术的要求而加入的调整钻井液性能的各种化学剂,其加入的数量和种类依需要而定,主要有无机处理剂(如氯化物、硫酸盐、碱类、碳酸盐、磷酸盐、铬酸盐、硅酸盐)、有机处理剂(如腐殖酸类、纤维素类、木质素类、单宁酸类、丙烯酸类、沥青类、淀粉类及高聚物类)和表面活性剂等。

###### (5) 废弃钻井液的危害。

废弃钻井液的成分比较复杂,若处置不当会对环境造成污染。钻井液中对环境有害的物质是油类、盐类、可溶性重金属元素(锌、铅、铜、镉、镍、汞、砷、钡、铬)以及有机硫化物和有机磷化物等。这些污染物一部分可能是从钻进的地层进入钻井液的,有机污染物可能来自钻井液处理剂的分解产物,无机污染物可能伴随钻井液处理剂及其材料而来。仅就钻井液中所含污染物而言,钻井液中的 NaOH, CaCO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 和 NaCl 等均可影响地下水或地面水的 pH; 碱(NaOH, KOH)可使土壤的 pH 增大; Cr<sup>3+</sup> 的毒性对环境和人体的影响更为严重; Ca<sup>2+</sup> 可使土壤板结、钙化; 聚合物中的丙烯腈、丙烯酰胺、丙烯酸等具有

毒性。

目前,钻井液中常加入大量的纯碱和烧碱。在深井段钻井时往往使用铁铬盐,有的还直接加入红矾,这两种处理剂都是含有铬元素的有毒物质。某些有机处理剂和表面活性剂还含有有毒物质。盐水钻井液和油基钻井液(包括混油钻井液)会污染水体。

## 2) 钻井废水

在钻井过程中,由于起下钻作业时钻井液的流失、钻井液循环系统的渗漏、冲洗地面设备及钻井工具上的钻井液和油污而形成的废水,统称为钻井废水。钻井工程常用的钻井液是由黏土、水、处理剂按一定比例配制而成的,其中处理剂可使钻井液性能大幅度提高,以保证钻井速度,提高井眼质量。浅层钻井时多采用低固相、无固相钻井液,有害物质较少,污染程度较低;钻井越深,对钻井液的要求越高,加入的化学处理剂品种和数量越多,甚至还需混入一定比例的原油或废油,其污染程度增大,因而污染后产生的钻井废水可以看作是钻井液高倍稀释的产物。由于钻井废水和钻井液的使用有密切的关系,因此不同的油田、不同的钻探区、不同的井深,在钻井过程中所产生的废水性质也不尽相同。一般来说,浅层清水钻井时,钻井废水仅含油量超标;使用聚丙烯酰胺(PAM)钻井液时,废水中的悬浮物、酚、铬、油超标;使用普通钻井液时,含油量超标,悬浮物、酚、铬个别超标;钻探深井时,悬浮物、酚、铬、油超标率增大。因此,钻井废水中的主要有害物质为悬浮物、油、酚和铬。随着石油工业的发展,油田勘探开发逐步转向深部地层,同时勘探开发的地层对钻井液的要求越来越高,使得用以调节钻井液性能的药品更趋复杂化、多样化,导致钻井过程产生的废水中污染物质的种类增加。

## 2. 采油过程中的污染源及污染物

采油生产过程具体包括试油、采油、油气集输、井下作业等。通常油田根据地质特征选择采油工艺和油气集输工艺流程。有的油田需进行压裂或酸化后才能投入生产,稠油油田用蒸汽吞吐或蒸汽驱开采,因此,因采油工艺的不同其排放的污水所含的污染物也有所不同。

### 1) 含油污水

我国大部分油田都是采用注水方式进行开发的,每生产1 t原油需注水2~3 t,特别是到油田开发后期,原油含水可高达90%以上。采油污水随原油进入原油集输系统并进行脱水、脱盐处理,这些被“脱出来”的污水进入污水处理站,形成油田特有的含油污水,又称“采出水”或“产出水”。

#### (1) 含油污水的产生。

在采油过程中,含油污水主要来自油田采出水和注水井洗井水。采出水是与原油一起自采油井产出的,经沉降和电化学脱水后,脱出的含油污水进入污水处理站,处理合格后注入油层。注水井洗井水包括试注井及注水井洗井排出的含油污水。注水井洗井是定期进行的,这部分含油污水由于井位分散往往在现场排放。某些油田建设了洗井水回收流程,集中处理合格后与采出水一起回注地层。

#### (2) 含油污水的特性。

各油田采出水的水质不同,同一地区不同区块的水质差别各异,综合起来采出水的特性如下:

① 油水密度差值小。某些油田稠油密度非常大,原油密度与污水密度相差甚微。胜利油田采出水中污油相对密度在 0.9 以上的水量占 50%,如某污水站采出水温在 50 °C 时密度为 992 kg/m<sup>3</sup>,而水中污油密度为 963.6 kg/m<sup>3</sup>,油水密度差只有 28.4 kg/m<sup>3</sup>。

② 水中悬浮固体含量高,颗粒粒径小。长庆马岭油田某污水站采出水中悬浮物含量高达 1 352~2 491 mg/L;大港油田污水站采出水中悬浮固体颗粒粒径大于 2 μm 的占 60%,尚有 40%的颗粒粒径小于 2 μm。

③ 细菌含量高。油田采出水中含有丰富的有机物,又有适宜的水温,是硫酸盐还原菌(SBR)、腐生菌(TGB)繁殖的场所。细菌大量繁殖不仅会腐蚀管线,而且会造成地层的严重堵塞。

④ 有机物含量高。油田采出水中存在多种有机物,如挥发酚、硫化物等。

⑤ 矿化度高。采出水矿化度一般为 2 000~5 000 mg/L,高的可达每升数万至数十万毫克。

油田采出水还溶有部分气体,如 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> 等。O<sub>2</sub> 是很强的氧化剂,容易造成电化学腐蚀,而且酸性气体和氧的协同作用会使腐蚀速率成倍增长。高矿化度水中含有大量的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, 当水温、水压或 pH 发生变化时很容易生成碳酸盐沉淀,而含 Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> 的采出水与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 混合也会产生硫酸盐沉淀。

## 2) 落地原油

### (1) 落地原油的产生及来源。

落地原油是指油井中产出的未进入集输管线而散落在地面上的原油。原油落地的原因很多,其中落地原油量大且经常发生的情况有以下几种:

① 油井投产前。自喷井投产前地面集输管线尚未建成,射孔替喷时原油进入土油池。

② 试油、试采作业。试油、试采作业主要是探井所产原油部分进入土油池。

③ 井下作业。油井作业中,压井替喷,不压井作业的跑、冒油以及在起出油管、抽油杆在井场放置或清洗时散落在井场的原油。

④ 生产过程。在原油生产过程中,由于管理不善导致少量原油漏失落地。

⑤ 生产事故。如发生井喷、集输管线断裂造成的落地原油。

落地原油目前已引起各油田的普遍重视,如有些油田在探区试油、试采时,为了防止原油落地而建设了原油集输小流程,将采出油用罐车运走,也有些油田用铁油池代替土油池,还有些油田对已落地原油进行回收。

### (2) 落地原油的危害。

原油落地后往往与水、砂、泥土形成混合物。例如,在露天暴露时,其中的溶解气、轻烃挥发进入大气会造成大气污染,渗入土壤的原油会造成土壤污染,特别是有时由于土油池失修或大雨造成溢油而使原油流入水域造成水体污染。

## 3) 含油污泥

油田油气集输过程中产生的污泥主要来自油井出砂、储油罐底沉积和污水处理站气浮浮渣、过滤器的反冲洗。

## 第二节 油田污水中的污染物与危害

从油田污水回注地层或外排的角度来看,油田污水中主要存在固体污染物、需氧污染物、有毒污染物、营养污染物、感官污染物、酸碱污染物、油类污染物和热污染物等。

### 一、污染物

#### 1. 固体污染物

固体污染物是指 100 °C 时废水中不能蒸发的所有物质,又称为总固体。总固体(Total Solid, TS)包括溶解性固体(Dissolved Solid, DS)和悬浮性固体(Suspension Solid, SS)。实际区分二者时是用特制的微孔滤膜(孔径 0.45  $\mu\text{m}$ )来过滤,能透过的为溶解性固体,被滤膜截留的为悬浮性固体。悬浮性固体又可分为可沉降固体(Settleable Solid)和难沉降固体(Unsettleable Solid)。可沉降固体是指能在 2 h 内靠重力沉降的固体,而难沉降固体则是在 2 h 内不能沉降的固体。

用滤膜孔径 0.45  $\mu\text{m}$  的过滤器来测量悬浮性固体的标准方法是估计水中悬浮性固体对地层堵塞趋势的一个主要依据。目前矿场常用膜滤系数(MF)分析来衡量水对滤膜细微孔道的堵塞程度,借以分析水对岩石孔道的堵塞。MF 值是在一定的滤膜直径、平均孔径、过滤压力和过滤水体积的条件下,水通过滤膜所需时间的函数。在 SY 5329—94 标准规定的条件下,使 1 000 mL 水通过滤膜所需的时间为 MF 值[ $MF = 1\,000/(20t)$ ,  $t$  为过滤 1 000 mL 水样所需的时间, min]。

废水中固体污染物的含量用单位体积的水中所含固体的质量表示,即质量浓度,单位一般为 mg/L。使用时需要指明是哪一种固体。废水中悬浮物的含量也可用浊度(Turbidity)表示。水质分析标准中规定,1 L 水中含有 1 mg  $\text{SiO}_2$  所构成的浊度为一个标准浊度单位,简称 1 度。

固体污染物的危害主要是:① 造成沟渠、管道和抽水设备的阻塞、淤积和磨损;② 致使水生生物呼吸困难;③ 导致给水水源浑浊;④ 干扰废水处理设施和回收设备的工作;⑤ 对地层孔隙造成堵塞;有些悬浮物还有一定的毒性。几乎所有的废水(污水)中都含有数量不等的固体污染物,因此,除去固体污染物是废水(污水)处理的一项基本任务。

#### 2. 需氧污染物

需氧污染物主要是指废水中所含的能被微生物降解的有机物,这类有机物大部分是无毒的。需氧污染物产生污染的主要原因是在其分解过程中消耗水中的溶解氧。

这类污染物的特点是数量大、成分复杂,所以很难分别表示其含量,常用间接指标来衡量,如 BOD, COD, TOD 和 TOC 等。

##### 1) 生物化学需(耗)氧量(Biochemical Oxygen Demand, BOD)

生物化学需(耗)氧量表示在一定条件下(20 °C),单位体积废水中所含的有机物被微生物完全分解所消耗的分子氧的数量,单位为 mg(氧)/L(废水)。



BOD有 $BOD_5$ 和 $BOD_{20}$ 之分,其中 $BOD_5$ 最常用。 $BOD_5$ 是指微生物培养5d所需要的氧量, $BOD_{20}$ 是指微生物培养20d所需要的氧量。BOD方法的特点是能准确反映污染的程度,但测定所需时间长,不利于指导实际生产和自动控制。

#### 2) 化学耗氧量(Chemical Oxygen Demand,COD)

用化学氧化剂氧化分解废水中的有机物,用所消耗的氧化剂中的氧来表示有机物的量,单位仍为 $mg/L$ 。

常用的氧化剂有 $K_2Cr_2O_7$ 和 $KMnO_4$ ,分别用 $COD_{Cr}$ 和 $COD_{Mn}$ 表示。COD方法的特点是测定速度快,但与实际污染的程度有差距。

#### 3) 总需氧量(Total Oxygen Demand,TOD)

在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下,以铂为催化剂,使水样汽化燃烧,然后测定气体载体中氧的减少量,以此作为有机物完全氧化所需的氧量,称为总需氧量。

#### 4) 总有机碳量(Total Organic Carbon,TOC)

测定相同条件下气体中二氧化碳的增量,从而确定出水样中碳元素的含量,称为总有机碳量。TOC方法的特点是测定速度快,但设备复杂,且与BOD和COD之间无固定关系。

$BOD_5$ , $BOD_{20}$ ,COD,TOD和TOC有各自的特点和用途,在实际应用中应根据各自的特点和不同的情况选用。

### 3. 有毒污染物

废水中能引起生物毒性反应的化学物质称为有毒污染物。急性中毒的特点是初期效应十分明显,严重时会导致死亡。慢性中毒的特点是初期效应不明显,但长期积累可引起突变、致畸、致死,甚至引起遗传畸变,这种效应不易被察觉,但后果更严重,一旦发现,很难在短期内处理,甚至不可逆转。

#### 1) 无机化学毒物

无机化学毒物主要是指重金属离子、氰化物、氟化物和亚硝酸盐等。化学上一般把密度大于 $4\text{ g/cm}^3$ 的金属称为重金属(Heavy Metals)。油田污水中所指的重金属主要有Cr,Ti,Ni,Zn和Mo等,这些物质来自缓蚀剂和堵水用的交联剂等。

重金属污染有如下特点:①毒性以离子状态最大,且不同价态的毒性不同,如 $Cr^{6+} > Cr^{3+}$ ;②很难被生物降解,有时还可以被生物富集或转化成毒性更大的物质(据研究,海水中的汞通过食物链可富集2万倍);③危害时间长,难消除;④有些重金属是人体必需的元素。

#### 2) 有机化学毒物

有机化学毒物大多是人工合成的有机物,主要有酚类化合物、聚氯联苯、稠环芳烃和芳香族氨基化合物等。有机化学毒物主要来自缓蚀剂、清防蜡剂、阻垢剂等。这类物质的特点有:①种类最多,性质最复杂;②毒性大;③化学稳定性好;④大多数难被生物降解且可以通过食物链富集,危害人体健康。

### 4. 营养污染物

营养污染物主要是指植物和微生物生长过程中所需的营养物质,主要是氮和磷,无



毒。这种由营养物质过多产生的污染称为富营养化污染(Eutrophication)。

当大量营养物质进入水体时,藻类大量繁殖,水面上积聚大量的动物和植物,这种现象在海洋中出现称赤潮(Red Current),在湖泊中出现称水华(Water Bloom)。当水中的生物大量死亡时,水中的BOD值剧增,导致水中的溶解氧含量降低,影响水体功能及鱼类生存。除氮和磷外,BOD、温度、维生素类物质也能触发和促进富营养化污染。表示水中营养物质多少的指标是单位体积水中含氮和磷的总质量,单位为mg/L。

有机氮是反映水中蛋白质、氨基酸、尿素等含氮有机物总量的一个水质指标。 $\text{NH}_3$ 和 $\text{NH}_4^+$ 称为氨态氮, $\text{NO}_2^-$ 称为亚硝酸氮, $\text{NO}_3^-$ 称为硝酸氮。这几种形态的含量均可作为水质指标,分别代表有机氮转化为无机物的各个不同阶段。总氮(TN)则是一个包括从有机氮到硝酸氮等全部含量的水质指标。

## 5. 感官污染物

废水中的异色、混浊、泡沫、不良气味等能引起人们感官上不快的污染物称为感官污染物。

### 1) 色泽和色度

色泽是指废水的颜色种类,通常用文字描述,如:废水呈深蓝色、棕黄色、浅绿色、暗红色等。

色度是指废水所呈现颜色的深浅程度。色度有两种表示方法:一是采用铂钴标准比色法,规定在1L水中含有氯铂酸钾( $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ )2.491mg及氯化钴( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )2.00mg时,即在1L水中含铂1mg及钴0.5mg时的颜色深浅为1度;二是采用稀释倍数法,即将废水稀释,用把废水稀释到接近无色时所需的稀释倍数表示色度。

### 2) 臭味

臭味是判断水质优劣的感官指标之一。洁净的水是没有气味的,受到污染后会产生各种臭味。常见的水臭味有霉烂臭味、粪便臭味、汽油臭味、臭蛋味、氯气味等。

臭味的表示方法是用文字描述臭的种类,用强、弱等字样表示臭的强度。比较准确的定量方法是臭阈法,即用无臭水将待测水样稀释到接近无臭程度的稀释倍数表示臭的强度。

## 6. 酸碱污染物

酸碱污染物主要是指进入水体的无机酸和碱,会影响水体的pH。酸碱污染物主要产生于油田酸化增产增注措施和碱剂在提高采收率技术等方面的应用。废水中酸碱污染物的多少常用废水的pH表示,含量高时也可用酸或碱的质量分数表示。

## 7. 油类污染物

油类污染物一般是指比水轻、能浮在水面上的液体物质,多指油类。废水中油类污染物的多少也用质量浓度表示,单位为mg/L。油类污染物不溶于水,进入水体后会在水面上形成薄膜,影响氧气的溶入,降低水中溶解氧的含量。

## 8. 热污染物

由于废水的温度过高引起的危害称为热污染。油田采出污水一般温度较高,在外排过程中会造成热污染。热污染可以破坏废水的生物处理过程,影响水中生物的生存,加