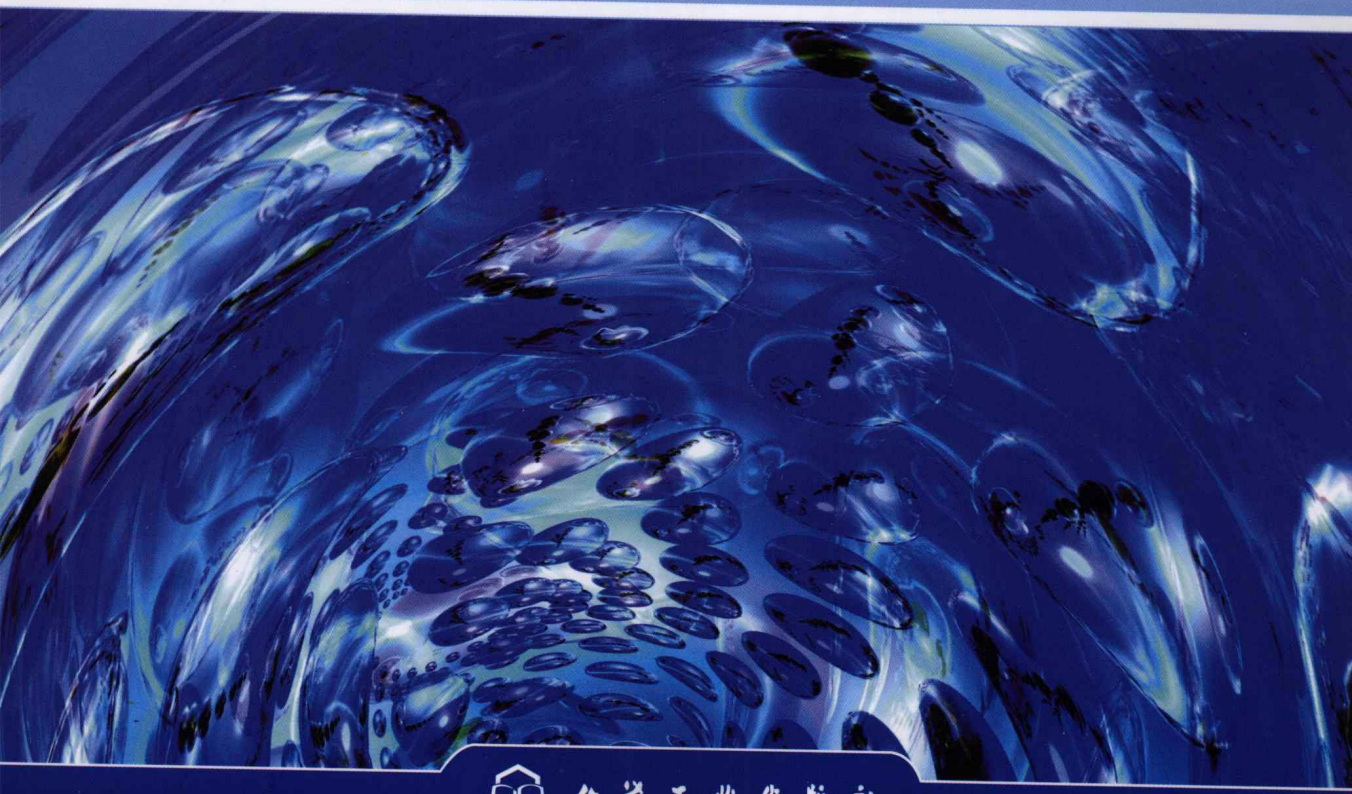
高等学校教材

含油污泥的无害化处理与资源化利用

HANYOU WUNI DE
WUHAIHUA CHULI YU ZIYUANHUA LIYONG

匡少平　吴信荣　主编



化学工业出版社

高等学校教材

含油污泥的无害化处理与资源化利用

匡少平　吴信荣　主编

化学工业出版社

·北京·

本书全面系统地介绍了油田含油废水处理技术及污泥的产生机理、成分特征和对环境的危害，含油污泥的调质、分离与萃取处理技术，含油污泥的固化处理技术，含油污泥的焚烧处理技术，含油污泥生物处理技术，含油污泥的回注与调剖技术等的原理、工艺和应用情况；重点阐述、论证了编者近年来研究提出的“油田含油污泥开发为橡胶填料剂技术”的机理和特点。对我国油田含油污泥的处理处置和石油勘探开采工业的可持续发展将起到重要推动作用。

全书既具有一定的理论深度，又有实用技术。适合于从事固体废物处理处置，特别是从事油田勘探开采工业环境技术研究、开发、培训、管理等人员阅读参考，也可作为大、中专院校环境工程专业学生专题阅读教材和硕士研究生教材。

图书在版编目（CIP）数据

含油污泥的无害化处理与资源化利用/匡少平，吴信荣主编. —北京：化学工业出版社，2008.10

高等学校教材

ISBN 978-7-122-03644-5

Ⅰ.含… Ⅱ.①匡…②吴… Ⅲ.①油田-污泥处理-高等学校-教材②油田-污泥利用-高等学校-教材 Ⅳ.X741.03

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2008）第 135541 号

责任编辑：杨　菁　　文字编辑：李　玥

责任校对：郑　捷　　装帧设计：韩　飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号　邮政编码 100011）

印　　刷：北京云浩印刷有限责任公司

装　　订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm　1/16　印张 15　字数 373 千字　　2009 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899

网　　址：http://www.cip.com.cn

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：38.00 元

版权所有　违者必究

前　言

石油是极其重要的化石能源。我国石油工业虽起步较晚，但发展速度很快。目前，全国油田已达450多个，石油资源达940亿吨。然而，在油田的开采过程中，油田污水处理系统和原油生产储运系统会产生大量含油污泥。各种油田含油污泥（包括落地原油、炼油厂含油污泥、浮渣等固体废物）与日俱增，目前我国每年产生的含油污泥总量达500余万吨，随着大多数油田进入中后期开采阶段，采出油中含水率越来越高，含油污泥产量还将继续增加。

含油污泥成分极其复杂，主要由乳化油、水、固体悬浮物等混合组成，其成分与地质条件、生产技术、污水处理工艺、污水水质、加药种类、排污方式以及管理操作水平有关。我国大部分油田含油污泥的含水率一般为70%～99%，油、盐成分含量较高，且含有重金属和其他有害杂质；炼油厂污泥还含有大量苯系物、酚类、芘、蒽等有毒物质。

目前我国油田含油污泥主要采用露天堆放、填埋等方法处理。含油污泥直接外排会占用大量土地，其内的有毒物质会污染水、土壤和空气，恶化生态环境；直接用于回注和在污水处理系统循环时，会造成注水水质下降和污水处理系统的运行条件恶化，对生产造成不可预计的损失；同时大量石油资源被浪费。目前，含油污泥已被列入《国家危险废物名录》中的非矿物油类，根据中华人民共和国国务院第369号令《排污费征收使用管理条例》（2003年7月1日起执行）以及由中华人民共和国国家发展计划委员会、中华人民共和国财政部、中华人民共和国国家环境保护总局、中华人民共和国国家经济贸易委员会联合颁布的“排污费征收标准管理办法”（2003年7月1日起施行），对处置危险废物不符合国家有关规定的，危险废物排污费征收标准为每次每吨1000元。《国家清洁生产促进法》和《固体废物环境污染防治法》也要求必须对含油污泥进行无害化处理。因此，无论是从环境保护、维护正常生产还是从回收能源的角度出发，都必须对含油污泥进行无害化、资源化处理。

为实现含油污泥的无害化和资源利用，国内外研究人员进行了大量研究并取得一定进展。本书全面系统地分析总结了油田含油废水处理技术及污泥的产生机理、成分特征及对环境的危害，含油污泥的调质、分离与萃取处理技术，含油污泥的固化处理技术，含油污泥的焚烧技术，含油污泥生物处理技术，含油污泥的回注与调剂技术等的原理、工艺和应用情况。重点阐述、论证了编者近年来研究提出的“油田含油污泥制备为橡胶填料剂技术”的机理和特点。此外，本书还收集编汇了与油田污泥相关的法律、法规。全书既具有一定的理论深度，又有实用技术，将进一步推动我国油田含油污泥的处理和石油勘探开采工业的可持续发展。

本书由匡少平、吴信荣主编。各章的编写情况如下：第1章，吴信荣、黄雪松、罗岗、王丽萍、欧天雄；第2章，白卯娟、匡少平、孙玉焕；第3章，匡少平、宋峰、白卯娟；第4章，白卯娟、匡少平；第5章，孙玉焕、匡少平；第6章，欧天雄、关建庆、唐

祖友、杜彦敏、黄雪松、吴信荣；第7章，匡少平、吴信荣、李世民、黄雪松、欧天雄、徐仲、宋峰；附录、参考文献由匡少平、徐仲汇总编撰。全书由匡少平、吴信荣统稿。

本书的编写受到国家高技术研究发展计划（863计划）“油田含油污泥资源化处理成套技术与示范”（2008AA06Z344），清华大学环境科学与工程博士后流动站、河南中原油田博士后工作站博士后重点攻关课题“中原油田含油碳酸钙污泥开发橡胶填料技术研究”（2005418），山东省自然科学基金项目“油田油泥多环芳烃污染特征、环境行为及生物修复”（Y2007E03），山东省教育厅科技攻关计划“油田含油碳酸钙污泥开发橡胶填料剂技术研究”（J05B51）等项目的资助。同时得到青岛科技大学科技处、化学与分子工程学院，中原油田科技部、采油工程技术研究院、人力资源部，清华大学环境科学与工程系等大力支持。在本书的撰写过程中，清华大学环境科学与工程系聂永丰教授、刘建国教授、白庆中教授，岳东北博士、宋薇博士；中国石油化工集团中原油田分公司经理孔凡群，副经理王寿平，副总工程师刘月臣、刘三威、刘明立，科技处处长徐卫东，人力资源处处长李寿军、副处长康永华，技术安全处副处长周松景，采油工程技术研究院副院长李明志、林伟民、苏建政、韩进；以及科技部范清玉、黄强、万龙，人力资源处郭亚东、王向东，采油工程技术研究院赵斌、刘云、黄伯毅、刘汝福、边江、贾长贵、邹霞、周元亮、赵国瑜、常丽芳、马淑玲、瞿江英、唐祖友、王丽萍、付黎辉等老师和专家给予了大力帮助、支持和指导，谨致谢忱。

由于编者水平有限，书中不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

编　者

2008年6月

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com

目 录

第 1 章 含油废水的处理与含油污泥的产生 …… 1
1.1 含油废水简介 …… 1
1.2 含油废水处理方法 …… 2
1.2.1 含油废水处理方法 …… 2
1.2.2 膜分离技术 …… 3
1.2.3 含油废水的常规典型处理流程 …… 5
1.3 油田含油废水处理 …… 6
1.3.1 油田环境污染源的构成 …… 6
1.3.2 油田开发生产的主要含油污染来源 …… 7
1.3.3 油废水处理利用的意义 …… 10
1.3.4 油田废水处理后的水质标准 …… 10
1.4 油田废水处理工艺流程 …… 12
1.4.1 油田废水处理主要工艺流程 …… 12
1.4.2 油田废水处理工艺 …… 15
1.5 含油污泥的产生和特征 …… 62
1.5.1 含油污泥的产生与特点 …… 62
1.5.2 含油污泥特性分析 …… 64
1.5.3 含油污泥的危害 …… 65

第 2 章 含油污泥的调质、分离与萃取处理技术 …… 68
2.1 含油污泥的调质-机械分离技术的基本原理 …… 68
2.1.1 调质技术原理 …… 68
2.1.2 污泥脱水技术原理 …… 71
2.2 含油污泥的调质-机械分离技术 …… 74
2.2.1 工艺流程 …… 74
2.2.2 技术特点 …… 74
2.2.3 工业化情况 …… 75
2.3 含油污泥的萃取技术 …… 76
2.3.1 萃取技术简介 …… 77
2.3.2 萃取工艺过程及设备 …… 77
2.3.3 油泥萃取技术 …… 78
2.3.4 工艺流程 …… 79
2.3.5 工业化实例 …… 81

第 3 章　含油污泥的固化处理技术 …… 82
3.1　国内外含油污泥固化处理技术发展历史及研究现状 …… 83
3.1.1　国外含油污泥固化处理技术 …… 83
3.1.2　国内含油污泥固化处理技术 …… 83
3.2　含油污泥固化处理技术原理 …… 84
3.2.1　固化的定义和方法 …… 84
3.2.2　固化机理 …… 85
3.2.3　常用固化技术 …… 87
3.2.4　含油污泥生产建材技术 …… 91
3.3　含油污泥固化后性能测试 …… 92
3.3.1　浸出机理 …… 92
3.3.2　浸出率的国际标准定义 …… 93
3.3.3　常用术语解释 …… 94
3.3.4　浸出实验方法 …… 94
3.3.5　影响实验结果的因素 …… 95
3.3.6　固化体性能测试方法 …… 96
3.4　含油污泥固化处理工艺及实例 …… 97
3.4.1　冀东油田含油污泥固化处理试验 …… 97
3.4.2　KD FLOCH DEPOLLUTION 公司处理含碳氢化合物技术及工艺 …… 98
3.4.3　乐安油田污泥固化生产生态建材研究 …… 99

第 4 章　含油污泥的焚烧处理技术 …… 100
4.1　焚烧技术简介 …… 100
4.2　焚烧原理 …… 100
4.3　可燃固体废物的热值 …… 101
4.4　焚烧工艺 …… 101
4.4.1　油泥焚烧工艺流程 …… 101
4.4.2　焚烧效果评价 …… 102
4.4.3　油泥焚烧的主要影响因素 …… 103
4.4.4　焚烧设备 …… 104
4.4.5　含油污泥焚烧污染物控制 …… 106
4.4.6　热值利用方式 …… 109
4.5　技术特点 …… 109
4.6　工业化实例 …… 110
4.6.1　辽河油田含油污泥的处理 …… 110
4.6.2　张家界机务段污水处理场含油污泥的处理 …… 110

第 5 章　含油污泥的生物处理技术 …… 111
5.1　生物处理技术概述 …… 111
5.1.1　生物处理的作用和原理 …… 111
5.1.2　含油污泥的生物处理技术 …… 112
5.2　堆肥化 …… 112

5.2.1 技术简介 …… 112
5.2.2 堆肥化原理 …… 113
5.2.3 油泥堆肥工艺 …… 114
5.2.4 工业化情况 …… 117
5.3 生物反应器法 …… 117
5.3.1 技术简介 …… 117
5.3.2 技术特点 …… 118
5.3.3 工艺流程 …… 118
5.3.4 工业化情况 …… 121
5.4 土地耕作 …… 121
5.4.1 技术简介 …… 121
5.4.2 技术特点 …… 122
5.4.3 工艺流程 …… 122
5.4.4 工业化情况 …… 123
5.5 油泥污染土壤的生物修复技术 …… 123
5.5.1 油泥对土壤的污染与危害 …… 123
5.5.2 油泥污染土壤的修复技术 …… 125
5.5.3 油泥污染土壤生物修复的影响因素 …… 127
5.5.4 工业化情况 …… 129

第6章 含油污泥的回注与调剖技术 …… 131
6.1 技术简介 …… 131
6.2 调剖技术原理 …… 132
6.2.1 深度调剖堵水机理宏观模型 …… 132
6.2.2 含油污泥深度调剖堵水微观封堵机理 …… 133
6.2.3 含油污泥调剖剂流体类型机理分析 …… 134
6.3 含油污泥深部调剖技术矿场试验 …… 135
6.3.1 含油污泥调剖技术在辽河油田的应用 …… 135
6.3.2 含油污泥调剖技术在中原油田的应用 …… 139
6.4 PAC调驱工艺技术 …… 154
6.4.1 技术原理 …… 154
6.4.2 室内研究 …… 155
6.4.3 施工工艺 …… 155
6.4.4 现场实施情况 …… 157

第7章 油田含油污泥开发为橡胶填料剂技术 …… 162
7.1 含油碳酸钙污泥成分特征及开发橡胶填料剂基础论证 …… 162
7.1.1 含油污泥成分特征 …… 163
7.1.2 含油碳酸钙污泥开发橡胶填料剂的可行性论证 …… 164
7.2 含油碳酸钙污泥开发橡胶填料剂生产工艺设计及环境影响 …… 172
7.2.1 碳酸钙生产工艺及特点 …… 172
7.2.2 含油碳酸钙污泥制备橡胶填料剂生产工艺流程 …… 178

7.2.3 含油污泥开发橡胶填料剂的环境影响 …… 179
7.2.4 橡胶制品废弃后含油填料剂中化学成分对环境影响效应 …… 180
7.2.5 污泥粉体加工实验结果及分析 …… 181
7.3 含油碳酸钙填料剂橡胶工程实验 …… 182
7.3.1 实验一：小型实验生产粉体橡胶工程实验（合成橡胶实验） …… 182
7.3.2 实验二：小型实验生产粉体橡胶工程实验（天然橡胶实验） …… 184
7.3.3 实验三：中试生产粉体橡胶工程实验 …… 186
7.3.4 实验四：中试生产粉体3个月后橡胶工程实验 …… 192
7.3.5 实验五：中试生产粉体12个月后橡胶工程实验 …… 195
7.3.6 粉体成分对橡胶品质的影响 …… 196
7.3.7 粉体在橡胶中的分散性特征 …… 203
7.4 含油粉体橡胶工程应用实验 …… 204
7.4.1 含油粉体橡胶配方实验研究 …… 204
7.4.2 橡胶配方检验结果 …… 206
7.4.3 含油粉体在橡胶企业中的扩大应用实验 …… 208

附录 有关法律、法规与标准 …… 210
附录1 中华人民共和国固体废物污染环境防治法 …… 210
附录2 国家危险废物名录（节选） …… 219
附录3 排污费征收使用管理条例 …… 220
附录4 排污费征收标准管理办法 …… 223

参考文献 …… 225

第1章 含油废水的处理与含油污泥的产生

1.1 含油废水简介

含油废水是一种量大面广的工业废水，它来自钢铁、机械、石油化工和油的转运，产生于石油的开采、加工、运输过程中，也产生于各用油环节，随着我国工业的快速发展，含油废水的排放量逐年增加，成分也日趋复杂。其若直接排入水体，因其表层的油膜会阻碍氧气溶入水中，从而致使水中缺氧、生物死亡、发出恶臭，严重污染环境。含油废水中的油脂的特点可从三个方面描述：极性、生物降解性及物理性质。极性油脂通常来源于动植物，在食品加工废水中可发现它的存在。非极性油脂主要来源于石油或其他矿产资源。一般地说，极性油脂可生物降解，而非极性油脂则被认为难生物降解。

废水中的油脂分别以下列四种状态存在于水中。

(1) 悬浮油　以两种形式存在：①游离态油，静止时能迅速上升液面；②静态分散态油，直径从数微米至数毫米的细微液滴，可为电荷力或其他力所稳定，但未受表面活性剂的影响；特点是油品粒径较大，一般大于15μm，易浮于水面而能撇除，它是废水中含油量的主要部分，一般占废水中含油量的65%～70%。重油就属于悬浮油。悬浮油常采用捞、撇等手段在隔油池中去除。

(2) 溶解油　化学概念上真实溶解的油和极细微分散的油珠（直径一般小于5μm），这种形态的油通常无法用物理方法除去，它是小于乳化油粒径的油分，多数为溶解的烃类物质油，在水中的溶解度甚小，一般约为5～15mg/L，多采用生化法去除。

(3) 乳化油　含油废水在输送过程中被叶轮机械切割，或压力突然降低或存在表面活性剂，油在水中呈乳化状态，形成乳化油，有的类似于机械分散态；但由于油-水界面有乳化剂的影响而具有高度的稳定性；特点是油品粒径小于15μm，体系较稳定，不易上浮于水面。

(4) 固体附着油　吸附于废水中固体颗粒表面的油。含油废水的来源很多，表1-1列出了常见工业废水中的油含量。工厂总排放废水中的油含量并不一定能反映污染程度，因为可能以内冷却水等其他原因导致含油量暂时升高。

含油废水的主要工业来源之一是石油工业。石油生产、炼制、储运或在使用这种工业产品过程中都会产生含油废水。特别是炼油工业产生大量含油废水，主要来源是油气和油品的冷凝分离水、油气和油品的洗涤水、反应生成水、油槽车洗涤水、炼油设备洗涤排水、地面冲洗水等。加热和冷却期间，有些油料会进入水系统。油料可能从密封不严处、冷凝处或热交换器装置侧引进。用作油脂或油制品直接加热的蒸气，其回收的冷凝液很有

表 1-1 工业废水中油含量

工业污染源	油含量/(mg/L)	工业污染源	油含量/(mg/L)
石油炼制	16～3200	羊毛洗涤	1605～12260
轧钢厂	7200	肥皂生产	250
热轧	20	金属锻造加工	35
冷轧	100～2000	液压系统废水	5000
游离态油	500	轧铝	5000～50000
冷轧冷却厂	2088～48742	罐盒成型	200000
冷轧洗涤水	113～3034	食品加工	3830
副产品焦炉	2～240	食品加工(鱼类)	520～13700
焦化厂	21.4	脂肪提炼厂	14～3551
连续铸铁厂	20～22	使用油炼制	4000～6000
高炉	102	金属抛光	100～5000
钢丝生产	716	电镀废水	33～1123
原油压舱水	32～1050	油田盐水	25～50
油罐洗涤水	32～91	油田生产废水	7～10000
涂料生产	1900	制革废水	40200
飞机维修	500～1200	轮胎生产	38～928
车辆维修	590	木材防腐	55～1360
纺织厂	21		

可能受到污染。工业区下暴雨后的雨水径流可能受油料污染，雨水冲洗工业生产设备、人行道、建筑物和周围场地，带走沉积在那里的一些油料。在运输业中，含油废水多数是油漏失、溢出或清洗产生的，运输油料的油船、驳船和油槽车需要清洗，以防产品可能受污染，清洗液中常含有油料，如果不加以处理而排出，会带来污染。近几年，海上油轮的泄漏及海洋石油的开采，已成为海洋污染的重要原因之一。含油废水的另一较大来源是金属工业。金属工业中含油废水的两大来源是钢材制造及金属加工业。在钢材制造业中，钢锭被热轧或冷轧成所需的形状，来自热轧过程的废水主要含有润滑油和液压油。在冷轧前钢锭必须用油处理以便于润滑并除去铁锈，在轧制中喷以油-水乳化液作为冷却剂，成型后须将钢材表面所黏附的油清除。因此，冷轧厂产生的洗涤水和冷却水可能含油量较高，其中 25%以上是很难分离的乳化油。金属加工业生产成型的金属器件，如活塞及其他的机械零部件，其过程产生的油性废水含研磨油、切削油及润滑油。在许多金属加工过程中也要用油-水乳化液作为冷却剂。含油废水的第三大来源是食品加工业。在加工处理肉、鱼和家禽时，油脂类物质主要产生于屠宰、清洗及副产品加工等过程中。其中的主要污染源是来自脂肪提取工段，特别是湿法（或蒸气）脂肪提取过程。肉类加工厂的废水中脂肪含量可达数千毫克每升。其他工业如纺织工业、橡胶工业也排放含油废水。

含油废水的天然来源主要是针叶树和灌木所含的油分通过各种途径会进入水体中。

1.2 含油废水处理方法

1.2.1 含油废水处理方法

含油废水的处理一般采用浮选、过滤、絮凝等方法。前两种比较好处理，而乳化油含有界面活性剂和起同样作用的有机物，油分以微米数量级大小的粒子存在，分离难度颇大。目前，乳化油废水的处理方法很多，常见的有盐析法、絮凝法、浮选法、粗粒化法、

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com

膜分离法、吸附法和生物法等。

(1) 盐析法 基本原理是压缩油粒于水面界面处双电层的厚度，使油粒脱稳。单纯盐析法投药量大（1%～5%），聚析的速度慢，沉降分离一般在24h以上，设备占地面积大，而且对由表面活性剂稳定的含油乳化液的处理效果不好。但该法由于操作简单，费用较低，所以使用较多，作为初级处理应用更为广泛。

(2) 絮凝剂除油的方法 常用的无机絮凝剂是铝盐和铁盐，尤其近年出现的无机高分子凝聚剂，如聚硫酸铁和聚氯化铝等，以其用量少、效率高、最优pH值范围比较宽等优点，日益受到人们的关注。虽然无机絮凝剂的处理速度快，装置比盐析法小型化，但药剂较贵，污泥生成量多。这必然带来既麻烦又昂贵的污泥脱水和污泥处理问题。最近，有机高分子絮凝剂的研究发展很快，但根据ZaHe等的桥连学说，将它用于处理分散油及乳化油还有困难。目前有机高分子絮凝剂在含油废水的处理方面还可用作其他方法的辅助剂。

(3) 电絮凝除油法 以金属铝或铁作阳极电解处理含油废水的方法，主要适用于机械加工工业中冷却润滑液在化学絮凝后的二级处理。电絮凝具有处理效果好、占地面积小、操作简单、浮渣量相对较少等优点，但是它存在阳极金属消耗量大、需要大量盐类作辅助药剂，耗电量高，运行费用较高等缺点。

(4) 粗粒化除油法 粗粒化方法除油的效果与表面活性剂的存在和量多少有关。有微量表面活性剂的存在能抑制粗粒化床的效果，因而该法对含有表面活性剂的乳化含油废水的除油会失效。粗粒化法无需外加化学药剂，无二次污染，设备占地面积小，且基建费用较低，前景较好，但出水含油量较高，如处理含量大于100mg/L的废水时，出水含油一般高于10mg/L，所以常需再进行深度处理。

(5) 吸附法 活性剂是一种优良的吸附剂，它不仅对油有很好的吸附性能，而且能同时有效地吸附废水中其他有机物，但吸附容量有限（对油一般为30～80mg/L），且成本高，再生困难，故一般只用于含油废水的深度处理。

(6) 浮选法 空气微泡由非极性分子组成，能与疏水性的油结合在一起，带着油粒一起上浮，所以该法油水分离效率较高，但其主要用于不含表面活性剂的分散油的分离。一般采用加压溶气浮选法。

(7) 膜分离法 膜分离技术就是利用膜的选择透过性进行分离和提纯的技术。当废水中油粒子粒径为微米量级时，可用机械方法进行前处理。膜法处理可根据废水中油粒子的大小，合理地确定膜截留分子量，且处理过程中一般无相的变化，一般可不经过破乳过程，直接实现油水分离。并且在膜法分离油水过程中，不产生含油污泥，浓缩液可焚烧处理；透过流量和水质较稳定，不随进水中油分浓度波动而变化；一般只需压力循环水泵，常温下操作，有高效、节能、投资少、污染小的特点。正因为其有这么多的优点，所以膜分离技术得到广泛的应用，美国在1991年前后研究了一种陶瓷超滤膜处理采出水用于油田回注。国内华北油田、江汉油田、胜利油田都有应用超滤膜技术的报道。

1.2.2 膜分离技术

以压力差为推动力的膜分离过程一般有微滤、超滤和反渗透三种。它们是根据被过滤物质质点的大小来分的。反渗透膜一般只允许溶剂粒子透过，而其中的小分子、大分子及微粒不能透过。超滤膜可允许溶剂粒子和小分子透过，而大分子和微粒不能透过。微滤膜则只能阻止微粒的通过。

1.2.2.1 微滤（MF）

微滤又称为精过滤，其基本原理属于筛网状过滤，在静压差作用下，小于膜孔的粒子则被截留到膜面上，使大小不同的组分得以分离。其主要特点是：①微孔过滤孔径比较均匀，空隙率可达80%左右，过滤速度快，精度高；②微滤膜材料主要是高聚物、烧结的陶瓷或金属，过滤不会出现膜污染的问题；③过滤膜是均一连续的高分子多孔体，所以即使压力升高，大于孔径的微粒也不会穿过膜，压力波动不会影响其处理效率；④微滤膜近似于一种多层叠置的筛网，易为孔径大小相仿的微粒或胶体粒子堵塞，所以要对其进行深度预处理。

微滤膜主要用于分离流体中尺寸为0.1～10μm的微生物和微粒子。微滤法处理含油废水时，主要滤掉废水中大颗粒物质及固体悬浮物。采用Membralox陶滤膜进行陆地和海上采油平台的采出水处理研究表明，经过适当的预处理后取得较好的结果，油和油脂含量在5mg/L以下，固体悬浮物含量在1mg/L以下，但微滤膜用于含油废水的处理还处于工业试验阶段，这主要是因为：①初期投资成本高；②膜的再生清洗工作困难；③在减少清洗次数的情况下，如何长时间维持膜通量的稳定性。根据大量的研究表明，微滤方法处理含油废水工业应用是有很大发展前景的，但关键在于如何解决以上三个方面的问题。

1.2.2.2 超滤（UF）

超滤多为不对称结构，由一层极膜（通常小于1Pa）、具有一定尺寸孔径的表面层和一层较厚的（通常为125μm左右）、具有海绵状或指状结构的多孔层组成。前者起分离作用，后者起支撑作用。超滤的分离原理是对废液施加一定压力后，高分子物质、胶体物质等被超滤膜阻止，料液逐渐被浓缩后以浓缩液排出，其分离机理主要是靠物理的筛分作用。

超滤膜比起微滤膜，其孔径相对要小，在0.07～0.7Pa的压力下工作时，用于分离直径在10μm以内的分子和微粒。超滤法可将含乳化油0.8%～1.0%的废水浓缩至10%，必要时超滤法还可将乳化油浓缩至50%～60%。如采用中空纤维超滤膜组件和超滤设备，在操作压力为0.1MPa、废水温度40℃时，膜的透水速度可达60～120L/(m^2·h)，可以把含原油100～1000mg/L的废水处理后达到环境排放标准10mg/L以下，相对于采用传统工艺，超滤法可节能36.5%以上，年经营费用节省12.4%。

实验表明，用中空纤维超滤膜组件处理含油废水，水通量大于60L/(m^2·h)，透过液中油含量低于0.1g/L，油的截留率大于90%，而且不加化学药剂，设备简单，效率高，占地少，便于中小型企业应用。但超滤膜也有相当的不足之处，这主要表现在：①小分子物质能够透过膜，所以对COD和BOD的去除率不高；②界面活性成分透过会把油分带到透过液；③膜的污染和清洗还有待研究。

超滤膜处理含油废水还在不断的研究过程中，但由于其使用的压力大，产水量高，便于操作管理，所以发展迅速。

1.2.2.3 反渗透（RO）

反渗透是在浓液的一边加上比自然渗透压更高的压力，扭转自然渗透方向，把浓液中的溶剂压到半透膜的另一边的稀溶液中，这个和自然的渗透过程是相反的，因此称为反渗透。反渗透和超滤很相似，但两者又有一定的区别：①两者分离的粒子范围不同，超滤一般用于分离分子量为100万～500万、分子大小约3～10Å[1]的高分子，反渗透却能分离只

[1] 1Å（埃）=0.1nm。

有几埃大小的无机离子和有机小分子；②两者运行所需压力不同，超滤需要1～10kg/cm^{2}的低压，反渗透需要10～100kg/cm^{2}的高压；③超滤对于COD和BOD去除率较低，反渗透对于COD和BOD的去除率大为提高。

1.2.2.4 多种膜联合分离处理技术

含油废水成分复杂，包括溶解状态、乳化状态、多种盐类，还有其他投加的破乳剂、降黏剂等，任何单独一种膜处理方法都有其局限性，在实际的应用过程中一般采用多种处理方法综合的方式联合使用，才能使出水水质得到保证。

(1) 超滤和反渗透结合处理　超滤膜一般用于去除高分子物质、胶体物质等大分子物质，而对界面活性成分和小分子物质不能去除，反渗透可以弥补这种缺点，但单独采用反渗透方法则膜容易阻塞，这样会降低膜通量，增加膜的清洗次数，不利于膜的持续工作，增加膜的损耗。所以工业上一般采用超滤作为废水处理的预处理过程，而后续过程采用反渗透作为深度处理，保证出水水质。图1-1、表1-2为反渗透和超滤联合处理含乳化油废水的流程及处理效果。

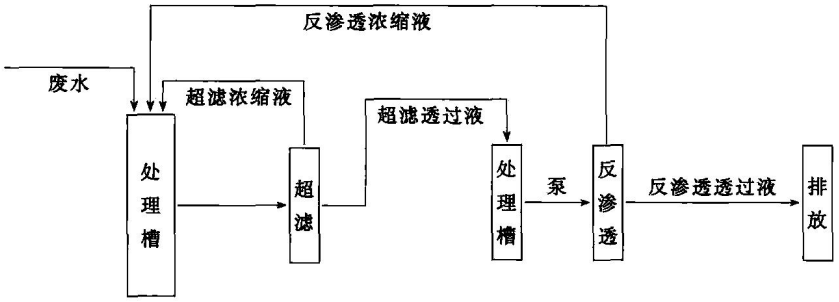


图1-1　反渗透和超滤联合处理乳化油废水流程

表1-2　采用上图装置处理水溶性切削油处理效果

水　样	油分/(μg/g)	BOD_5/(μg/g)	COD/(μg/g)
进水	3380	3800	1004
超滤出水	15	183	417
反渗透出水	3	7	7

(2) 盐析法同反渗透联合处理　把盐析和反渗透结合起来处理乳化油废水效果很好，其要点是在含油废水中加入1.0%～4.5%的铝或水溶性盐，在pH值2～5范围内搅拌混合，静置0.5～1h，油分上浮，除去漂浮油后进行过滤，可进一步除去以铝铁絮凝形态残存于水中的油分，去除率高达99%。而后用反渗透处理含铝盐或铁盐的水溶液，盐的去除率接近100%。透过水可以回用，浓缩水在油水分离工序中循环。这种方法不产生污泥，不排放浓盐水，处理费用较低。

(3) 超滤和微滤联合处理　采用超滤和微滤的方法处理Daimler Ben AG的齿轮加工废水处理，这些废水含2%清洗剂、1%油和0.8%悬浮固体，采用超滤和微滤联合处理，可回收85%的清洗剂，去除97.5%的水。采用联合膜分离技术处理含油废水还有电渗析同超滤联合、超滤同纳滤联合等多种方法。

1.2.3 含油废水的常规典型处理流程

我国的石油化工行业含油废水处理起步较早，工艺技术比较成熟，其（老三套）四个

典型流程如下：

① 含油废水→隔油→浮选→过滤→生物处理→水体或灌溉；

② 含油废水→浮选→浮选或过滤→生物处理→水体或灌溉；

③ 含油废水→隔油→浮选→浮选或过滤→水体或灌溉；

④ 含油废水→隔油→浮选→水体或灌溉。

其中①～③适用于深度加工炼油厂的含油废水处理，而④则适用于浅度加工炼油厂的含油废水处理。如图 1-2 所示。

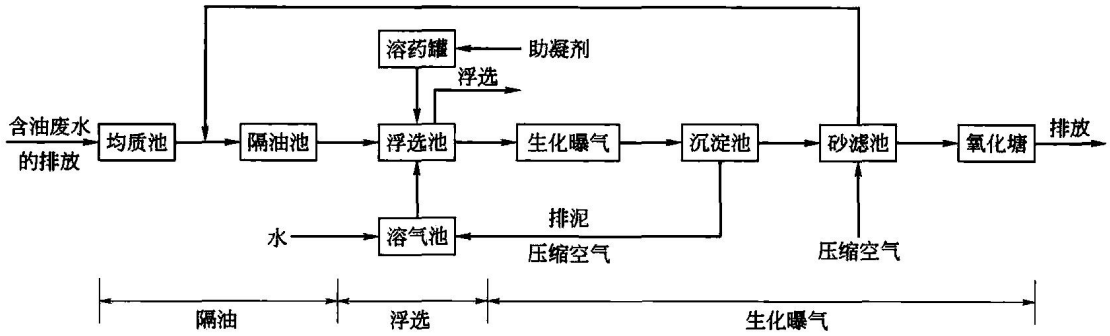


图 1-2 含油废水处理“老三套”工艺流程

1.3 油田含油废水处理

1.3.1 油田环境污染源的构成

石油工业生产过程包括油田勘探开发、石油加石油机械制造及石油储运等。因此，油田环境污染源在其构成上除上述主体生产过程外，还包括自备电厂污染源、机械加工污染源、机动车船污染源以及生活污染源等。油田污染源的总体构成如图 1-3 所示。

钻井阶段的污染源主要来自钻井设备和钻井施工现场。钻井过程不仅会产生废气、废水，还会产生固体废物和噪声。废气主要来自大功率钻机排出的废气和烟尘；废水主要由钻机冷却水、钻井废水、洗井水及井场生活废水所组成；废渣主要有钻井岩屑、废气钻井液及钻井废水处理后的污泥。

测井过程中，由于有时使用放射性辐射源和放射性核素，因此，其污染源主要是放射性三废物质。

井下作业过程中，由于其工艺复杂、施工类型多，故其形成的污染源也较为复杂。在压裂和酸化施工中，返排液会污染环境。在注水井洗井施工中，会产生洗井废水。

在采油过程中，主要污染源和污染物是采油井中与原油一同产出的油田水。

在油气集输和储运过程中，主要污染源是原油脱水产生的含油污水以及管线、设备及地面冲洗等排放出的含油、含有极性溶剂的废水；特点是油品粒径小于 15μm，体系较稳定，不易上浮于水面。

在石油勘探开发过程中，从地震勘探到钻井、采油、集输和储运的各个环节上，由于工作内容多、工序差别大、施工情况多样、管理水平不一、设备配置不同及环境状况的差异，污染源比较复杂。图 1-4 为油田开发过程中污染物排放流程。

图 1-3 油田污染源的总体构成

1.3.2 油田开发生产的主要含油污染来源

1.3.2.1 油田勘探开发过程废水

油田勘探开发过程的废水主要由油田采出水、洗井水、钻井废水和矿区雨水组成。

(1) 采出水及其污染物 采出水随原油一起从地下采出，并同原油混合进入集输系统的集油站进行脱水分离，脱出的水仍含一定浓度的油。由于这些水在地下时与油层接触，溶进或混进了盐类、悬浮物、石油、有害气体及有机物，同时由于石油及天然气和水长期储存地下，使适合于其生存条件的微生物和细菌得以繁衍生长，在脱水分离时需要加热并加入破乳剂，故这种产出的含油废水水温和矿化度较高，偏碱性，溶解氧较低，含有腐生

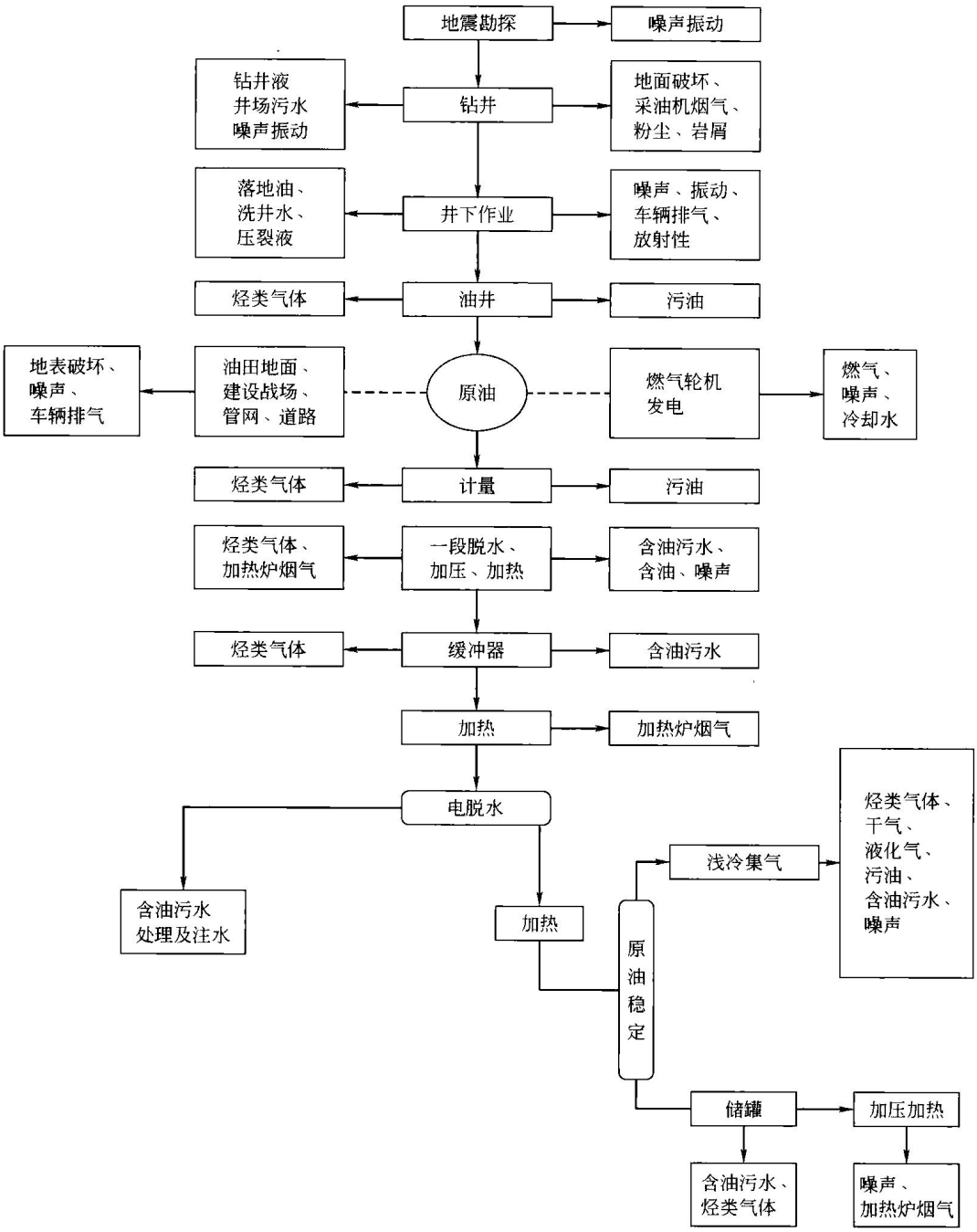


图 1-4 油田开发过程中污染物排放流程

菌和硫酸盐还原菌，油及有机物含量高，并含有一定的破乳剂成分。

（2）钻井废水及其污染物 钻井废水是在钻井施工过程中产生的废水，由振动筛冲洗水、钻井泵冲洗水、钻台和钻具机械设备清洗水、废弃钻井池清洗液、钻机排出的冷却水及井场生活废水组成。钻井废水所含有的污染物主要是石油类、钻井液添加剂、岩屑等。

（3）洗井水及其污染物 洗井水主要用于井下作业洗井及注水井的定期洗井。洗井水

试读结束，需要全本PDF请购买 www.ertongbook.com