

石油工业出版社

油田油气水处理技术丛书

李化民 苏显举 马文铁 王恩长 刘芬芝 编著

油田含油污水处理

油田油气水处理技术丛书

油田含油污水处理

李化民 苏显举 马文铁 王恩长 刘芬芝 编著

石油工业出版社

(京)新登字082号

内 容 提 要

本书为“油田油气水处理技术丛书”中的一个分册,较系统介绍了油田含油污水从产生、处理到回注的整个工艺过程。书中论述了除油、过滤、污水污油回收、混凝、防垢、缓蚀和杀菌等处理方法的原理,处理过程中所遇到的各种技术问题及解决措施办法;讲述了污水处理的各装置的设计程序和计算方法,并附有计算实例供参考。此外,书中对油珠粒径测试等特殊的分析测试、小型模拟,以及工业性实验方法也进行了介绍。

本书可供从事油气集输、给水排水设计和研究的技术人员、污水处理站管理干部与技术人员,以及石油院校有关专业师生阅读参考。

油田油气水处理技术丛书

油田含油污水处理

李化民 苏显举 马文铁 王恩长 刘芬芝 编著

*

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京通县印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168毫米 32开本 11³/8印张 297千字 印1—2,000

1992年3月北京第1版 1992年3月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-0617-0/TE·587

定价:3.00元

前 言

大庆油田从1960年开始注水，1963年便产生了油田含油污水的问题，因此着手研究处理工艺。1969年用其研究成果建成了规模为 $5000\text{m}^3/\text{d}$ 的大庆东油库含油污水处理站，处理后水代替地下水回注油层，以后，此技术在大庆油田及后来开发的全国各油田推广使用。在推广过程中，根据各油田注水水质要求的不同作了大量改进。目前，全国各油田已建成含油污水处理站100余座，形成了 $160 \times 10^4\text{m}^3/\text{d}$ 处理能力，净化后污水已成为主要注水水源。

根据含油污水原水主要污染物为原油及悬浮物，以及要求处理后水中油、悬浮物等含量很低的特点，油田含油污水采用的基本工艺为：立式自然除油—立式混凝除油—立式气浮除油—石英砂过滤，并辅以防垢、缓蚀、杀菌等化学处理措施。多年来通过设计、研究及生产运行，该工艺及各主要单体处理构筑物已形成一套从理论到实践较完整的处理技术。实践表明，该工艺具有处理效果好，收油及管理方便，提升次数少，基建投资及运行费用低，施工速度快等优点。该工艺与以除油及除酚类等有毒物质为主的炼油化工污水“老三套”工艺一样也是工业废水处理工艺的一个重要分支。

本书总结了全国各主要油田有关油田含油污水处理方面的设计、研究及运行的经验，以供有关人员使用及参考。书中参考了各油田有关人员编写的大量内部资料，在此表示感谢。

本书由李化民(第一、二、七章，第三章第三、四、五节，总审校)，苏显举(第六、九、十章，第三章第二节)，马文铁(第三章第一节、第五章第五、六节)，王恩长(第八章、第五章第一、二、三节)，刘芬芝(第四章)，赵宝华(第七章第四节中的自控部

AB697/3

分)同志编著。

由于我们水平有限，书中定有不少错误之处，敬请读者批评指正。

编者

出 版 说 明

油田油气水处理技术丛书旨在向从事油气集输的工程技术人员、石油院校毕业生提供一套能熟悉和掌握专业理论及技能的科技读物。

油田是能源的生产基地，本套丛书将着重介绍如何在油气集输过程中节约能源，提高油气预处理水平和综合经济效益。这套丛书包括：《油田油气分离》、《油田原油脱水》、《原油稳定》、《油田气处理》、《油田油气综合利用》、《油田含油污水处理》等分册。今后还将根据需要陆续组织编写其它分册，以满足广大读者需要。

目 录

第一章 概 述	(1)
第一节 污水的产生和脱水工艺	(1)
第二节 处理利用污水的意义	(3)
第三节 原水中的杂质	(5)
第四节 水质标准	(9)
第二章 工艺选择及工艺流程	(13)
第一节 工艺选择	(13)
第二节 工艺流程	(31)
第三章 物理法除油	(39)
第一节 立式除油罐	(39)
第二节 斜板除油	(73)
第三节 粗粒化除油	(88)
第四节 压力组合除油装置	(100)
第五节 气浮法(浮选)除油除悬浮物	(112)
第四章 混凝处理	(122)
第一节 乳化物及破乳原理	(122)
第二节 混凝过程	(126)
第三节 混凝试验	(132)
第四节 处理药剂溶液的制备与投加	(136)
第五节 混合、反应、沉降	(147)
第五章 过滤	(160)
第一节 过滤的基本原理	(160)
第二节 过滤构筑物的分类及其特点	(162)
第三节 滤料及垫层	(173)
第四节 压力过滤罐	(190)
第五节 单阀滤罐	(197)
第六节 单阀滤池反冲洗水力计算	(203)

第六章 污水油污的回收及污泥排除	(221)
第一节 污水的回收	(221)
第二节 油污的回收	(234)
第三节 污泥的排除	(237)
第七章 防垢、缓蚀、杀菌和密闭	(243)
第一节 防垢	(245)
第二节 缓蚀	(254)
第三节 杀菌	(272)
第四节 密闭	(280)
第八章 污水处理站设计与管理	(293)
第一节 处理站站址选择	(293)
第二节 处理站的布置	(293)
第三节 处理站构筑物及建筑物的设计要求	(294)
第四节 处理构筑物热力计算	(301)
第五节 处理站设计实例	(317)
第六节 处理站管理	(324)
第九章 污水管道	(331)
第一节 管道的布置原则	(331)
第二节 管道计算	(333)
第三节 管道施工	(342)
第十章 污水规划	(346)
第一节 污水规划的基本原则	(346)
第二节 污水规划所需资料和计算	(348)
第三节 规划的编制	(351)
参考文献	(352)

第一章 概 述

第一节 污水的产生和脱水工艺

全国各油田基本都采用注水开发方式，即注入的高压水驱动原油使其从油井中开采出来。但经过一段时间注水后，注入水将随原油被带出，随着开发时间的延长，采出原油含水率不断上升，例如目前大庆油田综合含水率已达77%左右。油田原油在外输或外运之前要求必须将水脱出，合格原油允许含水率为0.5%以下。脱出的水中主要污染物为原油，此污水又是在油田开发过程中产生的，因此称为油田含油污水，为便于叙述简称污水。未经任何处理的油田含油污水简称原水；经过自然除油或混凝沉降除油后的污水称除油后水；经过过滤的污水称滤后水；凡是经过处理后的污水都叫净化水。由此可见，污水主要来自原油脱水站，其次是各种原油储罐的罐底水、将含盐量较高的原油用其他清水洗盐后的污水、进入污水处理站的洗井水等。

污水的性质和脱水工艺有关。由于各油田或区块的油品质性质和原油含水率不同，所以采用了不同的脱水工艺，代表性的脱水工艺有三种。

1. 一段电化学脱水

所谓原油电化学脱水是指在脱水器之前加入一定量的原油破乳剂，使油包水型乳状液破乳将水释放出来，再经脱水器将原油含水脱至合格。一段电脱水工艺流程如图1—1所示。从中转站输送来的含水原油经分离缓冲、加入原油破乳剂，升压升温后进电脱水器脱水。合格的脱水原油用泵外输；从电脱水器底部放出的污水直接进入污水处理站。此流程适用于处理含水率为20%或20%以下的原油。由于一般电脱水之前都将含水原油升至

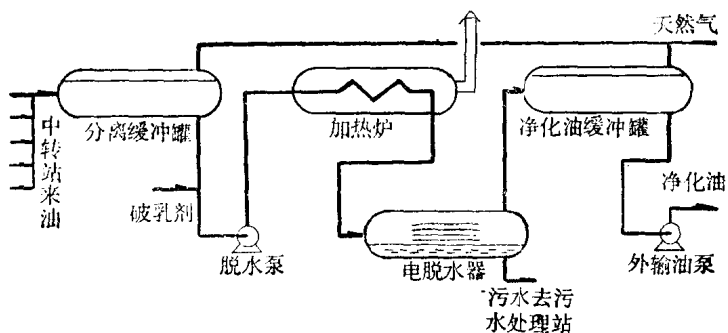


图1—1 原油一段电化学脱水工艺流程图

较高温度(如大庆原油为 55°C 左右), 故此工艺放出的污水温度较高, 因而便于处理。但当脱水器油水界面控制不当时, 污水含油量偏高又给污水处理带来困难。

2. 两段电化学脱水

两段电化学脱水工艺如图1—2所示。含水原油在中转站加

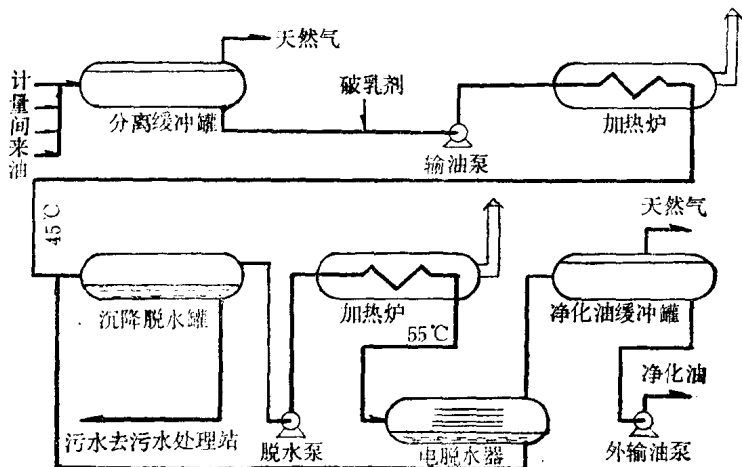


图1—2 原油两段电化学脱水工艺流程图

破乳剂后, 用泵送入脱水转油站进行脱水。在脱水转油站内首先进行热沉降脱水, 使含水率降到20%以下, 再加热升温进行电脱水。已脱水净化的原油经缓冲罐由泵外输; 电脱水器放出的污水

先进沉降脱水罐，然后由该罐底部将污水放至污水处理站。此流程适用于处理原油含水率为50%至20%的原油。此流程脱出污水温度比使用一段电化学脱水的温度低，但比三段脱水的要高。

3. 三段电化学脱水

三段电化学脱水工艺如图 1—3 所示。从中转站送来的含水

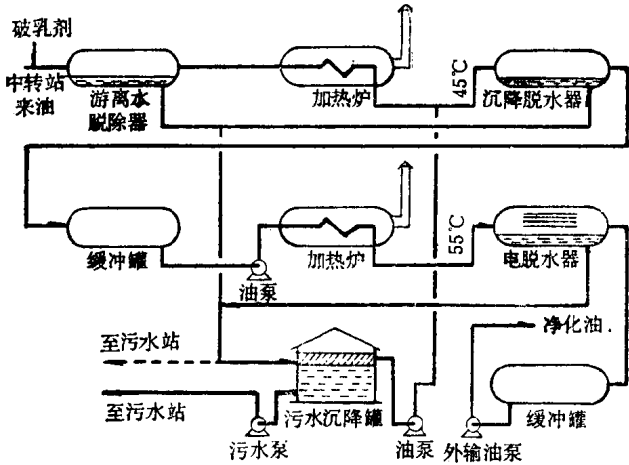


图 1—3 原油三段电化学脱水工艺流程图

原油，首先经游离水脱除器将游离水脱出来，经此段可使含水率降到50%以下；再加热后进行沉降脱水，经此段可使含水率降至20%；再升压及加热进行电脱水。以上三种脱水器放出的污水统一放入开式污水沉降罐，收油后用污水泵送入污水处理站。此流程适用于处理含水率为50%以上的原油。该工艺脱出的污水温度较低，尤其是游离水脱除器的污水温度更低，有时达40℃以下，污水不易处理。

第二节 处理利用污水的意义

如果含油污水不处理利用，任意排放必将带来严重的后果，不但浪费了水和原油，而且会严重污染环境，影响油田安全生产。因此必须合理地处理利用含油污水。

1. 保护环境

随着世界各国工业的发展和城市人口的增加,排出的大量工业废水和生活污水,严重污染了水体,破坏了生态平衡。美国、苏联和日本等工业发达的国家,都出现过严重污染水体问题。例如,美国的52条河流都遭到过不同程度的污染;苏联的贝加尔湖由于每年排入6000万吨的污水,因而使排入口附近水生物减少 $1/3 \sim 1/2$;日本由于大量有机汞和金属镉等等有毒物质排入水体,出现了“水俣病”和骨痛病等事件。近十几年来各国都采取了治理措施,从而工业废水和生活污水的污染问题已基本得到解决。我国对环保工作抓得比较早,但由于各种原因直到近十几年来才开始重视。大庆油田对处理利用污水问题比较重视,在油田刚刚开始脱水的时候(1963年),便开始研究污水处理工艺。1969年建成并投产了全国第一座油田含油污水处理回注站,把处理后的净化水代替地下水回注到油层中去。1973年大庆喇嘛甸油田开发时,正式贯彻污水处理“三同时”方针(污水处理工程与主体工程同时设计、同时施工、同时投产)。虽然大庆油田治理污水较早,但在1980年以前污水站的建设速度一直低于原油含水率增长的速度,因此不少污水外排至附近水泡子内,出现了水泡子水位上涨淹没公路及油井现象。由于水泡子水面布满了污油,曾发生过两起污油着火事故,其中一次危及滨洲铁路,造成停车20多小时。由于吸取了以上经验教训,后来陆续开设的胜利、大港、华北、辽河、中原等油田,从开始建设就贯彻了污水处理的“三同时”方针。目前全国陆上各油田污水基本都进行处理回注,从而达到了保护环境的目的。

2. 提高水的循环利用率

水在地球上有着 $1.4 \times 10^{18} \text{m}^3$ 之多,但可利用的淡水只占0.64%。由于工业的迅速发展和城市人口的增加,生活用水和工业用水量急剧增加,因此不少国家颇感水源不足。解决水源缺乏的办法之一是提高水的循环利用率,美国1972年循环利用率达到78%,苏联1971年循环利用率为54%,1990年达到80%。油田污

水经处理后代替地下水进行回注是循环利用水的一种方式。如果污水处理回注率为100%，即不管原油含水率多高，从油层中采出的水全部处理回注，那么注水量中只需要补充由于采油造成地层的亏空的水量便可以了。例如，大庆油田1989年原油年产量为 $5500 \times 10^4 \text{t/a}$ ($15.07 \times 10^4 \text{t/d}$)，综合含水率为77%，洗井水量占注水量的5%，那么污水全部排放及全部处理回注时应补充清水量各为

$$\text{污水量} = \frac{0.77}{1 - 0.77} \times 15.07 = 50.45 (10^4 \text{m}^3/\text{d})$$

$$\text{补充亏空水量} = 15.07 \times 1.31 = 19.75 (10^4 \text{m}^3/\text{d})$$

$$\text{注水量} = 50.45 + 19.75 = 70.2 (10^4 \text{m}^3/\text{d})$$

$$\text{洗井水量} = 70.2 \times 5\% = 3.5 (10^4 \text{m}^3/\text{d})$$

$$\text{全部排放时补充清水量} = 70.2 + 3.5 = 73.7 (10^4 \text{m}^3/\text{d})$$

污水全部回注，但洗井水不回收时，补充清水量 = $19.75 + 3.5 = 23.25 (10^4 \text{m}^3/\text{d})$ 。由此可见，由于污水全部处理回注，大大减少了清水用量。

3. 回收原油

原水中一般含有2000~5000mg/L原油，处理后几乎可以全部回收。据统计大庆油田1988年共回收原油 $37.0 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ ，折合人民币约4400万元，用此款可配套建成规模为 $2.0 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$ 的污水处理站10座。可见，处理污水经济效益是十分明显的。

第三节 原水中的杂质

一、原水中杂质分类

含油污水主要是从地层中随原油一起被开采出来的，该水经过了原油收集及初加工整个过程，因此污水中杂质种类及性质都和原油地质条件、注入水性质、原油集输条件等因素有关。这种污水是一含有固体杂质、液体杂质、溶解气体和溶解盐类等较复杂的多相体系。

原水中的细小杂质，按污水处理的观点，可以分为五大类。

1. 悬浮固体

其颗粒直径范围取 $1 \sim 100\mu\text{m}$ ，因为大于 $100\mu\text{m}$ 的固体颗粒在处理过程中很容易被沉降下来。此部分杂质主要包括：（1）泥砂： $0.05\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ 的粘土、 $4 \sim 60\mu\text{m}$ 的粉砂和大于 $60\mu\text{m}$ 的细砂；（2）各种腐蚀产物及垢： Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 FeS 、 CaSO_4 、 CaCO_3 等；（3）细菌：硫酸盐还原菌(SRB) $5 \sim 10\mu\text{m}$ ，腐生菌(TGB) $10 \sim 30\mu\text{m}$ ；（4）有机物：胶质沥青质类和石蜡等重质油类。大庆油田1988年对16座污水处理站除油罐底沉淀的污泥情况进行过调查，发现各站都有不同数量的污泥。污泥成分分析结果表明：以淤泥重为100%，16座站平均含量为：灼烧减重41.2%，说明有机物含量占40%左右； Fe_2O_3 占7.7%，说明污水系统腐蚀较严重；其他金属氧化物如 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等占8.0%；酸不溶物占44.0%，主要包括重晶石(BaSO_4)和 SiO_2 等，说明有泥浆及从油井中带出来的泥砂等。

2. 胶体

粒径为 $1 \times 10^{-3} \sim 1\mu\text{m}$ ，主要由泥砂、腐蚀结垢产物和微生物构成，物质组成与悬浮固体基本相似。

3. 分散油及浮油

污水原水中一般有 $2000 \sim 5000\text{mg/L}$ 的原油，其中90%左右为 $10 \sim 100\mu\text{m}$ 的分散油和大于 $100\mu\text{m}$ 的浮油。

4. 乳化油

原水中有10%左右的 $1 \times 10^{-3} \sim 10\mu\text{m}$ 的乳化油（此部分内容见第二、四章）。

5. 溶解物质

在水中处于溶解状态的低分子及离子物质，主要包括：（1）溶解在水中的无机盐类。基本上以阳离子和阴离子的形式存在，其粒径都在 $1 \times 10^{-3}\mu\text{m}$ 以下，主要包括如下离子： Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等，此外还包括环烷酸类等有机溶解物；（2）溶解的气体。如溶解氧、二氧化碳、硫化氢、烃类气体等，其粒径一般为 $3 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}\mu\text{m}$ 。

处理后污水无论是回注或是排放，上述五类杂质中有关部分都要去除。

二、原水水质分析

根据净化水的不同去向，选择不同的分析项目。

1. 净化水用于回注时分析项目

分析项目见表 1—1。

表 1—1 原水水质分析项目表(回注)

类别	分析项目	对处理工艺及注水水质影响
物理性质	温度	水温低不易处理，水温升高易结垢
	悬浮固体	引起油层堵塞的重要因素，是水处理的主要去除对象，当其颗粒直径大于油层喉道直径时更易引起堵塞
	含油量	污水的主要污染指标，也是水处理过程中的主要去除对象及堵塞油层的主要因素
主要离子	钙离子 Ca^{2+}	在适宜条件下(如水温升高、pH值增加、 CO_2 减少)，可以和 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子结合生成 CaCO_3 垢及难溶的 CaSO_4 垢或悬浮物
	钡离子 Ba^{2+}	可与水中 SO_4^{2-} 结合生成难溶的 BaSO_4
	总矿化度	此值高对抑制油层粘土膨胀有利，但易结垢，更易引起腐蚀。高矿化度水对水中溶解氧含量敏感，即使是微量的氧也会引起严重腐蚀
溶解气体	溶解氧 O_2	是腐蚀的主要因素之一，腐蚀产物增加水中悬浮物含量
	硫化氢 H_2S	是腐蚀的主要因素之一，它与 Fe^{2+} 生成 FeS 。水中 H_2S 的增加是硫酸盐还原菌(SRB)大量繁殖的标志
	游离二氧化碳 CO_2	含量高时使pH值降低引起腐蚀，系统压力降低时， CO_2 可以从水中逸出，使碳酸钙的平衡被破坏，而引起结垢
细菌	细菌总数 TGB	以腐生菌为主体，水中有氧又有养料及适宜的温度时大量繁殖，形成灰白色的絮状物，可引起地层堵塞
	硫酸盐还原菌 SRB	大量繁殖后可将水中 SO_4^{2-} 还原成 H_2S 造成腐蚀，且菌体长度为 $5 \sim 10\mu\text{m}$ 易引起地层堵塞
	pH值	pH值升高引起结垢，pH值降低引起腐蚀

2. 净化水直接排放水质分析项目

为了使净化水达到排放标准，原水和净化水都要按表 1—2

表 1—2 石油开发工业水污染物最高允许排放浓度

序 号	项 目	排放浓度 m/L	备 注
1	pH 值	6~9	
2	石 油 类	10	
3	悬 浮 物	100	
4	挥 发 酚	0.5	
5	硫 化 物	1	以 S^{2-} 计
6	化学需氧量(COD_{Cr})	100	重铬酸钾法分析
7	汞及其无机化合物	0.05	以 Hg 计
8	镉及其无机化合物	0.1	以 Cd 计
9	六价铬化合物	0.5	以 Cr^{+6} 计
10	砷及其无机化合物	0.5	以 As 计
11	铅及其无机化合物	1.0	以 Pb 计

表 1—3 国内油田部分污水站原水水质分析表

油田	站 名	主要离子含量 mg/L						
		$K^{+}+Na^{+}$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	HCO_3^{-}	CO_3^{2-}
大庆	喇二联	1184.0	10.0	1.2	833.1	0.0	1549.9	96.0
	中三污	1206.8	8.0	2.4	730.3	4.8	1769.5	102.8
胜利	坨 四	3837	181	44	5900	0	791	12
	辛 一	11952	1661	217	21804	0	402	0
	滨二首站	15285	539	148	23453	612	1860	0
	临盘首站	7455	414	88	12223	0	431	0
利	孤一联	1722	24	17	2044	50	1114	17
辽河	兴一联	887.8	8.0	4.9	326.2	0.0	1672.0	84
	高升联	188.6	44.1	14.6	212.3	0.0	317.3	12.0
中原	文明联	30428	960	196	48353	741	599	0
	濮一联	48647	2502	192	78631	1509	599	0
华北	雁一联	929.7	29.3	7.8	1173.7	11.3	552.3	0
长庆	中区集油站	2790.1	3367	578	48496	2751	201	0
江汉	广华集油站	75255	545	57	116874	112	322	0

续表

油田	站名	总矿化度 mg/L	pH 值	总铁 mg/L	CO ₂ mg/L	H ₂ S mg/L	TGB 个/mL	SRB 个/mL
大庆	喇二联	3674.2	8.85	0.15	0.0	13.0	250	250
	中三污	3824.6	8.50	0.10	0.0	4.0	25	250
胜利	坨四	10765	7.99	0.48		0.08	4×10^4	1.4×10^4
	辛一	36036	7.15	6.24		0.02	0	0
	滨二首站	41897	6.73	1.23		0.26	11.5×10^4	1.5×10^3
	临盘首站	20661	7.76	0.80		0.06		9.5×10^4
辽河	孤一联	4988	8.10	0.61		0.00	2.5×10^4	3.1×10^2
	兴一联	2982.7	8.60	0.07				
中原	高升联	289.3	8.72	0.00				
	文明联	81277	6.50	2.00	57.4	3.10		3.5×10^3
华北	濮一联	132081	6.50	2.00	74.5	2.02		3.5×10^2
	雁一联	2709	7.50	—				
长庆	中区集油站	83300	6.4	—		0.05		1.6×10^4
江汉	广华集油站	195176	6.7	1.4	297			

各项指标进行分析。

3. 国内主要油田原水水质分析

国内主要油田有代表性的污水处理站原水水质分析示于表1—3。除表中所列数据外，还有油、悬浮固体及水温等也是原水的重要指标。含油量一般为1000~5000mg/L，相应的悬浮固体含量为50~150mg/L，这两项指标在同一污水站瞬时变化很大。水温一般为40~45℃，个别油田有差异，如华北油田为60~70℃，长庆油田为30℃左右。在进行污水处理站设计之前对其水质要详细分析。

第四节 水质标准

一、注水水质基本要求

(1) 在运行条件下注入水不应结垢；