

第一章 概论

水对生命和人类的活动来说，具有极其重要的意义。水大量的存在于自然界，是地球上分布最广的物质之一。据估计地球上总储水量约为 13.56 亿 km^3 ，其中：海洋占 92.2%，陆地占 2.8%，而淡水仅占 0.64%。水是一种优良的溶剂，自然界中的水实际上是一种含有各种微小杂质的溶液。它除了含有被溶解的地层和岩石中的各种矿物质外，还含有被溶解的各种气体、有机物质以及混杂其中的各种小砂粒、悬浮物和胶体物质。自然界中的水一般都要经过一定的净化处理才能用于生活饮用和工业生产。随着现代化工业的快速发展和人口的增加，水污染和水资源缺乏问题日趋严重。因此，合理利用洁净水资源，科学处理、循环利用废水资源，有效保护生态环境，越来越受到人们的重视。

第一节 油田污水的来源

在石油的生成、运移和储集的过程中，石油的主要天然伴生物是水。在油藏勘探开发初期，通常情况下，原始地层能量可将部分油、气、水液体驱向井底，并举升至地面，以自喷方式开采，称之为一次采油。一次采油采出液含水率很低。但是，如果油藏圈闭良好，边水补充不足，原始地层能量递减很快，一次采油方式难以维持。为获得较高采收率，需向地层补充能量，实施二次采油，二次采油有注水开发和注气开发等方式。目前全国各油田绝大部分开发井都采用注水开发方式，即注入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。油田原油在外输或外运之前必须将水脱出，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。由此可见，污水主要来自原油脱水站，及联合站内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；再者，为了提高注水量，有效地保护井下管柱，需定期对注水井进行洗井作业，为减少油区环境污染，大部分油田都将洗井水建网回收进入污水处理站；此外，随着人们生活质量的提高，国家进一步加大了环境保护的力度，石油行业也严格了环保规定，要求将钻井污水、井下作业污水、油区站场周边工业废水等，全部回收处理净化，减少污染。

为便于叙述，对未经任何处理的油田污水简称为原水；经过自然除油或混凝沉降除油后的污水称为初步净化水；经过过滤的污水称为滤后水；凡是经过系统处理后的污水都叫净化水。

第二节 污水处理利用的意义

一、处理利用的重要性

如果含油污水不合理处理回注和排放，不仅使油田地面设施不能正常运作，而且会因地层堵塞而带来危害，同时也会造成环境污染，影响油田安全生产。因此必须合理的处理利用含油污水。

随着油田注水开发生产的进行带来了两大问题。一是注入水的水源问题，人们希望得到

能量大而稳定的水源，油田注水开发初期注水水源是通过开采浅层地下水或地表水来解决，过量开采清水会引起局部地层水位下降，影响生态环境；二是原油含水量不断上升，含油污水量越来越大，污水的排放和处理是个大问题，大量含油污水不合理排放会引起受纳水体的潜移性侵害，污染生态环境。在生产实践中，人们认识到油田污水回注是合理开发和利用水资源的正确途径。

二、腐蚀防护与环境保护

众所周知，水对金属设备和管道会产生严重的腐蚀。油田含油污水由于矿化度高，又溶解了不同程度的硫化氢、二氧化碳等酸性气体及溶解氧，这样的污水回收处理回注地层会对处理设施、注水系统产生腐蚀。例如某油田一条钢质污水回注管线一年内腐蚀穿孔 123 次，注水泵一般运转 6~15 天即因腐蚀被迫停产，点蚀深度达到 4 毫米。由于油田污水水质十分复杂，污水中大量成垢盐类随着温度、压力变化，以及因与不同水体的混合，将出现结垢、堵塞现象。例如，某油田一口油井投产仅 10 天，集油管就因结垢而被堵死，先后更换 6 次管线，最后被迫关井。

污水中含有大量有机物质，加上适宜的温度范围为有害细菌提供了良好的滋生环境。例如某南方油田注水泵，由于细菌生长，泵吸入口滤网出现了粘膜，使其发生了堵塞。又如，某油田污水中含硫酸盐还原菌达 7.5×10^4 个/ml；另一油田污水铁细菌含量则达到 1.5×10^5 个/ml 细菌增生严重制约了油田污水处理和注水系统的正常正产。

针对我国目前污水处理现状，各陆上油田污水基本都进行处理回注，最大限度地减少污水直接外排，从而达到了保护环境的目的。另外，针对油田污水腐蚀、结垢和细菌增生造成的危害，应采取有力的缓蚀、阻垢和杀菌措施，不断提高和改进油田水处理技术，充分预防对金属设备、管道和注水系统设施产生较严重的腐蚀。

三、合理利用污水资源

由于现代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。石油行业注水开发油田，随着开采时间的延长采出污水量逐渐增加，将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，从油层中采出的污水和地面处理、钻井、作业过程排出的污水全部处理回注，那么注水量中只需要补充由于采油造成地层亏空的水量便可以了。这样，不仅可以节省大量清水资源和取水设施的建设费用，而且，使油田污水资源变废为宝，实现可持续发展，提高油田注水开发的总体技术经济效益。

第三节 水质标准简介

一、油田开发对注水水质的要求

1. 油田开发对注水水质的要求

陆上油田的开采方式主要为注水开发方式。通过向地层注水来弥补因采油而造成的地下亏空，并起到驱动原油的目的。一次采油阶段的生产主要依靠地层自身的能量进行生产，当一次采油进入衰产阶段时，主要反映出产油量大幅度减少，地层能量降低。这时就要求依靠人工能量以驱动油层中的原油，即实施注水。油田注水所服务的对象是由致密岩石组成的油层，因此要求一定的注水水质加以保证，这样才能达到人们预期的注得上、注得进、注得够的目的。

2. 油层条件对注水水质的要求

目前陆上油田动用开发的低渗透油藏在 35% 左右，而且每年新探明的石油地质储量中低渗透油层所占的比重也越来越大。例如 1989 年当年探明储量中低渗透储量占 27.1%，1990 年上升至 45.9%，1995 年上升至 72.7%。这些低渗透油田的孔喉半径通常在 $2\sim 4\mu\text{m}$ 以下，渗透率在 $(10\sim 50)\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 。以中原油田为例平均孔喉半径 $2\mu\text{m}$ ，渗透率 $33.15\times 10^{-3}\mu\text{m}^2$ 。平均油藏中深 3243m，矿化度 $(18\sim 28)\times 10^{-4}\text{mg/l}$ 。污水回注必须有相应配套的污水处理工艺，以确保处理后的水质达相应低渗透油田注水水质标准要求。

二、净化污水回注水质标准

1. 注水水质基本要求

注水水质必须根据注入层物性指标进行优选确定。通常要求：在运行条件下注入水不应结垢；注入水对水处理设备、注水设备和输水管线腐蚀性要小；注入水不应携带超标悬浮物，有机淤泥和油；注入水注入油层后不使粘土发生膨胀和移动，与油层流体配伍性良好。

如果油田含油污水与其他供给水（如浅层地下水、地面净化污水和地面江河湖泊水等）混注时，必须具备完全的可能性，否则必须进行必要的处理改性后方可混注。考虑到油藏孔隙结构和喉道直径，要严格限制水中固体颗粒的粒径。

2. 注水水质标准

由于各油田或区块油藏孔隙结构和喉道直径不同，相应的渗透率也不相同，因此注水水质标准也不相同，目前全国主要油田都制订了本油田的注水水质标准，尽管各油田标准差异较大，但都要符合注水水质基本要求。现将石油天然气行业标准《碎屑岩油藏注水水质推荐指标》SY/T 5329—94 水质主控指标示于表 1-3-1。由于净化水主要用于回注油层，所以污水处理工艺必须设法使净化水达到有关注水水质标准。

表 1-3-1 推荐水质主要控制指标

注入层平均空气渗透率 μm^2		<0.10			0.1~0.6			>0.6		
		A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
控制 指标	标准分级									
	悬浮固体含量, mg/l	≤1.0	≤2.0	≤3.0	≤3.0	≤4.0	≤5.0	≤5.0	≤7.0	≤10.0
	悬浮物颗粒直径中值, μm	≤1.0	≤1.5	≤2.0	≤2.0	≤2.5	≤3.0	≤3.0	≤3.5	≤4.0
	含油量, mg/l	≤5.0	≤6.0	≤8.0	≤8.0	≤10.0	≤15.0	≤15.0	≤20	≤30
	平均腐蚀率, mm/a	≤0.076								
	点腐蚀	A1、B1、C1 级；试片各面都无点腐蚀； A2、B2、C2 级；试片有轻微点蚀； A3、B3、C3 级；试片有明显点蚀；								
	SRB 菌, 个/ml	0	<10	<25	0	<10	<25	0	<10	<25
	铁细菌, 个/ml	$n\times 10^2$			$n\times 10^3$			$n\times 10^4$		
腐生菌, 个/ml	$n\times 10^2$			$n\times 10^3$			$n\times 10^4$			

注：1. $1<n<10$ ；

2 清水水质指标中去掉含油量；

3. 新投入开发的油田、新建污水处理站，注水水质根据油层渗透率高低要分别执行相应分级（A₁、B₁、C₁）标准。

3. 注水水质辅助性指标

除了上述对注水水质的主要控制指标外，SY/T 5329—94 还对注水水质的辅助性指标作

出指导性规定。辅助性指标主要包括溶解氧、硫化氢、侵蚀性二氧化碳、铁、pH 值等。

(1) 溶解氧

水中含溶解氧时可加剧腐蚀，当腐蚀率不达标时，应首先检测溶解氧浓度。一般情况要求，油田污水溶解氧浓度小于 0.05mg/l，特殊情况不能超过 0.1mg/l。清水中的溶解氧含量要小于 0.50mg/l。

(2) 硫化氢

如果原水中不含硫化物，或发现污水处理和注水系统硫化物含量增加，说明系统细菌增生严重。硫化物含量过高的污水，可引起水中悬浮物增加，通常清水中不应含硫化物，油田污水中硫化物含量应小于 2.0mg/l。

(3) 侵蚀性二氧化碳

水中侵蚀性二氧化碳含量等于零时，稳定；大于零时，可溶解碳酸钙垢，并对设施有腐蚀作用；小于零时，有碳酸盐沉淀析出。一般要求侵蚀性二氧化碳含量为：-1.0~1.0mg/l。

(4) pH 值

水的 pH 值应控制在 7±0.5 为宜。

(5) 铁

当水中含亚铁离子时，由于铁细菌作用可将二价铁离子转化为三价铁离子，生成氢氧化铁沉淀，当水中含硫化物（H₂S）时，可生成 FeS 沉淀，使水中悬浮物增加。

三、污水综合排放标准

1. 概要

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，控制水污染，保护江河、湖泊、运河、渠道、水库和海洋等地面水以及地下水水质的良好状态，保障人体健康，维护生态平衡，促进国民经济和城乡建设的发展，由国家环境保护局于 1988 年制定颁布了《污水综合排放标准》GB8978—88，并于 1996 年进行全面修订颁布，标准号为 GB8978—1996。

2. 主要技术内容

该标准按照污水排放去向，分年限规定了 69 种水污染物最高允许排放浓度及部分行业最高允许排水量。

该标准适用于现有单位水污染物的排放管理，以及建设项目的环评、建设项目环境保护设施设计、竣工验收及其投产后的排放管理。

标准主要概念定义：

污水——指在生产与生活活动中排放的水的总称。

排水量——指在生产过程中直接用于工艺生产的水的排放量。不包括间接冷却水、厂区锅炉、电站排水。

一切排污单位——指该标准适用范围所包括的一切排污单位。

其他排污单位——指在某一控制项目中，除所列行业外的一切排污单位。

3. 主要控制指标

该标准将排放的污染物按其性质和控制方式分为两类。对于第一类污染物（详见表 1-3-2 所示），不分行业和污染排放方式，也不分受纳水体的功能分类，一律在排放口取样，其最高允许排放浓度必须达到表 1-3-2 要求。

表 1-3-2 第一类污染物最高允许排放浓度

序号	污染物	最高允许排放浓度 mg/l	序号	污染物	最高允许排放浓度 mg/l
1	总汞	0.05	8	总镍	1.0
2	烷基汞	不得检出	9	苯并(a)芘	0.00003
3	总镉	0.1	10	总铍	0.005
4	总铬	1.5	11	总银	0.5
5	六价铬	0.5	12	总α放射性	1Bq/l
6	总砷	0.5	13	总β放射性	10Bq/l
7	总铅	1.0			

对于第二类污染物，在排放口采样，按工程建设年限不同必须达到相应指标要求。主要控制指标有：pH值、色度、悬浮物、BOD₅、COD、石油类、动植物油、挥发酚、总氰化物、硫化物、氨氮、氟化物、磷（酸盐）、甲醛、苯胺类、硝基苯类、阴离子表面活性剂、总铜、总锌、总锰、彩色显影剂、粪大肠菌群数、总余氯等 50 余项。1997 年 12 月 31 日前建设的工程第二类污染物最高允许排放浓度必须达到表 1-3-3 所列指标要求；1998 年 1 月 1 日后所建工程的污染物排放浓度指标稍严于表 1-3-3。详见《污水综合排放标准》GB8978—1996。

表 1-3-3 第二类污染物最高允许排放浓度 (mg/l)

序号	污染物	适应范围	一级标准	二级标准	三级标准
1	pH 值	一切排污单位	6~9	6~9	6~9
2	色度 (稀释倍数)	染料工业	50	180	—
		其他排污单位	50	80	—
3	悬浮物 (SS)	采矿、选矿、选煤工业	100	300	—
		脉金选矿	100	500	—
		边远地区砂金选矿	100	800	—
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	70	200	400
4	五日生化需氧量 (BOD ₅)	甘蔗制糖、苧麻脱胶、湿法纤维板工业	30	100	600
		甜菜制糖、酒精、味精、皮革、化纤浆粕工业	30	150	600
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	30	60	300
5	化学需氧量 (COD)	甜菜制糖、焦化、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业	100	200	1000
		味精、酒精、医药原料药、生物制药、苧麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	100	300	1000
		石油化工工业 (包括石油炼制)	100	150	500
		城镇二级污水处理厂	60	120	—
		其他排污单位	100	150	500

续表

序号	污染物	适 应 范 围	一级标准	二级标准	三级标准
6	石油类	一切排污单位	10	10	30
7	动植物油	一切排污单位	20	20	100
8	挥发酚	一切排污单位	0.5	0.5	2.0
9	总氰化合物	电影洗片(铁氰化合物)	0.5	5.0	5.0
		其他排污单位	0.5	0.5	1.0
10	硫化物	一切排污单位	1.0	1.0	2.0
11	氨氮	医药原料药、染料、石油化工工业	15	50	—
		其他排污单位	15	25	—
12	氟化物	黄磷工业	10	20	20
		低氟地区(水体含氟量 $<0.5\text{mg/l}$)	10	20	30
		其他排污单位	10	10	20
13	磷酸盐(以P计)	一切排污单位	0.5	1.0	—
14	甲醛	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
15	苯胺类	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
16	硝基苯类	一切排污单位	2.0	3.0	5.0
17	阴离子表面活性剂(LAS)	合成洗涤剂工业	5.0	15	20
		其他排污单位	5.0	10	20
18	总铜	一切排污单位	0.5	1.0	2.0
19	总锌	一切排污单位	2.0	5.0	5.0
20	总锰	合成脂肪酸工业	2.0	5.0	5.0
		其他排污单位	2.0	2.0	5.0
21	彩色显影剂	电影洗片	2.0	3.0	5.0
22	显影剂及氧化物总量	电影洗片	3.0	6.0	6.0
23	元素磷	一切排污单位	0.1	0.3	0.3
24	有机磷农药(以P计)	一切排污单位	不得检出	0.5	0.5
25	粪大肠菌群数	医院*、兽医院及医疗机构含病原体污水	500个/l	1000个/l	5000个/l
		传染病、结核病医院污水	100个/l	500个/l	1000个/l
26	总余氯(采用氯化消毒的医院污水)	医院*、兽医院及医疗机构含病原体污水	$<0.5^{**}$	>3 (接触时间 $\geq 1\text{h}$)	>2 (接触时间 $\geq 1\text{h}$)
		传染病、结核病医院污水	$<0.5^{**}$	>6.5 (接触时间 $\geq 1.5\text{h}$)	>5 (接触时间 $\geq 1.5\text{h}$)

* 指 50个床位以上的医院。

** 加氯消毒后须进行脱氯处理,达到本标准。

4. 主要分析检测方法

采样点：采样点应按有关污染物排放口的规定设置，在排放口必须设置排放口标志、污水水量计量装置和污水比例采样装置。

采样频率：工业污水按生产周期确定监测频率。生产周期在 8h 以内的，每 2h 采样一次。其他污水采样，24h 不少于 2 次。最高允许排放浓度按日均值计算。

排水量：以最高允许排水量或最低允许水重复利用率来控制，均以月均值计算。

统计：企业的原材料使用量、产品产量等，以法定月报表或年报表为准。

测定方法：该标准采用的主要测定方法见表 1-3-4 所示。

表 1-3-4 水质主要测定方法

序号	项目	测定方法	方法来源
1	总汞	冷原子吸收光度法	GB 7468—87
2	烷基汞	气相色谱法	GB/T 14204—93
3	总镉	原子吸收分光光度法	GB 7475—87
4	总铬	高锰酸钾氧化—二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7466—87
5	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7467—87
6	总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	GB 7485—87
7	总铅	原子吸收分光光度法	GB 7475—87
8	总镉	火焰原子吸收分光光度法	GB 11912—89
9	总银	火焰原子吸收分光光度法	GB 11907—89
10	pH 值	玻璃电极法	GB 6920—86
11	色度	稀释倍数法	GB 11903—89
12	悬浮物	重量法	GB 11901—89
13	生化需氧量 (BOD ₅)	稀释与接种法	GB 7488—87
14	化学需氧量 (COD)	重铬酸钾法	GB 11914—89
15	石油类	红外光度法	GB/T 16488—1996
16	动植物油	红外光度法	GB/T 16488—1996
17	挥发酚	蒸馏后用 4—氨基安替比林分光光度法	GB 7490—87
18	总氰化物	硝酸银滴定法	GB 7486—87
19	硫化物	亚甲基蓝分光光度法	GB/T 16489—1996
20	氨氮	纳氏试剂比色法	GB 7478—87
21	氟化物	离子选择电极法	GB 7484—87
22	磷酸盐	钼蓝比色法	*
23	甲醛	乙酰丙酮分光光度法	GB 13197—91

续表

序号	项目	测定方法	方法来源
24	苯胺类	N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法	GB 11889-89
25	硝基苯类	还原-偶氮比色法或分光光度法	*
26	阴离子表面活性剂	亚甲基蓝分光光度法	GB 7494-87
27	总铜	原子吸收分光光度法	GB 7475-87
28	总锌	原子吸收分光光度法	GB 7475-87
29	总锰	火焰原子吸收分光光度法 高锰酸钾分光光度法	GB 11911-89 GB 11906-89
30	三氯甲烷	气相色谱法	待颁布
31	四氯化碳	气相色谱法	待颁布
32	苯酚	气相色谱法	待颁布
33	余氯量	N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法	GB 11898-89
34	总有机碳 (TOC)	非色散红外吸收法	待制定

* 《水和废水监测分析方法 (第三版)》, 中国环境科学出版社, 1989年

第四节 原水中的杂质

一、原水杂质分类

油田污水主要是从地层中随原油一起被开采出来的, 该污水经过了从原油集输到初加工整个过程, 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。另外, 洗井回水、钻井污水、作业污水的回收, 使油田污水的成分更加复杂、水质进一步恶化, 但从总体上讲, 这种污水是一种含有固体杂质、液体杂质、溶解气体和溶解盐类等较复杂的多相体系。从颗粒大小和外观来看可按表 1-4-1 进行分类。

表 1-4-1 污水中杂质分类

分散颗粒	溶解物 (低分子、离子)		胶体颗粒		悬浮物			
	0.1nm	1nm	10nm	100nm	1 μ m	10 μ m	100 μ m	1mm
外观	透明		光照下混浊		混浊			肉眼可见

原水中的细小杂质, 若按油田污水处理的观点, 可以分为五大类。

1. 悬浮固体

其颗粒直径范围取 1~100 μ m, 因为大于 100 μ 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:

泥沙: 0.05~4 μ m 的粘土、4~60 μ m 的粉砂和大于 60 μ m 的细砂;

各种腐蚀产物及垢： Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 FeS 、 CaSO_4 、 CaCO_3 等；

细菌：硫酸盐还原菌（SRB） $5\sim 10\mu\text{m}$ ，腐生菌（TGB） $10\sim 30\mu\text{m}$ ；

有机物：胶质、沥青质类和石蜡等重质油类。

2. 胶体

粒径为 $1\times 10^{-3}\sim 1\mu\text{m}$ ，主要由泥砂、腐蚀结垢产物和微细有机物构成，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 1000mg/l 左右的原油，偶尔出现瞬时 $2000\sim 5000\text{mg/l}$ 的峰值含油量，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。

5. 溶解物质

在污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 $(3\sim 5)\times 10^{-4}\mu\text{m}$ 。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求净化达到一定指标。

二、原水杂质分析

根据净化水的不同去向，选择不同的分析项目。

1. 净化污水回注时分析项目

（1）pH 值

原水的 pH 值是判断腐蚀与结垢趋势的重要因素之一。因为某些水垢的溶解度与水的 pH 值有密切的关系，一般水的 pH 值越高，结垢的趋势就越大；若 pH 值较低，则结垢趋势减小。但结垢与腐蚀往往是一对矛盾体，因此结垢趋势减小的同时，水的腐蚀性往往会增加。

大多数原水的 pH 值在 $5\sim 8$ 之间，但当 H_2S 和 CO_2 溶于水后，能使水的 pH 值降低，因为 H_2S 和 CO_2 都是酸性气体。

（2）悬浮固体

悬浮固体是引起油层堵塞的重要因素，是污水处理的主要去除对象，当颗粒直径大于孔隙喉道直径的 $1/2$ 时易引起桥架堵塞，颗粒直径大于油层喉道直径时更易引起堵塞。为了衡量水中固体悬浮物含量，通常以量取已知体积的原水，采用薄膜过滤器过滤出来的固体数量来测定，常用的是滤膜孔径为 $0.45\mu\text{m}$ 的过滤器。

（3）浊度

浊度是水的“混浊”程度的一个量度，浊度高意味着水是不“清洁”的，含有较多的悬浮固体。水的浊度高也标志着地层堵塞的可能性大，因而浊度的测定也是应当控制的一个重要水质指标。

（4）温度

水温将影响水的结垢趋势、水的 pH 值以及各有关气体在水中的溶解度。水温过低原水不易处理。另外，水温对腐蚀也会有一定的影响，一般情况下，水温增高，腐蚀将加剧。

(5) 相对密度

$$\text{相对密度} = \frac{\text{实际原水的密度}}{\text{纯水的密度}} \quad (1-4-1)$$

由于原水中含有溶解的杂质（离子、气体等），因此它总是比纯水更致密，一般原水的相对密度均大于 1.0。它也是水中溶解固体总量的直接标志，即比较几种水，就能估计出溶解于这些水中的固体的相对含量。

(6) 溶解氧

溶解氧对原水的腐蚀和堵塞都有明显的影响，它不仅直接影响水对金属的腐蚀，而且如果水中存在溶解的二价铁，氧气进入系统就会使不溶的铁的氧化物沉淀，从而造成水中二价铁溶解度失衡，引起钢管、钢制容器的铁原子失去电子溶入水中，导致腐蚀。并且，因氧化而生成的三价铁沉淀物会产生，而且腐蚀产物会增加水中悬浮物的含量。

(7) 硫化物

原水中的硫化物（主要是硫化氢 H_2S ）可能是自然存在于水中的，也可能是由于水中存在的硫酸盐还原菌（SRB）产生的。 H_2S 的存在会促进腐蚀。如果在正常情况下的“甜水”，即无 H_2S 的水，在运行过程中开始显出有 H_2S 的痕迹，则表明可能有硫酸盐还原菌在系统中的某些地方（例如管道或罐壁上）产生了腐蚀。此外，硫化物也可能对堵塞产生一定的影响，这是因为硫化铁（ FeS ）既是一种腐蚀产物，也是一种潜在的地层堵塞物。

(8) 细菌数量

由于原水中细菌的存在，既可能引起腐蚀，又可能引起地层堵塞，因此需要测定和监视细菌生长的情况，除测定原水中危害较大的硫酸盐还原菌（SRB）的数目外，还需要测定粘泥生成菌（TGB）及细菌总数等。

(9) 阳离子组分

钙：钙离子是原水的主要成分之一，钙离子能很快地与碳酸根或硫酸根离子结合，并生成沉淀附着的垢或悬浮固体，因而通常是造成地层堵塞的主要原因之一。

镁：通常镁离子浓度比钙离子低得多，但镁离子与碳酸根离子结合也会引起结垢和堵塞问题。不同的是碳酸镁引起的结垢和堵塞不如碳酸钙那么严重，此外，碳酸镁是可溶解的而硫酸钙则不溶解。

铁：地层水中天然的铁的含量很低，因此在水系统中铁的存在并达到一定含量，通常标志存在着金属的腐蚀。在水中的铁可能以高铁（ Fe^{3+} ）或低铁（ Fe^{2+} ）的离子形式存在，也可能作为沉淀出来的铁化合物悬浮在水中，故通常可用铁的含量来检验或监视腐蚀情况。沉淀出来的铁化合物还会引起地层的堵塞。

钡：钡离子在原水中之所以重要，主要是由于它能和硫酸根离子结合生成硫酸钡（ BaSO_4 ），而硫酸钡是极其难溶解的，甚至少量硫酸钡的存在也能引起严重的堵塞，与此类似，原水中的锶离子（ Sr^{2+} ），也会导致严重结垢和堵塞。

(10) 阴离子组分

氯离子：在采出污水中氯离子是主要的阴离子，在通常的淡水中也是一个主要组分。氯离子的主要来源是氯化钠等盐类，因此有时水中氯离子浓度被用来作为水中含盐量的度量。此外，由于氯离子是一个稳定成分，因此它的含量也是鉴定水质的较容易的方法之一。氯离子可能造成的影响，主要是随着水中含盐量的增加，水的腐蚀性也增加。因此，在其他条件相同的情况下，水中氯离子浓度增高就意味着更容易引起腐蚀，尤其是点腐蚀。

碳酸根和碳酸氢根：由于这类离子能生成不溶解的水垢，因此它们在油田污水中也是很重要的阴离子。在水的碱度测定中，以碳酸根离子浓度表示的碱度称为酚酞碱度，而以碳酸氢根离子浓度表示的碱度则称为甲基橙碱度。

硫酸根：由于硫酸根离子能与钙，尤其是与钡和锶等生成不溶解的水垢，因此硫酸根离子的含量在原水中也是值得注意的一个问题。

(11) 总矿化度

总矿化度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。

2. 净化污水排放时分析项目

为了使净化水达到排放标准，净化水质要按《污水综合排放标准》GB8978—1996 有关规定执行。结合石油行业特点除严格按表 1-3-2 检测第一类指标外，还应对如下第二类主控指标进行分析：pH 值、色度、悬浮物、BOD₅、COD、石油类、硫化物、氨氮、氟化物、磷酸盐、苯胺类、硝基苯类、阴离子表面活性剂、铜、锌、锰等等。以期尽可能降低排出污水对受纳水体的污染程度。

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 1-4-2。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 1000mg/l 左右，相应的悬浮固体含量一般为 80~250mg/l，少部分油田原水含油量高达 3000~5000mg/l，相应悬浮固体含量高达 1000~2000mg/l，这两项指标在同一污水站瞬时变化很大。水温一般为 30~60℃，个别油田有差异，如华北油田为 60~70℃，长庆油田为 30℃左右、中原油田为 50℃左右。在进行污水处理站工程设计之前对其水质要详细化验分析。

表 1-4-2 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—联	1184.0	10.0	1.2	833.1	0.0	1549.9	96.0
	中三污	1206.0	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	481	0
	孤—联	1722	24	17	2044	50	1114	17
辽河	兴—联	887.8	8.0	4.9	326.2	0.0	1672.0	84
	高升联	188.6	44.1	14.6	212.8	0.0	317.3	12.0
中原	明—联	30428	960	196	48353	741	599	0
	濮—联	48647	2502	192	78631	1509	599	0
华北	雁—联	929.7	29.3	7.8	1178.7	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	主要离子含量, mg/l						
		$K^+ + Na^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	CO_3^{2-}
油田	站名	总矿化度 mg/l	pH 值	总铁 mg/l	CO_2 mg/l	H_2S 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	1.5×10^4
	临盘首站	20661	7.76	0.80		0.06		9.5×10^4
	孤一联	4988	8.10	0.61		0.00	2.5×10^4	3.1×10^4
辽河	兴一联	2982.7	8.60	0.07				
	高升联	289.3	8.72	0.00				
中原	明一联	81277	6.50	2.00	57.4	3.10		3.5×10^3
	濮一联	132081	6.50	2.00	74.5	2.02		3.5×10^2
华北	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	195178	6.7	1.4	297			

第二章 油田污水处理工艺

第一节 工艺流程简介

目前，国内油田污水处理工艺流程，由于污水水质差异较大，处理流程种类较多，现针对不同原水水质特点、净化处理要求，按照主要处理工艺过程，大致可划分为重力式收油、沉降、过滤流程；压力式聚结沉降分离、过滤流程和浮选式除油净化、过滤流程三种回注基本处理流程。另有除油、浮选、生物降解、沉降、吸附过滤流程用于排放处理。

一、重力式流程

自然（或斜板）除油—混凝沉降—压力（或重力）过滤流程。该流程如图 2-1-1 所示，20 世纪七八十年代在国内各陆上油田较普遍采用。从脱水转油站送来的原水经自然收油初步沉降后，投加混凝剂进行混凝沉降，再经过缓冲、提升、进行压力过滤，滤后水再加杀菌剂，得到合格的净化水，外输用于回注。滤罐反冲洗排水用回收水泵均匀地加入原水中再进行处理。回收的油送回原油集输系统或者用作燃料。

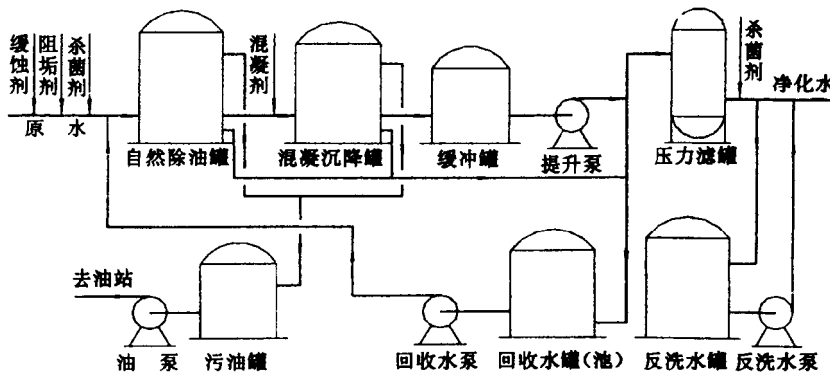


图 2-1-1 重力式污水处理流程图

重力式处理流程处理效果良好，对原水含油量、水量变化波动适应性强，自然除油回收油品好，投加净化剂混凝沉降后净化效果好。但当处理规模较大时，压力滤罐数量较多、操作量大，处理工艺自动化程度稍低。当对净化水质要求较低，且处理规模较大时，可采用重力式单阀滤罐提高处理能力。

二、压力式流程

旋流（或立式除油罐）除油—聚结分离—压力沉降—压力过滤流程。该流程如图 2-1-2 所示，该流程是 20 世纪 80 年代后期和 90 年代初才发展起来的，它加强了流程前段除油和后段过滤净化，脱水站送来的原水，若压力较高，可进旋流除油器；若压力适中，可进接收罐除油，为了提高沉降净化效果，在压力沉降之前增加一级聚结（亦称粗粒化），使油珠粒径变大，易于沉降分离。亦或采用旋流除油后直接进入压力沉降。根据对净化水质的要求可设置一级过滤和二级过滤净化。

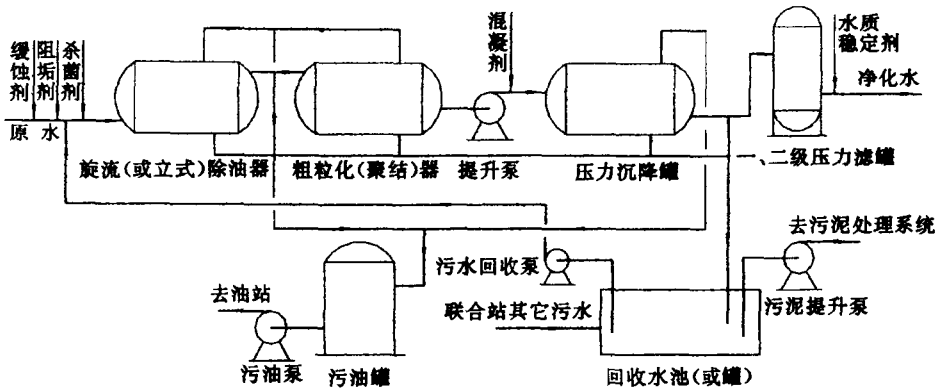


图 2-1-2 压力式污水处理流程图

压力式处理流程处理净化效率较高，效果良好，污水在处理流程内停留时间较短，但适应水质、水量波动能力稍低于重力式流程。旋流除油装置可高效去除原水中含油，聚结分离可使原水中微细油珠聚结变大，缩短分离时间，提高处理效率。该流程系统机械化、自动化水平稍高于重力式流程，现场预制工作量大大降低，且可充分利用原水来水水压，减少系统二次提升。

三、浮选式流程

接收(溶气浮选)除油—射流浮选或诱导浮选—过滤、精滤流程。该流程如图 2-1-3 所示。该流程主要是在借鉴 20 世纪 80 年代末，90 年代初从国外引进污水处理技术的基础上，结合国内各油田生产实际需要而发展起来的。该流程首端大都采用溶气气浮，再用诱导气浮或射流气浮取代混凝沉降设施，后端根据净化水回注要求，可设一级过滤和精细过滤装置。

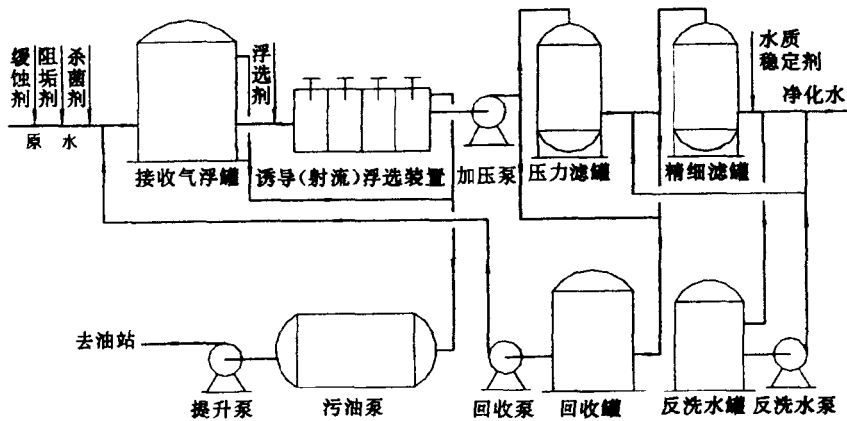


图 2-1-3 浮选式污水处理流程图

浮选流程处理效率高，设备组装化、自动化程度高，现场预制工作量小。因此，广泛应用于海上采油平台，在陆上油田，尤其是稠油污水处理中也被较多应用。但该流程动力消耗大，维护工作量稍大。

四、开式生化处理流程

隔油—浮选—生化降解—沉降—吸附过滤流程。该流程如图 2-1-4 所示，开式生化处理流程是针对部分油田污水采出量较大，回用量不够大，必须处理达标外排而设计的。原水经过平流隔油池除油沉降，再经过溶气气浮池净化，然后进入曝气池、一级、二级生物降解池和

沉降池，最后提升经砂滤或吸附过滤达标外排。

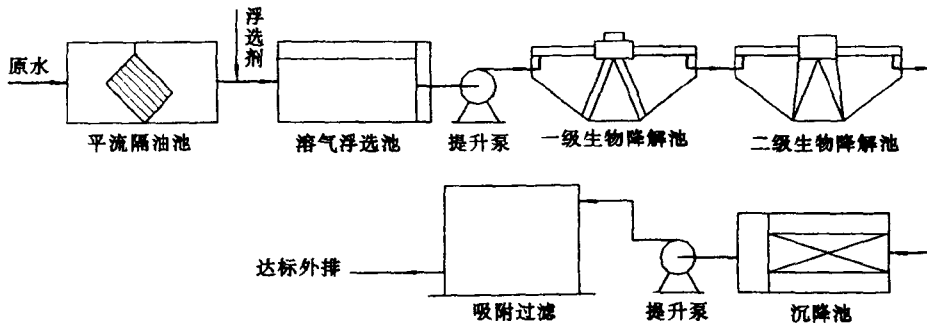


图 2-1-4 开式生化处理流程图

一般情况，通过上述开式生物处理流程净化，排放水质可以达到《污水综合排放标准》GB 8978—1996 要求。对于少部分油田污水水温过高，若直接外排，将引起受纳水体生态平衡的破坏。因此，尚需在排放前进行淋水降温处理；对于少部分矿化度高的油田污水，有必要进行除盐软化，适当降低含盐量，以免引起受纳水体盐碱化。

第二节 除油

一、自然除油

1. 基本原理

自然除油是属于物理法除油范畴，是一种重力分离技术。重力分离法处理含油污水，是根据油和水的密度不同，利用油和水的密度差使油上浮，达到油水分离的目的。

这种理论忽略了进出配水口水流的不均匀性、油珠颗粒上浮中的絮凝等影响因素，认为油珠颗粒是在理想的状态下进行重力分离的，即假定过水断面上各点的水流速度相等，且油珠颗粒上浮时的水平分速度等于水流速度；油珠颗粒是以等速上浮；油珠颗粒上浮到水面即被去除。

含油污水在这种重力分离池中的分离效率为：

$$E = \frac{u}{Q/A} \quad (2-2-1)$$

式中 E ——油珠颗粒的分离效率；

u ——油珠颗粒的上浮速度；

Q/A ——表面负荷率；

Q ——处理流量；

A ——除油设备水平工作面积。

这里的分离效率是以大于浮升速度 u 的油珠颗粒去除率来表示的，也就是除油效率。表面负荷率 Q/A 是一个重要参数，当除油设备通过的流量 Q 一定时，加大表面积 A ，可以减小油珠颗粒的上浮速度 u ，这就意味着有更小直径的油珠颗粒被分离出来，因此加大表面积 A ，可以提高除油效率或增加设备的处理能力。

浮升速度 u 可用斯托克斯公式计算：

$$u = \frac{g}{18\mu} (\rho_w - \rho_o) d_p^2 \quad (2-2-2)$$

式中 u ——油珠颗粒的浮升速度, m/s ;
 g ——重力加速度, m/s^2 ;
 μ ——污水的动力粘度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$;
 ρ_w ——污水的密度, kg/m^3 ;
 ρ_o ——油的密度, kg/m^3 ;
 d_p ——油珠颗粒直径, m 。

由斯托克斯公式可知,若污水中的油珠颗粒直径、污水密度、油的密度和水温一定时,则油珠颗粒的浮升速度亦为定值,除油效率与油珠颗粒的浮升速度成正比,与表面负荷率成反比。

2. 装置结构

自然除油设施一般兼有调储功能,其油水分离效率不够高,通常工艺结构采用下向流设置。如图 2-2-1 所示,立式容器上部设收油构件,中上部设配水构件,中下部设集水构件,底部设排污构件。

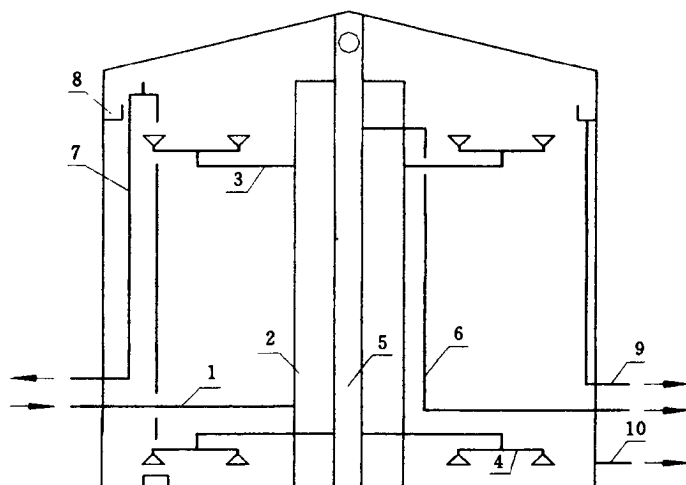


图 2-2-1 自然除油罐结构图

1—进水管; 2—中心反应管; 3—配水管; 4—集水管; 5—中心柱管;
 6—出水管; 7—溢流管; 8—集油槽; 9—出油管; 10—排污管

二、斜板(管)除油罐

1. 原理

斜板(管)除油是目前最常用的高效除油方法之一,它同样属于物理法除油范畴。斜板(管)除油的基本原理是“浅层沉淀”,又称“浅池理论”,通俗的讲,若将水深为 H 的除油设备分隔为 n 个水深为 H/n 的分离池,而当分离池的长度为原除油分离区长度的 $1/n$ 时,便可处理与原来的分离区同样的水量,并达到完全相同的效果。为了让浮升到斜板(管)上部的油珠便于流动和排除,把这些浅的分离池倾斜一定角度(通常为 $45^\circ \sim 60^\circ$),超过污油流动的休止角。这就形成了所谓的斜板(管)除油罐。

假设除油设备的高度为 H ,油珠颗粒分离时间为 t ,则表面负荷率可表示为 $Q/A=H/t$,将其代入分离效率公式,可得

$$E = \frac{u}{Q/A} = \frac{u}{H/t} = \frac{ut}{H} \quad (2-2-3)$$

从式(2-2-3)可见,重力分离除油设备的除油效率是其分离高度的函数,减小除油设备的分离高度,可以提高除油效率。在其他条件相同时,除油设备的分离高度越小,油珠颗粒上浮到表面所需要的时间就越短,因此在油水分离设备中加设斜板,增加分离设备的工作表面积,缩小分离高度,从而可提高油珠颗粒的去除效率。

在理论上,加设斜板不论其角度如何,其去除效率提高的倍数相当于斜板总水平投影面积比不加斜板的水面面积所增加的倍数。当然,实际效果不可能达到理想的倍数,这是因为存在着斜板的具体布置、进出水流的影响、板间流态的干扰和积油等因素。但是,由于斜板的存在,增大了湿周,缩小了水力半径,因而雷诺数(Re)较小,这就创造了层流条件,水流较平稳,同时弗劳德数(Fr)较大,更有利于油水分离,这就是斜板除油所以成为高效设备的原因。

斜板除油装置基本上可以分为立式和平流式两种,如立式斜板除油罐和平流式斜板除(隔)油罐(池)。在油田上常用的是立式斜板除油罐和平流式斜板除油罐。

2. 斜板板组工艺计算

(1) 斜板板组水力计算

斜板罐(池)斜板组水力计算方法较多,斜板组水力计算大致分为田中法(分离粒径法)、姚氏法(特性参数法)、理想分离法,三者 in 计算中有自己的假定条件,共同点是遵循水力学质点运动方程。

根据含油污水油珠运动规律:当某一粒径的油珠 P ,处于斜板中某一位置时,它具有上浮速度 V_0 轴向速度 V 。由此可建立质点 P 的 y 方向与 x 方向瞬时合成速度 u 、 v 的方程式,即:

$$\begin{cases} y = udt + C_1 & (2-2-4) \\ x = vdt + C_2 & (2-2-5) \end{cases}$$

从图2-2-2可知,油珠 P 在 y 方向的瞬时合速度为: $u = V_0 \cos \alpha$;在 x 方向的瞬时合速度为: $v = V - V_0 \sin \alpha$,将上式代入式(2-2-4)、式(2-2-5)中即得油珠 P 的运动方程,它适于各种计算方法,其运动方程式如下:

$$\begin{cases} y = V_0 \cos \alpha dt + C_1 & (2-2-6) \\ x = (V - V_0 \sin \alpha) dt + C_2 & (2-2-7) \end{cases}$$

A. 田中法。

田中法假设油珠上浮过程中上浮速度不变,即 V_0 为常数,轴向速度采用过水断面平均流速即 V 为常数,见图2-2-3。

依图2-2-3,田中法认为油珠由 a 点进入斜板,而到 b 点被截留,这样油珠所流经的长度为板长 L_a 与 L_1 之和,其中 $L_1 = \frac{d \cos \alpha}{\sin \alpha} = \frac{d}{\operatorname{tg} \alpha}$ (d 为板距)。这样依田中法,当 $t=0$ 时, $y = -d/2$, $x = -d/\operatorname{tg} \alpha$,求得式(2-2-6)、式(2-2-7)中 $C_1 = -d/2$, $C_2 = -d/\operatorname{tg} \alpha$;将式(2-2-6)、式(2-2-7)积分则得:

$$\begin{cases} y = V_0 t \cos \alpha - d/2 & (2-2-8) \\ x = Vt - V_0 t \sin \alpha - d/\operatorname{tg} \alpha & (2-2-9) \end{cases}$$

当油珠由 a 点运动到 b 点,即油珠由板底至板顶时在 y 方向位移为 d , $y = d/2$ 。由式(2-

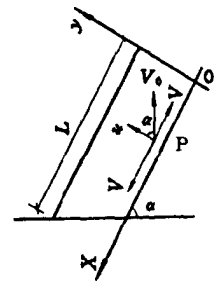


图 2-2-2

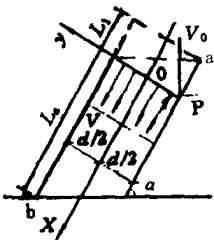


图 2-2-3