

# 油田污水处理技术研究进展

叶春松, 陈程\*, 周为

(武汉大学动力与机械学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:**介绍了油田污水的常规处理技术和新型处理技术, 阐述了各种方法的优势及目前存在的问题和未来发展趋势, 并介绍了油田污水处理的最新研究成果, 对油田污水处理技术的发展提出了建议。

**关键词:**油田污水; 处理技术; 研究进展

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)03-0055-04

## Progress of the treatment technology of oilfield wastewater

YE Chun-song, CHEN Cheng\*, ZHOU Wei

(School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** The conventional and new treatment technologies of oilfield wastewater are introduced, advantages, problems and future trends of each treatments are elaborated, the latest research progress are presented, and the treatment technology trends of oilfield wastewater are proposed.

**Key words:** oilfield wastewater; treatment technology; research progress

目前,我国大部分油田已进入三次采油阶段,油田污水量不断增加。油田污水成分复杂,含有盐类、固体颗粒、溶解气以及油类悬浮体等多种有机物质,如果直接排放,不仅污染环境,也会造成水资源的严重浪费。因此,必须对油田污水进行处理,一部分油田污水经深度处理后进行资源化利用,一部分油田污水则排放到环境中,处理后的污水要达到油田回注水要求。

## 1 油田污水常规处理技术

### 1.1 重力分离法

重力分离法是利用油水的密度差和不相容性进行分离的方法,主要去除粒径大于 60  $\mu\text{m}$  的浮油和分散油,以及污水中的大部分固体颗粒,乳化油则很难去除。目前重力分离法的发展趋势是结合絮凝技术,改造重力分离设备,以提高处理效果。

曹建树等<sup>[1]</sup>研究了一种新型波纹板油水分离器,改进波纹板的材料和放置方式,减小板距,提高除油率,试验结果表明,该油水分离器除油率可达 90%。莫同鸿等<sup>[2]</sup>结合水力旋流器分离速度快和气浮分离效率高的优点,设计了一种新型除油设备——气旋浮油水分离器。试验结果表明,经参数优化后的该分离器除油率可达 89.7%。韩洪升等<sup>[3]</sup>针对大庆油田产油高含水,在多杯等流型油水

分离器的基础上,与粗粒化技术相结合进行了油水分离实验研究,实验结果表明,新型油水分离器连接粗粒化装置后的最高油水分离效率可以达到 92.12%,最大处理效率是现场大罐的 246.5 倍。

油水分离器核心构件的聚结填料的改进也是提高除油效果的重要方法。曲险峰等<sup>[4]</sup>用不同性质添加剂对聚丙烯进行共混改性,结果表明,改性聚丙烯的亲水角和亲油角之差越小,越有利于聚丙烯聚结除油性能的提高。张雷等<sup>[5]</sup>增设聚结材料反冲洗系统,选择亲油疏水的 SHT 聚结材料作为系统改造用聚结材料、试验表面,改造后除油器对油和悬浮固体去除效果有了显著提高,油类去除率达到 86%,悬浮物去除率达到 60%。

### 1.2 絮凝法

近年来,絮凝技术由于其适应性强,可去除乳化油和溶解油以及部分难以生化降解的复杂高分子有机物而被广泛应用于油田污水的处理<sup>[6]</sup>。通常絮凝剂可分为 3 类:无机絮凝剂、有机絮凝剂和复合絮凝剂。无机絮凝剂的缺点是投入量大、浮渣量大、含水率高。相对于无机絮凝剂,有机絮凝剂虽然絮凝能力强、用量小、效率高、产生浮渣量小,但是药剂费用一般较为昂贵,且以丙烯酰胺为基础的人造高分子聚合物在使用时会产生有毒物质,这样使其推广应用受到了一定的限制。因而,研发新型

收稿日期:2014-10-08

基金项目:科技型中小企业技术创新基金项目(11C26214202632)

作者简介:叶春松(1961-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为水化学与水处理技术集成和特殊废水再生回用技术,027-68772266, yechunsong@126.com;陈程(1990-),女,硕士,通讯联系人, wendy199061@sina.com。

高效的絮凝剂成为了近年来众多科学家的研究方向和重点<sup>[7]</sup>。

邵青<sup>[8]</sup>用 TX-107 系列有机高分子絮凝剂对新疆克拉玛依采油一厂稀油污水进行除油处理,除油效果较好。于光<sup>[9]</sup>利用新型高分子絮凝剂聚酰胺树形分子处理油田污水,试验表明,该絮凝剂使用量少,将废水含油量降至 1 mg/L,具有非常好的除油效果。罗逸<sup>[10]</sup>利用淀粉接枝共聚物处理油田污水,结果表明,该絮凝剂在清除污水中的油、固体悬浮物及降低水体 COD 等方面均有显著效果。肖锦等<sup>[11]</sup>以华南地区含胶植物粉为原料研制的一系列兼具絮凝作用的水处理剂,如絮凝-缓蚀剂 CMT2A、CG2A 等,在油田污水的处理中显示了良好的应用效果。

### 1.3 气浮法

气浮法是在水中通入空气或其他气体产生微细气泡,使水中的一些细小悬浮油珠及固体颗粒附着在气泡上,气泡上浮到水面形成浮渣,然后使用撇油器将油撇去。该法主要用于去除粒径为 10 ~ 60  $\mu\text{m}$  的分散油、乳化油及细小的悬浮固体物。

目前对气浮法的研究多集中在气浮装置的革新与改进以及气浮法与其他方法联用。刘军<sup>[12]</sup>利用涡流泵的特殊搅拌功能来改进加压气浮工艺,形成高效气浮装置,实现了设备小型化。陆斌<sup>[13]</sup>采用两级混凝气浮生物接触氧化工艺处理含油乳化液废水,COD 和油的去除率分别为 99.55% 和 99.91%。包木太等<sup>[14]</sup>采用气浮-生物接触氧化-超滤组合工艺,以渤南低渗透油田回注污水为原水进行了现场中试试验。试验表明,气浮和生化处理可将污水中油的质量浓度降低到 1 mg/L 以下,生化出水沉降后悬浮物的质量浓度稳定在 20 mg/L 以内,超滤产水回收率在 80% 以上,透膜压差在 0.04 ~ 0.06 MPa;整套系统运行稳定,出水可达到注水水质标准。

### 1.4 吸附法

吸附法是利用多孔固体吸附剂对含油废水中的溶解油及其他溶解性有机物进行表面吸附。吸附法一般只用于油田污水的深度处理。最常用的吸附剂是活性炭,但吸附容量有限(对油一般为 30 ~ 80 mg/g),且成本高,再生困难。因此开发新型吸附剂成为必然趋势<sup>[15]</sup>。

许多国内外研究者致力于新型吸附剂的开发,目前取得了较好的成果。例如,研究发现片状石墨能吸附重油,在水分离时更易于分离;研究者发现一种具有良好吸附性能且再生容易的新型有机吸附材料——吸附树脂,高效吸油树脂的合成与应用成

为业内的研究热点;日本研制出一种能够选择性回收油的吸油材料,该吸油材料是把油吸附剂用特殊表面处理法固定在直径为 7 mm 左右的珍珠岩颗粒的表面。它能够浮在水面上且几乎不吸收水,吸附在固体颗粒表面上的油可以进行回收或焚烧处理。Asha 等<sup>[16]</sup>研究了核桃壳的除油能力,试验结果表明,核桃壳具有较高的孔隙度值,核桃壳在纯油中的吸附能力比在油水两相中更好。陈玲等<sup>[17]</sup>采用丙纶吸油毡从含油工业废水中吸附分离和回收油类物质,具有良好的环境效益和经济效益,饱和吸附量可达 10 g/g,吸附容量大;吸附除油率为 87.12%,丙纶吸油毡的再生性能良好。Kumagai 等<sup>[18]</sup>将稻壳经过 300 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ ,500 Pa 炭化处理后制成吸附剂,利用这种吸附剂对油田污水中 B 级重油的吸附量 >60 g/g,而对水的吸附量 <1.5 g/g,这种吸附剂在日本含油废水的处理中得到很好的应用。钟海山等<sup>[19]</sup>采用甲基丙烯酸烷基酯与木浆纤维素交联聚合制备的复合高吸油性材料,与传统的单体聚合物制备的高吸油材料相比较,其吸油倍率和吸油速率得到明显改善,综合生产成本有所降低。王勇等<sup>[20]</sup>利用膨胀石墨与酚醛树脂基活性炭复合制作新型吸附剂,试验发现,该吸附剂对油田污水具有很好的吸附性能。

### 1.5 生物法

生物法是利用微生物的生物化学作用,使废水中的有机物转化为微生物体内的有机成分或增殖成新的微生物,剩余部分则被微生物氧化分解为简单的无机或有机物质,从而使废水得以净化。油田污水中常用的生物法有生物滤池法、生物膜法、接触氧化法、活性污泥法等。由于油田采出水油含量大、矿化度高、水质成分复杂、可生化性差,通常在含油量 30 mg/L 以下,并含有其他需要生物降解的有害物质时考虑使用该方法,故生物法在油田污水处理技术中一般与其他技术联用。随着微生物技术的不断进步,培养筛选出了适应各种不同油田采出水水质的微生物菌群,并成功用于油田采出水外排或回注处理。吕荣湖<sup>[21]</sup>选用聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠(SA)复配作为包埋固定化载体材料,制备成固定化微生物小球(IMB),通过包埋固定化微生物法实验优化了 IMB 制备的工艺条件,处理油田污水取得了良好的效果。生物法具有成本低、投资少、效率高、无二次污染等优点,但其占地面积大、运行费用高,因而在应用上受到一定限制。

## 2 油田污水新型处理技术

### 2.1 膜分离法

膜分离法是利用液-液分散体系中的两相与固体膜表面亲和力的不同,达到分离目的,主要包括微滤、超滤、纳滤和反渗透。膜法主要用于截留废水中的乳化油和溶解油。近年来,膜法联合处理工艺、膜生物反应器等相继应用于油田污水的处理,取得了良好的效果,但在实际运行中也遇到了膜污染严重、不易清洗、运行费用较高等问题。膜分离技术在油田污水处理方面的广泛应用,需进一步开发新型膜材料,改革膜体结构,探讨联合各种膜处理方法或与其他方法互相结合的新工艺,提高处理效果,降低处理成本<sup>[22]</sup>。

Malogorzata 等<sup>[23]</sup>研究发现膜的亲水性越好膜污染越轻,因此选择亲水性强膜组件可以减轻膜污染。王农村<sup>[24]</sup>采用改性的 PVC 合金超滤膜法对油田采出水进行深度处理,其处理出水水质达到榆林油田特低渗透油层要求的回注水水质指标。在有机膜改性研究中,除用有机原料的聚合改性外,还可以采用添加无机粒子对其进行改性。Mansourpanah 等<sup>[25]</sup>采用接枝技术,在聚醚砜/聚酰亚胺纳滤表面紫外接枝组装纳米 TiO<sub>2</sub>,极大地提高膜通量的恢复率。

### 2.2 电磁法

电磁法主要包括磁处理法、电子处理法、微波超声波处理法、高频电磁场法、高压静电处理法。磁分离工艺可去除废水中的乳化油和部分溶解油<sup>[26]</sup>。电磁法无需投加化学药剂,无有毒副产物,对水质适应性好,但耗电量大,工艺尚未成熟,目前这种方法在油田污水处理中应用较少。电磁法的发展趋势是完善电磁法工艺,解决能耗问题。杨瑞洪等<sup>[27]</sup>采用气浮-磁分离工艺处理含油废水,除油效果显著。试验表明,气浮单元除油率平均为 71.1%;磁分离单元除油率平均为 44.1%;总除油率平均为 83.8%。倪玲英等<sup>[28]</sup>研究出了小型电磁聚结器,完成了室内实验,现场实验也取得了显著的成果。

### 2.3 电絮凝法

电絮凝法是以铝或铁等可溶性金属作阳极,电解产生的阳离子与水电离产生的 OH<sup>-</sup> 结合生成的胶体,与水中的污染物颗粒发生凝聚沉淀来达到分离净化的目的<sup>[29]</sup>。该工艺能同时有效去除水中的油类、悬浮固体、细菌、重金属等多种污染物,处理流程简单,易于维护和实现自动化调控。王车礼等<sup>[30]</sup>

采用电絮凝法处理油田污水,考察了电流强度、PAC 投加量、电极板间距和 pH 对废水脱油率的影响。正交实验表明,pH 和电流强度是影响废水脱油率的 2 个最显著因素。最佳条件下,废水脱油率达到 84.3%。Dimoglo 等<sup>[31]</sup>用该法处理石化废水,对浊度的去除率约为 88%,含油量的去除率约为 80%,COD<sub>Cr</sub> 的去除率约为 80%。张俊等<sup>[32]</sup>以胜利油田含油污水为研究对象,采用石墨-铝电极组合的电絮凝方法处理含油污水。实验结果表明,在电流密度为 7 mA/cm<sup>2</sup>,电解时间为 20 min,极板间距为 2 cm 时,除油率达到 92%。

目前对电源技术改进的研究热点主要集中在脉冲电源。有研究表明,脉冲电源在能耗、阳极损耗、极板结垢及阳极钝化等方面均优于直流供电电源<sup>[33]</sup>。电絮凝技术的另一个发展方向是采用新型电极,包括采用更广泛的电极材料和更加多样的极板几何形状。陈武等<sup>[34]</sup>对三维电极进行研究,得到了影响三维电极电化学反应器各参数的最佳水平组合,试验表明,该电极方法对 COD 有很好的降解能力。

## 3 展望

随着国家对污染治理力度的加大,油田污水处理出水水质要求也不断提高,现有的方法已经不能满足当前人们对于环境的要求,采用新型、高效的处理方法已势在必行。今后油田污水处理技术的发展趋势应主要集中在以下方面:①改进传统工艺的不足之处,开发新型的处理技术;②针对对应水质特点,采取各种处理工艺联合使用,优势互补;③深入探索除油机理,为提高油田污水处理效率奠定理论基础。

## 参考文献

- [1] 曹建树,李卫清. 新型波纹板油水分离器的应用研究[J]. 流体机械,2005,33(9):1-3.
- [2] 莫同鸿,段文益,伍远平,等. 气旋浮高效油水分离器试验研究[J]. 石油机械,2010,38(12):5-8.
- [3] 韩洪升,夏楠,彭元,等. 新型油水分离器提高含油污水处理效率的实验研究[J]. 科学技术与工程,2011,11(23):5533-5537.
- [4] 曲险峰,王增林,张建,等. 聚丙烯共混改性对其聚结除油性能的影响[J]. 过滤与分离,2010,20(4):13-16.
- [5] 张雷,郭海燕,刘惠玲. 聚结除油器改造及处理聚驱采出液效果研究[J]. 现代化工,2012,32(7):95-97.
- [6] Ahmad A L, Sumathi S, Hameed B H. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and

- PAC[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 118(1/2): 99 - 105.
- [7] 王彬, 王若为, 吴健. 新型混凝剂在含油废水处理中的应用现状[J]. *山西建筑*, 2012, 38(24): 144 - 145.
- [8] 邵青. 高效脱色絮凝剂脱色絮凝机理浅探及其应用[J]. *工业水处理*, 2000, 20(2): 5 - 8.
- [9] 于光. 新型高分子絮凝剂处理含油废水的研究[J]. *北京理工大学学报*, 2003, 23(2): 260 - 264.
- [10] 罗逸. 含油废水絮凝剂-淀粉衍生物 H-6 的净水性能[J]. *水处理技术*, 2002, 28(2): 115 - 117.
- [11] 肖锦, 周勤, 王杰. 天然高分子改性制良性絮凝剂及其性能研究[J]. *工业水处理*, 2007, 26(9): 13 - 15.
- [12] 刘军. 高效加压气浮工艺[J]. *建材技术及应用*, 2001, 1(3): 25 - 26.
- [13] 陆斌. 一种含油乳化液废水处理技术的工程应用[J]. *环境工程*, 2001, 19(3): 12 - 14.
- [14] 包木太, 泮胜友, 苏俊杰, 等. 气浮-生化-超滤工艺处理低渗透油田回注污水[J]. *水处理技术*, 2009, 35(5): 117 - 119.
- [15] 姜蔚然. 含油废水处理方法[J]. *环境科学与管理*, 2011, 36(8): 111 - 113.
- [16] Asha Srinivasan, Thiruvengatachari Viraraghavan. Removal of oil by walnut shell media[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99: 8217 - 8220.
- [17] 陈玲, 马春燕, 奚旦立, 等. 丙纶吸油毡吸附处理印染厂含油废水试验研究[J]. *净水技术*, 2009, 28(1): 38 - 42.
- [18] Kumagai S, Noguchi Y, Kurimoto Y, *et al.* Oil adsorbent produced by the carbonization rice husks[J]. *Waste Management*, 2007, 27(4): 554 - 561.
- [19] 钟海山, 温和瑞, 李蕾, 等. 木浆纤维素交联聚合复合高吸油性材料性能研究[J]. *林业科技*, 2005, 30(2): 31 - 33.
- [20] 王勇, 吴胜军, 万涛. 膨胀石墨-酚醛树脂基活性炭复合材料处理含油生活污水的研究[J]. *给水排水*, 2005, 31(1): 98 - 101.
- [21] 吕荣湖. 包埋固定化微生物法处理含油废水研究[J]. *环境污染防治技术与设备*, 2006, 7(1): 90 - 91.
- [22] 杨德敏. 膜技术在工业废水处理中的应用现状及展望[A]. 见: 2010 年膜法市政水处理技术研讨会论文集[C]. 上海: 2010 年膜法市政水处理技术研讨会, 2010: 322 - 372.
- [23] Malogorzata K K, Katarzyna M N, Tjomssz W. Analyse of membrane fouling in the treatment of water solutions containing humic acids and mineral[J]. *Desalination*, 2005, 126(3): 179 - 189.
- [24] 王农村. PVC 合金超滤膜在油田采出水回用中的应用研究[J]. *环境科学与技术*, 2006, 29(8): 86 - 87.
- [25] Mansourpanah Y, Madaeni S S, Rahimpour A, *et al.* Formation of appropriate sites on nanofiltration membrane surface for binding TiO<sub>2</sub> photo-catalyst: Performance, characterization and fouling-resistant capability[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 330(1/2): 297 - 306.
- [26] 张翼, 于婷, 毕永慧, 等. 含油废水处理方法研究进展[J]. *化工进展*, 2008, 27(8): 1155 - 1161.
- [27] 杨瑞洪, 钱琛, 赵云龙, 等. 气浮-磁分离工艺处理含油废水[J]. *化工环保*, 2011, 31(4): 342 - 345.
- [28] 倪玲英, 孙立江, 刘东杰. 油田采出液电磁聚结预处理技术研究[J]. *膜科学与技术*, 2008, 28(4): 44 - 46.
- [29] 刘海军, 王龙, 尹倩倩, 等. 电絮凝处理含油废水试验研究[J]. *水科学与工程学报*, 2008, 1(1): 30 - 32.
- [30] 王车礼, 裴峻峰, 陈毅忠, 等. 电絮凝处理油田污水初步研究[J]. *油气田环境保护*, 2002, 1(3): 19 - 21.
- [31] Dimoglo A, Akbulut H Y, Cihan F, *et al.* Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies[J]. *Clean Techn Environ*, 2004, 6(2): 288 - 295.
- [32] 张俊, 杨敬一, 徐心茹. 电絮凝技术处理油田含油污水的研究[J]. *现代化工*, 2013, 33(1): 52 - 54.
- [33] 李冬黎, 何湘宁. 脉冲电源污水处理技术[J]. *高电压技术*, 2001, 27(6): 22 - 24.
- [34] 陈武, 李凡修, 梅平. 三维电极方法处理石油工业废水 COD 的实验研究[J]. *环境科学与技术*, 2001, 24(s1): 6 - 9. ■

## 净味涂料乳液制备技术填补空白

近日,由河北衡水市新光化工有限责任公司研制的建筑净味涂料乳液制备技术通过了河北省科技成果转化服务中心技术鉴定。专家一致认为,该技术工艺先进,产品各项性能指标达到了目前德国巴斯夫 502AP 水平,填补了我国净味涂料乳液制备技术领域的一项空白,具有良好的推广前景。

据了解,作为环保净味涂料关键材料——净味丙烯酸系共聚乳液的制备技术极大地影响着涂料的质量。目前,我国高端建筑净味涂料乳液生产大多依赖外资企业。衡水新光公司企业积极与北京化工大学、天津大学化工学院合作,围绕建筑净味涂料乳液制备技术开展校企联合攻关,并

取得成功。该技术解决了制备净味苯丙型建筑涂料乳液的技术瓶颈,产品乳液 VOC 控制在 100 ppm 之内,且在展色性、机械稳定性、漆膜耐水性、耐碱性及耐擦洗能力上达到了国际同类产品先进水平。

据了解,该科研团队首先通过分子蒸馏技术对原料单体提纯新工艺,脱除了非反应性杂质,从而解决了非聚合物杂质残存在乳液中导致的严重刺激气味问题;开发落膜蒸发技术与热氮气结合工艺,进一步脱除乳液中挥发性有机物,实现了真正意义上的净味环保;同时,优选反应性乳化剂与非离子乳化剂系统,解决了乳液的浓缩稳定性、机械稳定性及涂膜的耐水性问题。(张力)