

华北油田钻井废水污染物特征及相关性研究*

石媛丽¹ 辛炜¹ 钱洪霞¹ 赵立忠¹ 罗明检²

(1. 中国石油天然气股份有限公司华北油田分公司; 2. 东北石油大学化学化工学院)

摘 要 对华北油田钻井废水的 13 项污染物特征进行了分析, 结果表明: Cd、Ni、Cr⁶⁺、Cu、Mn、COD、色度和 pH 值不同程度超出 GB 8978—1996《污水综合排放标准》的限值要求, 污染样品占总样品的比例分别为 17.34%、3.47%、5.20%、5.20%、13.87%、34.10%、54.34% 和 18.50%; Cd、COD、色度和 pH 值是主要污染因子, 在钻井废水的管理和无害化处理中要尤其关注。5 个采油分厂都存在 Cd、Mn、色度和 pH 值的污染情况; 采油四厂钻井废水的污染项目最多, 污染率高。相关性分析结果表明: 污水的污染程度随井深呈加重趋势; 各污染因子中, Ni、Cr、Cr⁶⁺、Cu、Mn、色度和 COD 具有同源性; 废水的色度主要由水中溶解的金属组分引起, 有机污染物也是导致色度高的因素。

关键词 华北油田; 钻井废水; 污染物特征; 相关性

DOI: 10.3969/j.issn.1005-3158.2021.05.007

文章编号: 1005-3158(2021)05-0030-04

Research on the Characteristics and Correlation Analysis of Drilling Wastewater Pollutants in Huabei Oilfield

Shi Yuanli¹ Xin Wei¹ Qian Hongxia¹ Zhao Lizhong¹ Luo Mingjian²

(1. CNPC Huabei Oilfield Company; 2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University)

ABSTRACT 13 pollutant characteristics of drilling wastewater from Huabei Oilfield were analyzed. Results showed that Cd, Ni, Cr⁶⁺, Cu, Mn, COD, chroma and pH exceeded the GB 8978—1996 “Integrated Wastewater Discharge Standard” in varying degrees, and the exceeding rates were 17.34%, 3.47%, 5.20%, 5.20%, 13.87%, 34.10%, 54.34% and 18.50%, respectively. Cd, COD, chroma and pH were the main pollution factors which should be paid more attention on in waste water management and treatment. Samples with excessive Cd, Mn, chroma and pH were observed in all five oil production plants. Samples from the fourth oil production plant exhibited the most pollution characteristics and highest exceeding rates. Correlation analysis indicated that the pollution degree increased with the well depth. During all the pollutant characteristics, Ni, Cr, Cr⁶⁺, Cu, Mn and chroma were obviously homolog. Chroma of wastewater was mainly caused by metal components and organic pollutants was an important factor leading to high chroma too.

KEY WORDS Huabei Oilfield; drilling wastewater; pollutant characteristics; correlation

0 引 言

随着经济和社会的发展,我国已经进入对污水处理要求更加严格的新阶段。一方面,污水排放标准和环境执法监管越来越严,在 GB 8978—1996《污水综合排放标准》的基础上,钢铁、炼焦、纺织、造纸、合成氨、电镀、陶瓷、煤炭、皮革、制糖等行业分别制定了污水排放的国家标准;另一方面,水资源的再生及循环

利用已全面展开^[1-2],用水企业和水处理企业对处理标准提出了更高的要求。污水的污染物特征是污水管理和处理的基础。污染物特征分析在天然水体污染、采矿污水、农业污水和工业污水^[3-4]等方面得到了广泛的应用。以污染物特征分析为基础,提出新的工艺过程,改进和调整水处理工艺,是保障高标准水处理效果的必然途径。

* 基金项目:华北油田科技攻关项目(2020-HB-E02)。

石媛丽,2018年毕业于天津工业大学纺织消防与安全工程专业,硕士,高级工程师,现在中国石油天然气股份有限公司华北油田分公司从事油田环境管理工作。通信地址:河北省任丘市华北油田分公司,062552。E-mail:cy1_syl@petrochina.com.cn。

钻井作业中的泥浆循环系统渗漏,冲洗岩屑以及钻井平台、钻具等都将产生一定量废水^[5-6]。由于钻井作业场所分散、作业量不同等因素,钻井废水具有不稳定性、复杂性和高度分散性的特点^[7],给管理、处理和回用带来了一定的困难。目前,钻井废水一般采用与油田采出废水相同的处理方法,经过调质、氧化、沉降、絮凝、过滤等处理后,用于回注、配制钻井液或压裂液等^[8]。主要针对细菌、成垢物质、油含量、悬浮物等回注和重复利用的关键指标进行处理和监测^[3,9],处理后外排也以降低这些指标为主要目标^[9-10]。重金属等其它污染物同样是评价钻井废水对环境的影响的基础,但这方面的研究相对较少。本文对华北油田钻井废水中重金属等污染物的特征及其相关性进行了研究,为钻井废水的管理、无害化处理及循环利用提供依据。

1 材料与方法

1.1 样品的采集与分析

样品采自华北油田5个采油厂121口井,145~5530 m深度,共173个样品。根据GB 8978—1996《污水综合排放标准》测定污水的Hg、Cd、Pb、Ni、Cr、Cr⁶⁺、Cu、Zn、Mn、氨氮、COD、色度和pH值共13项。

1.2 污染性评价及污染因子相关性分析

1.2.1 污染性评价

根据GB 8978—1996《污水综合排放标准》的分级和分类原则,Cu、Zn、Mn、氨氮、COD和色度选择一级标准的最高允许排放值,采用单因子污染指数法^[11]评价钻井废水的污染性。计算方法见公式(1)。

$$P_i = C_i/S_i \quad (1)$$

式中, P_i 为污染因子*i*的污染指数; C_i 为污染因子*i*的实测值,mg/L; S_i 为污染因子*i*的评价标准,mg/L。评价标准: $P_i \leq 1$ 时无污染; $1 < P_i \leq 2$ 为轻度污染; $2 < P_i \leq 3$ 为中度污染; $P_i > 3$ 为重度污染, P_i 越大说明污染越严重。

1.2.2 污染因子的相关性分析

Pearson(皮尔逊)相关分析利用相关系数反映两个变量间的线性相关程度。两个污染因子之间的相关系数越接近1,说明其来源相同或存在相互促进作用;越接近0,说明来源不同或相互间没有影响。

2 结果与讨论

2.1 单因子污染指数分析

2.1.1 总体情况

钻井废水的Hg、Pb、Cr、Zn和氨氮污染情况如表1所示。所有样品的Hg、Pb、Cr和Zn污染指数均

小于1,个别样品的氨氮污染指数略大于1,它们是轻污染或弱污染因子。

表1 钻井废水的非污染和弱污染因子的污染指数

项目	Hg	Pb	Cr	Zn	氨氮
最高允许排放浓度/ (mg·L ⁻¹)	0.05	1.0	1.5	2	15
最大 P_i	0.720	0.774	0.602	0.577	1.037
平均 P_i	0.080	0.046	0.040	0.116	0.164

Cd、Ni、Cr⁶⁺、Cu、Mn、COD、色度和pH值的污染情况见表2。Cd、Mn、COD和色度的最大污染指数分别达18.91、20.21、40.87和34.50,污染严重。Cd、COD和色度的平均污染指数也超过了1,尤其色度的平均污染指数达到了重度污染的水平。Cd、Cr⁶⁺、Cu、Mn、COD和色度重污染率分别为7.51%、0.58%、1.73%、5.20%、6.36%和24.28%。从总污染率看,色度最高,达54.37%;其次是COD,达34.10%;Cd、Mn和pH值的污染率也在10%以上;Ni、Cr⁶⁺和Cu的污染率较低。pH值超标的样品中,21个高于9,最大值13;11个小于6,最小为2。pH值过大或过小将加速设备的腐蚀,影响正常生产。总体上,Cd、COD、色度和pH值是华北油田钻井废水最主要的污染因子,是管理和处理的重点。

2.1.2 各厂情况

表2列出了各厂钻井废水污染因子的基本情况。由于作业区间及作业方式的差异,各厂钻井废水的污染情况明显不同。

采油一厂钻井废水色度最大污染指数达9.25,平均污染指数达到中污染程度,超标率达54.34%;Cd和Mn也存在重污染样品,COD污染率高;Cu和pH值超标较轻。Cd、Mn、COD和色度是一厂钻井废水的管理和处理重点。

采油二厂Cd、COD和色度最大污染指数大,平均污染指数达到或接近中污染程度,污染率达22.5%、57.5%和55.0%,是废水管理和处理的重点;pH值最低2,最高12,超标率17.50%,管理和处理中也应重点关注;Cu和Mn个别样品轻度超标。

采油三厂色度最大污染指数达15.32,平均污染指数达到中污染程度,超标率46.67%;存在Cd、Mn和COD重污染情况,平均值在无污染范围,但Cd和COD平均污染指数较大;4个样品pH值低至2。色度、pH值是三厂钻井废水管理和处理的重点,Cd和COD也要注意。

表 2 总体及各厂钻井废水污染因子的特征

项目	Cd	Ni	Cr ⁶⁺	Cu	Mn	COD	色度	pH 值	
最高允许排放浓度*/(mg·L ⁻¹)	0.1	1.0	0.5	0.5	2	60	50	6~9	
总体(173 个样品)	最大 P_i	18.91	2.87	5.06	5.58	20.21	40.87	34.50	2~13
	平均 P_i	1.09	0.25	0.22	0.27	0.78	1.66	3.19	/
	$1 < P_i \leq 2$ 轻污染/%	8.67	1.73	1.73	1.73	8.67	15.03	21.39	18.50
	$2 < P_i \leq 3$ 中污染/%	1.16	1.73	2.89	1.73	0.00	12.72	8.67	0.00
	$P_i > 3$ 重污染/%	7.51	0.00	0.58	1.73	5.20	6.36	24.28	0.00
	总污染率/%	17.34	3.47	5.20	5.20	13.87	34.10	54.34	18.50
一厂(13 个样品)	最大 P_i	7.32	0.51	0.92	1.21	3.36	2.00	9.25	6~10
	平均 P_i	0.80	0.20	0.11	0.18	0.52	0.86	2.16	/
	污染率/%	7.69	0.00	0.00	7.69	15.38	30.77	53.85	23.08
二厂(40 个样品)	最大 P_i	18.91	0.44	0.27	1.13	1.44	22.60	8.19	2~12
	平均 P_i	2.01	0.15	0.06	0.15	0.30	2.59	1.82	/
	污染率/%	22.50	0.00	0.00	2.50	7.50	57.50	55.0	17.50
三厂(75 个样品)	最大 P_i	3.30	0.81	1.82	0.76	3.11	4.80	15.32	2~11
	平均 P_i	0.59	0.15	0.13	0.12	0.39	0.84	2.03	/
	污染率/%	12.00	0.00	2.67	0.00	12.00	25.33	46.67	14.67
四厂(17 个样品)	最大 P_i	6.71	2.87	5.06	5.58	20.21	40.87	34.50	6~12
	平均 P_i	2.32	0.96	1.23	1.36	4.71	3.00	14.00	/
	污染率/%	47.06	35.29	41.18	35.29	52.94	35.29	76.47	11.76
五厂(28 个样品)	最大 P_i	1.33	0.92	0.61	1.72	1.06	32.58	10.66	6~13
	平均 P_i	0.54	0.21	0.10	0.21	0.27	2.06	2.19	/
	污染率/%	10.71	0.00	0.00	3.57	3.57	25.00	60.71	32.14

注: * 依据 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中一级标准的最高允许排放值。

除 Ni 以外,采油四厂的各项污染因子都存在严重污染情况,尤其 Mn、COD 和色度的平均污染指数达到了重污染程度,Cd 的平均污染指数达到中等污染程度,Cr⁶⁺ 和 Cu 平均污染指数也达到了轻污染水平;个别样品 Ni 达到了中等污染程度,平均污染指数也接近 1。四厂钻井废水的各项污染因子都应重点关注。

采油五厂主要是 COD 和色度污染严重,平均污染指数达到了中污染程度;Cd、Cu 和 Mn 个别样品轻污染;有 pH 值达 13 的强碱性样品。COD、色度和 pH 值是五厂钻井污水管理和处理的重点。

总的来说,各采油厂 Cd、Mn、色度、COD 和 pH

值都超标,一些污染因子的平均污染指数达到中污染程度。采油四厂钻井废水的超标项目较多,超标率也大。钻井废水的污染性状况不容忽视,必需有组织地进行处理和循环利用,达不到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》要求不能外排。

2.2 污染因子的相关性分析

钻井废水中污染因子与地层土壤/岩石环境以及开采过程中的辅助钻井液、药剂等有关。对污染因子的相关性进行分析,有助于掌握污染因子的来源和成因,为钻井废水的管理及处理提供依据。钻井废水污染因子的相关性分析结果见表 3。

表3 钻井废水污染因子的相关性分析

	井深	Cd	Ni	Cr	Cr ⁶⁺	Cu	Mn	COD	色度	pH 值
井深	1.000									
Cd	-0.047	1.000								
Ni	0.184*	0.187*	1.000							
Cr	0.172*	0.043	0.234**	1.000						
Cr ⁶⁺	0.172*	0.198**	0.798***	0.249***	1.000					
Cu	0.144	0.204**	0.860***	0.293***	0.900***	1.000				
Mn	0.139	0.218**	0.843***	0.236**	0.935***	0.957***	1.000			
COD	0.192*	0.045	0.210**	0.014	0.178*	0.159*	0.172*	1.000		
色度	0.276***	0.170*	0.794***	0.146	0.820***	0.781***	0.818***	0.305***	1.000	
pH 值	0.162*	0.045	0.102	0.223**	0.031	0.029	0.016	0.143	0.131	1.000

注:①***表示在 $P < 0.001$ 水平上极显著相关;②**表示在 $P < 0.01$ 水平上显著相关;③*表示在 $P < 0.05$ 水平上相关。

从表3的结果可以看出:

1)从空间上,色度与井深呈极显著正相关($P < 0.001$),Ni、Cr、Cr⁶⁺、COD与井深呈正相关($P < 0.05$)。说明越往深层,钻井废水的污染性越强。

2)pH值可在钻井作业过程中进行调节。总体上,只有Cr与pH值呈显著正相关($P < 0.01$),说明pH值调节对污染因子的影响不太大。

3)Ni、Cr⁶⁺、Cu、Mn和色度呈极显著正相关($P < 0.001$),相关系数达0.781~0.957,远高于 $P < 0.001$ 的临界相关系数0.248。说明这些污染因子具有同源性,Ni、Cr⁶⁺、Cu、Mn4种金属或其化合物在地层共存。同时,钻井废水的色度主要是污水中这些金属离子引起的,脱色的重点是脱除这几种金属离子。值得注意的是,Cr与Ni、Cu、Mn及色度的相关系数远小于Cr⁶⁺与Ni、Cu、Mn和色度的相关系数,可能是Cr⁶⁺的氧化作用促进了Ni、Cu和Mn在污水中的溶解。其它污水分析中也发现了金属离子与色度的相关性^[12-13]。

4)COD与Ni、Cr⁶⁺、Cu、Mn等金属污染因子及色度呈正相关,这是由于COD所体现的有机污染物与金属离子配位,增加了金属污染组分在水中的溶解。在各类污水中,色度与COD的正相关普遍存在^[14]。

5)Cd与Ni、Cr⁶⁺、Cu和Mn也呈正相关或显著正相关,但相关系数在0.187~0.218,远小于后四种金属污染物的相关系数。说明Cd也Ni、Cr⁶⁺、Cu和Mn也具有同源性,但不如后四种金属关系紧密。

3 结论

1)钻井废水的Cd、Ni、Cr⁶⁺、Cu、Mn、COD、色度

和pH值不同程度超出GB 8978—1996《污水综合排放标准》,其中Cd、COD和色度的平均污染指数也大于1,必需进行处理和循环利用,严格控制直接外排。

2)各采油厂钻井废水都存在Cd、Mn、色度和pH值的污染情况,采油四厂钻井废水的污染项目较多,各厂污染物差异性大,需要差别化管理和利用。

3)污水的污染程度随井深呈加重趋势;pH值的调节对Cr以外的污染因子没有明显影响;Ni、Cr、Cr⁶⁺、Cu和Mn相关性强,具有同源性,它们与色度相关性强,是增加污水色度的主要因素之一;COD与Ni、Cr⁶⁺、Cu、Mn等金属污染因子及色度呈正相关,说明有机污染物增加了金属污染组分在水中的溶解。

参考文献

- [1] PESQUEIRA J, PEREIRA M F R, SILVA A MT. Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: A review [J]. Journal of cleaner production, 2020, 261: 121078.
- [2] KEHREIL P, LOOSDRECHT M V, OSSEWEJIER P, et al. A critical review of resource recovery from municipal wastewater treatment plants-market supply potentials, technologies and bottlenecks [J]. Environmental science-water research & technology, 2020, 6(4): 877-910.
- [3] 王兵,王佩洁,祝伟,等.页岩气开发中压裂返排液的水质污染特征研究[J].安全与环境学报,2020,20(1):231-237.
- [4] 刘晓辉,谢水祥,许毓,等.页岩气井钻井液添加剂环保性能与废弃物污染特性的相关性[J].石油石化绿色低碳,2019,4(4):53-59.

(下转第38页)