

含油废水分离与处理技术研究进展

张 储, 张伦秋*

辽宁石油化工大学石油天然气工程学院, 辽宁 抚顺

收稿日期: 2026年9月12日; 录用日期: 2026年10月5日; 发布日期: 2026年10月10日

摘 要

油田开发过程中产生的大量含油废水是石油工业最主要的废水来源之一, 其中油田采出水具有水量大、成分复杂、盐度高以及油类污染物赋存形态多样等特点。随着油田进入中后期开发阶段以及聚合物驱、表面活性剂驱等提高采收率技术的应用, 采出水中乳化油、聚合物、表面活性剂及溶解性有机污染物含量和组成更加复杂, 传统单一除油技术面临越来越明显的局限。本文围绕油田含油废水的污染特征和处理难点, 系统总结重力分离、水力旋流、气浮、混凝破乳等传统物理化学处理技术, 并重点分析膜分离技术在微细油滴和乳化油去除中的优势以及油污染、孔堵塞和滤饼层形成等膜污染问题。在此基础上, 对吸附、生物处理及高级氧化等深度处理方法进行比较。研究表明, 传统物理化学方法工程成熟度高, 适合作为含油废水预处理及主体除油单元; 微滤和超滤等膜技术具有分离精度高、出水水质稳定和设备紧凑等优势, 是乳化油深度分离的重要发展方向, 但其长期运行仍受到膜污染和清洗成本限制。吸附、生物及高级氧化则主要用于残余油类和溶解性有机污染物的进一步去除。针对实际油田采出水成分复杂、单一技术难以兼顾除油、降解有机物和回用要求的问题, 未来研究应由单纯提高瞬时去除率转向提高材料抗污染性、耐盐性和长期稳定性, 同时强化物理分离、生物降解和高级氧化等多技术耦合, 并从末端污染治理进一步向原油回收、废水净化和水资源循环利用方向发展。

关键词

含油废水, 油水分离, 膜分离, 资源化利用

Research Progress on Separation and Treatment Technology of Oily Wastewater

Chu Zhang, Lunqiu Zhang*

College of Petroleum Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun Liaoning

Received: September 12, 2026; accepted: October 5, 2026; published: October 10, 2026

*通讯作者。

文章引用: 张储, 张伦秋. 含油废水分离与处理技术研究进展[J]. 水污染及处理, 2026, 14(4): 226-237.
DOI: 10.12677/wpt.2026.144024

Abstract

A large volume of oily-wastewater generated during oilfield development is one of the primary wastewater sources in the petroleum industry. Among such wastewater, oilfield produced water is characterized by high volume flow, complex composition, high salinity, and diverse occurrence forms of oily pollutants. As oilfields enter the mid to late development stage and enhanced oil-recovery technologies such as polymer flooding and surfactant flooding are applied, the content and composition of emulsified oil, polymers, surfactants and dissolved organic pollutants in produced water have become more complicated, and conventional single oil removal technologies are confronted with increasingly prominent limitations. Focusing on the pollution characteristics and treatment difficulties of oilfield oily wastewater, this paper systematically summarizes traditional physicochemical treatment technologies including gravity separation, hydrocyclone separation, air flotation and coagulation demulsification, and emphatically analyzes the advantages of membrane separation technology in removing fine oil droplets and emulsified oil, as well as membrane fouling problems such as oil contamination, pore clogging and filter-cake layer formation. On this basis, advanced-treatment methods including adsorption, biological treatment and advanced-oxidation processes are compared. The research results indicate that traditional physicochemical methods boast high engineering maturity and are suitable to serve as pretreatment and main oil-removal units for oily-wastewater; membrane technologies such as microfiltration and ultrafiltration feature high separation precision, stable effluent quality and compact equipment, representing an important development direction for deep separation of emulsified oil, while their long term operation is still restricted by membrane fouling and cleaning costs. Adsorption, biological treatment and advanced-oxidation processes are mainly adopted for further removal of residual oil pollutants and dissolved organic contaminants. In view of the problem that single technologies can hardly satisfy the requirements of oil removal, organic matter degradation and water reuse given the complex composition of actual oilfield-produced water, future research should shift from merely improving instantaneous removal efficiency to enhancing the fouling-resistance, salt-tolerance and long term stability of materials. Meanwhile, the coupling of multiple technologies such as physical separation, biodegradation and advanced oxidation should be strengthened, and the development trend should shift from end of pipe pollution control toward crude oil recovery, wastewater purification and water resource recycling.

Keywords

Oily Wastewater, Oil-Water Separation, Membrane Separation, Resource Utilization

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 含油废水特征及处理难点

石油开采、原油集输、炼制及石油化工过程均会产生不同类型的含油废水, 如图 1 所示。其中油气开采过程中随原油从地下储层共同采出的油田采出水具有水量大、污染物组成复杂及处理需求长期存在等特点, 是石油工业含油废水治理的重要对象。

采出水的具体组成受到油藏地质条件、原油性质、开采阶段以及采油工艺等因素影响, 通常含有分散油和溶解性石油烃、悬浮物、无机盐以及一定量的金属离子, 同时还可能含有采油过程中投加的表面活性剂、破乳剂、阻垢剂及聚合物等化学物质。因此, 采出水并不是简单的“油-水”二元体系, 而是油

滴、盐分、固体颗粒及多种溶解性有机物共同存在的复杂分散体系。已有综述研究也指出, 采出水处理技术的选择必须同时考虑原水组成、目标出水水质、能耗、药剂消耗、废弃物产生及工程运行可靠性等因素, 而不能单纯依据某一种污染物的去除效率评价技术优劣。国内近期研究也从物理、化学、生物及组合工艺等角度对油田采出水处理技术进行了系统归纳[1]。



Figure 1. Oil-containing wastewater schematic diagram
图 1. 含油废水示意图

1.1. 含油废水的来源与组成

按照产生环节, 石油工业含油废水主要包括油田采出水、原油集输与储运废水、炼油废水及石油化工废水等。其中, 油田采出水直接与油藏流体及采油化学剂接触, 其水质与油藏开发方式关系密切。特别是在油田开发中后期, 随着注水开发和提高采收率措施不断实施, 采出液含水率提高, 采出水处理规模随之增加。聚合物、表面活性剂等化学驱油剂进入采出水后, 还会改变油水界面的物理化学性质, 使原本容易聚并和上浮的油滴形成更加稳定的微细乳化体系。三元复合驱采出水通常具有矿化度高、黏度大、乳化程度高及小油滴含量高等特点, 进一步增加了油水分离难度[2]。

从污染物组成看, 采出水中的石油类物质既包括游离态和分散态油滴, 也包括低分子烃、芳香族化合物及其他溶解性有机组分。除此之外, 水中通常还存在较高浓度无机盐、悬浮颗粒、腐蚀产物和结垢离子。上述组分之间又可能产生相互作用, 例如固体微粒可以吸附于油水界面形成稳定界面层, 表面活性剂能够降低油水界面张力, 聚合物则可能提高连续水相黏度。这些变化都会降低油滴碰撞、聚并和上浮的速度, 从而增加后续油水分离难度。

1.2. 油在水中的存在形态

油类污染物在水中的存在状态是决定处理技术选择的关键因素。如图 2 所示, 按照油滴尺寸、分散状态以及与水相之间的相互作用, 通常可将其概括为浮油、分散油、乳化油和溶解油四种形态。

浮油的油滴或油层尺寸较大, 在静置条件下即可依靠油水密度差向水面迁移, 因此分离难度相对较低, 可采用隔油池、沉降罐及其他重力分离设备进行处理。分散油以较小油滴形式存在于水相中, 单纯依靠自然上浮速度较慢, 需要通过水力旋流、聚结或气浮等方法强化油滴迁移和分离。乳化油则是实际油田采出水处理中最值得关注的对象之一。表面活性剂、高分子物质以及天然原油组分可以吸附于油水界面并形成稳定的界面膜, 从而抑制油滴聚并。对于这种微细、稳定的乳化体系, 需要先通过化学破乳、混凝絮凝或界面调控削弱其稳定性, 或者直接采用微滤、超滤等精细分离方法。

与前三者相比, 溶解油并不存在明确的油滴 - 水界面, 因此传统重力、气浮和常规过滤方法难以有效截留。对于溶解性石油烃和其他难降解有机物, 通常需要采用吸附、生物降解或高级氧化等方法进一步去除。随着油污染物由宏观油滴逐渐转变为微细乳化态乃至分子溶解态, 其处理过程实际上经历了由相分离向界面分离再向分子去除或化学降解的转变。

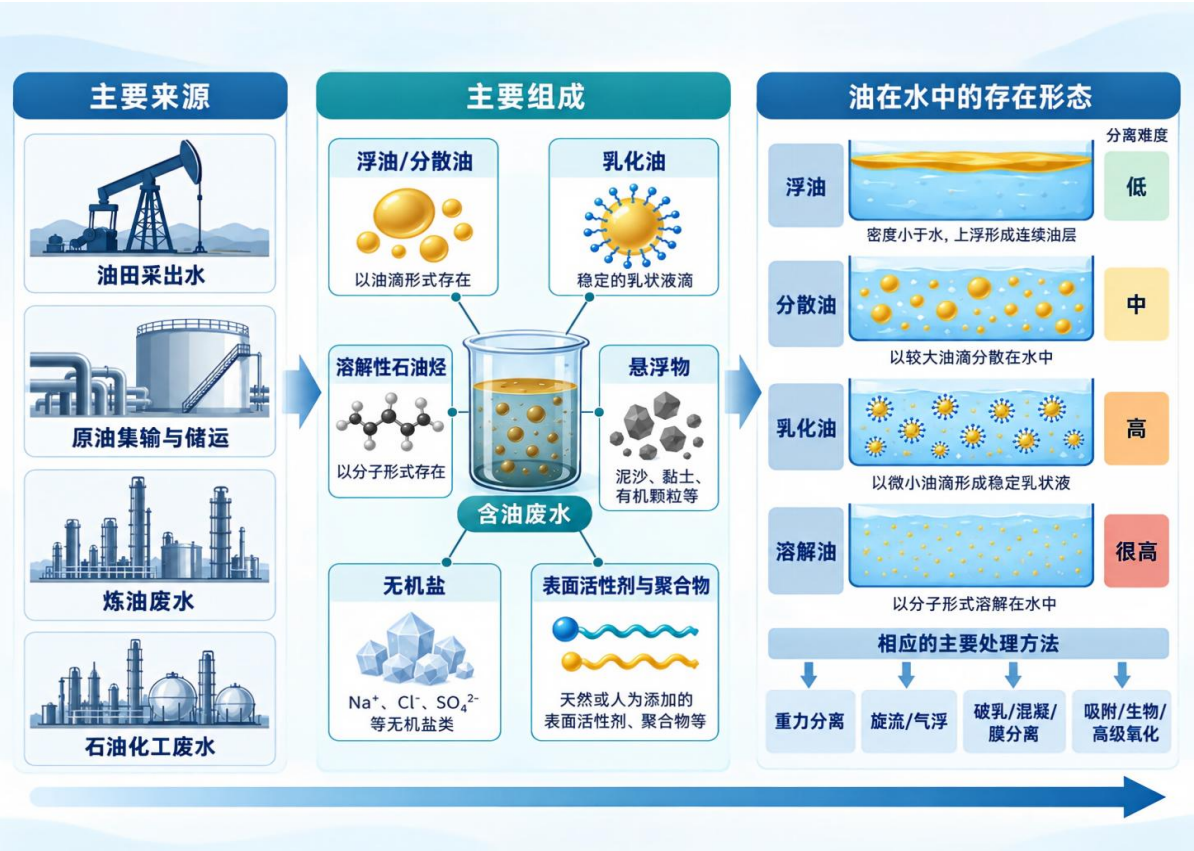


Figure 2. Schematic diagram of sources and composition of oily wastewater and existing forms of oil in water
图 2. 含油废水来源、组成与油在水中的存在形态示意图

1.3. 含油废水处理的主要难点

采油过程中使用的表面活性剂、聚合物以及原油中的天然表面活性组分会提高乳状液稳定性, 使油滴尺寸进一步减小。水力剪切作用也会导致较大油滴破碎, 增加微细油滴比例。当油滴粒径减小到一定程度后, 其上浮速度显著降低, 重力分离及水力旋流的处理效果随之下降。

实际采出水具有明显的多污染物共存特征。高盐环境不仅可能影响生物处理系统中微生物的代谢活性, 还可能诱发膜表面无机结垢; 悬浮颗粒能够导致过滤介质堵塞; 表面活性剂和聚合物则可能加剧乳化稳定性和膜污染。由此造成的有机污染、无机结垢与颗粒沉积往往相互耦合, 使实验室单一污染物体系获得的处理效果难以完全代表实际工程运行性能。

单一技术往往只能解决特定尺度或特定形态的污染物。已有关于油田采出水技术发展的综合研究指出, 对于复杂采出水, 要同时实现排放或回用目标, 仅采用一种处理方法通常较为困难, 混合和多级处理工艺具有更现实的工程意义。因此, 现代油田含油废水处理更适合按照“预除油 - 强化分离 - 深度净化”的思路, 根据不同污染物赋存状态进行分级处理。对含油废水单一处理工艺与组合工艺的综述也表

明, 多级协同处理更有利于适应复杂污染物组成和深度处理需求[3]。

2. 含油废水主要处理技术研究现状

油田含油废水处理技术种类较多, 但从污染物去除机制分析, 可以概括为三类: 第一类是依靠密度差、浮力、离心力及絮凝聚并等作用实现油水两相分离的传统物理化学技术; 第二类是利用孔径筛分、界面选择性或表面吸附实现精细分离的膜法与吸附技术; 第三类是通过微生物代谢或强氧化反应破坏有机物分子结构的生物和高级氧化技术。三类技术分别对应宏观油滴分离、微细污染物截留以及溶解性有机物降解, 具有明显的功能互补性。含油废水形态 - 处理技术对应图如图 3。

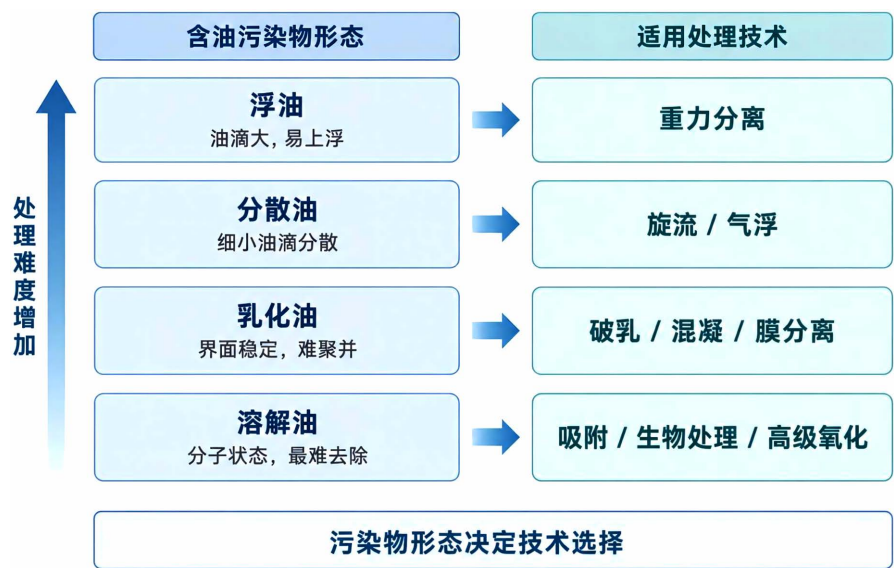


Figure 3. Correspondence diagram of oily wastewater forms and treatment technologies
图 3. 含油废水形态 - 处理技术对应图

2.1. 传统物理化学处理技术

2.1.1. 重力分离与旋流分离

重力分离是含油废水处理中应用历史最久、工程成熟度较高的方法之一, 其基本原理是利用油相和水相之间的密度差, 使油滴在浮力作用下向水面运动并形成油层, 随后通过撇油等方式实现两相分离。该方法设备结构简单、运行维护方便、能源消耗较低, 尤其适合作为采出水处理系统的前端预处理单元。

但重力分离效果强烈依赖油滴粒径。油滴越小, 上浮速度越低, 所需停留时间越长。对于已经稳定乳化的微细油滴, 油水密度差所产生的驱动力不足以克服界面稳定作用, 因此单纯依靠重力沉降很难获得理想处理效果。这决定了重力法主要承担粗粒径浮油去除, 而不是最终深度除油任务。

水力旋流技术则通过高速旋转流场产生离心力, 强化油水两相因密度差异产生的径向迁移。在旋流器中, 密度相对较大的水相趋向外侧, 而密度较小的油滴向中心区域富集, 进而由不同出口排出。与大型沉降设备相比, 水力旋流器具有占地小、设备紧凑、连续处理能力强等优点, 因此特别适合海上平台等空间受限的石油工程场景。关于海上采出水处理技术的综述表明, 重力强化、水力旋流以及气浮长期以来都是海上采出水除油的重要工程技术。

旋流分离虽然能够显著缩短处理时间, 但本质上仍然依赖油水密度差, 因此对油滴尺寸和乳状液稳定性较敏感。对于十分微细的油滴, 离心力所产生的分离强化作用仍然有限; 同时进水流量、入口压力、

分流比以及原水黏度变化都可能影响实际处理效果。因此, 工程系统通常不会将水力旋流作为唯一处理单元, 而是与气浮、过滤或化学破乳联合使用。

2.1.2. 气浮技术

气浮法通过在废水中产生大量微小气泡, 使气泡附着于油滴或含油絮体表面, 形成表观密度较低的“气泡-油滴”复合体并快速上浮, 从而提高油水分离速度。对于自然上浮速度较低的分散油, 气浮相较单纯重力分离具有更高的处理效率。

传统工程中应用较多的包括溶气气浮、诱导气浮等形式。近年来, 微纳米气泡技术受到关注, 其优势在于气泡尺寸小、比表面积大、在水中的停留时间相对较长, 有利于增加气泡与微细油滴的接触机会。但气浮的实际效果不仅取决于气泡大小, 还受到油滴表面性质、气泡-油滴碰撞概率及附着稳定性的影响。如果油滴外部存在稳定的表面活性剂界面膜, 仅增加气泡数量并不能完全解决乳化油问题。因此, 气浮常与混凝或破乳工艺联合, 使微细油滴先失稳、聚并或形成絮体, 再通过气泡携带实现快速上浮。

气浮在分散油去除方面具有处理速度快、装置易连续运行等优势, 是连接前端重力, 旋流除油与后续精细处理的重要技术。不过设备需要一定能量产生气泡, 操作参数变化也会影响气泡尺寸和附着行为, 因此其运行控制要求高于单纯重力分离。

2.1.3. 混凝-絮凝及破乳技术

乳化油的稳定本质来源于油水界面处形成的稳定作用。如果油滴表面具有同种电荷, 相邻油滴接近时会产生静电排斥; 表面活性剂和高分子物质还可能形成具有空间位阻作用的界面层, 从而阻止油滴聚并。因此, 破乳与混凝处理的核心是削弱原有界面稳定结构, 使微细油滴发生失稳和聚并。

混凝过程中, 无机或有机混凝剂可以通过压缩双电层、电荷中和以及吸附等作用降低油滴体系稳定性; 随后高分子絮凝剂可通过吸附架桥等作用将多个微细油滴、悬浮颗粒连接形成较大的絮体。破乳剂则主要针对油水界面结构发挥作用, 通过竞争吸附、置换界面膜或改变界面流变性质促进油滴聚并。形成较大油滴或絮体后, 再结合沉降或气浮即可获得较好的分离效果。

混凝破乳技术对乳化油具有较明显的针对性, 且现有水处理装置容易实现药剂投加, 因此工程适应性较强。但其不足同样突出。首先, 处理效果高度依赖水质, 需要根据原水油含量、pH、盐度和乳化剂组成确定合适药剂及投加量; 其次, 药剂使用会增加运行成本, 并形成含油化学污泥, 带来后续污泥处置问题; 此外, 过量添加药剂还可能增加出水中的残余化学物质。因此, 未来混凝破乳的发展方向不仅是追求更高瞬时除油率, 还应关注低剂量、高选择性以及环境友好型药剂。

综合来看, 重力、旋流、气浮及混凝破乳构成了目前油田采出水处理的基础技术体系。其共同特点是工程成熟度高、处理量大, 可以有效去除浮油和相当比例的分散油, 并通过破乳进一步处理部分乳化油。但这些方法主要完成的是油水两相“分离”, 对于尺寸更小且稳定的乳化油以及溶解性有机污染物, 仍需精细分离和深度处理技术进一步保障出水水质。

2.2. 膜分离与吸附处理技术

2.2.1. 膜分离技术

膜分离是近年来含油废水研究中最活跃的技术方向之一。按照膜孔径和分离机制, 水处理常用膜技术包括微滤、超滤、纳滤和反渗透等。其中, 微滤和超滤的孔径尺度与含油废水中微细油滴及乳化油的分离需求较为匹配, 因此被广泛用于油水乳状液处理。已有综述认为, 在油水乳状液膜处理研究中, 微滤和超滤是应用较多的压力驱动膜过程。国内相关综述同样指出, 膜材料及其制备、改性是提高油水分离效率并缓解膜污染的重要研究方向[4]。

膜分离的基本过程是在跨膜压差驱动下使水相通过膜孔，而尺寸较大的油滴、悬浮颗粒及部分大分子物质受到截留。与依赖上浮速度的传统除油工艺相比，膜分离不要求油滴必须发生聚并，因此对于重力和旋流难以有效分离的微细乳化油具有明显优势。此外，膜组件具有模块化程度高、占地面积小、处理过程连续及出水水质相对稳定等特点，具有与现有油田处理流程进行组合的潜力。对油田采出水再利用技术的系统评价同样表明，膜法尤其是超滤在采出水及含油废水除油领域具有重要应用价值。

常见有机膜材料包括聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚砜(PES)等，其优点是成膜工艺成熟、结构调控灵活，便于制备中空纤维、平板膜等不同组件。由表 1 可以看出，不同膜材料在真实油田采出水中的分离性能和抗污染能力存在明显差异。聚合物膜具有成本较低、成膜及组件加工方便等优势，但在高油、高有机物负荷条件下容易发生严重通量衰减；陶瓷膜具有较高的机械、热和化学稳定性，在高通量运行和强化清洗方面具有优势，但初始投资相对较高。实际工程中不宜仅以初始水通量或瞬时除油率评价膜材料，还应综合考虑真实水质条件下的长期通量、清洗恢复性能、膜寿命及单位水量处理成本。

Table 1. Performance comparison of various membrane materials when treating real oilfield produced water
表 1. 不同膜材料处理真实油田采出水的性能比较

膜类型	代表材料	通量/渗透性能	分离效果	FRR	成本及工程特征
聚合物膜	PAN 超滤膜	10~40 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$	油脂去除率接近 100%	—	成本较低；高污染负 荷下通量衰减明显
陶瓷膜	ZrO ₂ 超滤膜	293~570 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	出水油含量 < 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	清洗后基本恢复	约 0.40 USD·m ⁻³ ；稳 定性较好
结构优化陶瓷膜	超薄 Al ₂ O ₃ 膜	2500~3500 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$	油截留率约 99%	约 97.8%	高通量；抗污染性较 好
改性聚合物膜	亲水改性 PVDF 膜	约 11.6 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	有机物去除率约 68%	清洗后明显恢复	制备方便；亲水改性 可减缓污染

膜技术真正限制其长期应用的核心问题并不是能否截留油滴，而是膜污染。含油废水过滤过程中，油滴首先可能在膜表面发生吸附。当油滴尺寸接近或小于膜孔尺度时，还可能进入孔道并导致孔堵塞。随着过滤过程持续，截留的油滴、悬浮固体、聚合物和无机盐不断在膜表面积累，可逐渐形成污染层或滤饼层，增加水传递阻力。其宏观结果表现为膜通量不断降低、达到相同产水量所需跨膜压差上升、清洗周期缩短，最终增加运行能耗和膜更换成本。

油田采出水中的膜污染又具有明显的复合性。一方面，石油类有机物可以产生疏水吸附污染；另一方面，高盐环境中的 Ca²⁺、Mg²⁺等离子可能促进无机结垢；悬浮物则可能形成颗粒堵塞。表面活性剂和聚合物还会改变油滴大小、界面电性及膜表面作用力。因此，在实际采出水中，单纯提高膜的油滴截留率并不足以说明其工程价值，更重要的是评价长期连续过滤状态下的通量保持、污染可逆性、清洗恢复率以及膜材料稳定性。

针对油污染问题，提高膜表面亲水性成为重要研究思路。亲水膜与水接触后可在表面形成较稳定的水化层，这一水层能够降低油滴与膜材料发生直接疏水接触的概率，从而减弱油滴黏附。进一步发展形成了超亲水/水下超疏油界面。在水环境中，这类表面对油滴表现出很低的亲和性，可以实现水相优先通过并减少油滴在膜表面铺展和黏附，被认为是构建抗油污染膜的重要策略[4]。

目前特殊润湿性膜通常通过表面接枝、亲水涂层、无机纳米材料改性以及构建微纳尺度粗糙结构等

方法获得。其研究目标已经从单纯提高亲水性逐步发展到同时调节表面化学、微观形貌及界面水化行为。一些研究还将光催化组分引入超亲水膜, 在过滤过程中依靠亲水界面降低油污染, 并在光照条件下通过催化反应分解膜表面残留有机污染物, 从而赋予膜一定的自清洁能力。

不过, 特殊润湿性材料从实验室走向油田工程仍存在明显距离。首先, 不少膜材料是在成分较简单的人工乳化液中测试, 而实际采出水含有高盐、聚合物、表面活性剂和悬浮颗粒, 其界面作用更加复杂。其次, 一些纳米涂层在长时间剪切、化学清洗和高盐环境下可能出现脱落或润湿性能衰减。再次, 大面积膜组件的制备成本及批次稳定性也是工程应用必须解决的问题。因此, 下一阶段膜材料评价应减少对单次分离效率和初始通量的过度依赖, 将长期循环性能、机械稳定性、抗化学清洗能力和生命周期成本纳入评价体系。

2.2.2. 吸附技术

吸附法主要利用多孔材料的比表面积和表面活性位点, 通过疏水作用、孔填充、静电作用或其他界面作用捕获水中的残余油类和溶解性有机污染物。常见传统材料包括活性炭、沸石和黏土等, 近年来则逐渐扩展到生物炭、碳基材料、气凝胶和各类功能多孔材料。

与重力、气浮等大规模除油技术相比, 吸附的突出优势在于能够进一步去除经过前端油水分离后仍然存在的低浓度残余污染物, 设备结构相对简单、运行灵活, 因此更适合作为深度处理单元。不过吸附过程本质上是将污染物由水相转移到固体材料上, 并没有实现真正降解。当吸附位点逐渐被占据后, 材料会达到饱和, 需要再生或更换。如果吸附材料价格较高而再生性能较差, 其生命周期成本将明显增加。

目前吸附研究的重要方向之一是利用农业废弃物、生物质等低成本原料制备生物炭或多孔吸附材料, 从而降低材料成本并提高资源利用水平。同时, 可以通过表面官能化增强材料对特定石油烃的选择性。但与膜材料类似, 大量新型吸附剂仍主要在模拟体系中验证性能, 其在高盐、复杂有机物共存的真实采出水中的选择性、再生能力和长期稳定性仍需要更多工程数据。

2.3. 生物处理及高级氧化技术

2.3.1. 生物处理

与重力、膜分离等主要将污染物从水中分离出来的方法不同, 生物处理利用微生物代谢作用将部分可生化石油类有机物转化为细胞物质、二氧化碳和水等产物, 因此具有真正降低有机污染负荷的能力。常见工艺包括活性污泥法、生物膜法以及膜生物反应器(MBR)等。

生物处理具有药剂需求相对较少、在合适条件下运行成本较低的特点, 适合去除采出水中的可生物降解有机组分。关于采出水生物处理的综合研究表明, 盐度、供氧条件、温度、微生物类型及处理工艺都会显著影响 COD 生物去除表现, MBR 也是该领域受到较多关注的处理形式之一。

但未经预处理的油田采出水通常不适合直接进入生物系统。较高的油含量容易形成油膜并影响传质, 高盐环境可能对非耐盐微生物造成渗透压胁迫, 某些芳香族有机物及采油化学剂还可能产生抑制作用。因此, 生物处理更适合作为重力、气浮或混凝除油后的中后端单元, 通过前端降低游离油和悬浮物负荷, 为微生物提供更稳定的进水环境。未来可以通过筛选耐盐、耐油功能菌群以及优化载体生物膜等方式提高复杂采出水中的系统稳定性。

2.3.2. 高级氧化技术

高级氧化技术的核心在于原位产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)等高活性氧化物种, 通过自由基反应破坏有机污染物的化学结构, 将大分子或难降解物质转化为小分子中间产物, 并在条件适宜时进一步矿化。常见方法包括 Fenton 及类 Fenton 氧化、光催化氧化、臭氧氧化和过硫酸盐活化等。

从含油废水处理机理看, 高级氧化与前述除油过程具有本质区别。重力、旋流、气浮和膜分离的目标主要是将油从水相中分离, 污染物本身仍然存在于浮油、浓缩液或污泥中; 高级氧化的重点则是改变有机污染物的分子结构并实现降解。因此, 对于经过常规除油后仍然残留的溶解性石油烃和难生化有机物, 高级氧化具有明显的深度处理价值。

其主要限制在于运行成本。Fenton 过程需要消耗氧化剂并产生含铁残余物; 臭氧制备需要电能; 光催化体系受到光利用效率、催化剂回收和传质等因素影响; 过硫酸盐体系则需要考虑氧化剂投加量和活化方式。对于本身水量巨大的油田采出水, 如果直接将高级氧化作为主体处理技术, 经济性往往不占优势。因此更加合理的工程定位是将其布置于常规物理分离、生物处理或膜分离之后, 对小水量、低浓度但难降解的残余有机物进行强化处理。

3. 当前存在问题及发展趋势

如图 4 所示, 随着含油废水处理技术不断发展, 实验室条件下获得较高油去除率已经不再是该领域最突出的科学问题。对于油田采出水而言, 更重要的是在高盐、多组分以及水质长期波动条件下实现稳定、低成本和可持续处理。因此, 评价体系需要从单一污染物去除率进一步扩展到运行稳定性、能源及药剂消耗、污染物转移方式以及处理后水的资源化利用价值。



Figure 4. Comparison chart of problems and development trends in oily wastewater treatment
图 4. 含油废水处理面临问题与发展趋势对照图

3.1. 当前油水处理存在的主要问题

3.1.1. 乳化油和微细油滴仍是高效分离的难点

常规重力和旋流技术已经能够较成熟地处理浮油及部分分散油, 而真正限制出水水质进一步提高的是稳定乳化油。随着化学驱油技术使用增加, 采出水中的表面活性物质和高分子组分会进一步稳定油水界面。油滴尺寸减小后, 依靠密度差产生的分离驱动力进一步降低, 而稳定界面膜又阻止其自然聚并。

未来研究不能只加强分离力, 还需要从油水界面稳定机制出发控制油滴行为。对于不同油田和不同驱油体系, 还应建立污染物组成、乳化稳定性与最佳处理工艺之间的关联。

3.1.2. 膜污染限制膜技术长期运行

膜技术可以在较小空间内获得较高分离精度, 但油滴吸附、孔堵塞、滤饼层形成及无机结垢会使通量随运行时间下降, 继而增加清洗频次和能耗。如果需要频繁采用强酸、强碱或其他化学药剂清洗, 又会加速膜材料老化并形成清洗废液。

未来油水分离膜评价应更加关注临界通量、长期通量衰减、污染可逆程度、物理清洗恢复率以及多周期运行稳定性。在材料设计方面, 应将低油黏附、高亲水性与机械强度、耐化学性同时考虑, 而不能仅通过提高表面亲水性追求实验室中的短期性能。高通量与抗污染性能的协同强化已成为高性能油水分离膜的重要研究方向[5]。

3.1.3. 新型材料实验室性能与工程性能存在差距

纳米材料、特殊润湿性膜、气凝胶和功能吸附剂显示出优异的油水分离能力。但部分实验采用的对象是由单一油品、去离子水及固定浓度表面活性剂配制的模拟乳液, 与实际油田采出水存在明显差异。

真实采出水中的盐、固体颗粒、高分子和多种有机物可能竞争吸附于材料表面, 甚至改变材料原有润湿性。工程装置也需要连续运行数月甚至更长时间, 还存在压力波动、剪切、温度变化及周期清洗。这些条件在短时间静态或小型膜池实验中难以完整体现。因此, 新型材料未来应逐渐增加真实采出水测试、中试放大以及长周期运行研究, 并将单位水量材料消耗、清洗费用和材料寿命作为性能评价的重要指标。

3.1.4. 单一技术难以满足深度处理和回用要求

油田含油废水并不只有“油”这一种污染物。即使通过高效膜分离将乳化油去除, 高盐度以及部分溶解性小分子有机物仍可能存在; 而单纯依靠高级氧化处理全部原水又会造成很高的氧化剂和能量消耗。相关综述普遍认为, 复杂采出水很难依靠一种单独技术同时达到所有排放或回用目标, 组合工艺具有更大的实际应用潜力。

工艺设计需要针对不同污染物进行分级处理。前端优先通过低能耗方法去除大部分浮油和悬浮物, 中段集中处理乳化油和可降解有机物, 末端再针对真正需要深度去除的溶解性污染物进行精细净化, 可以降低高成本技术的处理负荷。

3.2. 油水处理技术的发展趋势

3.2.1. 发展高效抗污染油水分离材料

未来油水分离膜的核心竞争力不会仅表现为初始油截留率, 而将更多体现为长期抗污染性能。超亲水/水下超疏油表面可以通过形成稳定水化界面降低油滴与膜直接接触, 是当前抗油污染膜的重要设计思想。但对于油田实际应用, 功能越复杂并不一定意味着工程价值越高。材料还必须满足耐盐、耐腐蚀、耐机械冲击、易制备和低成本等基本要求。因此, 将结构尽量简单、稳定且可规模化的亲水界面构建在成熟 PVDF、PES 或陶瓷膜基体上, 可能比追求极端复杂的纳米结构更具有现实意义。

3.2.2. 发展绿色低碳材料

环境治理材料本身的高能耗、高成本及潜在二次污染正在受到越来越多关注。未来吸附剂和膜改性材料可更多利用生物质、生物炭、天然高分子以及工业副产物等可再生或低成本资源。在满足性能要求的前提下, 应减少有毒有机溶剂、高成本纳米材料以及复杂多步骤合成过程的使用。“绿色材料”的评

价应同时包含原料来源、制备能耗、使用寿命、再生性能及废弃后处置等指标。

3.2.3. 强化多技术耦合处理

多技术耦合是油田含油废水处理最具有实际价值的发展方向之一。分级处理工艺图见图 5。未来应充分利用不同技术的优势，使污染物在适合的处理单元中被去除。比较合理的油田采出水处理路线可以概括为：前端完成低成本粗除油，中段实现乳化油和主要有机污染物去除，末端按照回用水质需求进行深度净化。这种分级处理方式能够避免昂贵的膜或高级氧化单元直接承受高污染负荷，也能够充分发挥传统技术成熟可靠的工程优势。

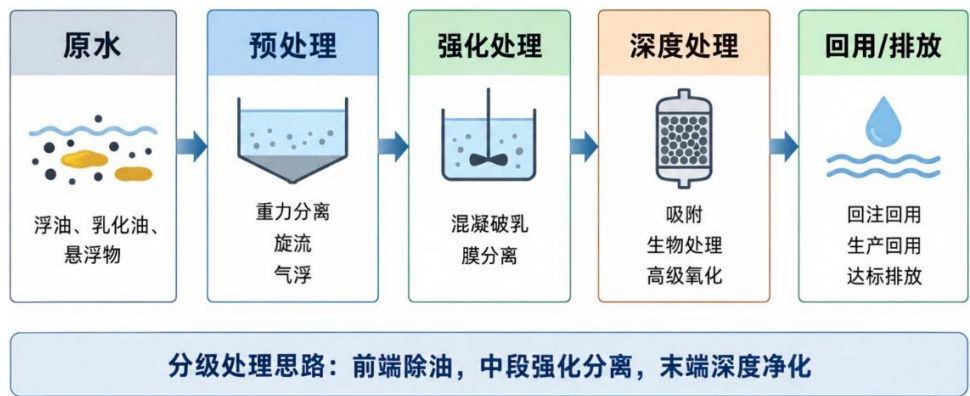


Figure 5. Process diagram for graded treatment of oily wastewater
图 5. 含油废水分级处理工艺图

3.2.4. 从污染治理向资源化利用转变

油田采出水具有明显的资源属性。分离出的油相仍具有回收价值，因此处理系统不应单纯追求去油，而应尽可能实现原油回收；此外，经过适当净化后的采出水可以根据水质条件和油田实际需要用于回注或其他生产环节，从而降低新鲜水资源消耗。

对油田而言，应根据回注、生产回用或其他用途制定差异化处理路线，以减少不必要的能源和化学品投入。处理系统还应进一步考虑能耗与碳排放。通过提高原油回收率、减少药剂用量、延长膜及吸附材料使用寿命、优化水资源循环路径，可以使采出水处理由传统末端治理逐渐转向低碳化、资源化和全过程管理。

4. 结论与展望

不同形态油污染物的分离难度和适用处理方法存在明显差异。传统重力分离、旋流、气浮和混凝破乳技术成熟度较高，主要适用于浮油、分散油及部分乳化油；膜分离对微细油滴和乳化油具有较高分离精度；吸附、生物处理和高级氧化则可进一步去除残余油类和溶解性有机污染物，各类技术具有较好的互补性。

目前，稳定乳化油和微细油滴难分离、膜污染导致长期运行性能下降以及新型材料实验室性能与实际工程应用之间存在差距，仍是制约含油废水高效处理的重要问题。特别是在高盐、悬浮物、聚合物和表面活性剂等多种组分共存条件下，单一处理技术难以同时满足除油、有机物去除及回用水质要求。未来应重点提高材料的抗污染性、耐盐性和长期稳定性，并加强多技术耦合及实际采出水条件下的长期运行研究。同时，应进一步推进原油回收、采出水回注和生产回用，实现含油废水处理向低能耗、资源化和循环利用方向发展。

参考文献

- [1] 侯睿, 王威, 孙鹏, 等. 油田采出水处理技术研究进展[J]. 应用化工, 2026, 55(6): 1672-1678.
- [2] 黄斌, 王晨, 傅程, 等. 三元复合驱采出水处理研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(10): 4238-4247.
- [3] 王长青, 张西华, 宁朋歌, 等. 含油废水处理工艺研究进展及展望[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 451-462.
- [4] 李桂水, 王庆港, 陈皓, 等. 用于油水分离过程中的膜材料及其制备与改性的综述[J]. 天津科技大学学报, 2021, 38(4): 1-7.
- [5] 姚增光, 杨焯, 吴洪, 等. 高通量、抗污染油水分离膜的研究进展[J]. 化学工业与工程, 2023, 40(3): 2-12.