

长庆油田五里湾采油污水絮凝实验研究

沈哲¹ 屈撑国¹ 王新强¹ 陈亚文²

(1. 西安石油大学; 2. 中国石油化工股份有限公司中原油田分公司勘探开发科学研究院)

摘要 针对五里湾采油污水含油量、悬浮物、细菌含量高、成垢离子含量较高的特点, 文章通过对 pH 值、除铁剂、絮凝剂、加药间隔时间进行优选, 得出适宜的絮凝条件: pH 值为 7.5、除铁剂加量为 40 mg/L, 无机絮凝剂加量为 40 mg/L、有机絮凝剂加量为 1.0 mg/L、加药间隔时间为 30 s。分析了处理前后的水质, 并进行了与地层水的配伍性实验。结果表明: 处理后水质达到《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》SY/T 5329—94 中回注水水质标准, 并且水质稳定, 与地层水配伍性良好。

关键词 长庆油田 五里湾 采油污水 絮凝 回注 地层水 配伍性

0 引言

长庆油田五里湾作业区地处陕北干旱缺水地区, 属于低压、特低渗透油田, 采油污水具有含油量高、悬浮物含量高、矿化度高和组成性质复杂等特点^[1], 该油区采油污水水温 40℃~45℃、油和悬浮物含量高且波动大, 细菌(主要是 SRB(硫酸盐还原菌)和 TGB(腐生菌))含量高, Ca²⁺、Mg²⁺离子含量较高, 易造成腐蚀结垢^[2], 目前拟将污水处理后回注地层。为了确保注入水水质达标^[3], 解决油田污水腐蚀结垢问题, 文章通过优选 pH 值、除铁剂, 并与无机、有机絮凝剂复合使用, 对处理后水进行了絮凝处理, 并研究了处理后的水与地层水的配伍性。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

主要仪器: LP2000-11 浊度计; BT224S 型分析天平; PU-1901 紫外分光光度计; 211 型 pH 计; 电动控速搅拌器; 恒温箱; SHZ-D(III) 循环水式真空泵及配套的玻璃砂芯过滤装置; 砂滤装置等。

主要药剂: 无水乙醇、石油醚、硝酸银、NaOH、H₂O₂、NaClO 为化学纯或分析纯、PAC(聚合氯化铝)、PFS(聚合硫酸铁)、H₂O₂、PAM(聚丙烯酰胺)(粘均分子量为 1200 万、800 万)为工业产品, 符合相关的质量标准。

污水取自长庆油田五里湾作业区, 油田注入水水质标准^[3]和污水性质分析结果见表 1。

表1 五里湾作业区含油污水水质分析结果

项 目	注水标准	含油污水
TGB(个/mL)	≤10 ³	10 ³
SRB(个/mL)	≤10 ²	>10 ⁵
含油量(mg/L)	≤10.0	255~1000
总铁(mg/L)	≤0.5	14.4~23.5
Fe ²⁺ (mg/L)	—	9.8~18.2
硫化物(mg/L)	≤10	17.2~28.87
悬浮物含量(mg/L)	≤3.0	120~480
平均腐蚀率(mm/a)	≤0.076	0.1265

1.2 实验方法

◆ 污水测定标准 水质的悬浮物含量、含油量按《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329—94)方法进行; 水中离子含量分析按照《油田水分析方法》SY/T 5523—2006规定进行。

◆ 絮凝实验标准 污水絮凝实验按照《絮凝剂评定方法》(SY/T 5796—1993)标准进行; 处理后水的细菌含量测定按《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329—94)标准进行; 腐蚀速率测定按照《水处理剂缓蚀性能的测定 旋转挂片法》(HG/T 2159—1991)标准进行。

2 实验结果与讨论

2.1 pH 值优选

五里湾污水 pH 值为 6.2~6.4, 适宜 SRB 的生存和大量繁殖, 但会加速腐蚀过程^[4]。调整污水 pH 值为

7.0~8.0, 搅拌后静置 5 min 后观察其现象, 絮凝效果如下: pH 7.0 时黑色浑浊液无变化; pH 7.5 时有细小絮体生成, 30 min 时基本沉降; pH 8.0 时有细小絮体生成, 30 min 时基本沉降。由此可知: 当 pH 值为 7.5 以上时, 絮体生成和沉降的速度加快, 考虑 pH 值对结垢、污泥产量的影响, 故优选 pH 值为 7.5。

2.2 除铁剂的优选

五里湾采油污水的总铁含量高, 其中主要为二价铁, 其含量为 9.8~18.2 mg/L。高含铁的采油污水在输送过程中加快了输水设备的腐蚀速率, 所以应去除。除铁剂的主要作用是通过氧化作用将二价铁氧化为三价铁, 通过 pH 值调节及在后续絮凝剂作用下把三价铁形成沉淀除去。实验所用采油污水中二价铁含量为 15.6 mg/L。

调节污水 pH 值为 7.5, 分别测定除铁剂 H_2O_2 和 NaClO 加量对采油污水处理效果的影响, 实验表明: 加药量为 20~50 mg/L 时, 使用 H_2O_2 处理 30 min 后的上清液为半透明, 使用 NaClO 处理 30 min 后的上清液为透明。实验结果如表 2 所示。

表 2 H_2O_2 、NaClO 加量对污水处理效果的影响

种类	加药量 (mg/L)	加药后 Fe^{2+} 浓度 (mg/L)	上清液砂滤后浊度 (NTU)
H_2O_2	20	2.05	2.86
	30	1.88	2.72
	40	1.78	2.52
	50	1.32	2.25
NaClO	20	1.04	2.42
	30	0.58	2.33
	40	0.24	1.64
	50	0.22	1.63

种类	悬浮絮体量	产生气泡量	备注
H_2O_2	大量	少量	气泡不易与絮体脱离, 絮体易上浮聚集于表面
	大量	较多	
	较多	大量	
	较多	大量	
NaClO	大量	无	气泡易与絮体脱离, 絮体易沉降于底部
	较多	若干	
	少量	极少	
	少量	微量	

从表 2 可知: NaClO 的除铁效果优于 H_2O_2 , 因为 H_2O_2 的加入会造成絮体的严重上浮, 并产生大量气

泡, 不利于絮凝沉降处理; 而 NaClO 与 H_2O_2 相比, 产生的气泡较少, 絮体易沉降于底部, 同时随着 NaClO 加量的增加, 处理效果不断增强, 但当加量增加到 50 mg/L 时, 处理效果增强的幅度不明显。因此, 综合考虑处理效果及药剂成本, 后续实验中除铁剂选用 NaClO, 用量为 40 mg/L。

2.3 无机絮凝剂的优选

调节污水 pH 值为 7.5, 测定无机絮凝剂种类及加量对处理效果的影响, 实验表明: 加药量为 30~60 mg/L 时, 使用 PAC 处理 30 min 后的上清液为透明, 使用 PFS 处理 30 min 后的上清液为半透明。结果如表 3 所示。

表 3 PAC、PFS 加量对絮凝效果的影响

种类	加药量 (mg/L)	絮体大小 (mm)	上清液砂滤后浊度 (NTU)	悬浮絮体量	完全沉降时间 (min)
PAC	30	2	1.39	大量	10
	40	2~3	1.08	少量	10
	50	2~3	1.24	少量	10
	60	2~3	1.28	少量	10
PFS	30	1	6.79	大量	15
	40	1	5.90	大量	15
	50	1	5.45	大量	15
	60	1	5.55	大量	15

从表 3 可知: 同样条件下, PAC 的处理效果优于 PFS, 其水解速度及生成絮体的速度较快, 絮体大而密实, 上清液透明度好; 而 PFS 缓慢分解产生的铁离子使上清液的浊度上升^[5], 故无机絮凝剂选用 PAC。随着 PAC 加量由 30 mg/L 增大到 40 mg/L, 上清液砂滤后的浊度由 1.39 降低到 1.08, 当加量为 50 mg/L 时, 浊度开始上升, 这主要是因为当无机絮凝剂增加到一定程度时, 污水中胶体体系稳定性被破坏, 导致絮凝效果不佳, 因此, 后续实验中无机絮凝剂选用 PAC, 用量为 40 mg/L。

2.4 有机絮凝剂优选

调节污水 pH 值为 7.5、PAC 加量为 40 mg/L 时, 测定有机絮凝剂种类及加量对处理效果的影响, 结果如表 4 所示。

从表 4 可知: PAM (1200 万) 的使用性能明显优于 PAM (800 万), 在相同用量下, PAM (1200 万) 处

表4 不同PAM的效果对比

种类	加药量 (mg/L)	完全沉降 时间 (min)	絮体大小 (mm)
PAM (1200万)	0.5	5	3~5
	1.0	5	3~5
	1.5	5	3~5
	2.0	5	3~5
PAM (800万)	0.5	5	3~5
	1.0	5	3~5
	1.5	5	3~5
	2.0	5	3
种类	30min后 上清液	上清液砂滤后 浊度 (NTU)	悬浮 絮体量
PAM (1200万)	透明	1.17	少量
	透明	1.02	少量
	透明	1.06	较多
	透明	1.25	较多
PAM (800万)	透明	1.28	少量
	透明	1.22	较多
	透明	1.33	较多
	透明	1.78	较多

理后清液的浊度更低。在PAM(1200万)用量为1.0 mg/L时,生成的絮体大小为3~5mm,5min完全沉降,处理后清液的浊度达到最低(1.02NTU)。这主要是因为随着分子量的增大,PAM的吸附架桥作用增强^[6],同时粘度升高,细微絮体的布朗运动减弱,彼此的接触碰撞机会减少,聚沉效果在这两种趋势的共同作用下,产生了峰值效应。因此,后继实验中有有机絮凝剂选用PAM(1200万),加药量为1.0 mg/L。

2.5 有机絮凝剂与无机絮凝剂投加次序优选

将PAC与PAM(1200万)复合进行污水处理:选取三组PAM(1200万)浓度分别为0.5 mg/L、1.0 mg/L、1.5 mg/L,在PAC加量为40 mg/L条件下,改变两者的加入次序,复合处理实验结果见表5。

从表5可以看出,先加PAC后加PAM(1200万)的处理效果相对较好,当浓度PAC恒定时,PAM(1200万)浓度由0.5 mg/L增加到1.5 mg/L时,絮体形成速度加快,沉降速度也快,当其加量超过1.0 mg/L后,浊度减少幅度不明显。这主要是阳离子PAM(1200万)兼有表面电中和及“桥联”机理^[7],加入体系后能够

表5 PAC与PAM(1200万)复合处理实验

加药量 (mg/L)	上清液砂滤 后浊度 (NTU)	沉降 速度	絮体大小 (mm)	水色
40+0.5	1.17	缓慢	1~2	混浊
40+1.0	1.05	较快	2~3	较清
40+1.5	1.04	较快	2~3	较清
0.5+40	2.32	缓慢	1~2	混浊
1.0+40	2.27	较快	2~3	混浊
1.5+40	2.24	较快	2~3	混浊

注:实验中形成的沉淀物均为黑色。

通过“桥联”作用迅速形成体积大的絮体,加快沉降、分离的速度,浓度增大,“桥联”作用增强,而加量高于1.0 mg/L时,对絮体形成速度的增效作用减弱,而且随着药剂用量加大处理水的成本也增加,因此,后续实验中加药次序为:先加无机絮凝剂PAC,后加有机絮凝剂PAM(1200万)。

2.6 有机、无机絮凝剂复合使用加药间隔优选

在污水化学絮凝处理过程中,因加入无机絮凝剂后对絮体的生成时间有一定的缓冲,所以当有机絮凝剂与无机絮凝剂复合使用时,应考虑加药间隔时间与絮体的生成时间、复合效果、粒径大小、沉降时间等的关系,使絮凝复合效果最佳。PAC与PAM(1200万)加药间隔对处理效果的影响如表6所示。

表6 PAC与PAM(1200万)加药时间间隔的影响

时间 间隔 (s)	完全沉降 时间(min)	絮体大 小 (mm)	30 min后 上清液	上清液砂 滤后浊度 (NTU)	悬浮 絮体量
10	6	1~2	透明	2.17	较多
20	5	2~5	透明	1.62	少量
30	5	3~5	透明	1.46	少量
40	5	2~3	透明	1.85	较多

从表6可知:当时间间隔在10~30 s时,随着时间间隔增大,絮体逐渐变大,悬浮絮体量逐渐减少,处理后清液的浊度逐渐下降;当时间间隔超过30 s时,处理效果再次变差。因此,适宜的无机絮凝剂PAC与有机絮凝剂PAM(1200万)加药间隔为30 s。

2.7 处理前后的水质对比分析

处理前后水质对比分析结果见表7、表8,可以看出,处理后水质明显优于处理前,处理前后污水中离子种类、比例未发生明显变化,水质比较稳定。

表7 处理前、后污水水质分析

项 目	处理前	处理后
TGB (个/mL)	10 ³	10 ²
SRB (个/mL)	>10 ⁵	10 ²
含油量 (mg/L)	255~1000	3.88
总铁 (mg/L)	14.4~23.5	0.36
Fe ²⁺ (mg/L)	9.8~18.2	0.24
硫化物 (mg/L)	17.2~28.87	2.36
悬浮物含量 (mg/L)	120~480	1.8
平均腐蚀率 (mm/a)	0.1265	0.0147

注: 腐蚀速率采用静态挂片实验方法

表8 处理后污水及地层水离子含量 mg/L

离子种类	地层水	处理后水
Cl ⁻	16606.63	14705.86
CO ₃ ²⁻	0	0
HCO ₃ ⁻	369.34	355.14
Ca ²⁺	2167.53	1834.06
Mg ²⁺	530.93	505.65
SO ₄ ²⁻	1398.63	835.72
Na ⁺ /K ⁺	7757.03	6868.74
总矿化度	28830.1	24794.8
水 型	CaCl ₂	CaCl ₂

2.8 处理后水与地层水的配伍性

表9 五里湾污水站处理水与地层水的配伍性

地层水: 处理后水	恒温前 (mg/L)		恒温后 (mg/L)		失钙率 (%)	失镁率 (%)
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺		
2:8	1900.75	510.71	1893.9	508.26	0.36	0.48
4:6	1967.45	515.76	1959.6	513.59	0.4	0.42
5:5	2000.8	518.29	1992.2	516.37	0.43	0.37
6:4	2034.14	520.82	2024.8	519.21	0.46	0.31
8:2	2100.84	525.87	2089.5	524.56	0.54	0.25

在油田注水过程中, 因考虑到处理后水与地层水混合后可能产生的一些问题, 尤其是结垢问题所引发的注水压力上升、地层堵塞等问题均会影响驱油效果^[8], 所以必须考虑处理后水与地层水的配伍性, 只有当两种水配伍性良好才能用于油田注水开发。将处理后水与地层水按不同比例混合, 在 50℃时 (略高

于五里湾油层温度) 恒温 72h, 观察恒温前后混合水样的变化情况, 测定其钙、镁离子的含量并做对比, 结果如表 9 所示。可以看出, 处理后的水水质稳定, 以多种比例与地层水混合配伍性良好, 无结垢趋向。

3 结 论

◆ 絮凝处理含油污水时, 除铁剂选用NaClO, 无机絮凝剂选用PAC, 有机絮凝剂选用PAM (1200万), 先加无机絮凝剂再加有机絮凝剂, 且两者之间适宜的加药时间间隔为30 s。

◆ 当pH=7.5、除铁剂浓度为40 mg/L、无机絮凝剂加量为40 mg/L、有机絮凝剂浓度为1.0 mg/L时, 处理后水中的悬浮物、含油量、总铁、硫化物分别为1.8 mg/L、3.88 mg/L、0.36 mg/L、2.36 mg/L, SRB和TGB均为100个/mL, 腐蚀速率也降到0.0147 mm/a, 达到了注入水水质标准《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329—94)^[3]。

◆ 处理后的水与地层水以任意比例混合无沉淀, 水质较清; 其钙、镁离子总量变化不大, 且与地层水配伍性好。

参 考 文 献

- [1] 吴新国, 王新强, 明云峰等. 陕北低渗透油田采油污水处理与综合利用[J]. 工业水处理, 2007, 27(7): 74~78
- [2] 蒋生键. 低渗透油田回注水精细处理技术及发展[J]. 工业水处理, 2007, 27(10): 5~8
- [3] 中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5329-94. 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法[S], 1994
- [4] 卢会霞, 屈撑囤, 卜绍峰. 中原油田采油污水腐蚀因素研究[J]. 石油与天然气化工, 2004, 33(2): 123~126
- [5] 吴芳云, 陈进富. 石油环境工程(上册)[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002
- [6] 刘杰, 付美龙, 罗文. 有机絮凝剂在油田污水中的应用进展[J]. 内江科技, 2008, 3: 110~111
- [7] 陈宗淇等. 胶体与界面化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 205
- [8] 尹先清, 陆晓华, 邓皓. 含油污水处理技术研究[J]. 工业水处理. 2000, 20(3): 29~31

(收稿日期 2008-07-30)

(编辑 王 薇)