

油田措施废液絮凝剂优化与应用

周 娟^{1,2} 张海玲^{1,2} 冀忠伦^{1,2}

(1. 中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院; 2. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室)

摘 要 文章以油田措施废液为研究对象,开展絮凝处理实验,筛选出最佳絮凝剂体系,并对絮凝工艺参数进行优化。现场应用结果表明,筛选出的絮凝剂体系 H3+X5 最佳工艺条件为:H3+X5 用量(300+100) mg/L、pH 值 7.4~8.2、温度 25~35 ℃、混合强度 1 300~1 500 s⁻¹、混合时间 20~30 s,优化后斜板直接出水 SS 由 34.71 mg/L 降至 1.77 mg/L,去除效果明显,同时药剂加量减少 60%,处理成本降低 20.5%。

关键词 措施废液; 絮凝剂; 优化; 现场应用

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2018.04.008

文章编号: 1005-3158(2018)04-0026-04

0 引 言

石油与天然气的开采过程中,钻井、试油试气、压裂、酸化、修井、调剖等措施会产生大量的废液,由于各种化学试剂的使用以及地层性质的影响,这些废液成分复杂多变,与常规采出水相比,处理难度较大。实际生产中,混凝—氧化工艺被广泛用于处理措施废液,但由于措施废液具有一定的黏度,影响混凝效果,导致混凝剂过量加入而产生二次污染,因此高效的絮凝处理药剂体系是措施废液处理的技术关键。当前面临的问题是药剂使用量大,处理成本较高。

本文选取无机和有机絮凝剂进行复配实验,筛选出高效的絮凝体系,同时优化处理工艺,达到降低处理成本的目的。

1 实验部分

1.1 实验仪器

电热恒温干燥箱: BL-101-1P; 恒温水浴: DF-101S, 控制精度 ± 1 ℃; 便携式浊度仪: HACH 2100P; 便携式红外测油仪: Wilks InfraCal2 TPH ATR; 便携式多参数水质分析仪: HACH DR2800; 便携式 pH 计: METTLER FG2。

1.2 分析方法

水质分析依照 SY/T 5523—2016《油田水分析方法》^[1] 和 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》^[2], 絮凝剂研发依照 SY/T 5796—1993《絮凝剂评定方法》^[3]。

悬浮物测定一般采用重量法,虽然准确,但测定

耗时长。为了快速评价出药剂,在前期的絮凝剂筛选时,采用便携式浊度仪测定浊度,以间接表示絮凝剂的处理效果^[4]。

2 结果与讨论

废液样品来自长庆油田某措施废液集中处理点,该处理点采用一体化撬装装置处理措施废液。该装置由油水分离池、微电解槽、氧化槽、斜板沉降、袋式过滤器等组成,各级出水水质检测结果见表 1。

表 1 现有处理流程各级出水水质检测结果 mg/L

项目	总铁	含油量	SS
指标	<10	<10	<10
二沉池出水	15	20	526
微电解出水	92	14	554
氧化池出水	0.03	9	2 030
斜板出水	0.03	1.8	43
袋式过滤器出水	0.03	1.6	9.5

由表 1 可知,处理后废水 SS、含油量、总铁含量呈逐级下降趋势,最后袋式过滤器出水 SS、含油量、总铁达到 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》要求,但斜板直接出水 SS 浓度为 43 mg/L,同时絮凝药剂用量较大(1 000 mg/L),因此有待于在处理剂方面进行优化,提高性能,降低处理成本。

2.1 絮凝剂筛选

污水絮凝一般需要在适宜的 pH 值范围加入混

凝剂,中和胶粒表面的电荷,使其失稳。但仅通过混凝处理,往往形成的矾花絮团小,不能迅速沉降或上浮分离,因此需要添加具有特定结构的絮凝助剂来加速凝聚出小的颗粒^[5]。

通过室内实验研究及文献调研,筛选出具有优良混凝效果的混凝剂,作为絮凝主剂,编号为 H1、H2、H3。另外选择了 30 余种具有不同结构、分子量、电性和电荷密度的絮凝助剂。以 H1 为絮凝主剂,在现场进行筛选试验,从中筛选出 8 种可促进主剂形成絮团,同时水质较清的絮凝助剂,依次编号为 X1、X2、X3、X4、X5、X6、X7、X8。

为了获得最佳的絮凝效果,分别选择 H1、H2、H3 与这 8 种絮凝助剂进行配伍实验,结果见表 2~4。

表 2 以 H1 为絮凝主剂的复合絮凝剂效果评价

药剂种类	药剂加量/(mg/L)	现象	浊度/NTU
H1	500	效果差、水质混浊	44.3
H1+X1	400+100	效果差、水质混浊	35.8
H1+X2	400+100	效果差、水质混浊	34.4
H1+X3	400+100	效果差、水质混浊	31.6
H1+X4	400+100	颜色较清,絮体松散	28.9
H1+X5	400+100	溶液较为清澈,絮体较紧实	22.6
H1+X6	400+100	效果差、水质混浊	33.4
H1+X7	400+100	颜色较清,絮体松散	29.4
H1+X8	400+100	颜色较清,絮体松散	27.9

表 3 以 H2 为絮凝主剂的复合絮凝剂效果评价

药剂种类	药剂加量/(mg/L)	现象	浊度/NTU
H2	500	效果差、水质混浊	39.6
H2+X1	400+100	效果较好、溶液较清	20.8
H2+X2	400+100	效果差、水质混浊	27.3
H2+X3	400+100	效果差、水质混浊	29.6
H2+X4	400+100	效果差、水质混浊	25.8
H2+X5	400+100	效果较好、絮凝较快、溶液清澈	12.2
H2+X6	400+100	效果较好、溶液颜色深	16.6
H2+X7	400+100	效果差、水质混浊	19.7
H2+X8	400+100	效果差、水质混浊	21.9

表 4 以 H3 为絮凝主剂的复合絮凝剂效果评价

药剂种类	药剂加量/(mg/L)	现象	浊度/NTU
H3	500	效果差、水质混浊	35.8
H3+X1	400+100	效果差、水质混浊	31.2
H3+X2	400+100	效果差、水质混浊	27.5
H3+X3	400+100	效果较好、絮凝速度较快	21.7
H3+X4	400+100	效果差、水质混浊	28.8
H3+X5	400+100	效果很好、絮凝速度快、溶液清澈	8.3
H3+X6	400+100	水质略清、絮团多	16.5
H3+X7	400+100	效果较好、絮凝速度较快	14.5
H3+X8	400+100	效果差、水质混浊	26.6

从表 2~4 可知,添加了絮凝助剂的实验组的絮凝效果均好于单独使用絮凝主剂,其中 H3+X5 的配伍性最好,絮凝速度快,处理后溶液清澈。

X5 为一种阳离子型丙烯酰胺类多元共聚物,通过增加聚合物大分子链上的支链结构,增强了产品的网捕性能,从而可以吸附桥连更多的小颗粒,形成尺寸较大的不稳定絮粒,有利于不稳定絮粒再互相吸附进一步生成大的絮团,迅速沉降或上浮^[6]。

2.2 絮凝工艺条件优化

2.2.1 絮凝主剂浓度优化

选择 X5 加量为 100 mg/L 进行絮凝主剂 H3 加量浓度优化,结果见表 5。

表 5 絮凝主剂 H3 加量优化

H3 加量/(mg/L)	X5 加量/(mg/L)	现象	浊度/NTU
100	100	水质混浊、悬浮物多、絮团大	43.50
200	100	水质较清、悬浮物较少、絮团较小	26.42
300	100	水质清、悬浮物少、絮团更小	9.94
400	100	水质清、悬浮物少、絮团更小	9.08
500	100	水质较清、悬浮物较少、絮团较小	14.77
600	100	水质较清、悬浮物较少、絮团稍大	18.26

由表 5 可知,H3 的优化浓度为 300 mg/L 时絮

凝效果最好,混凝剂加量选择 300 mg/L 比较合适。

2.2.2 絮凝剂浓度优化

选择 H3 加量为 300 mg/L 进行絮凝剂 X5 加量浓度优化,结果如表 6 所示,随着 X5 投加量的增加,絮凝效果在 100 mg/L 时最佳。

表 6 絮凝剂 X5 加量优化

H3 加量/ (mg/L)	X5 加量/ (mg/L)	现象	浊度/ NTU
300	30	水质较混浊、悬浮物较多、絮团较大	28.22
300	60	水质较清、悬浮物较多、絮团较小	17.76
300	100	水质清、悬浮物少、絮团更小	9.82
300	140	水质清、悬浮物少、絮团小	11.68
300	180	水质较清、悬浮物少、絮团稍大	15.95
300	220	水质有些混浊、悬浮物少、絮团稍大	21.18

2.2.3 pH 值的优化

不同 pH 值条件下絮凝效果如表 7 所示,H3+X5 适用的 pH 值范围为 7.4~8.2,当 pH 值较高时有利于控制铁离子浓度,但也不能过高,当 pH 值超过 8.8 时,由于过度的沉淀铁离子而导致絮凝效果变差。

表 7 不同 pH 值条件下絮凝效果

pH 值	现象	总铁/(mg/L)
6.6	絮团沉降慢、水质较浑	17.5
7.4	形成絮团时间短、水质较清	8.6
8.0	絮团沉降较快、水质清	3.5
8.2	絮团沉降快、水质清澈	3.1
8.8	絮团沉降变慢、水质发浑	2.2

2.2.4 温度的优化

不同温度条件下絮凝效果如表 8 所示,一般控制在 25~35 ℃较为合适。H3 絮凝时首先需要进行水解,该反应过程为吸热反应,因此水温低时不利于 H3 的水解,达到相同效果所需的药剂量会增加。同时水温低时废水的黏度增大,不利于水中污染物胶体的脱稳与絮凝,不易形成絮凝体。但废水温度过高,会使形成的絮凝体变得细小,造成后期污泥的处理难度增大。

表 8 不同温度条件下絮凝效果

温度/ ℃	药剂用量 (H3+X5)/ (mg/L)	现象	处理后水 质浊度/ NTU
20	300+100	絮团沉降较慢、水质混浊	15.94
20	400+100	絮团沉降稍快、水质稍混	9.24
25	300+100	絮团沉降较快、水质较清	10.97
30	300+100	絮团沉降快、水质清	8.75
35	300+100	絮团沉降快、水质清	9.69
40	300+100	絮团沉降快、水质较清	11.52
45	300+100	絮团沉降变慢、水质较清	14.81

2.2.5 水力条件的优化

水力条件的筛选情况见图 1。

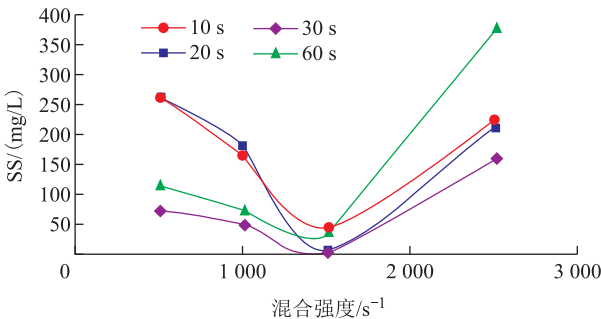


图 1 最佳水力条件的筛选

从图 1 可看出,在相同混凝时间下,随着混合强度 G 增大,处理后水质 SS 含量迅速降低,H3+X5 污水处理效果显著提高;当达到最佳混合强度 GT 值后,再增加 G 值,水质 SS 含量增加,H3+X5 处理效果下降。H3+X5 适宜的混合强度为 1 300~1 500 s⁻¹。

在最佳混合强度下,H3+X5 作用时间低于 20 s 时,絮凝作用不充分,出水 SS 含量较高;而作用时间过长,如 60 s 时,絮团被剪切碎,出水 SS 含量反而增加,因此 H3+X5 适宜的作用时间为 20~30 s。

2.3 絮凝性能对比

将复合絮凝剂 H3+X5 与现场在用絮凝剂 PCP+PAM 以及常规聚铝、聚铁进行了性能对比,实验结果如表 9 所示,H3+X5 的絮凝性能最佳,废液处理后水质最清,同时形成的絮团比其他几种絮凝剂大,沉降速度快。

2.4 絮凝剂—微电解组合处理效果评价

废液的黏度直接影响絮凝剂的作用效果。筛选优化的絮凝剂对于黏度小于 2.5 mPa·s 的废液可以直接进行絮凝处理,如果废液黏度过高,则必须结合

表 9 絮凝性能对比实验结果					mg/L
药剂	加药量	含油量	SS	总铁	现象
废液	—	476	228	12.6	水质浑浊呈黑色
聚铝	300	43.6	75	1.2	水质较混浊、上下都有絮团、悬浮物多
聚铁	300	28.5	57	6.2	水质较混浊、溶液中有少量悬浮物
PCP+PAM	1 000+10	2.0	28	1.4	水质较清、絮团细、污泥量大
H3+X5	300+100	1.6	12	3.3	水质最清、絮团大、污泥量小

微电解工艺或破胶剂进行充分破胶后再进行絮凝处理。絮凝剂—微电解联合处理实验结果见表 10。

表 10 絮凝剂—微电解联合处理实验结果	
分析项目	分析结果
废液初始黏度/(mPa·s)	3.38
微电解出水黏度/(mPa·s)	1.308
出水 SS 含量/(mg/L)	7.14
出水含油量/(mg/L)	8.056

由表 10 可知,高黏度的钻试废液经过微电解深度破胶后,再加入絮凝剂 H3+X5,最终出水 SS 含量和含油量均<10 mg/L,保证了废液处理的效果。

2.5 现场应用

2.5.1 现场实验

在氧化槽中加入高价离子去除剂和絮凝剂 H3,在斜板沉降池入口加入絮凝剂 X5,实验期间废液黏度均在产品适用范围内,没有开启微电解设备,废液经两级沉降初步进行油水分离后,直接采用化学处理,絮凝剂 H3+X5 用量为(300+100)mg/L,现场实验结果如表 11 所示,处理后出水清澈无味,与实验前水质相比较,斜板直接出水 SS 去除效果明显。

表 11 优化后斜板直接出水水质检测结果				
项目	pH 值	SS/(mg/L)	含油量/(mg/L)	总铁/(mg/L)
指标	6~9	<10	<10	<10
实验前	8.05	34.71	1.61	0.02
实验后	7.02	1.77	4.5	3.6

2.5.2 处理费用分析

处理前絮凝体系药剂成本 4.15 元/m³,通过药剂优选,废液絮凝处理药剂成本降低为 3.3 元/m³,降低幅度达到 20.5%,同时药剂加量减少了 60%。

3 结 论

①通过实验筛选出适合于措施废液絮凝处理的絮凝剂体系 H3+X5,对于黏度小于 2.5 mPa·s 的废液可以直接进行絮凝处理。

②最佳絮凝工艺条件为:药剂 H3+X5 用量(300+100)mg/L、pH 值 7.4~8.2、温度 25~35 ℃、混合强度 1 300~1 500 s⁻¹、混合时间 20~30 s。

③与现有絮凝药剂体系相比,优化后的絮凝体系斜板直接出水 SS 去除效果明显,同时加药量减少了 60%,药剂处理成本降低了 20.5%。

参 考 文 献

[1] 国家能源局. 油田水分析方法:SY/T 5523—2016[S]. 北京:石油工业出版社,2016.

[2] 国家能源局. 碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法:SY/T 5329—2012[S]. 北京:石油工业出版社,2012.

[3] 中国石油天然气总公司. 絮凝剂评定方法:SY/T 5796—1993[S]. 北京:石油工业出版社,1993.

[4] 李合义,许峰,蔡欢,等. 国标浊度测定法与便携式浊度计法测定结果相关性研究[J]. 环境研究与监测,2008,21(3):21.

[5] 石宝友,汤鸿霄. 聚合铝与有机高分子复合絮凝剂的絮凝性能及其吸附特性[J]. 环境科学,2000,21(1):18-22.

[6] 舒型斌,郑怀礼. 阳离子型有机絮凝剂研究进展[J]. 现代化工,2001,21(10):13-16.

(收稿日期 2017-08-02)
(编辑 郎延红)