

聚丙烯酰胺对聚合物驱含油污水中油珠沉降分离的影响

邓述波¹, 周抚生², 陈忠喜³, 夏福军³, 余刚¹, 蒋展鹏¹ (1. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084; 2. 大庆石油管理局, 大庆市 163453; 3. 大庆油田建设设计研究院, 大庆市 163712)

摘要:研究发现阴离子聚丙烯酰胺(HPAM)对聚合物驱含油污水处理有正反 2 方面影响. 聚合物能增加污水粘度, 降低油珠上浮速度, 而且聚合物能增加油水界面水膜强度, 延缓油珠聚并时间, 这是聚合物对油珠沉降分离的不利影响; 同时, 聚丙烯酰胺具有絮凝性, 能将水中油珠连接到一起, 有利于油珠聚并. 当聚丙烯酰胺相对分子质量为 2.72×10^6 , 浓度小于 800 mg/L 时, 絮凝作用大于粘度作用, 有利于油珠的沉降分离. 初始油珠粒径小是聚合物驱含油污水难处理的主要原因. 横向流除油器可以加速油珠聚并, 缩短沉降时间, 适合处理聚合物驱含油污水.

关键词:聚丙烯酰胺; 聚合物驱; 含油污水; 沉降分离; 横向流除油器

中图分类号: X741 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2002)02-04-0069

Effects of Polyacrylamide on Settling and Separation of Oil Droplets in Polymer Flooding Produced Water

Deng Shubo¹, Zhou Fusheng², Chen Zhongxi³, Xia Fujun³, Yu Gang¹, Jiang Zhanpeng¹ (1. Dept. of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Daqing Petroleum Administration, Daqing 163453, China; 3. Daqing Oilfield Construction Design and Research Institute, Daqing 163712, China)

Abstract: The research found anion polyacrylamide (HPAM) had positive and negative effects on oil-water separation. Polymer made oily wastewater's viscosity increase and reduce rising velocity, and polymer can also increase intensity of water films between oil droplets and lengthen coalescence time of oil droplets. Those were not in favor of settling and separation for oil droplets. The positive effects on separation were that polyacrylamide had flocculating activity and made small droplets contact each other and combine into big droplets. When polymer's molecular weight was 2.72×10^6 , and concentration was less than 800 mg/L, polymer was in favor of oil droplets settling and separation. The prime reason for oily wastewater of polymer flooding difficult to dispose was that initial median diameters of oil droplets were small. The transverse flow oil separator can intensify oil droplets combination and shorten rising time. The locale experiments showed the separator was suitable for dealing with oily wastewater of polymer flooding.

Key words: polyacrylamide; polymer flooding; oily wastewater; settling and separation; transverse flow oil separator

聚合物驱油技术作为 3 次采油的重要方法之一, 在大庆油田已开始大面积推广应用^[1,2]. 2000 年大庆油田聚合物驱采油达 8.8×10^6 t, 聚合物驱累计产油 3.4318×10^7 t, 是世界最大的聚合物驱采油工程^[3,4]. 聚合物驱采出液经脱水后得到含油污水(采出水), 污水处理后可回注地层重复使用^[5,6]. 本研究通过室内试验, 研究聚丙烯酰胺对聚合物驱含油污水中油水分离特性的影响, 找出聚合物驱含油污水难以处理的原因, 并用横向流除油器处理聚合物驱含油污水.

1 材料和方法

1.1 药品

油样取自大庆油田采油三厂北三西外输原油, 含水率小于 0.5%, 45℃下的密度为 850 kg/m³, 粘度为 60.89 mPa·s. 阴离子聚丙烯酰胺(HPAM)为法国 SNF 公司生产, 相对分子质量(M_r)分别为 2.72×10^6 、 4×10^6 、 8×10^6 、 1.3×10^7 , 水解度为 25%~30%.

1.2 矿化水配制方法

根据大庆油田地下水的水质, 尤其是聚合物驱采油区块的水质分析结果, 室内配制矿化

基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(97-317-06-02)

作者简介: 邓述波(1971~), 男, 博士后, 主要从事油田含油污水处理, 絮凝剂开发等研究.

收稿日期: 2001-04-14; 修订日期: 2001-06-01

水的含盐组成为(mg/L): NaCl 1523, NaHCO_3 2820, Na_2CO_3 168.7, Na_2SO_4 10.5, CaCl_2 56.9, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 35.5.

1.3 模拟含油污水配制方法

(1) 在 500 mL 广口瓶中加入 2000 mg/L 的 HPAM ($M_r = 1.3 \times 10^7$) 100 g, 再加 1% 的表面活性剂(ORS-41) 20 g, 补加矿化水至 200 g, 恒温至 45 °C, 最后加入 45 °C 的油样 200 g, 用瑞士 KINEMATICH 公司生产的 PT3000 型均化仪以 20000 r/min 速率乳化 5 min, 制得含油量为 50% 的油珠母液, 其粒径中值为 3.89 μm .

(2) 在 250 mL 广口瓶中配制不同含量的聚合物水样 100 g.

(3) 向水样中加入 0.4 g 的油珠母液, 用手摇均制得 2000 mg/L 的含油污水.

(4) 将制得的污水倒入 100 mL 烧杯中, 在烘箱中以 45 °C 恒温沉降 4 h 后, 取下清液 50 mL, 测定含油量等指标.

1.4 粘度测定

粘度测定采用德国 HAAKE 公司生产的 RS100 流变仪(配 DG40 测试探头), 在 45 °C 恒温下测定, 粘度值为剪切速率-粘度曲线中剪切速率为 10s^{-1} 所对应值.

1.5 油珠粒径的测试方法

油珠粒径测定采用法国 CILAS 公司生产的 1064L 激光粒度分析仪. 测定前将 500 mL 的去离子水装入烧杯中, 水浴加热至 45 °C, 然后加入适量的油珠水样, 用玻璃棒轻轻搅拌均匀, 倒入粒度仪的样品槽测定其粒径.

1.6 含油量测定方法——分光光度法

向水样中加入适量 1:1 盐酸溶液, 调至 pH = 2 左右, 再加入 50 mL 120 号无铅汽油萃取 24 h, 将萃取液装入比色皿中, 用汽油作空白溶液, 在分光光度计 TU1001 上 430 nm 处测其吸光度, 从标准曲线查出含油量.

1.7 显微镜观察油珠沉降试验

将含油污水加入到比色皿中, 放在倒置生物显微镜(型号为 XSZ-D 型)的载物台上, 显微镜的放大倍数为 16×40 倍, 整个装置放在恒温装置中恒温 45 °C, 污水沉降过程中观察油珠形

态并用摄像机录制.

2 结果与讨论

2.1 HPAM 浓度对油水分离特性的影响

在聚合物驱采油过程中, 注入 HPAM 的浓度为 1000 mg/L, M_r 为 1.4×10^7 以上, 由于地层的剪切、降解等作用, 采出水中聚合物 M_r 降为 $2 \times 10^6 \sim 5 \times 10^6$ [2,7]. 由于地下水的稀释等作用, 采出水中 HPAM 的浓度相差较大. 本研究选用 HPAM 的 M_r 为 2.72×10^6 , 其浓度对污水粘度和油水稳定性的影响结果见图 1. 由图 1 可见, 随着聚合物浓度增加, 污水粘度增大, 但对污水含油量的影响出现先降低后升高的规律, 在聚合物的浓度为 400 mg/L, 污水粘度为 1.298 mPa·s 时, 沉降后的污水含油量最低.

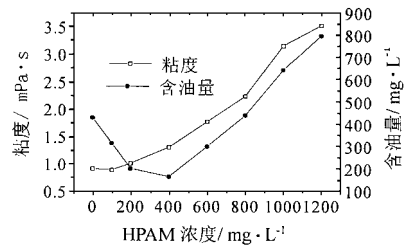


图 1 2.72×10^6 HPAM 浓度对粘度及含油量的影响

Fig. 1 Effect of concentration of 2.72×10^6 HPAM on sewage viscosity and oil content

M_r 为 4×10^6 和 8×10^6 的 HPAM 浓度和污水沉降后含油量的关系试验结果见图 2. 从图 2 可见, 2.72×10^6 聚合物浓度为 400 mg/L, 4×10^6 聚合物的浓度为 200 mg/L, 8×10^6 聚合物的浓度为 100 mg/L 时, 最终含油量最低. 随着聚合物 M_r 增大, 含油量最低时聚合物的浓度最佳值减小, 聚合物浓度最佳时污水的最终含油量增大. 从图中也可看出, 当聚合物浓度低于某一值 (2.72×10^6 为 800 mg/L, 4×10^6 为 600 mg/L, 8×10^6 为 330 mg/L) 时, 含油量低于聚合物浓度为 0 mg/L 时含油量, 即聚合物浓度低于此值时, 聚合物有利于油水分离. 污水的粘度与聚丙烯酰胺的分子量和浓度成正比, 聚丙烯酰胺分子量和浓度增加, 聚合物驱污水的粘度增加, 导致油珠浮升速度降低, 同时, 聚丙烯酰胺具有絮凝性, 能促进小油珠聚并成大油珠. 聚合物在油田现场聚合物驱采出水中聚合物的

浓度小于 600 mg/L,因此,聚合物有利于聚合物驱含油污水中油珠的沉降分离。

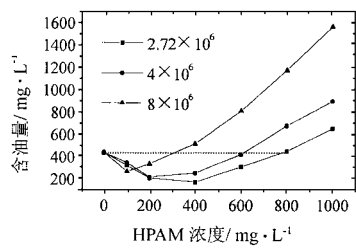


图 2 不同分子量 HPAM 的浓度与含油量的关系
Fig.2 Relations between concentration of different molecular weight HPAM and oil content

2.2 聚合物对油珠聚并的影响

将装有含油污水的三角瓶放在振幅为 17 mm 的 KS10/TH10 往复振荡机上以 100 min⁻¹ 频率 45℃ 恒温振荡,不同时间测定油珠粒径,比较聚合物对油珠聚并的影响,结果见表 1。从表 1 可见,污水中不含聚合物时,油珠在浮升过程中略有聚并;当污水中聚合物浓度为 200 mg/L 时,油珠聚并程度较高,0.5 h 油珠粒径中值为 6.67 μm;当聚合物浓度增加到 600 mg/L,0.5 h 油珠粒径中值达到 10.27 μm。沉降 2 h 后,油珠粒径进一步增大。可见,聚并是聚合物有利于油珠沉降分离的主要原因。

表 1 聚合物对油珠聚并的影响¹⁾

序号	HPAM 浓度 / mg·L ⁻¹	粒径中值/μm	
		0.5 h	2 h
1	0	3.97	4.29
2	200	6.67	10.55
3	600	10.27	13.54

1) 聚合物为 2.72 × 10⁶,油珠初始粒径为 3.89 μm。

2.3 聚合物对油水界面水膜的影响

油珠界面性能直接影响油珠聚并。而油珠在聚并过程中必须排挤其间的水膜并使其破裂,由于聚丙烯酰胺是水溶性的大分子,增加了水膜的粘度,这种粘性水膜增加了油珠聚并的难度。

水膜破裂过程包括排液阶段和破裂阶段。水膜的强度体现在破裂速度常数 k 、排液时间 t_D 和半生命期 $t_{1/2}$ 。其关系式为 $k = \ln 2 / (t_{1/2} - t_D)$ 。排液时间 t_D 和半生命期 $t_{1/2}$ 越大,速度常

数 k 越小,水膜强度越大。污水中油珠聚并过程是油珠间水膜破裂、消失过程,因此水膜强度可以综合体现油珠聚并的难易程度。

图 3 为聚丙烯酰胺对水膜强度的影响。从图 3 可见,聚丙烯酰胺浓度从 0 mg/L 增加到 800 mg/L,排液时间由 0.43 s 增加到 1.32 s,半生命期 $t_{1/2}$ 由 1.8 s 增加到 4.62 s,而破裂速率常数由 0.21 s⁻¹ 降低到 0.506 s⁻¹,即聚合物增加了水膜的强度。

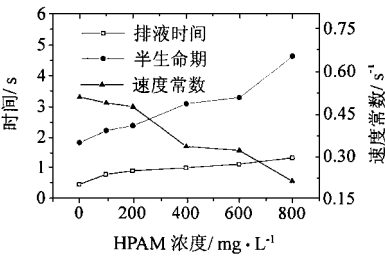


图 3 聚丙烯酰胺对水膜强度的影响
Fig.3 Effects of HPAM on intensity of water film

2.4 聚合物驱含油污水的特性

表 2 为大庆油田现场水驱和聚合物驱含油污水的水质。从表 2 可见,由于聚合物的存在,聚合物驱含油污水和水驱含油污水相比具有粘度大、粒径小的特点。通过以上试验发现,在初始油珠粒径相同的条件下,污水中含有聚丙烯酰胺有利于油珠沉降分离。根据 Stocks 公式^[8],油珠在水中上浮速度与油珠粒径的平方成正比,与污水粘度成反比,因而油珠粒径大小是决定油珠浮升速度的主要因素。聚合物驱含油污水初始油珠粒径中值为 3 ~ 5 μm,而水驱污水油珠粒径中值高达 34.57 μm,可见,油珠初始粒径小是油田现场聚合物驱含油污水的沉降时间大于水驱污水的主要原因,改变了聚丙烯酰胺导致聚合物驱含油污水难以处理的观点。因此,在处理聚合物驱含油污水时,不应破坏水中聚合

表 2 大庆油田现场含油污水性质

Table 2 Oily waste water quality in Daqing oilfield						
取样地点	粘度 / mPa·s	油珠粒径中值 / μm	聚合物 / mg·L ⁻¹	总含盐量 / mg·L ⁻¹	pH	备注
聚北 II	1.233	3.55	633.1	2940	8.0	聚合物驱
喇 360	1.057	4.94	603.3	2862	8.2	聚合物驱
喇 11	0.701	34.57		4455	8.5	水驱

物,而应利用聚结、斜板等技术加速油珠聚并,减少浮升时间^[9,10]。为此,将聚结和斜板技术结合在一起,开发了适合聚合物驱含油污水处理的设备——横向流除油器。

2.5 横向流除油器处理聚合物驱污水的特点

横向流除油器由两级聚结区和分离区组成。聚结区由一系列正交的梯形板组成,含油污水在聚结材料间隙中以正弦波路流动,有利于微小油滴在聚结板中发生碰撞、聚并,最终变成容易去除的较大油珠。分离区除油的基本原理与斜板除油相似,聚结后的含油污水再次发生碰撞并分离,最后油珠浮至上板底面,沿通道导入除油器的顶部进入油箱中,污泥及固体物质落至下板的表面,沿通道下滑至板底部进入罐内污泥漏斗中;处理后的水沿水平方向流动进入水箱,其原理结构见图4。

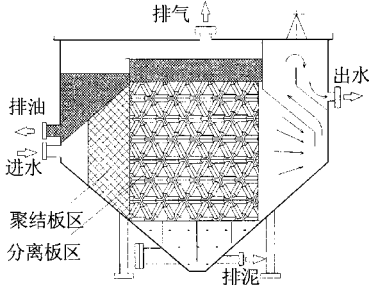


图4 横向流除油器结构原理

Fig.4 Structure and principal of the transverse flow oil separator

现场试验流程见图5。设备处理量为 $70 \text{ m}^3/\text{h}$,有效停留时间 1.43 h 。当污水中聚合物浓度为 $310 \sim 440 \text{ mg/L}$,聚合物驱含油污水含油量 $580 \sim 2400 \text{ mg/L}$,经横向流除油器处理后含油量降 $54 \sim 93 \text{ mg/L}$,经一次和二次双层滤料过滤后,含油量小于 5.5 mg/L ,悬浮固体含量小于 4.5 mg/L ,悬浮物粒径中值小于 $3 \mu\text{m}$,达到油田中渗透地层注水标准。横向流除油器可代替油田现有工艺中的自然沉降和混凝沉降罐,适合聚合物驱含油污水处理。该设备已在大庆油田聚合物驱含油污水处理中得到推广。

3 结论

(1) 聚合物对油水分离的作用一为增加污水粘度,减小上升速度,增加油水界面的水膜强度,

延长油珠聚并时间,不利于油水分离;另为聚合物能促进油珠间的聚并,使小油珠变成大油珠,有助于油水分离。当聚合物浓度较低时,聚并作用大于粘度影响,聚合物有助于油水分离。

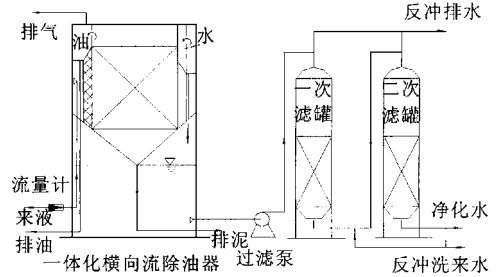


图5 处理聚合物驱含油污水工艺流程

Fig.5 Schematic diagram of disposing polymer flooding oily wastewater

(2) 油珠粒径小是聚合物驱含油污水油水分离难于水驱含油污水的主要原因,因此处理聚合物驱含油污水的关键是强化油珠聚并,缩短沉降时间。

(3) 横向流除油器能够加速油珠聚并,缩短油珠浮升时间。现场试验结果表明,横向流除油器适合聚合物驱含油污水处理,处理后水质达到油田中渗透层注水指标。

参考文献:

- 1 冈秦麟. 论我国的三次采油技术. 油气采收率技术, 1998, 5(4): 1~7.
- 2 王启民. 聚合物驱油技术的实践与认识. 大庆石油地质与开发, 1999, 18(4): 1~5.
- 3 乔玉芬. 含油污水处理及注水系统综合治理建议. 石油规划设计, 1998, 2: 1~4.
- 4 Mohammad R, Juergen R, Guenter P. Quantification and optimization of viscoelastic effects of polymer solutions for enhanced oil recovery. SPE, 1992, 25: 154~162.
- 5 Taylor K C. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review. SPE 29008, 1995, 675~690.
- 6 Dreher K D, Shoppman T D. Separation of oil and water produced by micellar solution/ polymer flooding. J. Petroleum Technology, 1985, August: 1459~1465.
- 7 Taylor K C, R A Burke, H A Nasr El Din, L L Schramm. Development of a flow injection analysis method for the determination of acrylamide copolymers in brines. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 21: 129~139.
- 8 高廷耀 主编. 水污染控制工程(下册). 北京: 高等教育出版社, 1990. 85~88.
- 9 袁惠民. 含油废水处理方法. 化工环保, 1998, 18: 146~149.
- 10 Cheryan M, Rajagopalan N. Membrane processing of oily streams wastewater treatment and waste reduction. J. of Membrane Science, 1998, 151: 13~18.