

油田聚合物驱采出污水絮凝过程研究

卢磊, 高宝玉*, 岳钦艳, 曹百川

(山东大学环境科学与工程学院, 济南 250100)

摘要: 针对油田聚合物驱(简称聚驱)采出污水, 通过对油滴粒度分布、絮凝指数、油水分离特性和 Zeta 电位等指标的测定, 研究了聚合物、温度、药剂以及搅拌强度对絮凝过程的影响, 并探讨了影响聚驱采出污水油水分离效果的主要原因。结果表明, 静电排斥并不是聚驱采出污水异常稳定的主要原因。聚驱采出污水的油水分离特性与水驱采出污水相比存在显著差别, 主要因为聚合物阻碍了小油滴的碰撞絮凝。投加 250 mg/L 由改性聚醚类破乳剂和弱阳离子絮凝剂复合而成的 CHP-03 药剂, 可以有效克服聚合物的阻碍作用, 获得 92% 的含油去除率。该药剂在絮凝过程中并不依靠电中和机理来实现油滴的脱稳。在现场条件下, 温度的提高不能明显地促进油滴絮凝的有效性。适当的高速搅拌可以加快絮体生长。油滴之间的聚结破乳滞后于絮凝, 絮凝的后期应避免剧烈搅拌, 防止尚未聚结破乳的油滴重新分散。

关键词: 聚合物驱; 絮凝; 粒径分布; 静电排斥

中图分类号: X741 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)04-0761-05

Flocculation of Wastewater Produced in Polymer Flooding

LU Lei, GAO Bao-yu, YUE Qin-yan, CAO Bai-chuan

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Ji'nan 250100, China)

Abstract: The particle size distribution, flocculation index, Zeta potential and oil content in water were tested during flocculation of wastewater produced in polymer flooding of oil field. CHP-03, a mixture of a modified pluronic demulsifier and a weak-cationic flocculant, was used to improve the efficiency of oil droplet collision. The effects of polyacrylamide, temperature, and mixing speed on flocculation dynamics are discussed. Polyacrylamide affects the oil-water separation by obstructing the aggregation of small oil droplets, but electrostatic repulsion is not a major factor in preventing flocculation. The local temperature has a limited effect on flocculation. Fast mixing favors the growth of flocs, while slow mixing is suitable for the coalescence of oil droplets. Addition of 250 mg/L CHP-03 can enhance the oil-water separation and remove 92% of the oil content.

Key words: polymer flooding; flocculation; particle size distribution; electrostatic repulsion

随着油田开采程度的加深, 采用注水(水驱)、注气(气驱)等补充地层能量的手段已经无法获得更高的石油采收率。通过在注入水中加入水溶性的高分子量聚合物(主要是聚丙烯酰胺)来提高驱油效率的方法就是聚合物驱, 在我国已得到大规模地应用^[1,2]。由于聚驱采出污水中含有聚合物, 其油水乳状液的稳定性与水驱采出污水相比大幅度提高。原来处理水驱采出污水的工艺设施和药剂, 用来处理聚驱采出污水, 已难达到回注或排放标准^[2,3]。

近年来人们围绕聚驱采出污水的处理问题进行了大量的研究工作。研究主要集中于高效复合药剂的开发, 采出液稳定机理的探讨和原有污水处理工艺设备的改进等方面, 但对于污水处理中非常重要的絮凝过程的研究则较少。研究时大多采用室内模拟水样, 虽然条件易于控制, 但与现场实际水样相差较大, 而且分析指标比较单一, 难以完整描述和解释各因素的影响^[3~6]。本文综合运用多种分析方法, 研究了聚驱实际采出污水絮凝过程的主要影响因素和影响机理, 并对油水乳状液的稳定机理进行了讨论。

1 材料与方法

1.1 实验材料

水样: 聚驱采出污水(胜利油田胜利采油厂采油一区坨一联合处理站, 简称坨一站, 水质情况见表 1), 普通水驱采出污水(胜利采油厂采油二区坨四联合处理站, 简称坨四站, 水质情况与坨一站相近但不含聚合物, 见表 1); 200 号化验油(坨一站化验室提供); 聚驱采出污水处理剂 CHP-03(实验室自制)。

取样点位于联合处理站来液汇总管道, 取出时样品为油水混合物, 不含破乳剂、絮凝剂等药剂。将油水混合物静置 1 h, 取下层游离水作为实验用水样。

1.2 测定方法

1.2.1 油水分离特性测定

收稿日期: 2006-04-14; 修订日期: 2006-06-15

基金项目: 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司项目

作者简介: 卢磊(1980~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为油田污水处理, E-mail: lulei@mail.sdu.edu.cn

* 通讯联系人, E-mail: bygao@sdu.edu.cn

表 1 基本水质

Table 1 Basic characteristics of wastewater

水质指标	数值	
	坨一站	坨四站
水型	氯化钙	氯化钙
pH 值	6.92	6.98
矿化度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	10 614	10 765
油含量 ¹⁾ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	350	49
SS ¹⁾ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	123	52
聚丙烯酰胺/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	124.5	0
粘度/ $\text{mPa}\cdot\text{s}$	1.021	0.843

1) 为污水站沉降净水罐出水口测量值

用 5 L 的玻璃细口瓶接取 4.5 L 水样,置于室温静置(采出水温 41 ~ 46℃,但由于现场污水站无保温及加热装置,水温下降很快).每隔 12 h 距液面 1 cm 处取水样 50 mL 测试含油量.测试方法参见文献[7].

1.2.2 粒度分布测定

粒度分布测定使用 Mastersizer 2000(英国马尔文),进样系统为 Hydro 2000MU(A).测量时间设定 20 s,背景值测量时间设定 5 s,循环测量间隔 5 s,2 次测量结果之间相隔 50 s.进样泵泵速在未特殊说明情况下为 2 600 r/min,为防止超声将絮体打散或者对乳状液稳定性产生影响,测试过程中未开超声.

由于水样来源于现场,粒度分布随取样批次不同稍有不同.为保证可比较性,下文及图中各曲线均为相同批次水样的测定结果.

1.2.3 絮凝指数测定

絮凝指数采用 Photometric Dispersion Analyser PDA 2000(英国 Rank Brothers)进行测定.取 500 mL 水样装入 ZR4-2 混凝试验搅拌机,将进入 PDA 检测仪的导管插入液面下 2 cm 处,打开兰格 LEAD-1 蠕动泵使水样以 30 mL/min 恒定流量进入检测仪.开启混凝试验搅拌机以 200 r/min 转速搅拌,确认导管内无气泡.基线稳定 30 s 后投加药剂 CHP-03,同时启动絮凝指数记录程序.

1.2.4 Zeta 电位测定

采用 Zetasizer 3000Hsa(英国马尔文)测定 Zeta 电位,进样系统为 MPT-1.水样经中速定性滤纸过滤后,用蒸馏水稀释至 K_{cps} 值进入适合范围.测定温度设定为 25℃.平行测定 6 次取平均值.

2 结果与讨论

油滴在水中上浮遵循 Stokes 公式^[8].由公式可知,上浮的速度与污水的粘度成反比,与油滴的粒径

平方成正比.从表 1 可知,虽然坨一站水样中含有聚合物,但其粘度仅为坨四站水样的 1.2 倍.这主要是因为坨一站水样中的聚合物经过各种剪切降解作用,分子链发生了断裂,采出水样的粘度相比井口注入时发生了大幅度下降.同时,油滴在乳液中的体积分数很小,内相(油相)粘度也不会对整体粘度产生明显影响.因此,油滴粒径的大小应为影响油滴上浮速度的关键.

2.1 聚合物对油水分离特性的影响

对比坨一站水样与坨四站水样在不同静置时间的含油量变化(图 1)可以发现,虽然水质情况基本类似,但由于聚合物的影响,2 个水样含油量随时间的变化存在明显的差别.静置 1 d,2 个水样的含油量降幅都约为 800 mg/L,主要是粒径较大的浮油和分散油上浮所造成.1 d 后,坨一站水样含油量由静置 1 d 时的 800 mg/L 下降到静置 5 d 时 300 mg/L,降幅仅 62%,水色棕黄;而坨四站同期由 700 mg/L 下降到 50 mg/L,降幅达 93%,水色浅黄.为了解释这一现象,测定了静置 2 d 后水样中油滴的粒径分布(图 2).结果显示,坨一站水样的油滴粒径大部分在 10 μm 以下,而坨四站的水样粒径多数在 10 ~ 100 μm 之间.如果忽略粘度的差异,将 2 个站水样的粒径中值(见表 2)代入 Stokes 公式进行计算,可以发现油滴上浮的速率相差 28 倍.这说明粒径分布的不同是导致 2 个站油水乳状液稳定性差异的主要原因.

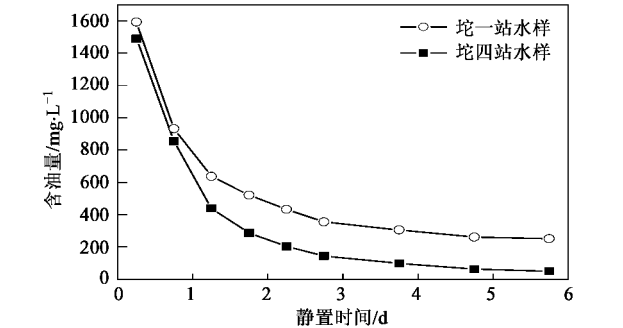


图 1 坨一站与坨四站水样含油量对比

Fig.1 Oil content of Tuo-1 and Tuo-4 samples

油田含油污水是伴随原油被开采出来的,无论水驱或者聚驱,采出污水中乳化油的形成都主要来自于泵、油嘴、管道的搅拌及湍流过程^[7].这一过程对于 2 种开采方式而言是相近的^[1],即乳化的方式和程度是相近的,所以水中油滴在其形成的初始阶段粒度分布不应存在显著差异.而静置 2 d 后 2 个

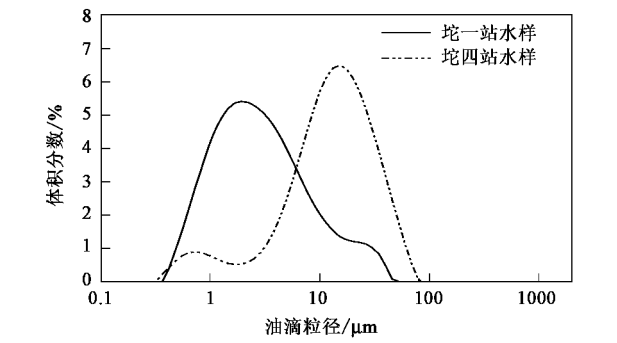


图2 坨一站与坨四站水样静置2 d后粒径分布对比

Fig.2 Particle size distributions of Tuo-1 and Tuo-4 samples after 2 days of settling

表2 图2~图7水样粒径分布数据(不含图5)				
Table 2 Particle sizes of samples from figures 2, 3, 4, 6 and 7				
图号	样品名称	$d(0.1)/\mu\text{m}$	$d(0.5)/\mu\text{m}$	$d(0.9)/\mu\text{m}$
2	坨一站水样	0.908	2.792	13.573
	坨四站水样	2.913	14.840	39.740
3	原水 23℃	0.846	2.431	9.330
	原水 55℃	0.907	2.867	205.181
	加药后	1.442	54.923	126.778
4	1 800 r·min ⁻¹	1.032	36.644	99.026
	2 600 r·min ⁻¹	1.442	54.923	126.778
6	5 min	0.831	7.379	56.522
	5 min + 100 s	1.010	28.958	86.321
	5 min + 200 s	1.278	47.918	109.861
7	25 min	0.792	25.421	831.298
	25 min + 100 s	0.545	8.038	120.582
	25 min + 200 s	0.534	7.910	81.752

站水样粒度分布出现了巨大差异,其主要原因是,聚驱采出污水中小油滴相互碰撞絮凝的过程所受到的阻碍比水驱更为强烈.

阻碍可能来自于静电排斥或者空间(熵)稳定^[8]. 其中静电排斥可以通过 Zeta 电位的大小来表征. 测定 2 个水样的 Zeta 电位之后发现,坨一站水样 Zeta 电位为 -37.6 mV,坨四站为 -37.9 mV. 虽然都带有较强的负电荷,但静电排斥强度是相似的,因此并不能因为静电排斥而导致 2 个水样油滴粒径分布出现巨大差异. 所以,静电排斥并不是阻碍油滴碰撞絮凝的主要原因. 那么空间(熵)稳定应成为阻碍碰撞絮凝的关键因素. 阻碍机理可能是:聚合物分子可以依靠其分子链上的一CONH₂ 基团吸附于油滴表面形成吸附层. 当带有聚合物吸附层的 2 个油滴相互靠近时,吸附层会相互贯穿,一方面油滴之间聚合物的局部浓度增加引起渗透效应,另一方面由于聚合物的聚集丧失一定的自由度而引起熵值

的减小,从而形成排斥力阻碍油滴的靠近.

2.2 温度对絮凝过程的影响

根据粒子碰撞动力学中的慢速凝结理论^[9],油滴的碰撞絮凝速度一方面取决于碰撞的速度和机率(与温度成正比),一方面取决于碰撞的有效性 W .

$$W = \exp \frac{-G_{\max}}{kt}$$

式中, k 为常数, $G_{\max}$ 为反抗凝结的活化能垒, t 为温度. 由该式可知当活化能垒固定不变时,温度的提高有助于碰撞有效性的增大. 而通过对比不同温度下粒径分布的结果(图 3),可以发现水样在 55℃ 时(坨一站采出水年最高水温)出现少量大于 100 μm 的油滴,但小粒径的油滴仍居多数且与 23℃ 时相比并没有明显变化. 这说明在现场条件下(由于现场采出水量很大,通过加热来提高水温是不可行的),温度对于破坏乳液的稳定性没有明显的影响,温度上升尽管增加了油滴间碰撞的数量和频率,但并没有显著提高碰撞有效性. 这可能因为聚合物的空间(熵)稳定效应使活化能垒值大幅度上升,从而削弱了温度对碰撞有效性的影响.

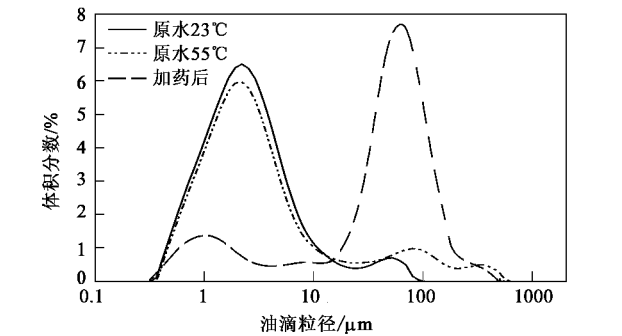


图3 温度和药剂对粒径分布的影响

Fig.3 Effects of temperature and CHP-03 on particle size distribution

2.3 药剂对絮凝过程的影响

根据以上针对聚驱采出污水水稳定机理的推论,在实验室内合成了复合药剂 CHP-03,它主要由水溶性聚酰胺类破乳剂和弱阳离子絮凝剂复合而成. 其中破乳剂能够强烈吸附在油水界面,顶替原有的聚合物及天然乳化剂;絮凝剂可以与带负电荷的聚合物发生作用,将其从油滴表面解吸下来或者发生吸附架桥作用.

如图 3 所示,向原水中加入 250 mg/L CHP-03 药剂后(水温 23℃),油滴粒径分布发生了根本变化,大部分的小粒径油滴消失,100 μm 附近的大尺寸油滴增加明显. 同时测定水中含油量的变化,结果发

现油含量由加药前的 859 mg/L 降至加药后 69 mg/L, 含油去除率达 92%。这说明 2 种药剂协同作用可以有效地减弱聚合物对油滴的稳定性。通过测定加药前后水样的 Zeta 电位可以发现, Zeta 电位由 -37.6 mV 变为 -33.7 mV , 并没有显著提高, 仍然呈较强的负电性。这说明该药剂在絮凝过程中并不是依靠电中和机理来实现油滴的脱稳, 同时再次证明导致含聚污水异常稳定的主要原因并不是静电排斥, 而应是空间(熵)稳定效应。

2.4 搅拌强度对絮凝过程的影响

图 4 为坨一站水样在加药后(250 mg/L CHP-03 水温 23°C)分别采用不同的泵速循环进样时所测定的粒径分布。结果表明, 采用 2 600 r/min 的泵速有助于油滴粒径的快速长大, 加快了絮凝过程。因为提高搅拌速度可以增加油滴之间相互碰撞的速度和机率, 也使得药剂更快地到达界面发挥作用。同时, 较强的机械搅拌也可能促进聚合物在油滴表面的解吸, 有利于提高油滴碰撞的有效性。

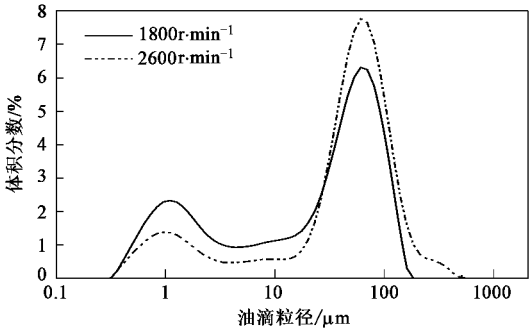


图 4 搅拌强度对粒径分布的影响

Fig.4 Effects of mixing speed on particle size distribution

2.5 絮凝动态过程分析

絮凝指数(FI)值可以灵敏地反映出絮体的增长状况。图 5 记录了加药后(250 mg/L CHP-03, 23°C)絮凝指数随时间的变化, 其中初始的上升区域描述了絮体的增长阶段, 约 1 000 s 后的水平部分则描述了絮体增长和分散的平衡阶段, 在该阶段絮体粒径尺寸不再随时间变化^[10]。

加药后 5 min 和 25 min 时, 分别取出水样进行粒径分布测定, 结果见图 6 和图 7。加药后 5 min 时的水样随着测量时间的延长(测量间隔 100 s), 粒径分布逐渐向大尺寸方向转移, 这与图 5 中的絮体增长阶段是对应的, 表明小粒径的油滴在药剂的作用下不断相互碰撞絮凝, 生长成大粒径的油滴。而加药后 25 min 时, 随着测量时间的延长, 水样中大尺

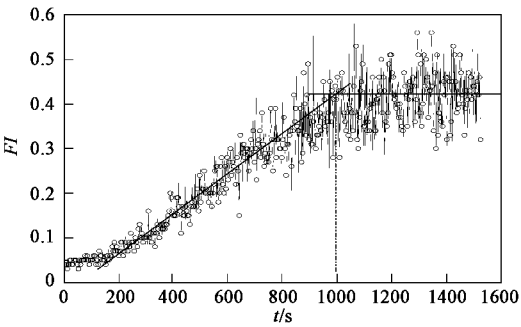


图 5 絮凝指数随时间的变化

Fig.5 Changes of flocculation index with time

寸油滴首先减少, 然后粒径分布趋于稳定。这说明此时絮体中油滴的聚结破乳过程尚未完成, 而油滴的絮凝是可逆的, 在测量粒径分布时, 进样泵 2 600 r/min 的高速搅拌可以将已经形成的絮体再次打散^[11, 12]。

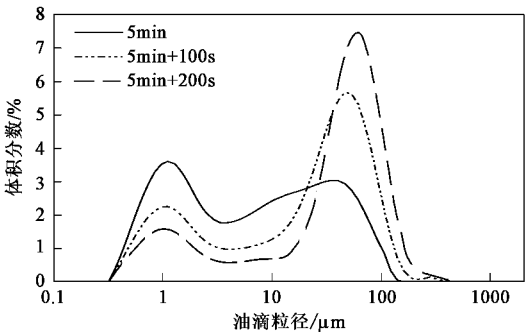


图 6 加药 5 min 后粒径分布的变化

Fig.6 Changes of particle size distributions 5 min after CHP-03 was added

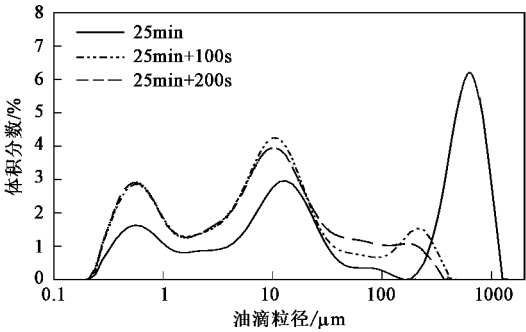


图 7 加药 25 min 后粒径分布的变化

Fig.7 Changes of particle size distributions 25 min after CHP-03 was added

3 结论

(1) 聚驱采出污水的油水分离特性与水驱采出污水相比存在显著差别, 主要因为聚合物阻碍了小

油滴的碰撞絮凝,导致油滴粒径小、上浮慢. 静电排斥并不是聚驱采出污水异常稳定的主要原因.

(2)在可行范围内,单纯提高温度对于聚驱采出污水的油水分离没有明显效果.

(3)由破乳剂和絮凝剂复合而成的处理剂 CHP-03,可以有效克服聚合物的阻碍作用,促进油滴的增长,获得较高的含油去除率. 该药剂在絮凝过程中并不是依靠电中和机理来实现油滴的脱稳. 具体作用机理有待进一步研究证实.

(4)适当的高速搅拌可以加快絮体生长. 但油滴之间的聚结破乳滞后于絮凝,所以絮凝的后期应避免剧烈搅拌,以防止尚未聚结破乳的油滴重新分散.

参考文献:

[1] 胡博仲. 聚合物驱采油工程[M]. 北京:石油工业出版社, 2004. 1 ~ 14.

[2] 王启民. 聚合物驱油技术的实践与认识[J]. 大庆石油地质与开发, 1999, 18(4): 1 ~ 5.

[3] 詹亚力,杜娜,郭绍辉. 我国聚合物驱采出水处理方法研究进展[J]. 油气田环境保护, 2003, 11(1): 19 ~ 23.

[4] Bottero J Y, Bruant M, Cases J M. Adsorption of nonionic polyacrylamide on sodium montmorillonite: relation between adsorption, potential, turbidity, enthalpy of adsorption data and ¹³C NMR in aqueous solution[J]. J. Colloid & Interface Sci., 1988, 124(2): 515 ~ 527.

[5] Ronald J G. Effect of natural organic coatings on the coagulation of particles[J]. Environ. Sci. Technol., 1983, 17(4): 237 ~ 240.

[6] 邓述波,周抚生,陈忠喜,等. 聚丙烯酰胺对聚合物驱含油污水中油珠沉降分离的影响[J]. 环境科学, 2002, 23(2): 69 ~ 72.

[7] SY/T 5329-1994, 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法[S].

[8] 高廷耀,顾国维. 水污染控制工程[M]. 北京:高等教育出版社, 1999. 20 ~ 22.

[9] 德鲁·迈尔斯. 表面、界面和胶体——原理及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005. 169 ~ 188.

[10] Gregory J, Nelson D W. Monitoring of aggregates in flowing suspensions[J]. Colloids & Surfaces, 1986, 18(4): 175 ~ 188.

[11] Dong ming Li. Coalescence between Two Small Bubbles or drops[J]. J. Colloid & Interface Sci., 1994, 163(4): 108 ~ 119.

[12] 李孟,李圭白. 透光率脉动检测技术对絮凝过程的连续监测和分析[J]. 环境科学, 1999, 20(6): 84 ~ 86.