

二硫代氨基甲酸盐絮凝处理模拟油田聚合物驱采油废水的效果研究

高悦, 贾玉岩, 高宝玉*, 曹百川, 张永强, 卢磊

(山东大学环境科学与工程学院, 山东省水环境污染控制与资源化重点实验室, 济南 250100)

摘要:在碱性条件下, 端氨基聚醚 Jeffamine-T403 与二硫化碳反应合成了二硫代氨基甲酸盐型絮凝剂 DTC(T403)。考察了 DTC(T403) 对模拟聚合物驱采油废水的絮凝除油性能, 研究了 DTC(T403)、水解聚丙烯酰胺 (HPAM)、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的投加量以及 pH 值对除油效果的影响。结果发现, DTC(T403) 与 Fe^{2+} 络合形成的网状螯合物通过网捕作用取得良好的絮凝除油效果; HPAM 的存在影响絮凝除油效果; 在同时投加 Fe^{2+} 和 DTC(T403) 且二者的投加量分别为 10 mg/L 和 25 mg/L 的条件下, HPAM 含量在 0~900 mg/L 范围和含油量约 300 mg/L 的模拟水样经絮凝处理后其含油量均可降到 10 mg/L 以下。DTC(T403) 的絮凝除油效果受 pH 值的影响, 在 pH < 7.5 条件下可取得良好的除油效果。DTC(T403) 适用于含 Fe^{2+} 的聚合物驱采油废水的处理。

关键词:二硫代氨基甲酸盐; 聚合物驱采油废水; 水解聚丙烯酰胺; 除油

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)10-2349-05

Treatment of Simulated Produced Wastewater from Polymer Flooding in Oil Production Using Dithiocarbamate-type Flocculant

GAO Yue, JIA Yu-yan, GAO Bao-yu, CAO Bai-chuan, ZHANG Yong-qiang, LU Lei

(Shandong Key Laboratory of Water Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: A dithiocarbamate flocculant, DTC (T403), was prepared by the reaction of amine-terminated polyoxypropylene-ether compound known as Jeffamine-T403 and carbon disulfide in alkaline solution. The oil removal efficiency of DTC(T403) for simulated produced wastewater from polymer flooding in oil production was studied by Jar-test. The effect of the dosage of DTC (T403), hydrolyzed polyacrylamide (HPAM), Fe^{2+} and Fe^{3+} ions, and pH on the oil removal efficiency of DTC (T403) was investigated. The results showed that the chelate polymer formed by DTC (T403) and Fe^{2+} ion has good oil removal performance by net capturing mechanism. HPAM had a negative effect on oil removal efficiency of DTC (T403). For the treatment of the simulated wastewater containing 0-900 mg/L of HPAM and 300 mg/L of oil, the residual oil concentrations in water samples decreased below 10 mg/L when the dosage of Fe^{2+} and DTC(T403) was 10 mg/L and 25 mg/L, respectively. The oil removal efficiency of DTC(T403) was affected by pH and good oil removal efficiency was obtained when the pH was below 7.5. DTC(T403) is appropriate for the treatment of oily wastewater containing Fe^{2+} ion.

Key words: dithiocarbamate (DTC); produced wastewater from polymer flooding in oil production; hydrolyzed polyacrylamide (HPAM); oil removal

由于水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 驱采油技术 (统称聚合物驱采油技术) 的推广应用, 在石油开采过程中, 产生了大量含有 HPAM 的油田含油废水^[1,2]。残余的 HPAM 增加了油田含油废水的黏度, 提高了废水的油水乳化稳定性, 增大了油田含油废水的处理难度^[3~6]。为使处理后废水中残余油含量达到油田回注水水质标准, 恢复注水-废水系统平衡, 研制新型高效油田含油废水净水剂是目前最为经济可行的方法之一^[7]。

二硫代氨基甲酸盐 (dithiocarbamate, DTC) 是一类由有机伯胺或仲胺在碱性条件下与二硫化碳反应生成的化合物^[8]。20 世纪 90 年代, 美国开发了 DTC 型油田废水处理剂, 并在国外油田废水净化处理中

发挥了重要的作用^[9~12]。葛际江^[13]、宋莉晖^[14]、贾玉岩^[15]等用研制出的 DTC 药剂处理油田不含 HPAM 的含油废水, 取得了良好的除油效果。不同种类的胺与 CS_2 反应生成二硫代氨基甲酸盐的分子结构不同, 适用范围和除油效果也不同^[13,16]。针对聚合物驱采油技术产生的含油废水乳化稳定性强的特点, 为增强絮凝剂的破乳能力, 本研究选择以聚氧丙烯醚为分子骨架且氨基为分子链端基的 Jeffamine-

收稿日期: 2009-12-07; 修订日期: 2010-02-01

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划重点项目 (2006BAJ08B05); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07010-008); 山东省科学技术发展计划项目 (2009GG10006003)

作者简介: 高悦 (1991~), 女, E-mail: gaoyue0322@yahoo.com.cn

* 通讯联系人, E-mail: bygao@sdu.edu.cn

T403,在碱性条件下与 CS_2 反应合成 DTC (T403) 药剂,考察其絮凝处理模拟聚合物驱采油废水的除油效果,以期为油田聚合物驱采油废水的处理提供参考.

1 材料与方法

1.1 仪器与材料

DC-506 型混凝试验、机(上海自来水给水设备工程公司),JH752 紫外/可见分光光度计(上海菁华),元素分析仪(Perkin-Elmer 240c, USA),FM200 剪切乳化机(Fluko Company, Germany),Mastersizer 2000 型激光粒度仪(Malvern Company, UK).

二硫化碳、氢氧化钠、硫酸亚铁、石油醚(沸程 $90 \sim 120^\circ\text{C}$)等药剂均为分析纯.

聚丙烯酰胺:相对分子质量为 $3 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6$,水解度 $20\% \sim 30\%$.

端氨基聚醚:Jeffamine-T403, Huntsman Chemical Company 生产,是一种主要由伯胺基封端的聚氧丙烯化合物.分子结构如图 1 所示.

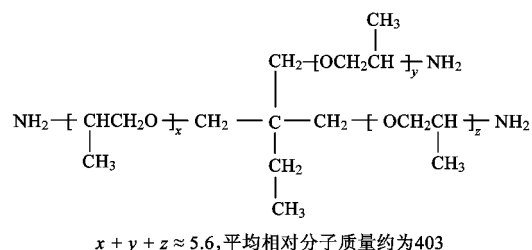


图 1 Jeffamine-T403 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of Jeffamine-T403

1.2 DTC (T403) 药剂合成

将适量端氨基聚醚和 NaOH 溶液加入三颈烧瓶中,开启、,冰浴降温,用滴液漏斗缓慢滴加 CS_2 ,完毕后升至室温,继续、一定时间.通入 N_2 除去未反应的 CS_2 和反应过程中产生的 H_2S .产物溶液呈橘红色,pH $11 \sim 12$.

取少量产物溶液真空干燥,测定产物的元素组成为:N 4.791, C 37.54, S 19.22, H 6.294. 计算 N 与 CSS^- 摩尔含量比为 1.14:1,即原料胺中 87.72% 的 $-\text{NH}_2$ 与 CS_2 发生了反应,故可推测液体产品的有效浓度为 48.6 mg/mL.合成产物以 DTC (T403) 表示.

1.3 模拟聚合物驱采油废水的配制

根据胜利油田坨一站聚合物驱采出液的水质,首先在去离子水中加入不同的无机盐,含量(mg/L)

如下:NaCl 7208、 NaHCO_3 1607、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 321、 CaCl_2 283;然后将 HPAM 溶入上述盐溶液中,获得不同聚合物含量的储备液;取 100 mL 乳化剂溶液(OP-10, 200 mg/L)与 5 g 原油混合加入 150 mL 的烧杯中,预热至 50°C .在 15 000 r/min 转速下剪切乳化 10 min.使用 Mastersizer 2000 型激光粒度仪测得油珠的平均粒径为 6.589 μm ,粒径分布如图 2 所示.将油水混合液定量加入到储备液中,制得含油量约 300 mg/L 的模拟废水.

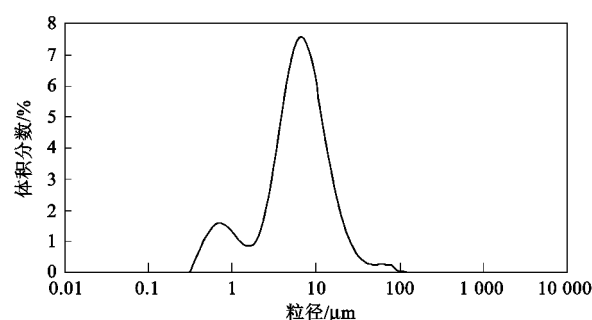


图 2 模拟废水中油珠的粒径分布

Fig. 2 Oil droplet size distribution in simulated wastewater

1.4 混凝试验

混凝实验在六联、机上进行,每个水样的体积为 500 mL.投加药剂后,于 200 r/min 快搅 2 min, 40 r/min 慢搅 10 min,静置 10 min.由于产生的絮体上浮至液面,抽取中下层清液测定残余含油浓度^[17]和总铁含量^[18].

2 结果与讨论

2.1 DTC (T403) 的除油性能

DTC 分子上带有二硫代羧基($-\text{CSS}^-$),硫原子具有很强的配位能力, CSS^- 能与碱和碱土金属之外几乎所有的过渡金属以双齿螯合的形式进行配位反应^[19].据报道^[20,21],当 DTC 分子中含有 2 个以上 $-\text{CSS}^-$ 时,能与金属离子形成稳定的具有交联空间网状结构的螯合物,用于处理含 Fe^{2+} 的油田废水时,由螯合反应生成的絮体具有较强的网捕和卷扫能力,从而去除分散和乳化油滴.本实验所配模拟水样虽然含有大量的 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,但是根据软硬酸碱理论^[22],碱和碱土金属离子属于硬酸,而硫原子偏软碱性,难以与 $-\text{CSS}^-$ 发生络合反应.在探索实验中,当仅投加 DTC (T403) 药剂时,也没有絮体产生.油田采出水中常含有 Fe^{2+} ^[13],故混凝试验前向水样中加入数 mL 的 FeSO_4 溶液,以与 DTC 药剂配合作用.

对分别含有 0、200、500、900 mg/L HPAM 的模拟水样进行处理,除油效果随 DTC(T403)投加量的变化如图 3 所示.结果表明,在固定的 Fe^{2+} 浓度(10 mg/L)下,随着投药量的增加,残余含油量不断降低.投药量超过 25 mg/L 时,4 种水样的残余含油量均降至 10 mg/L 以下.尤其是对不含有 HPAM 的水样,DTC(T403)投加量为 5 mg/L 时,油浓度已降至 27.5 mg/L.

根据元素分析结果,原料胺中 87.72% 的 $-\text{NH}_2$ 与 CS_2 发生了反应,因此合成药剂的分子中多数含有 2~3 个 $-\text{CSS}^-$ 配体(图 4),在混凝、过程中 $-\text{CSS}^-$ 与 Fe^{2+} 双齿螯合^[23],最终形成网状结构的螯合物(图 5);另外,药剂分子中含有直链丙氧基团,表面活性较强,当絮体与油珠相撞时,DTC(T403)可能与油珠结合在一起,促使油珠黏附包裹在絮体内,因此絮体具有较强的网捕卷扫能力,能够获得较好的除油效果.

从图 3 还可以看出,在较低 DTC(T403)投加

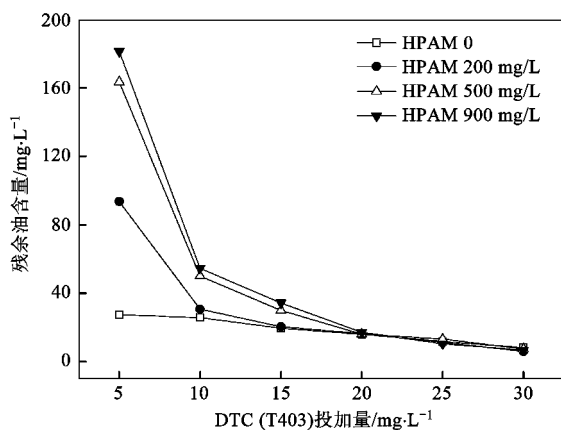


图 3 残余油含量 DTC(T403) 投加量的变化

Fig. 3 Variation of residual oil content with the dosage of DTC(T403)

量下,HPAM 对絮凝效果具有明显的影响,且 HPAM 含量越多,除油效率越低.高浓度 HPAM 的存在增大了水体的黏度.根据凝聚反应动力学,液体中粒子的碰撞反应几率与液体黏度的平方根成反比^[24].黏度的增大不仅会降低 DTC(T403)分子与 Fe^{2+} 的反应几率,以致絮体生成减少,而且也会降低絮体与油珠相碰的几率,影响絮体网卷除油的效果.但是,随 DTC(T403)投加量的增大,与 Fe^{2+} 反应生成的絮体也越多.当有足够的絮体生成并发挥作用时,仍能获得较好的除油效果.对含有不同 HPAM 浓度的水样,残余油浓度随投药量增加趋于一致,最终均降至 10 mg/L 以下.

2.2 Fe^{2+} 初始含量对除油效果的影响

由于不同油田采油废水中 Fe^{2+} 的含量不相同,因此考察了 Fe^{2+} 浓度对絮凝除油效果的影响.固定 DTC(T403)投加量为 25 mg/L,实验结果如图 6 所示.结果表明, Fe^{2+} 含量为 2 mg/L 时,生成的絮体已可除去大部分污油,并随金属离子含量增加,生成的

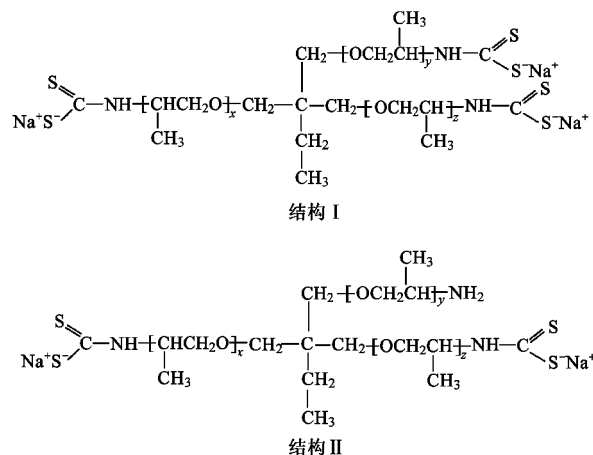


图 4 DTC(T403) 的分子结构

Fig. 4 Molecular structure of DTC(T403)

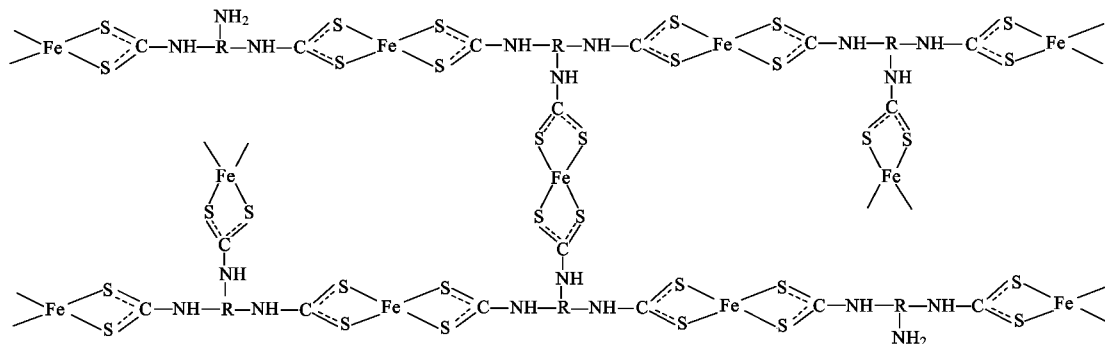


图 5 螯合物的空间网状结构

Fig. 5 Network structure of chelate

絮体增多,残余油浓度继续下降;但当 Fe^{2+} 含量增大到一定程度,出现残余油浓度又略有上升的现象,这可能与絮体的浮沉性质有关. DTC (T403) 与金属离子反应生成的螯合物在水中是下沉的,在黏附卷扫油珠后将浮升至液面. 实验中观察到,当 DTC (T403) 投药量过大时,少量絮体或因未捕捉到足够的油滴而悬浮在水中,影响出水水质. HPAM 的存在增大了水体黏度,阻滞了絮体相互碰撞粘连并从中分离的过程,致使悬浮的絮体增多,对出水水质影响更加明显.

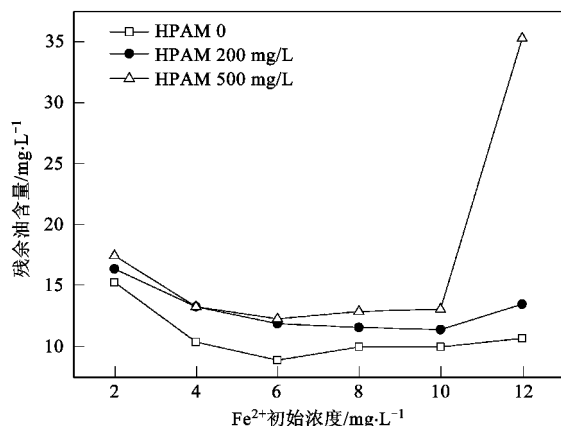


图6 残余油含量随 Fe^{2+} 初始浓度的变化

Fig. 6 Variation of residual oil content with the initial Fe^{2+} concentration

图7为 Fe^{2+} 在絮凝反应中消耗量变化情况. 结果表明,在相同的、条件下, Fe^{2+} 浓度增大,与 DTC (T403) 的反应几率越大,参与反应的 Fe^{2+} 越多. 另外还发现,水样中含有 HPAM 时, Fe^{2+} 消耗量明显减少.

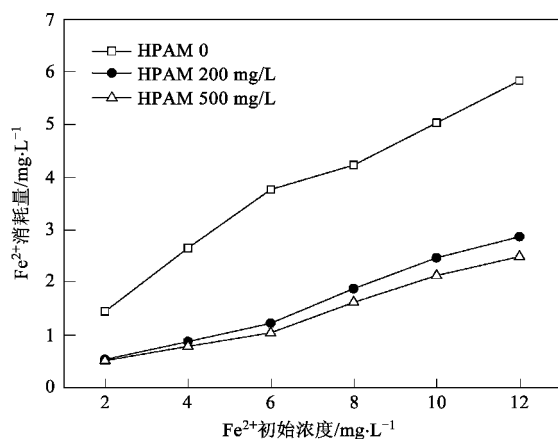


图7 Fe^{2+} 消耗量与 Fe^{2+} 初始浓度的关系

Fig. 7 Relationship between Fe^{2+} consumption with the initial Fe^{2+} concentration

2.3 Fe^{3+} 替代 Fe^{2+} 作为整合金属离子的絮凝效果

水体中的 Fe^{2+} 易被氧化成 Fe^{3+} , 因此考察了在水样中仅有 Fe^{3+} 离子而无 Fe^{2+} 时的絮凝效果. 在 DTC (T403) 投加量固定为 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 实验结果如图8所示. 结果表明, 当水样不含 HPAM 时, 尽管处理后水样中残油含量随 Fe^{3+} 的升高而大幅降低, 但发现此时产生的絮体呈黄色, 并非是 DTC (T403) 与 Fe^{3+} 反应生成的黑色螯合沉淀物^[25], 这可能是由于 Fe^{3+} 本身的混凝作用形成的. 据软硬酸碱理论^[22], 虽然 Fe^{3+} 也能与 DTC 发生螯合反应, 但它在混凝条件下更易于通过水解聚合反应起混凝作用. 当水样中含有 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HPAM 时, 由于 HPAM 分子上的 $-\text{COO}^-$ 能与 Fe^{3+} 形成稳定的配位键, 这影响了 Fe^{3+} 盐的混凝作用, 除油效果较差, 残余油含量 > 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

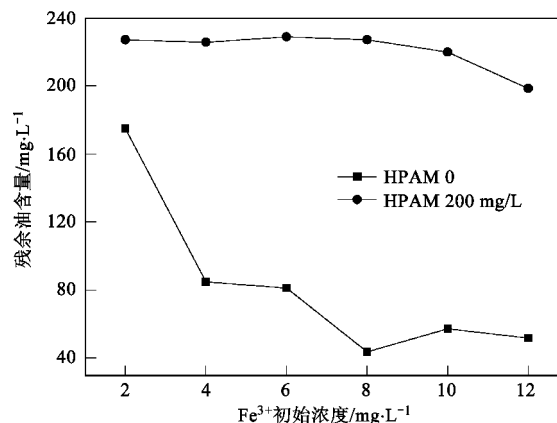


图8 Fe^{3+} 作为螯合离子时的除油效果

Fig. 8 Effect of DTC (T403) combined with Fe^{3+} as chelating ion on oil removal

2.4 水体 pH 值对絮凝效果的影响

在 DTC (T403) 投加量为 25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 Fe^{2+} 初始浓度为 6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 残余油含量随水样初始 pH 值的变化见图9. 结果表明, 在 $\text{pH} < 7.5$ 的条件下, 除油效果较好. 随 pH 的升高, 残余油含量上升. 这是由于随着 pH 值升高, 溶液中 OH^- 浓度增大, Fe^{2+} 易发生水解和氧化反应, Fe^{2+} 变为与 OH^- 有极强亲和力的 $\text{Fe}(\text{III})$ 离子, 影响 Fe^{2+} 与 DTC 药剂的螯合反应. 当 pH 值 > 7.5 时, 油污的去除基本是依靠 $\text{Fe}(\text{III})$ 水解聚合产物的混凝作用所致. HPAM 的存在影响 $\text{Fe}(\text{III})$ 的混凝反应过程, 与前述 Fe^{3+} 作为螯合离子时的变化是一致的.

3 结论

(1) 由端氨基聚醚 Jeffamine-T403 与 CS_2 反应

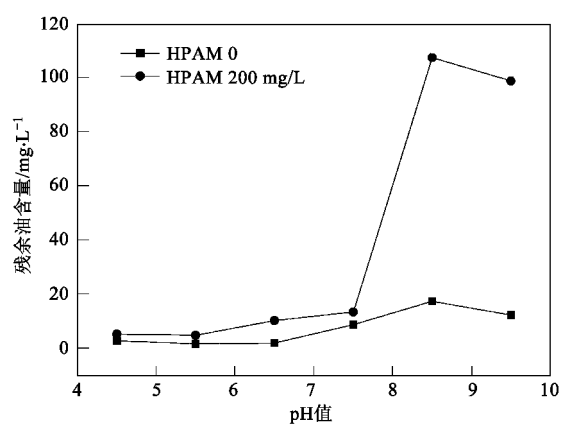


图9 残余油含量随 pH 值的变化

Fig.9 Variation of residual oil content with pH value

合成了 DTC (T403) 絮凝剂. DTC (T403) 与 Fe^{2+} 螯合反应形成网状絮体, 依靠絮体在、过程中的网卷作用取得良好的除油效果.

(2) HPAM 使水体黏度增大, 影响了絮体的生长, 进而影响 DTC (T403) 的除油效果. 但是当 DTC (T403) 投加量超过 25 mg/L 时, 絮体产生量较多, 残余油浓度也可降至 10 mg/L 以下.

(3) DTC (T403) 适用于含 Fe^{2+} 的采油废水的处理. 对不含 Fe^{2+} 的油田采出水, 可通过加入少量的 Fe^{2+} 取得除油效果. 但考虑到油田废水回注对注入水中总铁含量有限制要求 ($\leq 0.5 \text{ mg/L}$), 而 DTC (T403) 不可能螯合沉淀所有的 Fe^{2+} , 尤其在 HPAM 存在时铁的残余量更大, 因此应谨慎使用.

(4) Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 后, 在混凝过程中不能与 DTC (T403) 形成有效的絮体, 因此在 $\text{pH} < 7.5$ 的条件下才可取得良好的除油效果.

参考文献:

- [1] 王启民, 廖广志, 牛金刚. 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.
- [2] 颜捷先. 胜利油区聚合物驱油技术的实践与认识 [J]. 油气地质与采收率, 2002, **9**(3): 1-3.
- [3] 夏福军, 张宝良, 邓述波. 聚合物驱采出水处理工艺研究 [J]. 油气田环境保护, 2001, **11**(3): 34-36.
- [4] 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.
- [5] Deng S B, Bai R B, Chen J P, *et al.* Effects of alkaline/surfactant/polymer on stability of oil droplets in produced water [J]. Colloid Surface A, 2002, **211**: 275-284.
- [6] 窦丽霞, 曹绪龙, 江小芳, 等. 驱油用聚丙烯酰胺溶液界面特性研究 [J]. 胶体和聚合物, 2004, **22**(2): 14-16.
- [7] 荆国林, 于水利, 韩强. 聚合物驱油污水处理技术研究进展 [J]. 工业用水与废水, 2004, **35**(2): 16-18.
- [8] Fu F L, Zeng H Y, Cai Q H, *et al.* Effective removal of coordinated copper from wastewater using a new dithiocarbamate-type supramolecular heavy metal precipitant [J]. Chemosphere, 2007, **69**(11): 1783-1789.
- [9] McClure H, Muir J, Conkle U C, *et al.* New chemical improves produced water treatment [J]. World Oil, 1998, **219**(7): 48-50.
- [10] Durham D K, Conkle U C, Downs H H. Additive for clarifying aqueous systems without production of uncontrollable floc [P]. USA: 5006274, 1991-04-09.
- [11] Evain E J, Downs H H, Durham D K. Water clarification composition containing a water clarifier component and a floc modifier component [P]. USA: 5190683, 1993-03-02.
- [12] Bellos T J, Louis S L. Polyvalent metal cations in combination with dithiocarbamic acid compositions as broad spectrum demulsifiers [P]. USA: 6019912, 2000-02-01.
- [13] 葛际江, 张贵才, 宋昭峥, 等. 二硫代氨基甲酸盐除油机理 [J]. 石油学报 (石油加工), 2002, **18**(5): 1-7.
- [14] 宋莉晖, 吴东平, 张江. 二硫代氨基甲酸盐类含油污水净化剂 DTC-I [J]. 油田化学, 1998, **15**(2): 171-172.
- [15] 贾玉岩, 高宝玉, 卢磊, 等. 二硫代氨基甲酸盐的絮凝作用机理及除油性能 [J]. 中国环境科学, 2009, **29**(2): 201-206.
- [16] 葛际江, 赵福麟, 冷强. 二硫代氨基甲酸盐型除油剂的性能研究 [J]. 环境化学, 2002, **21**(2): 162-166.
- [17] SY/T 5329-1994, 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法 [S].
- [18] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002. 368-370.
- [19] Yang Y H, Zuo B C, Li J Y, *et al.* Studies on the stability of four-membered ring chelates. Part V. The stability of dialkyl dithiocarbamate chelates [J]. Spectrochim Acta A, 1996, **52**(14): 1915-1919.
- [20] 李丽, 刘伟. 一种有机硫类絮凝剂 DTC 的合成及性能评价 [J]. 油田化学, 2007, **24**(1): 48-52.
- [21] 吴东平, 潘红磊. 新型有机硫类含油污水处理剂的研制及应用 [J]. 油气田地面工程, 1996, **15**(5): 32-36.
- [22] 徐志固. 现代配位化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1987. 173-175.
- [23] Oliver A I, Robert D F. Crystal and molecular structure of iron (II) Bis (diethyldithiocarbamate) [J]. Inorg Chem, 1975, **14**(12): 3042-3045.
- [24] 胡万里. 混凝、絮凝剂、混凝设备 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 19-20.
- [25] 王瑛, 张建强, 姜涛, 等. 吗啉二硫代氨基甲酸铁 (III) 配合物 $\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8\text{O})_3$ 的合成、表征及晶体结构 [J]. 有机化学, 2003, **23**(7): 690-693.