



全国中文核心期刊
中国科技核心期刊

环境工程学报

Chinese Journal of Environmental Engineering



第9卷 第9期

Vol.9 No.9

中国科学院 主办
生态环境研究中心
科学出版社 出版

9
2015

目 次

水 污 染 防 治

| | | | | |
|---|-----|------|--------------|----------------------|
| 紫外线消毒对3种大肠杆菌的灭活效果和耐药性影响 | 张崇森 | 庄凯 | 巨欣 | 王晓昌(4097) |
| 强化除磷型 A/O-MBR 工艺运行稳定性 | 任金柱 | 李军 | 王朝朝 | 刘彬 高金华 常江(4102) |
| 超声波紫外线一体化推流式反应器中试装置用于污水消毒 | | | | |
| | 郭浩 | 周瑛 | 周晓琴 | 李子富 闫圆圆 靳昕(4107) |
| Ca ²⁺ 强化短程硝化颗粒污泥培养 | 吕永涛 | 贾燕妮 | 鞠恺 | 赵洁 苗瑞 王磊(4112) |
| 猪场废水厌氧自电解处理过程中关键参数优化 | 王云 | 朱能武 | 沈伟航 | 李小虎 吴平霄(4117) |
| 碳纳米管稳定纳米 Fe ₃ O ₄ 的制备及降解染料橙 II | | 邓景衡 | 李佳喜 | 余侃萍 谢建国(4125) |
| 湿式过氧化氢氧化活性艳蓝 KN-R | 贺玲 | 刘红玉 | 杨春平 | 彭艳蓉 曾光明 王鹏 刘芬(4131) |
| 草皮缓冲带对洱海流域面源污染的削减效果 | | | 胡威 | 王毅力 储昭升(4138) |
| 共培养条件下黄菖蒲和狭叶香蒲对铜绿微囊藻光合系统的影响 | 陈国元 | 李青松 | 谢莆尧 | 陈燕虹(4145) |
| Fenton 试剂协同 TiO ₂ 光催化降解三氯乙酸及协同机理 | 王芬 | 赵宝秀 | 李想 | 李伟江 杨龙(4153) |
| 城市大型缓流景观水体流场模拟及人工循环水动力优化 | | 贾泽宇 | 郑剑锋 | 孙力平 于静洁(4159) |
| 短程硝化反硝化工艺处理低 C/N 餐厨废水 | 张周 | 赵明星 | 阮文权 | 缪恒锋 任洪艳 黄振兴(4165) |
| 改性天然菱铁矿去除水中六价铬 | | | 周晓倩 | 郭华明 赵凯(4171) |
| 2种载体对厌氧同步消化、反硝化的影响 | 冉春秋 | 邹学军 | 范立明 | 崔玉波 周集体(4178) |
| 基于有效去除铅(II)的中孔炭乙二胺改性及影响因素分析 | | | | |
| | 杨美蓉 | 李坤权 | 徐恩兵 | 乔小朵 潘根兴 郑正(4185) |
| 城市污水处理过程中不同形态氮类营养物的转化特性 | | | 金鹏康 | 宋利 任武昂(4193) |
| 曝气对潜流人工湿地中木本植物的影响 | 陈永华 | 吴晓芙 | 纪智慧 | 马群 陈明利(4199) |
| 变权组合模型在景观水体水质模拟中的应用 | | | 赵加斌 | 赵新华 彭森(4206) |
| 鱼菜共生系统氮素迁移转化的研究与优化 | 邹艺娜 | 胡振 | 张建 | 谢慧君 梁爽(4211) |
| 基于虚拟治理成本法的生态环境损害量化评估 | 蔡锋 | 陈刚才 | 彭枫 | 杨清玲 赵士波 鲜思淑 吴飞(4217) |
| 漂浮型可见光催化剂 Fe-N-TiO ₂ /FP-CTS 的制备及其对溶解性柴油的降解 | | | | |
| | 黄嘉瑜 | 王学江 | 卜云洁 | 张晶 马荣荣 赵建夫(4223) |
| 非晶态 Co _{0.5} Ni _{0.5} Fe ₂ O ₄ 的制备及对水中五氯苯酚的吸附 | | | 孙梦圆 | 崔春月 吴娟 宋姿蓉(4228) |
| pH 对同步硝化反硝化生物膜内溶解氧分布的影响 | | | 黄胜娟 | 荣宏伟 林孟霞(4233) |
| 稻壳制备介孔状二氧化硅的光催化性 | | | 穆浩荣 | 张玲玲 白淑琴(4239) |
| 玉米秆碳源去除地下水硝酸盐 | | 李同燕 | 李文奇 | 胡伟武 冯传平(4245) |
| 提高低 C/N 值农村生活污水中 TN 的去除效果 | 匡武 | 王翔宇 | 周其胤 | 杨远盛(4252) |
| 油田聚驱采出液乳化特性及其破乳-絮凝 | 翁艺斌 | 阎光绪 | 李敏 | 翟星月 郭绍辉 张佩佩(4259) |
| 西安某人工湖水质时空分布特征及其荧光特性 | | 于佳真 | 王晓昌 | 薛涛 陈荣(4265) |
| 改性钙基蒙脱土酸性条件下吸附油酸钠 | 任瑞晨 | 张乾伟 | 石倩倩 | 李彩霞 王秀兰 孟媛媛(4273) |
| 天然沸石对海水中氨氮的吸附特性 | 王文华 | 赵瑾 | 张晓青 | 成玉 王静 张雨山 李陆杨(4281) |
| 微孔曝气器脉冲式充氧效果 | | 徐鹏 | 单继宏 | 金晓航 于江忠 孙毅 张建中(4287) |
| 厌氧、好氧、厌氧/好氧交替状态对活性污泥性质的影响 | | 杨波 | 单晓明 | 田晴 李方 马春燕(4293) |
| 城市人工湖的生态治理 | | 徐后涛 | 赵凤斌 | 张玮 王丽卿 郑小燕(4300) |
| 载钴催化剂的制备及对染料降解 | 李洁冰 | 李玉龙 | Asif Hussain | 王瑾 李登新(4309) |
| 低温季大型表流湿地对微污染水体脱氮效果及优化运行 | | | | |
| | 左倬 | 仓基俊 | 朱雪诞 | 成必新 胡伟 商志清 卿杰(4314) |
| 沸石负载高锰酸钾去除低浓度氨氮 | 郭华 | 王军林 | 张小燕 | 王娜 刘俊良(4321) |
| 2-乙基蒽醌修饰石墨毡催化电化学降解土霉素废水二级出水 | | | | |
| | 李贵霞 | 岳琳 | 潘贵芳 | 刘艳芳 李伟 李再兴(4326) |
| 抗菌剂三氯卡班在水溶液中的光降解 | | 冯振涛 | 刘海津 | 汪应灵 冯家豪(4333) |
| 磁性水滑石快速吸附水体中 Cu(II) 离子 | 张琪 | 罗琳 | 张嘉超 | 刘武嫦 胡伟斌(4339) |
| 零价铁对水中六价铬还原性能及沉淀污泥中铬的固定化 | 陈忠林 | 李金春子 | 沈吉敏 | 王斌远 樊磊涛(4345) |
| 椰壳活性炭对水中 N-DBP 前体物的吸附 | | | 张一凡 | 金腊华 周元(4353) |

| | | | | |
|---|-----|-----|-----|----------------------|
| 混凝和活性炭吸附深度处理制药废水中有机物去除特征 | 崔凤国 | 杨鹏 | 张伟军 | 王东升(4359) |
| Fenton 试剂氧化处理火炸药污染土壤淋洗液 | 薛江鹏 | 王建中 | 赵泉林 | 王中友 叶正芳(4365) |
| 微波法对吸附扑热息痛废水活性炭的再生 | 吴坚 | 夏洪应 | 彭金辉 | 张利波 郑照强 张声洲(4371) |
| ES 稳定重金属污染底泥效果 | 蒋玉广 | 袁珊珊 | 杨伟 | 梁静波 巢军委(4376) |
| <i>Halothiobacillus neapolitanus</i> 脱硫性能及限制性因素影响 | | | 冯守帅 | 陈金才 杨海麟(4385) |
| 曝气速率对附加微通道湍流促进器 SMBR 流体动力学性能的影响 | | | 解芳 | 王建敏 刘进荣(4391) |
| H ₂ O ₂ /Fe ⁰ 、H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ 、H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ 3种体系处理印染废水 | | | 姚兴 | 颜幼平 冯霞(4398) |
| 以游泳馆污水为处理对象的 SBR 中不同污泥负荷下氨氧化菌群落的演变 | | | | |
| | 薛士琼 | 孙宝盛 | 于凤庆 | 王明圆 李恺 薛圆圆(4403) |
| 环糊精改性蛭石对水中 Cr(VI) 的吸附 | | | 张太亮 | 吴凤 阳萍 欧阳斌(4409) |
| 滤材的表面改性对淤泥脱水过程中渗透性能的影响 | | | 浩婷 | 王曦 周颜 吴燕(4415) |
| 不同混凝剂处理低温低浊水 | | | | 洪云 徐慧(4421) |
| SMBBR 工艺不同填料处理生活污水 | 李卫平 | 李杰 | 朱浩君 | 杨文焕 敬双怡 殷震育 刘燕(4427) |

大气污染防治

| | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|----------------------|
| 煤矿井下高压喷雾雾化特性研究 | 王鹏飞 | 刘荣华 | 汤梦 | 张文 | 桂哲(4433) |
| 露天堆场防风抑尘网遮蔽效果的数值模拟 | | | 潘武轩 | 宋翀芳 | 何鸿展(4440) |
| TEPA/TETA 改性 SBA-15 对 CO ₂ 吸附性能的影响 | | | 魏建文 | 和凯凯 | 孟令硕 廖雷(4447) |
| 改性粉煤灰基吸附剂烟气脱汞 | | | 郑慧敏 | 刘清才 | 王铸 孟飞 牛德良(4453) |
| 改性 Fe ₂ O ₃ 脱硫剂脱除 H ₂ S 反应特性 | | | 沈洪波 | 张辉 | 刘应书 李皓琰 张贺 郝智天(4458) |
| 一株鱼粉加工硫化氢恶臭气体脱除菌株的分离与鉴定 | | | 孙佩璇 | 姜永江 | 庄荣玉 严小军(4465) |
| 北京市近 12 年空气污染变化特征及其与气象要素的相关性分析 | 谢志英 | 刘浩 | 唐新明 | 李腾腾 | 张文君(4471) |
| 循环灰加湿量对密相塔半干法脱硫效率的影响 | | | 韩剑宏 | 黄永海 | 卢熙宁 童震松(4479) |
| 折流式反应器空气净化效果 | | | 刘鹏 | 郑洁 | 宋雪瑞 王小艳(4483) |

固体废物处置

| | | | | |
|---|-----|-----|-----|------------------------------|
| 市政污泥干化动力学研究 | 范海宏 | 武亚磊 | 李斌斌 | 马增(4488) |
| 响应曲面法优化 CO ₂ 活化制备夏威夷坚果壳基活性炭 | 程松 | 张利波 | 夏洪应 | 彭金辉 张声洲 周朝金(4495) |
| 胞外聚合物对生物浸出线路板金属粉末中铜的作用 | | | 杨崇 | 朱能武 崔佳莹 吴平霄(4503) |
| 微波超声协同处理废弃印刷线路板中非金属 | | | 蔡丽楠 | 殷进 张桐 孔晓露(4509) |
| 水淬钢渣碳化固定 CO ₂ | 涂茂霞 | 雷泽 | 吕晓芳 | 赵宏欣 王丽娜 张军玲 陈德胜 宋文婉 齐涛(4514) |
| O ₂ /CO ₂ 气氛下市政污泥混煤燃烧及动力学特性 | | | 邵志伟 | 黄亚继 严玉朋 刘长奇(4519) |
| 提高硅钙渣胶凝活性的热活化实验 | | | 杨志杰 | 孙俊民 张战军 苗瑞平(4526) |
| 医疗废物处理中生物指示剂湿热灭菌动力学方程 | | | 靳登超 | 李阳 鲍振博 刘娜(4531) |
| 三七渣固态发酵生产康宁木霉生防菌 | 谭显东 | 王君君 | 王浪 | 羊依金 郭俊元 彭兰 覃璐琳(4535) |
| 3 种畜禽粪便产气特性差异分析 | | | 陈芬 | 李伟 刘奋武 张吴平 李筱梅 卜玉山(4540) |
| 黑曲霉固态发酵三七渣产纤维素酶 | | | 黄凡 | 谭显东 胡伟 羊依金 林巧玉 任晓霞(4547) |
| 常温下好氧颗粒污泥的形成过程及除污性能 | | | 姚力 | 信欣 郭毅 宋幻 李姣(4553) |
| 垃圾填埋场 HDPE 膜漏洞密度及其影响因素的统计分析 | | | 徐亚 | 能昌信 刘玉强 刘景财 董路(4558) |
| 富集同型产乙酸钠菌污泥厌氧产酸 | | | 王晋 | 李习伟 符波 杨彦 刘和(4565) |

土壤污染防治

| | | | | | |
|---------------------------|-----|----|-----|-----|---------------|
| 海泡石及其复配原位修复镉污染稻田 | 梁学峰 | 韩君 | 徐应明 | 谭适娟 | 雷勇 罗文军(4571) |
| 水泥固封镉污染土离子释放规律与微观结构 | | | | 董祯琴 | 陆海军 李继祥(4578) |

环境生物技术

| | | | | | |
|-----------------------------------|-----|----|-----|-----|---------------|
| 嗜酸氧化亚铁硫杆菌脱煤矸石中硫影响因素的筛选及条件优化 | | | | | |
| | 赵尚明 | 何环 | 于忠琦 | 黄冠华 | 冷云伟 陶秀祥(4585) |
| 高岭土固定 GY2B 优化其降解性能 | | | 李跃武 | 吴平霄 | 李丽萍 党志(4591) |

环境监测

| | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|------------------|
| 成都市道路细颗粒物污染特征 | 袁小燕 | 叶芝祥 | 杨怀金 | 张菊(4598) |
| 基于远程图像色度的点源水质监测方法 | | | 李文 | 杨守波 罗学科(4603) |
| 海洋石油工程新型溢油监测系统研究 | | | 隋迎光 | 彭吉友 刘志明 任华(4609) |

油田聚驱采出液乳化特性及其破乳-絮凝

翁艺斌¹ 阎光绪^{1*} 李敏¹ 翟星月¹ 郭绍辉¹ 张佩佩²

(1. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室 油气污染防治北京市重点实验室,北京 102249;
2. 中海油天津液化天然气有限责任公司,天津 300452)

摘要 为了解决国内某油田聚驱采出液油水分离的难题,对聚驱采出液的水质特性和乳化特性进行研究,考察了驱油剂聚丙烯酰胺(HPAM)对污水乳化程度的影响,针对该污水开发、筛选出最优的高效破乳剂,考察了投加量及温度对污水破乳效果的影响,并进行了破乳-絮凝复配实验研究。实验结果表明,该油田聚驱采出液污水油含量、悬浮物、硫含量、 Fe^{2+} 均较高,乳化程度严重且具有较强乳化稳定性,油水分离困难;HPAM的存在增强了污水的乳化程度;当破乳温度为 $65^{\circ}C$,停留时间为2 h时,投加6 mg/L的PAM4[#]时除油效率约为72%,在破乳后的水样中投加100 mg/L的PAS,含油量可降低至27.0 mg/L,悬浮物降低至9.0 mg/L,处理后水样达到该油田回注水的水质标准。

关键词 聚驱 采油污水 破乳 油水分离

中图分类号 X741 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)09-4259-06

Emulsification properties and demulsification flocculation treatment of oilfield polymer flooding produced liquid

Weng Yibin¹ Yan Guangxu¹ Li Min¹ Zhai Xingyue¹ Guo Shaohui¹ Zhang Peipei²

(1. Beijing Key Laboratory of Oil & Gas Pollution Control, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. China National Offshore Oil Corp Tianjin Liquefied Natural Gas Co. Ltd., Tianjin 300452, China)

Abstract To solve the oil water separation problem of domestic oilfield polymer flooding produced liquid (PFPL), the quality characteristics, emulsifying properties, HPAM density effect on emulsification degree, selecting high efficient demulsifier and the effects of dosage and reaction temperature on demulsification efficiency were studied, then demulsification flocculation treatment of the wastewater was studied. The results showed that the oil content, suspended particles concentration, sulfur content and Fe^{2+} concentration of PFPL were high, and the oil-water separation was difficult since the emulsification degree of PFPL was strengthened by the presence of HPAM. Also, studies show that when the demulsification temperature, retention time and addition of PAM4[#] were $65^{\circ}C$, 2 hours and 6 mg/L, respectively, the oil removal efficiency was 72%, and the oil content and suspended particles can be reduced to 27.0 mg/L and 9.0 mg/L, respectively in addition of 100 mg/L PAS. Ultimately, the treated PFPL meets the oilfield reinjection water quality standard.

Key words polymer flooding; oil recovery wastewater; demulsification; oil water separation

近年来,在我国开采的石油中,使用三次采油所开采出的原油占绝大部分,三次采油技术应用的越来越广泛,研究改进三次采油和处理三次采油采出液已成为如今石油行业的热点^[1,2]。由于聚驱采出液的粘度增大、油珠平均粒径减小、难生物降解的物质含量增高,导致聚驱采出液乳化程度增大,相比于水驱采出液处理更加特殊,且难度更大^[3]。如今普遍应用于采油现场的污水处理工艺,如隔油、浮选、沉降^[4,5]等,对于处理聚驱采出液来说效果都不理想,不仅处理时间长,药品用量大,经济效益差,而且出水也达不到油田回注水的标准。针对聚驱采出液水质特性及乳化特性,研究有效的处理工艺及方法,

有着显著的实际应用价值和良好的环境效益。

目前聚驱采油常用的聚合物多数为部分水解的聚丙烯酰胺(HPAM)。HPAM作为增稠剂可大幅提高石油采收率,但同时也产生了大量难以处理的聚驱采油污水。为解决国内某油田公司聚驱采出液的处理问题,对聚驱采出液水质特性及乳化特性进行实验研究,针对聚驱采出液研发出具备高效破乳性

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2012AA063401)

收稿日期:2014-07-06; 修订日期:2014-07-23

作者简介:翁艺斌(1985—),男,博士研究生,主要研究方向:环境污染防治。E-mail: wengyb1985@hotmail.com

* 通讯联系人, E-mail: choic340@qq.com

能的药剂,考察了不同破乳药剂对该采出液的处理效果,确定了最佳破乳剂类型、投加量及最佳反应温度,并进行了与絮凝剂的复配实验研究,污水处理后达到油田回注水水质标准。

1 实验部分

1.1 试剂、材料和仪器

原油和聚驱采油污水取自国内某油田公司。其中,原油杂质含量为 5.464 g/L,实验所用 HPAM 溶解时间 < 2 h,分子量为 21.08×10^6 ,残余单体含量为 0.054%。

无机破乳药剂 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]均为中国石油大学(北京)环境中心自备药剂,阳离子聚丙烯酰胺 PAM1[#]、PAM2[#]均为德国天使公司生产,阳离子聚丙烯酰胺 PAM3[#]、PAM4[#]均为法国爱森公司生产,聚合氯化铝 PAC 及聚合硫酸铝 PAS 均为 A. R. 级。

实验所用仪器包括:JYW-200 型表面张力仪、Malvern Zetasizer Nano ZS 粒度仪、紫外-可见分光光度计、HH-Y2 恒温油浴锅、XHF-D 高速分散器、分析天平、电动搅拌机及 OIL460 型红外分光测油仪。

1.2 取样方式

受时间及温度等条件影响,现场取回水样放置后会出现轻微沉淀现象,但由于该采油污水乳化稳定性强,较长时间放置及温度变化对水样水质稳定性影响较小。同时,每次取样前都对采样容器进行充分震荡,并且水样从采样容器转移至烧杯过程中,采取少量、多次、折返加样的方式,尽量保证实验水样水质的均一性及稳定性。

1.3 实验方法

采油污水的各项水质分析测试指标、分析方法参考《水和废水监测分析方法》(第4版)。

采油污水乳化特性测定中,采用表面张力仪法测定表面张力,采用库伦特粒度仪法测定粒径分布及平均粒径,采用 Zeta 电位仪法测定 Zeta 电位,采用淀粉-碘化镉分光光度法测定聚合物含量。

模拟盐水配制:基于聚驱采出液水质指标,取 CaCl₂、MgCl₂·6H₂O、NaCl、NaHCO₃ 分别为 0.2775、0.2541、5.0817 和 0.8702 g,用蒸馏水定容至 1 L。用量筒取一定量的盐水于烧杯中,调节磁力搅拌器的转速,使盐水形成漩涡,缓慢撒入称取好的 HPAM,搅拌至完全溶解。

模拟乳状液的配制方法如下:将盛有一定量模拟盐水的烧杯与盛有一定量油品的烧杯放入 50℃

的水浴锅中预热 30 min。将预热后的模拟盐水放到高速分散器上,将分散器的转子置于距底部大约 2 cm 处,开启分散器,缓慢将转速调至 10 000 r/min,将预热后的油品慢慢倒入模拟盐水中,搅拌 5 min,制得模拟乳状液。将制得的乳状液放入 60℃ 的水浴中静置 30 min,去除表面浮油。

破乳实验:取国内某油田采油污水乳状液,在水浴中恒温 0.5 h,加入破乳剂,使用电动搅拌机搅拌均匀,静置一定时间,测破乳后水中的含油量。

絮凝实验:絮凝实验使用电动搅拌机,在烧杯中加入 1 L 经破乳处理后的水样,于快速搅拌下(200 r/min)加入一定量的絮凝剂,继续快速搅拌 1 min,然后慢速搅拌(40 r/min)15 min。静置沉降 30 min,取上清液测量水样含油量、悬浮物。

2 结果与讨论

2.1 聚驱采出液水质特性

由于受到原油中胶质、沥青质和驱油剂以及地层天然颗粒物等影响,聚驱采出液水质比较复杂,处理难度比较大而且回注效率低。对聚驱采出液水质特性进行实验分析是进行处理技术研究的基础。

对国内某油田聚驱采出液水质实验分析,便于对比讨论,对该油田水驱采出液也进行了水质分析,如表 1 所示。与水驱采出液相比,聚驱采出液各主要污染物类型含量均较高,油含量接近 700 mg/L;悬浮物含量接近 1 000 mg/L;硫化物含量约为 30 mg/L;电导率约为 2 000 μs/cm,Fe²⁺ 含量接近 30 mg/L。其中,较高的 Fe²⁺ 含量会导致水滴与水相

表 1 常规分析指标测试结果

Table 1 Results of routine analysis index

| 序号 | 污染物指标 | 水驱 | 聚驱 |
|----|---------------------------------------|-------|---------|
| 1 | Ca ²⁺ (mg/L) | 2.4 | 2.1 |
| 2 | Mg ²⁺ (mg/L) | 8.9 | 8.7 |
| 3 | Fe ²⁺ (mg/L) | 13.5 | 26.7 |
| 4 | Fe ³⁺ (mg/L) | 12.4 | 15.0 |
| 5 | HCO ₃ ⁻ (mg/L) | 51.0 | 58.2 |
| 6 | Cl ⁻ (mg/L) | 490.8 | 500.4 |
| 7 | NO ₃ ⁻ (mg/L) | 0.5 | 0.6 |
| 8 | SiO ₄ ⁴⁻ (mg/L) | 10.0 | 15.3 |
| 9 | 悬浮物(SS) (mg/L) | 455.1 | 970.5 |
| 10 | 油含量(mg/L) | 100.9 | 669.4 |
| 11 | 氨氮(NH ₃ -N) (mg/L) | 0.7 | 11.6 |
| 12 | 总磷(TP) (mg/L) | 0.1 | 0.8 |
| 13 | 挥发酚(mg/L) | 0.2 | 0.2 |
| 14 | 硫化物(mg/L) | 19.0 | 32.3 |
| 15 | pH 值 | 9.2 | 7.9 |
| 16 | 电导率(μS/cm) | 821.2 | 2 050.8 |

间的融合变得困难,逐渐在油水界面层区域内形成油水过渡层,增强水样的乳化稳定性^[6]。

2.2 聚驱采出液乳化特性

对聚驱采出液水质特性分析可知,与水驱采出液相比,该污水水质较差,乳化稳定性较强,处理难度较大。为充分了解聚驱采出液乳化程度,对该污水乳化特性进行实验分析。同时,为便于讨论,对水驱采出液乳化特性也进行了实验分析。

实验结果表明,聚驱采出液乳化体系较为稳定,油水分离较为困难。如表2所示,与水驱采出液相比,聚驱采出液表面张力小于水驱,且均小于水,2种采出液均显示出一定程度乳化现象,且聚驱采出液乳化程度更加严重;聚驱采出液油珠平均粒径小于水驱,且平均粒径小于100 μm,仅通过重力沉降来达到油水分离的目的很困难;聚驱采出液 Zeta 电位更小,其乳化体系中油珠表面的负电性更强,静电排斥力更大,乳化体系更加稳定;聚驱采出液中还有一定的聚合物含量,约为138 mg/L。作为聚驱驱油剂的 HPAM 是高分子物质,难以降解,HPAM 还会影响水相的粘度,导致油珠碰撞效率降低^[7,8]。

表2 乳化特性分析结果

Table 2 Analysis results of emulsifying properties

| 序号 | 污染物指标 | 水驱 | 聚驱 |
|----|--------------|-------|-------|
| 1 | 表面张力 (mN/m) | 58.7 | 46.6 |
| 2 | 平均粒径 (μm) | 189.1 | 89.7 |
| 3 | Zeta 电位 (mV) | -18.7 | -25.2 |
| 4 | 聚合物含量 (mg/L) | 未检出 | 138 |

2.3 HPAM 对采出液乳化程度的影响

聚丙烯酰胺 (HPAM) 是聚驱驱油剂的主要成分,HPAM 的存在使污水的携油能力增强,导致油水分离困难,乳化程度增强。实验模拟了含有 HPAM 浓度分别为 0、100、200、300、400、700 和 1 000 mg/L 的聚驱采出液,使之形成 HPAM-原油-水稳定体系,从其含油量及水中油珠的粒径分布 2 个方面来表征其乳化程度。

实验结果如图 1 所示。当模拟水样 HPAM 的浓度从 0 mg/L 增加到 200 mg/L 时,水样中含油量从 129 mg/L 增加到 850 mg/L,增加幅度较大;当 HPAM 继续增加时,水样中含油量增加的幅度越来越小,当 HPAM 的浓度增加到 1 000 mg/L 时,水样中含油量增加到 1 309 mg/L。研究表明,聚合物本身对水样具有一定的絮凝作用,但是,只有当污水中聚合物浓度较低时,絮凝作用才较明显,从而达到净

化水的目的,但是若浓度较高,则聚合物就包裹在油珠的周围,增强油珠的稳定性,起到稳定剂的作用^[9,10]。实际生产过程当中,聚驱采出液中 HPAM 的浓度很高,破乳絮凝的作用被掩盖,从而起到稳定剂的作用。油田采油过程中,HPAM 会包裹在油珠周围,使得 HPAM 对水中油珠的稳定作用大于絮凝作用,有助于污水的乳化,导致污水中含油量升高。

同时,由图 1 可以看出,HPAM 浓度为 100 mg/L 时模拟水样的平均粒径为 189 μm,相比 HPAM 浓度为 0 mg/L 时平均粒径 545.3 μm,水样油珠的平均粒径大大降低,降低幅度达 65.3%,说明 HPAM 较低浓度范围内增加时非常不利于油珠间的絮凝及聚结合并。当 HPAM 浓度为 1 000 mg/L 时,油珠平均粒径降低至 68 μm,比 HPAM 浓度为 400 mg/L 时的平均粒径 86 μm 只降低了 20%,说明 HPAM 在油水乳化产生的初始阶段有效地抑制了小粒径油珠的聚结增长,随着 HPAM 浓度继续增加,水样油珠平均粒径的下降速度大大降低。

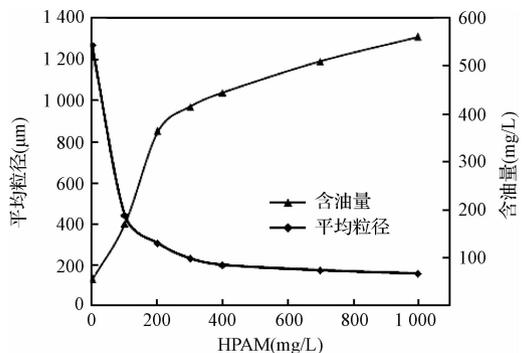


图1 HPAM 浓度对油含量及油珠平均粒径的影响
Fig. 1 Effect of HPAM density on oil content and oil droplets average particle size

HPAM 对采出液乳化程度的影响原因可能为: (1) 当部分 HPAM 溶解于水中时,水相的粘度增加,导致水中油珠碰撞速率下降^[11]; (2) 当溶于水中的 HPAM 吸附在油水界面时,会大大增加油水界面的弹性,使油水界面难以破裂,降低了小油珠碰撞形成大油珠的机率,小油珠无法聚结,导致平均粒径较小^[12]; (3) HPAM 吸附在油珠表面时,使油珠表面的负电荷增加,油珠间的静电排斥力增加,从而使油珠间的有效碰撞机率减小,阻碍了小油珠的聚并集结,导致油珠的平均粒径较小^[13]。正是受到上述的 3 种作用,在油水乳状液形成时阻碍了大量的油珠增长形成大油珠,而油珠粒径过小会使大大地减弱油珠上浮的速度,直接导致聚驱采出污水乳

化稳定。

2.4 聚驱采出液破乳-絮凝处理效果

2.4.1 破乳处理效果

前期研究发现,该油田原油的密度在温度高于40℃时小于水的密度,污水温度高于90℃时有毒有害物质易挥发。破乳温度暂选65℃条件下对破乳剂类型及投加量进行考察,在最优破乳剂及类型及投加量的情况下,对反应温度影响进行实验。

(1) 破乳剂的筛选

对聚驱采出液的处理需要有氧化性的,能够对聚合物特定功能团定点氧化的破乳剂^[14,15]。实验采用具有强氧化性的无机药剂1[#],具有弱氧化性无机药剂2[#]~4[#],带有氧化集团的PAM1[#]~4[#]。实验结果表明,带有氧化集团的PAM2[#]和PAM4[#]对聚驱采出液的破乳效果较其他药剂好,如表3所示。

当PAM1[#]、3[#]投加量为10 mg/L时,聚驱采出液破乳处理后的含油量在300 mg/L以上;当无机药剂1[#]~4[#]投加量为100 mg/L时,处理后水样的含油量依然都在300 mg/L以上;投加PAM2[#]与PAM4[#]处理后,水样的含油量在250 mg/L以下,处理效率可达63%以上。

表3 破乳实验结果

Table 3 Results of demulsification experiment

| 药剂编号 | 药剂加量 | 破乳处理后油含量 (mg/L) |
|---------------------|------|--------------------|
| PAM 1 [#] | 10 | 315.7 |
| PAM 2 [#] | 10 | 221.0 |
| PAM 3 [#] | 10 | 308.3 |
| PAM 4 [#] | 10 | 174.0 |
| 无机药剂 1 [#] | 100 | 452.2 |
| 无机药剂 2 [#] | 100 | 315.5 |
| 无机药剂 3 [#] | 100 | 437.4 |
| 无机药剂 4 [#] | 100 | 405.2 |

注:油含量 669.4 mg/L;水颜色呈现淡黄色;水样浑浊。

(2) 投加量的确定

选择处理效果较好的PAM2[#]和PAM4[#]对水样进行破乳实验,在破乳温度为65℃条件下,通过改变两种药剂的加量,测定不同加量下,破乳处理后水样的含油量。

破乳药剂加量与处理后水样的含油量关系曲线如图2所示。随着药剂投加量的增加,处理后水样的含油量逐渐减小,且投加量小于6 mg/L,处理后含油量随投加量的增加下降的较快;投加量大于6 mg/L时,下降的较缓慢;同时,由图2可看出PAM4[#]

的处理效率明显好于PAM2[#]。当PAM4[#]的投加量为6 mg/L时,处理后水样的含油量为187.9 mg/L,处理效率达到72%。

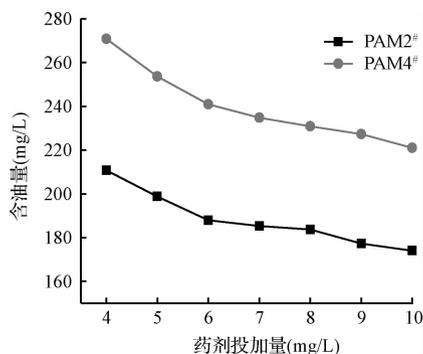


图2 破乳药剂加量与水样含油量关系曲线

Fig. 2 Curves of agents amount and oil content

(3) 温度对破乳效果的影响

PAM4[#]破乳剂投加量为6 mg/L时对聚驱采出液进行破乳实验,测定不同温度下破乳后水样的含油量,考察在40~90℃范围内对破乳的影响,其结果如图3所示。随着温度升高,破乳后水样的含油量降低,当温度从40℃升到90℃过程中,除油效率由21%升高到74%,表明高温有利于破乳的进行。但是,当温度到达70℃以后,破乳后的油含量下降较慢,除油效率没有明显的升高,最优破乳温度选择在60~70℃之间,结合该油田公司现场情况,最终控制破乳温度在65℃。

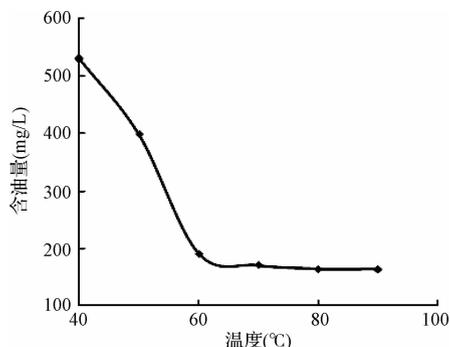


图3 温度对聚驱采出液破乳效率的影响

Fig. 3 Influence of temperature on polymer-flooding produced liquid

2.4.2 与絮凝剂复配处理效果

当破乳温度为65℃时,在聚驱采出液中PAM4[#]投加量为6 mg/L,水样的含油量降为187.9 mg/L,测其悬浮物含量为98.3 mg/L,与该油田回注水所要求的水质标准(悬浮固体含量 < 10.0 mg/L,含油

量 < 30 mg/L) 还有较大差距, 必须与絮凝剂进行复配试验研究。根据张永强等^[16]研究, PAC 在制备时已形成预水解产物, 能与 HPAM 结合的点位因为被 -OH 所占据而大量减少。因此, 对于聚驱采出液的絮凝时, PAS 比 PAC 的效果要好, 实验应用 PAS 对破乳后的聚驱采出液进行絮凝。同时, 为尽量模拟现场条件, 絮凝温度定为 55℃。

(1) 絮凝剂投加量实验结果

如图 4 所示, 当 PAS 投加量为 100 mg/L 时, 絮凝后含油量为 27.0 mg/L, 悬浮物为 9.0 mg/L, 已经基本符合油田回注水水质标准。若继续加大 PAS 投加量, 则会加剧处理成本的上升。

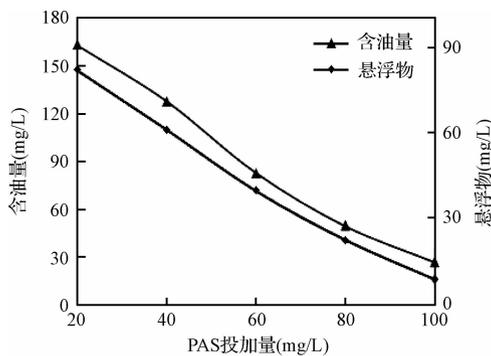


图 4 PAS 絮凝实验结果

Fig. 4 Results of PAS flocculation experiment

(2) 温度对絮凝效果的影响

PAS 投加量为 100 mg/L 絮凝条件下, 对不同温度下絮凝后水样的含油量与悬浮物进行实验分析, 考察温度对絮凝实验效果的影响, 其结果如图 5 所示。随着温度的升高, 絮凝后水样的含油量与悬浮物逐渐升高, 说明高温不利于水样的絮凝。结合该油田公司现场情况以及破乳、絮凝工艺条件, 拟定絮凝温度为 55℃。

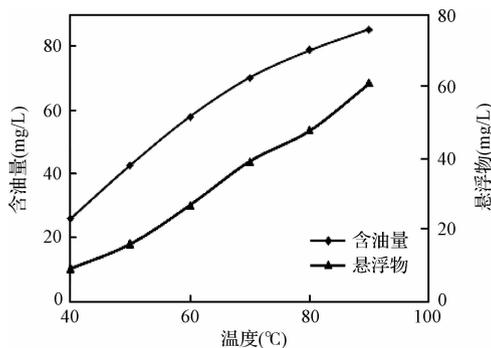


图 5 温度对聚驱采出液絮凝效率的影响

Fig. 5 Influence of temperature on polymer-flooding produced liquid flocculation

3 结论

针对聚驱采出液乳化现象严重、稳定性高的特点, 采用破乳-絮凝处理方法, 筛选出合适的破乳剂与絮凝剂, 再进行复配研制出复合型药剂, 使其达到油水分离的目的。

(1) 较之于水驱采出液, 聚驱采出液油含量、悬浮物、硫含量等指标均偏高, 其较高的 Fe^{2+} 含量会增强污水乳化稳定性。

(2) 较之于水驱采出液, 聚驱采出液乳化程度严重, 油水分离较难; 同时该污水体系中油珠负电性较强, 导致乳化体系非常稳定。

(3) HPAM 的存在导致污水中油含量急剧增加, 而且降低了油珠间的碰撞效率导致油珠平均粒径较小, 最终表现出增强污水乳化程度的趋势。

(4) 当破乳温度为 65℃, 停留时间为 2 h, PAM4[#]投加量为 6 mg/L, 破乳后的水样中 PAS 投加量为 100 mg/L, 破乳温度为 55℃ 时, 聚驱采出液破乳-絮凝效果明显, 处理后水样达到油田回注水的水质标准。

参考文献

- [1] 魏冉. 油田三次采油驱油技术应用探讨. 化学工程与装备, **2014**, (5): 152-153
Wei Ran. Oilfield tertiary oil displacement technique application. Chemical Engineering & Equipment, **2014**, (5): 152-153 (in Chinese)
- [2] 苏岳丽, 刘伟, 吕彩霞, 等. 聚驱后提高采收率方法研究与试验. 中国石油和化工, **2013**, (2): 56-58
Su Yueli, Liu Wei, Lü Caixia, et al. Research on method for improve oil recovery after polymer flooding. China Petroleum and Chemical Industry, **2013**, (2): 56-58 (in Chinese)
- [3] 邓浩, 许颖, 蒋生健, 等. 油田回注水水质恶化成因的研究. 环境工程学报, **2014**, 8(4): 1487-1490
Deng Hao, Xu Ying, Jiang Shengjian, et al. Study on deterioration of oil field injection water quality. Chinese Journal of Environmental Engineering, **2014**, 8(4): 1487-1490 (in Chinese)
- [4] 罗一菁, 张忠智, 赵树英, 等. 聚合物驱采油污水处理研究进展. 石油化工高等学校学报, **2003**, 16(1): 9-13
Luo Yijing, Zhang Zhongzhi, Zhao Shuying, et al. Progressive research of treatment for sewage produced from polymer flooding displacement. Journal of Petrochemical Universities, **2003**, 16(1): 9-13 (in Chinese)

- [5] 王素芳, 林蓓, 吴涛, 等. 高含盐采油污水特性研究. 工业水处理, **2011**, 31(8): 45-47
Wang Sufang, Lin Bei, Wu Tao, et al. Study on the characters of high-salinity wastewater from oil production. *Industrial Water Treatment*, **2011**, 31(8): 45-47 (in Chinese)
- [6] 王慧云, 刘爱芹, 温新民. 影响油田采出水界面电性质的因素. 中国石油大学学报(自然科学版), **2008**, 32(3): 144-151
Wang Huiyun, Liu Aiqin, Wen Xinmin. Factors influencing interfacial electric properties of produced water from oilfield. *Journal of China University of Petroleum*, **2008**, 32(3): 144-151 (in Chinese)
- [7] 祝威. 固体颗粒对油田采出水性质的影响. 中国石油大学学报(自然科学版), **2008**, 32(5): 126-131
Zu Wei. Effect of solid particle on quality of oilfield produced water. *Journal of China University of Petroleum*, **2008**, 32(5): 126-131 (in Chinese)
- [8] 尹先清, 张健, 靖波, 等. 聚驱污水含聚量对污水处理设备的影响. 环境工程学报, **2012**, 6(10): 3499-3502
Yin Xianqing, Zhang Jian, Jing Bo, et al. Effect of polymer content of polymer-flooding sewage water on equipment for wastewater treatment. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, **2012**, 6(10): 3499-3502 (in Chinese)
- [9] Zhang Yongqiang, Gao Baoyu, Lu Lei, et al. Treatment of produced water from polymer flooding in oil production by the combined method of hydrolysis acidification-dynamic membrane bioreactor-coagulation process. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **2010**, 74(1-2): 14-19
- [10] Qu Guohui, Gong Xingguo, Liu Yikun. New research progress of the demulsification of produced liquid by polymer flooding. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, **2014**, 6(1): 634-640
- [11] Fang Shenwen, Duan Ming, Long Weihong, et al. Treatment of produced liquid from polymer flooding by using cationic surfactant. *Separation Science and Technology*, **2014**, 49(3): 432-437
- [12] Jung J. C., Zhang Ke, Chon B. H., et al. Rheology and polymer flooding characteristics of partially hydrolyzed polyacrylamide for enhanced heavy oil recovery. *Journal of Applied Polymer Science*, **2013**, 127(6): 4833-4839
- [13] Ma Baodong, Gao Baoyu, Yue Qinyan. Study on emulsification stability of wastewater produced by polymer flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **2013**, 110: 27-31
- [14] Liu Jinhe, Fang Xiaowei, Wang Zongxian, et al. Effects of partially hydrolyzed polyacrylamide on interfacial dilational properties of gudao crude oil and its acidic/basic fractions. *Energy & Fuels*, **2012**, 26(6): 3488-3496
- [15] Zhang Hongzhong, Fang Shaoming, Ye Changming, et al. Treatment of waste filtrate oil/water emulsion by combined demulsification and reverse osmosis. *Separation and Purification Technology*, **2008**, 63(2): 264-268
- [16] 张永强, 高宝玉, 岳钦艳, 等. 铝盐混凝剂处理胜利油田聚合物驱采出水混凝机理研究. 工业水处理, **2009**, 29(11): 39-43
Zhang Yongqiang, Gao Baoyu, Yue Qinyan. Study on the coagulation mechanism of wastewater produced from polymer flooding in Shengli Oilfield with aluminum salt coagulants. *Industrial Water Treatment*, **2009**, 29(11): 39-43 (in Chinese)