

# 曝氧-气提工艺用于提高污水配制注聚物溶液黏度的研究

曲 虎, 刘 静, 公茂柱, 周立贤

(中国石油集团工程设计有限责任公司华北分公司, 河北 任丘 062552)

**摘要:**采用实验室曝氧-气提装置进行提高污水配制注聚物溶液黏度的实验研究,通过实验可以得出,曝氧-气提工艺可以去除油田污水中的硫化物、亚铁离子、细菌(SRB)和COD等还原性物质,提高并保持注聚物溶液的黏度。在曝氧空气通量为5.0 L/min,曝氧时间为40 min和气提氮气通量为5.0 L/min,气提时间为20 min时,可以将污水配制注聚物溶液的黏度提高到20 mPa·s以上,将污水中的含氧量降低到0.1 mg/L以下,达到提高并保持污水配制注聚物溶液黏度的目的。

**关键词:**黏度;曝氧;油田污水;注聚物;气提

中图分类号:TE357

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2013)03-0088-03

## Application of oxygen exposure and gas stripping process in increasing viscosity of injecting polymer solution

QU Hu, LIU Jing, GONG Mao-zhu, ZHOU Li-xian

(China Petroleum Engineering Huabei Company, Renqiu 062552, China)

**Abstract:** Improving the viscosity of injecting polymer solution by the oxygen exposure-gas stripping process was studied in the lab. The results show that the substances in the oilfield wastewater, such as Sulfide, Ferrous ion, SRB and COD, can be removed by oxygen exposure-gas stripping process. At the same time, the viscosity of injecting polymer solution is improved and maintained. The viscosity of injecting polymer solution can be improved to 20 mPa·s and the oxygen content can be decreased to less than 0.1 mg/L under the following conditions: 5.0 L/min of the aeration flux, 40 minutes of oxygen exposure time, 5.0 L/min of the stripping flux, 20 minutes of the stripping time.

**Key words:** viscosity; oxygen exposure; oilfield wastewater; injecting polymer solution; gas stripping;

聚合物驱是重要的三次采油技术,目前国内油田多采用清水配制聚合物溶液<sup>[1]</sup>。由于我国淡水资源缺乏,从节约淡水资源及环保的角度出发,直接采用油田采出污水配制聚合物是未来三次采油的必然趋势<sup>[2]</sup>。但与清水相比,油田采出污水具有矿度高,低pH,富含 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 等还原性杂质及硫酸还原菌在内的各种细菌的特点,对注聚物溶液的黏度有很大的影响<sup>[3-6]</sup>,因此如何提高并稳定污水配制注聚物溶液的黏度成为人们研究的新课题。本课题对曝氧-气提工艺提高污水配制注聚物黏度进行了研究。

## 1 实验部分

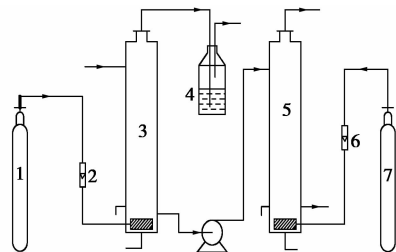
### 1.1 实验仪器和药品

恒温干燥箱(LG-223)、Brookfield DV-UL III黏度计、LZB-FB转子流量计、CP214分析天平、烧杯、移液管、氮气/空气瓶;高抗盐超高分子量聚丙烯酰胺、氢氧化钠、氢氧化钙、盐酸、 $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等。

### 1.2 实验方法

采用空气进行曝氧,采用氮气进行气提。取一

定量油田污水倒入曝氧装置内,打开压缩空气瓶,进行不同程度的曝氧,同时不间断检测污水中氧质量浓度、细菌及硫化物、 $\text{Fe}^{2+}$ 、COD等还原性物质;利用曝氧后的污水稀释聚合物母液,由5 000 mg/L稀释至1 500 mg/L,使其混合均匀,检测聚合物溶液的黏度;然后将经过曝氧后的污水打入到气提装置内,打开氮气瓶进行气提,同时不断监测污水中的氧质量浓度,用不同氧质量浓度的污水稀释聚合物母液,然后监测聚合物溶液的黏度,同用除氧剂除氧后的污水配制的聚合物溶液的黏度相比较。



1—空气瓶;2—流量计;3—曝氧装置;4—中和瓶;  
5—气提装置;6—流量计;7—氮气瓶

图1 实验装置

装置工艺参数:曝氧装置/气提装置有效容积为50 L,装置底部设有鼓风机,装置中设有聚丙烯环填料,气体流量由流量计控制。实验装置如图1所示。

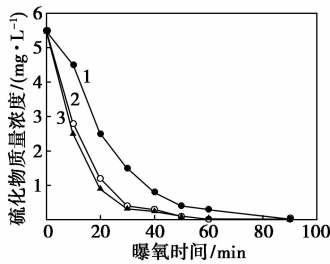
### 1.3 油田污水物性

试验中采集的油田污水部分水质指标为:硫化物 5.5 mg/L,氧 0.1 mg/L,细菌 250 个/mL,  $\text{Fe}^{2+}$  0.1 mg/L, COD 200 mg/L。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 还原性物质含量与曝氧时间的关系

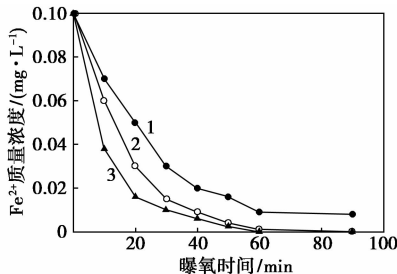
实验中,分别在 2.5、5.0、10.0 L/min 的空气流量下通气 0 ~ 90 min,检测污水中的硫化物、 $\text{Fe}^{2+}$ 、COD 和 SRB 的还原性物质的含量随曝氧时间的变化,图2~图5为实验结果。



1—2.5 L/min; 2—5.0 L/min; 3—10.0 L/min

图2 不同曝氧时间下污水中硫化物的质量含量

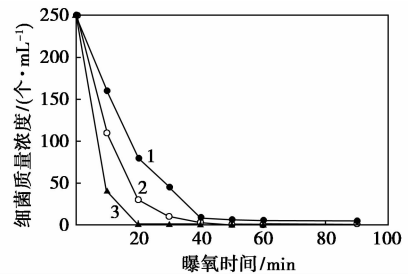
随曝氧时间的增加,污水中硫化物质量含量逐渐降低,这是由于随曝氧时间的增加,污水中还原性物质与水中溶氧可以更好地接触,从而使还原性物质得到更加充分的氧化。增加曝氧时间,可以达到更好的去除还原性物质的效果。当空气流量为 5.0 L/min,曝氧时间达到 30 min 时,污水中硫化物质量含量降低到 0.5 mg/L 以下。



1—2.5 L/min; 2—5.0 L/min; 3—10.0 L/min

图3 不同曝氧时间下污水中的  $\text{Fe}^{2+}$  质量含量

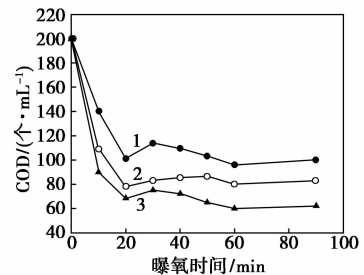
污水中  $\text{Fe}^{2+}$  质量含量随曝氧时间的增加逐渐降低,当空气流量为 5.0 L/min,曝氧时间达到 30 min 时,污水中  $\text{Fe}^{2+}$  质量含量降低到 0.02 mg/L 以下。



1—2.5 L/min; 2—5.0 L/min; 3—10.0 L/min

图4 不同曝氧时间下污水中细菌的含量

污水中的细菌含量随曝氧时间的增加逐渐降低,当空气流量为 5.0 L/min,曝氧时间达到 30 min 时,污水中的 SRB 降低到 10 个/mL 以下,当曝氧时间超过 40 min 时,含量趋于平衡。



1—2.5 L/min; 2—5.0 L/min; 3—10.0 L/min

图5 污水的 COD 和曝氧时间的关系

由图2~图5可知,随曝氧时间的增加,污水中硫化物、COD、 $\text{Fe}^{2+}$  和 SRB 等还原性物质含量逐渐降低,当曝氧时间达到 40 min 以后时,还原性物质含量降低幅度变小,基本达到平稳状态。这是由于当污水停留时间达到一定程度时,水中易于被氧化的还原性物质已基本被氧化完毕,再延长曝氧时间对水质影响较小。由此在此工艺应用过程中,曝氧时间保持在 30 ~ 40 min 可以达到较好的去除还原性物质的效果。

相同曝氧时间下,空气流量越大,还原性物质含量越低,去除率越高。这是由于随空气流量增加,相同时间下,曝氧装置中污水可以和更多的氧气进行接触,从而可以提高还原性物质的氧化效果。

由此可见,在曝氧工艺应用过程中,适当提高曝氧时间和空气流量,可以提高还原性物质的去除率。

### 2.2 不同曝氧时间下氧气和聚合物溶液黏度的关系

控制空气流量为 5.0 L/min,分别取曝氧 0 ~ 90 min 后的污水配置聚合物溶液,并检测聚合物溶液的黏度,研究污水的氧质量浓度与聚合物溶液黏度的关系。

由图 6 可以看出,随着曝氧时间的增加,污水中的氧质量浓度逐渐升高,用曝氧后的污水配制的聚合物溶液的黏度也逐渐增大,这是因为随着污水中氧质量浓度的升高,污水中的还原性物质逐渐被氧化,这样在配制聚合物溶液过程中发生氧化还原反应的机会大大减少,通过曝氧极大地失去降解聚合物的活性,保持了聚合物溶液的黏度。当曝氧时间达到 40 min 以后,污水中的还原性物质基本被氧化完全,因此聚合物溶液的黏度也趋于稳定。因此利用曝氧工艺可以显著提高污水配制聚合物溶液的黏度。

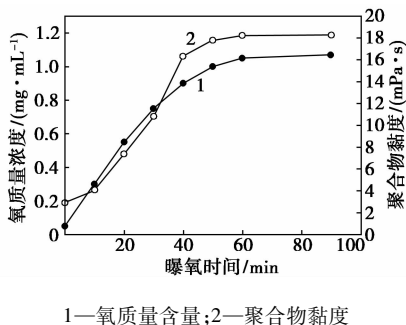


图 6 不同曝氧时间下氧气和聚合物溶液黏度的关系

### 2.3 聚合物溶液黏度的稳定性

为了考察该工艺处理后污水配制的聚合物溶液黏度的稳定性,同时配制多瓶相同的聚合物溶液密封保存在 70℃ 恒温条件下,不同时间打开测试其溶液黏度,试验结果如图 7 所示。

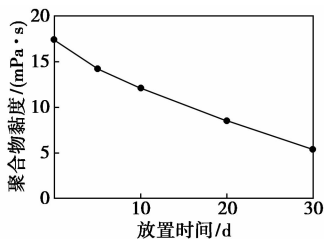


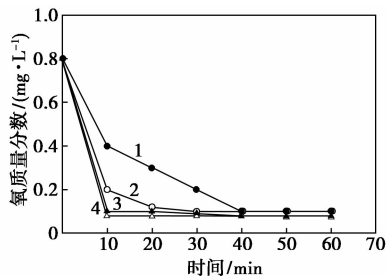
图 7 聚合物溶液黏度随放置时间的变化

由图 7 可知,随着放置天数的增加,聚合物溶液的黏度减小,这是因为曝氧后氧气增加的原因,因此想要聚合物溶液的黏度保持稳定,必须要把溶液中的氧再除去。

现有的除氧方式主要有 2 种,一种是化学法,用亚硫酸钠除氧<sup>[7]</sup>;另一种是物理方法,用氮气气提进行除氧<sup>[8]</sup>。分别用 2 种方法对曝氧后的聚合物溶液进行除氧,对比除氧效果及除氧后溶液黏度的变化,结果见图 8、图 9。

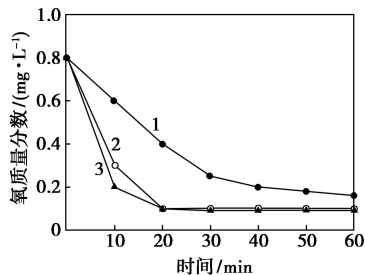
亚硫酸钠在加药质量浓度 20 mg/L,除氧时间

30 min 能够将溶解氧质量浓度降至 0.1 ~ 0.2 mg/L。当增大亚硫酸钠质量浓度时,除氧效果没有得到明显的提高,即使加药质量浓度增大到 40 mg/L,除氧时间为 60 min 时,也仅能将溶解氧除至 0.1 mg/L。



1—10 mg/L; 2—20 mg/L; 3—30 mg/L; 4—40 mg/L

图 8 亚硫酸钠投加量和氧质量浓度的关系



1—2.5 L/min; 2—5.0 L/min; 3—10.0 L/min

图 9 气提时间和氧质量浓度的关系

利用氮气去除污水中的溶解氧效果明显,在曝气通量为 5.0 L/min,通气 20 min 溶解氧能够由 0.85 mg/L 降至 0.1 mg/L。溶氧质量浓度达到 0.1 mg/L 后,延长通气时间溶解氧质量浓度无明显下降。

氮气除氧后污水所配聚合物溶液黏度增加,如表 1 所示。说明氮气除氧可以达到保持聚合物黏度的效果;投加除氧剂除氧后的污水所配聚合物溶液的黏度反而降低,这是由于投加的亚硫酸钠本身为还原性物质,可以导致聚合物溶液黏度降低,在实际试验过程中,亚硫酸钠并不会完全反应掉,水中会残留部分亚硫酸钠,从而导致聚合物溶液的黏度降低。

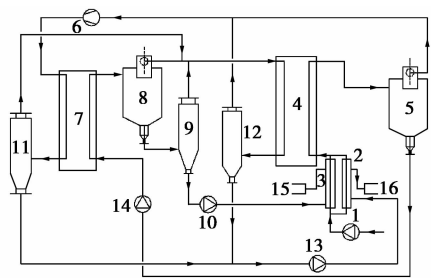
表 1 除氧前后聚合物溶液黏度的变化

污水	溶解氧/(mg·L <sup>-1</sup> )	聚合物黏度/(mPa·s)
曝氧后污水	0.9	16.998
氮气除氧后污水	0.1	21.832
化学除氧后污水	0.1	15.201

除氧剂投加大,成本较高。气提除氧简单,不会引入其他干扰因素,并且氮气可以循环利用,降低成本。

(下转第 92 页)

腾汽化产生的蒸汽带动料液上升,在壁面形成一个稳定的液膜,从而加快蒸发,提高了换热系数<sup>[3]</sup>。实验的数据由西门子 PLC 和力控组态软件进行采集和存储,系统排出蒸馏水冷凝液的 pH 用酸度计检测。



1—稀碱泵;2,3—预热器;4—二效蒸发器;5—二效汽液分离器;  
6—压缩机;7—一效蒸发器;8—一效汽液分离器;  
9,11,12—闪蒸罐;10—浓碱泵;13—蒸馏水泵;  
14—中间泵;15—浓碱回收;16—蒸馏水回收

图 1 实验系统图

实验系统的设计要求是将废液中质量分数为  $x_0 = 6\%$  的 NaOH 稀碱液蒸发浓缩到 25%。实验采用双效热泵蒸发系统,通过改变泵和压缩机的频率来改变系统流量和蒸汽温度、压力,改变系统性能。在压缩机频率为 36 Hz,稀碱液的质量流量为  $m = 1.188 \text{ kg/s}$ ,即 4 276.8 kg/h 时,中间质量分数为

(上接第 90 页)

## 4 结论

通过实验研究表明:

(1) 曝氧工艺能够有效地除去油田采出水中含有的硫化物、亚铁离子、细菌(SRB)和 COD 等还原性物质,显著提高了污水配聚合物溶液的黏度。

(2) 聚合物溶液黏度随空气流量和曝氧时间的增大而逐渐增大,在空气流量为 5.0 L/min,曝氧时间达到 40 min 时,采油污水中的硫化物可以降低到 0.1 mg/L,亚铁离子可以完全除去,SRB 可以下降到 5 个/mL 以下。此时,处理后污水所配 1 500 mg/L 聚合物溶液的黏度可以达到 15 mPa·s 的技术要求<sup>[9]</sup>。但聚合物溶液的黏度并不是无限制增大,增大到一定程度便趋于平衡不再增加。

(3) 曝氧后污水中溶解氧质量浓度升高,配制聚合物溶液长期稳定性较差,为保证污水水质稳定和聚合物溶液黏度稳定,需要采取措施去除水中溶解氧。室内试验表明,氮气气提除氧比化学药剂除氧效果好,在氮气通量为 5.0 L/min,通气 20 min 时,

16%,最终浓碱液质量分数为 25.5%,实验中测得各效参数如表 1 所示。系统排放冷凝水 pH 经酸度计检测在 6.8~7.2,温度在 45℃ 左右。

表 1 一效、二效蒸发器参数

参数	一效蒸发器	二效蒸发器
蒸汽侧压力 $P_{ii}/\text{MPa}$	0.179	0.123
碱液侧压力 $P_{li}/\text{MPa}$	0.123	0.096
冷凝水流量 $m_{wi}/(\text{kg}\cdot\text{s}^{-1})$	0.110	0.145
碱液质量浓度 $x_i/\%$	0.160	0.255
碱液进口温度 $T_{ii}/^\circ\text{C}$	102	95
碱液出口温度 $T_{oi}/^\circ\text{C}$	118	105
蒸汽温度 $T_{vi}/^\circ\text{C}$	119	112
冷凝水温度 $T_{li}/^\circ\text{C}$	109	97

## 2 实验数据处理

在一效、二效蒸发器中,蒸发器蒸汽侧的放热量  $Q_h$  可由蒸发器进口蒸汽焓值与出口冷凝水焓值确定,溶液侧的吸热量  $Q_c$  可由浓缩过程中水蒸发的吸热量来估算,对于 NaOH 溶液,由于存在稀释热,引入修正系数  $\eta_i = 0.98 - 0.07\Delta x_i$ <sup>[1]</sup>,其中  $\Delta x$  为进出口质量分数差,即:

$$Q_{hi} = m_{wi}(h_{ii} - h_{oi})$$

$$Q_{ci} = m_i(x_{oi} - x_{ii})\gamma_i/\eta_i$$

污水中的溶解氧能够由 0.85 mg/L 降至 0.1 mg/L,经氮气气提后的污水配制的聚合物溶液的黏度有所增加,能够达到保持聚合物黏度的效果。

## 参考文献

- [1] 王宝江,李彦兴,姚兰,等.清水配制污水稀释聚合物溶液试验研究[J].大庆石油地质与开发,2001,20(2):86-88.
- [2] 于洪江,刘祥,史俊,等.污水配制聚合物驱油体系可行性研究[J].西安石油学院学报:自然科学版,2001,15(1):27-29.
- [3] 曲虎,马梓涵,管善峰,等.油田采出水溶解性气体的腐蚀与防护[J].环境科技,2011,24(2):65-69.
- [4] 张金国.聚合物溶液粘度的主要影响因素分析[J].断块油气田,2005,12(1):57-59.
- [5] 陈跃章,张柱,陈明华,等.聚合物溶液粘度的主要影响因素分析[J].辽宁化工,2004,12(1):258-260.
- [6] Ostroff A G, Anton Gene. Introduction to oilfield water technology [M]. Englewood Cliffs N J:Prentice-Hall,1965:98-100.
- [7] 冯叔初,郭揆常.油气集输与矿场加工[M].东营:中国石油大学出版社,2006:590-592.
- [8] 管善峰,曲虎,马梓涵,等.油田污水中 CO<sub>2</sub> 气体去除的气提工艺研究[J].化学工程与装备,2011,(2):160-163.
- [9] SY 5329—1994.碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法[S].