

三元驱采油污水处理絮凝剂的筛选

张博¹, 苗月², 孙景新³, 张迪舫¹, 张雷¹

- (1. 东北石油大学地球科学学院, 黑龙江 大庆 163318;
2. 大庆油田有限责任公司第六采油厂试验大队, 黑龙江 大庆 163712;
3. 大庆油田工程有限公司, 黑龙江 大庆 163712)

摘要:三元驱采油污水由于碱溶蚀作用导致水中存在大量小颗粒无机硅,且pH显碱性,水体黏度高,不易于絮凝剂作用的发挥,水体Zeta电位低,更增加了絮凝难度。笔者利用室内烧杯试验通过Zeta电位变化筛选了无机聚合硫酸铁和有机絮凝剂UT6-4,并将二者进行正交复配试验,确定最佳复配比例为500:40,此时,处理三元驱采油污水的絮凝除油效果最佳。

关键词:三元驱污水;絮凝剂;复配

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)02-0081-03

Selection of flocculants for treating oily sewage of alkali-surfactant-polymer (ASP) flooding

ZHANG Bo¹, MIAO Yue², SUN Jing-xin³, ZHANG Di-chong¹, ZHANG Lei¹

- (1. School of Earth Sciences, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;
2. Test Group of No. 6 Oil Production Plant, Daqing Oilfield, Daqing 163712, China;
3. Daqing Oilfield Engineering Co., Ltd., Daqing 163712, China)

Abstract: The oily sewage of alkali-surfactant-polymer (ASP) flooding has higher suspended solids (SS) because of clay mineral dissolution by alkali. Both its higher viscosity and lower absolute value of Zeta potential make the flocculation more difficult. In this study, the combination of inorganic PFS and organic UT-4 with the optimal ratio of 500:40 as the compound flocculant leads to the best flocculation and oil removal efficiency for oily sewage of ASP.

Key words: alkali-surfactant-polymer (ASP); flocculant; compound

三元驱采油污水水质变化,采出液含表面活性剂,油水乳化严重,Zeta电位低,水溶液pH一般在9~10之间,呈碱性,不利于絮凝剂絮凝作用的发挥^[1-2]。现有絮凝剂处理三元驱采油污水效果不佳,混凝沉降处理效率低,因此有必要对三元驱采油污水处理用絮凝剂进行筛选。

Zeta电位是胶体化学中的一个重要概念。带电的胶体颗粒在电场进用下,固液两相之间产生相对运动使固相界面处的水化层有一相对于液相的电位差,称为Zeta电位。Zeta电位的数值可以通过电泳或电渗速度的测定计算出来。在三元复合驱采油污水中投加带相反电荷的混凝剂,可中和水中的带电胶体并压缩双电层,Zeta电位的绝对值随之下降,胶体脱稳,但加入过量混凝剂,会使胶体重新带电而再稳,从而Zeta电位绝对值再上升。以此为依据筛选了絮凝剂。

1 实验

1.1 实验药品及仪器

无机絮凝剂:聚合氯化铝铁(PAFG)](A)、氯化铝(AlCl₃)(B)、[聚合氯化铝(PAC)](C)、聚合

硫酸铁(PFS)(D);有机絮凝剂:UT6-4(E)、DJ-119(F)、UT6-1(G)、KCPAM(H)。电位测定仪:Brookhaven公司生产的Zeta plus电位分析仪。

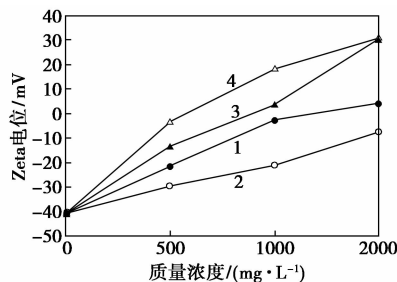
1.2 实验水样

采自大庆某三元驱污水处理站沉降罐来液。

1.3 实验

1.3.1 无机絮凝剂筛选

通过烧杯试验分别加入4种无机絮凝剂,研究无机混凝剂种类和加入量对三元复合驱采油污水Zeta电位的影响,结果如图1所示。

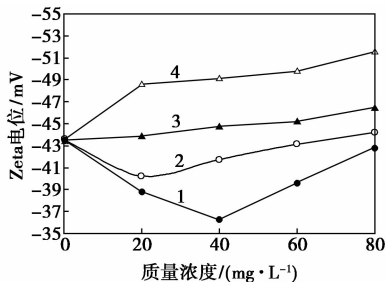


1—A剂 Zeta 电位;2—B剂 Zeta 电位;
3—C剂 Zeta 电位;4—D剂 Zeta 电位

图1 无机絮凝剂及加入量对三元驱采油污水Zeta电位的影响

1.3.2 有机絮凝剂筛选

通过烧杯试验分别加入 4 种有机絮凝剂,考察有机高分子絮凝剂的种类和加入量对三元复合驱采油污水 Zeta 电位的影响,结果如图 2 所示。



1—E 剂 Zeta 电位;2—F 剂 Zeta 电位;
3—G 剂 Zeta 电位;4—H 剂 Zeta 电位

图 2 有机絮凝剂及加入量对于三元驱采油污水 Zeta 电位影响

1.3.3 絮凝剂复配实验

根据絮凝理论,无机絮凝剂主要起到中和脱稳作用,有机絮凝剂则起到絮凝桥连作用,基于此,试验选择效果较优的无机絮凝剂 PFS 和有机絮凝剂 UT6-4 为对象,按照质量浓度不同进行复配,采用三水平二因素进行正交试验,正交表格分别如表 1 和表 2 所示。研究不同比例无机和有机絮凝剂复配后絮凝效果,结果如表 3 所示。

表 1 絮凝剂正交试验的组分及剂量选择

配方组分	1 水平	2 水平	3 水平
PFS 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	400	500	600
UT6-4 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	20	30	40

表 2 正交试验表格设计 L₉(3²)

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PFS	1	1	1	2	2	2	3	3	3
UT6-4	1	2	3	1	2	3	1	2	3

表 3 正交试验结果

序号	D(PFS)	E(UT6-4)	Zeta 电位
1	1	1	-18.9
2	1	2	-20.6
3	1	3	-10.3
4	2	1	-15.6
5	2	2	-10.8
6	2	3	-9.2
7	3	1	-10.9
8	3	2	-9.4
9	3	3	-16.3
K1	-16.6	-15.1	
K2	-11.9	-13.6	
K3	-12.2	-11.9	
R	-4.7	-1.7	
优水平	D2	E3	
主要次序		DE	
最优组合		D2E3	

(上接第 80 页)

(2)将原始 UHMWPE 纤维与高锰酸钾溶液处理后的 UHMWPE 纤维加入到天然橡胶基体中制备 UHMWPE 纤维/橡胶复合材料。与纯橡胶样品相比,复合材料的 100% 定拉应力、300% 定拉应力、撕裂强度、硬度均有明显地提升,且加入高锰酸钾溶液处理后纤维的增强效果更好。

参考文献

[1] Vaisman L, González M F, Marom G. Transcrystallinity in brominated UHMWPE fiber reinforced HDPE composites: Morphology and dielectric properties[J]. Polymer, 2003, 44(4): 1229 - 1235.
 [2] 姜生. 介质阻挡放电氩等离子体处理超高分子量聚乙烯纤维的性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2004.
 [3] Ogawa T, Mukai H, Osawa S J. Effects of functional groups and surface roughness on interfacial shear strength in ultrahigh molecular weight polyethylene fiber/polyethylene system[J]. Applied Polymer Science, 1999, 71(2): 243 - 249.
 [4] Sakurai K, Kondo Y, Miyazaki K, et al. Ultrahigh molecular weight polyethylene fiber surface treatment by electron beam irradiation induced graft polymerization and its effect on adhesion in a styrene

butadiene rubber matrix[J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2004, 42: 2595 - 2603.
 [5] 贺建强, 于俊荣, 张绣雨, 等. 铬酸氧化法改善超高分子量聚乙烯纤维表面粘结性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(5): 57 - 61.
 [6] Moon S I, Jang J. Effect of polybutadiene interlayer on interfacial adhesion and impact properties in oxygen-plasmas-treated UHMWPE fiber/epoxy composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1999, 30: 1039 - 1044.
 [7] 中华人民共和国国家标准. GB/T 528—2009 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
 [8] 中华人民共和国国家标准. GB/T 529—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
 [9] 中华人民共和国国家标准. GB/T 531—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
 [10] 朱明华. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 300 - 301.
 [11] 何洋, 梁国正, 吕生华, 等. 超高分子量聚乙烯纤维表面的铬酸处理及表征[J]. 材料科学与工程, 2004, 13(5): 528 - 530.
 [12] 孙亚平. 超高分子量聚乙烯纤维填充天然橡胶复合材料的界面特性研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012. ■

2 结果及讨论

2.1 无机混凝剂的种类和加药量对 Zeta 电位的影响

依据混凝理论,通过投加带正电荷的混凝剂,原水中胶体的电荷逐步被中和,离子之间的排斥力减小,颗粒之间的吸附力增加,颗粒脱稳,逐渐形成絮体。当混凝剂投加过量时,水中的粒子重新带正电荷,形成新的带电荷稳定胶体,不易形成大絮体。因此只有在絮凝剂投加量适当时,混凝处理效果最好。

通常认为 Zeta 电位为零时,混凝剂的投加量是理论最佳投加量。从图 1 中可知,当 Zeta 电位为零时,PFS 的用量最小,其次是 PAC、PAFG 和 $AlCl_3$ 。PFS 在水溶液中以各种高价多核的络合阳离子存在,能有效中和胶粒和细小颗粒表面电荷,同时 PFS 具有较好的 pH 适应性,其 pH 在 7~9 范围内效果较好。最后选择 PFS 为最佳混凝剂^[4-5]。

2.2 有机高分子絮凝剂种类和加药量对 Zeta 电位的影响

混凝机理有压缩双电层、电中和、吸附架桥。有机高分子絮凝剂与颗粒的作用主要是通过吸附架桥实现的。所谓吸附架桥是指线状或分支长链状的高分子物质与胶体接触时,高分子上所带的化学官能团被 2 个或 2 个以上的胶体吸附,从而使胶粒凝聚为大的絮凝体,促进颗粒沉淀。

从图 2 可看出,絮凝剂 UT6-4 和 DJ-119 使采油污水颗粒表面 Zeta 电位先向正方向移动,其中 UT6-4 降低明显,在 0~40 mg/L 范围内,Zeta 电位绝对值急剧下降,当加人量为 40 mg/L 时达到最小值,继续增加其用量,Zeta 电位绝对值又上升,说明 UT6-4 有压缩表面双电层的能力,同时该絮凝剂存在—CONH₂ 基团,能与颗粒表面的氢键吸附,因此除了电中和作用外还具有桥连吸附作用,从而提高絮凝效果^[6]。絮凝剂 UT6-1 和 KCPAM 使废水颗粒表面 Zeta 电位向负方向移动,其中 KCPAM 使采油污水颗粒表面的 Zeta 电位的变化较小。阴离子型有机高分子絮凝剂使颗粒表面负电荷增加,Zeta 电位向负方向增大,不易于絮凝沉淀^[1-2,6]。因此,试验中投加有机絮凝剂 UT6-4 较为合适。

2.3 无机和有机药剂配比和加药量对 Zeta 电位的影响

絮体的结构有原颗粒、原絮粒、絮体和聚集絮体

4 个层次。首先由少量原颗粒构成原絮粒,由原絮粒逐步构成絮体,再由絮体构成聚集絮体,形成大的絮体颗粒。加入无机混凝剂使少量原颗粒构成原絮粒,有机高分子絮凝剂在不降低铝盐的电中和能力的前提下,发挥其吸附架桥作用,增大由原絮粒构成絮体及由絮体构成聚集絮体的几率,加快反应速度,缩短反应时间。这与前部分研究相符合,烧杯试验显示无机混凝剂的效果较好,有机高分子絮凝剂无明显效果。因此在先投加无机絮凝剂促进絮体脱稳基础上,再投加有机高分子絮凝剂促进快速形成大量絮体。从表 3 可见,药剂在不同配比条件下其 Zeta 电位不同,说明不同配比下二者协同作用不同,从试验结果可见,D2E3 组合即配比为 500:40 这一条件下 Zeta 电位最低,而且无机絮凝剂起主要作用,因此原絮体颗粒形成对于絮凝至关重要,在此复配条件下,无机絮凝剂电中和作用最强烈,再利用有机絮凝剂的桥接吸附作用,保证高效的絮凝效果,因此建议现场实际过程中控制无机和有机絮凝剂质量比为 500:40。

3 结论

(1)三元驱采油污水 Zeta 电位低,pH 显碱性,不易于絮凝剂效果发挥。

(2)无机聚合硫酸铁在 600 mg/L 条件下电中和作用最强烈,处理效果最好。有机絮凝剂 UT6-4 有压缩表面双电层的能力,同时该絮凝剂存在—CONH₂ 基团,能与颗粒表面的氢键吸附。

(3)将无机 PFS 和有机 UT-4 复配,复配比为 500:40 条件下处理三元驱采油污水絮凝效果最佳。

参考文献

- [1] 徐国民.强碱三元复合驱面临的问题及解决对策[J].油气田地面工程,2008,(11):70-71.
- [2] Sotelo J L, Beltrán F J, Benítez F J, et al. Ozone decomposition in water: Kinetic study[J]. Ind Eng Chem Res, 1987, 26: 39-43.
- [3] 严煦世,范谨初.给水工程[M].第四版.北京:中国建筑工业出版社,1999.
- [4] 陈国丽,马书忠.复合高分子絮凝剂处理奥里乳化油船舶压载水的探讨[J].环境工程,1999,17(5):22-24.
- [5] 洪宗国,张爱清.铁系混凝剂处理含聚合物油田污水的研究[J].环境化学,2000,19(4):373-376.
- [6] Miltner R J, Shukairy H M, Summers R S. Disinfection byproduct formation and control by ozonation and biotreatment[J]. Water Works, 1992, 84(11):53-62. ■