

文章编号:1008-2336(2010)01-0081-04

## 聚合物驱采出污水深度处理的实验研究

马占林,陈兴原,李天德

(大庆油田有限责任公司第四采油厂,黑龙江大庆 163511)

**摘 要:**以大庆某采出液处理站含聚污水为研究对象,应用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 组合对二次除油、过滤后的污水进行了处理实验,实验分析了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 投加量、紫外灯强度、初始 pH 值以及处理时间对 HPAM 去除率影响,确定了合理的组合参数量;结合初始污水中含油量变化对聚合物和污油去除率的影响进行了实验,确定了初始污水含油量范围。并对处理前后污水对岩心渗透率伤害程度进行实验,结果表明,应用高级氧化处理技术处理后的含聚污水水质可以满足污水回注油层要求,在现场比较经济可行。

**关键词:**聚合物驱;采出污水;水处理;水解聚丙烯酰胺

**中图分类号:**TE357.46      **文献标识码:**A      doi:10.3969/j.issn.1008-2336.2010.01.081

## Study on advanced produced water treatment experiments of polymer flooding

Ma Zhanlin, Chen Xingyuan, Li Tiande

(No.4 Oil Recovery Plant, Daqing Oilfield Co. Ltd., Daqing 163511)

**Abstract:** Based on the study of polymer-bearing produced water from a produced water treatment station in Daqing Oilfield, a produced water treatment experiment has been done to produced water after secondary degreasing and filtering. Rational combined parameters have been confirmed by the analysis of addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>, intensity of UV Lamp, the initial pH value as well as influences of treatment time on HPAM. Experiments has been done on influences of the oil content changes on polymer and waste oil elimination ratio, and then the range of oil-bearing content of original waste water has been confirmed. Experiments of damaging degree of produced water to core permeability before and after treatment show that it is economically feasible to use advanced Oxidation Treatment Technology because the water quality after treatment can meet the requirements of produced water reinjection.

**Key words:** polymer flooding; produced water; produced water treatment; HPAM

伴随我国开展三次采油中聚合物驱油作业,产生了大量的新型污水,即聚合物驱采油污水。聚合物驱采油污水<sup>[1-3]</sup>与常规采油污水最大的不同是它含有大量的残余驱油剂聚合物(具体为部分水解聚丙烯酰胺,简称为 HPAM),HPAM 的存在使污水的黏度增大、水中油滴粒径减小、污水乳化程度提高,污水处理难度大大增加,油田传统的“沉降—过

滤”回注处理工艺已不能满足油田开发对回注水水质的要求。因此开展对聚合物驱采油污水的深度处理研究并达到回注要求势在必行。

高级氧化工艺<sup>[4-6]</sup>近年来在污水处理中被广泛应用,它将卤代脂肪烃、多环芳烃、杂环化合物和农药等有机物最终氧化为无机小分子物质。但用高级氧化工艺处理采油污水的报道还很少

**基金项目:**国家攻关项目“大庆油田开发关键技术研究”(2003-2008BA613A-06)子课题内容。

**收稿日期:**2009-10-28; **改回日期:**2009-12-21

**作者简介:**马占林(1956—),男,工程师,从事三次采油试验工作。E-mail:mazhanlin@petrochina.com.cn。

见。本文将选取  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  高级氧化组合工艺,并结合精细过滤技术,对经现场流程“沉降—二级过滤”后的聚合物驱采油污水进行深度处理研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验水样

实验所用的聚合物驱采油污水为大庆油田某污水处理站经“沉降—二级过滤”工艺流程的出水,其中油含量  $9.25 \text{ mg/L}$ ,HPAM  $93.89 \text{ mg/L}$ ,悬浮固体含量  $8.00 \text{ mg/L}$ ,悬浮物颗粒直径中值  $2.5 \mu\text{m}$ ,pH 值 8.4。

### 1.2 分析方法

聚合物浓度采用淀粉—碘化镉分光光度法;油含量的测定采用紫外分光光度法;悬浮物含量采用膜滤法;悬浮固体颗粒直径中值采用 Z2 型粒度计数仪; $\text{O}_3$  浓度用碘量法测定。

### 1.3 实验方法

$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  组合过程处理聚合物驱采油污水是在直径  $6.9 \text{ cm}$ ,高  $70 \text{ cm}$  的玻璃柱中进行的。以氧气为气源,氧气流过干燥柱,在臭氧发生器中产生臭氧化气体,臭氧化气体流经流量计从柱下端的曝气头连续通入柱中,紫外灯外罩石英套管垂直置于玻璃柱中央,污水与  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%)混合均匀后从柱上端加入。

## 2 结果分析

### 2.1 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 工艺处理污水中 HPAM 研究

#### 2.1.1 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{O}_3$ 的投加量对 HPAM 去除率的影响

图 1 是在污水用量  $1 \text{ L}$ 、 $20 \text{ W}$  紫外灯、不同的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  投加量条件下,HPAM 的去除情况。从图 1 可以看出,HPAM 的去除率在总体上随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  投加量的增加而提高。对于不同的  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量,当  $\text{O}_3$  量高于  $230 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  时,再增加  $\text{O}_3$  量,HPAM 的去除率提高幅度减缓,且在较低  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量下呈下降趋势<sup>[6-7]</sup>。

这可能是由于  $\text{O}_3$  量增加时, $\text{O}_3$  气体的流速也大, $\text{O}_3$  在反应器内的停留时间缩短, $\text{O}_3$  的吸收和利用率降低,反应进行不好的缘故;在不同的  $\text{O}_3$  投加量下,HPAM 的去除率随  $\text{H}_2\text{O}_2$  量的增加

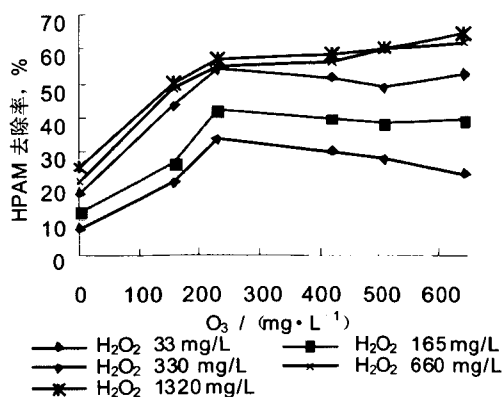


图 1  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  投加量对 HPAM 去除率影响  
Fig. 1 Effect of the addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{O}_3$  on HPAM elimination ratio

而增大,但当  $\text{H}_2\text{O}_2$  量达到  $660 \text{ mg/L}$  时,再增加  $\text{H}_2\text{O}_2$  量,HPAM 去除率提高幅度减缓。由此选取  $\text{H}_2\text{O}_2$  量为  $660 \text{ mg/L}$ 、 $\text{O}_3$  为  $230 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$  作为本实验的适宜投加量。

#### 2.1.2 紫外灯对 HPAM 去除效果的影响

分别在  $15$ 、 $20$ 、 $30 \text{ W}$  紫外灯和无紫外灯条件下进行实验。 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  投加量分别为  $660 \text{ mg/L}$  和  $230 \text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ ,污水用量  $1 \text{ L}$ 。实验结果见图 2。从图 2 可以看出,有紫外灯照时 HPAM 的去除率比无紫外灯照射时高得多,这说明紫外光的加入提高了反应速率,加速了 HPAM 的去除;HPAM 的去除率随着紫外灯功率的增加而提高<sup>[8-9]</sup>。但紫外灯从  $15 \text{ W}$  增加到  $30 \text{ W}$ ,反应  $1.5 \text{ h}$  后,HPAM 的去除率仅从  $60.94\%$  增大到  $69.06\%$ ,增幅不大。

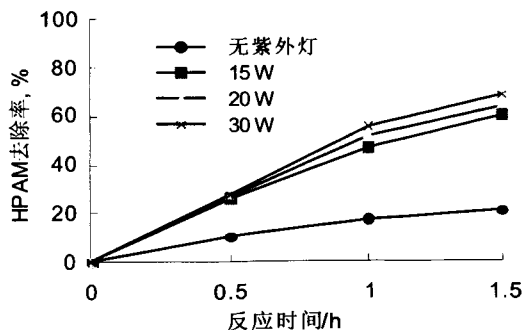


图 2 紫外灯对 HPAM 去除效果的影响  
Fig. 2 Effect of intensity of UV Lamp on HPAM elimination ratio

#### 2.1.3 初始 pH 值对 HPAM 去除效果的影响

用  $(1+1)$  硫酸调污水得到不同 pH 值的六组污水各  $1 \text{ L}$ ,其他反应条件同上,得到图 3 所示结果。由图 3 可知,在酸性范围内,HPAM 的去除

率要高于碱性范围内的去除率。这可能是因为UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>组合工艺的反应为自由基型反应,随着氧化过程的进行,有机碳不断降解为无机碳,在酸性条件下,这些无机碳以CO<sub>2</sub>的形式逸出;而在碱性环境中,这些无机碳则以HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>或CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的形式继续存在于溶液中。众所周知,这两种离子都是很强的自由基捕获剂,它们的存在必然降低反应的速率。从图中我们还可以看出,当pH值由4.0上升至6.0时,反应1 h后,HPAM的去除率由75.7%降为69.3%,变化不大;而在碱性范围内,HPAM的去除率降低很快,pH值由8.3上升至10.0时,HPAM的去除率就由60.51%下降到20.52%。

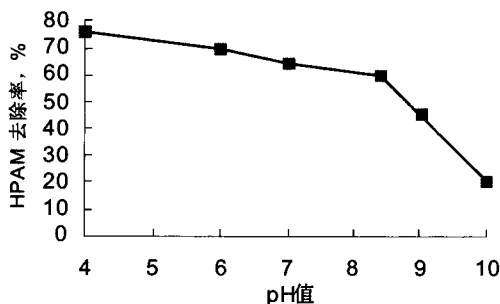


图3 初始pH值对HPAM去除效果的影响  
Fig.3 Effect of the initial pH value on HPAM elimination ratio

#### 2.1.4 反应时间对HPAM去除效果的影响

通过上述实验得到了本实验的优选反应条件:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>的投加量分别为660 mg/L和230 mg/(L·h),紫外灯为20 W,pH值为4.0。在该条件下进行反应时间对HPAM去除效果的影响研究,实验结果见图4。从图4可知,在上述条件下,HPAM的去除率随着反应时间的延长而增加,当反应进行2 h时,HPAM的去除率达到了99.47%。

### 2.2 含油量对UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>组合工艺处理效果的影响

在实际生产中“沉降—二次过滤”的除油效果受进水水质影响较大,其出水的含油量有一定的波动性。为考察本工艺对水质波动的适应性,我们改变水中的含油量,研究其对HPAM和油的去除效果的影响。

#### 2.2.1 含油量对HPAM处理效果的影响

配制6组不同含油量的污水,每组污水量1 L,其中HPAM的浓度92.52 mg/L。在20 W紫

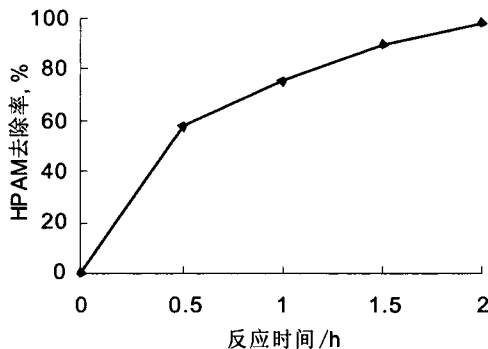


图4 适宜反应条件下HPAM的去除效果  
Fig.4 Effect of different treatment time on HPAM elimination ratio

外灯、反应时间1 h、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>的投加量分别为660 mg/L和230 mg/(L·h)的条件下进行实验。实验结果见图5。从图5可知,在含油量为5~500 mg/L的范围内,其变化对HPAM的去除效果基本上没有影响。

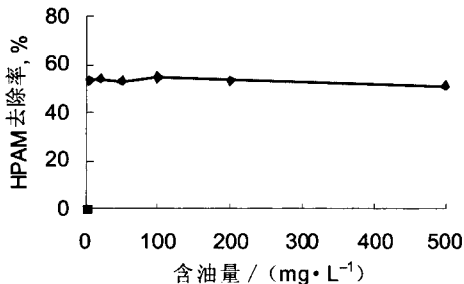


图5 含油量对HPAM去除效果的影响  
Fig.5 Effect of oil-bearing content on HPAM elimination ratio

#### 2.2.2 含油量对除油效果的影响

配制含油量分别为11.5、46.0、224.5、459.0、918.0、1122.5 mg/L的污水各1 L。在20 W紫外灯、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>的投加量分别为660 mg/L和230 mg/(L·h)的条件下进行实验,测反应1 h后污水中的油含量。实验结果见图6。如图6所示,随着含油量的增加,污水中油的去除率降低。

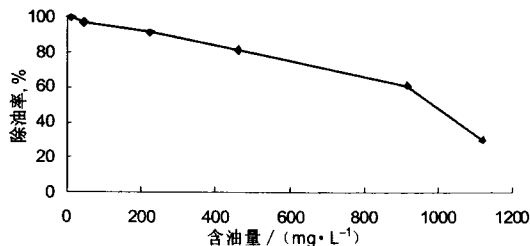


图6 含油量对除油效果的影响  
Fig.6 Effect of oil-bearing content on waste oil elimination ratio

含油量为 11.5 mg/L 时,反应 1 h 后污水中的油没有检出;含油量低于 459 mg/L 时,反应 1 h 后污水中油的去除率可达 81.14% 以上;但当含油量增加到 1 122.5 mg/L 时,反应 1 h 后污水中油的去除率降为 30.26%。

### 2.3 精细过滤去除悬浮固体的研究

UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化组合过程对污水中的悬浮固体没有明显的处理效果。我们选择某饮水设备厂产的 BS-920B 型聚丙烯中空纤维净水器,对污水中的悬浮固体进行精细过滤处理。过滤后污水中悬浮物浓度由 7.0 mg/L 降至 2.5 mg/L,悬浮物粒径中值由 2.0 μm 降至 1.8 μm,均达到了大庆油田含聚合物污水注水水质控制指标。

### 2.4 污水对岩心渗透率伤害情况的研究

污水处理后与处理后水驱污水混合直接回注地层或配制聚合物后回注地层,污水中所含的悬浮固体颗粒、油、聚合物等污染物会被岩石喉道捕集,引起地层渗透率的下降,对地层产生伤害。通过测定污水流过岩心时岩心渗透率的变化,可以确定污水对回注地层的伤害情况。在实际工作中通常采用人造岩心模拟实验来检验污水对岩心渗透率的伤害情况。其计算公式:

$$c = (p_1 - p_0) / p_0 \quad (1)$$

式中:  $c$  为渗透率伤害程度,%;  $p_0$  为污水驱替前岩芯渗透率;  $p_1$  为污水驱替后岩芯的渗透率。

经 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 高级氧化组合工艺和精细过滤深度处理前后的聚合物驱采油污水人造岩心模拟实验结果见表 1。从表 1 可以看出,经高级氧化和精细过滤深度处理的聚驱采油污水,其对各渗透率岩心的伤害程度均明显低于深度处理前的污水<sup>[10]</sup>,且均达到了渗透率伤害程度低于 30% 的生产要求。

## 3 成本概算

以设计日处理量 2 500 m<sup>3</sup> 的规模计算,设备投资约 285 万元,按 15 年折旧折合 0.18 元/m<sup>3</sup>,日耗电以及化学剂费用折合 0.62 元/m<sup>3</sup>,总计成本约 0.80 元/m<sup>3</sup>。

## 4 结论

(1) 采用 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 组合工艺对污水中的

表 1 人造岩心模拟实验结果

Tab.1 Result of the artificial core experiment

| 渗透层 | 渗透率伤害程度, % |       |
|-----|------------|-------|
|     | 深度处理前      | 深度处理后 |
| 高   | 28.81      | 16.81 |
| 中   | 46.21      | 20.12 |
| 低   | 44.10      | 21.4  |

HPAM 进行处理。在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量为 660 mg/L、O<sub>3</sub> 投加量为 230mg/(L·h)、20w 紫外灯和 pH 值 4.0 的条件下,反应 2 h 后,污水中 99.47% 的 HPAM 被去除,水中的油可完全被去除,处理速度为 0.5 m<sup>3</sup>/(kW·h)。

(2) 精细过滤对污水中的细小悬浮固体有良好的去除效果,过滤后悬浮物含量和固体颗粒直径中值均明显降低。

(3) 经 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 精细过滤组合工艺处理的沉降—过滤含聚合物污水,水质达到大庆油田含聚合物污水注水控制指标的要求,可用于处理经沉降—过滤后的不合格含聚合物污水。

### 参考文献:

- [1] 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,2003,13(1):19-23.
- [2] 严忠,陈玉萍,张茂胜,等.新疆油田含聚污水处理技术应用研究[J].油气田环境保护,2009,19(2):18-21.
- [3] 荆国林,于水利,韩强.聚合物驱采油污水处理技术研究进展[J].工业污水与废水,2004,35(2):16-18.
- [4] 余政哲.化学氧化及高级氧化工艺处理废碱液的研究[J].哈尔滨工业大学学报,2004,36(8):1111-1117.
- [5] 潘国龙.催化氧化法处理含硫废水[J].环境工程,2000,11(4):15-17.
- [6] 温沁雪,赵哗.油田含聚丙烯酰胺废水处理研究进展[J].化工环保,2009,29(1):39-42.
- [7] 钟理,张浩.催化氧化法降解废水过程[J].现代化工,1999,19(5):16-19.
- [8] 雒维国,徐苏欣,王世和.采油污水中聚丙烯酰胺的化学降解特性研究[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(12):38-42.
- [9] 罗一善,张忠智,赵树英,等.聚合物驱采油污水处理研究进展[J].石油化工高等学校学报,2003,16(1):9-13.
- [10] 陈颖,崔军明,王宝辉,等.光催化氧化降解水中聚丙烯酰胺的可行性研究[J].大庆石油学院学报,2001,25(2):82-83.
- [11] 孔繁华,宋吉水,刘书孟.含聚污水回注对油层伤害研究[J].大庆石油地质与开发,2001,20(2):95-97.