

doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2010.04.010

油田联合站老化原油成因与脱水方法研究*

杨忠平¹ 王宗智¹ 田喜军² 王占生¹

(1. 中国石油安全环保技术研究院; 2. 吉林油田公司勘察设计院)

摘 要 对老化油进行回收再处理,不仅可以使其达到净化油标准出厂销售,同时还可以保障脱水系统的正常运行操作。为此,首先对老化油的组成进行了分析,并对老化油的形成原因展开研究,在此基础上,开展化学破乳与氧化破乳老化油脱水的技术评价。研究结果表明,扶余采油厂老化油含水率平均 62.2%,乳化状态稳定,胶体 FeS 颗粒的大量存在是老化油生成的主要原因,氧化破乳对于老化油脱水更为有效,硝酸—硝酸钾在 3%投加量下,老化油的含水率可降至 5%以下,达到原油出厂指标。

关键词 吉林油田 老化原油 硫化亚铁 破乳 脱水

0 引 言

随着吉林油田扶余采油厂热采、调剖等采油工艺技术的应用,采出液性质发生变化。导致联合站脱水系统沉降罐内形成的老化油加厚。老化油的破乳脱水极为困难,它会随着分离后的净化油、污水等进入其他处理环节,严重破坏油水分离过程,影响原油脱水质量和含油污水处理效果,威胁到采出液和含油污水处理设施的正常运行^[1-3]。对老化油进行回收再处理,不仅可以使其达到净化油标准出厂销售,同时还可以保障脱水系统的正常运行操作,兼具环境与经济效益。

1 老化油组成

1.1 实验方法

老化油与净化油(脱水原油)样品均取自扶余油田中心处理站,采样日期分别为 2009 年的 1 月(1[#]样品)、3 月(2[#]样品)、4 月(2[#]样品);净化油采样日期为 2009 年 3 月。样品含水率分析主要采用 GB/T 260—88《石油产品水分测定法》,SH/T 0509—1992《石油沥青组分测定法》^[4]。样品水相分析主要是 Fe²⁺、S²⁻等指标,样品固相分析主要为 FeS 以及机械杂质含量。

1.2 老化油与净化油含水率分析

样品进行实验室测定。老化油 1[#]样品含水率为 46.8%,2[#]样品 68.9%,3[#]样品 70.9%,而净化油为 1.6%。含水率分析表明,与净化油相比,老化油不仅

含水率较高(平均 62.2%),而且含水率波动较大(在 46.8%~70.9%之间)。低温破乳或静置会导致游离水析出,但大部分水仍然与油乳化较好。

1.3 老化油与净化油的四组分分析

净化油沥青质含量 0.32%,老化油平均为 0.65%,老化油的沥青质含量较高。老化油胶质含量平均为 8.80%,略低于净化油的 9.16%。老化油与净化油在沥青质与胶质含量上相差不大。老化油与净化油四组分含量分析结果见表 1。

表 1 老化油与净化油四组分含量 %

分析指标	1 [#] 老化油	2 [#] 老化油	3 [#] 老化油	净化油
沥青质	0.64	0.68	0.62	0.32
胶质	8.70	9.23	8.48	9.16
芳香化合物	15.65	16.61	15.25	15.77
饱和烃	49.02	52.03	47.76	51.92

1.4 老化油与净化油的固相含量分析

将老化油样品中分离出的黑色固体颗粒用水配制成分散体系,然后用库尔特粒度仪进行粒径分布分析。黑色固体颗粒通过高速离心机分离后烘干,研磨后用 X 射线衍射仪对其晶体结构进行测定,确定为 FeS。老化油与净化油的 FeS 与不溶固体含量,以及 FeS 粒径分布见表 2。

与净化油相比,扶余油田老化油中含有大量的 FeS 颗粒与机械杂质,FeS 含量平均高达 501.33

* 基金项目,吉林油田生产科研发资金资助项目,编号开科 08063
杨忠平,2006 年毕业于吉林大学环境工程专业,硕士,工程师,现在中国石油安全环保技术研究院工作,主要从事石油行业的废水处理、固废处理工作。通信地址:北京海淀区志新西路 8 号,100083

表 2 老化油与净化油固相含量分析结果

分析 指标	1 [#] 老化油	2 [#] 老化油	3 [#] 老化油	净化油
FeS 含量/ (mg/L)	502	491	511	未检出
FeS 粒径 分布/(μm)	3.66~ 66.68	4.35~ 70.46	5.12~ 67.42	未检出
不溶固体含量/ (mg/L)	51	63	55	/

mg/L,不溶固体杂质平均 56.33 mg/L。FeS 作为界面活性物质,有助于油水乳化,促进油—水中间过渡层生成。老化油中 FeS 粒径分布为 3.66~70.46 μm ,呈胶体状态,因而活性更强。

1.5 老化油水相组成分析

老化油水相的组成也是老化油组成的重要部分,其中 Fe^{2+} 、 S^{2-} 等指标对于推测老化油形成机理具有重要意义。老化油中含有较多的 Fe^{2+} 、 S^{2-} ,可见这两种离子对老化油的形成贡献较大,初步判断其为老化油形成的主要原因。

老化油水相离子浓度分析结果见表 3。

表 3 老化油水相组成分析结果 mg/L

分析 指标	1 [#] 老化油	2 [#] 老化油	3 [#] 老化油	净化油
Ca^{2+}	839	812	1012	825
Mg^{2+}	101	86	132	127
Na^{+}	21100	20100	24600	22300
HCO_3^{-}	64	87	52	56
Cl^{-}	10139	12645	15023	11500
SO_4^{2-}	12	26	17	13
Fe^{2+}	185	174	199	36
S^{2-}	182	157	209	28

老化油与净化油水相中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^{+} 、 Cl^{-} 、 HCO_3^{-} 、 SO_4^{2-} 指标比较接近;但对于关键指标 Fe^{2+} ,净化油水相含量仅为 36 mg/L,而老化油水相 Fe^{2+} 含量高达 174~199 mg/L;净化油水相中 S^{2-} 含量仅为 28 mg/L,而老化油水相 S^{2-} 含量高达 157~209 mg/L。

2 老化油产生的机理研究

通常认为:采出液处理工艺、天然活性组分是油—水中间过渡层形成的原因。硫酸盐还原菌(SRB)腐蚀管道生成 FeS,FeS 富集在油水过渡层中,也会使中间层不断加厚形成老化油^[5-8]。对于扶余油田的老化油的产生机理还要具体分析。

2.1 胶质、沥青质乳化机理

原油中的胶质、沥青质等带有强极性基团,表面活性高,吸附在油水界面,可形成高弹性的界面膜,胶质、沥青质含量越高,油水界面膜强度越高,乳状液也越稳定^[9-11]。在稠油油田,胶质、沥青质等强极性组分被认为是造成油水乳化的主要原因。然而分析扶余油田老化油与净化油的胶质、沥青质含量可知,沥青质含量较低,胶质含量相差不大,说明胶质、沥青质并不是形成老化油的主要原因。

2.2 硫化亚铁乳化机理

以 1[#] 老化油样品为例,FeS 粒度分布在 3.661~66.68 μm 之间,平均为 5.813 μm ,其他老化油样品中 FeS 粒度分布也很相似。FeS 颗粒呈胶态,是乳状液的良好稳定剂。利用 SY/T 0532—1993《油田注入水细菌分析方法 绝迹稀释法》,老化油中检测到 SRB,老化油的产生与 SRB 新陈代谢过程有关,SRB 以菌落形态附着在设备与管道内壁,其大量繁殖会给金属材料带来严重腐蚀,同时产生黑色 FeS 沉积,富集在脱水器的油水过渡层中,起到稳定乳化液的作用。胶态 FeS 颗粒对油—水中间过渡层的稳定机理是堆积在油水界面上,形成紧密排列的刚性界面膜,阻止水滴之间聚结,促进老化油形成。

2.3 硫化亚铁乳化机理的验证

采用溶剂分离-离心法从扶余油田老化油中分离出胶态 FeS 颗粒,将其与取自扶余油田的净化油、新鲜水混合,配制成含水率为 70.0% 的原油乳状液,在 80℃ 条件下振荡 6 h,然后静置沉降 6 h,观察油水界面情况。结果表明,当胶体 FeS 颗粒超过 100 mg/L,静置 2 h 时,油水发生分离,脱出污水由黑色变成淡黄色,油—水界面开始出现明显的中间过渡层;当胶体 FeS 颗粒含量继续增加时,油—水过渡层明显增厚。而扶余油田老化油中 FeS 含量高达 500 mg/L 以上,因此可以判断胶体 FeS 颗粒的大量存在是老化油形成的主要原因。

3 老化油化学、氧化破乳脱水方法研究

老化油成分复杂,破乳脱水很难。大部分油田通

过研制、筛选适合类型的破乳剂破坏油水界面膜以回收原油,多采用强电解质与破乳剂复配。也有油田采用特殊破乳剂使 FeS 转移到油相而处理老化油,但对于原油品质影响较大^[12-15]。本文分别采用化学破乳与氧化破乳方法来实现对老化油的脱水。

3.1 老化油化学破乳技术研究

3.1.1 化学破乳原理

破乳机理有两种:一是使乳液微粒的双电层受到压缩或表面电荷得到中和,从而使微粒由排斥状态转

变为能接触碰撞的聚并状态;二是使乳化剂界面膜破裂或被另一种不会形成牢固界面膜的表面活性物质代替,使油粒得以释放和并聚。

3.1.2 化学破乳结果与分析

3.1.2.1 破乳剂类型筛选

考察阳离子与非离子型破乳剂对扶余油田老化油的处理效果,因是定性考察,药剂投加量均为 2.0%,破乳沉降温度 65℃,静置 12 h 后测量老化油含水率。化学破乳处理后老化油含水率数据如表 4 所示。

表 4 破乳剂类型对老化油脱水效果的影响 %

破乳剂种类	破乳剂名称	1# 破乳前含水率	1# 破乳后含水率	2# 破乳前含水率	2# 破乳后含水率	3# 破乳前含水率	3# 破乳后含水率
阳离子型	83907	65.4	46.7	55.4	47.9	65.3	44.1
非离子型	OX909	70.8	23.1	60.8	30.7	63.5	24.3
非离子型	OX983	70.8	44.2	60.1	22.0	67.7	40.9
非离子型	AP—8512	70.8	37.3	58.3	31.2	60.8	35.6
非离子型	AE—01	56.0	45.8	56.1	45.6	66.3	43.3

乳化剂筛选实验发现非离子型 OX909 破乳剂对扶余油田老化油的脱水具有明显效果,且普适性能好。再进行扩展实验,确定破乳剂加量及恒温静置沉降时间。

3.1.2.2 OX909 破乳剂最佳投加量

在 5 个 100 mL 具塞量筒中各加入 100 mL 脱除游离水的老化油样品(含水率 63.4%),分别加入不同剂量的破乳剂 OX909,振荡 200 次后,置入 65℃ 恒温水箱中,静置 24 h 后测定油层含水率。OX909 投加量质量百分比对老化油的破乳脱水效果影响见表 5。

表 5 OX909 投加量对老化油破乳脱水效果的影响

投加量/%	脱水体积/mL	破乳后含水率/%
0.5	9.0	40.6
1.5	20.5	23.9
2.0	28.0	16.8
2.5	28.0	17.5
3.0	27.5	19.8

由表 5 可知,对于扶余油田的老化油破乳,OX909 最适合的投加量为 2%,但 24 h 内,老化油的

含水率仍为 16.8%,没有达到原油出厂 5% 的指标要求。

3.1.2.3 化学破乳最佳沉降时间

在具塞量筒中分别加入 100 mL 处理后的扶余油田老化油,加入 2% 的 OX909 破乳剂,考察不同沉降时间下的老化油破乳脱水效果。沉降时间对老化油破乳脱水效果见表 6。

表 6 沉降时间对老化油破乳脱水效果的影响

静置时间/h	含水率/%
0	70.8
12	33.2
24	26.1
36	25.4
48	23.3
72	22.9

由表 6 数据可知,随着沉降时间的增加,破乳后的老化油含水率逐渐降低。当沉降时间超过 48 h 后,含水率降低幅度不大,最佳沉降时间为 48 h,老化

油含水率不能达到原油出厂 5% 的指标要求。

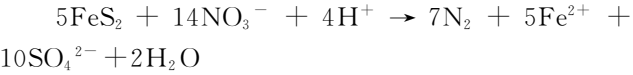
3.2 氧化破乳脱水研究

对于扶余油田的老化油,化学破乳难以达到既定研究目标。因此采用氧化破乳手段来解决老化油的脱水问题。

3.2.1 硝酸-硝酸钾氧化破乳机理

硝酸 硝酸盐可将已生成的硫化氢和硫化亚铁氧化成单质硫或硫酸根,破坏硫化亚铁在油水界面形成的高强度界面膜,使水滴之间易于聚结,更易于水滴与水相之间的融合。

反应方程式如下:



3.2.2 氧化破乳结果分析

在 5 个 100 mL 具塞量筒中各加入 100 mL 经脱除游离水的老化油样品(1# 老化油、2# 老化油、3# 老化油),首先分别加入不同剂量的硝酸钾,然后加入硝酸,振荡 5 min 后,置入 65℃ 恒温水浴箱中,静置 24 h 后测定油层含水率。

3.2.2.1 硝酸-硝酸钾最佳投加量

硝酸-硝酸钾投加量质量百分比(即为质量百分比)对老化油的除硫破乳脱水作用见表 7。

表 7 硝酸-硝酸钾投加量对老化油除硫破乳脱水作用 %

投加量	1# 老化油 含水率	2# 老化油 含水率	3# 老化油 含水率
0	59.3	56.7	69.5
0.5	20.6	21.1	22.1
1	10.7	13.2	10.9
2	5.59	7.01	5.74
3	3.77	4.97	3.21
4	3.83	4.11	3.23
5	3.79	3.65	3.35

由表 7 的数据可知,对于扶余油田的老化油破乳,硝酸-硝酸钾最适合的投加量为 3%,1# 老化油含水率最低可达 3.77%,2# 老化油含水率最低可达 4.97%,3# 老化油含水率最低可达到 3.21%,均满足原油作为商品出厂的指标 5%。

3.2.2.2 最佳沉降时间

在 5 支具塞量筒中分别加入 100 mL 脱除游离水的老化油(1# 老化油、2# 老化油、3# 老化油),加入

3% 的硝酸-硝酸钾,考察不同沉降时间下老化油的破乳脱水效果。沉降时间对老化油除硫破乳脱水效果见表 8。

由表 8 数据可知,随着沉降时间增加,具塞量筒顶部提取的原油样品含水率降低,沉降 48 h 时即可获得最佳的原油回收率,而且其老化油含水率指标达到出厂要求。

表 8 沉降时间对老化油除硫破乳脱水效果

静置时间/h	0	12	24
1# 提取净化油量/g	0	20.05	20.05
1# 含水率/%	—	3.85	3.31
2# 提取净化油量/g	0	20.02	20.03
2# 含水率/%	—	3.12	3.01
3# 提取净化油量/g	0	20.00	20.01
3# 含水率/%	—	3.66	3.23
静置时间/h	36	48	72
1# 提取净化油量/g	20.04	20.01	20.02
1# 含水率/%	2.71	2.11	2.13
2# 提取净化油量/g	20.05	20.05	20.03
2# 含水率/%	2.27	2.03	2.01
3# 提取净化油量/g	20.01	20.03	20.05
3# 含水率/%	2.52	2.24	2.21

4 结 论

◆ 扶余油田老化油含水率平均 62.2%,乳化状态稳定;老化油中沥青质含量平均 0.65%,胶质含量平均 8.80%,老化油与净化油在沥青质与胶质含量上相差不大;老化油中固相主要是 FeS 胶体颗粒与机械杂质,FeS 含量平均高达 501.33 mg/L,粒径分布为 3.66~70.46 μm;老化油水相中的 Fe²⁺ 高达 174~199 mg/L;S²⁻ 高达 157~209 mg/L。

◆ 胶质、沥青质不是扶余油田老化油生成的主要原因,胶体 FeS 颗粒的大量存在是老化油生成的主要原因。SRB 菌代谢产生 H₂S,腐蚀金属材料后生成胶态 FeS 颗粒,胶态 FeS 颗粒堆积在油水界面上,形成紧密排列的刚性界面膜,促进老化油的形成。

◆ 对于扶余油田的老化油破乳,OX909 最适合的投加量为 2%,但 24 h 内,老化油的含水率仍为在 16.8%,没有达到原油出厂 5% 的指标要求。采用硝

(下转第 51 页)

管理。

◆ 整合现有资源,如地理信息系统(GIS)、数据采集与监控系统(SCADA)^[8]等,开发集 GIS 各种功能于一体的油气管道安全运行数字化技术,实现在役油气管道实时安全可靠反演、评价和预测。

◆ 加强实时数据采集、信息提取,引入管道工况跟踪技术^[9],形成油气管道实时风险评价分析技术^[10]。

◆ 可借助蒙特卡罗模拟法、类分法、神经网络法、支持向量机法、椭圆法、随机有限元法、概率分析法、遗传算法和不交最小路算法等国内外油气管道可靠性及其优化方法,加强风险评估理论的研究,逐步实现管道完整性技术管理将是油气管道行业的发展趋势。

参考文献

- [1] 汪涛,张鹏,刘刚,等.城市天然气管道运行的可靠性分析[J].油气储运,2003,23(3):15-18.
- [2] 王玉梅,郭书平.国外天然气管道事故分析[J].油气储运,2000,19(7):5-10.

- [3] 黄瑞祥.可靠性工程[M].北京:清华大学出版社,1990.
- [4] 疏松桂,唐信青.故障树手册[M].北京:原子能出版社,1987.
- [5] 曲慎扬.油气管道可靠性评价指标及其计算[J].油气储运,1996,15(4):1-4.
- [6] 苏哈列夫 Mr,斯塔夫洛夫斯基 E P,卡拉谢维青 A M.干线管道设计中的可靠性问题[J].油气储运,1997,16(12):20-25.
- [7] 宋东昱,严大凡.天然气管道可靠性特征量[J].天然气工业,1997,17(6):50-53.
- [8] 曾力,张广煜.天然气长输管线 SCADA 系统[J].煤气与热力,2002,22(2):160-162.
- [9] Tom K, Marty M, Jill N, et al. Performance tracking system provides operators with valuable data[J].Oil & Gas, Journal, 2003,3:58-63.
- [10] 郑贤斌.油气长输管道实时风险评价系统分析[J].石油规划设计,2007,18(5):10-13.

(收稿日期 2010-05-28)

(编辑 王薇)

(上接第 32 页)

酸-硝酸钾氧化破乳除硫方法处理老化油,最佳投加量为 3%,沉降 48 h 后,老化油的含水率可降至 5% 以下,达到出厂标准。

参考文献

- [1] 马健伟.脱水器垮电场原因分析及解决措施[D].大庆:大庆石油学院,2005.
- [2] 吴迪,孟祥春,赵凤玲,等.含硫化亚铁颗粒的乳化原油净化处理方法[J].油气田环境保护,2003,13(1):37-39.
- [3] 邢黎.老化油处理工艺探讨[J].油气田地面工程,2007,26(2):52.
- [4] 中华人民共和国石油化工行业标准 SH/T 0509-1992《石油沥青组分测定法》.
- [5] 陈霞,李杰训,李东成.油水中过渡层的预防及处理技术[J].油气田地面工程,2002,21(5):51-53.
- [6] 张守献,高国强,孙双立,等.坨五站中间乳化层快速增长原因及治理方案[J].油田化学,2003,20(4):338-341.
- [7] 衡英杰,潘永梅,袁国英.油田开发后期老化油的构成及现场处理效果分析[J].石油天然气学报,2005,27(6):939-940.

- [8] 吴迪,孟祥春,张瑞泉,等.胶态 FeS 颗粒在电脱水器油水界面上的沉积与防治[J].油田化学,2001,18(4):317-319.
- [9] 聂建波,黄万抚.乳状液破乳机理研究进展[J].江西有色金属,2004,18(2):38-40.
- [10] 杨小莉,陆婉珍.有关原油乳状液稳定性的研究[J].油田化学,1998,15(1):87-95.
- [11] 聂麦茜.石油中间乳化油破乳研究[J].西安建筑科技大学学报,1997,29(3):254-256.
- [12] 任广哲.老化油脱水处理存在的问题及解决办法[J].油气田地面工程,2008,28(8):41-42.
- [13] 董广平,王媛媛.联合站老化油处理新工艺[J].油气田地面工程,2007,26(10):32-33.
- [14] 李成龙,赵作滋,郑邦乾,等.马岭油田原油化学脱水过程中溢流罐内形成的中间层乳状液的处理[J].油田化学,1995,12(4):342-346.
- [15] 周玉贺,王军,曹想.原油脱水中油-水中间过渡层的处理[J].石油规划设计,2000,11(2):34-35.

(收稿日期 2010-05-10)

(编辑 李娟)