

# 含聚污水悬浮固体含量测定方法改进

严 忠 陈玉萍 倪丰平 胡 君 周新艳

(中国石油新疆油田公司实验检测研究院)

**摘 要** 采用石油天然气行业标准推荐的滤膜法测定油田含聚合物采出水(简称含聚污水)中悬浮固体含量时,过滤时间长而测定值偏高。文章分析了新疆油田含聚污水中固相颗粒物的分布特点,考察了滤膜法存在的问题及影响因素:残余聚合物含量、聚合物分子量、温度等,考察了水中残余聚合物浓度与滤膜截留量的关系,建立了适合含聚污水中悬浮固体含量的测定方法——高速剪切法,验证了该方法的精密度,并以新疆油田现场聚驱和二元复合驱采出水为对象,评价新方法的有效性。

**关键词** 聚合物; 采出水; 悬浮固体; 测定方法; 改进

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2015.02.007

文章编号: 1005-3158(2015)02-0019-05

## 0 引 言

由于含聚合物采出水(简称含聚污水)中大分子聚合物等化学药剂改变了污水的过滤性能,导致过滤速度慢,聚合物在过滤中被滤膜截留,污水中悬浮固体含量发生改变。其主要原因是聚合物被截留引起悬浮固体含量升高,导致处理后的含聚污水中悬浮固体含量普遍不达标<sup>[1]</sup>。为此,SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》中 5.2.5.4 中增加了针对含聚水样的悬浮固体测定方法,但经室内实验验证,该方法对复杂含聚污水的适应性较差。因此,研究新疆油田含聚污水水质特点,改进含聚污水中悬浮固体的分析方法具有重要意义。

## 1 水中残余聚合物对悬浮固体测定的影响

### 1.1 含聚污水中悬浮固体的粒径分布

与常规污水相比,含聚污水具有以下特点:污水黏度增加,水中胶体颗粒的稳定性增大,携带的泥沙量较大。水驱污水与含聚污水悬浮固体粒径分布比较见表 1。

聚合物驱采出液混合污水中悬浮固体颗粒粒径分布约为 1~10  $\mu\text{m}$ ,体积平均粒径为 3~8  $\mu\text{m}$ ,通常情况下,较常规水驱污水中悬浮固体的体积平均粒径小很多,说明含聚污水中悬浮固体的分散程度更高<sup>[2]</sup>。

### 1.2 滤膜法测定含聚污水中悬浮固体的影响因素

在行业标准 SY/T 5329—2012 中,悬浮固体被定义为:“通常是指在水中不溶解而又存在于水中不能

表 1 水驱污水与含聚污水的粒径分布比较

取样点	含聚浓度/ (mg/L)	d(0.1)/ $\mu\text{m}$	d(0.5)/ $\mu\text{m}$	d(0.9)/ $\mu\text{m}$	体积平均 粒径/ $\mu\text{m}$
水驱污水 1	0	4.078	20.194	39.746	21.812
含聚污水 1	140.4	1.142	2.896	7.218	4.061
含聚污水 2	293.9	1.323	2.895	5.918	3.322
含聚污水 3	286.4	1.407	5.534	7.257	6.252
含聚污水 4	188.6	1.306	3.416	7.406	3.961

注:含聚污水 1~含聚污水 4 为现场不同单井含聚污水,含聚浓度指溶液中含有的聚合物浓度,下同。

通过过滤器的物质”。该标准测定的悬浮固体是未滤过平均孔径 0.45  $\mu\text{m}$  的纤维素酯微孔膜,未被汽油或石油醚洗去的不溶于油水的固态物质。截留在滤膜表面的聚合物如不被洗去,即被计入悬浮固体,这将导致悬浮固体测定值偏高。为进一步考察采用滤膜法在测定含聚污水悬浮固体过程中,不同因素对测定结果的影响,室内实验开展了相应的验证工作。

#### 1.2.1 残余聚合物含量

由于水中残余聚合物互相搭联的空间网络结构,导致其可吸附、截留在滤膜上,堵塞滤孔,从而滤膜通量降低、过滤时间延长。严重影响水中悬浮固体含量测定结果的准确性和测定过程的时效性。

#### 1.2.2 聚合物分子量

在相同残余聚合物浓度条件下,过滤同一体积溶液所需时间将随着水中残余聚合物分子量的增大而延长。相比之下,大分子聚合物易截留在滤膜上,堵

严忠,2003年毕业于中国石油大学(北京)石油工程专业,高级工程师,现在中国石油新疆油田公司实验检测研究院从事油田化学剂研究和含油污水处理方面工作。通信地址:新疆克拉玛依市准噶尔路 32 号新疆克拉玛依市实验检测研究院环境监测(水质)中心,834000

塞滤孔,延长过滤时间。

### 1.2.3 温度

在恒定过滤时间下,当含聚污水温度升高,滤液体积增加,悬浮固体含量下降,说明随温度升高,溶液中残余聚合物在滤膜表面的截留、吸附量会有所下降;滤膜的透过率将得到改善,过滤时间有所缩短<sup>[3]</sup>。

### 1.3 滤膜截留聚合物量测定

为了进一步考察残余聚合物在滤膜法过滤过程中的最终去向,定量配制不同浓度的含聚污水测定悬浮固体含量,分别测定滤液中和清洗后滤膜溶液中的聚合物浓度。结果见表 2。

表 2 水中残余聚合物浓度与滤膜截留量的关系

序号	0	1	2	3	4	5
聚合物含量/(mg/L)	0	50	100	200	300	400
过滤时间/min	0.27	23.33	34.17	29.55	17.83	11.08
滤液体积/mL	100	64	34	17	12	8
悬浮固体含量/(mg/L)	3.21	12.5	73.53	147.06	241.67	287.5
滤液聚合物含量/(mg/L)	0	37.34	46.96	64	110.97	117.27
滤膜截留聚合物量/(mg/L)	0	5.37	44.41	104.74	165.12	173.34
修订悬浮固体含量/(mg/L)	3.21	7.13	29.12	42.32	76.55	114.16

上述结果表明,滤膜截留聚合物量随着水中残余聚合物浓度的增加而增加。同理,由于滤膜表面单位面积上聚合物截留量增加,则滤液中残余聚合物相对含量表现出下降的趋势。由于整个实验过程中,过滤体积随着水中残余聚合物浓度的增加而急剧减少,将会增大悬浮固体含量测定方法的误差<sup>[4]</sup>,从表 2 中修订悬浮固体含量换算结果也得到进一步的验证。

## 2 悬浮固体含量测定方法改进研究

为消除水中残余聚合物对悬浮固体测定结果的影响,进一步提高滤膜法测定结果的准确性,筛选、优化、提高水中残余聚合物滤膜通量的方法是关键。常规方法有两种:一种是采用物理机械降解方法,通过高速剪切,使水中高分子长链变为“破碎的短链”,从而提高含聚污水透过滤膜的通量;另一种是采用化学氧化降解方法,通过投加一定量的化学氧化剂,促使水中高分子化合物彻底氧化降解为“小分子”,从而减少聚合物在滤膜上的截留。以上两种方法在理论上

均能提高含聚污水悬浮固体测定值的准确性,同时也将缩短测定时间。选择何种方法,还应看待测流体介质的复杂程度,最终通过室内实验,确定合理的解决办法。在室内开展以下研究,进一步考察、验证上述方法的适应性。

### 2.1 含聚污水预处理方法的探索

#### 2.1.1 高速剪切测定模拟水中悬浮固体含量效果初评(滤膜法)

室内用自来水配制不同浓度的含聚污水,利用 6 000 r/min 以上的搅拌仪器,进行高速剪切(搅拌时间约 3 min),并将剪切后的溶液分别进行悬浮固体含量、滤液和滤膜表面聚合物浓度测定,并对剪切前、后的溶液进行黏度测定。结果见图 1。

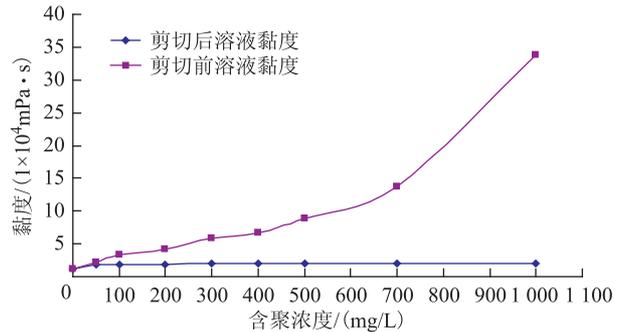


图 1 剪切前后含聚污水黏度变化对比

从悬浮固体测定结果可以看出,在测定悬浮固体过程中,经过高速剪切的含聚污水中残余的聚合物近乎 100%透过滤膜进入滤液中,滤膜表面无截留,水中悬浮固体含量测定结果的准确性显著提高。从相对误差结果看,与空白样品比较,不同浓度溶液均存在差异性,这与工业品聚合物中可能携带少量杂质也有一定的关系。

从黏度变化结果看,剪切前的溶液黏度随着含聚污水浓度的升高呈现上升的趋势(2.22~33.86 mPa·s);而剪切后的溶液随着含聚污水浓度的升高,其黏度变化值较恒定,近乎接近水的黏度(1.87~1.97 mPa·s)。经过剪切的样品,无论是滤膜的过滤时间、测定样品的黏度以及悬浮固体含量都大幅度降低,通过这一途径可在一定程度上提高、改善滤膜法测定含聚污水中悬浮固体含量的准确度和检测效率。

#### 2.1.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化法测定模拟水中悬浮固体含量影响因素及效果分析(滤膜法)

室内采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化技术,在含聚污水(用自来水配制的聚合物溶液)中投加一定浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后,考察投加前后含聚污水中悬浮固体含量的变化状况。实验结果见表 3。

表3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化前后含聚污水中悬浮固体含量测定结果对比

序号	残余 PAM/ (mg/L)	过滤体积/ mL	过滤时间/ min		悬浮固体含量/ (mg/L)		滤液聚合物含量/ (mg/L)		滤膜聚合物含量/ (mg/L)	
			未加 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	投加 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	未加 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	投加 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	未加 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	投加 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	未加 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	投加 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
0	0	100	0.20	0.20	2.11	2.14	0	0	0	0
1	25	100	28.90	0.20	12.34	4.98	18.77	25.86	5.73	0
2	50	100	41.78	0.22	20.74	4.82	41.72	48.79	10.15	0
3	100	100	58.30	0.23	79.58	5.66	52.53	98.99	46.63	0
4	200	50	>60	0.25	149.23	5.92	69.72	189.56	136.44	0
5	300	100	—	0.27	—	7.59	—	317.55	—	3.10
6	400	100	—	0.28	—	6.88	—	386.29	—	2.21
7	500	100	—	0.28	—	7.84	—	486.27	—	4.11

PAM:2 500 万分子量;

备注 实验条件:样品加热到 60℃,投加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 30 min;

考察方法采用 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》中的滤膜法。

从上述结果可以看出,经过 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化后,含聚污水中 HPAM(阴离子聚丙烯酰胺)化学降解为小分子碎片,减少聚合物在滤膜上的截留,从而提高了含聚样品中悬浮固体测定的准确性,同时明显缩短了测定时间。结果还显示:含聚浓度 100 mg/L 溶液其悬浮固体测定时间由氧化前的 58.3 min 降至氧化后的 0.23 min,且水中悬浮固体含量测定的准确性也有显著提高<sup>[5]</sup>。

但是在含有 S<sup>2-</sup>、Fe<sup>2+</sup> 的含聚污水中,采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化方式,在水中可快速生成难溶于水的氧化产物。随着氧化产物浓度的增加,水中悬浮固体含量呈现明显的上升趋势,给悬浮固体测定的准确性带来一定的影响。通过室内模拟实验发现,投加一定浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可以有效提高水中残余聚合物的滤膜通量,减少聚合物对悬浮固体含量测定结果的影响程度。但是,考虑到现场含聚污水的复杂性,采用化学氧化法测定含聚污水中悬浮固体含量时,还需考虑以下几个方面的不确定性。

①含聚污水中还原性离子含量测定值不可控:不稳定离子在被氧化后可能以多种形态存在,在一定程度上可能提升上述的影响趋势,所以在采用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化测定悬浮固体过程中,应事先准确计算样品中不稳定离子含量,应定量扣除不稳定离子生成难溶于水的氧化产物含量。这是一个较复杂的化学推导过程,给现场操作人员带来不便。

②含聚污水中部分固相颗粒在氧化剂的作用下,可能发生形态和性质的变化。

③H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量难以控制:现场含聚污水的 pH 值、水中含油、残余聚合物量、黏土颗粒以及不稳定金属离子等,均对氧化剂性能的发挥和药剂的消耗产生一定的影响,同时,现场水质的不稳定性,也对氧化剂合理投加量和反应时间的优化构成影响,这些不确定因素的存在,都将对悬浮固体测定结果的准确性产生影响<sup>[6]</sup>。

综上所述,采用化学氧化法消除含聚污水中残余聚合物对滤膜透过性的影响,存在较多不可控因素,因此,建议不采用该方法。

## 2.2 高速剪切法测定悬浮固体含量精密度的验证

根据室内采用高速剪切预处理方法,在消除水中残余聚合物对滤膜过滤影响方面取得较好的效果,不仅提高了检测速度,而且测定结果在一定程度上反映了较真实的水质状况。为进一步验证改进后的滤膜法对悬浮固体含量测定准确性的影响,室内通过测定不同过滤体积下的悬浮固体含量,考察测定值的误差大小以及通过相对平均偏差的计算,判定数据的离散程度或精密度。结果见图 2。

图 2 结果表明:同一样品,不同过滤体积,按照滤膜法测定水中悬浮固体含量存在不同程度的相对平均偏差,根据标准规定以 1 000 mL 过滤体积为基准,随着过滤量的降低,水中悬浮固体含量测定值相对平均偏差呈现上升趋势,特别是低于 500 mL 的过滤体积,其测定不同过滤体积的相同的含聚污水,悬浮固体含量测定结果相对平均偏差趋势存在较大幅度的

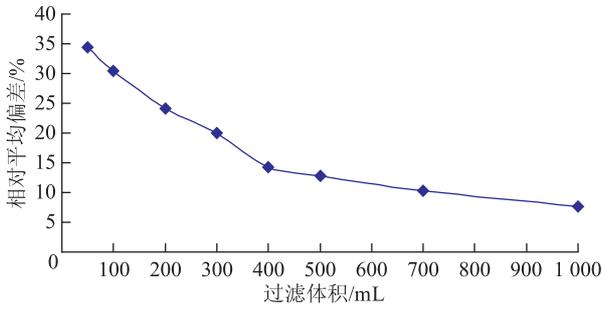


图 2 不同过滤体积的相同含聚污水悬浮固体含量测定结果相对平均偏差趋势

上升,进一步证明了过滤量对测定结果精度有一定影响。为避免方法误差产生的影响,建议在悬浮固体测定过程中,控制过滤体积在 500 mL 以上为宜。

### 3 含聚污水悬浮固体含量测定改进方法验证

根据上述研究成果,为进一步验证改进后的滤膜法对含聚污水悬浮固体含量测定的可行性,室内分别对聚驱污水和二元驱污水进行了悬浮固体含量的测定,并根据测定结果,在测定条件的选择上进行了筛选优化,实验温度:60℃;剪切时间:3 min,剪切前后的样品在测定过程中均恒温至规定的实验温度。实验结果见表 4、表 5。

表 4、表 5 结果表明,改进后的滤膜法(样品经高速剪切后恒温 60℃)测定的悬浮固体含量明显低于改进前测定结果,过滤时间也明显缩短。优化后的改进方法测定样品的黏度明显降低,悬浮固体含量测定值有所降低,测定值降低率分别为 44.7% 和 30.3%。另外,从上述结果还可以看出,对于新疆砾岩低渗透油藏而言,由于受地层多孔介质(孔喉、裂缝)的剪切,采出含聚污水的黏度均远低于室内实验配制聚合物溶液的黏度,但明显高于水驱污水黏度,由于携带大量的固相颗粒(与水驱相比,固相颗粒具有分布较均匀、粒径较小特点),给传统滤膜法测定悬浮固体含量带来一定的困难。

表 4 含聚污水与二元驱污水水质特性比较

检测项目	含聚污水混合样品 A	二元驱污水混合样品 B
残余 PAM/(mg/L)	531	487
总铁/(mg/L)	5	7
含油/(mg/L)	22	31
表面活性剂/(mg/L)	0	342
pH	7.71	7.58

表 5 滤膜法改进前后测定现场含聚污水中悬浮固体含量

检测项目	含聚污水混合样品 A			
	剪切前		剪切后	
	23℃	60℃	23℃	60℃
黏度(23℃)/(mPa·s)	2.17	1.94	1.97	1.18
过滤体积/mL	200		200	
过滤时间/min	37	35	28	3
滤膜截留量/(mg/L)	59.8	48.7	29.9	0
悬浮固体含量/(mg/L)	75.4	69.8	57.6	41.7
测定值降低率/%	44.7(剪切后 60℃测定值)			
检测项目	二元驱污水混合样品 B			
	剪切前		剪切后	
	23℃	60℃	23℃	60℃
黏度(23℃)/(mPa·s)	2.04	1.85	1.91	1.12
过滤体积/mL	200		200	
过滤时间/min	45	41	39	5
滤膜截留量/(mg/L)	72.5	59.8	32.2	0
悬浮固体含量/(mg/L)	107.3	95.7	81.8	74.8
测定值降低率/%	30.3(剪切后 60℃测定值)			

总之,针对聚驱和二元复合驱较高黏度的采出液,采用该方法可以有效降低样品的黏度和悬浮固体含量测定值,对传统滤膜法所作的改进消除了聚合物在滤膜上的截留,但并不影响水驱污水中悬浮固体的测定结果。因此,用改进滤膜法测定含聚污水中的悬浮固体含量是合理的和比较真实的。

## 4 结论及建议

### 4.1 结论

针对采用传统滤膜法影响含聚污水中悬浮固体含量测定的时效性和准确性的问题,对悬浮固体含量测定方法进行改进,采用物理高速剪切预处理方法可以有效消除水中残余聚合物在滤膜上的截留状况,悬浮固体含量测定结果比较合理、真实。

改进后的滤膜法测定高黏度含聚污水效果尤为明显,采用该方法可以有效降低含聚污水黏度,剪切后的含聚污水黏度近乎接近水的黏度,但并不影响水驱污水中悬浮固体含量的测定。

水中不稳定金属离子在样品测定过程中极易被氧化生成难溶于水的氧化产物,导致滤膜通量明显降低,给悬浮固体含量测定的准确性带来一定影响。

对于较复杂的含聚污水中悬浮固体含量的测定,建议不采用化学预氧化法。

#### 4.2 建议

改进后的滤膜法,是在研究了水中残余聚合物在滤膜法测定悬浮固体含量过程中存在的问题及影响因素的基础上,以新疆油田现场聚驱和二元复合驱采出水为研究对象,评价了新方法的有效性。本方法对水驱污水悬浮固体含量测定没有较明显的优势,但可作为滤膜法测定含聚污水悬浮固体含量的补充方法。

#### 参考文献

[1] 李杰训,江能,吴迪,等.含聚采出水悬浮固体含量测定方法的改进[J].油田化学,2008(3):293-294.

- [2] 詹亚力,郭绍辉,闰光绪.部分水解聚丙烯酰胺降解研究进展[J].高分子通报,2004(2):70-74.
- [3] 朱麟勇,常志英,李妙贞.部分水解聚丙烯酰胺在水溶液中的氧化降解: I 温度的影响[J].高分子材料科学与工程,2000,16(1):113-116.
- [4] 冯晓敏.三元污水中悬浮固体测定方法[J].油气田地面工程,2012(12):53-54.
- [5] 刘颖.聚丙烯酰胺的化学降解[J].油气田地面工程,2009,28(5):35-36.
- [6] 郭海燕.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化提高含聚污水悬浮固体测定值准确性研究[J].环境科学与管理,2011(6):93-95.

(收稿日期 2014-06-26)

(编辑 王薇)

(上接第15页)

由表3可知,红岗钻井液样品1和扶余钻井液样品2中泥质成分的粒径主要分布在10~300 μm,约占80%,粒径的分布较为集中,同时较高的含泥量使其具备了进入地层和封堵高渗透层段的基本条件<sup>[7]</sup>。

### 3 结束语

◆ 吉林油田废钻井液不落地技术的研究,解决了吉林油田废钻井液委托第三方处理、缺少自己的核心技术及必要的监督、评价手段的问题,降低了现有处理方式所存在的安全环保风险。

◆ 废钻井液做为调剖剂回注油层,取代颗粒堵剂,可以降低调剖成本,具有巨大的环保效益和社会效益。

◆ 用废钻井液作为调驱调剖及堵水剂,变废为宝,充分利用现有资源,不仅为油田废钻井液的再生利用找到了一种有效方法,而且也油田综合治理、降低生产成本提供了一项技术措施。

◆ 该技术保证了钻井施工过程的清洁生产,实现了废钻井液的零排放。

#### 参考文献

- [1] 赵雄虎,王凤春.废弃钻井液处理研究进展[J].钻井液与完井液,2004,21(2):43-48.
- [2] 张祎徽.废弃钻井液无害化处理技术研究[D].北京:中国石油大学(北京),2007.
- [3] 崔之健,梅宏.废钻井液固化处理技术的研究[J].新疆石油学院学报,1999(1):12-17.
- [4] 彭园,杨旭,孙长健.废弃泥浆无害化处理方法研究[J].环境科学与管理,2007,32(4):102-104.
- [5] 蔡利山,刘四海,郭才轩.石油钻井环境保护技术综述[J].西部探矿工程,2002,14(3):132-134.
- [6] 白宝君,高玉军.区块整体调剖调剖剂用量优化技术研究[J].断块油气田,1999,6(6):33-35.
- [7] 左松林,廖远惠.新站油田整体调剖试验研究[J].大庆石油地质与开发,2005,24(2):32-33.

(收稿日期 2014-12-04)

(编辑 王薇)

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告