

苏里格气田天然气处理厂含油污泥破乳剂筛选与优化

周娟^{1,2} 杨琴^{1,2} 李照林^{1,2} 张海玲^{1,2} 赵敏^{1,2}

(1. 中国石油长庆油田分公司油气工艺研究院; 2. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室)

摘 要 随着化学助剂的使用量加大,苏里格气田天然气处理厂含油污泥乳化现象严重,油水分离不充分,导致后续处理难度大,环境风险加大等。为解决上述问题,开展含油污泥破乳剂筛选实验,从11种破乳剂中筛选出DS02(聚氧乙烯聚氧丙烯聚醚破乳剂)破乳效果最好。同时,利用正交优化法对其破乳过程工艺操作参数进行优化,确定最佳工艺条件为:温度35℃、加药浓度85 mg/L、离心时间16 min、转速3 000 r/min。

关键词 采出水; 含油污泥; 破乳剂; 单因素; 正交优化

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2018.02.005

文章编号:1005-3158(2018)02-0014-04

0 引 言

近年来随着气田开发力度加大,各种化学助剂使用量不断增加,药剂进入采出水处理系统,导致含油污泥乳化现象严重,含油污泥在沉降罐内油水分离不充分,干化池含油含水量高。若直接进行机械脱水操作效果很差,因此在处理过程中必须进行充分破乳,降低含油污泥黏度,有效去除含油污泥表面附着的油分,进而实现油—水—泥三相分离,达到减量化的目的。

本文通过实验筛选一种性能优良的含油污泥破乳剂,以降低含油污泥产生量,减轻后续处理难度。

1 实验部分

1.1 含油污泥样品

含油污泥样品取自苏里格气田天然气处理厂干化池,20℃时黏度为76.05 mPa·s;pH值为6.87,呈弱酸性;含水率在30%~35%左右,含油率在50%左右,含渣率在10%左右;沥青质0.61%,胶质2.84%,饱和分68.71%,芳香分27.84%;矿化度较高,在 $(2.0\sim9.7)\times10^4$ mg/L之间。水中 HCO_3^- 含量较高,在100~1 200 mg/L之间, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等高价金属阳离子含量很高。

1.2 仪器

PHSJ-4F型实验室pH计,梅特勒-托利多;SNB-1A-J型旋转式数字显示黏度计,上海方瑞仪器有限公司;马尔文微粒粒径分析仪,英国马尔文仪器有限公司;721分光光度计,上海光学仪器厂;卡尔·费休

水分测定仪,上海禾工科学仪器有限公司。

1.3 实验试剂

结合目前破乳剂研究现状及破乳剂发展趋势的调研,根据含油污泥样品的特点,实验选取了市场销售和委托合成的11种具有代表性的破乳剂,见表1。

表1 实验所用破乳剂

破乳剂名称	破乳剂类型	破乳剂来源
DS01	酚胺类聚醚破乳剂	市售
DS02	聚氧乙烯聚氧丙烯聚醚破乳剂	
DS03	以醇类为起始剂SP型聚醚类破乳剂	
DS04	含硅类聚醚破乳剂	
DS05	环氧乙烷环氧丙烷酚醛树脂聚醚破乳剂	
DS06	酚醛树脂改性聚醚类破乳剂	
DS07	以醇类为起始剂的嵌段聚醚类破乳剂	
DS08	酚醛树脂类破乳剂	
DS09	胺基改性酚醛树脂嵌段破乳剂	
DW10	胺基改性酚醛树脂嵌段聚醚类破乳剂	委托合成
DW11	含硅类聚醚破乳剂	

2 结果与分析

破乳实验按照石油天然气行业标准SY/T 5281—2000《原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)》进行,在15,30,60,90 min时观察油水界面,记录脱水量和脱油量,由脱水量和脱油量计算破乳率。

水相含油率测定实验按照 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》进行。

脱出的油相含水量采用卡尔·费休水分测定仪检测,用已知水当量的卡尔·费休试剂与待测样品中所含水分发生反应,测出待测样品中水分的含量。

2.1 破乳剂筛选

实验在 35 ℃、破乳剂浓度为 100 mg/L 的条件下进行,具体破乳情况见表 2。由表 2 可知,破乳率达到 90% 的破乳剂有 6 种,分别为 DS01、DS02、DS04、DS07、DS08、DW10。其中 DS02 破乳率最高,为 93.83%;其次是 DW10,破乳率为 93.14%。

测定上述 6 种破乳剂加入含油污泥后脱出水中含油率、浊度、脱出油中含水率、Zeta 电位等,结果见表 3。

由表 3 可知,在破乳温度为 35 ℃时,对含油污泥脱水效果较好的破乳剂是 DS02、DS04、DS07、DS08、DW10。该 5 种破乳剂不但破乳率较高,且脱出水中含油率均在 0.01% 以下,浊度均在 2 度以下,脱出油中含水率均在 0.75% 以下。

筛选出的 5 种破乳剂理化性质检测结果见表 4^[1]。

表 2 11 种破乳剂不同时间的破乳情况

破乳剂名称	不同时间的破乳率/%				油水界面及油水层色泽
	15 min	30 min	60 min	90 min	
DS01	21.72	86.61	91.38	91.98	油层清,水层浑浊
DS02	86.27	93.53	93.53	93.83	油层清,水层较清
DS03	34.11	82.79	83.45	83.45	油层浑浊,水层较清
DS04	86.49	91.91	92.14	92.74	油层清,水层清
DS05	47.42	76.83	84.16	84.16	油层浑浊,水层较清
DS06	20.22	79.13	86.47	86.47	油层浑浊,水层较清
DS07	56.31	82.12	87.24	90.06	油层清,水层清
DS08	57.12	75.35	85.43	90.84	油层较清,水层清
DS09	66.91	78.43	82.52	82.52	油层清,水层浑浊
DW10	85.67	87.61	90.88	93.14	油层较清,水层清
DW11	71.43	79.21	83.03	83.03	油层清,水层清

表 3 6 种破乳剂破乳效果

破乳剂名称	Zeta 电位/mV		脱出水中含油率/%	浊度/度	脱出油中含水率/%	破乳率/%	主要特点
	破乳前	破乳后					
DS01		-15.7	0.024 3	2.76	0.758	91.98	—
DS02		-3.7	0.008 6	1.44	0.473	93.83	脱水快
DS04	-36.2	-10.2	0.007 6	1.82	0.534	92.74	脱水快
DS07		-12.4	0.007 1	1.24	0.548	90.06	脱水清
DS08		-11.8	0.004 6	1.18	0.645	90.84	脱水清
DW10		-10.5	0.009 4	1.90	0.728	93.14	脱水快

表 4 5 种破乳剂理化性质检测结果

破乳剂名称	密度/(g/mL)	黏度(室温)/(mPa·s)	pH 值	浊度/度	临界胶束浓度/(mg/L)
DS02	0.667	—	6.84	17.5	96.4
DS04	1.351	38	7.19	24.1	103.5
DS07	1.393	29	5.81	22.4	108.6
DS08	1.472	229	7.78	27.5	88.3
DW10	1.550	256	5.65	19.5	107.2

上述研究结果表明,5 种类型的破乳剂对干化池含油污泥均有不错的破乳效果,而 DS02 破乳效果最好,是筛选出的最佳破乳剂。这是因为含油污泥样品中凝析油饱和分含量高,聚氧乙烯聚氧丙烯十八醇醚以高碳醇为起始剂,对这类油泥破乳时润湿速率快,

能使表面张力降至最低,热稳定性降低,很好地发挥其破乳效果^[2]。

2.2 破乳剂工艺参数优化

采用单因素进行不同工艺条件探索,再进一步通过正交实验优选最佳工艺条件^[3-6]。

2.2.1 单因素对破乳效果的影响

在前期研究的基础上,确定实验条件为:加药浓度 100 mg/L、离心转速 3 000 r/min、离心时间 15 min、pH 值 7.8、水固比 3 : 1、搅拌时间 10 min、温度 35 ℃。在研究某单一条件对破乳效果的影响时,其余工艺参数维持在参考条件不变,实验以 90 min 破乳率为基准。

对破乳剂单因素实验结果进行了方差分析,计算结果见表 5。

表 5 单因素方差分析

因素名称	组间误差			组内误差			F
	SS	df	MS	SS	df	MS	
温度/℃	1 203.18	4	300.79	7.60	10	0.76	395.70
加药浓度/(mg/L)	191.96	4	47.99	2.40	10	0.24	200.07
离心转速/(r/min)	209.53	4	52.38	3.13	10	0.31	167.29
离心时间/min	179.78	4	44.95	4.84	10	0.48	92.95
水固比	35.00	4	8.75	5.04	10	0.50	17.37
pH 值	3.70	4	0.93	5.18	10	0.52	1.79
混合搅拌时间/min	2.50	4	0.62	8.84	10	0.88	0.71

由表 5 可知,破乳率的影响因素由大到小依次为:温度>加药浓度>离心转速>离心时间>水固比>pH 值>搅拌时间。温度、加药浓度、离心转速和离心时间是影响破乳效果最显著的因素,水固比、pH 值和搅拌时间对破乳效果影响不显著。

2.2.2 正交优化实验

采用四因素三水平的正交设计表安排实验,见表 6,研究破乳剂最佳使用条件。在含油污泥中加入筛选的破乳剂 DS02 后除油脱水,正交实验结果见表 7。

由表 7 可知,各因素显著次序为:加药浓度>温度>离心转速>离心时间,各因素的最佳反应水平为:加药浓度 85 mg/L、温度 35 ℃、离心转速 3 000 r/min、离

表 6 正交设计因素水平

因素名称	水平数		
温度/℃	30	35	40
加药浓度/(mg/L)	75	80	85
离心转速/(r/min)	2 800	3 000	3 200
离心时间/min	14	15	16

心时间 16 min。

为了验证破乳剂 DS02 正交实验结果的重复性和可靠性,采用正交实验所得的优化工艺参数:加药浓度 85 mg/L、温度 35 ℃、离心转速 3 000 r/min、离心时间 16 min 进行 3 次平行实验,结果见表 8。

表 7 正交优化实验结果

实验编号	温度/℃	加药浓度/(mg/L)	离心转速/(r/min)	离心时间/min	破乳率/%
1	30	75	2 800	14	91.17
2	30	80	3 000	15	93.34
3	30	85	3 200	16	93.25
4	35	75	3 000	16	92.64
5	35	80	3 200	14	92.43
6	35	85	2 800	15	93.16
7	40	75	3 200	15	90.53
8	40	80	2 800	16	91.67
9	40	85	3 000	14	92.44
均值 1	92.587	91.447	92.000	92.013	
均值 2	92.743	92.480	92.807	92.343	
均值 3	91.547	92.950	92.070	92.520	
极差	1.196	1.503	0.807	0.507	

表 8 破乳剂 DS02 正交实验验证结果

实验编号	温度/℃	加药浓度/(mg/L)	离心转速/(r/min)	离心时间/min	破乳率/%	脱出油中含水率/%	脱出水中含油率/%
1	35	85	3 000	16	94.02	0.453	0.007 3
2	35	85	3 000	16	94.00	0.451	0.007 1
3	35	85	3 000	16	94.01	0.455	0.007 0

由表8可知,筛选的破乳剂DS02破乳率平均值为94.01%,高于单因素实验结果,并且3次实验结果误差很小,重复性好,说明正交优化实验筛选的工艺稳定可行。

3 结 论

①苏里格气田天然气处理厂干化池含油污泥饱和含量较高,使用DS02聚氧乙烯聚氧丙烯十八醇醚以高碳醇为起始剂的破乳剂(非离子型),对这类含油污泥破乳时润湿速率快,能使表面张力降至最低,热稳定性降低,很好地发挥其破乳效果。

②破乳剂DS02最佳破乳条件为:温度35℃、加药浓度85 mg/L、离心转速3 000 r/min、离心时间16 min,破乳率达到90%以上,脱出油中含水率为0.453%,脱出水中含油率为0.007 2%。

参 考 文 献

[1] 国家石油和化学工业局.原油破乳剂使用性能检测方法

(瓶试法):SY/T 5281—2000[S].北京:石油工业出版社,2000.

- [2] 吴凯凯,梁光川,马培红,等.聚醚型稠油破乳剂破乳效果影响因素分析[J].天然气与石油,2010,28(2):12-14.
- [3] 李美蓉,冯刚,娄来勇,等.原油破乳剂筛选及破乳效果研究[J].精细石油化工进展,2006,7(11):14-18.
- [4] 周相杰,杨海波,陶亚兰,等.原油破乳剂选用规律及在大庆油田应用研究[J].油气田地面工程,2005,24(10):9-10.
- [5] 刘国霖,黄俊,刘传宗.下二门油田含油污水反相破乳剂筛选研究[J].精细石油化工进展,2012,13(2):20-22.
- [6] 张谋真,郭立民,刘启瑞,等.长庆油田陕北区原油破乳剂的筛选和复配[J].油田化学,2003,20(3):232-234.

(收稿日期 2017-10-24)

(编辑 郎延红)

(上接第9页)

3 结束语

由于石油天然气勘探钻井作业的特殊性和钻井固废组成来源的差异性,单一资源化处置利用方法很难满足不同时期不同类别钻井固废的资源化处置利用,只有根据不同类别和不同时期产生的钻井固废有针对性地采取适用于资源化处置利用的技术方法,才能实现资源化处置利用的最大化最优化,从而实现最佳的环境效益、社会效益和经济效益。

参 考 文 献

- [1] 赵吉平,任中启.废弃钻井物的二次利用和无害化处理[J].石油钻探技术,2003,31(1):37-39.
- [2] 陈立荣,叶永蓉,蒋学彬,等.油气钻井节能减排及清洁生产措施实践[J].油气田环境保护,2009,19(1):23-26.

- [3] 乐宏,陈华勇,许期聪,等.国外新型钻井完井废弃物处理技术[C]//2010环保型钻井液技术及废弃钻井液处理技术成套设备研讨会论文集,2011:56-60.
- [4] 苏勤,何青水,张辉,等.国外陆上钻井废弃物处理技术[J].石油钻探技术,2010,38(5):106-110.
- [5] 刘涛.陆上石油钻井废弃物综合处理技术探讨[J].安全、健康和环境,2008,8(7):29-30.
- [6] 徐旭.钻井废物生物降解技术现状及发展趋势[J].环境工程,2010,28(增刊):205-208.
- [7] 陆林峰,易畅,管勇,等.钻井固体废物制免烧砖技术及试验[J].石油与天然气化工,2012,41(2):235-238.
- [8] 寇兵,杨亚强,李昊,等.采用土壤修复剂治理含油污泥探索[J].油气田环境保护,2017,27(3):21-22.

(收稿日期 2017-03-01)

(编辑 王蕊)