doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2012.02.008

回收与降解聚驱采出水的工艺探讨

谢怡宁[1] 敬加强[1] 罗辉利[2] 田茂昌[1] 黄 敏[3]

(1.西南石油大学;2.四川华油集团重庆凯源石油天然气有限公司;3.中国石油西南油气田公司安全环保与技术监督研究院)

摘 要 含聚污水的处理是困扰石油行业的难题之一。基于聚驱采出水的特点,围绕聚合物的回收利用和降解理论及技术,探讨国内外含聚污水处理技术的研究与应用现状,对比分析现有处理技术存在的问题及适应性,提出采用化学混凝、气浮和水质改性等技术来回收利用 PAM(聚丙烯酰胺)的新思路,打破了降解 PAM 的传统思维,同时分析含聚污水处理与利用技术的可行性与应用前景,有望实现含聚污水的循环利用。

关键词 聚丙烯酰胺;油田聚驱采出污水;回收;降解

中图分类号:X703.1 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-3158(2012)02-0025-04

0 引 言

聚驱采油技术的广泛使用,导致大量 PAM 被采出水带出,如大庆油田某些采油厂采出水中 PAM 浓度高达 500 mg/L。在大量聚合物残存的情况下,含聚污水比常规水驱污水的黏度更高,水中油珠的乳化能力明显加强,采用当前典型的含聚污水处理工艺"两级沉降+二次过滤"来处理含聚污水,污水沉降时间过长,设备处理量降低,出水水质恶化等状况频发。因此,务必探索该类采出水处理后的出路,将 PAM 回收用于配制聚合物溶液再注入地层或将 PAM 降解并使采出水污染物达标,以实现良好的经济、环境效益。

1 含聚污水的处理难点

含聚污水与常规采油污水相比,除具有常规污水的特征外,还具备一些特性,使得聚合物对污水处理主要存在以下几方面的影响。

◆ 随 PAM 含量的增加,聚驱采出水的黏度相应升高。PAM 的浓度从 80 mg/L 增到 520 mg/L 时,相应的污水黏度也从 0.8 mPa·s 升高到 3.5 mPa·s(水驱采出水在 45℃时的黏度为 0.6 mPa·s),引起水中胶体颗粒的稳定性增大,沉降时间延长。

◆ 聚合物增大了油水界面的水膜强度,并增强了界面的电荷,使粒径更小的油珠都能稳定存在于水中。水驱采出水中油滴的粒径中值一般为 34.57μm;聚驱采出水中粒径中值大多为 3~5μm,且粒径小于 10μm 的占 90%以上。油滴粒径小不利于其聚并和浮升,因此会增加除油难度。

◆ 目前聚驱使用的聚合物均为阴离子型,絮凝剂多为阳离子型,两者电性中和使絮凝作用变差,并加大了药剂用量,油含量、悬浮固体含量的超标使水质达不到注水水质标准。

◆ 聚合物的强吸附性,能携带大量泥沙,导致反冲洗量的加大,并要求各工艺环节安排适当的排泥设施,必要时还需增加污泥处理环节[1]。

◆ 聚合物的存在使油滴乳化严重,增加的黏弹性提高了油水界面膜的强度,使污水更易形成稳定的乳状液体系,并进一步加大了采出液油水分离的处理难度[2-3]。

2 聚驱采出水的回用

随着油田大规模运用注聚技术,聚合物的浓度在含聚污水中逐渐升高,大部分还保留了较高的黏度,有望实现再次回注驱油。但多数油田一般将采出水中的 PAM 视为需降解的污染物,在过程中将其处理或分解,导致了聚合物的极大浪费。目前科研人员尝试在达标处理其他成分的同时,保留污水中的 PAM 并回注水驱的中、高渗透层(处理后的含聚污水含油、含悬浮物及矿化度仍较高,一般只能用于配制聚合物溶液回注水驱的中、高渗透层)。

2.1 化学混凝技术

采出水处理新工艺开发中,最为简便的方式就是在现有工艺系统基础上,研究出针对聚合物污水的高效絮凝剂,从而避免耗费大量资金筹建新的污水处理站或增设新的处理设备。

以既能改善污水水质,又可缓解污水对PAM的

谢怡宁,西南石油大学油气储运专业在读硕士,主要从事油气田污水处理的研究工作。通信地址:成都市新都区西南石油大学硕 09 级 2 班,610500

降黏作用为研究目的，王增林等[4]筛选出非离子改性聚醚类药剂 ROMAX 668，它与 PAM 配伍性良好，在水溶液条件下，不会影响聚丙烯酰胺分子的活性基团和分子结构。随后将该药剂的复配配方（以 ROMAX 668 和 HF-3、HF-4、HF-5、HF-6 为主要原料）加入到孤四联聚驱采出水中，在 70℃下放置 20 d 后测得溶液中的黏度均无明显损失，说明 SCL 系列污水处理剂与实际聚驱采出水中的各组分作用后对 PAM 的黏度影响较小，有良好的实用效果。同时，该系列试剂还加强了孤四联含聚采出液的破乳脱水和油水分离能力，充分实现了复合药剂一剂多能的功用。

邓述波[5]利用无机絮凝剂的电性中和使胶体脱稳，并结合有机阳离子絮凝剂的絮凝架桥作用，研制的复配絮凝剂 XN 98 能使污水中絮团结合紧密，易于分离处理。试验采用 XN 98 絮凝剂来处理大庆油田含聚污水，效果比 PAC（聚合氯化铝）更佳，且药剂使用成本仅为 PAC 处理的三分之一。

李桂华[6]等采用无机高分子和有机低分子共聚物研制出絮凝剂 LN-A，该絮凝剂能加速水中乳化油的脱稳和破乳，并对悬浮物和残余油有高效的絮凝作用，将其投入到大庆采油二厂对聚驱采出水进行处理，出水中含油量和悬浮物均能满足 GB/T 19923—2005《城市污水再生利用 工业用水水质》工业用水回用标准[7]。

2.2 气浮技术

聚结气浮除油技术是以物理聚结破乳，气浮强化分离为技术手段，在不投加化学药剂的情况下，利用亲油材料表面的聚结能力将小油珠聚并成大油滴，再借助加压溶气产生的微小气泡在浮升过程中携带油滴上浮至表层，从而实现油水分离。姚明修[8]等用自行设计的聚结气浮处理装置，对孤五联的含聚污水进行了现场试验，当选用双正弦型的聚丙烯材质作为聚结填料，停留时间控制在 30 min 以内，并适当提高溶气水的回流比时，可得到 87%的除油率。

加药气浮技术是将空气泡通入含有污染物的水中，使气泡附着在污染物表面，形成气-固悬浮体并浮出水面的过程。气浮效果的好坏主要在于是否选用了合适的絮凝剂和浮选剂。唐善法等[9]研究表明：单独的气浮技术对含聚污水的除油率可高达 81%，但去除聚合物（PAM）效果差（<17%），甚至没有效果。当向含聚污水中添加浮选剂（CJSG 系列）后，可大幅提高聚合物的去除率，最高可达 74.6%。另外，气浮技术的除油效果与浮选剂的类别有关，CJSG 系列中只有 CJSG-1 在提高聚合物去除率的同时，能实现协同增效提高气浮技术的除油效果。

2.3 水质改性技术

水质改性技术[10]，即通过调整污水的 pH 值，使污水由弱酸性变为弱碱性，调节水体中阴阳离子的比例，使 HCO_3^- 不断离解为 CO_3^{2-} 和 H^+，大量的 CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 反应生成 $CaCO_3$ 沉淀，Fe^{3+} 在碱性溶液中形成 $Fe(OH)_3$ 沉淀，利用絮凝剂的网捕作用将系统中的悬浮固体等杂质一同快速沉降，并从系统中排出。它是一项变地下结垢为地面结垢，利于破乳除油，抑制腐蚀、稳定水体、提高注入水质量的水体改造技术。

王元胜等[11]通过调整离子，去除水中的 CO_2 和 HCO_3^-，将弱酸性水质调节成碱性，同时投加其他药剂将金属离子屏蔽。这种新型的水质改性技术能减缓水体的腐蚀和结垢，并使污水中的油、总铁含量、SS、SRB 等主要技术指标达回注标准，最终可用于采油污水配制聚合物溶液后注入地层。

针对使用孤东油田采出水配制聚合物溶液时，出现初始黏度低和稳定性差的现象，赵修太等[12]研发出 SC-1 水质改性处理剂和 JW-1 稳黏保黏剂。经过 SC-1 药剂处理后，导致聚合物溶液黏度降低的高价金属离子被大量除去或被屏蔽，钙离子、镁离子、油含量的去除率分别为 74%、42%、76%，随后投加质量浓度为 150 mg/L 的 JW-1 药剂，增黏率达 80%左右，并且显著加强了溶液的稳定性。

3 聚驱采出水的降解

原油含水率的逐年增加，使采出污水量超过回注需求，不能完全用于回注地层；若将污水处理后作为热采锅炉给水，则处理运行成本高，且消耗的污水量也不多。所以，很大部分的采油污水仍需排放到外环境中。油田污水外排的关键是 COD 能否达标排放[13]。由于聚驱采出水矿化度高、含油量高并含有大量 PAM 和成分复杂的化学助剂，导致污水中 COD 含量较高。因此，有必要针对含聚污水的特点进行该类污水降解处理工艺的研究。

3.1 物理法

2009 年胜利勘察设计院自主研发的高梯度流场物理聚结器在不添加化学药剂的条件下除油率达 60%～70%；在此基础上研究人员又开发出旋流气浮聚结装置，除油效率提高到 85%～95%。该旋流气浮聚结设备集成度高、除油率强、占地少、运行成本低、管理维护方便，并能适应含聚污水的特点，在油田的应用前景相当广阔。

夏福军等[14]利用超声波技术，在不改变传统的“沉降-过滤”工艺情况下，将超声波装置添加到沉降工艺前，能加速油珠聚并、增强沉降效果，对含聚污水

的处理效率有一定的提高。技术联用已成为物理法处理含聚污水的必然趋势，这样有利于资源的有效配置，实现用更少场地处理更多污水、降低运行成本、方便维护管理等目的。

3.2 生物法

近年来，采用生物法降解 PAM 也是研究热点之一，国外研究者发现 PAM 的降解产物可作为细菌生命活动的营养物质，反过来细菌的生命活动又能促进 PAM 的降解[15]。基于这一理论，国内研究人员展开了一系列的探索。

黄峰等[16]从中原油田现场取样的污水中培养出的硫酸盐还原菌(SRB)，可在聚驱污水中生长繁殖并使 PAM 发生降解。当接种菌量为 3.6×10^4 个/mL 时，恒温 30℃培养 7 d 后，PAM 浓度为1 000 mg/L的溶液中黏损率可达 19.6%。在此基础上，程林波等[17]在水解和好氧串联工艺中首次引入 SRB，并向配制的 PAM 废水中投加 SO_4^{2-}。结果表明：水解工艺可去除配制废水中 35%～45%的 PAM。这些研究为利用 SBR 来降解 PAM 提供了试验依据。

李蔚等[18]以 PAM 为能源和碳源从油田采出水中分离得到一假单胞菌属 PD-1 菌株。试验证明：PD-1 菌株可破坏 PAM 的结构，将 PAM 上的酰胺基水解为羧基并发生氧化反应，相对分子量由 1×10^7 降到 $1\times10^5\sim1\times10^6$，还引起了试验污水黏度的下降。

目前，利用微生物降解 PAM 的文献还不多，但生物技术作为当代的绿色环保核心技术，PAM 降解菌在油田污水处理方面势必具有广阔的发展前景。目前分离培养的微生物对 PAM 的降解效率很有限，寻找能主导降解 PAM 的优势微生物是今后的主要研究内容。

3.3 高级氧化法

目前高级氧化法对聚合物的降解以光、电及其他技术与 Fenton 法(芬顿法)的联用为主，运用光电效应促进催化剂 Fe^{2+} 与氧化剂 H_2O_2 的结合，加速 Fenton 反应生成 · OH，通过 · OH 与聚合物间的加成、取代、电子转移、断键等作用将难降解的大分子氧化为低毒或无毒小分子，甚至降解成 CO_2 和 H_2O，最后联合其他技术来提高综合处理率并降低处理成本。经 Fenton 法处理后的废水可生化性提高，有利于后续处理的进一步降解。

光-Fenton 法是在普通 Fenton 法的基础上探索出来的。在有光辐射(如紫外光)时，Fenton 试剂的氧化性将有所提高，如在体系中加入某些络合剂(如草酸络合物、EDTA、柠檬酸盐等)，可提高有机物的去除效果。1993 年，G. Ruppert[19]等首次将近紫外光引入 Fenton 法中，并将该技术用于 4-CP(一种有机磷农药)的去除与无机化，结果证实：近紫外光的引入大幅提高了反应速度。随后光-Fenton 技术大规模兴起，有效处理着各种有机废水，如除草剂、偶氮类染料、邻氯酚、垃圾渗滤液等。鉴于光-Fenton 技术的广阔运用范围，一些研究者尝试着将其运用到含聚污水处理中。李艳春[20]采用非均相 UV/Fenton 体系处理含 PAM 的模拟废水，在载铁催化剂加入量为 0.67 g/L、双氧水初始浓度为 249.75 mg/L、曝气量为0.20 m^3/h、光辐射强度为 4.4×10^3 μW/cm^2(8 W 紫外灯)时可取得良好处理效果。

电生成 Fenton 试剂可分为两类：一种是在微酸性溶液中利用阴极生成的 H_2O_2 与投入的可溶性亚铁盐进行 Fenton 反应，从而实现电化学与 Fenton 试剂的结合；另一种是在阳极生成亚铁离子 Fe^{2+}，然后投放 H_2O_2 进行 Fenton 反应。王永广等[21]将 Fenton 反应和电解反应结合在一个反应器内进行油田含油污水处理的试验研究，1 h 反应后，重力沉降罐的出水中 COD、含油量、细菌总数的去除率分别大于 90%、95%、99%，反应形成的 $Fe(OH)_3$ 经絮凝和酸度调节后可重复使用，污泥产量少。

光-Fenton 法、电-Fenton 法在处理难降解有机物方面有着其它方法无法比拟的优点，但单独用于处理废水成本会很高，通常是将 Fenton 法与其它处理法(如生物法、混凝法等)联用，作为难降解有机废水的预处理或深度处理方法。徐颖等[22]针对染料中间体废水的高 COD、低 BOD/COD 比值及生物毒性等特性，采用 Fenton 氧化-水解酸化-好氧组合工艺处理染料中间体生产废水。试验表明：废水经 Fenton 试剂氧化后，BOD/COD 值由原来的 0.03 提高到 0.3；再通过水解酸化-好氧组合工艺处理后，COD 的总去除率达 94%，出水水质可达到 GB 8978－1996《污水综合排放标准》二级排放标准[23]。用 Fenton 试剂和生物法联合处理难降解废水，既能使废水达标处理又能使费用控制在可承受范围内，环境和经济效益好、可行性高、具有很大的发展潜力。

3.4 热降解法

热降解[24]是指聚合物在热作用下化学键的断裂。在室温下，PAM 水溶液比较稳定，但温和地升温会导致聚合物的水解，出现明显的聚合物降解现象。试验表明：聚合物黏度降低趋势随温度升高而大大加快，不同温度条件下溶液黏度下降的半衰期(即黏度保留率到达一半的老化时间)分别为 117 h(50℃)、20 h(70℃)和 2.6 h(90℃)。热降解 PAM 的降黏效

果明显，降解成本和费用因素较少，可尝试用此法来处理含聚污水中的 PAM。需要指出的是，含聚污水较聚合物水溶液而言，物理化学成分更为复杂，对聚驱污水进行热降解时，会不会发生阻碍 PAM 降解的相关反应有待做进一步研究，以验证热降解含聚污水中 PAM 的可行性。

4 结 论

目前，国内油田含油污水的常规处理技术已远远不能满足含聚污水的处理要求。在科研过程中，需加强以下几方面的研究工作。

◆ 保留含聚污水中残余聚合物的方法研究

回收聚驱采出液中 PAM 的主要思路一方面是使各种指标达到回注标准，另一方面要尽量保留其中的 PAM，使其含量和分子量（水相黏度）大体不降低[25]，用于配制聚合物溶液以回注水驱的中、高渗透层。为循环利用含聚污水中的 PAM，需要研究高效实用的处理工艺和处理剂，如研发水质改性技术和破乳剂、除油剂、絮凝剂、膜处理设备等。

◆ 将含聚污水回注低渗透油田的技术探索

目前，油田含聚污水经处理后最多能用于回注水驱的中、高渗透层。低渗透油田由于油藏物性差、流体渗透能力差，因此注入不清洁水将削弱低渗透油藏 10%的注入力，进而降低油藏压力和采油量。但中、高渗透油层的开发已接近晚期，所需污水回注量有限；若能研制出适合低渗透油田的采出水回注处理工艺和设备，使处理后污水达到回注低渗透油田的指标，则能将相当一部分污水保留在油田内部循环中，减轻外排废水对环境和生态的压力。

◆ 降解含聚污水中 PAM 的工艺研究

目前，国内大部分油田对聚驱采出水的重复利用程度还不足，该类污水大多仍是采用油珠破乳、脱水、油水分离、沉降等常规工艺处理，随后连同污水中部分降解甚至未降解的 PAM 一起排放到环境中，对环境和生态造成诸多潜在威胁。虽然采用高级氧化法或生物处理技术提高了污水的可生化性，但单独使用这些方法处理运行成本很高，限制了其大规模推广应用。因此，急需针对该类污水探索出低廉实用的组合处理工艺，如整合生物法、高级氧化法、化学絮凝法及其他技术，研发高效环保的组合处理工艺。

参 考 文 献

[1] 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]．工业用水与废水，2004，35(2)：16-18．

[2] 任广萌，孙德智，王美玲．我国三次采油污水处理技术研究进展[J]．工业水处理，2006，26(1)：1-4．

[3] 张伟，徐文杰，芦维年，等．聚合物驱采出水的处理与利用[J]．石油规划设计，2000，11(3)：13-15．

[4] 王增林，马宝东，曹绪龙．SCL-1 污水处理剂的研制与应用[J]．石油钻探技术，2004，32(3)：65-67．

[5] 邓述波，郭春昱，陈忠喜．絮凝剂 XN98 处理油田聚合物驱含油污水[J]．油气田环境保护，2001，11(1)：21-23．

[6] 李桂华，张大雷．絮凝沉降法处理聚合物驱采出水[J]．辽宁城乡环境科技，2000，20(1)：27-30．

[7] GB/T 19923－2005，城市污水再生利用 工业用水水质[S]．

[8] 姚明修，祝威，桂召龙．油田含聚污水聚结气浮处理工艺实验研究[J]．石油化工应用，2011，30(1)：80-82．

[9] 唐善法，刘芬．气浮技术处理聚合物驱含油污水研究[J]．石油天然气学报，2006，28(4)：131-133．

[10] 陈永红，范凤英，丛洪良．油田污水水质改性技术[M]．东营：中国石油大学出版社，2006．

[11] 王元胜，徐卫东，王晓峰．改性注入水对储层保护及注水状况的影响与分析[J]．油气采收率技术，2000，7(1)：29-32．

[12] 赵修太，鲍敬伟，邱广敏，等．聚合物驱采油污水增黏稳黏剂 SC 的研制[J]．西安石油大学学报(自然科学版)，2008，23(3)：65-68．

[13] Regalado E J，Selb J，Candau F. Viscoelastic behavior of semidilute solutions of multistickerpolymer chains [J]. Macromolecule，1999，32(25)：8580-8588．

[14] 夏福军，张宝良，邓述波．用超声波法处理聚合物驱含油污水[J]．油气田地面工程，2001，20(5)：34．

[15] 吴文祥，白玉，宋考平．聚合物驱分子量优选研究[M]．北京：石油工业出版社，1996．

[16] 黄峰，范汉香，董泽华，等．硫酸盐还原菌对水解聚丙烯酰胺的生物降解性研究[J]．石油炼制与化工，1999，30(1)：33-36．

[17] 程林波，张鸿涛．废水中聚丙烯酰胺的生物降解试验研究初探[J]．环境保护，2004，1：20-23．

[18] 李蔚，刘如林，梁风来，等．一株聚丙烯酰胺降解菌降解聚丙烯酰胺及原油性能研究[J]．环境科学学报，2004，24(6)：1116-1121．

[19] G. Ruppert，R. Bauer，G. Heisler. The photo-Fenton reaction-an effective photochemical wastewater treatment process [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A：Chemistry，1993，73(1)：75-78．

[20] 李艳春．非均相 UV/Fenton 反应体系处理废水中聚丙烯酰胺的研究[D]．哈尔滨：哈尔滨工业大学，2007．

[21] 王永广，杨剑锋，柯洪．电解-Fenton 法处理油田含油污水[J]．扬州大学学报(自然科学版)，2004，7(4)：79-82．

[22] 徐颖，陈磊，周俊晓．Fenton 氧化-生化组合工艺处理染料中间体废水[J]．环境工程学报，2007，1(4)：57-60．

[23] GB 8978－1996．污水综合排放标准[S]．

[24] 张学佳，纪巍，康志军，等．聚丙烯酰胺降解的研究进展[J]．油气田环境保护，2008，18(2)：41-45．

[25] 马自俊，史利军．聚合物驱采出水的分析与利用研究[J]．油田化学，1997，14(3)：243-247．

（收稿日期 2011-06-07）

（编辑 王 蕊）