



# 含聚污水中的聚合物性质研究

刘忠和

(大庆油田化工有限公司技术开发研究院)

**摘 要** 聚驱采出液处理后的污水中含有一定浓度的聚合物,含聚污水难处理是现场面临的问题,污水代替清水配聚能很好解决这一问题。含聚污水配聚对聚合物黏度有一定影响,聚合物通过对注聚采出液污水中保留聚合物水解度、相对分子质量、水中形态、污水黏度等的测定,以及对污水水质分析,查找影响聚合物黏度的因素。分析了含聚污水中聚合物水解度增高、相对分子质量减小的因素。相比较于清水,污水中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  的含量较高,以细菌的含量超标最为显著,这些应是污水配聚黏度损失的主要原因。

**关键词** 含聚污水 聚合物 污水配聚 黏度

DOI:10.3969/j.issn.1007-3426.2012.04.019

在聚合物驱技术的实施过程中,如何保持注入聚合物溶液有足够的黏度是贯穿这项技术始终的核心问题。清水配制聚合物效果较好,但我国油田普遍清水水源不足,因此迫切需要寻找一种可替代清水的水源<sup>[1-2]</sup>。污水配聚的研究一直是热门课题,同时含聚污水的难处理也是现场所面临的问题<sup>[3-4]</sup>,由此以含聚污水为研究对象,用综合处理的方法保留了采出水中的聚合物,再用含聚污水配制聚合物溶液。为了研究含聚污水对配制聚合物溶液黏度影响,解决污水配聚黏度损失大,黏度稳定性差的问题,先对含聚污水的水质进行分析,以便找到影响聚合物溶液黏度稳定的因素,为研究含聚污水配聚保黏奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品及仪器

药品:三氯甲烷、异丙醇、无水乙醇、碘化镉、甲酸钠等均为国产分析纯试剂。

仪器:香港兴万公司 792 离子色谱仪;美国 Waters 公司 Waters-2690D 型高效凝胶液相色谱

(GPC);本原公司 CSPM4400 型原子力显微镜 (AFM);日本 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜 (TEM);美国 Bookfied DV-III-黏度剂。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 含聚污水中保留聚合物的提取纯化

经综合处理的含聚污水进行过滤后,将所得滤液用三氯甲烷抽提至抽提液无色,再向其中加入异丙醇,沉淀出聚合物,然后向聚合物中加入无水乙醇溶液,除去残余的无机盐离子,再经过水洗后,置于 60 °C 真空干燥箱中,干燥后即得保留聚合物。

#### 1.2.2 聚合物水解度的测定方法

根据 GB 12005.6-1989《部分水解聚丙烯酰胺水解度测定方法》测定聚合物水解度的方法测定产出液聚合物的水解度。用甲基橙-靛蓝二磺酸钠做指示剂,盐酸滴定。

#### 1.2.3 聚合物形态测定

采用原子力显微镜 (AFM) 测定污水中聚合物形态,将含聚污水稀释数倍,取适量溶液薄薄地铺展在新揭开的云母片表面,干燥后用蒸馏水小心冲洗,

然后真空干燥,进行测定。同理,可测定注入前聚合物形态。

#### 1.2.4 离子色谱法

离子色谱法(IC)是液相色谱的一种,是分析离子的一种液相色谱方法,用于测定水中的阴阳离子。

#### 1.2.5 凝胶液相色谱

凝胶液相色谱可测出相对分子质量分布、数均相对分子质量、重均相对分子质量,方便快捷。

## 2 结果与讨论

### 2.1 含聚污水处理



图1 含聚污水脱水结果对比

图1给出了常规破乳剂与综合处理剂处理含聚污水效果对比,a:含聚污水自然沉降;b:综合处理剂处理(用量 20 mg/L~50 mg/L);c:常规破乳剂。从图1中可以明显看出,经综合处理剂处理后的聚驱污水具有油净水清、油水界面整齐、含油量低的脱水效果,通过聚合物含量检测,发现保留污水中大部分聚合物,保留率在90%以上。

### 2.2 含聚污水水质分析

现以孤岛油田的水质为研究对象,对单井的采出液离子进行检测,表1为单井含聚300 mg/L及800 mg/L的采出液加入综合处理剂处理前后离子含量的变化。

对比含聚污水处理前后离子含量变化可知,经综合处理后污水中离子几乎没有太大变化,阳离子中 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 的含量较高。从污水站的水质检测结果可知,外输污水的含油、悬浮物及细菌的含量都很高,远远大于注水配注指标,以细菌的含量超标最为显著。

表1 含聚污水中主要离子分析 (mg/L)

无机离子	含聚 300 mg/L 污水		含聚 800 mg/L 污水	
	处理前 质量浓度	综合处理后 质量浓度	处理前 质量浓度	综合处理后 质量浓度
$\text{Na}^+$	1 574.82	1 648.47	1 700.75	176.5
$\text{K}^+$	16.57	24.34	28.29	29
$\text{Ca}^{2+}$	117.79	109.93	112.14	111.5
$\text{Mg}^{2+}$	30.31	27.71	27.07	28
$\text{Cl}^-$	2 515.87	2 514.00	2 618.59	2 680.6
$\text{SO}_4^{2-}$	22.12	25	24.3	25.1
$\text{HCO}_3^-$	944.1	698.00	709.00	700.8

对比表2的黏度数据可知,不论高含聚还是低含聚污水对应污水黏度都很小,只有 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。因此,污水中保留聚合物自身对黏度的贡献较小。通过对比聚合物相对分子质量发现,保留的聚合物相对分子质量从注入的几千万降到二三百,相对分子质量大大降低,同时采出含聚污水中聚合物浓度也从 $1500 \text{ mg/L}$ 降到最高的只有 $800 \text{ mg/L}$ 左右,最低还有降到几十的。对比保留聚合物的水解度可知,保留聚合物的水解度较注入前(20%左右)大大提高,含聚污水中聚合物含量高的水解度和相对分子质量都较含量低的变化小。

表2 保留聚合物相对分子质量、水解度及污水黏度

聚合物	相对分子质量 $10^4$	水解度 %	含聚采出水黏度 $\text{mPa} \cdot \text{s}$
含聚 300 mg/L 污水中保留的聚合物	203	46.03	1.09
含聚 800 mg/L 污水中保留的聚合物	306	39.39	2.43

保留聚丙烯酰胺的水解度增大,主要原因是地层环境,弱碱的地层条件促进聚丙烯酰胺的水解,聚合物区块的地层存在如伊利石之类的矿物质,属于硅酸盐型,它们会催化加速聚丙烯酰胺的水解,同时聚丙烯酰胺在高温的地层中会停留较长的时间。因此,采出的保留聚合物的水解度远远大于注入聚丙烯酰胺的水解度。

保留聚合物的相对分子质量远小于未注入地层的纯品聚合物的相对分子质量,主要有以下原因:①剪切作用,注入泵的机械剪切;②聚丙烯酰胺在地层渗流时,可在孔喉结构的喉结处,由于变速引起的拉伸产生链断裂而降解,聚丙烯酰胺的相对分子质量越大,越易产生降解;③色谱分离效应。色谱分离效

应的结果使相对分子质量低的聚丙烯酰胺更易从油井产出;④碱性条件下,易水解的同时也有降解。因此,采出液中残余聚丙烯酰胺的相对分子质量小于未注入的聚丙烯酰胺的相对分子质量。高含聚污水相对分子质量及水解度变化小,这可能是聚合物浓度高含聚污水经地层孔喉大,作用的力度小或者作用的时间短,地层对其吸附作用小等因素使然。

### 2.3 含聚污水中聚合物微观形态分析

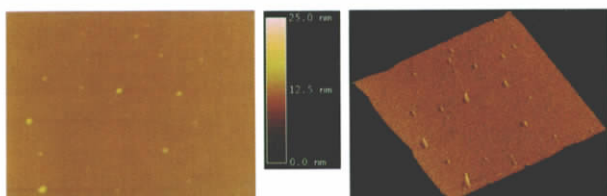


图2 含聚污水中聚合物AFM图(质量浓度300 mg/L)

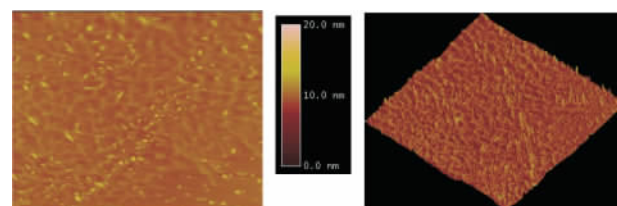


图3 去离子水配制KY-II聚合物溶液AFM图(质量浓度300 mg/L)

图2是质量浓度为300 mg/L含聚污水,图3是去离子水配制的KY-II聚合物溶液稀释10倍之后的AFM高度图和形貌图,对比两图,可以看出含聚污水中保留的聚合物中高相对分子质量的比较少,并且呈现小球形,而KY-II注聚前聚合物溶液呈线状结构,并且分布均匀。聚合物在低浓度,无离子作用下,聚合物线团完全舒展,呈线状结构,含聚污水中保留的聚合物经地层的剪切/吸附作用后,分子链变短,相对分子质量分布不均匀,在污水中盐的作用下又发生了团聚,呈小球状。

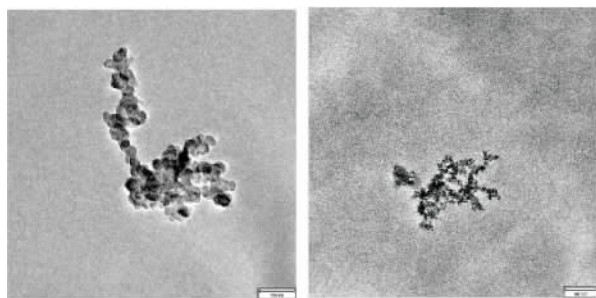


图4 含聚污水中保留聚合物单分散的TEM图

从含聚污水中保留聚合物的单分散TEM图(见图4)进一步证实含聚污水保留的聚合物线团变短,相对分子质量变小,并且发生团聚现象。

### 3 结论

从总体上看,油田含聚污水具有以下特点:

- (1) 矿化度高,  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的含量较清水也大大提高,  $\text{Na}^+$  的含量近 1700 mg/L。
- (2) 处理后含聚污水中的聚合物得到了很好的保留,保留率在 90% 以上,聚合物单井浓度相差较大。
- (3) 高含聚的污水含聚在 800 mg/L,低含聚的污水含聚在 350 mg/L 左右。
- (4) 保留聚合物较注入聚合物的水解度增大。
- (5) 污水中保留聚合物的分子量大大降低,约为  $200 \times 10^4 \sim 300 \times 10^4$ 。
- (6) 含聚污水中聚合物分子链变短并发生团聚。

### 参考文献

- [1] 刘义刚,唐洪明,陈华兴,等.聚驱油田产出聚合物对注入水水质的影响实验研究[J].石油与天然气化工,2011,40(1):63-65.
- [2] 唐洪明,黎菁,刘鹏,等.旅大10-1油田含聚污水与清水配伍性研究[J].石油与天然气化工,2011,40(4):401-405.
- [3] 梁伟,赵修太,韩有祥,等.油田含聚污水处理与利用方法技术探讨[J].工业水处理,2010,30(10):1-5.
- [4] 包波,宋艳丽,吴逸.浅析含聚污水回注对油田开发的影响及相应对策[J].油气田地面工程,2004,23(12):26-27.

收稿日期:2011-04-16;编辑:钟国利

