DOI: 10. 19853/j. zgjsps. 1000-4602. 2024. 11. 015

# 三元复合驱采出水除盐配聚中试研究

王 飞, 陶晓瑞, 庞焕岩, 狄 茂, 吴志远, 马 超, 刘 文 (大庆油田水务环保公司, 黑龙江 大庆 163000)

摘 要: 以砂滤出水为处理对象,采用电化学氧化-超滤-电渗析组合工艺对其进行深度处理。组合工艺的最佳条件:电化学氧化电流为40 A,pH为6.5,锌盐混凝剂投加量为800 mg/L;陶瓷膜超滤跨膜压差为0.20 MPa,膜面流速为4 m/s,浓缩倍数为5倍,进水温度为40℃;电渗析运行电压为150 V,回收率为65%。在上述最佳条件下,组合工艺对悬浮物的去除率为97.1%,对含油量的去除率为83.8%,对聚合物的去除率为99.3%,对TDS的去除率为95.2%,出水水质达到《大庆油田油藏水驱注水水质指标及分析方法》(Q/SY DQ0605—2006)中"5.5.2"矿化度≤400 mg/L配聚用水要求。处理出水配聚性能试验结果表明,三元低矿化度水配聚效果更优。

关键词: 三元复合驱; 采出水; 电化学氧化; 超滤; 电渗析

中图分类号: TU992 文献标识码: A 文章编号: 1000-4602(2024)11-0103-06

# Pilot Study on Desalination and Polymerization of Produced Water from Ternary Compound Flooding

WANG Fei, TAO Xiao-rui, PANG Huan-yan, DI Mao, WU Zhi-yuan, MA Chao, LIU Wen

(Daging Oilfield Water and Environmental Protection Company, Daging 163000, China)

**Abstract:** The combined process consisting of electrochemical oxidation, ultrafiltration and electrodialysis was employed for advanced treatment of the effluent from a sand filter. The optimal conditions for the combined process were as follows: the electrochemical oxidation current was set at 40 A, with pH of 6.5 and zinc salt coagulant dosage of 800 mg/L, and the transmembrane pressure difference for ceramic membrane ultrafiltration was maintained at 0.20 MPa, with membrane surface flow rate of 4 m/s, concentration ratio of 5 times, influent temperature of 40 °C, electrodialysis operating voltage at 150 V, and recovery rate of 65%. The removal rates of the combined process under the optimal conditions were as follows: 97.1% for suspended solids, 83.8% for oil content, 99.3% for polymer, and 95.2% for TDS. The effluent complied with the water quality for dissolving coagulant (salinity less than or equal to 400 mg/L) specified in section 5.5.2 in *Indexes and Analytical Method of Injected Water Quality in Reservoir Water Flooding in Daqing Oil Field*. The results of the polymerization performance test indicated that the polymerization of ternary low salinity water was superior.

**Key words:** ternary compound flooding; produced water; electrochemical oxidation; ultrafiltration; electrodialysis

随着聚驱、三元复合驱技术的大规模应用,也伴生出现一系列问题:一是采出水成分更加复杂,尤其

是三元复合驱采出水,其水中含高浓度聚合物(一般在 400~1 500 mg/L)、碱、表活剂等驱油药剂,采出液

矿化度一般都在4000 mg/L以上,且离子组分复杂,有机物种类多,处理难度很大[1]。二是目前采出水处理回注工艺达标不稳定,缺少配聚深度处理工艺<sup>[2]</sup>,不能完全满足采油注水、配聚对水质的需求。现阶段三元采出水主要采用两级沉降+两级过滤工艺处理,出水矿化度较高,不能直接用于配制聚合物,会降低聚合物溶液黏度。笔者采用电化学氧化-超滤-电渗析组合工艺对三元复合驱采出水进行除盐配聚深度处理,探索三元采出水除盐配聚最佳处理工艺参数,实现三元复合驱采出水回用配聚,进一步降低注聚成本,助力绿色油田建设。

# 1 材料与方法

# 1.1 试验流程及设备参数

三元复合驱采出水处理工艺流程如图1所示。 该工艺以砂滤出水为处理对象,经过电化学氧化-陶瓷膜超滤-电渗析工艺处理后进入出水池,满足 标准的出水配制聚合物回用。

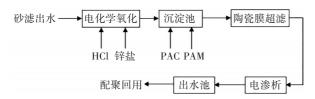


图1 三元复合驱采出水处理工艺流程

Fig.1 Ternary compound flooding produced water treatment process

电化学氧化装置:通过电化学氧化改变水质特性,确保出水满足后续陶瓷膜超滤的进水要求。设计尺寸为1 m×1 m×2 m,总体积为2 m³,HRT为2 h,采用钛基钌铌电极板,高频直流电源的额定电流为200 A,额定电压为80 V,材质结构为碳钢地上式。进水的含油量 <5 mg/L、悬浮物 <50 mg/L、PAM <1 200 mg/L。

陶瓷膜超滤:深度截留电化学氧化出水中携带的油和SS以满足后续电渗析进水水质要求。设计尺寸为2.4 m×1.4 m×1.9 m,数量为1座,膜规格为 $\emptyset$ 30 mm×1 016 mm,膜孔径为 200 nm,运行压力为0.2~0.5 MPa。材质结构为不锈钢地上式。进水的含油量<5 mg/L、悬浮物<50 mg/L、PAM<300 mg/L。

电渗析:去除污水中总溶解性固体,降低矿化度使出水满足配聚要求。进水量为0.5 m³/h,设计尺寸为2 m×1.5 m×2 m,膜材质为IONSEP离子交换膜,膜对数为240 对,运行压力为0.01~0.02 MPa;

材质结构为PVC地上式。进水的含油量≤5 mg/L、悬浮物≤10 mg/L。

#### 1.2 试验方法

试验处理对象为三元采出水,电化学氧化分别考察电流、pH、混凝剂种类对出水聚合物浓度的影响。砂滤出水经电化学氧化处理后进入沉淀池,在沉淀池内投加2 mg/L的 PAM、300 mg/L的 PAC 后取上清液检测聚合物浓度;陶瓷膜超滤通过调节进料泵和循环泵处阀门,调节渗透侧水量和循环量,控制跨膜压差和膜面流速参数的变化,取产水检测聚合物浓度、悬浮物浓度、黏度、含油量;电渗析采用间歇、恒压的操作模式,淡水室、浓水室和极水室的管路分开循环运行,调节并优化电压和回收率参数,在线检测电渗析淡水电导率。采用红外光度法测定含油量,采用重铬酸钾法测定 COD,采用便携式 pH测量仪测定 pH,采用分光光度法分析聚合物浓度,采用重量法分析悬浮物浓度,采用黏度计测定聚合物溶液的黏度。

### 2 结果与讨论

### 2.1 电化学氧化试验

#### 2.1.1 电流对聚合物去除效果的影响

以经过砂滤处理后的三元采出水为处理对象, 采用单因素试验方式,在pH为6.5、锌盐混凝剂(Zn含量>22.3%)投加量为800 mg/L的条件下,改变电化学电流为10、20、30、40、50、60 A,考察电流对电化学氧化去除聚合物效果的影响。计算结果表明, 随着电流的升高,电化学氧化出水聚合物浓度以较快的速率下降。当电流达到40 A时,继续增加电流,聚合物浓度下降趋势趋于稳定,能耗却大大增加。综合考虑运行成本,确定电化学氧化运行电流为40 A,此时对应的电压为32 V。

#### 2.1.2 pH对聚合物去除效果的影响

在电流为40 A、锌盐投加量为800 mg/L的条件下,调节pH分别为4、5.5、6、6.5、7、8、9、10、10.5、考察pH对电化学氧化去除聚合物浓度效果的影响。结果表明,随着pH的下降,电化学氧化出水聚合物浓度以较快的速率下降。当pH为6.5时,继续降低pH,出水聚合物浓度几乎不变。综合考虑运行成本,确定电化学氧化的pH为6.5。

# 2.1.3 混凝剂种类对聚合物去除效果的影响

在pH为6.5、运行电流为40A的条件下,选择

硫酸铝(Al₂O₃含量≥16%)、聚合氯化铝(Al₂O₃含量≥28%)、锌盐(Zn含量≥22.3%)三种混凝剂并调整其投加量,考察对聚合物的去除效果,结果如图2所示。可以看出,尽管混凝剂投加量增加,但硫酸铝和聚合氯化铝两种混凝剂对聚合物的去除效果仍较差。而锌盐混凝剂随着投加量的增加,对聚合物的去除效果提高,当投加量为800 mg/L时,聚合物浓度降到40 mg/L左右,继续增加投加量至1000、1200 mg/L时,聚合物浓度几乎不变。综合考虑运行成本和后续超滤工艺进水水质要求,混凝剂选择锌盐,投加量确定为800 mg/L。

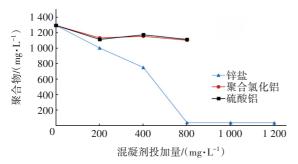


图 2 混凝剂对聚合物去除效果的影响

Fig.2 Effect of coagulant on polymer removal

#### 2.2 陶瓷膜超滤试验

#### 2.2.1 跨膜压差对陶瓷膜通量的影响

以电化学氧化出水为处理对象,在陶瓷膜浓缩倍数<sup>[3]</sup>为5倍、膜面流速为4 m/s、进水温度为40℃的条件下,使跨膜压差分别为0.08、0.10、0.15、0.18、0.20、0.25 MPa,考察跨膜压差对膜通量的影响。结果表明,运行初期膜通量随跨膜压差的升高而快速上升,主要原因是跨膜压差变大,加快了渗透液透过膜的速度,膜通量随之增加。但当压差大于0.20 MPa后,膜通量开始下降。这是由于膜表面形成凝胶层<sup>[4]</sup>,通量达到临界值后,过高的压差会将膜表面的凝胶层压实,增加阻力,使膜通量下降。此外,跨膜压差增高后,能耗也随之增加。所以,综合考虑后,选择跨膜压差为0.20 MPa较适宜。

#### 2.2.2 膜面流速对陶瓷膜通量的影响

以电化学氧化出水为处理对象,在陶瓷膜跨膜压差为 0.20 MPa、浓缩倍数为 5 倍、进水温度为 40 °C的条件下,考察膜面流速对膜通量的影响,结果如图 3 所示。可以看出,随着膜面流速的升高,膜通量先增加后降低。分析原因,较高的膜面流速会产生较大的水力剪切作用,使膜面污染物冲刷变

薄,降低了浓差极化的影响,减小膜过滤阻力。但膜面流速也并非越高越好,过高的膜面流速使透过液的压力过低,导致料液无法通过膜孔,膜通量急剧下降[5-6]。综合考虑,选择膜面流速为4 m/s。

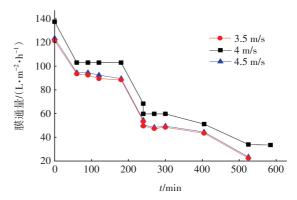


图 3 膜面流速对陶瓷膜通量的影响

Fig.3 Effect of membrane surface flow rate on the flux of ceramic membrane

#### 2.2.3 浓缩倍数对陶瓷膜通量的影响

以电化学氧化出水为处理对象,在陶瓷膜跨膜压差为 0.20 MPa、膜面流速为 4 m/s、进水温度为 40 ℃、排污量为 0.5 m³/次的条件下,考察浓缩倍数对膜通量的影响,(通过控制排污间隔时间改变浓缩倍数,进水的总量除以排污量即为浓缩倍数),结果如图 4 所示。在浓缩倍数尽可能高的情况下,获得较高且稳定的膜通量是陶瓷膜处理技术的关键「7-8」。由图 4 可以看出,当浓缩倍数为 5 倍时,可维持较高的膜通量且下降趋势较缓,运行时间较长,产水量最大。原因在于,随着浓缩倍数的增加,采出水浓度增加,严重加剧浓差极化现象,更早地形成凝胶层,导致超滤膜通量迅速下降,产水总量大大减少。综合考虑,选择浓缩倍数为 5 倍。

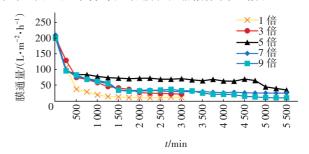


图 4 浓缩倍数对陶瓷膜通量的影响

Fig.4 Effect of concentration factor on the flux of ceramic membrane

# 2.2.4 最优参数下陶瓷膜通量的变化

以电化学氧化出水作为处理对象,在陶瓷膜跨

膜压差<sup>[9-10]</sup>为 0. 20 MPa、膜面流速为 4 m/s、进水温度为 40 ℃、浓缩倍数为 5 倍的条件下连续运行,膜通量的变化见图 5。可知,0~300 min 时,膜通量由140 L/(m²·h)左右下降到 70 L/(m²·h)左右,继续增加运行时间,膜通量变化不明显。运行周期相对较长为 48 h,平均膜通量为 70 L/(m²·h),运行 48 h后配制 2% 的氢氧化钠和 0. 2% 的 EDTA 溶液循环清洗 1 h左右排空,用清水冲洗至中性后,用 1% 左右的硝酸溶液循环清洗 0. 5 h 后排空,并用清水将设备冲洗至中性后停止,此时膜通量可恢复初始状态,同样运行周期可达 48 h,之后再进行膜化学清洗。

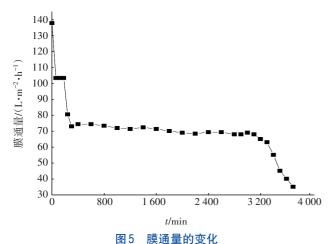


Fig.5 Change of membrane flux

#### 2.3 电渗析除盐试验

#### 2.3.1 电渗析运行电压对除盐效果的影响

电渗析电压必须根据极限电流密度来确定,电渗析电压最高值一般为达到极限电流密度时所对应的电压[11]。在极限电压附近选取150、170 V两个电压,每隔3 min 读取淡水室中水样电导率指标的变化情况,结果如图6所示。

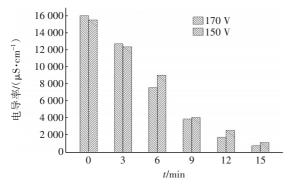


图 6 电压对电渗析脱盐率的影响

Fig.6 Effect of voltages on electrodialysis desalination

从图6可以看出,当电渗析的回收率为65%时,6 min后运行电压为170 V的淡水电导率相对较低,但相比于运行电压为150 V的脱盐速率并无明显优势,继续增大电压会使能耗逐渐增加。因此,综合考虑运行成本及操作的稳定性,确定运行电压为150 V。

# 2.3.2 电渗析回收率对除盐效果的影响

在最佳运行电压条件下,改变电渗析回收率,分析淡水电导率的变化情况以确定最佳回收率。试验结果表明,在最佳运行电压为150 V的条件下运行0.5 h,当回收率为60%、65%、70%时,对应出水电导率分别为700、790、1330 μS/cm。可见,回收率为60%和65%对应的出水电导率相差不大,考虑运行成本和处理效率确定最佳回收率为65%。在最佳运行参数条件下(回收率为65%),随着运行时间的增加,进水电导率从16320 μS/cm 降至600 μS/cm(见图7)。电渗析制水电费为2.2元/m³,折旧费为0.6元/m³,维护费为0.3元/m³,综合成本为3.1元/m³。

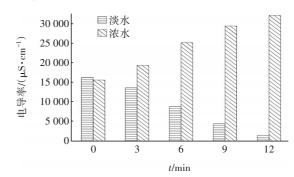


图7 电渗析工艺运行效果

Fig.7 Operation effect of electrodialysis process

# 2.3.3 组合工艺对三元采出水的处理效果

经过前期研究,确定配聚用水的最佳组合工艺为:电化学氧化-陶瓷膜超滤-电渗析,稳定运行数据见表1。电化学氧化最佳运行参数如下:电流为40 A,电压为32 V,pH为6.5,PAM投加量为2 mg/L,PAC投加量为300 mg/L,锌盐投加量为800 mg/L;陶瓷膜最佳运行参数如下:跨膜压差为0.20 MPa,膜面流速为4 m/s,水温为35~45°C,浓缩倍数为5倍;电渗析最佳运行参数如下:运行电压为150 V,回收率为65%。在最佳运行参数下连续运行,对悬浮物的去除率达到97.1%,对含油量的去除率达到83.8%,对聚合物的去除率达到99.3%,对TDS的去

除率达到95.2%, 出水达到《大庆油田油藏水驱注水水质指标及分析方法》(Q/SY DQ0605—2006)中

"5. 5. 2"矿化度≤400 mg/L配聚用水要求,且配聚效果更优。

#### 表1 组合工艺稳定运行数据

Tab.1 Stable operation data of combined process

项目		TDS/(mg·	COD/(mg·	电导率/(μS・	聚合物/(mg·	悬浮物/(mg·	黏度/(mPa·	含油量/(mg·
	рН	L-1)	L-1)	cm <sup>-1</sup> )	L-1)	$L^{-1}$ )	s)	$L^{-1}$ )
砂滤	9.70	8 258	2 100	13 320	1 429.0	35	3.5	6.8
电化学氧化	6.54	10 180	1100	16 420	37.4	2	1.2	3.6
陶瓷膜超滤	6.46	9 876	1 200	15 929	28.5	1	1.1	2.4
电渗析	6.34	400		600	10.5	1	1.1	1.1

#### 2.4 处理出水配聚性能

以三元低矿化度水(本试验电渗析最优出水, 矿化度≤400 mg/L)、6\*配注站现用污水(某油田三元 采出水处理站出水,矿化度≤2 000 mg/L)、清水(矿 化度≤600 mg/L)为研究对象,开展配制聚合物母液 和黏度损失试验研究。取分子质量为1600×10<sup>4</sup>、 2500×10⁴ u聚合物各 0.6 和 1.2 g,放入 600 mL 三元 低矿化度水、6\*配注站现用污水、清水中,配制聚合 物浓度分别为1000、2000 mg/L,搅拌2h,熟化0.5 h(先用600 r/min缓慢加药,待稳定后将转速调至 400 r/min)。结果表明,当聚合物分子质量为1600× 10<sup>4</sup> u浓度为1000 mg/L时,清水、6<sup>#</sup>配注站现用污 水、三元低矿化度水配制母液的黏度分别为32、16、 37.3 mPa·s; 当浓度为2000 mg/L 时聚合物的黏度 分别为161.1、36.6、205.9 mPa·s。 当聚合物分子 质量为2500×10<sup>4</sup> u、浓度为1000 mg/L时,3种水配 制聚合物的黏度分别为70.4、17.1、77.9 mPa·s;当 浓度为2000 mg/L时聚合物的黏度分别为195.2、 81.1、201.1 mPa·s。同一分子质量的聚合物,3种 母液随着聚合物浓度的升高黏度增大,清水和三元 低矿化度水黏度增大幅度均大于6#配注站现用污 水,配制相同聚合物浓度,所用聚合物分子质量越 大,黏度也越大。

分别取上述3种水配制1600×10<sup>4</sup> u分子质量的2000 mg/L聚合物体系,存于比色管中,放入隔水恒温箱中,设定温度为45°C,分别在1、3、7d测定黏度,确定黏度损失变化趋势,结果见表2。可以看出,随着时间的延长,黏度逐渐下降,三元低矿化度水下降速率最小。综合对比,配聚用水顺序为:三元低矿化度水>清水>6<sup>4</sup>配注站现用污水。

表2 聚合物体系黏度损失数据

Tab.2 Viscosity loss data of polymer systems

mPa·s

项目	第1天	第3天	第7天
清水	161.1	158.0	141.1
6#配注站现用污水	36.6	24.5	21.5
三元低矿化度水	205.9	199.3	174.1

#### 3 结论

① 电化学氧化-陶瓷膜超滤-电渗析组合工艺可实现三元复合驱采出水的深度处理,处理出水可用于配制聚合物母液,最佳条件如下:电化学氧化电流为40 A,电压为32 V,pH为6.5,PAM投加量为2 mg/L,PAC 投加量为300 mg/L,锌盐投加量为800 mg/L;陶瓷膜最佳跨膜压差为0.20 MPa,膜面流速为4 m/s,水温为35~45°C,浓缩倍数为5倍;电渗析运行电压为150 V,回收率为65%。在此条件下,对悬浮物的去除率为97.1%,对含油量的去除率为83.8%,对聚合物的去除率为99.3%,对TDS的去除率达到95.2%,出水达到《大庆油田油藏水驱注水水质指标及分析方法》(Q/SY DQ0605—2006)中"5.5.2"矿化度≤400 mg/L配聚用水要求。

② 组合工艺处理出水可满足配聚用水要求, 甚至优于目前的清水配注效果,可降低采油生产成本,实现三元驱采出水的良性循环,并节约了清水, 减少了对环境的影响。

#### 参考文献:

[1] 宋学峰, 吴越强, 许成君, 等. 强碱三元复合驱采出水处理工艺研究[J]. 油气田环境保护, 2019, 29 (3): 4-8,60.

SONG Xuefeng, WU Yueqiang, XU Chengjun, et al. Technology research on alkaline produced water treatment from ASP flooding [J]. Environmental

- Protection of Oil & Gas Fields, 2019, 29(3): 4-8,60 (in Chinese).
- [2] 高芳, 刘东方, 张丽, 等. 混凝-酵母菌生物膜联合工 艺处理三元驱采油废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9 (8): 3871-3877. GAO Fang, LIU Dongfang, ZHANG Li, *et al.* Oilfield
  - GAO Fang, LIU Dongfang, ZHANG Li, et al. Oilfield produced water from alkali surfactant polymer (ASP) flooding by process of coagulation combined yeast biofilm [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9(8): 3871–3877 (in Chinese).
- [3] 伍永巴依,李兆强,宋晶晶.三元复合驱采出水处理新技术应用及展望[J].油气田地面工程,2022,41(4):27-32.
  - WUYONGBAYI, LI Zhaoqiang, SONG Jingjing. Application and prospect of new technology for produced water treatment of ASP flooding [J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2022, 41 (4): 27–32 (in Chinese).
- [4] 周勇,郭靖,梁家豪,等. 三元复合驱含油污水处理技术研究进展[J]. 工业水处理,2020,40(8):7-10. ZHOU Yong, GUO Jing, LIANG Jiahao, et al. Research processes on the treatment technologies of alkali/surfactant/polymer (ASP) flooding oily wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(8):7-10 (in Chinese).
- [5] 白玉焜,李青,王志华,等.基于电中和方法治理弱碱三元复合驱采出液脱水电场失稳[J].油田化学,2021,38(3):508-514.

  BAI Yukun, LI Qing, WANG Zhihua, et al. Controlling electric-field destabilization using charge neutralization method in the separation of ASP flooding produced liquid [J]. Oilfield Chemistry, 2021,38(3):508-514 (in
- [6] 王雨, 林莉莉, 斯绍雄, 等. 聚合物驱采油污水的水质深化处理技术[J]. 油田化学, 2018, 35(2): 356-361.

Chinese).

- WANG Yu, LIN Lili, SI Shaoxiong, *et al.* The advanced treatment technology of oily produced wastewater for the polymer flooding [J]. Oilfield Chemistry, 2018, 35(2): 356–361(in Chinese).
- [7] 翟磊,靖波,王秀军,等. 电化学脱稳技术处理油田

- 含聚污水[J]. 化工环保, 2016, 36(3): 243-249. ZHAI Lei, JING Bo, WANG Xiujun, et al. Treatment of polymer-containing oilfield wastewate by electrochemical destabilization technology [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2016, 36(3): 243-249 (in Chinese).
- [8] 敖露,郭亮,王飞,等. 电化学-超滤联合深度处理三元复合驱采出水[J]. 石油和化工设备,2021,24 (2):103-106.
  - AO Lu, GUO Liang, WANG Fei, et al. Electrochemical-ultrafiltration combined process for treatment of ASP flooding produced water [J]. Petro & Chemical Equipment, 2021, 24 (2): 103–106 (in Chinese).
- [9] 朱宗全,靖波,王秀军,等.含聚合物污水电化学处理中油珠与气泡的变化及对除油效果的影响[J].油田化学,2019,36(1):163-168.

  ZHU Zongquan, JING Bo, WANG Xiujun, *et al.*Variation of oil beads and bubbles in electrochemical treatment of polymer-containing wastewater and effect on oil removal[J]. Oilfield Chemistry, 2019, 36(1):163-168(in Chinese).
- [10] 宋学峰, 吴越强, 许成君, 等. 电化学在三元复合驱 采出水深度处理中的应用[J]. 油气田环境保护, 2019, 29(2): 18-20,61. SONG Xuefeng, WU Yueqiang, XU Chengjun, et al.
  - The application of electrochemical process in the advanced treatment of ASP flooding produced water [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2019, 29 (2): 18–20,61 (in Chinese).
- [11] 刘喜文. 含油污水处理系统分析及优化措施[J]. 油气田地面工程, 2020, 39(11); 52-56.

  LIU Xiwen. Analysis and optimization methods of oily sewage process system [J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2020, 39(11); 52-56 (in Chinese).

作者简介:王飞(1989- ),男,黑龙江大庆人,硕士,工程师,主要研究方向为油田环保技术。

E-mail:574558536@qq.com 收稿日期:2023-09-08

修回日期:2023-12-23

(编辑:任莹莹)