

文章编号:1000-4092(2022)03-519-05

超稠油采出水电絮凝深度除硅影响因素分析*

杨长根,樊玉新,胡远远,朱新建

(中国石油新疆油田分公司工程技术研究院,新疆 克拉玛依 834000)

摘要:以铝板为阴阳极,采用电絮凝方法对超稠油采出水进行深度除硅研究。对电絮凝的影响因素进行了优选,得到最佳聚合氯化铝(PAC)用量、pH值、电流密度及阴离子聚丙烯酰胺(PAM)用量。结果表明,单独电絮凝不能实现深度除硅。“电絮凝+PAC+PAM”对超稠油采出水除硅具有协同作用。当PAC加量为200 mg/L、pH值为8.0、电流密度为10 mA/cm²、PAM加量为50 mg/L时,随着电絮凝时间的增加,SiO₂去除率增加,但增幅减小。当电絮凝时间为13 min时,电絮凝出水中的SiO₂含量为20 mg/L,SiO₂去除率为92%,实现深度除硅。

关键词:超稠油采出水;电絮凝;SiO₂去除率;深度除硅

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.023

中图分类号:X703.1

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



新疆油田超稠油采出水具有高温(80~95 ℃)、高硅(以SiO₂计,约370 mg/L)、高氯根(约3100 mg/L)的特点,经传统化学除硅净化后回用过热锅炉。过热锅炉给水指标如下:含油量≤2 mg/L、悬浮物含量≤2 mg/L、SiO₂含量≤100 mg/L、矿化度≤2.5 g/L、硬度(以CaCO₃计)≤0.1 mg/L、全铁含量≤0.05 mg/L、全碱度(以CaCO₃计)≤2 g/L、溶解氧含量≤0.05 mg/L、pH值(25 ℃)为7~11。锅炉给水虽可以实现SiO₂含量≤100 mg/L,但仍存在以下问题。过热锅炉结垢频繁(垢样中SiO₂的平均含量占47.8%),锅炉反冲洗频繁;除硅药剂量(约700 mg/L)大,产泥量大,处理成本高,环保处置压力大。因此,亟需开展超稠油高温采出水深度除硅技术研究,实现锅炉给水中的SiO₂含量≤50 mg/L。

目前,常规除硅技术主要有化学除硅、离子交换、反渗透等。作为一种环境友好型技术,电絮凝

技术集絮凝、电氧化和微气浮3种功效于一体^[1-2]。然而,目前关于电絮凝除硅的研究较少。Den等^[3-5]用电絮凝作为膜过滤的预处理来降低海水中的可溶性硅,发现双极电絮凝处理效率较高。Gelover-Santiago等^[6]研究了不同结构电絮凝对冷却水中硅的去除效果。支苏丽等^[7]对源水可溶性硅开展了铝电极电絮凝实验,分析了电絮凝除硅的影响因素。上述研究均未涉及油田采出水除硅领域。目前,电絮凝技术在油田上的研究主要涉及胍胶和含聚合物压裂返排液、除油、钻井废水等^[8-11]。有研究指出^[12-13],电絮凝技术存在电极易钝化和极化问题,且扩大规模以满足工业条件仍具有挑战性。

超稠油采出水中氯离子比较高,电导率较高,利于电场的形成,在一定程度上降低了电耗,同时采出水呈弱碱性,有利于絮体生成。基于此,本研究采用电絮凝法深度处理超稠油高温采出水中的

* 收稿日期:2021-09-15;修回日期:2021-11-05。

基金项目:中国石油股份公司勘探与生产分公司“电化学与大直径陶瓷膜组合处理稠油采出水技术研究”科技攻关项目(项目编号kt2019-15-03)。

作者简介:杨长根(1989—),男,工程师,华北电力大学动力工程专业硕士(2019),从事油气田水处理研究工作,E-mail:ycg18899397383@163.com。樊玉新(1967—),男,教授级高级工程师,本文通讯联系人,从事油气田地面工程研究工作,通讯地址:834000 新疆克拉玛依市胜利路87号中国石油新疆油田分公司工程技术研究院,E-mail:ptfxyx@petrochina.com.cn。

硅杂质,通过实验确定了电絮凝除硅的最佳影响因素,并研究了SiO₂去除率,为油田超稠油采出水除硅提供参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

水样1、水样2、水样3取自某油田作业区A号稠油处理站调储罐出口一,水样4、水样5取自某油田作业区A号稠油处理站调储罐出口二。其中,水样1、水样2和水样3含有油田采出水、过滤器反冲洗水及整个水区污泥浓缩池上清液。水样4、水样5为油田采出水。实验水样水质参数如表1所示,其中的SiO₂为离子硅含量。水样中硅含量的测定按照国家标准GB/T 12149—2017《工业循环冷却水和锅炉用水中硅的测定》执行,其他水质及离子测定按照石油天然气行业标准SY/T 5523—2016《油田水分析方法》执行。NaOH、HCl,阿拉丁试剂(上海)有限公司;固体聚合氯化铝(PAC),其中氧化铝(Al₂O₃)的质量分数≥28%,山东潍坊聚合氯化铝厂;阴离子聚丙烯酰胺(PAM),相对分子质量1000万,水解度为30%,深圳市源碧泉环保有限公司;配液用水为蒸馏水。

表1 实验水样水质参数

| 水样点 | 名称 | pH值 | SiO ₂ 质量浓度/(mg·L ⁻¹) | 矿化度/(mg·L ⁻¹) | Cl ⁻ 质量浓度/(mg·L ⁻¹) | 温度/℃ |
|--------|-----|-----|---|---------------------------|--|------|
| 调储罐出口一 | 水样1 | 7.8 | 260 | 5725.8 | 3036.9 | 79 |
| | 水样2 | 7.8 | 262 | 5667.1 | 3028.1 | 81 |
| | 水样3 | 7.4 | 248 | 5661.9 | 3118.8 | 78 |
| 调储罐出口二 | 水样4 | 8.3 | 247 | 5784.6 | 3048.9 | 80 |
| | 水样5 | 8.3 | 246 | 5703.8 | 3011.3 | 80 |

优利德(UNI-T)UTP1310 开关型稳压电源,优利德电子(上海)有限公司;电化学玻璃反应器,长宽高分别为25 cm×10 cm×15 cm,铝极板,长×宽分别为10 cm×20 cm、厚度为8 mm,北京京润环保科技股份有限公司;722/III级型可见分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司;PHS-3C[®]型智能酸碱计,成都世纪方舟科技有限公司;DZKW-S-6型电热恒温水浴锅,北京永光明医疗仪器有限公司;RheolabQC型旋转黏度计,奥地利AntonPaar公司。

1.2 实验方法

取一定量的实验水样于烧杯中,分别加入适量的酸碱,调整到设定pH值。然后,将水样加入电化学玻璃反应器中,并保持实验水样的温度为设定值。将双铝极板插入电化学反应器的实验水样中,结合文献[6, 9],设置极板间距为40 mm。两极板上端分别接入电源正负极,通过控制输出电流大小调节电流密度,进行电絮凝实验。设定时间后关闭电源,将反应后的水样按每份500 mL的量均匀倒入若干个烧杯中,将水样放在一定温度的水浴中恒温处理,再加入现场配好的PAC,充分搅拌2 min,完成絮凝后加入PAM,静置60 min,取上清液测定硅含量,依次研究PAC、pH值、电流密度和PAM对电絮凝除硅的影响。其中,PAC溶液的配制如下。量取90 mL蒸馏水于锥形瓶中,称取10 g PAC固体倒入锥形瓶中并不断摇匀2 min,然后静置1 h使其充分溶解,制得10% PAC母液。PAM溶液的配制如下。常温下,量取99.8 mL蒸馏水于锥形瓶中,称取0.2 g PAM固体倒入锥形瓶中并不断摇匀2 min,然后静置1 h使其充分溶解,制得0.2% PAM母液。

2 结果与讨论

2.1 实验原理

天然水中的硅主要呈4种形态^[14]:分子、离子状态的硅化合物;不安定的胶体硅;吸附状态的硅化合物;较安定粗细的硅化合物。由于注入井下的高温高压蒸汽与地层中的黏土矿物(高岭石、长石、蒙脱石)和岩石矿物(硅酸盐类)接触剥离、溶解,导致硅的赋存形态比较复杂。在(27±5)℃下,可溶性离子硅与钼酸盐反应生成硅钼黄,硅钼黄被1-氨基-2-萘酚-4-磺酸还原成硅钼蓝,通过分光光度法测定可溶性离子硅的含量。此外,取一定量的水样蒸发至干,用盐酸使硅化合物转化为胶体沉淀,脱水后经过滤、洗涤、灼烧、恒量等操作,通过重量法测定水样中的全硅含量。超稠油高温采出水中检测的硅杂质含量如表2所示。

由表2可见,超稠油高温采出水中的离子硅占比>93%。除离子硅外,水样中还存在胶体硅等。电絮凝除硅主要以铝为阳极发生化学反应,见式(1)一式(6)。从机理上讲,电絮凝除硅相较于传统化学除硅具有明显优势。电絮凝除硅是一种被电

表 2 超稠油高温采出水中测得的硅杂质含量

| 序号 | SiO ₂ 含量(分光光度法)/(mg·L ⁻¹) | SiO ₂ 含量(重量法)/(mg·L ⁻¹) | 占比(分光光度法/重量法)/% |
|----|--|--|-----------------|
| 1 | 260 | 275 | 94.5 |
| 2 | 262 | 272 | 96.3 |
| 3 | 248 | 264 | 93.9 |
| 4 | 247 | 254 | 97.2 |
| 5 | 246 | 257 | 95.7 |
| 平均 | 252.6 | 264.4 | 95.5 |

场加速了的离子反应,反应时间短,反应过程快。利用电解作用产生 Al³⁺,然后 Al³⁺直接与 SiO₃²⁻ 迅速发生反应生成沉淀,直接将超稠油高温采出水中的离子硅去除。同时,Al³⁺通过反应形成羟基络合物和氢氧化物等,通过压缩双电层、电中和、网捕等与胶体硅生成沉淀。电解生成的 Al³⁺也参与压缩双电层等,促进了胶体硅沉淀的生成,最终实现除硅。由于超稠油高温采出水中离子硅占比较高,因此本文主要考虑离子硅的去除, SiO₂ 的去除采用分光光度法测量。

阴极: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ (1)

阳极: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ (2)

$2\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_3^{2-} \rightarrow \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3\downarrow$ (3)

$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ (4)

$n\text{Al}(\text{OH})_3 + m\text{Al}^{3+} + (3n-x)\text{OH}^- \leftrightarrow \{[\text{Al}(\text{OH})_3]_n \cdot m\text{Al}^{3+} \cdot (3n-x)\text{OH}^-\}^{x+}$ (5)

$k\{[\text{Al}(\text{OH})_3]_n \cdot m\text{Al}^{3+} \cdot (3n-x)\text{OH}^-\}^{x+} + kx\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ (6)

2.2 电絮凝除硅的影响因素

2.2.1 PAC 的影响

选取水样 1,实验条件为:电流 2000 mA、电絮凝时间 5 min、温度 85 °C。其中,电流密度=电流/极板有效面积。PAC 对除硅的影响如图 1 所示。采用“电絮凝+PAC”去除水样中的离子硅时,随着加药量的增加, SiO₂ 的去除率增加,但单位 PAC 加药量的 SiO₂ 去除率降低。当 PAC 加量为 200 mg/L 时,电絮凝出水中的 SiO₂ 含量 < 50 mg/L,满足实验要求。继续增大 PAC 加量,对除硅的影响较小且不经济。由于 PAC 在水中水解,生成 Al³⁺ 及各种单聚体和多聚体。Al³⁺ 可以直接和可溶性离子硅发生化学反应生成沉淀。同时,水解形成的聚合物表面一般带有大

量的正电,可与水中带负电的硅酸胶体反应生成沉淀,通过压缩双电层、电中和、网捕作用等将硅去除^[15]。由图 1 可见,PAC 的最佳加药量约为 200 mg/L。

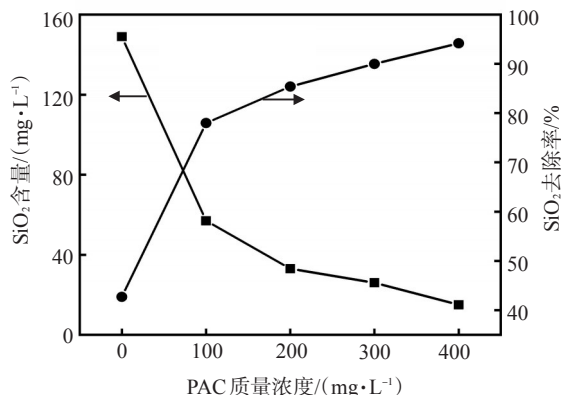


图 1 PAC 加量对除硅的影响

2.2.2 pH 值的影响

选取水样 2,实验条件为:电流 3000 mA、电絮凝时间 5 min、PAC 加量 200 mg/L、温度 85 °C,此时的电流密度为 15 mA/cm²。pH 值对除硅的影响如图 2 所示。随着 pH 值的增加, SiO₂ 的去除率先增加后降低。当 pH=8.0 时, SiO₂ 的去除率(93.5%)最大。这是由于 pH 值直接影响了电絮凝体系 Al³⁺ 的水解产物。当 pH 值较低时, Al³⁺ 主要以带正电的单体存在。随着 pH 值增加到等电点附近时, Al³⁺ 水解为带正电的胶体颗粒,此时电絮凝产生的絮体具有较大的粒径,且比表面积大,对带负电的颗粒具有较强的吸附能力。由于超稠油采出水中的硅酸盐胶体颗粒带负电,此时除硅效率较高,若 pH 值继续增加,生成的氢氧化物将继续转变为带负电的单体,使得除硅能力下降。因此,最佳的 pH 值约为 8.0。

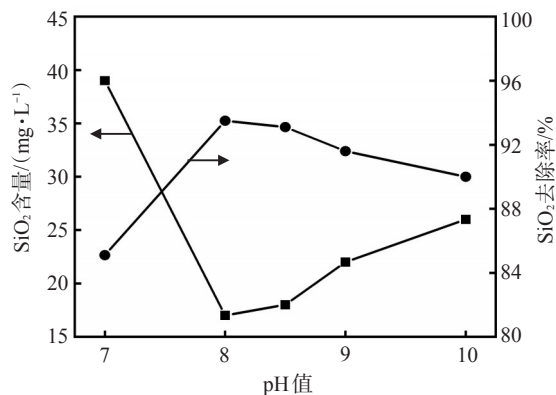


图 2 pH 值对除硅的影响

2.2.3 电流密度的影响

选取水样3,实验条件为:电絮凝时间5 min、温度85 °C、PAC加量200 mg/L。电流密度对除硅的影响如图3所示。当未接通电源时,仅由PAC在水中水解等去除SiO₂,此时SiO₂的去除率为25.4%。随着电流密度的增加,SiO₂的去除率增加并逐渐稳定。当电流密度为10 mA/cm²时,SiO₂的去除率为91.9%,继续增加电流密度,SiO₂的去除率变化较小。电絮凝过程中的电流密度决定了金属离子的溶出量及溶出速率。随着电流密度的增加,一方面加快了阳极Al³⁺的生成速度,但同时电极的钝化现象及极化现象开始显现。钝化现象会影响电极反应的持续发生,极化现象造成了溶液中组分的扩散速度小于其电化学反应速度,因此电解时间需控制在合理的范围内。此外,超稠油高温采出水中硅的赋存形态复杂,也使得增大电流密度后去除SiO₂的能力有限。因此,电流的最佳值约为2000 mA,此时对应的电流密度为10 mA/cm²。

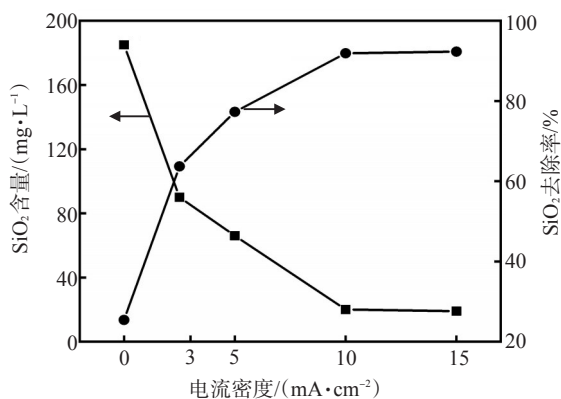


图3 电流密度对除硅的影响

2.2.4 PAM的影响

选取水样4,实验条件为:电流2000 mA、电絮凝时间5 min、PAC加量200 mg/L、温度85 °C。PAM加量对除硅的影响如图4所示。随着PAM的增加,SiO₂去除率呈现波动变化。当PAM加量为50 mg/L时,SiO₂的去除率(76.3%)最大,略高于未加PAM时的SiO₂去除率。PAM的加入一方面影响了水质的表观黏度,另一方面通过影响絮体沉降网捕作用等,最终影响除硅效果。在室温(25 °C)下,用蒸馏水配制的PAM溶液的加量与表观黏度的关系如表3所示。当PAM加量小于50 mg/L时,网捕

作用影响占主导作用,加快了絮体沉降作用,使得SiO₂去除率呈增加趋势。当PAM加量大于50 mg/L时,水样的表观黏度大于1.41 mPa·s,此时水样的表观黏度影响逐渐占主导作用,表观黏度过大影响了絮体的沉降速率,使得SiO₂去除率降低。因此,PAM的最佳加量约为50 mg/L。

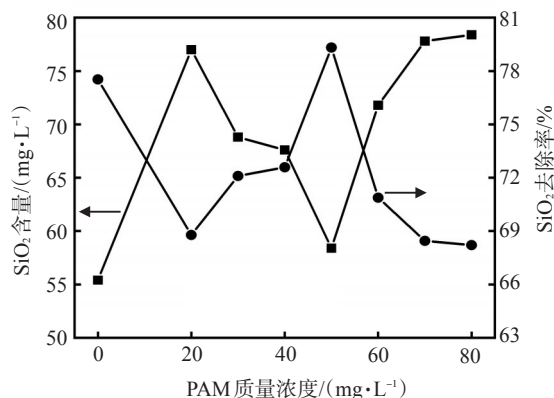


图4 PAM对除硅的影响

表3 室温(25 °C)下不同浓度PAM溶液的表观黏度

| PAM质量浓度/(mg·L ⁻¹) | 表观黏度/(mPa·s) | PAM质量浓度/(mg·L ⁻¹) | 表观黏度/(mPa·s) |
|-------------------------------|--------------|-------------------------------|--------------|
| 0 | 1.10 | 50 | 1.41 |
| 10 | 1.16 | 60 | 1.49 |
| 20 | 1.21 | 70 | 1.55 |
| 30 | 1.26 | 80 | 1.62 |
| 40 | 1.33 | | |

2.3 最佳实验条件下的除硅效果

选取水样5,在最佳实验条件下,即PAC加量200 mg/L、pH=8.0、电流密度为10 mA/cm²、PAM加量50 mg/L、温度为85 °C,电絮凝不同时间的SiO₂含量和去除率如表4所示。随着电絮凝反应的进行,SiO₂去除率增加,但增幅逐渐减小,说明要想达到良好的除硅效果,足够的反应时间必不可少^[16]。由于电絮凝除硅为被电场强化的离子反应,主要的反应区域为阳极板附近的边界层,随着反应时间增加,极板表面的结垢趋势增加^[16],化学反应速率降低,反应物浓度的增加对化学反应的影响较弱,此时若通过增加反应时间来提高除硅效率并不经济。当未接通电源时,SiO₂的去除率仅为24.4%;当电絮凝时间为13 min时,SiO₂的去除率为92%。单独电絮凝不能实现深度除硅,“电絮凝+PAC+PAM”除硅具

表 4 电絮凝不同时间下的 SiO₂ 含量和去除率

| 反应时间/ min | SiO ₂ 含量/ (mg·L ⁻¹) | SiO ₂ 去 除率/% | 反应时间/ min | SiO ₂ 含量/ (mg·L ⁻¹) | SiO ₂ 去 除率/% |
|--------------|---|----------------------------|--------------|---|----------------------------|
| 0 | 186 | 24.4 | 9 | 34 | 86.3 |
| 3 | 83 | 66.3 | 11 | 25 | 89.7 |
| 5 | 58 | 76.3 | 13 | 20 | 92.0 |
| 7 | 53 | 78.5 | | | |

有协同作用。当电絮凝时间 ≥ 9 min 时,在“电絮凝+PAC+PAM”协同作用下的 SiO₂ 去除率 $\geq 85\%$, 实现出水中的 SiO₂ 含量 ≤ 50 mg/L, 达到深度除硅的目的。

3 结论

采用双铝极板,控制极板间距为 40 mm,对超稠油采出水进行了电絮凝深度除硅研究。最佳反应条件为:PAC 加量 200 mg/L、PAM 加量 50 mg/L、pH=8.0、电流密度为 10 mA/cm²。当超稠油调储罐来水 SiO₂ 含量在 240~270 mg/L 范围内时,单独电絮凝除硅不能实现出水中 SiO₂ 的含量小于 50 mg/L; 采用“电絮凝+PAC+PAM”对超稠油采出水除硅具有协同作用,可以实现出水中 SiO₂ 的含量小于 50 mg/L,达到深度除硅的目的。在最佳反应条件下,当电絮凝时间为 13 min 时, SiO₂ 去除率为 92%。随着电絮凝时间的增加, SiO₂ 去除率增加,但增幅减小。

参考文献:

[1] EZECHI E H, ISA M H, KUTTY S R M, et al. Boron removal from produced water using electrocoagulation [J]. *Process Saf Environ Prot*, 2014, 92(6): 509-514.

[2] YIN X Q, JING B, CHEN W J, et al. Study on COD removal mechanism and reaction kinetics of oilfield wastewater [J]. *Water Sci Technol*, 2017, 76(10): 2655-2663.

[3] DEN W, HUANG C. Electrocoagulation for removal of silica nanoparticles from chemical-mechanical-planarization wastewater [J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2005, 254(1/2/3): 81-89.

[4] DEN W, HUANG C, KE H C. Mechanistic study on the continuous flow electrocoagulation of silica nanoparticles from polishing wastewater [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(10): 3644-3651.

[5] DEN W, WANG C J. Removal of silica from brackish water by electrocoagulation pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 59(3): 318-325.

[6] GELOVER-SANTIAGO S L, PEREZ-CASTREJON S, MARTIN-DOMINGUEZ A, et al. Electrogeneration of aluminium to remove silica in water [J]. *Water Sci Technol*, 2012, 65(3): 434-439.

[7] 支苏丽, 张书廷. 电絮凝除硅的影响因素分析[J]. *安全与环境学报*, 2014, 14(2): 148-153.

[8] 杨博丽, 张冕, 徐迎新. 电絮凝处理胍胶压裂返排废水实验研究[J]. *水处理技术*, 2019, 45(1): 38-41.

[9] 郭书雅, 刘倩, 尹先清. 含聚压裂返排废水的电絮凝处理实验研究[J]. *应用化工*, 2020, 49(10): 2483-2486.

[10] 刘杨, 蒋文明, 陈树军, 等. 基于响应面的电絮凝除乳化油研究[J]. *实验室研究与探索*, 2018, 37(12): 19-24.

[11] 张华, 罗臻, 张晓飞, 等. 页岩气钻井废水电絮凝预处理实验[J]. *天然气工业*, 2019, 39(12): 146-154.

[12] 张峰振, 杨波, 张鸿, 等. 电絮凝法进行废水处理的研究进展[J]. *工业水处理*, 2012, 32(12): 11-16.

[13] 周杰, 宋小三, 王三反. 水处理电絮凝技术的研究进展与挑战[J]. *化工进展*, 2020, 39(S2): 329-335.

[14] 支苏丽. 工业用水中电化学深度除硅的特性研究[D]. 天津: 天津大学, 2014: 3-4.

[15] KHALIFA O, BANAT F, SRINIVASAKANNAN C, et al. Performance tests and removal mechanisms of aerated electrocoagulation in the treatment of oily wastewater [J]. *J Water Process Eng*, 2020, 36: 101290.

[16] 周振, 姚吉伦, 庞治邦, 等. 电絮凝技术在水处理中的研究进展综述[J]. *净水技术*, 2015, 34(5): 9-15.

Factor Analysis of Deep Silicon Removal by Electrocoagulation in Super-heavy Oil Produced Water

YANG Changgen, FAN Yuxin, HU Yuanyuan, ZHU Xinjian

(Engineering Technology Research Institute, Xinjiang Oilfield Branch Company, PetroChina, Karamay, Xinjiang 834000, P R of China)

Abstract: Deep silicon removal of super-heavy oil produced water was developed through electrocoagulation by using aluminum plates as cathode and anode. The influence factor of electrocoagulation was optimized. Then the optimum pH value, current density, polyaluminum chloride (PAC) and anionic polyacrylamide (PAM) dosage were obtained. The results showed that single electrocoagulation could not achieve deep silicon removal. Electrocoagulation together with PAC and PAM had a synergistic effect on the removal of silicon from super-heavy oil produced water. Under the condition of 200 mg/L PAC, 8.0 pH value, 10 mA/cm² current density and 50 mg/L PAM, the removal rate of SiO₂ increased with increasing electrocoagulation time, but the increment decreased. When the electrocoagulation time was 13 min, the SiO₂ content in electrocoagulation effluent was 20 mg/L, meanwhile the SiO₂ removal rate was 92%, which achieved deep silicon removal.

Keywords: super-heavy oil produced water; electrocoagulation; SiO₂ removal rate; deep silicon removal