

文章编号: 1006 - 6535(2008)05 - 0101 - 03

陕北气田含醇污水综合治理室内实验研究

刘 通¹, 秦文龙¹, 王俊奇², 蔡雪华³, 陈 松^{4*}

(1. 西安石油大学, 陕西 西安 710065; 2. 中油塔里木油田分公司, 新疆 库尔勒 841000;
3. 中油管材研究所, 陕西 西安 710065; 4. 中油长庆石油勘探局, 甘肃 庆阳 745100)

摘要:针对陕北气田含醇污水矿化度高、油分和机械杂质含量较高, pH 值较低, 同时溶解有一定量的 CO₂ 及 O₂, 在甲醇回收装置运行中经常出现管线、设备腐蚀穿孔、精馏塔结垢堵塞等问题, 提出用絮凝/缓蚀阻垢技术综合治理陕北气田含醇污水。含醇污水经处理后, 总铁、H₂S、机杂、油分含量大为降低; 含醇污水对碳钢腐蚀速率可控制在 0.15 mm/a 以下, 阻垢率达到 100%, 很好地解决了陕北气田含醇污水甲醇回收处理过程中存在的结垢、腐蚀、堵塞等问题。

关键词:含醇污水; 综合治理; 实验; 缓蚀阻垢; 陕北气田

中图分类号: TE991.2 **文献标识码:** A

引 言

为了抑制井口水合物, 陕北气田通常向气井注入甲醇。由于在很多气井井口注醇, 甲醇用量很大^[1]。为了保护环境, 降低天然气生产成本, 必须从含醇污水中回收甲醇。但是在甲醇回收过程中逐步暴露出结垢、堵塞、腐蚀、回收效率低等一些复杂问题^[2]。腐蚀、结垢现象的发生会影响设备换热效率、增加能耗、破坏设备、缩短设备使用寿命, 严重时还会影响生产安全和稳定运行, 这主要是由于气田含醇污水水质复杂所致。为了解决以上问题, 节约生产成本, 减少工人劳动强度, 确保甲醇回收装置的安全、平稳运行, 针对陕北气田的含醇污水组成、性质特点和存在的问题, 采用絮凝/缓蚀阻垢技术对陕北气田含醇污水进行了预处理研究, 并取得良好的处理效果。

1 实验研究

1.1 实验水样组成及性质分析

实验采用陕北某气田的产出水, 水质分析结果见表 1。

表 1 实验用的气田水水质分析结果

指标	含量/(mg/L)	指标	含量/(mg/L)
Cl ⁻	49058.00	Fe ²⁺	82.42
HCO ₃ ⁻	316.65	Fe ³⁺	未检出
SO ₄ ²⁻	297.31	pH 值	6.02
Ca ²⁺	15418.00	含油量	214.60
Mg ²⁺	1654.40	机杂	963.80
Sr ²⁺ + Ba ²⁺	未检出	矿化度	96650.00

从表 1 可以看出: 陕北气田含醇污水水型以 CaCl₂ 型为主, 其水质特点是矿化度非常高, 油分和机械杂质含量也较高, pH 值较低, 属于易结垢、腐蚀性强的污水体系。此外, 由于天然气中含 CO₂ 以及污水采用汽车拉运, 因而含醇污水中又不可避免地会溶解有少量 CO₂ 及 O₂, 更增强了污水的腐蚀性。

1.2 絮凝/缓蚀阻垢技术原理

含醇污水产生腐蚀、结垢的主要原因是污水中溶解的 O₂ 等气体、较低的 pH 值和高矿化度, 以及污水中含有一定量的乳化油、大量的机杂、Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子。要降低或消除腐蚀、解决结垢问题就应尽量除去污水中溶解的 O₂ 气体, 提高 pH 值, 降低含醇污水中的含油量, 降低气田污水中的机

收稿日期: 2008 - 05 - 16

基金项目: 本课题受“国家西部开发科技行动计划”重大科技攻关项目(2005BA901A13)和陕西省重点实验室重大攻关项目(2005SJ047)资助

作者简介: 刘通(1983 -), 男, 2006 年毕业于西安石油大学石油工程专业, 硕士, 现从事油气田特种增产技术和油气田开发化学产品研究

* 参加该项目研究的还有翟渊博。

杂、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 自由离子的含量,然后再通过选择合适的抗高温缓蚀阻垢剂来降低或消除结垢问题。

化学絮凝处理是去除污水中的机杂和乳化油最有效、最简单的方法。无机高分子絮凝剂和有机聚合物配合使用可增强絮凝效果^[3,4],同时在碱性条件下可以去除污水中溶解的 CO_2 和 H_2S 气体。含醇污水经絮凝处理后,结垢、腐蚀性大为降低。再向污水中加入耐高温的缓蚀阻垢剂。进一步降低含醇污水的腐蚀性和结垢性。

1.3 实验方法

(1) 絮凝实验。按照石油天然气行业标准 SY/T5796-93 絮凝剂评定方法进行。首先调节水样 pH 值为 7.5~8.0,加絮凝剂后快搅 2 min、慢搅 5 min、静置 10 min 后,取中部液样作透光率测定。实验温度为室温(24.6℃)。

(2) 缓蚀阻垢实验。测定缓蚀阻垢剂在不同温度、不同 pH 值条件下对含醇污水的腐蚀速率和阻垢率。

1.4 实验结果及讨论

1.4.1 絮凝剂的筛选及加量确定

无机高分子絮凝剂具有投药量少、沉降速度快、颗粒密实、除浊脱色效果明显等特点,在工业水处理中得到了广泛的应用。在实验中选用了聚合氯化铝、硫酸铝、硫酸铁、聚合铁作为絮凝剂,评价了 4 种无机絮凝剂在加量为 30 mg/L 时的絮凝效果。实验结果见图 1。

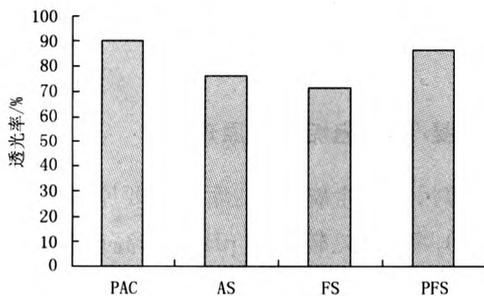


图 1 不同无机絮凝剂絮凝实验结果

由图 1 可以看出,无机絮凝剂中 PAC 的处理效果最好。当 PAC 加量为 30 mg/L 时,中部液样透光率已接近 90%,可满足絮凝要求。不同 PAC 加量絮凝实验结果见图 2。

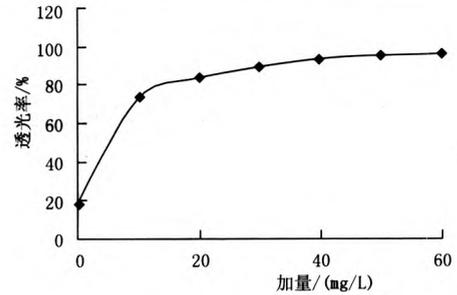


图 2 不同 PAC 加量下的透光率

1.4.2 助凝剂加量确定

实验发现分子量 800×10^4 阳离子 PAM 与 PAC 复配,在室温(29.3℃)下具有很好的絮凝效果,且形成的絮体在实验范围内随着 PAM 量的增加絮体变的粗壮,当 PAM 加量为 0.8 mg/L 以上时,絮凝沉降速度明显加快,在静态条件下 2 min 内絮体基本沉降完全,结果见表 2。加药时先加 PAM,再加 PAC,加药时间间隔大于 10 s。

表 2 同加量条件下 PAM 与聚合铝复配实验结果

聚合铝加量/(mg/L)	30	30	30	30	30
PAM 加量/(mg/L)	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2
透光率/%	94.7	96.2	98.4	98.9	99.3
固体悬浮物含量/(mg/L)	6.76	4.91	2.25	1.65	1.18

1.4.3 pH 值及反应时间对含醇污水预处理效果的影响

絮凝剂(PAC)加量为 30 mg/L,助凝剂加量为 0.8 mg/L,分别在不同 pH 值及反应时间下测定处理后污水的透光率。实验结果发现:当含醇污水 pH 大于 7.5,反应时间大于 0.5 h 时,预处理可以达到最佳效果(表 3、4)。

表 3 不同反应时间下污水的透光率(pH=8.0)

反应时间/h	0.5	1.0	1.5	2.0
透光率/%	98.2	98.5	98.1	97.8

表 4 不同 pH 值下处理后污水的透光率(反应时间为 0.5 h)

pH	5.5	7.0	7.5	8.0	8.5
透光率/%	45.6	89.7	96.0	99.3	99.2

1.4.4 在最佳配方下对含醇污水的处理效果

用 NaOH 调节含醇污水 pH 值到 8.0。絮凝剂(PAC)加量为 30 mg/L,助凝剂(PAM)加量为 0.8 mg/L,测定含醇污水在处理后各项指标,实验结果见表 5。

表5 预处理后水质分析结果

指标	含量/(mg/L)	指标	含量/(mg/L)
Cl ⁻	38989	Fe ²⁺	未检出
HCO ₃ ⁻	312.5	Fe ³⁺	未检出
SO ₄ ²⁻	260.4	pH值	7.79
Ca ²⁺	12953	含油量	1.4
Mg ²⁺	1291	机杂	3.7
Sr ²⁺ + Ba ²⁺	未检出	矿化度	82647

从表5中的实验结果可以看出:用最佳配方对含醇污水进行处理后,与处理前水质结果(表1)相比,总铁、H₂S、机杂、油分含量大为降低,这将延缓腐蚀的速率。同时,随着Ca²⁺、Mg²⁺等结垢离子含量降低,结垢趋势也将减小。

1.4.5 阻垢缓蚀实验

本实验选用的药剂为实验室自己复配的SR-FG-1阻垢缓蚀剂。絮凝后的含醇污水分别为30、50、70、90℃,采用不同加量,在pH值为8.0的条件下进行阻垢缓蚀实验。腐蚀挂片材料为A3钢片,使用前用砂纸将其表面打磨成镜面并浸泡在丙酮中以待用。实验时间为96h。实验结果见表6。

表6 阻垢缓蚀实验结果

温度/℃	加药量/(mg/L)	防垢率/%	腐蚀速率/(mm/a)
30	10	91.6	0.178
	20	100.0	0.123
	30	100.0	0.054
50	10	85.3	0.174
	20	100.0	0.113
	30	100.0	0.057
70	10	86.1	0.171
	20	100.0	0.128
	30	100.0	0.048
90	10	86.5	0.154
	20	100.0	0.109
	30	100.0	0.047

实验结果表明,用投加量大于20mg/L的SR-FG-1时,对高矿化度、高硬度、高Cl⁻含量、温度

分别为30、50、70、90℃及pH值为8.0的含醇污水具有很好的阻垢缓蚀效果。阻垢率可以达到100%,同时对碳钢腐蚀速率可以控制在0.15mm/a以下。

2 结论

(1) 陕北气田含醇污水水型以CaCl₂型为主,该含醇污水水质特点是矿化度非常高,油分和机械杂质含量也较高,pH值较低,属于易结垢、腐蚀性强的污水体系。

(2) 含醇污水絮凝的最佳处理条件为:pH值最佳范围为7.5~8.5;反应时间大于0.5h;混凝剂PAC加量为30mg/L,助凝剂PAM加量为0.8mg/L,加药时先加PAM,再加PAC,加药时间间隔大于10s。

(3) 经过絮凝处理后的含醇污水,添加浓度大于20mg/L的SRFG-1可取得较好阻垢缓蚀效果,阻垢率可以达到100%,对碳钢腐蚀速率可以控制在0.15mm/a以下。

(4) 絮凝/缓蚀阻垢技术对处理含醇污水结垢和固体悬浮物、乳化油沉积造成的腐蚀堵塞效果比较明显,为解决陕北含醇污水回收系统中的腐蚀结垢问题提供了一条新的途径。

参考文献:

- [1] 王登海,王遇冬.长庆油田含醇污水甲醇回收工艺技术探讨[J].石油与天然气化工,2001,30(3):151~153.
- [2] 李勇.长庆气田含甲醇污水处理工艺技术[J].天然气工业,2003,23(4):112~115.
- [3] 万里平,赵立志.气田水无机混凝剂的筛选实验研究[J].石油与天然气化工,2002,31(6):331~335.
- [4] 陆柱,蔡兰坤,等.水处理药剂[M].北京:化学工业出版社,2002:15~18.

编辑 常汉章