

文章编号:1008-2336(2006)03-0079-04

油田污水抗菌沸石处理效果评价

仲 强,姜维东,张云宝,卢祥国

(大庆石油学院 提高采收率教育部重点实验室,黑龙江 大庆 163318)

摘 要:利用液相离子交换法,在天然沸石和人工沸石上吸附金属离子 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ag^+ ,制成抗菌沸石,并用其对采出污水进行浸泡处理,进一步评价了用该污水配制聚合物溶液的热稳定性。实验结果表明,用 Ag^+ 抗菌沸石处理的污水配制聚合物溶液黏度较未处理污水聚合物溶液的高, Ag^+ 抗菌沸石处理效果也要优于 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 抗菌沸石。

关键词:抗菌沸石;合成方法;污水处理;黏度;效果评价

中图分类号:TE992.2

文献标识码:A

沸石具有独特的吸附性、催化性、离子交换性、离子选择性、耐酸性、热稳定性、多成份性和抗毒性等。所以,沸石被广泛应用于畜禽饲料、水产养殖、化工、兽药、饲料添加剂等各个领域。在抗菌沸石产品开发和应用方面,日本在该领域研究工作起步早,如日本品川燃料株式会社于1994年就生产含有抗菌沸石的塑料^[1]。近年来,国内具有抗菌功能的商品如抗菌内衣、抗菌冰箱和抗菌空调等先后面世^[2~4]。但从总体上来看,国内有关抗菌沸石产品的开发尚处于初期阶段。

目前,国内主要油田都已进入特高含水开发中后期,聚合物驱油正成为油田“控水稳油”的主要技术措施。随着聚合物驱油技术应用规模的不断扩大,一方面用于配制聚合物溶液的淡水资源日趋紧缺,另一方面大量采出污水又亟待无害化处理。因此,污水配制聚合物溶液已成为污水利用的必然选择。但由于采出污水中除含有大量阴阳离子外,还含有硫酸盐还原菌、腐生菌和铁细菌等,它们不仅腐蚀污水处理和输送的金属设备、堵塞地层,而且还会引起聚合物分子链降解,使聚合物溶液黏度降低,影响聚合物溶液的热稳定性。因此,采出污水杀菌处理是油田污水处理的重要环节。本文通过对比处理前后聚合物溶液热稳定性的变化,研究抗菌沸石的作用,取得了较好的效果。

1 实验

1.1 人工沸石制备

1.1.1 材料

合成人工沸石的原料包括粉煤灰、碱和水等。粉煤灰取自大庆油田某热电厂,其化学组成见表1。

1.1.2 设备仪器

实验仪器包括电子天平、恒温箱、容量瓶、烧杯和胶头滴管等。

1.1.3 实验步骤^[5]

(1)将水与碱和粉煤灰按液固比为2.5混合,置于90℃下反应2h;

(2)将反应生成物与水分离,100~120℃条件下烘干即得人工沸石。

1.2 抗菌沸石制备

采用辽宁阜新天然沸石和人工沸石,抗菌沸石制备过程如下^[2]:

(1) Cu^{2+} 抗菌沸石,取100目粉末状沸石25g,加入100mL浓度为0.05mol/L $CuSO_4$ 溶液,在室温(20~30℃)下振荡反应5h,固液离心分离,80~100℃下烘干。

(2) Ag^+ 抗菌沸石,取100目粉末状沸石25g,加入50mL浓度为0.1mol/L的 $AgNO_3$ 溶液,在室温(20~30℃)下振荡3h,固液离心分离,80~100℃下烘干。

(3) Zn^{2+} 抗菌沸石,取100目粉末状沸石25g,加入100mL浓度为2mol/L的 $ZnCl_2$ 溶液,在60℃下振荡3h,固液离心分离,80~100℃下烘干。

收稿日期:2005-12-27;改回日期:2006-03-13

作者简介:仲强(1981—),男,大庆石油学院油气田开发工程专业在读硕士研究生,现主要从事油田开发方面的研究。

表 1 粉煤灰化学组成
Tab.1 The chemical constitutes of fly ash

样品	常量元素含量, %											烧失量, %
	Fe ₂ O ₃	Mn	Ti	CaO	K ₂ O	S	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	
粉煤灰	5.69	0.24	0.56	8.41	1.58	0.46	0.63	55.29	19.66	0.0	0.93	5.94

表 2 抗菌沸石制备材料组成
Tab.2 The preparation material constitutes of antibiosis zeolite

抗菌沸石	天然沸石/g	人工沸石/g	CuSO ₄ ·5H ₂ O/ (mol·L ⁻¹)	AgNO ₃ / (mol·L ⁻¹)	ZnCl ₂ / (mol·L ⁻¹)
1	25		0.05		
2	25			0.1	
3	25				2
4		25	0.05		
5		25		0.1	
6		25			2

抗菌沸石制备实验材料组成见表 2。

1.3 处理效果评价

理论研究和矿场实践表明,聚合物溶液黏度是改善流度比、提高驱油效果的决定性因素,其大小除受聚合物品质如相对分子质量、水解度、分子构型以及溶剂水矿化度影响外,还受配制和输送过程中剪切强度和环境温度等因素的影响^[6~7]。而油田污水中所含硫酸盐还原菌、腐生菌和铁细菌等会导致聚合物溶液分子链断裂,引起聚合物溶液黏度降低^[8]。为此,本文以处理前后聚合物溶液黏度指标来评价抗菌沸石的处理效果。

聚合物为大庆炼化公司生产抗盐聚丙烯酰胺干粉,固含量 90 %。污水采用大庆油田采油一厂污水,“污水 1”取自中 54-4-12 井,“污水 2”取自中 J₂-P16 井。实验方案见表 3,其中聚合物溶液浓度为 1 000 mg/L。

表 3 污水聚合物溶液与抗菌沸石种类对应

Tab.3 The type corresponding table of produced water polymer solution and antibiosis zeolite

聚合物溶液	天然沸石			人工沸石		
	Cu ²⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Zn ²⁺
1						
2	✓					
3		✓				
4			✓			
5				✓		
6					✓	
7						✓

注:符号“✓”表示该编号聚合物溶液所用污水经过相应抗菌沸石处理。

2 结果与讨论

“污水 1”配制聚合物溶液的黏度与时间关系见图 1 和图 2,“污水 2”配制聚合物溶液黏度与

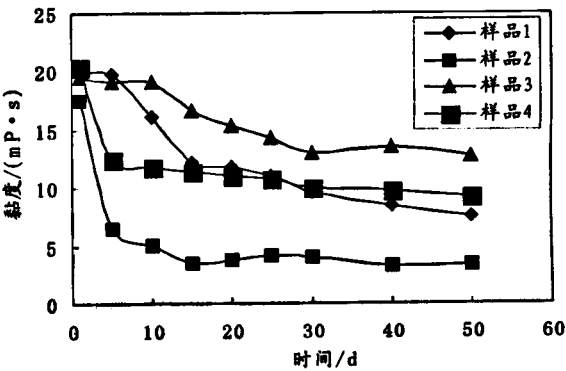


图 1 黏度与时间关系曲线(天然沸石)
Fig.1 The relation curve of viscosity and time(natural zeolite)

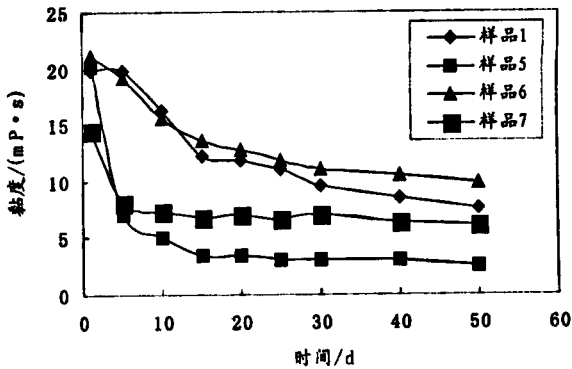


图 2 黏度与时间关系曲线(人工沸石)
Fig.2 The relation curve of viscosity and time(artificial zeolite)

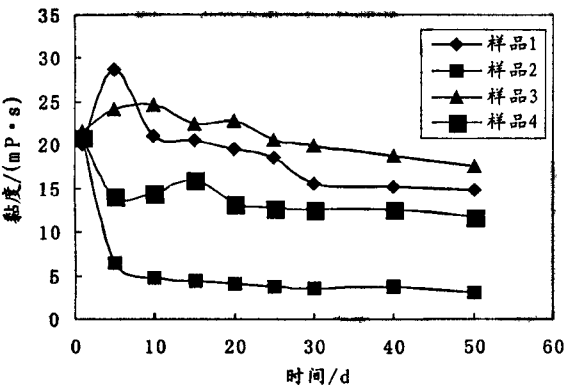


图 3 黏度随时间变化关系曲线图(天然沸石)
Fig.3 The relation curve of viscosity and time(natural zeolite)

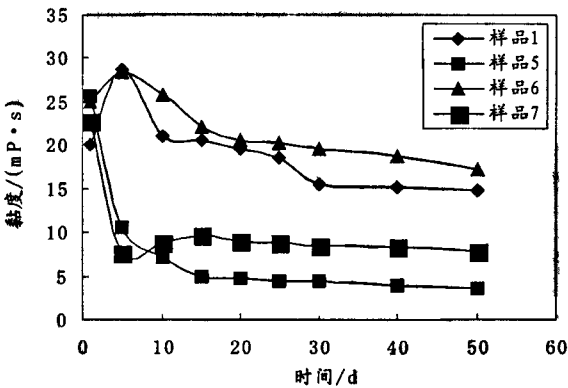


图 4 黏度随时间变化关系曲线图(人工沸石)
Fig.4 The relation curve of viscosity and time(artificial zeolite)

表 4 聚合物溶液黏度保留值

Tab.4 The residual viscosity of polymer solution							
单位:mPa·s							
水样	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
污水 1	7.6	3.4	12.7	9.2	2.5	9.8	6.1
污水 2	14.8	3.1	17.5	11.7	3.5	17.2	7.8

表 5 聚合物溶液黏度损失百分数

Tab.5 The viscosity loss of polymer solution							
水样	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6	样品 7
污水 1	61.6	80.7	34.9	55.1	87.6	53.6	57.9
污水 2	26.4	84.9	19.0	44.0	86.4	30.9	65.6

时间关系见图 3 和图 4。聚合物溶液的黏度保留值和损失百分数见表 4 和表 5。

2.1 沸石类型对处理效果的影响

在表 2 中,抗菌沸石 1、2 和 3 是以天然沸石为原料,抗菌沸石 4、5 和 6 是以人工沸石为原料。天然沸石制备的抗菌沸石处理污水聚合物溶液黏度保留值较大,黏度损失百分数小(见表 4 和表 5),其原因在于天然沸石的比表面积较大,其对金属离子的吸附量较大,杀菌效果较好。

2.2 水质对处理效果的影响

通过“污水 1”和“污水 2”的处理效果对比分析发现,“污水 2”聚合物溶液的保留黏度较大,相应的黏度损失百分数较小。由此可见,污水水质状况对抗菌沸石的处理效果存在影响。

2.3 金属离子类型对处理效果的影响

从表 4 可以看出,在 3 种金属离子抗菌沸石中,Ag⁺ 抗菌沸石处理污水配制的聚合物溶液“样品 3”和“样品 6”的保留黏度较大,黏度损失百分数较小。

3 机理分析

油田采出污水中除含有大量阴阳离子外,还含有硫酸盐还原菌、腐生菌和铁细菌等,经过抗菌沸石处理后有双重变化,一方面沸石表面吸附的离子增大了污水的矿化度,而随着矿化度的增大,聚合物溶液黏度逐渐降低;另一方面抗菌沸石起到杀菌作用,污水中细菌会引起聚合物分子链断裂,使聚合物溶液黏度降低,杀菌作用会减小这种降解,增大聚合物溶液黏度。而银离子沸石主要通过负载银离子来完成杀菌作用。带正电荷的银离子能够吸附在硫酸还原菌表面,甚至向内渗透,与蛋白质结合,使其起呼吸作用的酶被催化变性,呼吸作用受到严重影响,最终导致硫酸还原菌机体结构破坏并迅速死亡。从增黏效果看,银离子沸石的杀菌作用发挥了主要作用。

4 结论

(1) Ag^+ 抗菌沸石能够较好地改善污水聚合物溶液的黏度性质。

(2) 抗菌沸石对不同污水的抗菌效果存在差异。

(3) 天然沸石制成抗菌沸石的处理效果要好于人工沸石。

参考文献:

- 1 荻原善次. 抗菌性ゼオライトの製造方法[N]. 日本公开特许公报(A), 1989-06-28
- 2 肖士民, 李玲华, 祁雁蓉, 等. 用天然沸石离子交换制备抗菌沸石[J]. 华南理工大学学报, 1997, 12(12): 12~16
- 3 章莉娟, 肖士民, 郝俊, 等. 液相离子交换法制备抗菌性沸石[J]. 硅酸盐学报, 1999, 6(3): 380~384
- 4 杨艳, 王国庆, 陈实, 等. 抗菌沸石抗菌效果实验方法的研究和改进[J]. 北京理工大学学报, 2001, 8(4): 528~530
- 5 郭永龙, 王焰新, 蔡鹤生, 等. 水热条件下利用微波加热从粉煤灰合成沸石研究[J]. 中国地质大学学报, 2003, 28(5): 517~521
- 6 廖广志, 张春雷, 张文祥. 大庆油田博士后优秀论文集[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001. 28~31
- 7 孔柏岭. 污水聚丙烯酰胺溶液高温稳定性研究[J]. 石油勘探与开发, 2001, 28(1): 65~67
- 8 Farquhar G B, 朱薇玲, 姚煦春. 聚丙烯酰胺和甲醛对几种油田细菌的影响[J]. 国外油田工程, 2000, 3: 31~32

Processing effect evaluation of produced water antibiosis zeolite in oilfield

Zhong Qiang, Jiang Weidong, Zhang Yunbao, Lu Xiangguo

(Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery of Ministry of Education · Daqing
Petroleum Institute, Daqing 163318, China)

Abstract: Making use of liquid phase ion-exchange treatment, we can crack out the antibiosis zeolite by absorbing the metal ions of Zn^{2+} , Cu^{2+} and Ag^+ on natural zeolite and artificial zeolite, and we do the marinate process on produced water making use of antibiosis zeolite and we further evaluate thermostability of polymer solution confected by produced water. The experiment results show the viscosity of polymer solution confected by Ag^+ antibiosis zeolite processed produced water is higher than that of not processed polymer solution, the process effect of Ag^+ antibiosis zeolite have the advantage of Zn^{2+} and Cu^{2+} antibiosis zeolite.

Key words: antibiosis zeolite; synthesize method; produced water process; viscosity; effect evaluation