

大庆油田和南阳油田采出水的分析^①

王莹 康万利^{②a} 高超 杜涛 辛士刚

(沈阳师范大学化学与生命科学学院 沈阳市皇姑区黄河北大街253号 110034)

^a(中国石油大学石油工程学院 山东省青岛市开发区长江西路66号 266555)

摘要 采用高压消解罐法消解处理样品,对大庆油田和南阳油田几个驱块的采出水样品进行了全离子分析。用ICP-AES测定了其中Na、K、Ca、Mg、Al、Ba、Sr、Mn、Si元素的含量。方法回收率在95.00%—106.00%,相对标准偏差小于2.15%。采用离子色谱测定了各驱采出水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量,方法回收率在96.83%—99.28%,相对标准偏差小于2.28%。同时利用化学方法对各驱采出水中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 的含量进行了测定。大庆油田和南阳油田采出水的矿化度均较高,它将直接影响原油采收率。同时发现各驱块采出水中还含有Ba、Sr和Si等离子。油田采出污水中阴、阳离子相互结合,能引起管壁结垢。两个油田采出水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量相对也较高,将会给油田地下管道带来严重的腐蚀作用。

关键词 电感耦合等离子体-原子发射光谱法;离子色谱;油田采出水;全离子分析

中图分类号:O657.31

文献标识码:A

文章编号:1004-8138(2011)03-0997-05

1 引言

石油作为一种重要的战略资源,对国家的经济发展具有重要作用。但由于它是不可再生资源,随着勘探开发程度的加深,开采难度逐步加大。油田开发按传统的自喷、水驱技术,聚合物驱、三元复合驱和多元泡沫驱等三次采油技术,已取得突破性进展。随之而来的就是采出污水的处理问题。三元复合驱采出液、聚合物驱采出污水、水驱采出水差别很大。采出水中含有很多离子^[1-3],这些离子在一定条件下相互结合,生成不溶于水的化合物,如 CaCO_3 、 CaSO_4 、 MgCO_3 等。它们或悬浮在水中,会使水变浑浊;或沉积在管壁上,引起管壁结垢^[4,5]。采出污水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度高,会加剧井下金属设备的腐蚀,从而对石油开采,造成一定的经济损失。所以对各驱块水质进行分析测定,不仅对污水处理,有的放矢,对不同驱块井下防垢和除垢,同时对地下管道的腐蚀研究都具有重要意义。本文利用ICP-AES、离子色谱和化学方法对大庆油田和南阳油田不同驱块的采出水中阴、阳离子进行了全面分析研究,从而为油田采出水的处理提供理论依据^[6,7]。

2 实验部分

2.1 实验仪器与工作条件

DRE电感耦合等离子原子发射光谱仪(美国Leeman公司),功率1.0kW、氩气压力

① 辽宁省自然科学基金资助项目(20092068);辽宁省教育厅重点实验室资助项目(2009S098);沈阳市大型仪器共享服务资助项目(090044)

② 联系人,电话:(0532)86981196;传真:(0532)86981196;E-mail: kangwanli@126.com

作者简介:王莹(1966—),女,黑龙江省牡丹江市人,教授,博士,主要从事油气田开发和分析化学研究工作。

收稿日期:2010-09-07;接受日期:2010-09-17

Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.c>

0.55MPa、冷却气流量 $15\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、辅助气流量 $0.5\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、雾化器压力 374.06Pa、提升量 $1.5\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、观察位置自动优化; IC-1010 型离子色谱仪(上海天美科学仪器有限公司), ic1-904e 离子色谱柱、流动相: $1.7\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸氢钠+ $1.8\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸钠淋洗液、进样体积 $50\mu\text{L}$ 、流速 $1.0\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; HS-3120 超声震荡清洗仪(上海天美科学仪器有限公司); 高压消解罐(聚四氟乙烯高压熔样器, 上海冶金研究院); Airum611di 超纯水器(德国赛多利斯公司); B211D 电子天平(德国赛多利斯公司); 酸式滴定管。

2.2 试剂与标准溶液

标准阳离子储备液: Na、K、Ca、Mg、Al、Ba、Sr、Mn、Si 标准液均为 $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (国家钢铁材料测试中心冶金部钢铁研究总院)。

标准阴离子储备液: Cl^- 、 SO_4^{2-} 浓度均为 $1000\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (天津市天河化学试剂厂)。

混合标准阳离子溶液: 将标准储备液用 2% 硝酸逐级稀释, 混合至 Na、K、Ca、Mg、Al、Ba、Sr、Mn、Si 浓度分别为 0.00 、 5.00 、 $10.00\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

混合标准阴离子溶液: 分别吸取 Cl^- 、 SO_4^{2-} 标准储备液, 用去离子水稀释定容。各浓度分别为 0.00 、 30.00 、 60.00 、 90.00 、 $120.00\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

淋洗液: 分别称量碳酸钠和碳酸氢钠 19.1、14.3g, 加水溶解, 转移至 1000mL 容量瓶中, 用去离子水定容, 微波震荡 20min 后, 稀释 100 倍, 即所需淋洗液。

硝酸(MOS 级)、高氯酸、盐酸、石油醚(均为分析纯); 无水碳酸钠、碳酸氢钠、酚酞试剂、甲基橙试剂(均为分析纯)。实验用水为去离子水。

样品: 大庆油田四厂水驱、聚驱和三元复合驱采出水、南阳油田几个驱块的采出水。

2.3 样品处理

2.3.1 阳离子分析

取 10mL 水样于消解罐中, 加 2mL 硝酸、0.5mL 高氯酸, 于 150°C 烘箱中消解 2h, 用 2% 硝酸定容至 50mL, 待测, 同时做空白实验。

2.3.2 阴离子分析

用石油醚对采出水样进行萃取。为避免分离柱和抑制柱堵塞, 所有淋洗液和水样需经 $0.22\mu\text{m}$ 水相过滤膜、有机相过滤膜真空抽滤。

2.4 测定

2.4.1 阳离子分析

采用 ICP-AES 对大庆油田和南阳油田采出水样中 Na、K、Ca、Mg、Al、Ba、Sr、Mn、Si 进行测定。在仪器最佳条件下, 制作校准曲线, 根据校准曲线对样品进行测定。

2.4.2 阴离子分析

手动向离子色谱注射样品时, 所有水样需用 $0.45\mu\text{m}$ 的水相过滤头及有机相过滤头过滤后进样。注入 $20\mu\text{L}$ 待测样品于离子色谱中, 记录色谱图。根据保留时间确定离子种类, 出峰顺序为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 。测量各阴离子对应的峰面积, 通过校准曲线测出各阴离子浓度。

配制盐酸浓度约为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用 Na_2CO_3 基准物标定出 HCl 的浓度为 $0.1350\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 用酚酞、甲基橙做指示剂, 采用双指示剂滴定法对水样中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 含量进行测定。

3 结果与讨论

3.1 分析波长的选择及背景的校正

ICP-AES 对每个元素的测定都可以同时选择多条特征谱线,而且光谱仪具有同步背景校正功能,因此实验中对每个测定元素选取 2—3 条谱线进行测定,综合分析强度、干扰情况及稳定性,选择谱线干扰少、精密度好的分析线,结果见表 1。

表 1 元素的分析波长

元素	波长(nm)	元素	波长(nm)	元素	波长(nm)
Na	589.0	K	766.5	Ca	393.4
Mg	279.6	Al	309.3	Ba	455.4
Sr	407.8	Mn	257.6	Si	251.6

3.2 样品测定

对大庆油田四厂水驱、聚驱和三元复合驱不同驱块的采出污水和南阳油田采出污水样品中阴、阳离子分别进行测定,结果见表 2。

表 2 大庆油田和南阳油田采出水样品测定结果 (mg · L⁻¹)

离子	大庆油田			南阳油田			
	水驱	聚驱	三元	下二门	江河	古城	双河
	采出水	采出水	采出水	采出水	采出水	采出水	采出水
Na ⁺	1927	844.5	1699	633.0	2620	875.0	2225
K ⁺	17.13	14.74	15.89	13.49	37.34	10.96	16.09
Ca ²⁺	22.62	46.46	51.80	15.39	25.61	25.75	16.89
Mg ²⁺	5.140	5.435	6.855	2.864	4.020	5.160	3.445
Al ³⁺	0.4250	—	—	—	0.04900	0.9940	1.549
Mn ²⁺	—	—	0.1730	—	—	—	—
Ba ²⁺	15.23	37.56	43.60	3.631	5.546	8.150	6.986
Sr ²⁺	2.348	2.084	4.006	1.718	9.645	1.487	4.740
Si ⁴⁺	27.20	24.08	92.65	7.280	6.065	8.006	—
SO ₄ ²⁻	5.796	5.873	9.291	181.7	571.0	56.42	219.7
Cl ⁻	481.2	135.3	451.8	288.2	1605	697.9	656.2
HCO ₃ ⁻	4082	2325	3685	910.0	1833	1353	1965
CO ₃ ²⁻	—	—	—	80.00	122.5	81.00	82.00
矿化度	6541	3377	5920	2125	6818	3105	5184

注: “—”为未检出。

从表 2 可以看出,几个驱块的采出水中含有大量 Na、K、Ca 和 Mg 离子,通常矿化度是指 Na、K、Ca、Mg、HCO₃⁻、CO₃²⁻、Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 几种成分的总和。表 2 结果显示,大庆油田和南阳油田采出水的矿化度均比较高。油田污水中矿化度高,对聚合物粘度的影响很大,将直接影响原油采收率。不仅如此,各驱块采出水中还含有 Ba、Sr 和 Si 等元素,这些重金属含量较大,一方面,如果处理不当回注或排放会造成油区地下水和地表水水源的污染。另一方面,油田水中阴、阳离子之间相互结合生成垢体,如 CaCO₃、BaSO₄、硅酸盐。这些化合物或悬浮在水中,使水变浑浊;或沉积在管壁上,引起管壁结垢。表 2 中还发现,大庆三元采出水中硅的浓度较高,这是由于三元复合驱油体系中碱浓度比较大,在地层中碱与岩石矿物作用,使岩石矿物中的部分硅溶蚀并洗脱出来,细粒的硅石和石英与 NaOH 反应生成硅酸盐。因此三元复合驱结垢现象比水驱和聚驱更加严重,不仅含有 CaCO₃、BaSO₄ 等垢体,还含有大量硅酸盐垢体。这种垢体更加难除,是长期向地层注入碱的缘故。也是三元复合驱亟待解决的问题。同时各驱块采出水中 Cl⁻、SO₄²⁻ 含量也很高,对油田地下管道的腐蚀影响较大,若腐蚀部分破裂,会造成石油泄露,污染环境,浪费石油。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

3. 3 方法的准确度

3. 3. 1 方法的检出限及精密度

对空白样品溶液重复测定 10 次, 取 3 倍标准偏差所对应的浓度为各元素的检出限, 结果见表 3。

表 3 方法的检出限和相对标准偏差

离子	方法检出限 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD (%)	离子	方法检出限 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	RSD (%)
Na^+	0. 0230	0. 98	K^+	0. 0654	1. 12
Ca^{2+}	0. 0031	2. 02	Mg^{2+}	0. 0037	1. 82
Al^{3+}	0. 0024	0. 97	Ba^{2+}	0. 0004	0. 65
Sr^{2+}	0. 0030	2. 15	Mn^{2+}	0. 0078	0. 04
Si^{4+}	0. 0125	2. 15	Cl^-	0. 1950	2. 28
SO_4^{2-}	0. 2229	0. 72			

3. 3. 2 方法的回收率

利用南阳油田下二门采出水进行加标回收实验, 测定结果见表 4。

表 4 加标回收率实验结果 (n= 3)

离子	测定平均含量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标后测定平均值 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均回收率 (%)
Na^+	126. 50	120	240. 50	95. 00
K^+	2. 67	2. 50	5. 13	98. 40
Ca^{2+}	3. 07	3. 00	5. 98	97. 00
Mg^{2+}	0. 57	0. 50	1. 10	106. 00
Al^{3+}	—	0. 50	0. 49	98. 00
Mn^{2+}	—	0. 50	0. 49	98. 00
Ba^{2+}	0. 72	1. 00	1. 71	99. 00
Sr^{2+}	0. 34	0. 30	0. 63	96. 67
Si^{4+}	1. 45	1. 50	3. 01	104. 00
Cl^-	57. 80	60. 00	115. 90	96. 83
SO_4^{2-}	36. 31	40. 00	76. 02	99. 28

注: “—”为未检出。

4 结论

本文对大庆油田和南阳油田几个驱块的采出水样品进行了全离子分析。采用高压消解罐法硝解处理污水样品, 以 ICP-AES 测定了其中 Na、K、Ca、Mg、Al、Ba、Sr、Mn、Si 元素的含量。方法回收率在 95. 00%—106. 00%, 相对标准偏差小于 2. 15%。采用离子色谱测定了各驱采出水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量, 方法回收率在 96. 83%—99. 28%, 相对标准偏差小于 2. 28%。同时利用化学方法对各驱采出水中 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 的含量进行了测定。实验结果表明, 大庆油田和南阳油田采出水的矿化度均比较高。油田污水中矿化度高, 对聚合物粘度的影响很大, 将直接影响原油采收率。不仅如此, 各驱块采出水中还含有 Ba、Sr 和 Si 等离子, 这些阳离子对聚合物粘度影响很大, 如果采出水处理不当回注, 直接影响聚合物驱油效果。直接排放也会造成油区地下和地表水水源的污染。另一方面, 油田水中阴阳离子之间相互结合生成垢体, 引起管壁结垢。同时, 两个油田采出水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 含量都相当高, 尤其是南阳油田。这些阴离子如不处理, 会给油田地下管道带来严重的腐蚀作用, 造成极大经济损失。

参考文献

- [1] 樊萍, 王学军, 王晓玉等. 大庆油田采出水中矿化度的处理方法研究[J]. 环境科学与管理, 2007, **32**(1): 90—93.
- [2] 董欣杨, 荀晓东. 污水回用作石化工业循环冷却水的影响因素研究[J]. 安徽化工, 2004, **127**(1): 37—39.
- [3] 杨付林, 张建, 李俊刚. 三元复合驱采出液中微量硅的定量分析[J]. 大庆石油地质与开发, 2002, **21**(3): 63—65.
- [4] 万里平, 孟英峰, 王存新等. 西部油田油管腐蚀结垢机理研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, **27**(4): 247—251.
- [5] 陈新萍, 高清河, 杨世海. 大庆外围低渗透油田结垢分析及解决措施[J]. 大庆师范学院学报, 2005, **25**(4): 1—2.
- [6] 王莹, 刘中和, 康万利等. 百香果中矿物元素的分析研究[J]. 食品科学, 2009, **30**(22): 328—330.
- [7] 陶钢, 牛星梅, 许立峰. 离子色谱法测定地表水中阴离子的研究[J]. 理化检验(化学分册), 2000, **36**(10): 459—461.

Analysis of Produced Water from Daqing Oilfield and Nanyang Oilfield

WANG Ying KANG Wan-Li^a GAO Chao DU Tao XIN Shi-Gang

(College of Chemistry and Life Sciences, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, P. R. China)

^a(School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao, Shandong 266555, P. R. China)

Abstract The produced water of several drive blocks in Daqing oilfield and Nanyang oilfield were digested by high-pressure digestion pot, and the full ions were analyzed. The contents of Na, K, Ca, Mg, Al, Ba, Sr, Mn, Si in water were determined by ICP-AES. The recoveries were 95.00%—106.00% and the relative standard deviations were less than 2.15%. The contents of Cl^- , SO_4^{2-} were determined by ion chromatography in produced water of each drive block. The recoveries were 96.83%—99.28% and the relative standard deviations were less than 2.28%. At the same time, the contents of HCO_3^- , CO_3^{2-} were determined by chemical methods to all produced water. Salinity of produced water was so high in Daqing oilfield and Nanyang oilfield which could directly affect oil recovery. Ba, Sr and Si, etc were found in produced water of the drive block also. The anions and cations in oilfield produced water combine with each other, causing the wall scaling. The contents of Cl^- , SO_4^{2-} in two oilfield produced water were very high, and they will lead to serious corrosion in oil underground pipeline.

Key words ICP-AES; Ion Chromatography; Produced Water from Oilfield; Analysis of Full Ions

关于赠送作者样刊、发放稿酬和购买书刊的通知

各有关作者:

本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊), 均按篇赠送 2 本, 用挂号印刷品邮件, 按稿件中标明的作者联系人姓名和地址邮出。样刊是赠品, 一次性的, 遗失不再补赠。若遗失或作者还需要, 请在出版之日起 2 个月之内汇款购买(2011 年, 60 元/本, 免收邮寄费), 逾期不再办理。欲购买者, 请通过电子邮件(发到 gpsys@periodicals.net.cn)与本编辑部联系。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定, 若作者急需, 最迟请在接到《发表通知》的电子邮件后, 3 日内预交特快专递费(30 元/件), 过时不候。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人, 在发表之日后约 20 日左右汇出。请各位联系人接到邮局通知后, 务必及时到邮局领取。若 2 个月未领[或作者联系人地址不确(如挂名的、摆设的)、姓名有误], 被邮局退回, 本刊不再补发。

由于联系人是作者签署的《论文著作权转让书》确认的, 因而变更联系人必须另签“变更《论文著作权转让书》的承诺书”。

允谱实验室编辑部