

渤南油田注水沿程水质劣化原因评价

陈景军, 刘向军, 徐福刚
(中国石化胜利油田分公司河口采油厂, 山东 东营 257200)

摘要:针对渤南油田注水流程沿程水质劣化的问题,利用色谱、质谱、光谱等分析仪器检测悬浮固体颗粒的组成。结合悬浮固体颗粒组分的检测结果及水质数据,证明水中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 S^{2-} 反应生成硫化物沉淀,是沿程水质劣化的主要原因。目测及机理分析表明水中溶解氧也参与了沉淀反应,即亚铁离子氧化成铁离子进而生成氢氧化铁沉淀。现场采用氧化法去除亚铁离子和硫离子,试验后硫离子含量稳定为0,总铁的质量浓度由10.65 mg/L下降到0.05 mg/L。

关键词:注水流程;水质;悬浮固体;含硫量;氧化

中图分类号:TE39 文献标志码:A

Evaluation of the causes of water quality deterioration along the water injection process in Bonan Oilfield

CHEN Jingjun, LIU Xiangjun, XU Fugang

(Hekou Oil Production Plant of Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying 257200, China)

Abstract: To solve the problem of water quality deterioration along the water injection process in Bonan Oilfield, the composition of suspended solid particles was detected by analytical instruments such as chromatography, mass spectrometry, spectroscopy, and so on. Combined with the test results of suspended solid particles and water quality data, it is proved that $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in water reacts with S^{2-} to form sulfide precipitation, which is the main cause for the deterioration of water quality along the process. Visual observation and mechanism analysis shows that dissolved oxygen in the water is also involved in the precipitation reaction; ferrous ions are oxidized to iron ions and produce iron hydroxide precipitation. The oxidation method was used in the field to remove ferrous ions and sulfur ions. After the test, the content of sulfur ions was stabilized to 0, and the mass concentration of total iron was decreased from 10.65mg/L to 0.05mg/L.

Key words: water injection process; water quality; suspended solid; sulfur content; oxidation

引用格式:陈景军,刘向军,徐福刚,等.渤南油田注水沿程水质劣化原因评价[J].复杂油气藏,2024,17(1):127-130.

CHEN Jingjun, LIU Xiangjun, XU Fugang, et al. Evaluation of the causes of water quality deterioration along the water injection process in Bonan Oilfield [J]. Complex Hydrocarbon Reservoirs, 2024, 17(1): 127-130.

渤南油田是一个大型低渗透油田,油藏开发采用了注水开发方式,而注水水质是影响开发效果的关键。注水水质不达标,不仅会加剧注水设施的腐蚀结垢,而且会对油田开发产生负面影响,最终造成开采成本上升,甚至影响产油能力^[1-4]。随着渤南油田的不断开发,油田采出水日益增多,采出水成为补充地层能量的主导水源。在渤南油田采出水处理过程中,水处理站的外输回注水肉眼可见澄清,静置一段时间后,回注水不再澄清,出现了少量褐色或黑色悬浮固体颗粒,这说明水中发生了化学反应并伴随有沉淀生成。水质检测发现,渤南油田注水站回注水到达井口后水质变差,出现悬浮固

体含量上升乃至超标现象。井口水质悬浮固体含量超标严重,极易堵塞地层,从而影响油田正常生产。

针对上述问题,河口采油厂以渤南油田采出水水质特点及处理工艺为研究对象,通过实验、理论分析相结合的方式,分析回注水水质组分,研究水质劣化原因及机理;通过扫描电镜、元素分析等方法,评估固相颗粒来源及成因;最后通过分析水相、

收稿日期:2023-10-09;改回日期:2024-01-16。

第一作者简介:陈景军(1971—),高级工程师,从事油田化学方面的研究工作。E-mail: chenjingjun.slyt@sinopec.com。

固相的成分,明确了水质劣化原因,以此为基础提出了氧化法水质稳定方案。现场开展了氧化法水处理的试验,达到了改善沿程水质、提高注水水质的目的。

1 试验条件

1.1 实验仪器

真空过滤设备、红外测油仪、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪、裂解气相色谱质谱联用仪(Py-GC/MS)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),细菌测试管等。

1.2 实验样品及实验方法

现场在渤三联合站、首站、渤南注水站、注水站进口、井口等沿程取水样,检测水样的水质变化。实验方法按石油行业标准《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329-2012)要求进行。上述样品过滤烘干后得悬浮固体颗粒,利用扫描电子显微镜(SEM)检测悬浮固体颗粒的微观结构;利用X射线衍射仪(XRD)检测悬浮固体颗粒的化学成分;利用裂解气相色谱质谱联用仪(Py-GCMS)等检测水中形成悬浮固体颗粒的组成。

2 沿程水质分析

2.1 渤南油田注水、水处理流程及水质分析

渤南油田注水水源为渤三联合站和首站油水分离后的采出水。在首站、渤南注水站和义65#精细水处理站处理后,采出水经注水站增压后在水井注入地层(见图1)。

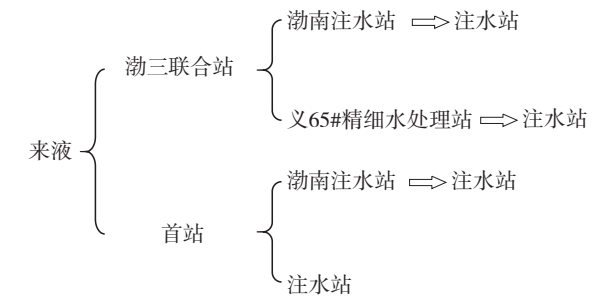


图1 渤南油田采出水拓扑关系

渤南油田污水处理工艺包含:重力除油、混凝沉降及过滤(一级过滤、二级过滤)工艺,以渤南注水站为例,污水系统工艺流程见图2。现场以渤三联合站、首站为注水源头,渤南注水站为水处理工艺节点,相连的注水站及相关注水井为末端,评价沿程水质状况。

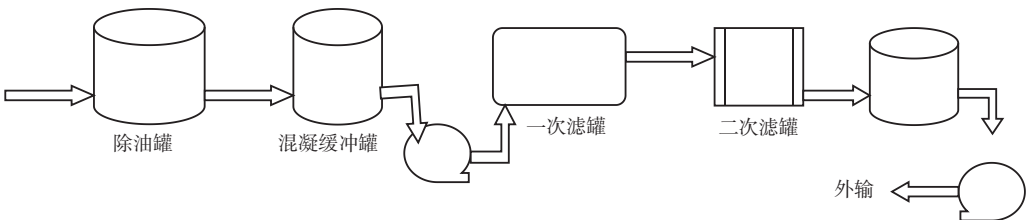


图2 渤南注水站污水处理工艺流程

2.2 沿程回注水悬浮固体含量、含油量检测

现场选取了渤南油田水处理站、注水站及相连配水间、配水间相连注水井为监测点,取样测试水质。根据《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329-2012),检测水样的悬浮固体颗粒含量和含油量。三条线检测结果如表1所示。从检测结果看,随着流程的延伸,从处理站到井口水质劣化明显,主要表现在悬浮固体含量逐渐增大。

表1 渤南油田沿程水质监测情况			mg·L ⁻¹
监测点	悬浮固体含量	含油量	
首站	6.2	3.0	
渤南注水站	5.32	0.26	
义65#处理站	5.14	0.69	
	16.35	1.07	

续表1 渤南油田沿程水质监测情况			mg·L ⁻¹
监测点	悬浮固体含量	含油量	
103#配水间	14.50	2.30	
	11.61	1.61	
26#配水间	7.39	0.27	
53#配水间	20.82	0.57	
义441-1井口	19.47	0.65	
义441-X8井口	20.73	0.50	
义73-X15井口	15.53	1.34	
BAE37-41井口	10.0	0.44	
BAE3-2-2井口	20.29	0.56	
义99井口	30.16	0.67	
义901-24井口	33.33	0.91	

3 沿程水质劣化机理及治理技术研究

3.1 回注水沿程悬浮固体颗粒成分检测

注水井井口水样进行过滤,对滤膜及所得过滤物质干燥后进行扫描电镜(SEM)测试分析,观察所得物微观结构。SEM测试结果如图3。滤纸表面是规则纤维网状结构,而网状结构中的黑色阴影部分,应考虑为沉淀物质。沉淀物质经过油洗、水洗、干燥后进行XRD检测,结果见表2。检测发现阴影部分物质主要由铁离子、硫离子构成,这说明回注水中除可溶性盐外,还含有大量易引发化学反应的离子。即回注水中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 S^{2-} 反应生成硫化物沉淀,是导致悬浮固体颗粒含量超标的主要原因。另外,从处理站现场取水样后,水样逐渐变浑浊,说明溶解氧也参与了其中的絮凝反应。分析样品氧元素、氢元素含量也较高,可以认为是氢氧化铁的沉淀。另有少许含硅、铝元素的黏土等物质。

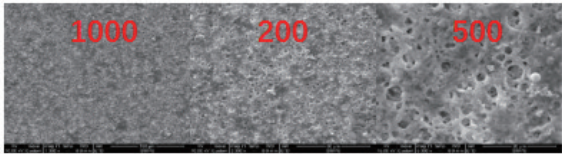


图3 过滤物SEM微观扫描照片

表2 垢样元素含量表

元素类型	质量分数/%	摩尔分数/%
Fe	33.66	46.42
S	13.88	16.41
O	18.86	19.52
C	07.69	02.28
Na	08.85	06.38
Al	04.77	02.93
Si	00.81	00.48
H	03.04	01.63
N	00.51	00.26

3.2 回注水沿程水质劣化机理研究

3.2.1 铁离子含量检测

利用原子吸收光谱仪,检测联合站、渤南注水处理站内各检测点的水中铁含量,检测结果如图4所示。首站外输及渤三站外输、经渤南注水站过滤器出口到低压外输含量升高,是由于注水罐及附属管道存在腐蚀,从而导致铁离子含量上升。渤三站外输至过滤器出口含量下降,分析认为由于沉降罐不密闭,在有氧条件下 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,在精细过滤罐中被滤料吸附。经处理后注入水中

铁的质量浓度高达6.34 mg/L。

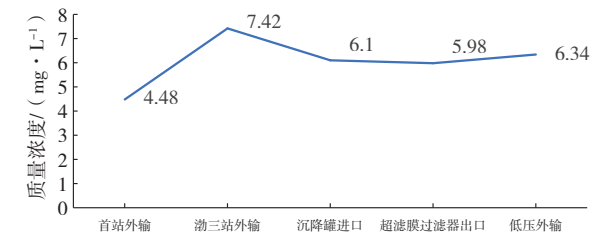


图4 各检测点的总铁质量浓度

3.2.2 含硫量检测

利用电感耦合等离子体质谱联用仪,检测上述各检测点的水样含硫量,检测结果如图5所示。由图5可知,回注水中的含硫量在水处理工艺流程中表现出缓慢下降的现象。这是因为由于罐体不密闭,在水中溶解氧的氧化作用下,硫离子生成硫磺沉淀从而被过滤脱除。处理后注入水中硫的质量浓度达1.5 mg/L。

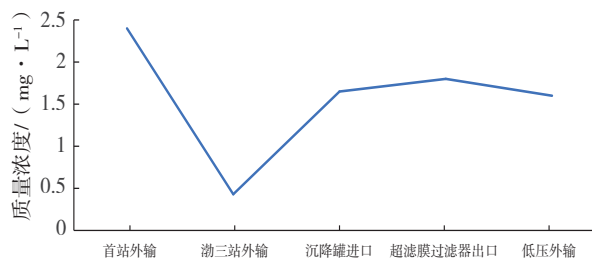
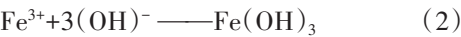
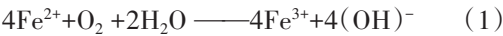


图5 联合站内各检测点的硫的质量浓度

3.2.3 沿程水质劣化机理

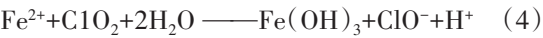
通过沿程水质检测及垢样成分分析,表明铁离子的水解反应、铁的硫化物的沉淀析出反应,是渤南油田沿程水质劣化的原因。亚铁离子被氧化的反应并不是简单 Fe^{2+} 与 O_2 直接接触反应,而是亚铁离子的水合离子首先发生水解,随后发生电子得失,最终形成氢氧化铁的沉淀,反应机理如式(1)、式(2)。另外水中的亚铁离子和硫离子直接反应生产硫化亚铁的沉淀,反应机理如式(3)。上述水质检测的结果也表明水中含有这些成垢离子。



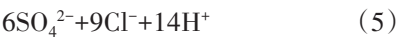
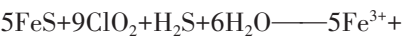
3.3 沿程水质稳定技术试验

为了防止沿程水质劣化,可以采用去除污水中硫离子、亚铁离子的方案。目前,常用的方法是氧化处理法和PAC(碱式氧化铝)絮凝法^[5-7]。现场采用了二氧化氯氧化去除亚铁离子和硫离子的方案,在渤三站现场制备二氧化氯进行了试验,通过负压式二氧化氯发生器向注入水中加入二氧化氯溶液。

二氧化氯是一种强氧化剂,能氧化水中的还原性物质,能够将水中的亚铁离子氧化为具有絮凝作用的三价铁离子,反应如式(4)。



同时二氧化氯能够将水中的硫离子、硫化物氧化为硫酸根而将其去除,反应如式(5)。



试验控制外输水余氯值 0.5 mg/L;外输水细菌含量由试验前 60 个/mL 下降到 0;硫离子含量稳定为 0;总铁质量浓度由 10.65 mg/L 下降到 0.05 mg/L。对渤三站及沿程取样点进行了检测(结果见表 3),与试验前相比,沿程水质有较大提高,经二氧化氯处理后沿程水质没有出现劣化现象。

表 3 渤三站及沿程注水站水质检测结果

取样地点	S ²⁻ / (mg·L ⁻¹)	悬浮固体/ (mg·L ⁻¹)	油/ (mg·L ⁻¹)	总铁/ (mg·L ⁻¹)	余氯/ (mg·L ⁻¹)	细菌/(个·mL ⁻¹)		
						SRB	TGB	IB
外输	0	3.0	1.4	0.05	0.2	0	0	0
65#站	0	3.2	1.3	0.05	0.1	0	0	0
42#站	0	3.3	1.6	0.05	0.1	0	0	0
35#站	0	3.0	1.4	0.05	0.1	0	0	0
9#站	0	3.0	1.0	0.05	0.2	0	0	0

4 结论

随着注水流程的延伸,从水处理站、注水站到井口水质劣化明显,主要表现在悬浮固体含量逐渐增大。通过扫描电镜、XRD 检测、光谱、质谱分析等发现,沉淀物质主要有铁、硫元素构成,即回注水中 Fe²⁺/Fe³⁺与 S²⁻反应生成硫化物,是导致悬浮固体颗粒含量增大并超标的主要原因;铁离子的水解反应是沿程水质恶化的另一原因。氧化法能够有效降低 Fe²⁺与 S²⁻含量,且氧化剂加入还能起到杀菌的作用,从而消除了水质劣化现象。

参考文献:

[1] 王光卿,范金福,张同哲,等.油田回注水系统金属腐蚀机理的研究[J].山东化工,2018,47(17):45-48.
WANG Guangqing, FAN Jinfu, ZHANG Tongzhe, et al. Study on metal corrosion mechanism of oilfield water injection system[J].Shandong Chemical Industry, 2018, 47(17):45-48.

[2] 姜雷.油田注入水与储层流体配伍性的研究[J].内蒙古石油化工,2011(17):136-137.
JIANG Lei.Study on the compatibility of injected water and reservoir fluids [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2011(17):136-137.

[3] 仲如冰.胜利油田回注污水处理技术新进展[J].石油与天然气化工,2013,42(1):86-90.

ZHONG Rubing. New progress of Shengli Oilfield reinjection sewage treatment technology [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2013, 42(1): 86-90.

[4] 李胜伟,毛天聪,王中武,等.陆梁油田污水水质达标处理技术[J].油气田地面工程,2014(4):42-43.
LI Shengwei, MAO Tiancong, WANG Zhongwu, et al. Treatment technology of wastewater quality up to standard in Luliang Oilfield [J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2014(4):42-43.

[5] 郭庆行,曾浩见,陈武,等.电絮凝法处理渭北油田污水的研究[J].化学与生物工程,2015,32(5):61-63.
GUO Qinghang, ZENG Haojian, CHEN Wu, et al.Study on treatment of Weibei Oilfield sewage by electro-coagulation method[J].Chemistry & Bioengineering, 2015 (5):61-63.

[6] 王青涛,蔡爱斌.预氧化污水处理技术[J].油气田地面工程,2010,29(7):96-97.
WANG Qingtao, CAI Aibin.Sewage treatment technology of pre-oxidation [J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2010, 29(7):96-97.

[7] 孙晓然,肖国良,杨民.水处理用二氧化氯制备新工艺的研究[J].工业水处理,1997(6):11-12,44.
SUN Xiaoran, XIAO Guoliang, YANG Min.Researches on new preparation of chlorine dioxide in water treatment[J]. Industrial Water Treatment, 1997(6): 11-12, 44.

(编辑 韩 枫)