

试验与研究

# 响应面法优化油田含聚污水混凝工艺

邓晨<sup>1</sup>, 何群彪<sup>1</sup>, 庞子山<sup>2</sup>, 戴晓虎<sup>1</sup>, 董滨<sup>1\*</sup>  
(1. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 重庆水务集团, 重庆 400015)

[摘要]在单因素实验的基础上, 利用响应面法对油田含聚污水混凝工艺进行优化。响应面实验以 EPI-DMA 投加量, PAFC 投加量和 pH 为实验因素, 以 HPAM 和 COD 去除率为响应值展开。结果表明, 在 EPI-DMA 投加量 0.65 mg/L, PAFC 投加量 924 mg/L 和 pH 为 5.51 的条件下, 得到 HPAM 和 COD 去除率分别为 95.4% 和 85.7%。

[关键词]含聚污水; 混凝; 响应面法; Box-Behnken 设计  
[中图分类号]X703.1 [文献标识码]A

[文章编号]1007-1865(2016)04-0001-02

## Optimization of the Coagulation Technology of Oil-field Wastewater from Polymer Flooding by Responsive Surfaces Methodology

Deng Chen<sup>1</sup>, He Qunbiao<sup>1</sup>, Pang Zishan<sup>2</sup>, Dai Xiaohu<sup>1</sup>, Dong Bin<sup>1\*</sup>  
(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092;  
2. Chongqing Water Group, Chongqing 400015, China)

**Abstract:** The coagulation technology of oil-field wastewater from polymer flooding was optimized with response surface methodology (RSM) base on single-factor experiments. The variables polyepichlorohydrin-dimethylamine (EPI-DMA) dose, polymeric aluminum ferric chloride (PAFC) dose and pH were selected as the factors in the RSM to investigate their individual and interaction effects on the response values, HPAM and COD removal efficiencies. The results showed that HPAM and COD removal efficiencies of 95.4% and 85.7% respectively could be reached using 0.65 mg/L EPI-DMA, 924 mg/L PAFC and pH=5.51.

**Keywords:** oil-field wastewater from polymer flooding; coagulation; response surface methodology (RSM); Box-Behnken design

2014 年中国石油总产量达到  $2.1 \times 10^8$  吨。注聚驱油已经成为一种提高石油产量的重要手段, 但由此产生了大量的含聚污水<sup>[1,2]</sup>。含聚污水成分复杂、含油量大、油滴乳化程度高、粘度大的特点导致其处理难度较大<sup>[3]</sup>。传统的污水处理设施不能使含聚污水中的 HPAM(部分水解聚丙烯酰胺)得到有效的降解从而导致了严重的环境污染和潜在的生态威胁<sup>[4-6]</sup>。所以, 含聚污水处理的关键是对其中含有的 HPAM 的去除。

根据前期的工作, 本研究以 EPI-DMA(环氧氯丙烷二甲胺)和 PAFC(聚合氯化铝铁)为混凝剂并调节混凝过程中的 pH, 选取 HPAM 和 COD 去除率为响应值, 运用响应面法对混凝过程进行

了优化。

### 1 材料与方 法

#### 1.1 实验材料

实验所用的油田含聚污水取自黑龙江省大庆油田某含油污水处理厂沉降除油池出水, 其具体指标见表 1(表中指标均采用水和废水水质分析标准方法, HPAM 测定采用淀粉碘化镉分光光度法<sup>[7,8]</sup>)。实验所用试剂为 EPI-DMA(山东淄博恒立助剂厂, 一级品), PAFC(河南巩义芝田连营供水材料厂, 一级品), 硫酸(上海国药集团, 98%分析纯)。

表1 油田含聚污水水质指标

Tab.1 Characteristics of oil-field wastewater from polymer flooding

含油量/(mg·L <sup>-1</sup> )	COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	HPAM/(mg·L <sup>-1</sup> )	TDS/(mg·L <sup>-1</sup> )	pH	粘度/(mPa·s)
57.98±4.31	880±33	595±21	3050±178	7.85±0.04	1.70±0.04

#### 1.2 实验方法

在 500 mL 烧杯中取 400 mL 含聚污水, 用硫酸调节 pH 至设定值, 投加 EPI-DMA 以 200 r/min 的速度快速搅拌 3 min 使其混合均匀, 投加 PAFC 以 200 r/min 的速度快速搅拌 3 min 再以 50 r/min 的速度慢速搅拌 15 min, 静置 30 min 后取上清液检测 HPAM 和 COD。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单因素实验

首先通过单因素实验确定了三个实验变量的最佳值, 即 pH、EPI-DMA 投加量和 PAFC 投加量分别为 6, 0.6 mg/L, 750 mg/L 时 HPAM 和 COD 去除率较好。故而, 选取该值为响应面设计时的 0 水平值, 对实验进行优化。

### 2.2 响应面分析

#### 2.2.1 响应面设计

根据单因素实验的结果, 选取 pH、EPI-DMA 投加量和 PAFC 为因素, 以 HPAM 去除率为响应值, 采用 Box-Behnken 设计进行响应面优化实验。Box-Behnken 设计因素和水平值见表 2, Box-Behnken 实验设计和结果见表 3。

表2 Box-Behnken设计因素和水平值

Tab.2 Box-Behnken design factors and level coding values

因素	项目	水平		
		-1	1	0
X <sub>1</sub>	EPI-DMA投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.4	0.8	0.6
X <sub>2</sub>	PAFC投加量/(mg·L <sup>-1</sup> )	500	1000	750
X <sub>3</sub>	pH	5	7	6

表3 Box-Behnken实验设计和结果

Tab.3 Box-Behnken experimental design and response results

实验序号	EPI-DMA 投加量(X <sub>1</sub> )	PAFC 投加量(X <sub>2</sub> )	pH(X <sub>3</sub> )	HPAM 去除率(Y <sub>1</sub> )	COD 去除率(Y <sub>2</sub> )
1	0	0	0	92.7	81.2
2	0	-1	-1	83.1	58.5
3	0	0	0	92.5	80.7

[收稿日期] 2016-01-12

[作者简介] 邓晨(1990-), 男, 开封人, 硕士研究生, 主要研究方向为油田含聚污水处理技术。

\*为通讯作者: 董滨(1978-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为水污染控制。

续表 3

实验序号	EPI-DMA 投加量(X <sub>1</sub> )	PAFC 投加量(X <sub>2</sub> )	pH(X <sub>3</sub> )	HPAM 去除率(Y <sub>1</sub> )	COD 去除率(Y <sub>2</sub> )
4	1	0	-1	89.1	83.0
5	0	1	-1	95.2	81.7
6	1	1	0	89.9	86.4
7	-1	0	1	76.4	55.9
8	1	0	1	89.9	82.6
9	-1	-1	0	74.5	52.3
10	0	0	0	93.0	81.1
11	0	0	0	92.1	81.7
12	-1	1	0	82.9	62.1
13	0	-1	1	83.4	61.4
14	-1	0	-1	84.4	54.7
15	0	0	0	92.3	81.0
16	1	-1	0	88.9	64.6
17	0	1	1	90.4	79.1

2.2.2 响应面模型分析

利用 Design Expert 8.0.6 软件对实验数据进行二次多元回归拟合, 得到自变量与响应值之间的二阶回归方程:

$$Y_1=92.52+4.95X_1+3.56X_2-1.46X_3-1.85X_1X_2+2.20X_1X_3-1.28X_2X_3-5.77X_1^2-2.70X_2^2-1.80X_3^2 \quad (1)$$

$$Y_2=81.14+11.45X_1+9.06X_2+0.14X_3+3.00X_1X_2-0.40X_1X_3-1.38X_2X_3-7.96X_1^2-6.83X_2^2-4.13X_3^2 \quad (2)$$

回归方程的方差分析见表 4。方差分析的结果表明, 得到的

二阶模型均非常显著的(p<0.0001)。相关系数 R<sub>1</sub><sup>2</sup>=0.9746、R<sub>2</sub><sup>2</sup>=0.9776, 说明 HPAM 和 COD 去除率的实际值与预测值具有较好的拟合度, 故而该模型可以准确的预测各因素与响应值之间的关系。由表 4 可知, EPI-DMA 投加量、PAFC 投加量、pH 值、EPI-DMA 与 PAFC 的交互作用以及 EPI-DMA 与 pH 之间的交互作用是影响 HPAM 除去率的关键因素; EPI-DMA 投加量和 PAFC 投加量是影响 COD 除去率的关键因素。

表4 响应面模型的方差分析  
Tab.4 ANOVA for RSM model

来源	平方和(Y <sub>1</sub> /Y <sub>2</sub> )	自由度	均方(Y <sub>1</sub> /Y <sub>2</sub> )	F-值(Y <sub>1</sub> /Y <sub>2</sub> )	p-值(Y <sub>1</sub> /Y <sub>2</sub> )	显著性(Y <sub>1</sub> /Y <sub>2</sub> )
模型	554.34/2342.78	9	61.59/260.31	29.86/33.94	<0.0001/<0.0001	**/**
X <sub>1</sub>	196.02/1048.82	1	196.02/1048.82	95.02/136.73	<0.0001/<0.0001	**/**
X <sub>2</sub>	101.53/657.03	1	101.53/657.03	49.22/85.66	0.0002/<0.0001	**/**
X <sub>3</sub>	17.11/0.15	1	17.11/0.15	8.29/0.02	0.0237/0.8923	*/不显著
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	13.69/36.00	1	13.69/36.00	6.64/4.69	0.0367/0.0670	*/不显著
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	19.36/0.64	1	19.36/0.64	9.38/0.08	0.0182/0.7811	*/不显著
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	6.5/7.56	1	6.5/7.56	3.15/0.99	0.1191/0.3538	不显著/不显著
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	140.3/266.62	1	140.3/266.62	68.01/34.76	<0.0001/0.0006	**/**
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	30.64/196.56	1	30.64/196.56	14.85/25.63	0.0063/0.0015	**/**
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	13.6/71.91	1	13.6/71.91	6.59/9.37	0.0371/0.0183	*/
残差	14.44/53.69	7	2.06/7.67			
失拟	13.95/53.16	3	4.65/17.72	38.12/133.24	0.0021/0.0002	
净误差	0.49/0.53	4	0.12/0.13			
总离差	568.78/2396.48	16				

注: 表中 “\*\*” 表示非常显著(p<0.01), “\*” 表示显著(0.01<p<0.05)

根据模型的回归方程, 利用 Design Expert 8.0.6 软件得到各变量和 HPAM 去除率之间的响应曲面, 见图 1~3。随着 EPI-DMA 投加量的变化, 响应面的变化最为陡峭, 说明 EPI-DMA 在去除 HPAM 的过程中起到最显著的作用。当 PAFC 的投加量和 pH 的改变时, 响应曲面也有相同的变化趋势, 但是其变化速率均小于 EPI-DMA。在混凝过程中, EPI-DMA 发挥最主要作用的原因是其具有相较于传统混凝剂更高的电荷密度, 使其能够有效的破坏污水中 HPAM 外层的水化壳并更易于与带负电荷 HPAM 起到电中和的作用。在前期的预实验中, 单独使用 PAFC 对含聚污水 HPAM 去除的效果并不明显, 但在本实验中 PAFC 对 HPAM 的去除具有非常显著的影响, 表明在混凝过程中 PAFC 主要起到了吸附和卷扫的作用。pH 的变化对拟合模型影响较小, 其主要作用调整污水酸碱度至混凝剂最佳 pH。

比对 HPAM 去除率模型和 COD 去除率模型, 可以发现随着各变量的变化, 两个响应值出现了相似的变化趋势。并且当 HPAM 去除率达到最大值时, COD 去除率也达到了较高的去除率。可以得知: 虽然含聚污水中含有油滴、腐植酸、微生物代谢产物等污染物, 但是造成含聚污水 COD 值较高的主要原因是其中含有的大量 HPAM。因此, HPAM 的去除是含聚污水 COD 去除的关键。

2.2.3 混凝条件优化

通过软件对响应面方程进行计算, 得到三个实验因素综合使用的最佳混凝条件, 即: 0.65 mg/L EPI-DMA, 924 mg/L PAFC 和

pH=5.51, 相应的 HPAM 与 COD 去除率的预测值分别为 94.7 % 和 86.4 %。为了验证优化结果的可靠性, 在此条件下对含聚污水进行了三次平行混凝实验, 得到 HPAM 和 COD 去除率的实际值分别为 95.4 % 和 85.7 %。在最佳混凝条件下, 实验结果的实际值与预测值相符, 说明响应面模型准确有效, 优化方案可行。

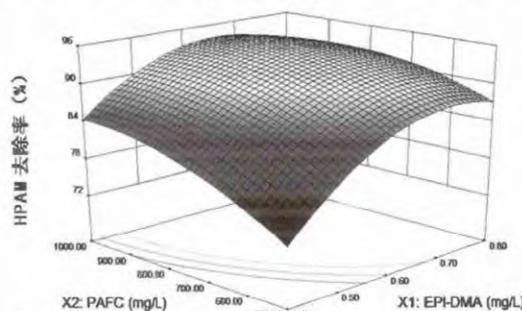


图1 EPI-DMA 与 PAFC 交互作用对 HPAM 去除率的影响 (pH=6.0)

Fig.1 Effects of EPI-DMA dosage and PAFC dosage on HPAM removal (pH=6.0)

(下转第 4 页)

粘性, 距离越长, 表明贴剂的初粘性越小。依次测定 8 个批次的盐酸青藤碱巴布剂(4 cm×4 cm), 采用斜面滚球实验测定其初粘

性, 测定结果如表 3。

表 3 盐酸青藤碱巴布剂初粘性测定结果  
Tab.3 Data of Tack test of SM cataplastm

	1	2	3	4	5	6	7	8
钢球滚动距离/cm	18.54	18.63	18.67	18.49	18.44	18.51	18.29	18.39

8 组巴布剂的斜面滚球实验数据均大于 18 cm, 可以得出, 制备的盐酸青藤碱巴布剂的初粘性良好, 符合巴布剂初粘性的质量指标。

### 2.5 正交设计结果

分析上述正交实验的数据可得到以下结论:

(1) 在三个因素中对于巴布剂持粘性的影响大小为:  $B > A > C$ , 且 B、A 是主要影响因素即盐酸青藤碱巴布剂的持粘性随着聚丙烯酸钠和甘油用量的增加而增大, 二者最优组合为 A3B3。

(2) 巴布剂初粘性的影响顺序为:  $A > B > C$ , 其中聚丙烯酸钠的影响最大, 随着其用量的增大, 高分子物质在基质中的伸展状态发生改变, 导致巴布剂初粘性下降, 最优组合为 A1B2C3。

(3) 通过对巴布剂 6 小时累计透过量的测定发现, 三者的影响大小顺序为:  $A > C > B$ , 聚丙烯酸钠改变盐酸青藤碱在巴布剂基质中的扩散速率, 从而直接影响巴布剂的经皮渗透, 三者的最优组合为: A1C3。

综上所述, A1B3C3 即: 聚丙烯酸钠用量为 0.6 g, 甘油用量为 6.0 g, 交联调节剂的比例为 2 : 1 为最佳处方。

## 3 讨论

本试验对盐酸盐水性巴布剂的基质进行了优化, 以盐酸青藤碱为主剂, 制备盐酸青藤碱巴布剂, 制备时可避免加热, 靠基质组间作用力达到较好的内聚力, 并保证稳定。配方不加入天然大分子化合物和粉体填充剂, 使基质含水性高, 稳定性好, 透皮性强。通过正交法筛选出各原料的最佳配比。考察了盐酸青藤碱巴布剂的粘性。可作为巴布剂质量的考察指标。

## 参考文献

- [1]刘淑芝. 中药巴布剂研究现状分析及展望[J]. 中医外治杂志, 2005, 14(5): 3-5.
- [2]刘强, 周莉玲, 李锐. 青藤碱的研究概况[J]. 中草药, 1997, 28(4): 247-249.
- [3]张先洲, 吴峰, 罗顺德. 正交设计筛选青藤碱凝胶剂处方[J]. 中国医院药学杂志, 2003, 23(8): 463-465.
- [4]王红, 谢云, 张先洲. 盐酸青藤碱乳膏的制备及含量测定[J]. 中国医院药学杂志, 2004, 24(4): 227-228.
- [5]周莉玲, 刘强, 李锐. 青藤碱贴片经皮渗透的比较研究[J]. 中国现代应用药学, 2000, 17(3): 200-202.
- [6]王岩, 周莉玲, 凌家俊. 促渗剂对青藤碱脂质体透皮贴剂经皮渗透的影响[J]. 中药材, 2005, 28(7): 567-570.
- [7]LIU Liang, EBERHARARD B, DENNIS B, et al. Amelioration of Rat Experimental Arthritis by Treatment with the Sinomennine[J]. Int J Immunopharmac, 1996, 18(10): 529-534.
- [8]苏璇, 吴素香. 青藤碱新剂型研究进展[J]. 海峡药学, 2009, 21(9): 1-3.

(本文文献格式: 田宇光, 伍平凡. 盐酸青藤碱巴布剂基质处方的正交设计优化研究[J]. 广东化工, 2016, 43(4): 3-4)

(上接第 2 页)

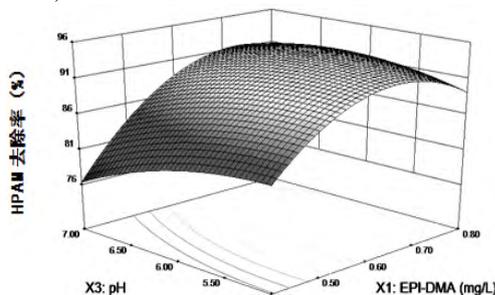


图 2 EPI-DMA 与 pH 交互作用对 HPAM 去除率的影响 (PAFC=750 mg/L)

Fig.2 Effects of EPI-DMA dosage and pH on HPAM removal (PAFC=750 mg/L)

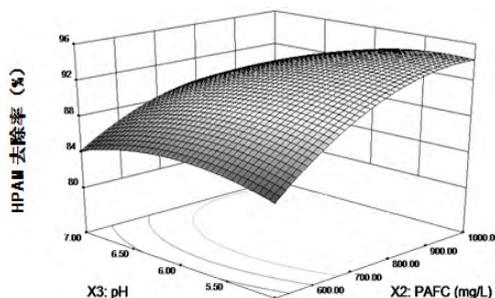


图 3 PAFC 与 pH 交互作用对 HPAM 去除率的影响 (EPI-DMA=0.6 mg/L)

Fig.3 Effects of PAFC dosage and pH on HPAM removal (EPI-DMA=0.6 mg/L)

## 3 结论

在单因素实验的基础上使用响应面法对油田含聚污水的混凝过程进行优化。实验结果表明, 在 0.65 mg/L EPI-DMA, 924 mg/L PAFC 和 pH=5.51 的实验条件下, 得到 HPAM 和 COD 去除率达到了 95.4% 和 85.7%。实验结果为油田含聚污水的处理提出了有效可行的技术方案, 具有一定的实际意义。

## 参考文献

- [1]Zhang L J, Yue X, Guo F Q. Micro-mechanisms of residual oil mobilization by viscoelastic fluids. Petrol Sci, 2008, 5: 56-61.
- [2]万斌, 叶永东, 王钦平. 油田采出水回注处理的现状与发展[J]. 广东化工, 2012, 39(9): 50-51.
- [3]荆国林, 于水利, 韩强. 聚合物驱采油污水处理技术研究进展[J]. 工业用水与废水, 2004, 35(2): 16-18.
- [4]Deng S B, Yu G, Chen Z X, et al. Characterization of suspended solids in produced water in Daqing oilfield, Colloid. Surface A, 2009, 332: 63-69.
- [5]Zhao X F, Liu L X, Wang Y C, et al. Influences of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) residue on the flocculation behavior of oily wastewater produced from polymer flooding. Sep Purif Technol, 2008, 62: 199-204.
- [6]Deng S B, Bai R B, Chen J P, et al. Effects of alkaline/surfactant/polymer on stability of oil droplets in produced water from ASP flooding. Colloid Surface A, 2002, 211: 275-284.
- [7]国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [8]Lu J H, Wu L S. Spectrophotometric determination of substrate-borne polyacrylamide. J Agr Food Chem, 2002, 50: 5038-5041.

(本文文献格式: 邓晨, 何群彪, 庞子山, 等. 响应面法优化油田含聚污水混凝工艺[J]. 广东化工, 2016, 43(4): 1-2)