

低压高通量滤膜深度处理油田采出水 试验研究

赵明杰¹, 刘晓静^{1,2}, 栗勇田^{1,3*}

- (1. 秦皇岛天大环保研究院有限公司, 河北 秦皇岛 066000;
2. 嘉诚环保工程有限公司博士后创新实践基地, 河北 石家庄 050022;
3. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:为提高油田采出水水质,采用低耗能高通量的新型超润湿纳米纤维复合膜组件对华北油田采出水进行深度处理试验研究。分析确定了膜污染清洗工艺及清洗周期,同时考察了系统对含油量及悬浮物的去除效果。结果表明,油水分离系统出水含油量及悬浮物含量均达到SY/T 5329—2012低渗透油田回注水标准;以20 min为在线反冲洗周期,分别采用质量分数0.5%的盐酸和表面活性剂对膜片进行化学清洗,清洗周期为100 h,能够有效减小膜污染恢复膜通量,保持系统稳定出水。

关键词:油田采出水;深度处理;油水分离膜;膜污染;回注

中图分类号:X741;TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)06-0204-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.06.042

Experimental study for deep treatment of oilfield produced water by low pressure-high flux filter membrane

ZHAO Ming-jie¹, LIU Xiao-jing^{1,2}, LI Yong-tian^{1,3*}

- (1. Qinhuangdao Tianda Environmental Protection Research Institute Co., Ltd., Qinhuangdao 066000, China;
2. Postdoctoral Innovation Practice Base, Jiacheng Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Shijiazhuang 050022, China; 3. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In order to improve the quality of oilfield produced water, a new type of ultra-wetting nanofiber composite membrane assembly with low energy consumption and high flux is used in the experimental study on deep treatment of the produced water in Huabei Oilfield. The cleaning method and cleaning period for fouled membrane are confirmed through analysis, and the removal effect of the system to oil content and suspended matters are investigated. The results show that the contents of oil and suspended matters in effluent from the oil-water separation system can meet SY/T 5329—2012 standard for low permeability oilfield backwater injection. The online backwashing cycle is determined as 20 min, and the fouled membrane is chemically cleaned with 0.5% hydrochloric acid and 0.5% surfactant, respectively. The cleaning cycle for fouled membrane is 100 h, which can effectively reduce the membrane fouling and restore the membrane flux, keeping the system to send up water stably.

Key words: oilfield produced water; deep treatment; oil-water separation membrane; membrane fouling; reinjection

随着现代工业的发展,大量的含油污水通过各种途径流入地下、海洋、河流。油田采出水作为油田开采过程中最大的副产品,污水中含有大量的有机物、油脂及放射性产物^[1],若经过有效处理就排放到环境中,会造成严重的环境污染和生态破坏。我国每年需要处理大量的油田采出水,其产量还在逐年增加,因此,对油田污水进行经济高效的油水分离处理已成为油田持续稳定开采亟待解决的问题。

油田采出水成分较为复杂,其中含油类型主要

包括溶解油和分散油,将采出水处理后回注到地层是目前最经济环保且可持续的方法^[2]。用于回注到地下的采出水需达到油田回注水水质指标,低渗透油田回注水的水质要求满足《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329—2012),主要控制水质指标要求含油量 ≤ 5 mg/L,悬浮固体含量 ≤ 1 mg/L。传统的油水分离方法主要包括气浮法、吸附法、化学破乳法等,均存在效率低、成本高、应用范围窄等问题,并且工艺技术单一,缺乏深度处理工艺,出水很难稳定达到回注标准^[3-6]。国内外研究

收稿日期:2019-08-09;修回日期:2020-04-03

基金项目:河北省重点研发计划高新技术产业技术开发专项(18211239);河北省重点研发计划资源与环境专项(19273905D)

作者简介:赵明杰(1990-),男,硕士,工程师,研究方向为水污染控制工程;栗勇田(1974-),男,博士,高级工程师,研究方向为污染治理及资源化,通讯联系人,13930323148@163.com。

表明^[7-9],膜分离技术进行油水分离具有操作简单、处理效率高、能耗低、出水水质稳定等优点,是油田采出水有效的深度处理技术,而开发低能耗高通量抗污染的新型分离膜组件并进行应用是油水分离膜研究的重点。

本研究采用亲水性能好、机械强度高、化学性能稳定的改性聚偏氟乙烯纳米纤维膜片制备成膜组件,依托华北油田某污水处理站进行膜分离技术处理油田采出水的应用研究。试验确定适宜的工艺参数及清洗工艺,提升油水分离膜的使用效率,通过考察系统在低压运行条件下膜渗透通量及水质的变化,为低耗能高效能的膜分离技术在油田采出水深度处理的实际应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验用水

试验所用含油污水取自华北油田某污水处理站,油田采出水经污水站三相分离器、混凝沉降罐及石英砂滤进行预处理,预处理出水作为油水分离膜深度处理的研究对象,油田采出水及预处理后出水的水质如表1所示。

表1 油田采出水及预处理出水水质

指标	矿物油/ (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	pH
油田采出水	55	62.8	<500	6~9
预处理出水	13	11.3	<50	6~9

1.2 仪器及试剂

BJ100-2J 蠕动泵 DHG-9053A,保定兰格恒流泵有限公司生产;Ashcroft 2074 电子压力表,雅斯科仪器仪表(新加坡)有限公司生产;POT-2320 便携式 pH 计,河北科瑞达仪器科技股份有限公司生产;JJ500 电子天平,常熟市双杰仪器测试厂生产;UV-6100S 紫外-可见分光光度计,上海元析仪器有限公司生产。

盐酸,质量分数 30%;十二烷基硫酸钠,分析纯;去离子水。

1.3 试验装置

油水分离试验所用可拆分式平板膜组件为自制,膜组件外壳材质为聚氯乙烯,试验用膜为新加坡南洋理工大学环境与水源研究院膜技术中心采用静电纺丝法研制的新型超润湿纳米纤维复合膜片,具有低运行压力、高通量的特性^[10]。单组膜组件性能

参数见表2。

表2 油水分离膜组件参数

项目	内容及参数
复合膜材质	无纺布基底+改性聚偏氟乙烯膜片
有效膜面积/m ²	0.25
pH	0~14
温度/℃	0~60
平均孔隙率/%	85

试验装置主要由进料泵、反洗泵、闸阀、油水分离膜组件及计量设备组成,膜组件可根据进水水量调整为单组或多组并联方式,为更准确地验证膜的油水分离能力,本研究采用单组膜组件进行试验。装置采用错流方式进行过滤,根据实验场所要求及膜片低耗能高通量特性,设计处理能力为 100 L/h,在试验过程中采用恒定出水流量方式运行。试验流程如图1所示,打开进水阀门调节电子水泵转速,控制系统恒流进水,使经过预处理的油田采出水从循环水罐泵入膜组件中进行过滤处理,浓缩液经计量设备流回循环水罐,渗滤液经过取样测试后流至反洗罐。当系统运行一定时间,出水量因膜污染而持续降低时,启动反冲洗程序,关闭进水管路阀门,打开反洗管路阀门,反冲洗结束后恢复正常工作状态。

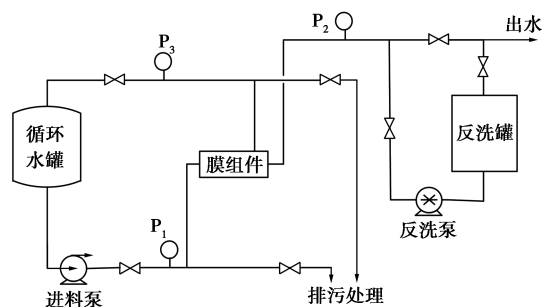


图1 试验流程

1.4 分析项目与方法

跨膜压差可根据图1装置压力表读数计算得出,计算公式为:

$$P = (P_1 + P_3) / 2 - P_2 \quad (1)$$

式中, P 为跨膜压差,kPa; P_1 为膜组件进水口压力,kPa; P_2 为膜组件产水口压力,kPa; P_3 为膜组件浓水口压力,kPa。

膜渗透通量可通过在出水处取样测定计算得出,计算公式为:

$$J = \Delta V / (A \cdot \Delta t) \quad (2)$$

式中, J 为膜渗透通量, $L / (m^2 \cdot h)$; ΔV 为渗透液体积, L ; A 为有效膜面积, m^2 ; Δt 为膜渗透时间, h 。

截留率可分别对预处理出水与渗透液的油含量及悬浮物含量进行测定计算得出, 计算公式为:

$$R = (1 - C_p / C_0) \times 100\% \quad (3)$$

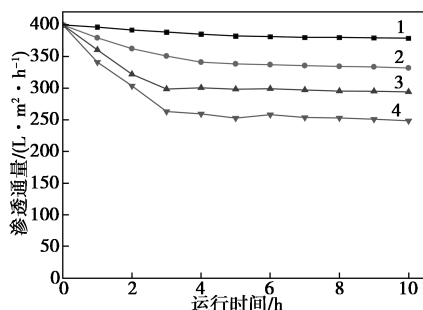
式中, R 为膜截留率; C_p 为渗透液中油或悬浮物的质量浓度, mg/L ; C_0 为预处理出水中油或悬浮物的质量浓度, mg/L 。

油田采出水 pH 采用 POT-2320 便携式 pH 计测定, 含油量、悬浮物含量分析方法均按 SY/T 5329—2012 中标准方法测定。

2 结果与讨论

2.1 在线反冲洗周期对膜通量的影响

随着运行时间的增加, 在油水分离膜的表面会吸附沉积油类、细小颗粒物等杂质阻塞膜孔, 产生浓差极化, 造成严重的膜污染影响膜通量, 因此, 为了保证滤膜的使用寿命及稳定的出水流量, 需要尽量减小膜污染。有研究表明^[11-12], 提高膜面流速能够增强膜表面剪切应力, 减小浓差极化的影响, 从而增加膜通量。然而, 当跨膜压差达到一定范围后, 膜表面形成的凝胶层会严重影响膜的传质作用, 此时仅靠提高膜面流速难以继续增加膜通量, 另一方面, 增加膜面流速需要以高能耗为代价, 往往得不偿失。因此, 为了保证装置能够稳定运行, 需要定期对膜进行反冲洗, 减小膜表面污染, 恢复膜通量, 图 2 为装置运行过程中, 不同反冲洗周期下膜渗透通量的变化, 反冲洗时间为 1 min, 反冲洗方式为气水联合反洗。



反冲洗周期: 1—20 min; 2—30 min; 3—40 min; 4—50 min

图 2 不同反冲洗周期下膜渗透通量随运行时间的变化

由图 2 可以看出, 随着装置运行时间的增加, 膜污染的加剧使得膜渗透通量下降, 而定期进行在线

反冲洗能够冲洗掉膜表面部分油类杂质沉积, 稳定恢复膜渗透通量。此外, 在线反洗周期越短, 膜渗透通量恢复得越理想, 但过于频繁的在线反冲洗会影响系统出水效率并产生极大的水资源消耗及能耗, 综合各因素, 装置在线反冲洗周期采用 20 min, 膜通量恢复率为 95% 左右。

2.2 化学清洗工艺及周期

在油水分离装置的长期运行试验中, 跨膜压差作为膜分离过程的驱动力体现了膜的受污染程度, 当跨膜压差过高时, 意味着膜表面浓差极化程度严重, 此时需要对膜进行化学清洗来恢复膜通量^[13]。根据预处理出水水质、膜表面污染物成分分析可知, 膜表面主要存在钙盐、镁盐等无机污染物以及油类有机污染物, 因此先用质量分数为 0.5% 的 HCl 水溶液清洗 30 min, 酸洗后再用质量分数为 0.5% 的表面活性剂 (十二烷基硫酸钠) 清洗 30 min, 化学清洗以清洗液浸泡和等压循环的方式进行。图 3 为试验过程中跨膜压差随运行时间的变化。

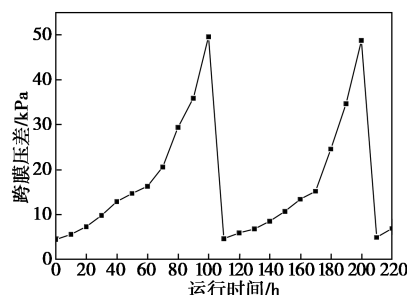


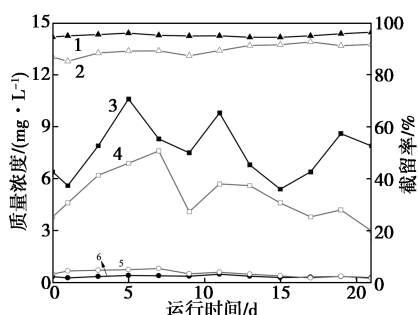
图 3 跨膜压差随运行时间的变化

由图 3 可以看出, 试验装置的跨膜压差随运行时间增加先缓慢上升, 运行超过 70 h 后上升速度突增, 说明膜表面污染程度较严重, 需要对膜片进行化学清洗, 减少膜表面污染物沉积。根据膜片承载能力以及综合考虑能耗等因素, 试验选择在跨膜压差为 50 kPa 时进行化学清洗, 从图 3 中还可以看出, 化学清洗周期为 100 h, 清洗后跨膜压差基本降低至运行初期的 5 kPa 左右, 此时装置出水稳定, 膜渗透通量维持在较高水平。

2.3 出水水质及去除效果

油田采出水经过预处理后, 对于含油量和悬浮物含量有明显去除效果, 但仍不能达到低渗透油田回注水的水质要求, 通过油水分离膜技术进行深度处理, 能够截留预处理阶段难以去除的乳化油及溶解油, 同时, 对悬浮物也具有理想的去除效果。在应用低压高通量油水分离膜进行油田采出水深度处理

的试验过程中,分别考察了系统进出水的含油量及悬浮物含量的变化情况,如图4所示。



1—油类截留率;2—悬浮物截留率;3—进水油类质量浓度;
4—进水悬浮物质量浓度;5—出水悬浮物质量浓度;
6—出水油类质量浓度

图4 系统进出水水质随运行时间的变化

由图4可以看出,在1个月的连续运行过程中,系统进水水质有一定幅度波动,进水油含量5 mg/L以上,悬浮物含量在3 mg/L以上,显然高于低渗透油田回注水的水质标准,不能直接回注地下。经过油水分离系统进行深度处理后,系统出水中油的质量浓度能够稳定在0.5 mg/L以内,平均截留率为95%,悬浮物质量浓度均低于1 mg/L,平均截留率可达90%。这表明该油水分离装置对于油田采出水中石油及悬浮物具有理想的去除效果,系统出水水质满足油田回注水水质标准。

3 结论

采用低压高通量油水分离膜对油田采出水进行深度处理过程中,定期进行在线反冲洗能够减缓膜表面浓差极化的形成,确定在线气水联合反冲洗时间为1 min、周期为20 min时,膜通量恢复率为95%左右;定期进行化学清洗能够有效控制膜污染,降低跨膜压差,确定以质量分数0.5%的盐酸及表面活性剂(十二烷基硫酸钠)作为清洗剂,清洗时间各为30 min,周期为100 h,清洗后,跨膜压差能够恢复至运行初始状态,膜再生效果较好。

在适宜的操作条件下,经过1个月连续运行,油

水分离系统运行良好,出水油含量稳定低于0.5 mg/L,悬浮物含量稳定低于1 mg/L,平均截留率分别为95%和90%,净化效果显著,出水水质均达到SY/T 5329—2012低渗透油田回注水相关标准。

参考文献

- [1] Ebenzer T I, Georg Z C. Produced water treatment technologies[J]. International Journal of Low Carbon Technologies, 2014, 9(13): 1-21.
- [2] 侯傲. 油田污水回注处理现状与展望[J]. 工业用水与废水, 2007, 38(3): 9-12.
- [3] 孙先长, 万涛, 罗云. 油田采出水处理新技术与新工艺[J]. 工业水处理, 2010, 30(5): 19-22.
- [4] 黄斌, 王捷, 傅程, 等. 油田采出水处理技术研究新进展[J]. 现代化工, 2018, 38(8): 52-57.
- [5] 刘军, 贺大立, 孙雅丽, 等. 硅藻土及颗粒硅藻土在油田采出水处理中的应用研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(10): 86-89.
- [6] 白光宇, 杭磊, 杨淑玮. 油田污水分离处理法[J]. 广东化工, 2018, 45(16): 136-137.
- [7] 谭文捷, 党伟, 唐志伟, 等. 油田采出水回用技术研究进展[J]. 化工环保, 2010, 30(6): 501-504.
- [8] Kumar S, Nandi B K, Guria C, et al. Oil removal from produced water by ultrafiltration using polysulfone membrane[J]. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2017, 34(2): 583-596.
- [9] Chen P C, Xu Z K. Mineral-coated polymer membranes with super-hydrophilicity and underwater superoleophobicity for effective oil/water separation[J]. Scientific Reports, 2013, 3(6153): 1521-1525.
- [10] Liao Y, Tian M, Wang R. A high-performance and robust membrane with switchable super-wettability for oil/water separation under ultralow pressure[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 543: 123-132.
- [11] 镇祥华, 于水利, 庞焕岩, 等. 超滤膜处理油田采出水用于回注的试验研究[J]. 环境污染与防治, 2006, (5): 329-333.
- [12] Choi H, Zhang K, Dionysiou D D, et al. Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension[J]. Journal of Membrane Science, 2005, 248: 189-199.
- [13] 赵鹏. 超滤膜的清洗及污染防控[J]. 化工环保, 2018, 38(3): 333-337. ■