

文章编号:1673-5005(2006)01-0134-04

油田采出水电渗析脱盐预处理的超滤实验

镇祥华¹, 于水利¹, 王北福¹, 郑海枫¹, 班 辉², 苗宝林²

(1. 哈尔滨工业大学 市政与环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090; 2. 大庆油田 第二采油厂, 黑龙江 大庆 163414)

摘要:采用截留相对分子质量为 10×10^4 的聚偏氟乙烯超滤膜组件, 对大庆油田采出水电渗析脱盐进行预处理。实验结果表明, 超滤适宜的膜面流速是 $3.0 \sim 3.5$ m/s, 跨膜压差 $0.30 \sim 0.35$ MPa, 工作温度 $35 \sim 40$ °C。超滤能降低浊度达 95%, 对油及悬浮物的去除率超过 90%。超滤能满足电渗析预处理的要求。

关键词:油田采出水; 超滤; 电渗析; 预处理; 操作条件; 回用

中图分类号:TE 992.2 **文献标识码:**A

Ultrafiltration experiment of electrodialysis pretreatment for produced water desalination

ZHEN Xiang-hua¹, YU Shui-li¹, WANG Bei-fu¹, ZHENG Hai-feng¹, BAN Hui², MIAO Bao-lin²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;
2. The Second Oil Production Plant of Daqing Oilfield, Daqing 163414, China)

Abstract: The ultrafiltration experiment of electrodialysis pretreatment for produced water desalination in Daqing Oilfield was worked by taking polyvinylidene fluoride(PVDF) with a cut-off relative molecular weight of 10×10^4 as ultrafiltration membrane. The results show that a feed flow velocity from 3.0 to 3.5 m/s, a transmembrane pressure from 0.30 to 0.35 MPa and a temperature from 35 to 40 °C are the best operating conditions. The turbidity of the produced water treated by ultrafiltration decreases 95%, and removing oil and suspension substance is up to 90%. The ultrafiltration technique can meet the requirements of electrodialysis pretreatment for produced water desalination.

Key words: produced water; ultrafiltration; electrodialysis; pretreatment; operating conditions; reuse

我国大部分油田采出油的含水率从开采初期的 10%~20% 增加到目前的 80%~90%^[1], 同时采出水的排放标准越来越高。聚合物驱是一种三次采油技术, 通过在注入水中加入一定量的高分子聚丙烯酰胺, 增加注入水的粘度, 改善油水流动度比^[2]。由于油田采出水的矿化度很高, 不能直接用于配制聚合物, 高矿化度的油田采出水在作为聚驱水源时必须经过脱盐处理。采出水中含有大量乳化油、悬浮物及颗粒, 在进入电渗析之前, 必须去除这些物质。超滤膜处理在理论上可达到这一要求^[3], 可截留水中绝大部分悬浮颗粒和乳化油。笔者对大庆油田采油废水进行超滤实验, 考察超滤作为电渗析脱盐预处理的可行性。

1 实 验

1.1 超滤膜及膜组件的选择

根据大庆油田采出水特有水质及回注水标准, 采用了 3 种不同截留相对分子质量(5 万、10 万、20 万)的超滤膜进行静态超滤实验, 在保证出水水质满足要求的情况下, 采用截留相对分子质量为 10 万的超滤膜能得到最大出水通量。同时考虑到含油废水的处理, 选择管式膜, 既能降低大颗粒物堵塞流道的可能性, 又能通过料液的错流过滤来减轻污染物质在膜表面的吸附。采用美国 KOCH 公司管式超滤膜组件(5-HFM-251-PVI), 膜材质 PVDF, 最大允许操作压力 0.62 MPa, 有效面积 0.1 m^2 。

收稿日期: 2005-06-10

基金项目: 国家“973”重点基础研究发展规划项目(2004CB418505); 高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助

作者简介: 镇祥华(1978-), 男(汉族), 湖北松滋人, 博士研究生, 研究方向为油田水处理及其综合利用。

1.2 实验装置

实验中采用的超滤运行装置如图 1 所示。在确定最佳操作条件时,为了保持进水浓度不变,需将渗透液和浓缩液直接返回到原水箱中。在每组实验结束后必须对膜进行清洗,以保证膜的初始状况基本相同。

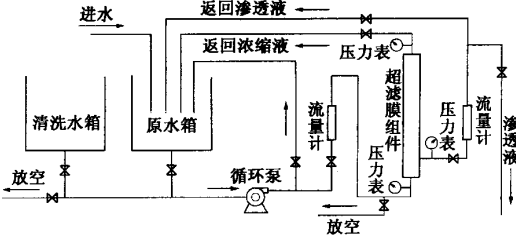


图 1 超滤实验装置流程图

1.3 测试项目与方法

水质分析方法均按照国家环保局颁布的标准进行,利用紫外吸收分光光度法测量油的含量,利用重量法测量悬浮物含量;用 Hach2100N 浊度仪测量浊度,利用 DDSJ-308A 型电导率仪测量固体溶解度, pH 值用 pH S-25 型 pH 计测定。

2 结果及其讨论

2.1 超滤操作参数的确定

2.1.1 膜面流速

控制温度为 35 ℃,通过调节阀门固定跨膜压差,在不同膜面流速下,膜稳定出水通量的变化结果如图 2 所示。

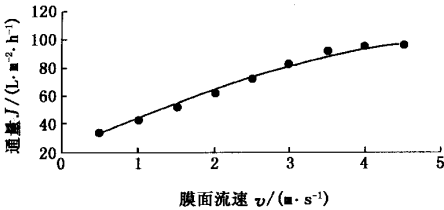


图 2 膜面流速对出水通量的影响

从图中可以看出,随着膜面流速的增加,膜渗透通量也随之增加,这是由于原料液流速的提高,增加了膜表面流体的不稳定性,形成了新的紊流流态,紊流对膜表面污染物起着冲刷作用,降低了污染物质在膜表面的沉积,同时使得表面凝胶层变薄,甚至无法形成稳定的凝胶层,因而强化了膜的传质效应,增强了膜通量。但是随着流速的进一步增大,膜通量上升的幅度越来越小,当流速超过 4.0 m/s 时,膜通量不再明显增加。考虑到膜面流速的提高是以增加能耗为代价的,膜面流速控制在 3.0~3.5 m/s 较为

适宜。

2.1.2 跨膜压差

控制温度在 35 ℃,通过调节阀门,固定料液膜面流速,在不同跨膜压差下,膜稳定出水通量的变化结果如图 3 所示。

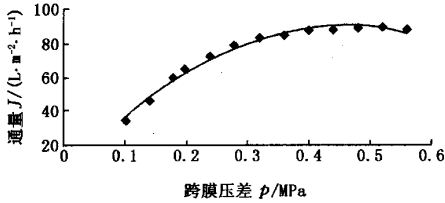


图 3 跨膜压差对出水通量的影响

从图中可以看出,随着跨膜压差的增加,膜渗透通量也随之增加,这是由于超滤属于压力过滤系统,随着操作压力的提高,渗透液透过膜的推动力增加,使得渗透通量增加。但当跨膜压差大于一定压力时,出水通量的增加变得十分缓慢,甚至出现通量下降的情况,这主要是因为过高的操作压力会造成超滤膜内部海绵支撑层的破坏,形成压实现象。此外,高操作压差带来的后果就是膜表面的浓差极化层变厚,截留物逐渐在膜表面积累,使膜表面严重污染,引起通量下降,操作能耗上升,操作压差控制在 0.30~0.35 MPa 较为适宜。

2.1.3 温度

从图 4 可以看出,出水通量随温度的增加而增加,这是由于料液的粘度随着温度的增加而减小,而扩散能力却随着温度升高而增加。温度的提高还有利于降低渗透压,这也是膜通量得以提高的原因。但是在实际生产中,油田采出水的温度一般介于 35~40 ℃,通过提高大量待处理液的温度来提高出水通量是不经济的。

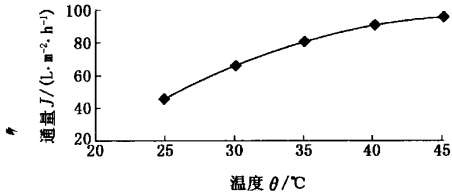


图 4 温度对出水通量的影响

2.2 膜清洗实验

油田采出水组成非常复杂,超滤膜使用一段时间后,料液中的微粒、胶体等杂质吸附、沉积在膜表面或膜孔内,使膜的出水通量衰减。为减缓膜的污染,根据油田采出水性质及膜污染的成因,采用三步清洗法,即首先采用 1% 表面活性剂十二烷基苯磺

酸钠清洗掉膜表面的油污及吸附颗粒,然后利用 1%NaOH 碱洗液清洗掉膜表面凝胶层,最后用 1%草酸清洗掉膜表面及膜孔内的无机污垢。每步清洗时间为 10 min,中间用水清洗至中性,分别重复 5 次,膜通量均能基本恢复。测试结果列于表 1。

表 1 污染膜清洗效果(35 ℃)

实验次数	膜纯水通量 $J/(\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$		清洗时间 t/min	清洁膜 纯水通量 $J_p/$ $(\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	膜通量 恢复率 ^[4] $\Phi/\%$
	清洗前	清洗后			
1	110.5	415.4	10	420.0	98.5
2	124.4	416.5	10	420.0	98.8
3	108.8	417.5	10	420.0	99.2
4	124.3	417.0	10	420.0	99.0
5	110.0	413.8	10	420.0	98.0

2.3 连续运行实验

通过膜的连续运行,来考察膜的实际应用可行性,以及膜清洗实际恢复效果。实验中将渗透液排放,而浓缩液返回原水箱中。从图 5 可以看出,膜的运行稳定性很好,出水通量基本稳定在 60~80 L/($\text{m}^2\cdot\text{h}$),随着水质的变化,出水通量也略微浮动,每一运行周期经过清洗后,基本能够恢复初始状态。

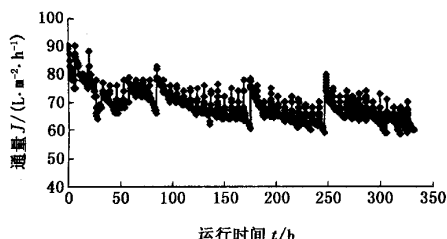


图 5 连续运行时出水通量随时间的变化

2.4 超滤出水水质

超滤属于“筛分”过滤,因而其出水水质在很大程度上取决于其截留相对分子质量,采用截留相对分子质量为 10 万的超滤膜,对大部分污染物能达到很好的截留效果。图 6~8 显示了不同进水水质情况下,超滤对油、悬浮物的去除和对浊度的降低效果。

图 6 表明,超滤膜对浊度的降低效果相当好。在进水浊度变化在 22.0~67.1 NTU 情况下,超滤膜出水的浊度基本保持在 1.0 NTU 以下,浊度的降低率平均超过 95%,超滤出水的浊度与进水的浊度并无对应关系。

而对于不同进水水质条件下的除油、除悬浮物实验,超滤也显示了很好的去除效果。尽管原料液含油量和悬浮物变化范围很广,但是超滤出的水含油量和悬浮物均稳定保持在 1.00 mg/L 以下,去除

率保持在 90% 以上。

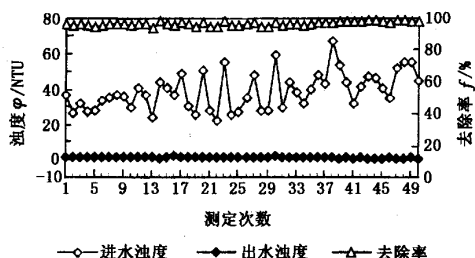


图 6 超滤对浊度的降低效果

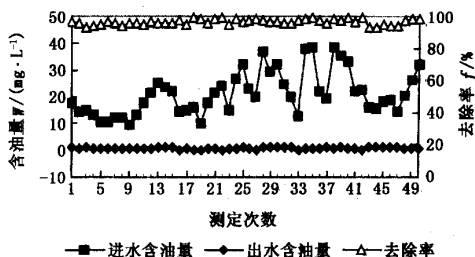


图 7 超滤对油的去除效果

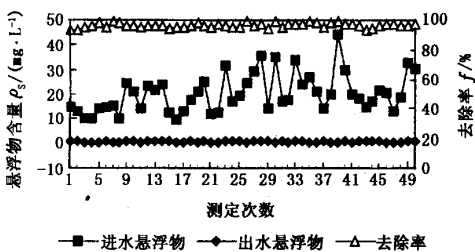


图 8 超滤对悬浮物的去除效果

3 结 论

(1)对于膜及膜组件的选择,采用截留相对分子质量为 10 万的聚偏氟乙烯管式膜组件的长期运行性能好,有实际应用可能性。

(2)适宜的操作条件为:膜面流速 3.0~3.5 m/s,跨膜压差 0.30~0.35 MPa,温度 35~40 ℃。

(3)大庆油田废水特有水质条件下,采用 1%十二烷基苯磺酸钠、1%NaOH 和 1%草酸对超滤膜依次连续各清洗 10 min,可以使膜出水通量基本恢复。

(4)采用超滤膜处理油田废水,可除去污水中的大部分油、悬浮颗粒,渗透液中的油及悬浮物都保持在 1.00 mg/L 以下,浊度也在 1.0 NTU 以下,完全可以满足电渗析进水的要求。

参考文献:

[1] 杨云霞,张晓健.我国油田采出水处理回注的现状及技

- 术[J]. 给水排水, 2000, 26(7): 32-36.
- YANG Yun-xia, ZHANG Xiao-jian. Advances on refilling of oil field water in China[J]. Water & Waste Water Engineering, 2000, 26(7): 32-36.
- [2] 郭万奎, 程杰成, 廖广志. 大庆油田三次采油技术研究现状及发展方向[J]. 大庆石油地质与开发, 2002, 21(3): 1-7.
- GUO Wan-kui, CHENG Jie-cheng, LIAO Guang-zhi. Present situation and direction of tertiary recovery technique in the future in Daqing oilfield[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2002, 21(3): 1-7.
- [3] ZABOLOTSKY V I, NIKONENKO V V, PISMENSKAYA N D, et al. Electrodialysis technology for deep demineralization of surface and ground water[J]. Desalination, 1997, 108(1/2/3): 179-181.
- [4] SAYED RAZAVI S K, HARRIS J L, SHERKAT F. Fouling and cleaning of membranes in the ultrafiltration of the aqueous extract of soy flour[J]. Journal of Membrane Science, 1996, 114(1): 93-104.

(编辑 刘为清)

(上接第133页)

- [11] LAITI Erkki, ÖHMAN L O, NORDIN J, et al. Acid/base properties and phenylphonic acid complexation at the aged γ -Al₂O₃/water interface[J]. Journal Colloid and Interface Science, 1995, 175(1): 230-238.
- [12] EVANKO C R, DELISIO R F, DZOMDAK D A, et al. Influence of aqueous solution chemistry on the surface charge, viscosity and stability of concentrated alumina dispersions in water[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 125(2/3): 95-107.
- [13] LINDLAR B, KOGELBAUER A, PRINS R. Chemical, structural, and catalytic characteristics of Al-MCM-41 prepared by pH-controlled synthesis[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, 38(2/3): 167-176.

(编辑 刘为清)

下 期 要 目

- | | |
|--------|------------------------------|
| 裴正林, 等 | 三维双相各向异性介质弹性波方程交错网格高阶有限差分法模拟 |
| 邹新宁, 等 | 盒8地层岩石物理参数及地震响应模型研究 |
| 徐振中, 等 | 济阳拗陷白垩系沉积特征及其控制因素 |
| 任拥军, 等 | 东营凹陷古近系烃源岩成熟度研究及阶段划分 |
| 苏永进, 等 | 博兴洼陷古近系沙四上一沙三段油藏的成藏差异性 |
| 陈炜卿, 等 | 井眼轨迹随钻测量中的测斜仪器不对中随机误差分析 |
| 游利军, 等 | 考虑裂缝和水饱和度的致密砂岩应力敏感性 |
| 彭 烨, 等 | 钻井中双级流量分配的理论研究 |
| 初飞雪, 等 | 基于动态规划法的成品油管道管径优选 |
| 梁金国, 等 | 地热热储模型及井内换热器优化设计 |
| 王 晶, 等 | 电催化苯加氢反应中气体扩散电极性能的影响因素分析 |
| 王 刚, 等 | 提升管反应器中催化裂化与热裂化反应的模拟 |
| 刘瑞婷, 等 | 液化气中硫醇结构组成研究 |
| 袁裕霞, 等 | 汽油在不同碳含量半再生催化剂上的降烯烃规律研究 |
| 刘晓艳, 等 | 大庆土壤中石油类污染物迁移的模拟 |
| 姜翠玉, 等 | 阳离子壳聚糖的合成及絮凝性能 |
| 赵福麟, 等 | 海上油田提高采收率的关键技术——控水技术 |
| 史清江, 等 | 小波变换和沃尔什变换在测井曲线分层中的联合应用 |
| 闫统江, 等 | 修改的Jabobi序列的线性复杂度 |