

陶瓷平板膜处理采油废水性能

张吉库^{1,2}, 明 月², 袁一星¹, 关 亮³

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨; 2. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 110168 沈阳;
3. 辽河油田沈阳采油厂, 110316 沈阳)

摘 要: 为实现二次采油废水处理水质达到低渗透率地层回注标准, 以油田采油废水为处理对象, 建立一套以陶瓷平板膜为核心的实验装置. 通过监测陶瓷平板膜跨膜压差的变化, 重点考察膜通量、反应温度、曝气量等因素对处理效果的影响. 结果表明: 最佳膜通量为 $22.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$, 曝气量为 $1 \text{ L}/\text{min}$; 经 0.05 mol/L HCl 或 HNO_3 溶液浸泡 12 h 后, 膜通量的恢复率保持在 96% 以上, 膜片过滤性能恢复较好; 采油废水经陶瓷平板膜处理后出水含油量及 SS 均小于 1 mg/L , 各项指标均优于 SY5329—94 《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》中回注水水质 A1 级标准. 利用陶瓷平板膜处理采油废水可以取代传统采油废水处理流程中的浮选、粗滤、精滤步骤.

关键词: 采油废水; 陶瓷平板膜; 膜通量; 跨膜压差; 恢复率

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: $0367-6234(2014)10-0047-06$

Treatment of the oil extraction wastewater by plate ceramic membranes

ZHANG Jiku^{1,2}, MING Yue², YUAN Yixing¹, GUAN Liang³

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China;
2. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, 110168 Shenyang, China;
3. Petro China Liaohe Oilfield Company, 110316 Shenyang, China)

Abstract: To achieve the water standard of low-permeability reinjection for secondary oil wastewater treatment, this experiment took the oil-field wastewater as the processing object, and an experimental device which took plate ceramic membranes as the core processing unit in the production site was set up. The study mainly focused on the effects of the membrane flux, reaction temperature and aeration rate on treatment by monitoring the changes in transmembrane pressure difference. On the premise of normal operation of the experimental device, the optimum membrane, reaction temperature flux and aeration rate was set as $22.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ and $1 \text{ L}/\text{min}$, respectively. Filtration performance of membrane could be better recovered after immersing the membrane in 0.05 mol/L HCl or HNO_3 solution for 12 h , and membrane flux recovery rate reached above 96% . As the results show, oil content and SS of effluent treated by plate ceramic membrane are less than 1 mg/L , and all indexes of injection water are better than the A1 class standards in SY5329—94 . It demonstrates that plate ceramic membranes can replace traditional steps in the oily wastewater treatment, such as flotation, rough filtration and fine filtration.

Keywords: oil extraction wastewater; plate ceramic membrane; membrane flux; transmembrane pressure difference; recovery rate

二次采油(水驱采油)是目前油田广泛采用

的开采方法,原油经脱水分离后的采油废水含油量、固体悬浮物浓度(SS)较高,直接排放会造成严重的水体污染^[1-3].将采出水进行处理后再回注地层,满足了环境保护的客观要求,同时大大减少了对水资源的浪费.目前对采油废水的处理的方法主要为水力旋流、重力分离及气浮等物理方法,

收稿日期: 2013-12-15.

基金项目: “十二五”国家科技支撑计划项目(2012BAJ26B02);
辽宁省自然科学基金资助项目(201202179).

作者简介: 张吉库(1973—),男,博士研究生;
袁一星(1957—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 袁一星, yx1957@163.com.

这些方法处理后的水质已经不能达到低渗透率地层回注的需要. 为了能够实现更高的处理效果, 膜分离技术被引入到石油开采废水处理中^[4-6]. 徐俊^[7]等采用聚偏氟乙烯超滤膜对大庆油田含油废水进行处理, 结果表明, 膜滤出水的油和悬浮物质均小于 1.0 mg/L, 去除率可达 95%, 浊度低于 1.0 NTU, 去除率达 90% 以上. 潘振江等^[8]采用聚醚砜中空纤维超滤膜组件处理油田采出水, 探讨超滤用于油田回注水处理和采出水回用预处理效果. 传统的有机膜易于堵塞, 膜污染后难于清洗, 其耐高温、抗酸碱腐蚀性较差, 并且寿命较短^[9-10]. 无机陶瓷膜的主要成分为三氧化二铝, 较有机膜具有更好的热力学稳定性、机械强度、抗腐蚀性^[11-13]. 丁慧等^[14]采用管状无机陶瓷膜过滤技术处理油田采出水, 分析不同操作参数对处理效果的影响. Mehrdad Ebrahimi^[15]等研究了经过装有

不同陶瓷膜组件(膜通量不同的各种陶瓷微滤、超滤和纳滤膜)的脱水槽后, 油田采出水的出水情况.

本研究利用陶瓷平板膜实现对采油废水中油和固体悬浮物的高效去除, 并对膜污染及清洗方法进行研究, 旨在为陶瓷平板膜在油田回注水中的应用提供理论依据.

1 实 验

1.1 实验水质

实验装置安装在沈阳采油厂某联合站内. 直接利用生产中的原水进行实验, 以保证各种参数与实际污水保持一致. 该厂回注水处理原始方案如图 1 所示, 采用脱水、除油、浮选、粗滤、精滤 5 个步骤达到预期处理效果. 本实验主要研究利用陶瓷平板膜对浮选前(方案一)及浮选后(方案二)含油废水的处理效果.

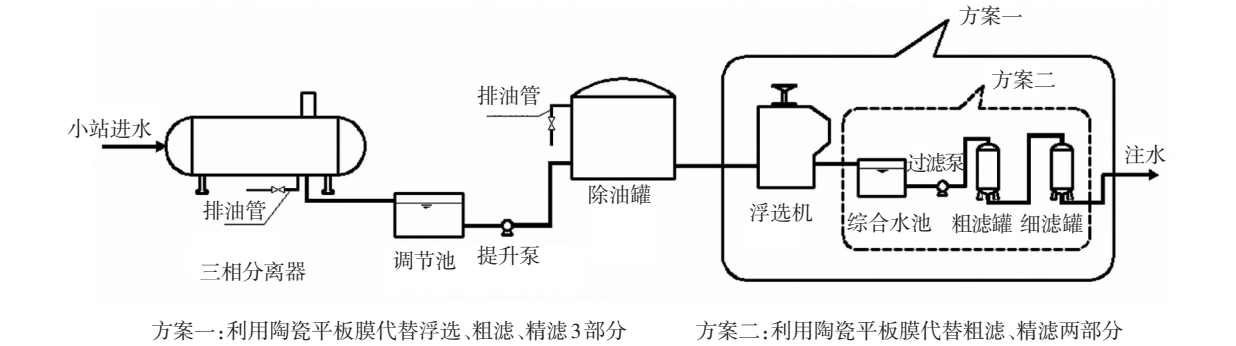


图 1 沈阳采油厂回注水原始处理流程

根据实验的需要, 原水分别取自浮选机前和浮选机后的取样口. 原水的水质指标见表 1.

表 1 原水水质				
取样口	$\rho(\text{油})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho(\text{SS})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	pH	$t/^\circ\text{C}$
浮选机前	15~35	30~60	7.2~8.0	47~50
浮选机后	5~20	10~40	7.2~8.0	47~50
A1 级注水水质指标	< 5	< 1	—	—

注: A1 级注水水质指标指 SY5329—94《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》中回注水水质 A1 级标准.

1.2 陶瓷平板膜参数

实验所用陶瓷膜是由日本明电舍公司提供的板状无机膜. 在陶瓷平板膜的内部设有集水竖管, 膜两端设有集水横管. 一端的集水横管口与抽吸泵相连, 在泵的抽吸作用下, 原水从膜两侧的表面进入, 其中的悬浮物、油等杂质被截留下来. 处理水经集水竖管在集水横管汇合, 被泵抽出(如图 2 所示). 陶瓷平板膜各参数见表 2.

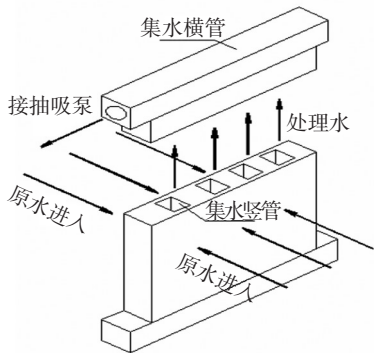


图 2 陶瓷平板膜工作原理

表 2 陶瓷平板膜主要参数

参数	内容
过滤方式	抽吸方式
材质	陶瓷部分: 主成分三氧化二铝 集水部分: 高分子聚乙烯
膜的种类	精密过滤膜(MF 膜)
膜孔径	公称孔径 0.1 μm
粒子捕捉性能	0.1 μm 粒子捕捉率 95% 以上
初期纯水透过流速	100 kPa、25 $^\circ\text{C}$ 时, 1 670 LMH (40 $\text{m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d})^{-1}$)
单片有效膜面积	0.04 m^2
陶瓷部分的强度	破坏强度 200~300 N

1.3 实验装置及流程

实验装置及工艺流程如图 3 所示.处理水量为 0.6~1.8 L/h,在主反应槽内安装膜片,利用空压机在主反应槽底部进行曝气.原水进入主反应槽,经过陶瓷平板膜过滤后进入处理水箱,反洗泵从处理水箱抽水定时对膜片进行反洗,实验装置保持间歇运行,每抽吸 11 min 反冲洗 1 min.在处

理水箱和主反应槽上设有取样口,定时监测反应槽中浓缩液和出水的水质.

1.4 水质分析方法及仪器

主要检测水质指标及分析方法均按照国家标准分析方法:油,紫外分光光度法^[16];SS,抽滤-烘干称量法;pH,铂勒 SX823 便携式 pH 计;温度,泰州奥特 XMTA-7411 K 智能型温控仪.

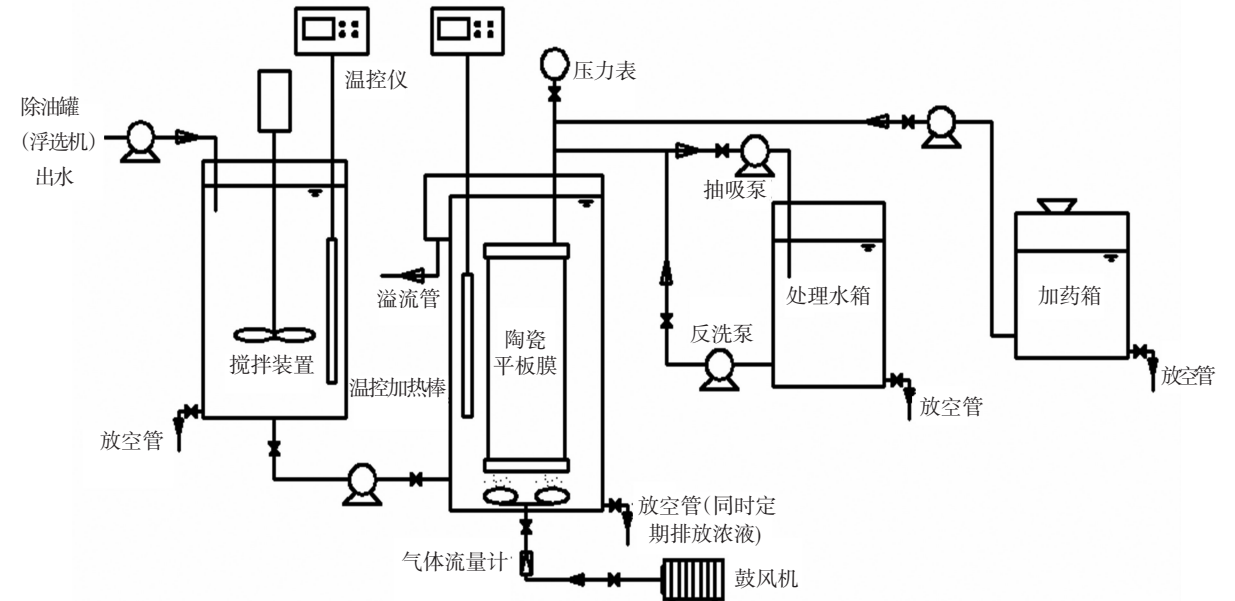


图 3 实验装置及工艺流程

2 结果与讨论

2.1 最佳运行条件的确定

陶瓷膜运行一段时间后,采油废水中的油滴、悬浮颗粒等杂质会吸附或沉积在膜表面或膜孔内,使得膜孔径变小甚至堵塞,此时的跨膜压差趋于增大.跨膜压差作为膜过滤过程的推动力,对其膜通量起决定性作用^[17].因此,通过测定陶瓷膜的跨膜压差确定最佳的反应条件.确定最佳反应条件过程中选用的原水均为浮选机前的管道水,运行周期为每正常运行 11 min 后反冲洗 1 min,反冲洗水量为进水流量的 2 倍.

2.1.1 最佳曝气量

在膜通量为 15 L/(m²·h)时,曝气量分别为 0, 0.5 和 1 L/min 的情况下,陶瓷平板膜的跨膜压差随时间的变化如图 4 所示.可以看出,随着曝气量的增加,跨膜压差的变化幅度越来越小.曝气向陶瓷膜表面提供不稳定流的形式,增强主反应槽内液体的流动性,气流和水流的冲刷作用减轻了陶瓷膜表面油及悬浮物等污染物的聚集,减缓了陶瓷膜表面的污染情况.因此,本实验采用曝气的方式,最佳曝气量为 1 L/min,气水比为 4 : 1.

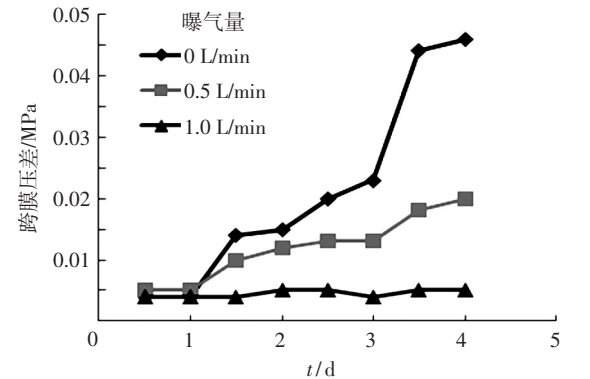


图 4 曝气量与跨膜压差的关系

2.1.2 最佳膜通量

膜通量表示的是陶瓷膜在过滤采油废水时的渗透能力,膜通量越大代表单位时间内所处理的水量越大,但膜污染的速率也随之增大^[18].因此,本实验需在保证陶瓷平板膜装置稳定运行的前提下,确定最佳膜通量,使其达到最大的处理效能.

本实验选取膜通量分别为 15, 22.5, 30, 45 L/(m²·h),曝气量为 1 L/min.不同膜通量下的跨膜压差变化见图 5.可以看出,当膜通量为 15 和 22.5 L/(m²·h)时,陶瓷膜装置的跨膜压差变化较小,此时陶瓷膜表面虽有油及悬浮物等污染物粘结,在反冲洗作用下,膜的表面得到了一定程度的恢复,从而保证了实验装置的正常运行.但

膜通量为 $15 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时,处理水量较小,无法充分发挥陶瓷平板膜的过滤性能; $30 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的膜通量超出了本实验所用陶瓷平板膜的承载力,在其超负荷运行的情况下,膜污染迅速,污染物大量积聚在膜表面,堵塞了膜表面的孔洞,此时反冲洗作用难以满足膜表面恢复的要求,实验装置无法正常运行.因此,本实验最佳的膜通量为 $22.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$.

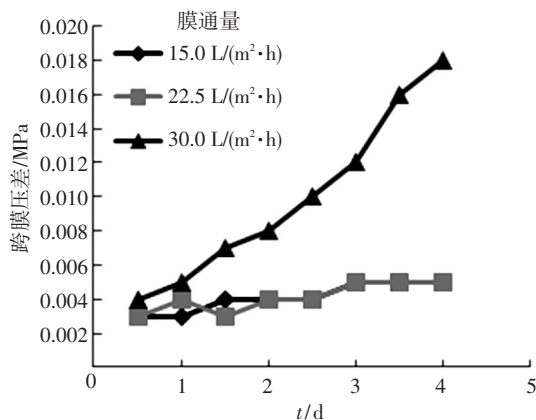


图5 不同膜通量下跨膜压差变化

2.1.3 最佳温度

本实验所取原水温度为 $47 \sim 50^\circ\text{C}$,在输送到实验装置的过程中,由于热量的散失水温会下降到室温.考虑到生产的实际情况,通过主反应槽的加热棒及温控仪进行温度的控制,使其在 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 变动.实验分别在 $20, 30, 40, 50^\circ\text{C}$ 下进行,观察跨膜压差的变化,选取最佳反应温度.跨膜压差随温度的变化曲线(图6)表明随着温度的增加跨膜压差变化幅度逐渐减低.这主要是由于在不同温度下,采油废水的粘度和扩散系数不同.随着温度的升高,采油废水的粘度下降,扩散系数增大,降低了过滤过程中的传质阻力,从而减小了浓差极化的影响,减缓了膜表面的污染速度,使得实验装置能够更为稳定地运行.采油厂原水温度为 $47 \sim 50^\circ\text{C}$,因此在 50°C 的反应温度时,既保证了跨膜压差稳定及膜污染速度的降低,又无需再对原水进行加热,避免产生不必要的能耗.

2.2 陶瓷膜的污染和清洗

采用酸性溶液对污染现象较重的膜片进行清洗,图7~9为扫描电镜下陶瓷膜片表面清洗前后情况.为了确定清洗的效果,利用蒸馏水测定了陶瓷平板膜清洗前后膜通量的恢复率.结果表明:污染膜片在 0.05 mol/L 的 HCl 或 HNO_3 溶液中浸泡 12 h 后,过滤性能恢复较好,膜通量的恢复率均在 96% 以上,其中经 0.05 mol/L 的 HNO_3 溶液浸泡 12 h 后的膜片,膜通量恢复率达 97.2% .

这是由于在酸性条件下油脂类会发生水解反应,生成的羧酸类和醇类可以通过陶瓷膜,膜通量得以恢复^[19-20].此外,实验所用原水其矿化度较高,含有大量的金属离子 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$ 和 Mg^{2+} 等,且含油污水的 pH 为 $7.2 \sim 8.0$,略偏碱性.在装置运行的过程中,由于料液的不断浓缩,这些金属离子可能生成氢氧化物等沉淀沉积在膜表面或进入膜孔中,造成膜污染.而酸性清洗液能够与沉积在膜表面的氢氧化物和碳酸根沉淀发生反应,使不溶解物质变为可溶解物质,从而起到了清洗作用.最终选用的清洗方法为利用 0.05 mol/L HCl 或 HNO_3 浸泡膜片 12 h .

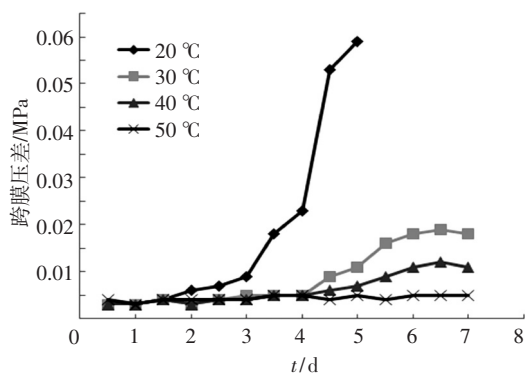
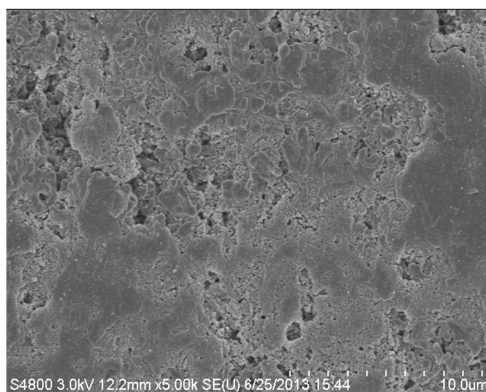
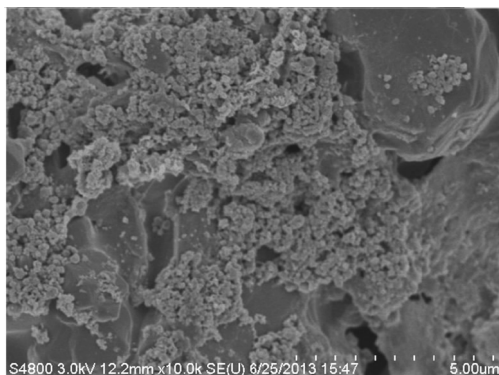


图6 不同温度下跨膜压差的变化

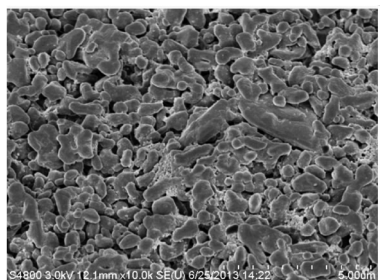


(a) 外表面

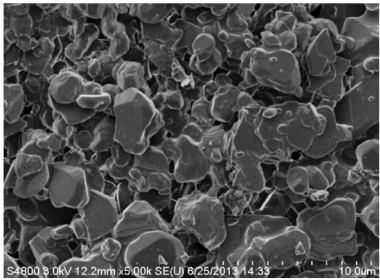


(b) 内侧面

图7 未清洗膜片外表面及内侧面

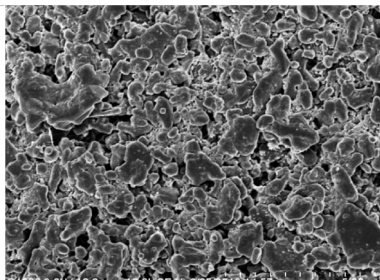


(a) 外表面

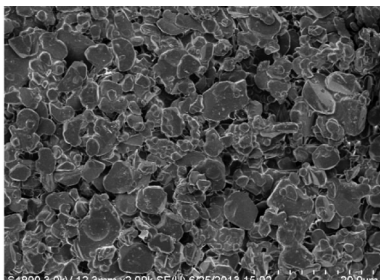


(b) 内侧

图 8 0.05 mol/L HNO₃ 浸泡 12 h 后膜片外表面及内侧



(a) 外表面



(b) 内侧

图 9 0.1 mol/L HCl 浸泡 24 h 膜片外表面及内侧

2.3 陶瓷膜运行稳定性

实验分别在装置 A、B 中进行.装置 A 为浮选前水样,装置 B 为浮选后水样,投加药剂为 FeCl₃ + PAM,FeCl₃ 投加量为 20 mg/L, PAM 投加量为 1.5 mg/L,反冲洗水量为进水流量的 2 倍,曝气量为 1 L/min,正常运行 11 min 后反洗 1 min,每48 h排空一次.装置以 6 d 为一个周期,运行 4 个周期,每个周期结束后进行化学药剂清洗(0.05 mol/L 的 HCl 浸泡膜 12 h),清洗结束后继续运行.长期运行时陶瓷膜的跨膜压差变化如图 10 所示.图 11~14 分别为装置 A、B 长期运行时 SS 和含油量的去除情况.

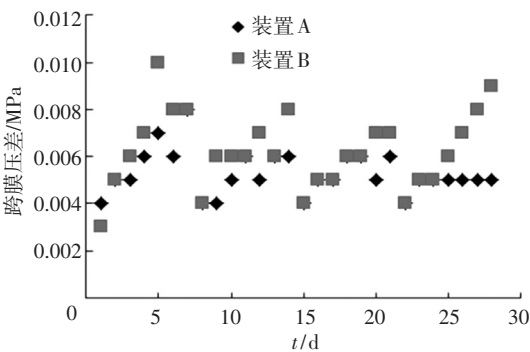


图 10 装置 A、B 长期运行时的跨膜压差变化

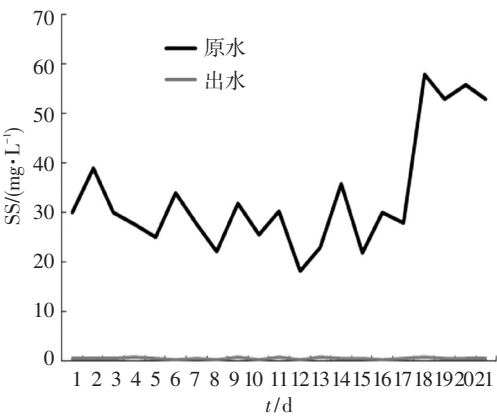


图 11 装置 A 中 SS 去除情况

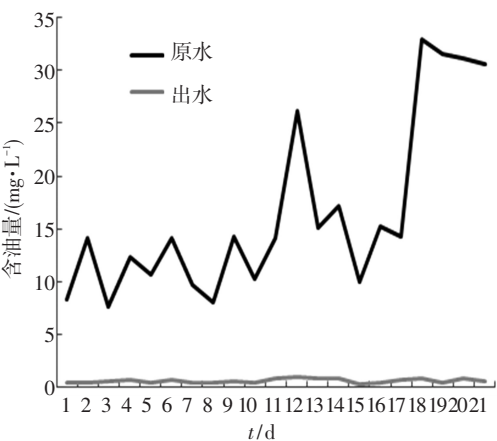


图 12 装置 A 中含油量去除情况

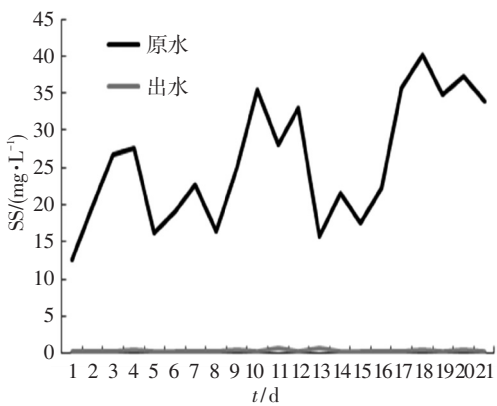


图 13 装置 B 中 SS 去除情况

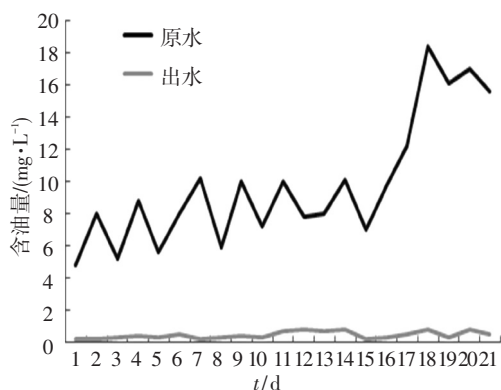


图 14 装置 B 中含油量去除情况

图 11~14 表明,在实验条件下,利用陶瓷平板膜代替采油厂原始处理工艺中的浮选、粗滤、精滤步骤(方案一)或粗滤、精滤步骤(方案二),均能得到较好的处理效果,且跨膜压差稳定,系统未出现严重的膜堵塞现象,运行稳定。其中出水中的含油量及 SS 均小于 1 mg/L,出水水质优于 SY5329—94《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》中回注水水质 A1 级标准。较原有处理工艺,系统表现出更高的处理效能,由于省略了气浮、粗滤及精滤工艺,减小了占地及土建费用,处理后出水能够直接用于低渗透地层的回注,因此,该工艺可以应用于油田回注水处理中。

3 结 论

1) 利用陶瓷平板膜处理采油废水,出水中 SS 及含油量均小于 1 mg/L,出水水质优于油田回注水水质 A1 级标准。

2) 利用陶瓷平板膜处理采油废水最佳运行条件为:最佳曝气量为 1 L/min,最优膜通量为 22.5 L/(m²·h),运行温度为 50 ℃。

3) 利用 0.05 mol/L HCl 或 HNO₃ 的溶液对污染后的膜片进行浸泡清洗,膜片过滤性能恢复较好,膜通量的恢复率均在 96% 以上。

4) 利用陶瓷平板膜处理采油废水,系统长期运行稳定,出水可用于低渗透地层的回注,且较原有工艺节约了占地及土建费用,具有较好的应用前景。

参考文献

[1] 袁国清,刘建兴,潘淑芳,等.油田采出水处理工艺研究[J].工业用水与废水,2011,42(4):43-46.

[2] MUBAMMAD H, AL-MALACK, MAHMOOD S. Treatment of synthetic petroleum refinery wastewater in a continuous electro-oxidation process[J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 51 (34/35/36): 6580-6591.

[3] NASHWAN S M, GHAZALYSHAABAN M D. Individual and combined effects of organic, toxic, and hydraulic shocks on sequencing batch reactor in treating petroleum refinery wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 250/251: 333-344.

[4] 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):50-53.

[5] DHORGHAM S I, MOHAN L, APPUSAMY M, et al. An alternative treatment process for upgrade of petroleum refinery wastewater using electrocoagulation [J]. Petroleum Science, 2013, 10(3): 421-430.

[6] FAKHRU' L R A, PENDASHTAH A, ABIDINZURINA Z, et al. Application of membrane-coupled sequencing batch reactor for oilfield produced water recycle and beneficial reuse[J]. Bioresource Technology, 2010, 101 (18): 6942-6949.

[7] 徐俊,于水利,梁春圃,等.超滤膜处理含聚合物采油废水的实验研究[J].工业水处理,2006,26(5):38-40.

[8] 潘振江,高学理,祝威,等.聚醚砜超滤膜处理油田采出水实验研究[J].膜科学与技术,2011,31(2):95-99.

[9] 杨洋,丁慧,付丽丽,等.电渗析法处理油田回注水的中试实验[J].水处理技术,2013,39(4):87-89.

[10] 刘国强,王铎,王立国.膜技术处理含油废水的研究[J].膜科学与技术,2007.02,27(1):68-72.

[11] 张逢玉,姜安玺,吕阳.油田采出水处理技术与发展趋势研究[J].环境科学与管理,2007,32(10):65-69.

[12] EBRAHIMI M, WILLERSHAUSEN D, ASHAGHI K S. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment [J]. Desalination, 2010, 250(3): 991-996.

[13] 付宛宜,张锡辉,吴启龙.陶瓷平板膜在饮用水处理中临界通量的影响因素研究[J].水处理技术,2013, 39(11):73-76.

[14] 丁慧,彭兆洋,李毅,等.无机陶瓷膜处理油田采出水[J].环境工程学报,2013,7(4):1399-1404.

[15] EBRAHIMI M, KOVACS Z, SCHNEIDER M, et al. Multistage filtration process for efficient treatment of oil-field produced water using ceramic membranes [J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 42(3): 17-33.

[16] 庞艳华,丁永生,公维民.紫外分光光度法测定水中油含量[J].大连海事大学学报,2002,28(4):68-71.

[17] 陆虹菊,王军.陶瓷膜运行性能参数的研究[J].环境工程,2009,27(增刊):163-165.

[18] 路钊,吴克宏,丁志斌,等.陶瓷膜强化过滤技术的应用[J].净水技术,2012,31(6):14-17,37.

[19] 衣丽霞,董景岚.陶瓷膜分离技术在含油废水处理中的应用研究[J].盐业与化工,2013,42(2):18-21,27.

[20] 王长进,储凌,金江.陶瓷膜处理含油废水的膜化学清洗研究[J].水处理技术,2010,36(11):52-55.