

阻截除油-陶瓷膜组合工艺处理低渗油田采出水试验

姚明修¹ 丁慧¹

摘要：胜利低渗油田采出水精细处理通常采用钛金属膜工艺，钛金属膜存在易污染、堵塞等问题。针对处理水质无法长期稳定达到行业Ⅰ级注水指标，对钛金属膜污染机理进行了探究。研究表明，膜内污染成分主要是石油类污染物、SiO₂、垢及胶体杂质等。因此，对油田采出水提出高效除油+精细过滤两段式处理思路，采用阻截除油-陶瓷膜组合工艺进行处理。现场试验结果表明，出水平均含油量1.1 mg/L，悬浮固体含量0.3 mg/L，悬浮颗粒直径中值181 nm，水质稳定达到行业Ⅰ级指标。

关键词：阻截除油；陶瓷膜；钛金属膜；污染机理；低渗油田采出水；精细处理

Doi:10.3969/j.issn.1006-6896.2016.11.014

Experiment on Low Permeability Oilfield Produced Water Treatment by Combined Process of Intercept Membrane and Ceramic Membrane

Yao Mingxiu, Ding Hui

Abstract: Titanium metal membrane process is commonly used on low permeability oilfield produced water fine treatment which is easy to cause pollution and blockage. Therefore the water quality cannot reach the grade I standard of long-term stability. This paper tries to explore the titanium membrane fouling mechanism, and the research shows that membrane pollution composition is mainly composed of petroleum pollutants and SiO₂, fouling and colloidal impurities. Then aiming at oilfield produced water, efficient oil removal combined with fine filtering concept is put forward and interception membrane-ceramic membrane combined process is adopted on low permeability oilfield sewage treatment. The indoor test results show that, the effluent oil content is 1.1 mg/L, floating suspended solid content is 0.3 mg/L and the particle diameter median is 181 nm, the water quality is stable and achieves grade I index.

Key words: intercept membrane; ceramic membrane; titanium membrane; pollution mechanism; low permeability oilfield produced water; fine processing

低渗油田具有孔隙度低、孔喉半径小、储层敏感性强的特点，对注水水质要求高，我国石油天然气行业标准《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法（SY/T 5329—2012）》^[1]规定了不同渗透率油藏对注水水质的要求。目前，胜利油田低渗油田回注水精细处理大多采用床层过滤-钛金属膜组合工艺，其中精细过滤设备钛金属膜是一种非对称结构膜，结构分为三层：底层为粗金属纤维支撑层；第二层为直径梯度变化的金属纤维过渡层，主要作用为连结精细过滤薄膜层；表面过滤层为微米级的钛金属颗粒精细过滤层，具有机械强度高、承压性

好、耐高温、耐酸碱性的特点，具有良好的反洗再生能力，能够高效过滤除去水中细小微粒的功能。但是，目前钛金属膜过滤器处理污水水质指标无法满足污水精细处理的要求^[2]，表现为精细过滤钛金属膜遭到污染^[3]。由于油田污水成分复杂，以及过滤过程中发生化学反应及结垢等，造成了钛金属膜的污染^[4-5]。通过对钛金属膜污染机理进行分析，针对主要污染物石油类提出高效除油、精细过滤两段式处理工艺。鉴于阻截纤维材料对石油类污染物的超强去除率^[6-7]，将阻截除油作为第一段高效除油技术，而陶瓷膜在油田采出水处理试验中具有良好的

*基金论文：中石化集团公司科技项目“油田污水高效除油精细过滤新技术研究”（JP14034）；胜利石油管理局科技项目“低渗油田采出水物理法深度处理技术应用研究”（YKD1402）。

¹中石化石油工程设计有限公司

适应性和较高的过滤精度^[8], 因此将陶瓷膜作为第二段精细过滤技术。在胜利油田某污水站开展了阻截除油-陶瓷膜组合工艺现场试验, 探究利用阻截除油与陶瓷膜技术组合实现达到行业 I 级注水指标的可行性。

1 试验部分

1.1 试验材料

(1) 试验对象。试验研究对象为钛金属膜 (500 nm)、阻截除油膜、陶瓷膜 (50 nm)。

(2) 实验仪器。试验分析指标及仪器见表 1。

表 1 试验分析指标及仪器规格

分析指标	测定仪器及其型号
含油量	紫外可见分光光度计 (SP-752)
悬浮物含量	悬浮物测定仪 (GLD-NB6)
悬浮物粒径中值及分布	激光粒度分析仪 (Mastersizer 2000)
SEM 扫描电镜及 EDX 分析	电子显微镜 (JSM-6701F)
GC/MS	气相色谱/质谱联用仪 (6890N-5973N)

1.2 试验的主要设备及技术参数

(1) 钛金属膜过滤原理及污染机理分析。过滤可分为死端和错流两种过滤方式, 目前钛金属膜大多采用错流过滤方式 (图 1)。在压力的作用下, 污水通过钛金属滤膜时, 水和小分子物质 (如无机盐类) 以垂直方向透过滤膜滤出; 大部分油滴和悬浮物等被滤膜截留, 浓缩液部分回流至前段预处理系统重新处理。

采用 SEM 扫描电镜对污染前后钛金属膜进行分析, 对污染后钛金属膜进行能谱分析和色谱/质谱分析, 对污染膜孔内污染物进行分析, 探讨钛金属膜污染机理。

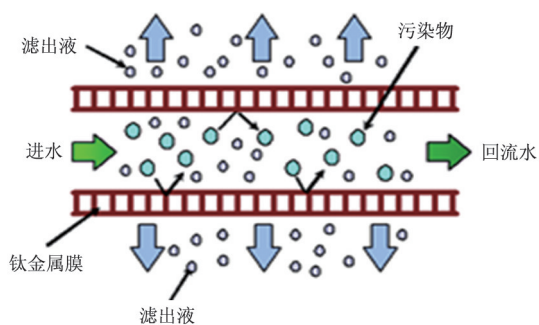


图 1 钛金属膜过滤原理

(2) 阻截除油技术原理。阻截除油技术利用极亲水疏油性的 HK 纤维构成一种膜材料, 当由 HK 纤维构成的膜材料浸没于水中后, HK 纤维就会与水发生水合反应, 在纤维表面形成一层均匀、致密、牢固的缔合水膜, 形成以 HK 纤维为骨架, 缔合水为组织的一个有机整体。当含油水要透过这层活化的 HK 阻截纤维材料时, 在一定的压力下,

来水一侧的水分子即可与膜内水分子发生置换透过, 而油等憎水性分散质则不能与膜内缔合水发生置换而被选择性地阻截, 从而成功地实现了油、水分离 (图 2)。

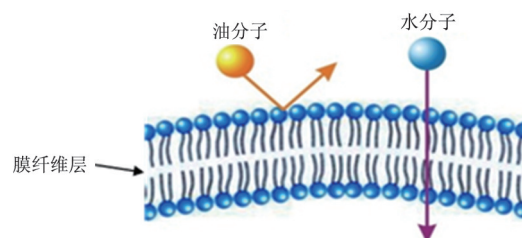


图 2 阻截除油技术原理

(3) 陶瓷膜过滤原理。无机陶瓷膜分离技术是基于多孔陶瓷介质的筛分效应而进行的物质分离技术, 属于物理分离技术, 采用错流过滤方式: 即在压力驱动下, 原料液在膜管内侧膜层表面以一定的流速高速流动, 小分子物质沿与之垂直方向透过微孔膜, 大分子物质 (或固体颗粒) 被膜截留, 实现净化分离的目的 (图 3)。

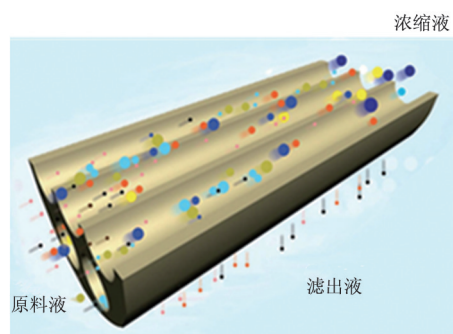


图 3 陶瓷膜过滤原理

(4) 现场试验。试验地点选择在胜利油田某污水站; 试验规模为 200 m³/d; 试验工艺流程如图 4 所示。

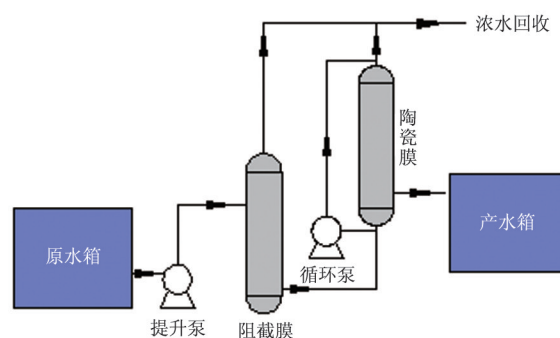


图 4 现场试验工艺流程

现场试验考察阻截除油+陶瓷膜组合工艺对油田污水处理效果。试验原水取自胜利油田某污水站一次除油罐出水, 其水质条件如下: pH 值为 7.4, 温度为 38 °C, 矿化度为 11 335 L, 含油浓度为 37.4 mg/L, 悬浮固体浓度为 29 mg/L, SRB 细菌为 250 mL⁻¹, 平

均腐蚀速率为 0.053 mm/a。试验主要考察阻截除油和陶瓷膜进出水含油量、悬浮固体含量、粒径中值等几项指标。

2 试验结果与分析

2.1 钛金属膜污染机理

在某污水站，取出现场已使用 10 个月的钛金属膜，观察其污染状况，与清洁膜相比膜表面污染程度比较严重，膜孔堵塞严重。SEM 电镜照片见图 5，从图 5 可以看出，污染膜表面形成凝胶层，污染物粒子也已进入膜孔，造成膜孔堵塞。

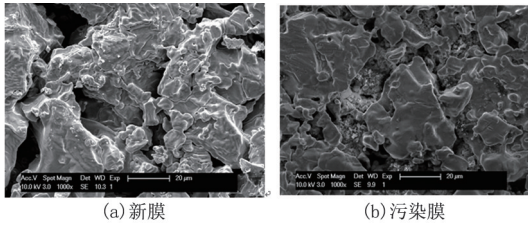


图 5 新膜与污染膜表面 SEM 照片

污染膜的能谱分析及色谱/质谱分析结果如图 6 及图 7 所示。图 6 膜孔内球状污染物 C、O 元素的含量高，且 C 元素百分比远比 O 元素高，判断是环或长碳链的有机物，因此推测污水中含有石油类污染物；图 7 膜孔内沉积的颗粒状、粉末状物质主要是

C、O、Na、Si、Ca、Cl、Fe 元素，因此推测是铁、钙的盐，以及油和采出水中夹带的 SiO₂ 或胶体。

用 GC/MS 仪器检测膜上的污染物，从图 8 可以看出，有多种有机污染物，主要为含有一定长碳链的烃类衍生物，烷烃、酯、芳香烃、烯烃、稠环芳烃、苯系物和少量的酚、酸、醛、酮等，证明了膜的有机污染物主要是油田采出污水中的石油类物质。

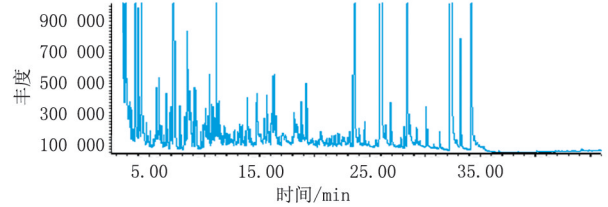


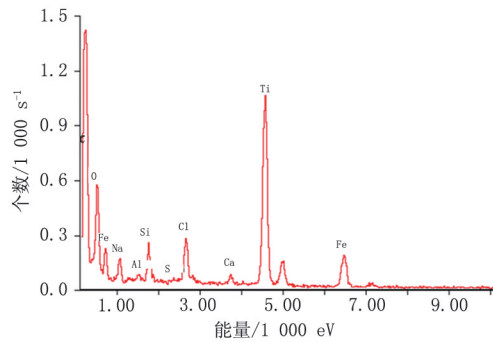
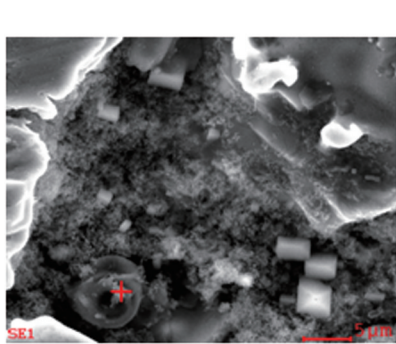
图 8 钛金属膜有机污染物色谱/质谱图

2.2 现场试验

基于高效除油+精细过滤两段式处理思路，现场试验从膜通量、处理水质、清洗再生等方面考察阻截除油-陶瓷膜组合工艺试验效果。

2.2.1 处理水质对比

待试验设备调试正常后稳定运行一个月，连续

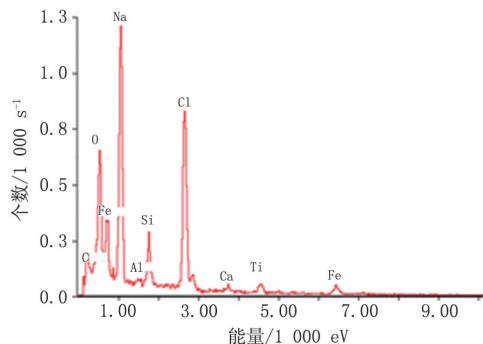
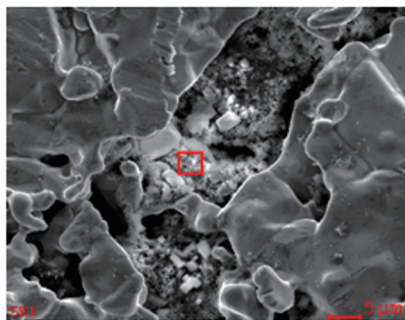


(a) 能谱图

元素	质量/%	原子数/%
C	44.24	62.51
O	23.54	24.97
Na	1.79	1.32
Al	0.25	0.15
Si	1.37	0.83
S	0.11	0.06
Cl	2.24	1.07
Ca	0.59	0.25
Ti	19.31	6.84
Fe	6.57	2.00

(b) 元素百分比

图 6 污染膜孔内球状污染物的 EDX 分析



(a) 能谱图

元素	质量/%	原子数/%
C	9.30	19.62
O	14.84	23.51
Na	20.25	22.33
Al	0.46	1.43
Si	3.55	3.20
Cl	26.28	18.79
Ca	1.73	1.09
Ti	4.14	2.19
Fe	19.45	8.83

(b) 元素百分比

图 7 污染膜孔内颗粒状污染物的 EDX 分析

检测节点来水、阻截除油出水及陶瓷膜出水的含油浓度、悬浮固体浓度和直径中值等指标,检测结果见图9、图10和图11。

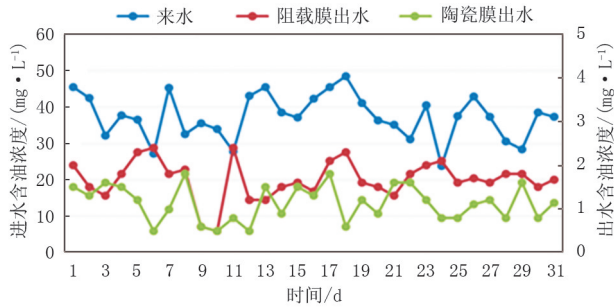


图9 含油浓度变化

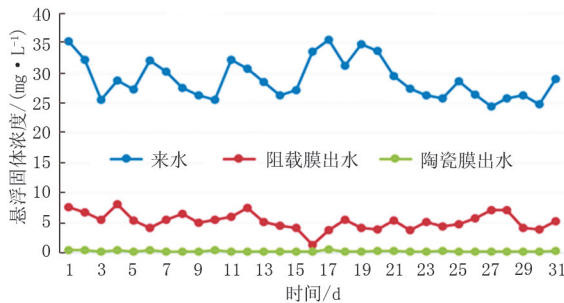


图10 悬浮固体浓度变化

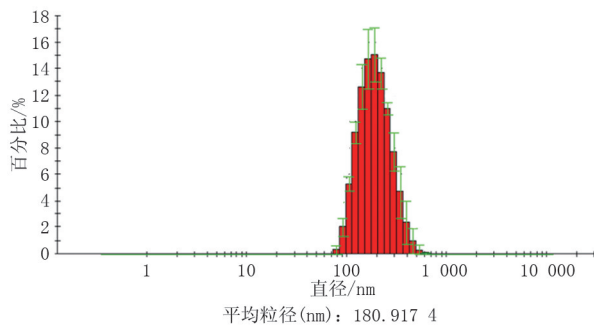


图11 出水悬浮颗粒粒径分布图

由图9可看出,在进水平均含油浓度为37.4 mg/L、悬浮固体浓度29 mg/L条件下,阻截除油水平均含油浓度1.7 mg/L、出水平均悬浮固体浓度5.3 mg/L,阻截除油设备体现了非常好的除油性能,含油去除率达到95.5%、悬浮固体截留去除效率为81.7%。阻截除油在高效除油的同时也避免了悬浮固体透过膜时造成膜的堵塞,确保阻截除油的高效稳定运行。由图10及图11可以看出,陶瓷膜出水水质含油浓度及悬浮固体浓度指标非常稳定,水质指标未随着运行时间出现大幅波动,出水平均含油浓度1.1 mg/L、平均悬浮固体浓度0.3 mg/L、悬浮颗粒直径中值181 nm,三项指标均满足《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法(SY/T 5329—2012)》中I级标准。

从试验结果可以看出,阻截除油在前段将污水中的石油类物质去除以后,减少了后段陶瓷膜的处理负荷,陶瓷膜主要针对悬浮固体进行截留,确保

了陶瓷膜稳定的处理效果。

2.2.2 膜通量变化对比

阻截除油及陶瓷膜均采用产水反冲洗方式再生,试验期间记录每天反冲洗后的初始通量值,变化趋势见图12。从图12可以看出,在检测运行31天的数据中,阻截除油初始通量由983 L/(m²·h)下降至948 L/(m²·h),通量下降率仅为3.5%,表明阻截除油耐油污性强,膜未被污染,始终保持了较高通量。从图13可以看出,陶瓷膜在运行31天内膜通量由662 L/(m²·h)降至483 L/(m²·h),通量下降率为27%,其中膜通量在运行前3天保持一个高通量阶段,此后膜通量快速衰减,运行至13天时膜通量衰减至522 L/(m²·h),最后进入一个相对稳定的衰减阶段,膜通量的变化幅度较小,符合陶瓷膜通量的衰减规律。陶瓷膜通量的稳定也避免了膜过滤通道被击穿,从而确保水质达标,与出水水质未出现波动结论一致。

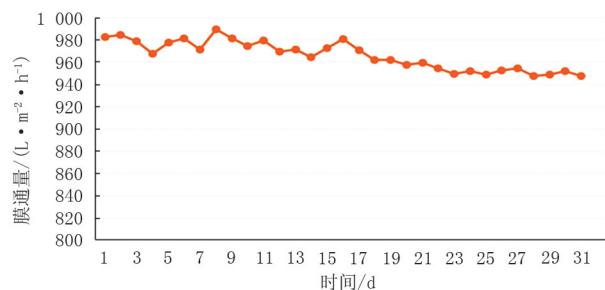


图12 阻截除油膜通量变化趋势

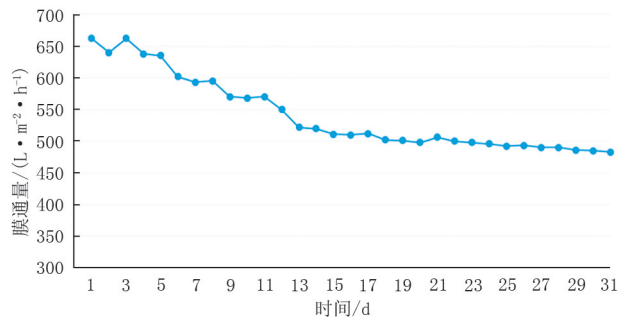


图13 陶瓷膜通量变化趋势

2.2.3 膜清洗再生研究

对于污染严重的膜,仅靠物理清洗很难使膜通量完全恢复,必须借助于化学清洗。采用化学清洗方法时,通常要考虑2个因素:①膜的化学特性,主要是指膜的耐酸性、耐高温性、抗氧化性和耐化学试剂的特性;②污染物的特性,主要是指在不同pH值、不同种类盐及浓度的溶液中,物质的溶解度、荷电性和可氧化性等。

(1) 阻截膜清洗再生。阻截纤维膜材质由纤维缠绕而成,膜材料具有极强的亲水憎油特性,清洗药剂为12-烷基苯磺酸钠和NaOH复配,浓度可根据

据污染程度在下列范围内选择：12-烷基苯磺酸钠 0.5%~2%、NaOH 0.5%~1%，清洗液温度 35~50℃。清洗步骤如下：①将配置好的清洗剂泵入阻截过滤设备内浸泡 1 h 以上；②将清洗剂由反冲洗泵反向冲洗阻截膜，冲洗时间 >5 min。测试产水通量，若通量恢复率较低，重复上述操作。

(2) 陶瓷膜清洗再生。使用 NaOH 和 HNO₃ 联合清洗方式，即先用 1% 浓度的 NaOH 清洗 30 min，后用 1% 浓度的 HNO₃ 清洗 30 min，能够得到较好的清洗效果，膜通量恢复率接近 100%。具体清洗方法如下：①将排空系统残留的料液用热水漂洗 10 min；②用蒸馏水配制浓度为 1% 的 NaOH 溶液，在 50℃ 低压高流速条件下循环清洗 30 min；③排空系统残留的料液，用热水漂洗 10 min，冲洗至中性，然后排空；④用蒸馏水配制浓度为 1% 的 HNO₃ 溶液，在 50℃ 低压高流速条件下循环清洗 30 min；⑤排空系统残留的料液，用热水漂洗 10 min，冲洗至中性，然后排空。测试产水通量，若通量恢复率较低，重复上述操作。

2.2.4 陶瓷膜 SEM 照片对比

通过陶瓷膜新膜与试验 31 天后膜的 SEM 照片 (图 14、图 15) 对比可以看出，陶瓷膜污染堵塞程度较轻，膜通道清晰通透，未见明显的堵塞物，保持了较高的清洁度，说明阻截除油将污水中的大部分石油类物质去除以后，大大减缓了陶瓷膜污染程度，确保了陶瓷膜的稳定运行。

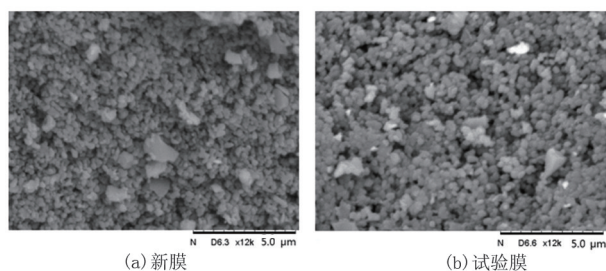


图 14 陶瓷膜表面 SEM 照片对比

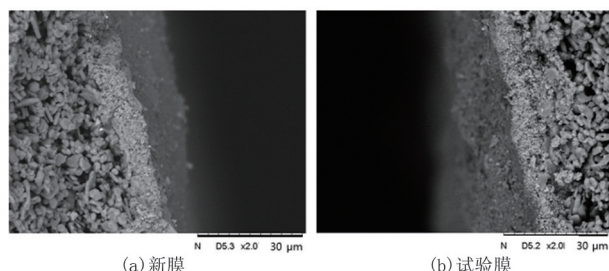


图 15 陶瓷膜截面 SEM 照片对比

2.2.5 运行成本

在本试验条件下，阻截除油-陶瓷膜组合工艺处理运行费用主要包括耗电费以及药剂费，其中电耗成本为 1.24 元/m³，药剂成本为 0.06 元/m³，不考

虑人工工资、折旧费用以及水回收收益，运行成本为 1.30 元/m³。

3 结论

(1) 钛金属膜污染物主要为石油类物质，铁、钙的盐，以及垢和采出水中夹带的 SiO₂ 或胶体。

(2) 采用阻截除油-陶瓷膜组合工艺处理现场污水，处理后污水平均含油浓度 1.1 mg/L，平均悬浮固体浓度 0.3 mg/L，悬浮颗粒直径中值 181 nm。

(3) 阻截除油-陶瓷膜组合工艺运行成本为 1.30 元/m³。

(4) 通过分析钛金属膜污染机理，提出阻截除油+陶瓷膜精细过滤组合处理工艺，在胜利油田某污水站开展了现场试验，处理后水质含油量、悬浮固体含量和悬浮颗粒直径中值三项指标均满足《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法 (SY/T 5329—2012)》中 I 级标准，组合工艺能够减缓精细过滤陶瓷膜污染程度，确保工艺稳定运行。

参考文献

- [1] 林永红, 张继超, 张本艳, 等. 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法: SY/T 5329—2012[S]. 北京: 石油工业出版社, 2012: 1-3.
- [2] 曹怀山, 姜红, 谭云贤, 等. 胜利油田回注污水处理技术现状及发展趋势[J]. 油田化学, 2009, 26 (2): 218-226.
- [3] 王伟伟, 高学理, 徐佳. 钛金属膜过滤油田污水的污染阻力研究[J]. 广东化工, 2010, 37 (11): 101-102, 116.
- [4] OUSMAN M, BENNASAR M. Determination of various hydraulic resistances during crossflow filtration of a starch grain suspension through inorganic membranes[J]. J Membr Sci, 1995, 12 (105): 1-21.
- [5] TARLETON E S, WAKEMAN R J. Understanding flux decline in crossflow microfiltration: Part II - effects of process parameters[J]. Trans IchemE Part A, 1994, 72: 431-440.
- [6] 张杰, 刘仁楼, 乔玉珠, 等. HK 阻截除油除油技术在高温凝结水回收系统中的应用[J]. 化工科技, 2010, 18 (5): 38-40.
- [7] 谭家翔, 徐鹏, 王胜, 等. 阻截除油技术在渤西油气处理厂的应用[J]. 技术与工程应用, 2014, 23 (12): 16-19.
- [8] 丁慧, 彭兆阳. 无机陶瓷膜处理油田采出水[J]. 环境工程学报, 2013, 7 (4): 1 399-1 404.

作者简介

姚明修: 工程师, 硕士研究生, 2008 年毕业于青岛理工大学, 从事油田采出水处理及环保技术的研究工作, 0546-8501237, mingxiuyao@163.com, 山东省东营市济南路 49 号, 257000。

收稿日期 2016-01-15

(栏目编辑 张秀丽)