

改性聚四氯乙稀膜用于油田污水精细处理

蒯爱国 刘 刚

[中国石油大学(华东), 东营 257021]

摘要 简述油田污水分离膜的应用研究现状。采用改性聚四氯乙稀膜进行油田污水处理, 测试了温度、膜面流速、膜孔径、压差等对过滤速率的影响, 设计了脉冲及预处理工艺来延长过滤周期。现场试验表明, 采用改性聚四氯乙稀膜处理油田含油污水效果良好, 处理后的水质指标基本达到 SY/T 5329 - 1994 要求, 具备了工业性应用的技术基础。

关键词 聚四氯乙稀 膜 油田污水 水处理

目前, 我国大部分油田已进入开发的中后期, 日产含油污水量非常大^[1]。将含油污水处理后用于回注, 不仅能减少污水排放量, 有利于环境保护, 而且因其组成与地下水相近, 能与地下水很好配伍并防止地层膨胀, 对提高注水采油率十分有利。低渗透油层由于孔喉半径小, 容易被堵塞, 对注入水质的要求高。而采用传统的深层过滤技术难以达到现有低渗透油田注水水质标准, 膜分离技术就是在此基础上发展起来的。膜分离技术是利用膜的选择透过性进行分离和提纯的技术, 过程的推动力主要是膜两侧的压差。膜分离技术与传统的分离技术相比, 具有设备简单, 操作方便, 节能和无二次污染等优点^[2,3], 是油田含油污水处理技术的重点发展趋势之一。

应用于油田含油污水处理的膜的多样性与含油污水的水质复杂性、多变性和处理目的的多样性密切相关。用于油田含油污水处理的膜按材质可分为有机膜、无机膜和复合膜等类型。有机膜中常用的疏水膜由聚乙烯、聚偏氟乙稀和聚四氯乙稀等聚烯烃类聚合物组成, 力学强度高, 受表面活性剂影响小, 当孔径足够小时能产生较好的破乳效果^[4]。但用此类膜处理含油污水时, 油和其它杂质会留在膜表面, 产生浓差极化, 使膜被严重污染。另外, 油分子容易在膜内聚结而阻止水通过, 使膜的水通量急剧下降; 常用的亲水膜材料有聚醚砜、纤维素酯、聚酰亚胺/聚醚酰亚胺、聚脂肪酰胺和聚丙烯腈等, 这类膜水通量高, 抗污染能力强, 但也存在膜易污染等问题。目前金属膜、陶瓷膜等无机膜发展也很迅速。由于无机膜存在再生困难、成本较高等缺点, 距大规模推广还有一定距离。

传统的有机膜具有柔韧性良好、透气性高、密度低等优点, 但耐溶剂、耐腐蚀、耐温性较差; 而无机膜

虽然强度高、耐腐蚀、耐溶剂、耐高温, 但比较脆, 不易加工。因而制造一种兼具两者优点的膜是当前研究的热点。

笔者对聚四氯乙稀膜进行强酸磺化改性、热轧, 并通过钴放射进行特殊的表面处理, 使聚四氯乙稀膜表面所带电性与水中悬浮物所带电性相同以增强排斥性能, 不易被悬浮物污染; 同时, 处理后的聚四氯乙稀膜表面会产生纳米级的微孔, 从而使其亲水性比未处理时提高近 300 倍。将处理后的聚四氯乙稀膜折叠成 W 形波纹状并定型成圆柱状, 利用不锈钢网进行加固, 制成滤芯来处理油田含油污水, 考察了各种工况条件对这种改性聚四氯乙稀膜过滤特性的影响。

1 改性聚四氯乙稀膜技术参数

改性聚四氯乙稀膜技术参数见表 1。

表 1 改性聚四氯乙稀膜技术参数

生产厂家	膜材料	标称孔径 / μm	结构	长度 / mm	膜面积 / m^2
东营福斯特石油技术公司	聚四氯乙稀	0.80	折叠	1000	1.85
		0.45		1000	1.85

2 试验水样

现场试验采用的污水是胜利油田辛三站三相分离器出口水, 其悬浮物含量 30 ~120 mg/L, 含油 20 ~150 mg/L。

3 结果与讨论

3.1 有关参数对膜过滤速率的影响

过滤速率是膜分离过程的一个重要经济指标, 孔径均一性、孔密度、活性层或孔径最小层的厚度等参数对过滤速率的影响可以用 Poiesuille 定律描述:

$$J = Q/A = [\frac{\pi \Delta P}{8 \mu \delta}] \sum n_i d_i^4$$

式中: J ——过滤速率;
 Q/A ——膜单位面积通过的液体流速;
 ΔP ——膜两侧的压差;
 μ ——溶液粘度;
 δ ——活性孔道层的厚度;
 n_i ——单位面积的孔数;
 d_i ——单位面积 A 上第 i 个孔道的孔径。

3.1.1 温度对过滤速率的影响

在膜面流速 0.8 m/s, $\Delta P = 0.15$ MPa 的条件下, 分别测得标称孔径 0.8 μm 的改性聚四氟乙烯膜对 70℃、50℃、25℃ 污水的过滤速率, 见图 1。

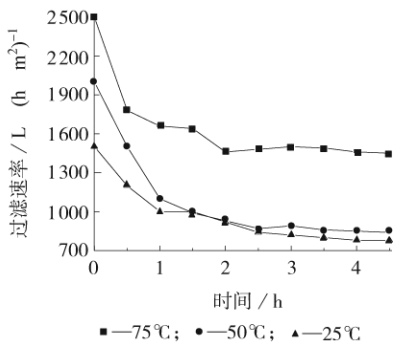


图 1 温度对过滤速率的影响

从图 1 可以看出, 温度越高, 过滤速率的衰减越慢, 70℃ 工况下过滤速率明显高于 50℃ 工况, 50℃ 工况下过滤速率高于 25℃ 工况。因此在实际应用过程中, 在条件允许的情况下, 一个较高的温度有利于保持过滤速率。

3.1.2 膜面流速对过滤速率的影响

在 $\Delta P = 0.15$ MPa, 温度 50℃ 的条件下, 采用标称孔径 0.8 μm 的改性聚四氟乙烯膜分别测试膜面流速为 2.0、1.5、1.0、0.5、0.25 m/s 时的过滤速率, 结果见图 2。

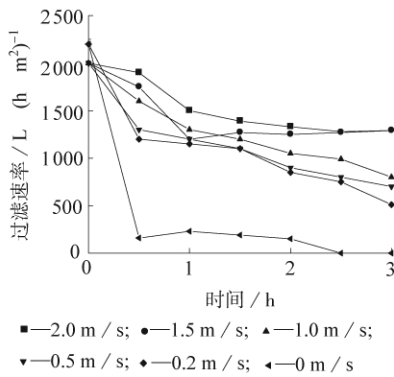


图 2 膜面流速对过滤速率的影响

从图 2 可以看出, 膜面流速越大, 过滤速率衰减越慢, 说明在一定范围内膜面流速的大小可以改变

膜面的沉积状态, 但须同时考虑到实际应用过程中泵功率的消耗, 两者兼顾, 选择膜面流速在 0.5 ~ 1.0 m/s 较为合适。

3.1.3 孔径对过滤速率的影响

在膜面流速 1.0 m/s, $\Delta P = 0.15$ MPa, 温度 70℃ 的条件下, 不同孔径的改性聚四氟乙烯膜对过滤速率的影响见图 3。

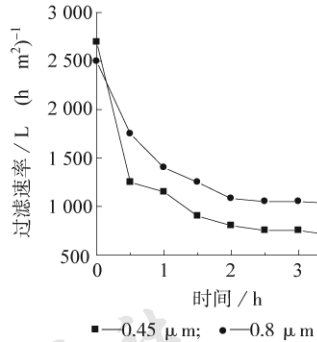


图 3 孔径对过滤速率的影响

从图 3 可以看出, 改性聚四氟乙烯膜的孔径越大, 其过滤速率衰减越慢, 即抗堵性能越好。

3.1.4 压差对过滤速率的影响

压差对过滤速率的影响见图 4。

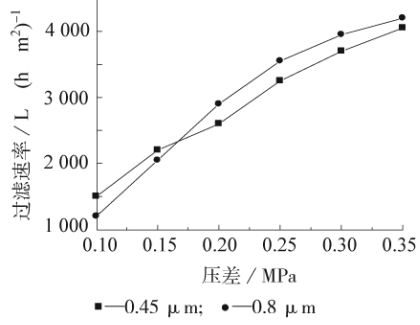


图 4 压差对过滤速率的影响

从图 4 可以看出, 随着压差的提高, 过滤速率呈指数函数关系提高。和膜面流速一样, 在实际应用中还必须考虑操作成本, 选择压差 0.15 MPa 较为合适。

3.2 脉冲及预处理工艺对膜过滤速率的影响

膜的过滤速率从初始值衰减到规定的最小过滤速率(设计者设定的参数)称为一个过滤周期。显然, 这个周期越长, 系统有效运行时间越长, 清洗处理的费用也就越低。在大量试验研究的基础上, 采用脉冲及预处理工艺来延长膜的过滤周期。脉冲工艺为: 依据水质条件, 膜面沉积状态恶化时, 瞬时在线对系统进行清洗, 时间为 2 ~3 s。预处理工艺为: 结合脉冲工艺的特点, 改变处理剂的状态, 使得脉冲工艺更为有效。预处理剂加入量为 10 ~50 $\mu\text{L/L}$ 。

采用标称孔径 0.8 μm 的改性聚四氟乙烯膜, 在膜面流速 0.8 m/s、温度 50℃、 $\Delta P = 0.15\text{ MPa}$ 的条件下, 脉冲及预处理工艺对过滤速率的影响见图 5。从图 5 可看出, 过滤速率从初始值 2 670 L/h·m² 衰减到 1 680 L/h·m², 历时 42 h, 且稳定下来。

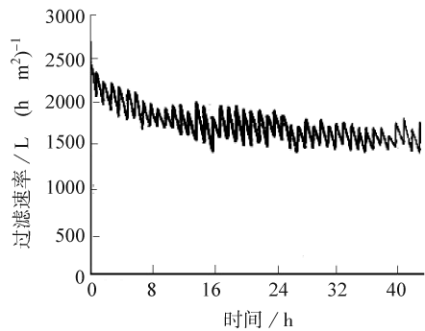


图 5 脉冲及预处理工艺对过滤速率的影响

3.3 水质指标

按 SY/T 5329 - 1994 标准, 测试经改性聚四氟乙烯膜处理前后的油田污水中含油、悬浮物两项指标, 结果列于表 2。

从表 2 可以看出, 经改性聚四氟乙烯膜处理后, 油田污水水质指标基本符合 SY/T 5329 - 1994 的 A1 级指标, 具备了工业性应用的基础。

4 结论

(1) 较高的温度、较大的膜面流速、较小的孔径以及较大的压差, 均会使过滤速率的衰减减慢; 但实际应用中必须考虑操作成本, 从而优选操作参数。

表 2 改性聚四氟乙烯膜处理前后油田污水水质对比

测量次数	悬浮物 /mg · L ⁻¹		含油 /mg · L ⁻¹		去除率 /%	
	进口	出口	进口	出口	悬浮物	油
1	94.50	1.2	96.53	0.50	98.7	99.5
2	106.20	0.7	48.26	0.20	99.3	99.6
3	131.25	1.4	154.08	0	98.6	100.0
4	261.67	2.3	287.09	3.20	99.1	98.9
5	243.67	0.7	573.67	3.70	99.7	99.4
6	108.33	0.2	390.82	0.54	99.8	99.9
7	30.90	0.9	17.70	1.83	97.1	89.7
8	22.29	0.7	32.14	0	96.9	100.0
9	16.80	0	67.10	0.59	100.0	99.1
10	106.50	0.5	434.00	0.55	99.5	99.9
11	21.25	0.4	42.68	0	97.2	100.0
12	25.48	0.6	151.39	0.88	97.6	98.3

注: SY/T5329 - 94 规定 A1 级(最高级)水质要求悬浮物含量 <1.0 mg/L, 含油量 <5.0 mg/L。

脉冲及预处理工艺可延长膜的过滤周期。

(2) 改性聚四氟乙烯膜处理油田含油污水效果良好, 处理后水质指标基本达到了 SY/T 5329 - 1994 标准要求, 具备了工业性应用的基础。

参考文献

1 王临江, 赵振兴, 韩桂华, 等. 含油污水除油净水技术研究与进展. 工业水处理, 2005, 25(2): 5

2 张鸿郭, 周少奇, 杨志泉, 等. 含油废水处理研究. 环境技术, 2004, (1): 18

3 Simms K M. Recent advances in the application of membrane technology to the treatment of produced water in canada. Water Treatment, 1995, 10: 135

4 Kong J, Li K. Oil removal from oil-in-water emulsions using PVDF membranes. Separation and Purification Technology, 1999, 16: 83

APPLICATION OF THE MODIFIED POLYTETRAFLUOROETHYLENE MEMBRANE ON FINE DISPOSAL OF THE SEWAGE IN OILFIELD

Lin Aiguo, Liu Gang

[China University of Petroleum(East China) , Dongying 257061, China]

ABSTRACT The development of the separation membrane applying in the disposal of the sewage in oilfield was described briefly. The modified polytetrafluoroethylene membrane was used to treat the sewage in oil field. The influence of the factors such as the temperature, the velocity of flow on the membrane, the aperture, the pressure drop on the filtration velocity was tested, and the pulse and the pretreatment processs were designed to prolong the filtration duration. The test results in situ showed that the treatment effect was good, and the index of the water after disposal meet up with the criterions in SY/T 5329 - 1994, and it provided technical base for industrial application.

KEYWORDS polytetrafluoroethylene, membrane, sewage in oilfield, water treatment

环保型 PVC 木塑板材在青岛顺德投产

一种性能优于木材、具有良好刚度和韧性且不易变形、龟裂的环保型 PVC 木塑板材, 最近由山东青岛顺德塑料机械有限公司正式投入批量生产并提供用户使用。经专家鉴定, 该木塑板材的研发符合国家产业政策, 拥有多项工艺创新和完全自主知识产权, 填补了国内空白, 完全可替代进口

板材, 具有良好的社会、经济效益。这种 PVC 木塑板材不含甲醛成分, 无毒、无味、环保、卫生, 而且拥有防水、防冻、防火、防腐、防白蚁等功能。同时, 由于该木塑板材具有良好的刚度和韧性, 能够钉、钻、磨、锯、刨、漆, 而且不易变形, 防龟裂, 实属家具业、室内装饰业、包装业、车船内饰业以及未来木质房屋建筑业首选的绿色环保板材。(兰桂芝)