

摘 要

论文论述了油田采出水的产生和其污染物存在状态及污染特征。特别指出陕北低渗透油田采出水具有高氯根、高含盐量、高含油量等特征。论文对目前国内、外油田采出水技术的发展趋势进行了评价。

通过超滤处理采出水试验得出的主要结论有：超滤处理采出水时，去除效果较理想，可达到油田回注水标准；操作压力相同时，膜面流速变化对通量影响不大；膜面流速一定时，操作压力对膜通量影响较大；随着采出水浓缩倍数增大，膜通量会逐渐下降。

论文采用 Field 模型中的完全堵塞过滤模型预测了超滤处理油田采出水的膜通量下降规律和膜污染情况，计算出相应参数，确定了具体的膜污染数学模型。发现完全堵塞过滤模型中通量值与试验值相差不大，两者相关性较好，这对于以后的研究具有重要的指导意义。

同时论文还进行了超滤过程中膜相对阻力分布的试验，得出截留分子量和膜材料是影响膜阻力分布的重要因素。在实际应用中，可根据膜阻力分布选择合适的膜。

关键词：油田采出水 超滤 膜污染 模型 膜阻力分布

ABSTRACT

The paper discusses the origin of the oil-field produced water, the existing state and characteristics of its pollutants, and it especially points out that the low permeability oil field produced water in North Shaanxi involves the characteristics of high chlorine, high salinity and high oil. Most of all, the paper evaluates the developing tendency of the techniques in this field home and abroad.

Some conclusions inferred from the experiment of ultrafiltration treating oil-field produced water include that the removal efficiency of the experiment is so good that the permeate flow can meet the reinjection standard, the change of the cross-flow velocity has little effect on the flux under the constant transmembrane pressure, the flux is highly affected by the transmembrane while the cross-flow velocity is fixed, and the membrane flux decreases gradually with the increase of the inflow concentration times.

The paper takes complete blocking filtration model in Field model to speculate the declining regularity of membrane flux and the fouling condition of it in the experiment, to calculate the related parameters and to determine the specific mathematical model of membrane fouling. The result suggests that the flux in complete blocking filtration model has little difference with that of the experiment, which will instruct the following researches.

Meanwhile, we also carry out experiments on the relevant contributions of membrane resistance during ultrafiltration, and draw the conclusion that MWCO(molecular weight cutoff) and the membrane materials play important roles in affecting the contributions of membrane resistance. Therefore, in practice, we can choose appropriate membrane according to the contributions.

Keywords: Oil field produced water, Ultrafiltration, Membrane fouling, Model, Relevant contributions of membrane resistance

第1章 概 述

1.1 油田开发技术的发展

20 世纪 40 年代以前，油田开发主要是靠天然能源消耗开采，一般采收率仅为 5%~10%，这是反映当时开采技术水平很低的一次采油技术，使 90%左右探明的石油储量被遗弃。

随着渗流理论的发展，人们意识到油田产量与压力成正比，一次采油率低的主要原因是油层能量的耗竭，从而提出了人工注水增加压力的二次开采方法，使油的采收率提高到 30%~40%。这是至今包括我国在内的世界上各油田的主要开发方式，是油田开发技术上的一次飞跃。但随着油田开发的不断深入，含水率的提高，向环境中排放的污染物也逐渐增多。

二次采油仍有 60%~70%的油留在地下。三次采油是在保持油层压力基础上，依靠注入大量新的驱油剂，改变流体粘度、组分和形态，使分散的残油重新聚集而被开采出来。我国已在大港、大庆等油田进行以聚丙烯酰胺和石油磺酸盐的化学驱油^[1]。三次采油聚合物驱采出水中含有相当数量的聚合物高分子，污水粘稠度大，聚合物和乳化油混合在一起形成稳定结构。现在聚合物驱采出水的处理已成为油田水处理中的难点和热点^[2]。

1.2 油田采出水的特征

1.2.1 油田采出水的来源

采油废水是指采油时随原油开采出来的废水。随着开采期的增加，油层压力下降。在油田开发中，为了提高采收率，常用人工注水的方法向油层补充能量，因而原油的含水率将不断上升。

采油废水随原油进入原油集输系统，在进入废水处理站之前，先要进行脱水脱盐治理。其方法有加热、沉淀、化学破乳、电化学脱水、机械脱水等几种。这些被“脱出来”的废水进入废水处理站，便形成油田特有的含油废水，又称“采出水”或“产出水”^[3]。

目前，我国大部分油田都采用注水方式开发，已进入二次采油开发的中期和后期。每生产 1 吨原油约需注水 2~3 吨，采出油中的含水量为 70%~80%，特别到了油田生产的后期，原油含水甚至已高达 90%。1996 年、1997 年、1998 年，石油企业采油废水产生量分别为：68,426 万吨，72,808 万吨，41,048 万吨；采油废水经处理后分别外排：3,696 万吨，3,959 万吨，2,826 万吨；外排占产水量比例为：5.4%，5.4%，6.9%；外排废水抽查达标率为：34%，23%，51%^[4]。

1.2.2 油田采出水的一般特征

油田采出水是随原油一起从油层中开采出来的,在地下时与高温高压的油层接触,因此这部分废水不仅携带有原油,还溶入盐类、悬浮物、油、有害气体、有机物。另外由于石油长期贮存于地下,有些生存条件适合的微生物和细菌,还会在废水中大量繁殖。由于油水乳化不易分离,为了脱除水份还要加入破乳剂,因而废水中还接进了破乳剂成分。总之,油田采出水是含有多种杂质的废水,一般具有以下特征:

- (1) 含油量高。一般在 1000 mg/L 以上,除一部分浮油外,主要是 90 μ m 以下的分散油和乳化油。由于各类脱水转油站脱水运行条件的不同,产出的含油废水中油水的分散度也不同。而且由于目前陆上油田多是利用废水回注技术进行开采,因此采油废水的性质既和原油性质有关,也和油田注入水的性质有关。
- (2) 水温高。一般废水温度在 40~70℃ 之间。
- (3) 矿化度高。一般在 20000~50000mg/L,高的每升可达数十万毫克。
- (4) PH 值偏碱。一般在 7.5~8.5 之间。
- (5) 废水中含有细菌。主要是腐生菌 (TGB,10~30 μ m) 和硫酸盐还原菌 (SRB,5~10 μ m)。
- (6) 溶解氧 DO 和少量的铁。
- (7) 残存一定数量的破乳剂。

另外,废水中除主要污染物原油外,还含有一些其它杂质,如悬浮物、泥沙等。从我国陆上几个油田来看,江汉、胜利、中原、长庆等油田采出水的矿化度很高^[5]。我国各主要油田采出水水质指标见表 1-1^[6]。

表 1-1 我国各主要油田采出水水质指标

项目	总矿化度 (mg/L)	硫化物 (mg/L)	溶解氧 (mg/L)	油 (mg/L)	腐生菌 (个/mL)	硫酸盐还原菌 (个/mL)
中原油田	80000	0.8	1.0	300	10 ⁴	10 ⁴
华北油田	—	10	0.2	94	10 ⁴	10 ⁴
胜利油田	20000~40000	—	1.0	400	—	—
江苏油田	40000~50000	1.5	—	27	100	1000
辽河油田	2000	8	0.5	469	1000	100
吐哈油田	8600	0.2	—	867	10 ⁴	10 ⁶

1.2.3 油田采出水中油类存在的状态及污染危害

采出水中一般含油 1000~5000mg/L 的原油，其中 90%左右为分散油和浮油。油类在废水中存在状态可分为以下四类：

- (1) 浮油 油珠粒径大于 100 μm ，易浮于水面，形成油膜或油层；
- (2) 分散油 油粒为 10~100 μm ，以微小油珠浮于水中，不稳定，静置一段时间后往往形成浮油
- (3) 乳化油 油粒小于 10 μm ，在 0.1~2 μm ，因含有表面活性剂使油乳化而形成稳定的乳化液。
- (4) 溶解油 油粒很小，可到几 nm,是溶于水的油微粒。

无论是陆地，还是海上采油，在石油加工和储存运输中，由于溢油、跑油、排放含油污水等原因，使油污染成为最为严重的危害。油类对环境的污染主要有^[7]：

- (1) 浮油 水中的浮油形成油膜后阻碍大气复氧，断绝水体氧的来源。大庆油田曾发生过水泡子泡面布满了浮油，使鱼类基本绝迹。
- (2) 乳化油和溶解油 由于需要好氧微生物的作用，在分解过程中消耗水中溶解氧，使水体形成缺氧状态，水体中 CO_2 浓度增高，pH 值下降，使鱼类和水生生物不能生长。
- (3) 油田采出水流到土壤，由于土层对油污的吸附和过滤作用，也会在土壤中形成油膜，使空气难于透入，阻碍土壤微生物的增殖，破坏土层团粒结构。
- (4) 对于进入生物处理系统的含油污水，其浓度通常不能大于 30mg/L，否则会影响活性污泥和生物膜的正常代谢过程。

1.2.4 油田采出水的其他污染危害

油田采出水的污染物，除油类外，其他的污染物归纳起来，主要为有机物、酸、碱、富营养物等。下面就其污染危害分别说明。

(1) 有机物

石油废水中含有的有机化合物如酚、氰、胺、醇、有机酸、有机硫、有机氯等，一般毒性大，有些还有剧毒，危害也较严重，且在水中的溶解度大，一般难以去除。此外，在生产过程中加入的破乳剂、水质稳定剂、浮选剂、防腐剂等，都造成水质成分的复杂化，增加了废水治理的难度，其 COD 浓度高，难被微生物降解，目前许多废水治理合格率低，都是由于这些污染物所造成。这种水会有强烈的异味和臭味。

(2) 富营养物质

石油工业废水所含部分有机物及无机物，如脂肪、蛋白质、氨、磷等，本身并无多大毒性，可作为水中某些好氧微生物的养分而被生物氧化分解。一般河流如水流通畅影响不大，但在缓慢流动的湖泊、水库、内海等水域，由于生物营养元的增加，促进了藻类等浮游生物的繁殖，大量繁殖的藻类会在水面形成密集的“水花”或“红潮”，藻类死亡或腐化又会引起水中氧的大量减少，使水质恶化，变黑发臭，鱼类死亡。水体富营养化后，要使它恢复需花相当长的时间。

(3) 酸碱

酸碱对人体的皮肤、眼睛有强烈的刺激、灼伤和腐蚀作用。一定浓度的酸碱物质，一旦进入口腔消化道可造成糜烂、出血伤害。当水体受酸碱污染后，水中生物生存受到威胁，无法生存。用此水灌溉农田，会导致土壤酸、碱化，植物难以生长。酸碱中和后生成的盐类，可使水质矿化度增加，土壤盐渍化，还可腐蚀地下构筑物，影响其使用寿命。

1.3 陕北油田采出水的污染特征

陕北油田探明地质储量大，分布面积广，但含油地层致密，物性差，原油具有低相对密度，低粘度，较高凝固点的特点，且属高矿化度油田，且采出水矿化度随含水率呈规律性变化。巨全义^[8]等对陕北油田研究表明，马岭油田一区的原始地层水矿化度为 98~114g/L，主要水型为 CaCl_2 型，其次为 MgCl_2 型，二区原始地层水矿化度为 48g/L，水型为 NaHCO_3 型。

陕北地区具有代表性的采油场氯化物及总盐含量分析见表 1-2^[9]。

表 1-2 具有代表性采油场氯化物及总盐含量 单位: mg/l

采样 次数	川 口		延 川		子 北		子 长	
	氯化物	总盐	氯化物	总盐	氯化物	总盐	氯化物	总盐
1	37450	64800	21400	34950	50350	80860	24375	38980
2	31800	53800	19950	32820	49550	79360	28700	46480
3	32400	55000	10700	17600	50350	80920	30050	48300
平均值	33880	57870	17300	28460	50080	80380	27708	44590

由表 1-2 可见，处在高矿化度水源地区的陕北低渗透油田采出水具有以下特点：

(1) 油田废水矿化度高达 50 g/L，具有高氯根、高含盐的显著特征， Cl^- 浓度远大于我国规定的生化进水浓度 10^4 mg/L ，给废水生化处理造成困难。

(2) 含油量很大，石油类含量高达 2000mg/L，超出各种出路要求的水质标准。

(3) 含有大量成垢离子, 采出水中含有 HCO_3^- 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等成垢离子, 因而在生产中结垢现象很严重。另外, 采出水中还含有 S^{2-} 。

(4) 富含有机物、微生物, 化学需氧量和悬浮物含量高, 细菌大量繁殖不仅腐蚀管线, 而且和悬浮物在一起容易造成地层严重堵塞。

(5) 陕北油田目前处于原油开采中期阶段, 原油综合含水率逐年上升, 对原有设施压力增加, 冲击废水处理设施, 使处理规模、注水流程不适应。

另外, 随着三次采油技术在我国实施, 聚合物驱油技术大面积推广使用, 在取得增油降水好效果的同时, 会使采出水的粘度增大, 油珠变小, 油水稳定度增加, 使现有工艺对这种高矿化度、高有机物的乳化油废水难以适应。因此, 陕北采油区乃至整个西部采出水的处理面临更艰巨的任务。

1.4 课题的来源及研究意义

1.4.1 课题的来源

本课题是受陕西省自然科学基金资助研究项目。

1.4.2 课题研究的意义

(1) 石油开发对陕北自然环境的影响

陕北油田采油工艺选用小井眼丛式钻井技术, 集输采用二级布站, 全密闭流程, 但在勘探钻井过程中设备的跑、冒、滴、漏和含烃废气废水的排放都构成污染源。随着油田开采时间的增加, 由于注水原油含水率由 6%~7% 增加到 60%~70%, 经油水分离回注外排污水量达 2.5 万吨/年, 另外还有洗井废水、作业废水和事故排放等。在油田建设的各个时期及采输和处理中均有固体废弃物排放。油田污染物除来自点污染源外, 非点源的侵蚀和冲刷也是污染因素之一。

由此可见, 在石油开发和原油生产过程中, 不同时期和建设类型, 对生态环境都有不良的影响。其中主要的影响是对土壤环境污染、土壤侵蚀、土地使用面积、地表植被和生物栖息环境的影响。油田勘探开采以来, 对土壤的影响, 见表 1-3, 油田土壤中金属及矿物油含量、土壤重金属含量比背景值高出 10%~50%, 矿物油含量也超出背景值, 主要是石油开发所引起^[10]。

表 1-3 油田土壤中金属及矿物油含量 (mg/kg)

元素 土壤类型	铜		锌		铬		汞		矿物油	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
黑垆土	19.6	22.3	54.8	93.4	58.9	—	0.004	0.030	88.0	—
黄绵土	16.5	26.1	61.5	67.6	59.4	73.3	0.008	0.011	51.0	78.5
绵纱土	17.2	21.8	42.2	81.9	65.3	44.5	0.008	0.021	67.2	63.0
潮土	—	23.4	—	64.5	—	48.0	0.007	—	59.8	90.0

注: 表中 A 为背景值, B 为现状监测值

对陕北地区主要河流延河、洛河和淤泥河的水环境质量评价表明,各河流的石油类物质含量为 0.15mg/L,只达到地表水Ⅳ类标准。可见影响各河流水环境质量的污染物主要是由于地区经济的主导产业石油工业所造成^[11]。

由此可见以陕北延河流域为代表的黄土高原地区,由于石油资源的开发,对周边地区造成大面积的污染,使本来就十分脆弱的生态环境更加恶化。从污染源性质来看,即便关闭油井,径流污染作用仍会持续相当长的一段时间^[12]。

(2) 课题研究的意义

如前所述,在陕北区域性石油开采过程中,将产生油田采出水。油田采出水是一种量大而且面积广的污染源。由于西部采油区的自然环境条件所限,目前对该区域采出水处理还没有成熟的技术及设备,使采出水未能得到很好的处理就排放,对采油区生态环境造成了不同程度的污染。研究和开发先进的区域油田采出水处理技术和设备,对于保护和控制西部地区环境不受污染,保证国家实施西部大开发战略和再造一个山川秀美的西北地区具有重要的现实意义。

在我国,有关区块采油污水处理,尤其是使用新型膜分离材料及工艺的技术研究,至今尚未见到有较完善的试验研究及实际应用。陕北采油区块具有分散面积广,地形复杂,水资源短缺等特点。本试验拟通过超滤法处理采出水后回注地层,既达到保护该地区脆弱的生态环境目的,又可节约水资源。因此,本试验针对我国西部采油区块采油废水处理技术及高效膜分离装备的研究,无疑将对我国西部能源开发区污水处理和环保产业产生积极的影响。

1.5 本文研究的主要内容

综合评述油田采出水处理技术目前一般采用的方法和不同处理工艺流程,对现在油田采出水处理技术的现状和发展进行评价。特别是膜法处理采出水的研究现状和存在的问题,针对现阶段的实际问题,本论文拟进行如下的研究:

1. 考察超滤处理采出水时,压力、膜面流速、浓缩倍数等因素对膜通量的影响及通量随时间的变化关系;

2. 分析不同条件下通量的变化规律。采用适当的膜污染模型解释通量的变化,并给出数学模型参数;

3. 考察超滤处理采出水,膜污染的形成过程,工作期间膜的阻力分布情况。

论文拟通过以上试验研究,预期达到以下目标:

1. 通过本试验找出超滤处理油田采出水的合适操作条件,降低运行成本,以指导膜法处理采出水在实际工程中的应用;

2. 针对目前大多数试验着重对超滤中通量下降现象的研究,本试验拟确定

超滤处理采出水的膜污染数学模型，预测膜通量下降规律和膜污染情况，因而可更好的用于指导实际中确定膜最佳运行周期；

3. 根据膜的阻力分布，分析各种阻力在超滤过程中所占比重，确定选择膜的标准，并为进一步控制膜污染而采取防治膜污染的措施。

第2章 油田采出水处理的现状及进展

油田采出水不仅富含石油类物质,还有固体悬浮物及化学药剂等多种形式的污染物。我国从60年代末建立第一座含油污水处理回注站投产至今,开展了大量的研究和具体实践,其间废水处理工艺有很大的改进,现已形成一套较为完善和成熟的水处理体系。现阶段,大多数采出水处理技术以隔油—混凝(气浮)—过滤工艺处理的“老三套”为基础,再根据各油田的渗透性和原始地下水质的特点,有针对性地进行改进和发展。

但是,随着油田开发时间的延长,采出水总量的不断增加,部分油田开采方式的不断改进,采出水的水质也越来越复杂,我国采出水处理技术目前尚不能完全适应国内油田开发的需要,同国外相比差距仍很大。

2.1 油田采出水处理技术的现状

2.1.1 物理法

物理处理法的重点是去除废水中的矿物质和大部分固体悬浮物、油类等。物理处理法包括重力分离、过滤、离心分离、粗粒化和蒸发等方法。

(1) 重力分离技术

依靠油水比重差进行重力分离是油田废水治理的关键。从油水分离的试验结果看,沉淀时间越长,从水中分离浮油的效果越好。自然沉降除油罐、重力沉降罐(平流式隔油池和斜板式隔油池)作为采出水治理的基本手段,已被各油田广泛使用。

汉江钟市油田和胜利油田辛一废水处理站一级除油均采用自然沉降除油罐。含油废水在进入沉降罐之前,可根据水质的酸碱性,调节其pH值。在此过程中,大颗粒泥沙和一些悬浮颗粒也逐渐脱离混合体,沉到罐底。经过一级沉降罐治理后的出水,其含油颗粒粒径和悬浮颗粒粒径趋于细小,已无法自然分离。

平流式隔油池完全靠重力作用进行油水分离,能去除浮油和大粒径的分散油。斜板式隔油池将浅池层沉降原理应用于工程实际,沿水流方向安装斜板,增加有效分离面积,提高整流效果,使油在斜板下表面聚集成较大的油珠,可去除粒径大于 $60\mu\text{m}$ 的分散油,增强了隔油效果。斜板式隔油池占地面积小,停留时间不超过 $30\text{min}^{[13]}$ 。

(2) 离心分离技术

离心分离是使装有废水的容器高速旋转,形成离心力场,因颗粒和污水的质

量不同，受到的离心力也不同。质量大的受到较大离心力作用被甩向外侧，质量小的废水则留在内侧，各自通过不同的出口排出，达到分离污染物的目的。含油废水经离心分离后，油集中在中心部位，而废水则集中在靠外侧的器壁上，这样就达到了油水分离的目的。

离心分离设备可按照离心力产生的方式，将其分为水力旋流分离器和离心机。水力旋流分离器的结构见图 2-1。其工作原理是高压含油水切向进入圆筒涡旋段，并沿旋流管轴向螺旋流动。独特的两锥体设计在同心缩径段狭窄的横截面区将液体加速到 $3 \times 10^4 \text{ r/min}$ ，分离因数（离心加速度与重力加速度之比）可达 2000。较轻的油相汇集在中心，形成低压油芯。外层水环穿过平行尾段经净水出口排出。由于回压作用在下游出口上，低压油芯与水流呈逆向流动，并经进口端后壁中心处的油出口排出。油水在旋流器内的分离过程不超过 2 秒钟。

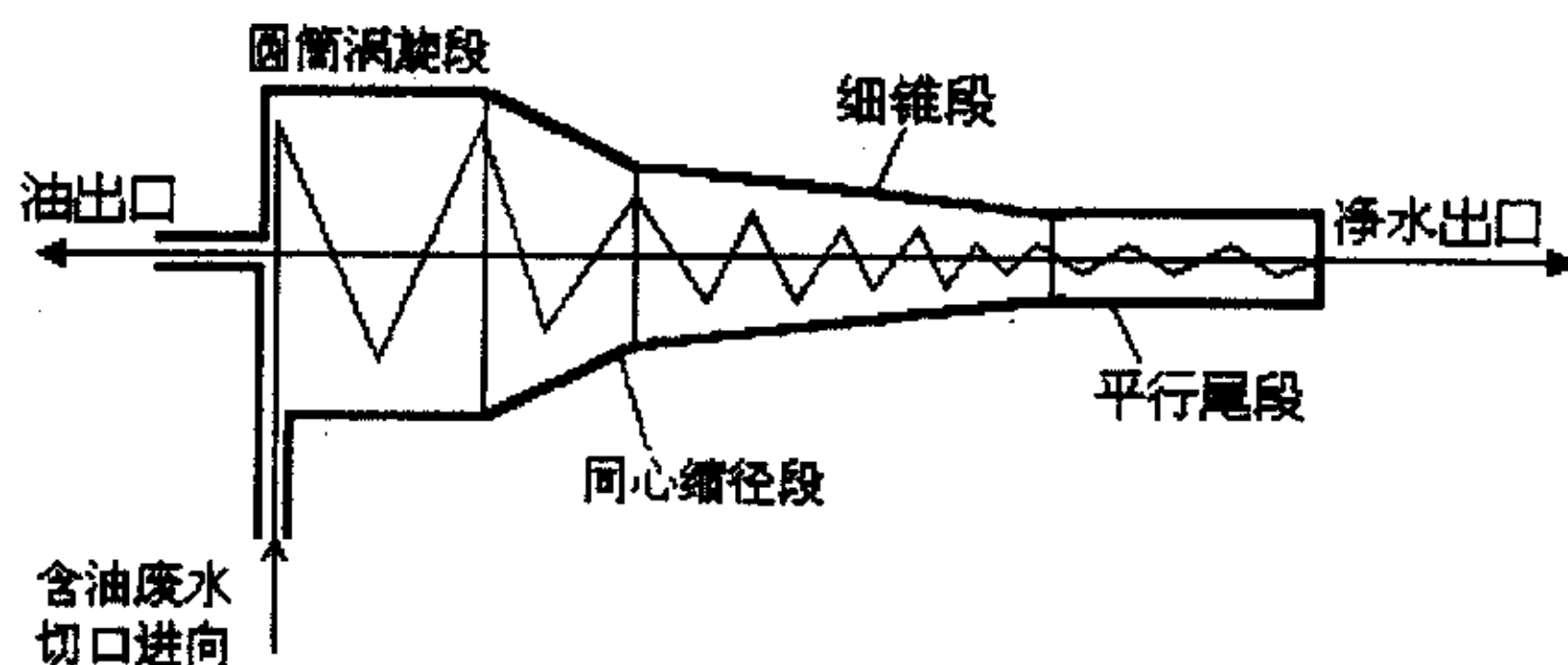


图 2-1 水力旋流分离器的结构

水力旋流法是 70 年代问世的一项油水分离技术^[14]。液-液水力旋流器是用于油田采出水处理系统的新型设备，它具有体积小、重量轻、分离性能好、运行安全可靠等优点。目前在世界各地的油田，如北海、非洲、西欧、东南亚、中东、南美洲、北美洲、澳大利亚等国家和地区的海上和陆地油田都有应用，倍受人们重视。据不完全统计，Vortoil 水力旋流器从 1984~1990 年已安装投运的有 70 个油田，其日设计采出水处理量已达 111 万 m^3 。近几年来，我国也陆续从国外引进了数套 Vortoil 水力旋流器，在采出水处理上取得了良好的效果。

（3）粗粒化

所谓粗粒化是指含油废水通过一个装有粗粒化材料的设备时，油珠粒径由小变大的过程。根据斯托克斯公式，当废水水温一定时，油珠的上升速度与其直径呈平方关系加快，故除油效率就会显著增加。

目前常用的粗粒化材料除了石英砂、无烟煤、蛇纹石、陶粒等四种材料外，

树脂也是近年新开发的一种粗粒化滤料。树脂经过表面活性剂处理之后，不仅具有亲油性，而且具有反复可用性。

粗粒化除油罐用以去除经前期治理后的采油水中的细小油珠和乳化油，由于油与水两相性质的差异和对粗粒化材料表面亲合力相差悬殊的特性，当废水通过粗粒化材料时，细小油粒即附着在粗粒化材料的表面。随着吸附的油粒增厚便会聚附成较大的油珠，在浮力和水流的冲击下，增大的油珠脱离粗粒化材料而上浮从水中分离出来。由于粗粒化设备能去除大于 $20\mu\text{m}$ 的油粒，同时，该方法也可去除乳化油。

(4) 过滤（精细过滤）技术

采出水经过沉降、水力旋流等前处理后，大部分悬浮物及油已被去除，但其中悬浮物指标仍不能满足回注标准，因此采出水必须进行过滤。采出水过滤时，有以下三种作用：一是协同作用，油与悬浮物粘成一体，在悬浮物被去除的同时，附着的油也随之除去；二是粗粒化作用，滤料使油珠变大吸附在悬浮物上；三是滤料本身对油具有一定的截留吸附作用。经过一段时间的过滤后，一部分原油会残留在过滤沙层中，这时可以利用反冲洗使滤层再生，使其重新恢复过滤能力。

采出水所用的过滤器有压力式和重力式两种。目前我国油田普遍采用的是压力式，有石英砂过滤器、核桃壳过滤器、双层滤料过滤器、多层滤料过滤器等。尤其是核桃壳过滤器，由于滤料亲油性能好、截污能力大、质地较轻、反冲洗能耗小等优点而得到广泛应用。但是，过滤器由于粒度小，反冲洗易流失，尤其是核桃壳滤料具有亲油性，反洗时必须采用清洗剂，增加了反洗水的处理负担。

近年来，随着纤维材料的应用和发展，以纤维材料为滤料发展起来的深床高精度纤维球过滤器，在食品、制药、酿造等工业领域应用较多。其滤料纤维细密，过滤时可以形成上大下小的理想滤料空隙分布，纳污能力大，去除悬浮物的效果高于石英砂、核桃壳滤料，而且反洗时不会出现滤料流失的现象。

国内赵东风^[15]对低渗透油田注水特性进行了研究，结合宝浪油田的实际情况，在压力过滤预处理的基础上，采用核桃壳滤料精细过滤技术，开发出一套采油废水处理组合工艺。这一技术在宝浪低渗透油田已有应用，先将含油污水经粗粒化罐和压力沉降除油罐初步除油后，进入二级核桃壳过滤器(预滤器)，在正常操作条件下，可以滤除 95%~98% 的悬浮物和 90%~95% 的未溶解的石油类物质，然后再进入中心滤芯过滤装置(精滤器)。滤芯采用聚丙烯纤维制成。试验证明，经此装置滤掉的最小悬浮颗粒粒径为 $0.5\mu\text{m}$ ，可以满足宝浪油田宝北区块低渗透油藏的注水要求，采油废水的回注率可以控制在 98%。

2.1.2 化学法

采出水的化学处理方法主要用于处理废水中不能单独用物理方法或生物方法去除的一部分胶体和溶解性物质，特别是采出水中的乳化油。所采用的化学处理方法主要有：混凝沉淀、化学氧化和中和法。

(1) 混凝沉淀法

混凝沉淀法是借助混凝剂对胶体粒子的静电中和、吸附、架桥等作用使胶体粒子脱稳，在絮凝剂的作用下，发生絮凝沉淀以去除污水中的悬浮物和可溶性污染物质。

油田采出水中的乳化油通常占含油量的 10%，它是一种水包油型乳化油。并且在石油开采过程中加入一定分散剂，使得乳化油呈稳定状态。因此，要达到油水分离的目的，首先应破乳。混凝沉淀法就是通过向含油废水中加入化学混凝剂，使含油废水破乳。经过处理后，油颗粒发生凝聚，粒径变大，浮力也随之增大，促使油水产生分离，而以悬浮物为主的矾花则下沉得以去除。目前，我国各大油田所采用的絮凝剂多为含高价阳离子的铝盐，同时辅以一些有机高分子助剂，从中和、架桥两方面协同作用使水质达到处理要求。

关卫省等^[16]采用 XDY 混凝剂处理胜利油田坨六站废水，当投药量为 20mg/L 时，悬浮物去除率为 50.6%，油去除率为 97.4%。研究表明，XDY 混凝剂对乳化油和悬浮颗粒有较好的絮凝作用和吸附架桥能力；对乳化废水有较强的破乳和絮凝能力；对含油污水有着明显的处理效果。在相同条件下，XDY 的除油和除浊效果优于 PAC。

同时，他还以永坪炼油厂高氯根、高含盐的含油废水为对象，研究了采用新型絮凝剂 XG977 在油田采出水处理中的应用^[17]。研究表明，XG977 在混凝过程中发生一系列羟基桥联聚合反应，生成多核羟基络合物，通过水解使包覆在油珠外层的水膜破裂，使油珠间相互接触，从分散性的小油珠聚集成大颗粒的油珠而浮上去除。并且通过 XG977 的吸附架桥、静电中和网捕交联等作用使水中胶体微粒聚集，同时在 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 的作用下，对悬浮胶体表面电荷产生很强的中和能力，从而破坏了胶粒的稳定性，使胶体脱稳并使胶体微粒间相互碰撞而形成絮凝体，使之与水分离而去除。XG977 絮凝剂对含油废水中乳化油、 COD_{cr} 和 SS 有很高的去除率。

(2) 氧化还原

赵朝成等^[18]建立了一套超临界水氧化技术实验装置进行处理含油污水的实验研究，考察了反应时间、反应温度、反应压力因素对 COD 去除率的影响，得

出超临界水氧化技术可有效地深度处理含油污水,使之生成无毒、无害的水和二氧化碳,实验研究中发现高压反应器存在比较严重的腐蚀问题。这是超临界水氧化技术工业化需要解决的主要问题之一。

刘春英等^[19]用载铜活性炭对经混凝沉降处理后 COD_{Cr} 值难以达标的石油污水进行催化氧化深度处理研究。在 pH 值为 7.5 左右,经曝气的石油污水,在 25~35℃ 条件下与催化体系接触 2h,可将 45 倍于催化剂体积的石油污水中的 COD_{Cr} 值由 $300\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上降至 $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下。催化剂可通过制备方法得以再生。该体系在石油污水的深度达标处理中应用前景广阔。

还有将臭氧投加到含有难降解有机物的采出水中,使其成为含易降解有机物废水。该工艺特点是:臭氧预处理抑制了水中的细菌生长,提高了废水的生化性和生化反应速度。

2.1.3 物理化学法

油田采出水物化处理法通常包括气浮和吸附法两种。

(1) 气浮法

气浮是将空气以微小气泡形式注入水中,使微小气泡与在水中悬浮的油粒粘附,形成水—气—油粒三相混合体系,油粒粘附上气泡后,密度小于水即上浮至水面,从水中分离出去,形成浮渣层。由此可见,要实现气浮分离必须具备以下三个基本条件:一是必须在水中产生足够数量的微气泡;二是必须使待分离的污染物形成不溶性的固态或液态悬浮物;三是必须使气泡能够与悬浮粒子相粘附。为了提高浮选效果,常投加浮选剂。浮选剂一方面具有破乳作用,使油水分离;另一方面还有起泡作用,使水中的油滴和悬浮物在生成的气泡作用下上浮,净化水质。另外,浮选剂还有吸附架桥作用,可使胶体粒子聚集随气泡一起上浮。气浮法常作为二级处理技术。

张登庆等^[20]把电气浮技术应用在油田采出水处理中,研究表明电气浮工艺用于油田采出水除油及杀菌是可行的。阳极用于除油,阴极用于杀菌,除油率为 80%~90%,电耗约为 $0.1\text{kW}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 。

(2) 吸附法

吸附法主要是利用固体吸附剂去除废水中多种污染物。根据固体表面吸附力的不同,吸附可分为表面吸附、离子交换吸附和专属吸附三种类型^[21]。表面吸附是因为固体具有巨大的表面积和表面能而存在表面吸附作用,它属于一种物理吸附;吸附质由于静电作用,每吸附一部分离子,同时也放出等当量的离子,这种吸附是离子交换吸附,它属于物理化学吸附。近年来有学者还提出了专属吸附。

油田采出水中的吸附法是利用亲油性材料来吸附水中的油。常用的吸附材料是活性炭，由于其吸附容量有限，且成本高，再生困难，使用受到一定的限制，故一般只用于含油废水的深度处理。因此近年开展了寻找新的吸油剂方面的研究，研究主要集中在两点上：一是把具有吸油性能的无机填充剂与交联聚合物相结合，提高吸附容量；二是提高吸油材料的亲油性，改善其对油的吸附性能。

高斌等^[22]研究季铵盐阳离子表面活性剂四甲基铵离子(TMA)和十六烷基三甲基铵离子(HDTMA)改性的土壤对水中油的吸附作用。结果表明：改性土壤和未改性土壤均可吸附水中的油，但改性土壤对水中油的吸附能力明显高于未改性土壤。未改性土壤和 HDTMA 改性土壤对油的吸附通过分配来进行，吸附等温线可由 Henry 方程表示；HDTMA 改性土壤对油的吸附符合 Langmuir 方程。

2.1.4 生物化学法

生化处理法是利用微生物的生物化学作用，将复杂的有机物分解为简单物质，将有毒物质转化为无毒物质，使废水得以净化。根据氧气的供应与否，生化法可分为好氧生物处理和厌氧生物处理。好氧生物处理是在水中有充分溶解氧的情况下，利用好氧微生物的活动，将废水中的有机物分解为 CO_2 、 H_2O 、 NH_3 和 NO_3^- 等；厌氧生物处理的主要特点是在厌氧反应器中稳定的保持足够的厌氧生物菌体，使废水中的有机物降解为 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 等。油田废水可生化性差，且含有难降解的有机物。因此，目前国内普遍采用 A/O 法，即先厌氧后好氧的方法进行处理。序批间歇式活性污泥法(SBR)是融厌氧、好氧为一体的处理方法，因此在研究中用的较普遍。

李哲等^[23]采用 SBR 方法来处理某油田废水。研究结果表明，用 SBR 法处理油田采出水在技术上是可行的。通过不同周期的考察，发现在室内实验条件下，8h 周期运行取得了比较满意的运行结果，COD 平均去除率为 82.6%，SVI 值保持在 100 左右，反应器运行稳定，出水满足行业排放标准。

杜卫东等^[24]利用厌氧酸化+接触氧化的方法对某油田废水进行试验研究。该油田废水 BOD_5 与 COD 的比值小于 0.15，可生化性差。在厌氧酸化单元，废水中的一些复杂有机物在厌氧菌作用下进行水解酸化，转化为较易生物降解的简单有机物，改善了其可生化性，为后续的好氧处理提供条件。在生物接触氧化单元，废水中的有机物在好氧菌的作用下被无机化，从而使废水中的 COD 值降低到排放标准。试验结果表明，采用“厌氧—好氧”工艺处理采油废水是可行的。对 COD 浓度较高（400mg/L 左右）的采油废水，通过厌氧与好氧串联运行处理，COD 的最终去除率为 63%~78%，油去除率为 76%~87%，处理后的水质指标

全部达到 GB8978—1996《污水综合排放标准》的要求。

竺建荣等^[25]采用厌-好氧交替(AAA)工艺处理适当稀释或原浓度的油田废水,进水 COD 为 360~950mg/L,COD 去除率均保持在 60%左右。若先经过厌氧 UASB 反应器处理后的废水,再经 AAA 工艺进行处理,在停留时间为 8~12h 的条件下,其 COD 浓度能够从 350mg/L 降到 160~240mg/L, COD 去除率 31%~48.5%。对于 COD 浓度为 160~180mg/L 的废水,采用好氧接触氧化法作为好氧二级处理,其出水 COD 去除率在 50%~60%,出水 COD 浓度一般接近 80mg/L 左右,可满足国家排放标准。

2.1.5 土地处理法

土地处理法就是利用土壤中的微生物和植物根系来吸收分解含油废水中的污染物。土壤及植物系统对氮、磷、酚等化学物质具有十分显著的去除作用。土地法包括稳定塘、地表漫流和湿地处理。

籍国东等^{[26]、[27]、[28]}采用自由表面流芦苇湿地处理辽河油田超稠油废水。当芦苇床的水力负荷为 3.33cm/d 时,对于年平均进水 COD 为 459.16mg/L,石油类 27.65mg/L, BOD₅ 为 33.52mg/L, TN13.74mg/L 的超稠油废水,该系统的出水指标为 COD77.21mg/L,石油类 1.42mg/L, BOD₅ 为 3.90mg/L, TN1.60mg/L,去除率分别为: COD83.18%,石油类 94.86%, BOD₅ 为 88.37%, TN88.36%, pH 值由 7.87 降至 7.77。结果表明采用自由表面流人工湿地处理超稠油废水,系统对特征污染指标 COD、矿物油等都具有较高的去除率,人工芦苇湿地系统耐冲击负荷强,出水水质稳定,对处理超稠油废水具有很好的应用前景。处理后的超稠油废水对土壤的污染并不明显,对芦苇的生长和材质指标几乎没有影响。还能够增加单位面积芦苇的生物量,收获的芦苇可用于造纸,不进入食物链,既无二次污染又可获得可观的经济效益,这不仅解决了这种废水无法回注的问题,而且保护了辽河三角洲湿地资源和渤海近海海域的水环境,具有很好的环境效益。

2.2 油田采出水的一般处理工艺

采出水的处置依据油田生产、环境要求等因素可以有多种方式。当油田需注水时,采出水经处理后回注到地层。此时,为防止对地层产生伤害,对水中悬浮物、油等多项指标有严格要求。有些稠油油田采出水处理后作为蒸汽发生器或锅炉的给水,这时对水中的钙、镁等易结垢离子含量、总矿化度以及水中油等有严格要求。当采出水要排放时,依据环境要求,需将采出水处理到排放标准。在一些干旱少雨地区,采出水是宝贵的水资源,处理后用于饮用或农业灌溉已经是考虑过并正在努力研究的课题之一^[29]。

对于回注水质，根据各油田的要求而定；对于稠油热采锅炉给水水质，按照1993年中国石油天然气总公司颁布的“稠油集输及注蒸汽系统设计规范”所规定的水质标准执行；对于直接排入自然水体的水质，按照1996年国家“污水综合排放标准(GB8978-1996)”执行^[30]。

2.2.1 回注处理工艺

采出水用于回注处理工艺，一般采用二级或三级处理，对低渗透油层再加一级深度处理。前段处理一般采用自然除油，混凝沉降，水力旋流，浮选。通过前面任意一种或两种工艺处理后，再根据不同要求加一级过滤或二级过滤。由于各油田孔隙结构及其渗透率不相同，因此注水水质标准也不相同，目前全国主要油田都制定了适合本油田的注水水质标准。对于低渗透采油区的油田注水水质标准见表2-1^[31]。

表2-1 我国部分低渗透油田注水水质标准							
指标 油田	含油量 (mg/L)	悬浮物 (mg/L)	总铁 (mg/L)	硫化物 (mg/L)	溶解氧 (mg/L)	腐生菌 (个/mL)	硫酸盐还原菌 (个/mL)
部标	5.0	1.0	0.5	10	0.05	10^2	10^2
胜利油田	5~20	2.0	0.5	14	0.05	2.5×10^2	10^2
华北油田	30	2.0	0.5	—	0.05	10^4	10
长庆长垣	20	2.0	0.5	50	0.05	10^4	10^3
大庆外围	10	2.0	0.5	50	0.05	10^3	10^2
长庆油田	15	1.0	—	5	0.05	10^3	10^2

2.2.2 用作热采锅炉给水

锅炉给水水质除要求去除油、悬浮物、细菌外，还要求去除二氧化硅、总硬度、总碱度。因而对采出水用于热采锅炉给水的处理流程在回注处理的基础上，还应增加去除二氧化硅、总硬度、总碱度的处理工艺。油田直流式蒸汽发生器给水水质标准见表2-2。

表2-2 油田直流式蒸汽发生器给水水质标准 (mg/L)						
铁	溶解氧	油	硅 (以SiO ₂ 计)	总硬度 (以CaCO ₃ 计)	悬浮物	TDS
0.05	0.04	1	50	0.5	0	8000

目前稠油污水处理后进锅炉系统的流程一般为：①油田采出水→浮选→粗粒

化→精滤→澄清→过滤→活性炭→软化→锅炉系统；②油田采出水→浮选→曝气→混凝沉淀→砂滤→活性炭→软化→锅炉系统；③油田采出水→浮选→混凝沉淀→砂滤→纤维球过滤→电渗析→锅炉系统。

2.2.3 采出水外排

从油田采出水原水水质分析看，要达到外排的标准重要的是如何去除水中的有机物及硫化物。去除硫化物的处理工艺一般采用汽提法，对于污水中有机物的去除国内其他行业一般均采用生化处理法。油田采出水是否可以采用生化方法处理有机物，首先需要分析油田采出水的水质特性，其中矿化度高， BOD_5/COD 值一般较小、水质、水量变化大等特性，均不利于生化处理。但并不是说油田采出水不可采用生化处理。从前一节可知道国内也已经开展这方面的研究工作。油田采出水中主要污染物排放标准见表2-3。

表2-3 油田采出水中主要污染物排放标准 (mg/L)					
污染物	石油类	COD _{Cr}	BOD ₅	硫化物	挥发酚
排放标准	10	150	30	1.0	0.5

2.3 采出水处理技术评价及研究进展

石油开采废水处理技术现已滞后于驱油技术的发展，成为驱油技术大规模推广应用的主要限制因素。原来的废水处理设施难以使污水处理后达到回注水水质标准；同时对于注蒸汽采油地区，采出水处理后达到锅炉水质标准也很难；而相当一部分废水必须要排放到环境中，这样对处理后污水的 COD_{Cr} 等指标提出了更高的要求。

2.3.1 存在问题

(1) 工艺缺陷

部分油田原油脱水效果不良，使废水含油量大，冲击废水处理设施，造成常规滤料堵塞难以达到正常处理效果。同时，各油田综合含水率逐年上升对废水处理设施压力也增大。另外三次采油技术的大范围推广，采出水粘度增加，乳化油更加稳定，使现有工艺对这种废水难以适应。

(2) 技术问题

目前油田水处理所用旋流器多为静态旋流器，普遍存在压降高，小颗粒悬浮物及油的去除效率低的缺陷。另外除油与去固需在不同的旋流器中分级完成，所用设备多，流程复杂。

现有处理设施是按注水水质要求设计,以除石油类、悬浮物为主,对COD处理效果不明显。生物法用于处理含油污水中油等有机物是公认较好的方法,不会造成二次污染。但目前研究工作大多以分离筛选出能够用于处理含油废水的单一菌株为目标,单一菌种在处理含有多种组分有机物的含油废水时则受到限制^[32]。

2.3.2 国内外油田采出水的发展趋势

随着人们对环境污染认识加深,及对油田采出水经处理后作为采油注水的一系列优点的认可,油田污水回注特别是经深度处理后排放已愈来愈受到国内外研究者的重视。近期的研究有如下趋势:

(1) 新型水处理剂的研制开发

絮凝是采出水处理的重要过程之一。研制更为有效、快速的混凝破乳剂,强化除油效率,以减轻后续处理设施的负担,为石油开采废水的深度处理回用提供可靠保证。

无机高分子絮凝剂作为一类新型的水处理剂,它比原有传统药剂可成倍提高效能而价格相应较低,因而有逐步成为主流药剂的趋势。近年来,研制和应用聚合铝、铁、硅及各种絮凝剂成为热点,无机高分子絮凝剂的品种已逐步形成系列。

有机絮凝剂与无机絮凝剂相比,具有投量少、产渣量少、除油效果好等优点。针对石油行业含油废水,开展了复合配方的筛选,以便推广使用^[33]。

(2) 生化处理法

目前各国都制定了严格的排放标准,以控制采出水外排造成的环境污染。因此,研究生物处理技术用于处理采出水已成为环保工作的热点。

G. T. Tellez等^[34]研究了利用好氧呼吸原理评价New Mexico油田采出水的生物动力学系数,并指出当总溶解性固体(TDS)在50000mg/l时,生物动力学系数 K_s , μ_{max} , Y 分别为1.36mg/l, 0.137h⁻¹和0.44;但当TDS超过90000mg/l时, μ_{max} 降为0.041,而产率系数 Y 变为0.69。因而,建议当TDS大于90000mg/l时,采用生物处理采出水应谨慎考虑。

同时,他还研究用活性污泥处理美国西南部采出水^[35]。结果表明,活性污泥处理采出水时,当停留时间(SRT)为20d,活性污泥浓度(MLSS)为730mg/l时,总石油烃去除率维持在98-99%。

C. R. Woolard等^[36]研究把从盐湖中分离出的耐盐微生物加入SBR反应器中处理采出水。该采出水是含盐量为15%,并添加氮、磷等营养基质配制而成的。经过7个月的试验研究,发现SBR反应器中形成了耐盐的活性污泥,对酚类的平均去除率达到99.5%。

(3) 先进设备研制和新技术的应用

国内夏富军等^[37]首先根据聚合物驱含油污水具有粘度大、油珠粒径小的特性,改进了水力旋流器的结构,使其更适合聚合物驱含油污水处理,并进行水力旋流器处理聚合物驱含油污水的工艺性试验。现场工艺试验表明,含油量小于2000mg/L的来水,经水力旋流器处理后,含油量降到153mg/L以下,过滤后最终水质达到中渗透层注水标准。

陈忠喜等^[38]开发研制出横向流含油污水除油器,并申请获得国家专利。现在大庆油田现场应用,实验结果表明该设备在除油率大于90%的情况下,横向流除油器的有效停留时间为1~3小时,是自然沉降罐的1/10~1/3,为混凝沉降罐的1/5~1/2;水力负荷为自然沉降罐的5.5倍,为混凝沉降罐的2.8倍。

E. Bessa等^[39]用光催化氧化处理采出水,当所用光催化剂为Degussa P25 TiO₂时,可使采出水有机负荷降低40%。其后,作者又开展了用光催化氧化/H₂O₂处理采出水的研究^[40],并采用两种不同的光催化剂(Aldrich 和 Degussa P25)。处理后,用扫描电镜(SEM)观察催化剂表面,发现Aldrich型催化剂表面有机物覆盖且受到严重腐蚀,而在短时间内Degussa P25表面没有覆着物,也无腐蚀现象发生。

S. Rubach等^[41]采用电絮凝处理北海油田采出水。研究发现,当电导率由60mS/m提高到480060mS/m(相当于含盐量从1g/l上升至80g/l)时,耗电量相应由9Kwh/m³降到1.5 Kwh/m³,而出水油浓度在10-15mg/l间变化,去除率均在98%以上。油的去除效率几乎不受其他因素的影响。

由此可见现阶段油田采出水处理技术重点是:①寻找新型高效的药剂;②深入研究聚结除油原理,寻找更为有效的聚结材料,以提高物理法除油效率;开发各种高效旋流器,进行动态旋流器多相分离;③开发复合菌种,在同一生化反应器中可同时降解污水中的各种有机物,研制高效生化反应器;④开发工艺更为先进的配套单元处理设备,提高处理效率,减少占地面积^[42]。

2.4 膜法处理采出水的概况

我国开发的陆上油田中,已探明储量有一半以上是低渗透油田。低渗透油田对回注水有严格的要求。目前工业上对低渗透油田的回注水处理还没有合适的方法。膜分离技术可根据废水中油粒子的大小,合理地确定膜截留分子量,且处理过程中一般无相变化,常温下操作,有高效、节能、污染小等特点。

国外Chen(1991)等人采用Membralox陶瓷膜进行了陆上和海上采油平台的采出水处理研究,经过适当的预处理后取得了较好的结果。国内谷玉洪等^[43]

采用从美国 U.S.Flitter 公司引进的陶瓷膜处理油田采出水取得较好效果。处理后出水含油 $<3\text{mg/L}$ ，悬浮物含量 $<3\text{mg/L}$ ，固体颗粒直径 $<1\ \mu\text{m}$ ，可满足低渗透油田的注水水质要求。但陶瓷膜制造成本高，其全套设备引进的价格超过 100 万人民币，并且操作成本高，试验运行成本为 $2\text{元}/\text{m}^3$ 。

T.Bilstad 等^[44]针对欧洲海洋石油废水标准要求石油类物质小于 5mg/L ，悬浮物 SS 小于 10mg/L 的严格要求，进行了超滤处理北海油田采出水的小试。结果表明，超滤出水的石油类物质可减小到 2mg/L （去除率达 90%），苯类芳香族化合物（BTX）相应减少 54%，重金属如 Cu 和 Zn 可减少 95%。

K.Karakulski 等^[45]采用超滤/反渗透对含油废水进行处理。研究表明，超滤对含油废水的 COD 去除率为 80%，而经过超滤/反渗透联合处理后，COD 去除率达 98.5%，总溶解性固体去除率达 95.7%，处理后的含油废水可回用。

国内李发永等^{[46]、[47]}用自制的中空管式超滤膜对胜利油田的含油污水进行处理，用超滤法处理含油污水能有效地去除石油类、机械杂质及细菌。试验中，采用自行合成磺化聚砜（SPS）与聚砜（PS）两种超滤膜对比。SPS 超滤膜的透水速度随离子交换当量的增大而增大，在处理含石油类的含油污水时，与 PS 膜对比，其通量下降率较小，能维持较高的水通量。二者的截留率都在 90% 以上，透过液中含油量、悬浮物、细菌等都基本达到国家排放标准及油田回注水水质标准。

到目前为止，国内外对用膜法处理采出水的研究工作已开展近 10 年，但尚处于工业性试验阶段。难以大规模工业应用的原因在于：一是膜的成本太高，一次性投资大，且操作费用也高；二是膜污染严重，通量下降快，现在大多数的研究都注重在现象上，而对污染机理和数学模型涉及较少；三是膜的清洗再生困难，由于各油田水质差别大，因而清洗方法各不相同。

第3章 超滤法处理油田采出水的试验

3.1 试验方法

3.1.1 试验材料

(1) 中空管式超滤膜。

膜材料, 亲水性聚醚砜膜 (PES); 截留分子量, 50000; 膜面积, 0.1m^2 ; 操作压力, 小于 0.2Mpa 。

(2) 油田采出水

某炼油厂加入原油破乳剂后的油田采出水。每次超滤之前均搅拌均匀, 然后用 100 目网筛过滤去除大颗粒杂物, 再用 320 目过滤。

3.1.2 试验装置

本试验的装置见图 3-1 所示:

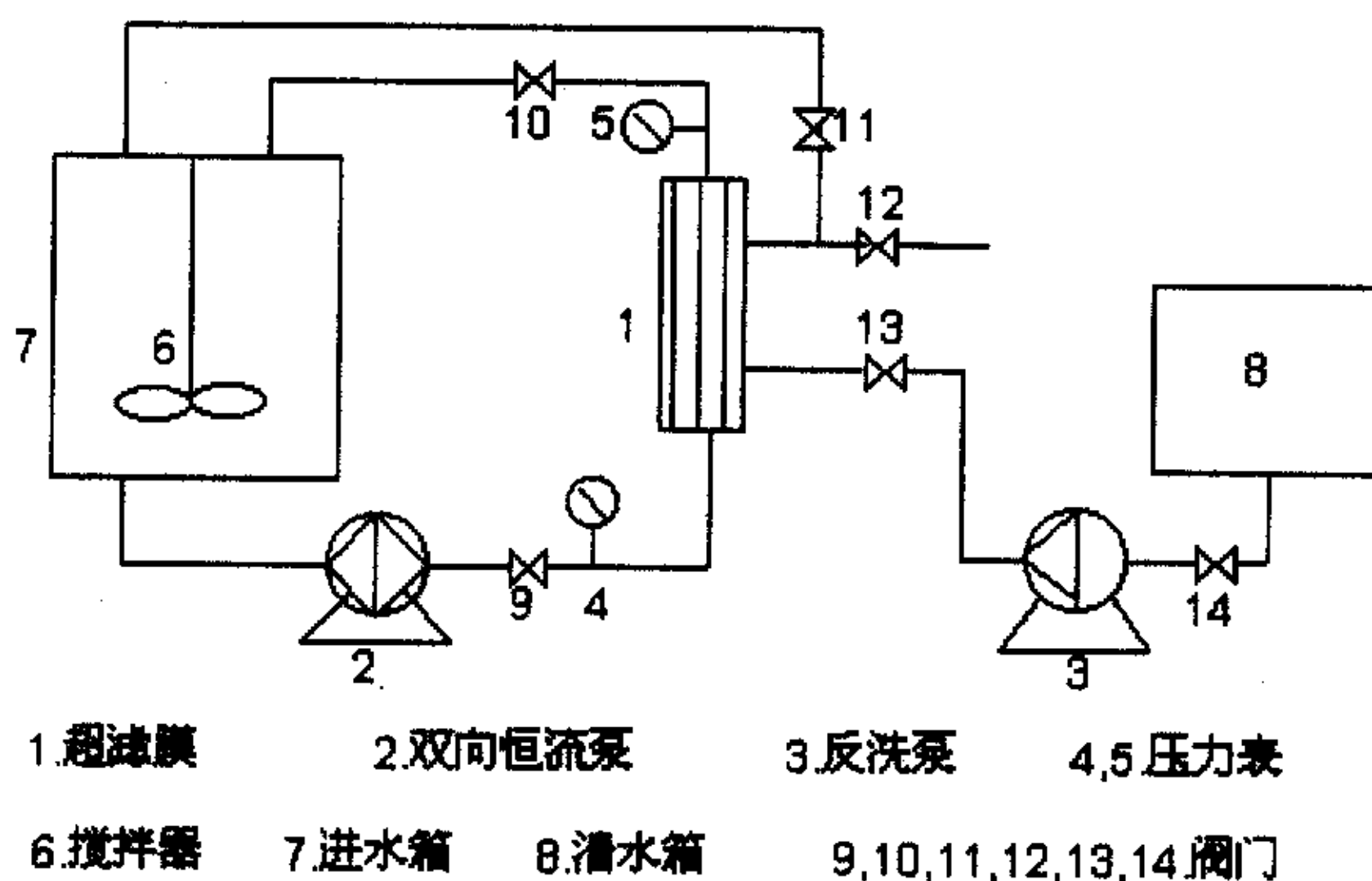


图 3-1 超滤处理油田采出水试验装置图

3.1.3 试验流程

(1) 运行流程

本试验按超滤处理后的出水是否回流至进水箱分为: 恒定浓度运行和不同浓缩倍数两种运行方式。

①处理出水回流至进水箱, 保持恒定浓度运行方式。如图 3-1 所示, 启动恒流泵 2 (右向运行), 开启阀门 9、11, 调节阀门 10, 关闭阀门 12、13;

②处理水外排, 进行不同浓缩倍数运行方式。启动恒流泵 2 (右向运行), 开启阀门 9、12, 调节阀门 10, 关闭阀门 11、13。

(2) 清洗流程

本试验采用的清洗程序是：负压抽洗—反压冲洗—碱液清洗—反压冲洗。清洗时，除碱液清洗步骤是用 0.1~0.2%浓度的 NaOH 外，其余过程所用水均为自来水。

①负压抽洗。启动恒流泵 2（左向运行），开启阀门 9、12，关闭阀门 10、11、13，洗液外排；

②反压清洗。启动反洗泵 3，开启阀门 9、10、13、14，关闭阀门 11、12，洗液外排；

③碱液清洗。启动恒流泵 2（右向运行），开启阀门 9、10，关闭阀门 11、12、13，洗液外排；

④反压清洗。步骤同②。

3.1.4 试验内容设计

本试验重点考察了操作压力、膜面流速和浓缩倍数对膜通量的影响。试验内容包括以下几点：

(1) 间歇式操作。固定压力时，每间隔 1 小时改变超滤的膜面流速，以确定膜面流速对通量的影响。

(2) 连续运行。在不同压力下而膜面流速一定时，考察操作压力与通量的关系。并且每个操作压力至少进行两个不同的膜面流速的运行。

(3) 保持通量恒定，观察压力的变化趋势。

(4) 在恒定压力、不同浓缩倍数时，考察通量的下降情况。

3.2 超滤处理油田采出水的结果和分析

3.2.1 超滤原理及其处理采出水的效果

(1) 超滤原理

超滤的原理如图 3-2 所示。它分离物质的基本原理是：被分离的溶液借助外界压力作用，以一定的流速在具有一定孔径的超滤膜面上流动，使溶液中的无机离子、低分子量物质透过膜表面，把溶液中高分子、大分子物质、胶体物质、细菌及微生物等截留下来，从而实现分离与浓缩的目的^[48]。超滤对溶质分离机理主要有：

①在膜表面及微孔内吸附（一次吸附）；

②在孔中停留而被去除（堵塞）；

③在膜面的机械截留（筛分）。

按照这种分离机理，超滤膜主要是靠物理的筛分作用，同时膜的孔径大小和

膜表面的化学特征也起着不同的截留作用^[49]。

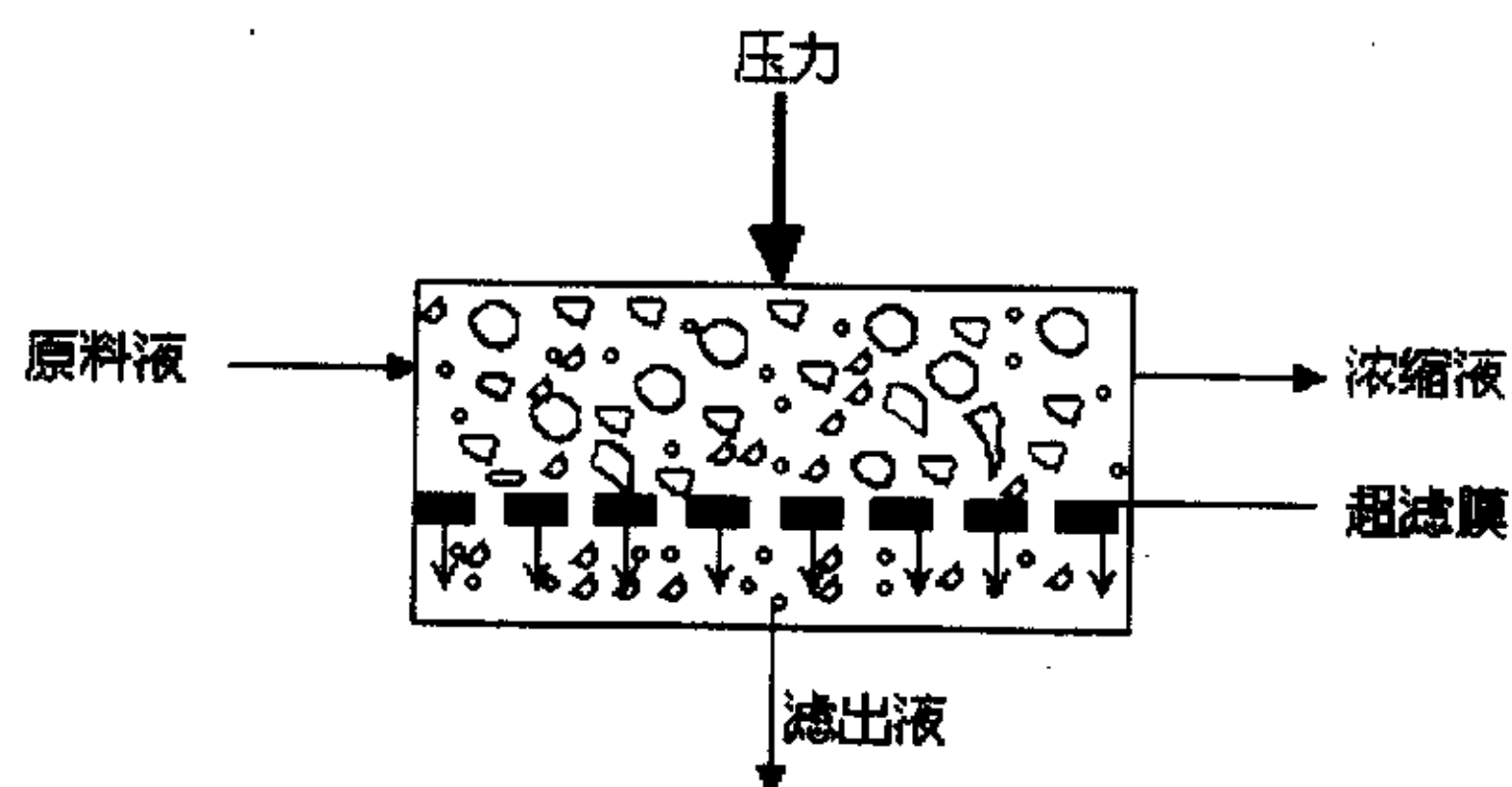


图 3-2 超滤工作原理

(2) 处理效果

在处理采出水过程中，同时测试进水和超滤出水的油含量和悬浮物浓度。检测方法按照《水与废水监测方法》^[50]。

超滤对石油类物质的去除率见表 3-1。从表中可见试验采出水油的平均浓度为 199.2mg/l，出水油的平均浓度为 13.1mg/l，去除率为 93.8%。从表中可看出，虽然采出水的油浓度变化幅度比较大，但透过水质基本不变，超滤法这一特征有利于在实际工程中应用。

表 3-1

超滤处理采出水对油的去除率

监测组数	进水 (mg/l)	出水 (mg/l)	去除率 (%)
1	271.8	11.6	95.7
2	199.7	15.6	92.2
3	142.8	12.7	91.1
4	182.9	12.3	96.3
平均值	199.3	13.1	93.8

超滤对采出水石油类物质的去除机理，可用聚合物超滤膜对于石油类物质的亲和能力来解释^[51]，可以认为超滤膜的破乳与超滤膜的亲和性及采出水的性质有关。在超滤过程中，水包油型乳状液采出水首先在膜表面润湿，并发生一定程度铺展。在一定的压差推动力下，液滴之间发生不同程度的聚集，超过一定范围时，液滴不可逆地聚结成大液滴，这种聚结可以是在膜表面进行，也可以是液滴在通过膜孔时发生，水相则连续地通过膜孔，从而使油水得到很好的分离。

试验中超滤进水的悬浮物 SS 一般在 200-300mg/l 之间变化，超滤出水悬浮

物未能检出,可见超滤处理采出水时对悬浮物去除效果良好。这是因为本试验采用的超滤膜截留分子量为 50000, 只能通过小于或接近该分子量的有机物, 粒径较大的物质则被截留, 因而悬浮物的去除率很高。

3.2.2 压力和膜面流速的影响

(1) 间歇式运行

试验操作压力在 0.06、0.08、0.10 和 0.12Mpa 间变化, 膜面流速在 0.95m/s 到 0.32m/s 间变化。各操作压力与其相应的膜面流速见表 3-2。

表 3-2 间歇式运行时不同操作压力时的流速变化

压力 (Mpa)	膜 面 流 速 (m/s)				
0.06	0.85	0.72	0.53	0.46	0.32
0.08	0.85	0.76	0.52	0.44	
0.10	0.93	0.80	0.63	0.53	0.42
0.12	0.95	0.82	0.71	0.58	0.44

从图 3-3 可见不论膜面流速高低, 新膜的通量都明显下降。固定压力 0.08Mpa 时, 膜面流速每间隔一小时下降一定值。由图 3-3, 可见流速每下降一次, 通量都有较为显著的变化, 且在刚开始运行的 2 小时内表现最为明显。前 2 小时通量就已降低了 35%, 后 2 小时通量则保持相对稳定。当运行 4 小时后, 通量由 $192\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 下降为 $120\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, 比初始值下降 37.5%。这可能与超滤膜刚开始使用有一定关系, 因此还不能肯定在较低操作压力下, 膜面流速是影响通量变化的一个显著因素。

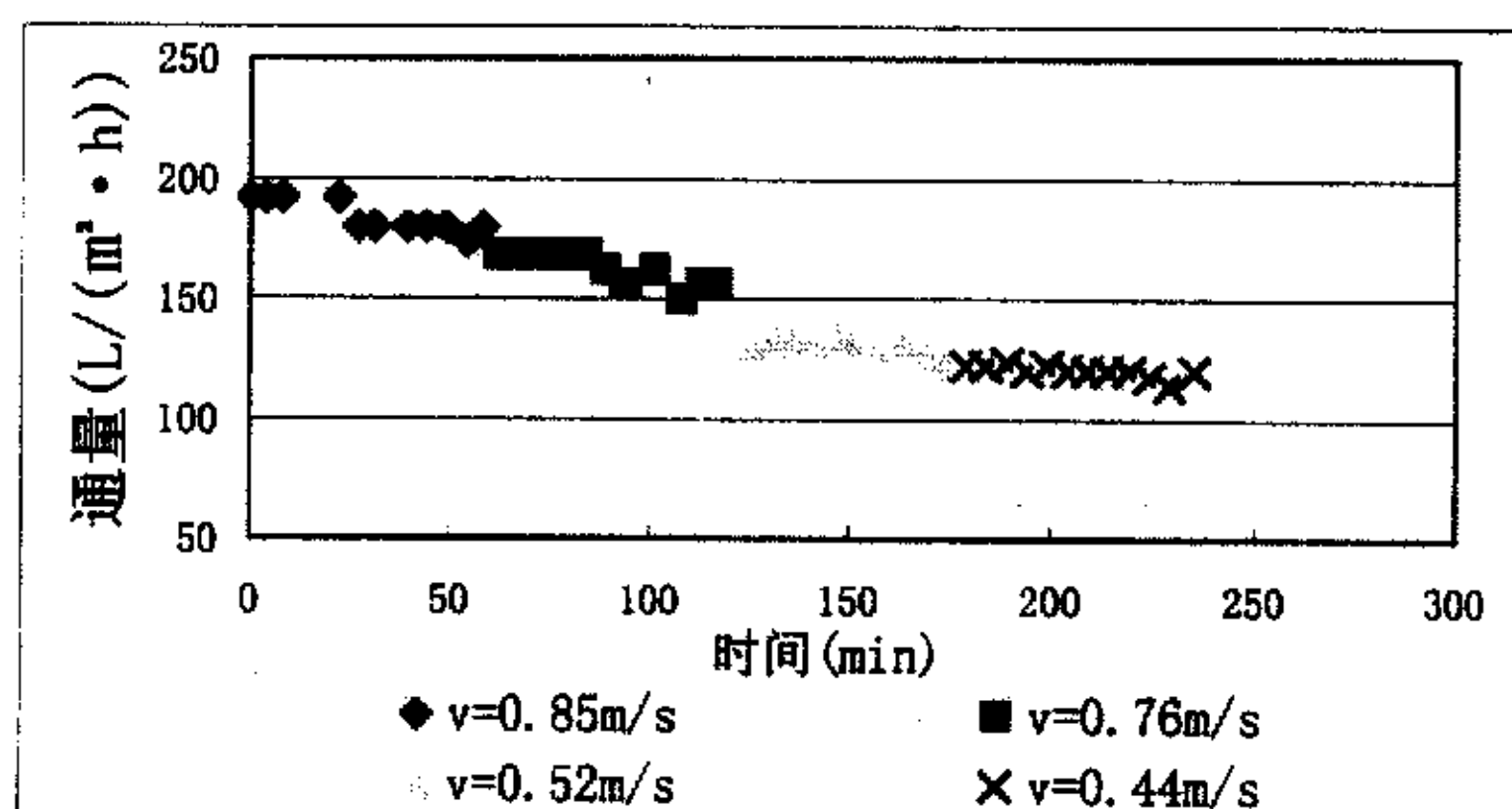


图 3-3 压力 0.08Mpa 时, 不同膜面流速下, 通量随时间的变化关系

对恒定操作压力 0.10Mpa 和 0.12Mpa，在膜面流速从高到低变化时，通量随时间的变化趋势见图 3-4 和图 3-5。操作压力分别为 0.08Mpa 和 0.10Mpa（见图 3-3 和图 3-4）时，两者的初始通量相差不大（0.08Mpa 时，通量为 $192\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ；0.10Mpa 时，通量为 $186\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ）。造成这一现象的原因可能是因为 0.08Mpa 时，试验所用的超滤膜为新膜经过滤采出水后，已形成部分不可逆的膜污染。这部分污染是本试验所采用的清洗条件不能去除的，因而在不同压力时，两者的初始通量相差不大。从图 3-5 恒定压力 0.12Mpa 时，初始通量又上升为 $201\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 也可证明这一不可逆污染现象的存在。

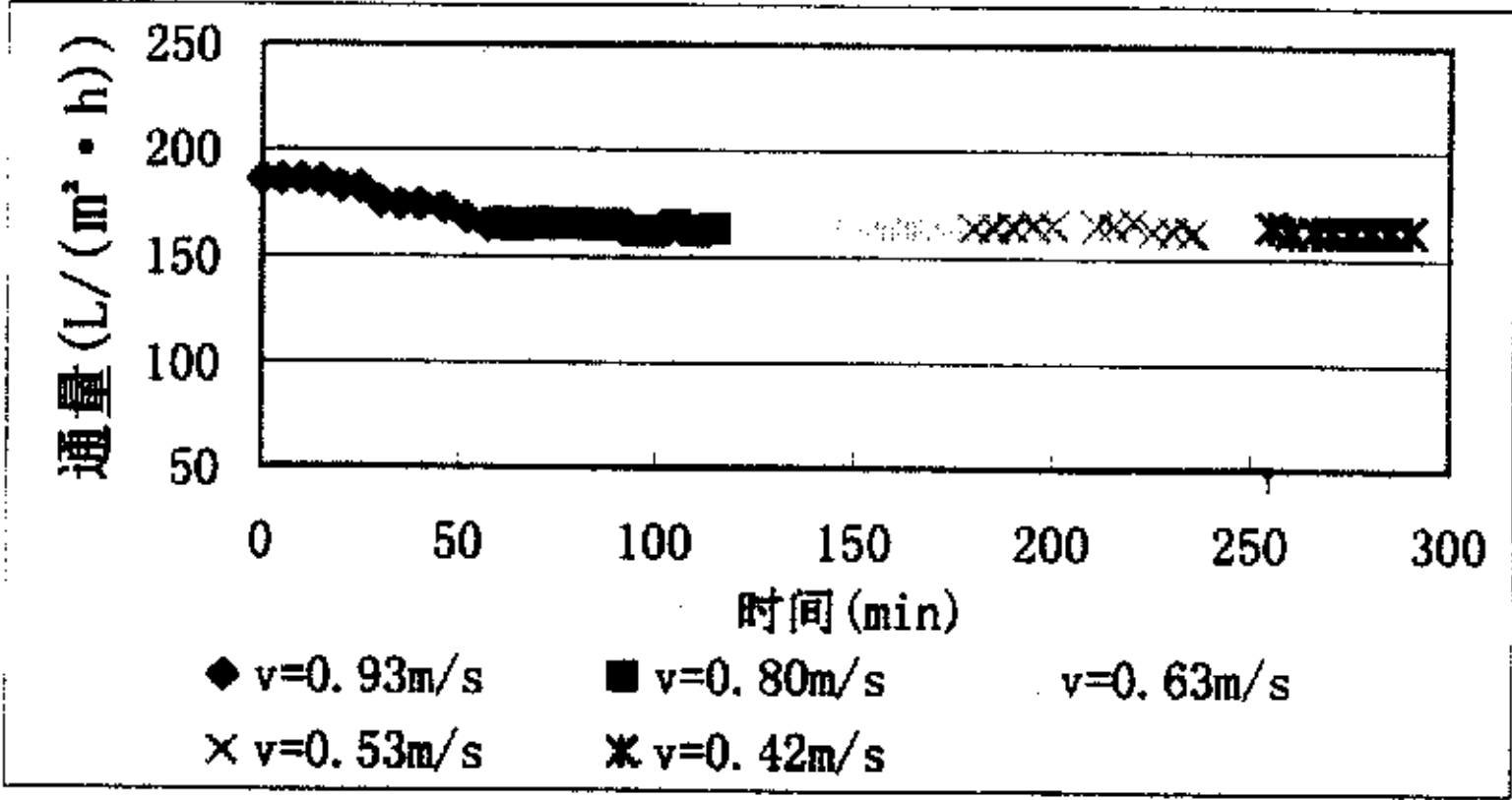


图 3-4 压力 0.10Mpa 时，不同膜面流速下，通量随时间的变化关系

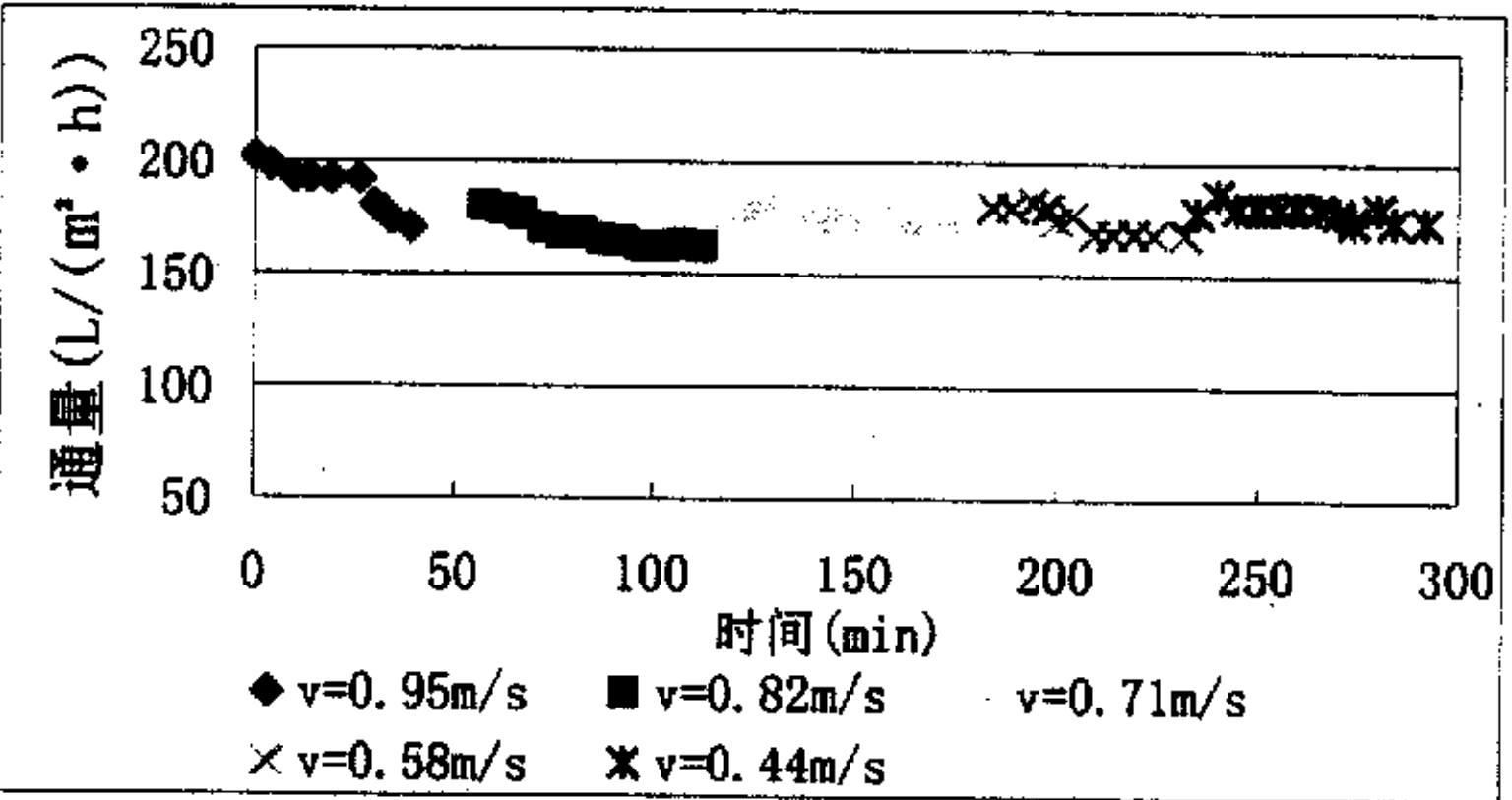


图 3-5 压力 0.12Mpa 时，不同膜面流速下，通量随时间的变化关系

由图 3-4 和图 3-5 可知，在运行的最初 1 小时之内，操作压力较高，高膜面流速处理采出水时（0.10Mpa， $v=0.93\text{m}/\text{s}$ 和 0.12Mpa， $v=0.95\text{m}/\text{s}$ ），其通量均有明显的下降。0.10Mpa， $v=0.93\text{m}/\text{s}$ 时通量从 $186\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 降至 $164\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ，降低 12%；0.12Mpa， $v=0.95\text{m}/\text{s}$ 时通量由 $201\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 下降为 $175\text{L}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ，降低 13%。

但在后期的 4 个小时内,当恒定操作压力为 0.10 Mpa 的膜面流速从 0.80m/s 逐步减小至 0.42m/s 时,膜通量却一直保持在 160-165 L/m²·h 间,降低不到 3%;相应操作压力为 0.12 Mpa 的膜面流速从 0.82m/s 逐渐下降为 0.44m/s,膜通量也稳定在 168-180 L/m²·h 间,无大的波动,总共降低不到 6%。由此可见,当超滤处理油田采出水时,在较高压力和膜面流速条件下运行时,会在短时间内导致膜严重污染,而使通量下降很快达到一平稳值并且在相对的长时间运行。分析其原因可能是,在较高压力下会把采出水中的小油滴带入膜孔中,增加膜表面的湿润角而造成膜污染。这种膜污染用常规的水力清洗不能有效的恢复初始通量,而必须结合化学清洗使膜再生。

图 3-6 是恒定压力在 0.06 Mpa 时,不同膜面流速下,通量随时间的变化情况。比较图 3-4、3-5 和 3-6 可见,对较低操作压力条件超滤处理采出水,膜面流速的影响不是很大,膜通量可在较长时间内维持相对稳定。

从以上恒定操作压力,间歇式改变流速的试验结果可知,操作压力和膜面流速是影响膜通量的重要因素。在较高压力时,运行流速对通量影响较为明显;较低压力时,流速对膜通量影响不大且可在较长时间内保持稳定。基于此,本试验所采用的操作压力不大于 0.12 Mpa,流速小于 1.0m/s。

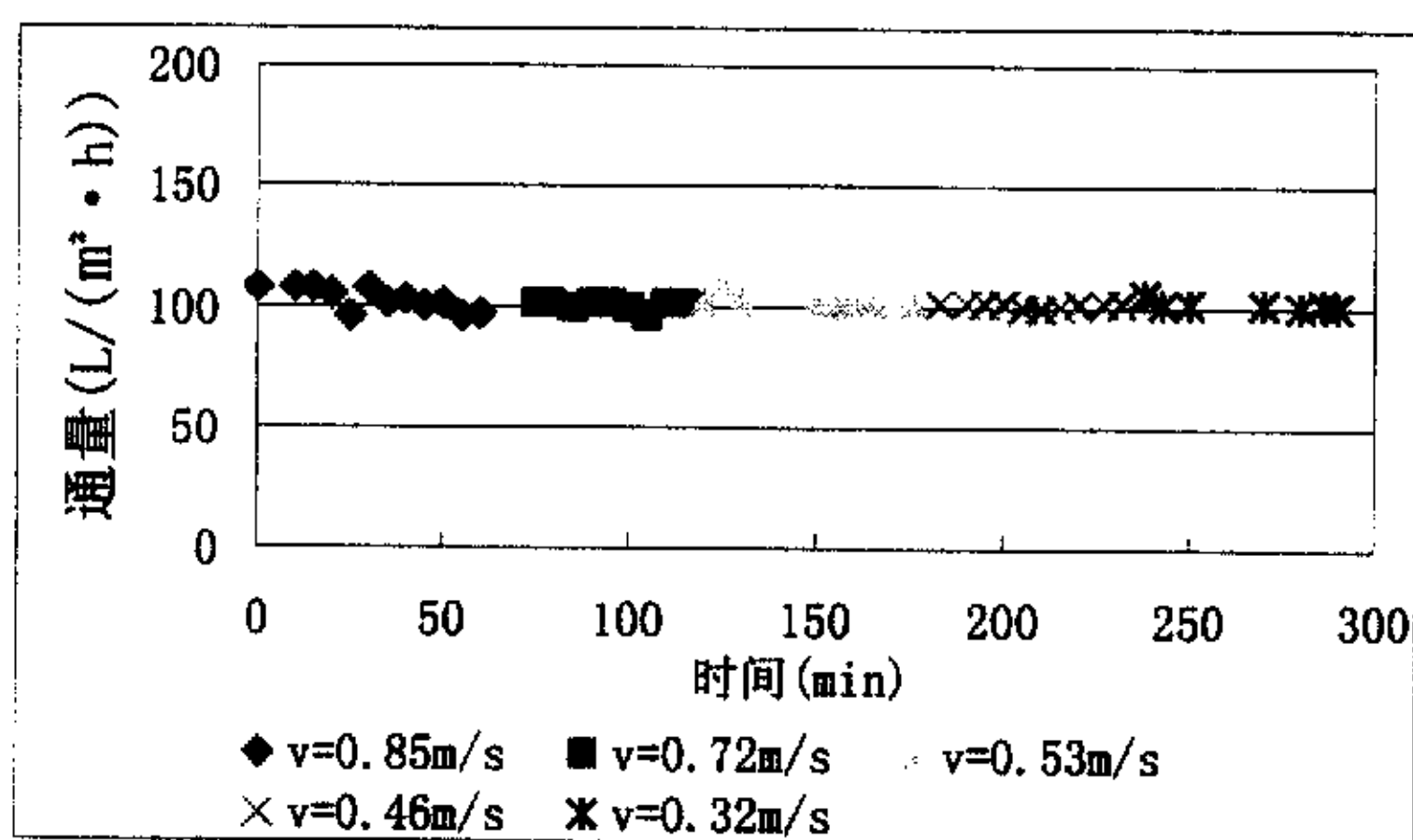


图 3-6 压力 0.06Mpa 时,不同膜面流速下,通量随时间的变化关系

(2) 连续操作

①膜面流速相近,操作压力不同时,通量随时间的变化

图 3-7 和 3-8 是在较低膜面流速时,不同压力下通量随时间的变化关系 ($P=0.08\text{Mpa}$, $v=0.51\text{m/s}$; $P=0.10\text{Mpa}$, $v=0.44\text{m/s}$)。当 $P=0.08\text{Mpa}$, $v=0.51\text{m/s}$ 时,试验运行将近 4 小时后膜通量从 150 L/m²·h 降到 102 L/m²·h,下降 32%。但

在最初运行的 54 分钟内, 通量已降至 $122 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$, 下降 19%, 在此以后膜通量较平稳。当 $P=0.10\text{Mpa}$, $v=0.44\text{m/s}$ 时, 在试验周期内膜通量从 $204 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 降为 $124 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$, 下降 39%。而在最初运行的 70 分钟内, 通量就降到 $146 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$, 下降 28%。

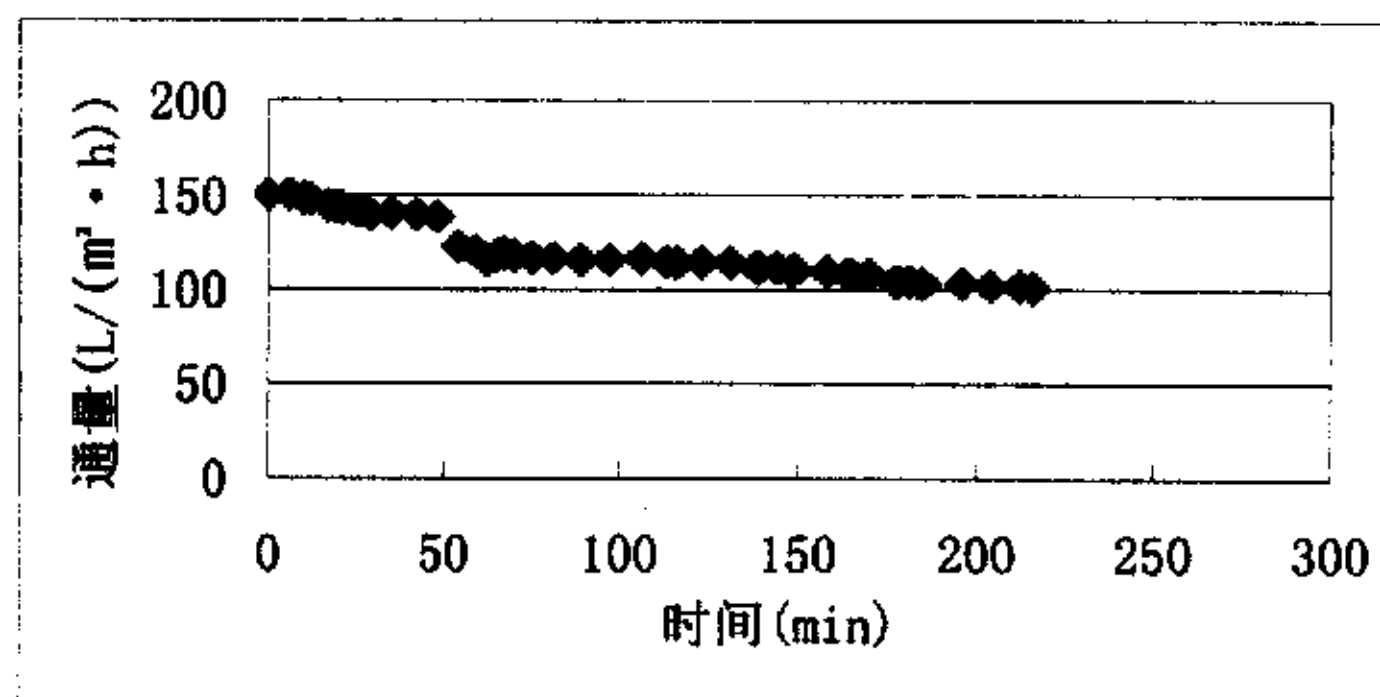


图 3-7 恒定操作压力 0.08Mpa 和膜面流速 $v=0.51\text{m/s}$ 时, 通量随时间的变化关系

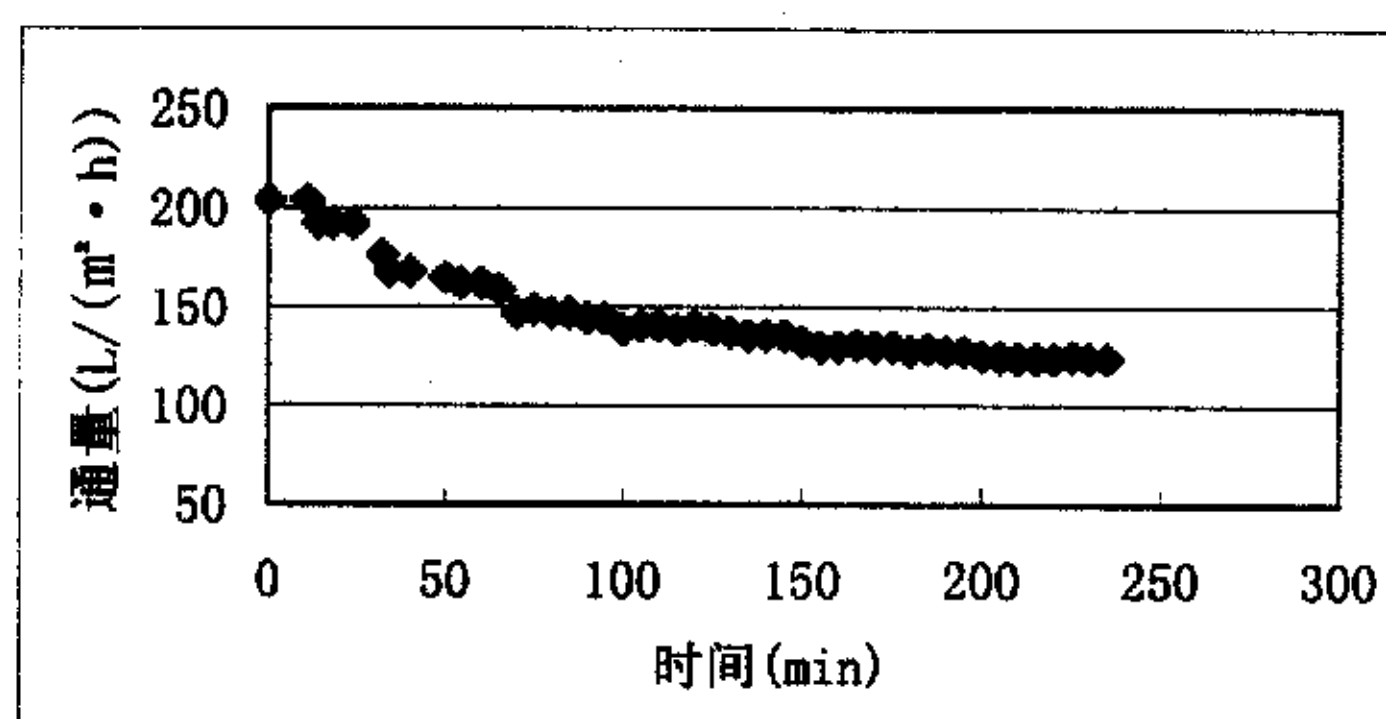


图 3-8 恒定操作压力 0.10Mpa 和膜面流速 $v=0.44\text{m/s}$ 时, 通量随时间的变化关系

由此可见, 在相近流速时, 提高操作压力, 膜通量升高, 但相应的通量下降程度也加快。同时, 还进行了 $P=0.12\text{Mpa}$, $v=0.51\text{m/s}$ 条件下的试验, 其初始通量为 $222 \text{ L/m}^2\cdot\text{h}$, 比操作条件在 $P=0.10\text{Mpa}$, $v=0.44\text{m/s}$ 时的初始通量升高 8%。值得注意的是, 操作压力为 0.10Mpa , $v=0.44\text{m/s}$ 时的初始通量却比 $P=0.08\text{Mpa}$, $v=0.51\text{m/s}$ 时提高 26%, 初始通量的增加并不随压力的增加呈比例变化。

在超滤分离技术中, 压力与料液流速对膜透水率影响通常是相互关联的。当流速一定, 在低压力区, 膜的透水率随压力增加而近似直线增加。在浓差极化起作用后, 由于压力增加, 透水率提高, 浓差极化随之严重, 使透水率随压力提高呈曲线增加。由于本试验装置的限制, 未能进行更高操作压力的试验运行, 但从以上数据可以预测如进一步提高压力, 会产生浓差极化现象。因此, 在超滤过程中应选择合适的操作压力。

②相同操作压力，膜面流速不同时，通量随时间的变化

图 3-9 和 3-10 是相同操作压力，膜面流速不同时通量的变化情况 ($P=0.08\text{Mpa}$, $v=0.51\text{m/s}$ 和 $v=0.83\text{m/s}$; $P=0.10\text{Mpa}$, $v=0.49\text{m/s}$ 和 $v=0.82\text{m/s}$)。在操作压力为 0.08Mpa ，流速为 0.51m/s 时，运行将近 4 小时后通量从 $150\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 降到 $100\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ ，下降 33%；流速为 0.83m/s ，运行相同时间后通量从 $146.4\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 降为 $84\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ ，下降 42%。对于操作压力为 0.1Mpa ，流速为 0.49m/s ，超滤采出水 4 小时后通量从 $193.2\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 变为 $123\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ ，下降 36%；而流速为 0.82m/s 时，运行 3.6 小时后通量从 $193.2\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 降至 $115\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ ，下降 40%。结果表明，压力相同，而流速不同时，流速变化对通量影响不大。就本试验所确定的两个操作压力结果看，随着运行时间的延长，低流速的通量一般比高流速高出 10-15 $\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 。因此，在超滤过程中当处理水量一定时，应选取合适的膜面流速。高流速需要高能量的消耗，因而会提高运行成本。

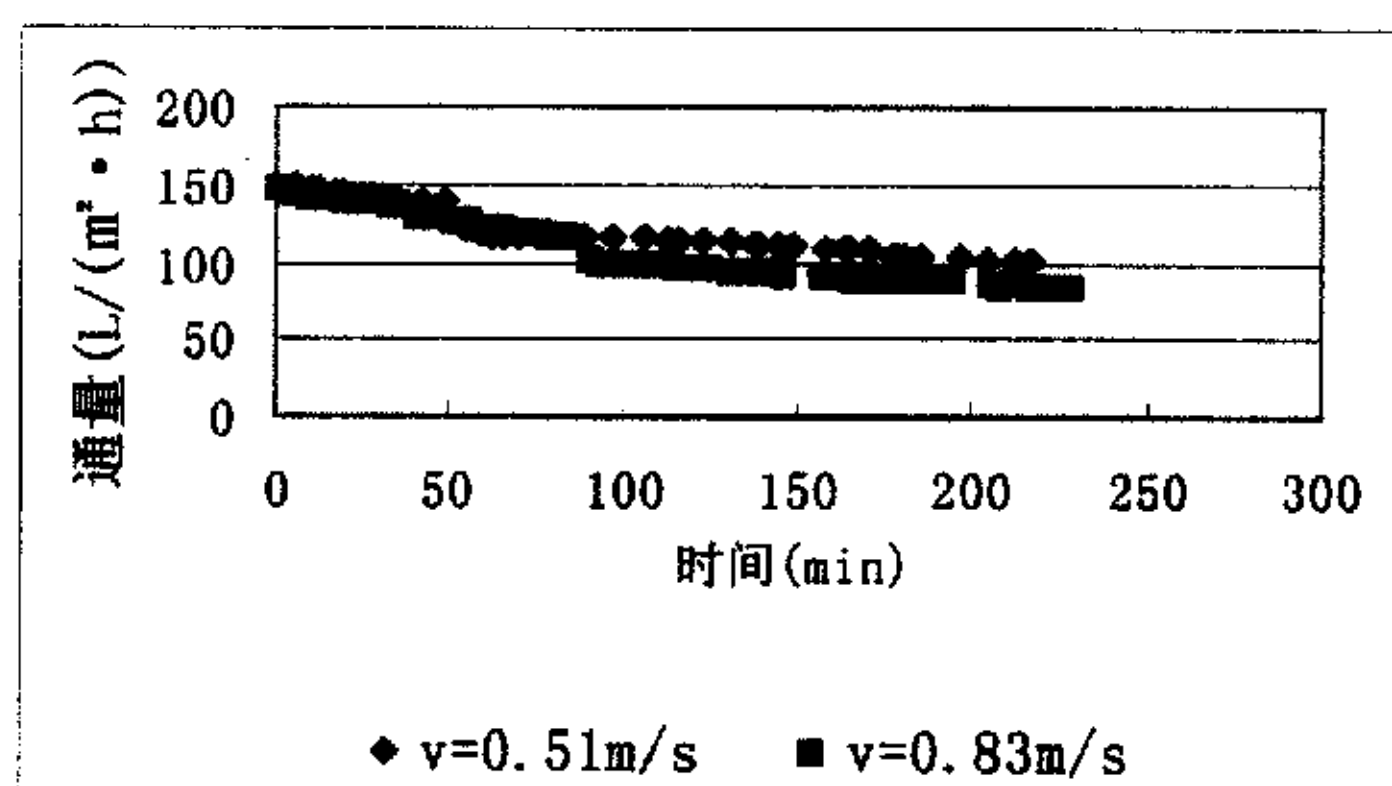


图 3-9 恒定操作压力 0.08Mpa ，膜面流速 (v) 分别为 0.51m/s 和 0.83m/s 时，
通量与时间的变化关系

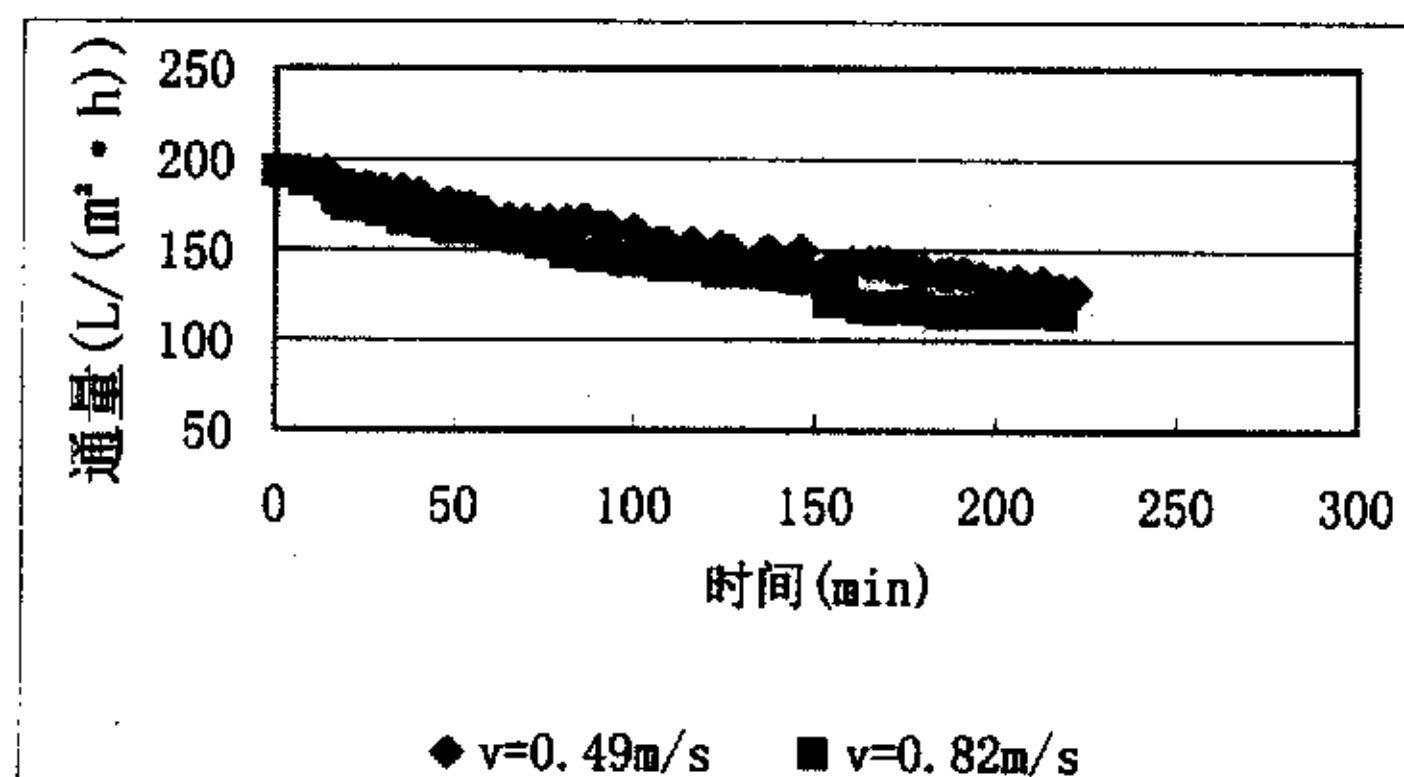


图 3-10 恒定操作压力 0.10Mpa ，膜面流速 (v) 分别为 0.49m/s 和 0.82m/s 时，
通量与时间的变化关系

3.2.3 恒定通量时，压力与时间的关系

图 3-11 和 3-12 显示了不同膜面流速 ($v=0.46\text{m/s}$, 0.82m/s) 情况下, 保持恒定通量不变时, 其相应的压力随时间的变化关系。图示表明, 要维持某一特定恒定通量, 压力均随操作时间增加而上升, 这意味着在超滤采出水过程中产生了膜污染。但值得注意的是, 进水条件相同, 低流速 ($v=0.46\text{m/s}$) 处理采出水时, 运行 3 小时后压力从 0.08Mpa 升高到 0.085Mpa , 仅上升了 0.005Mpa ; 而在高流速 ($v=0.82\text{m/s}$), 运行相同时间后, 压力从 0.08Mpa 升至 0.108Mpa , 上升了 0.028Mpa 。

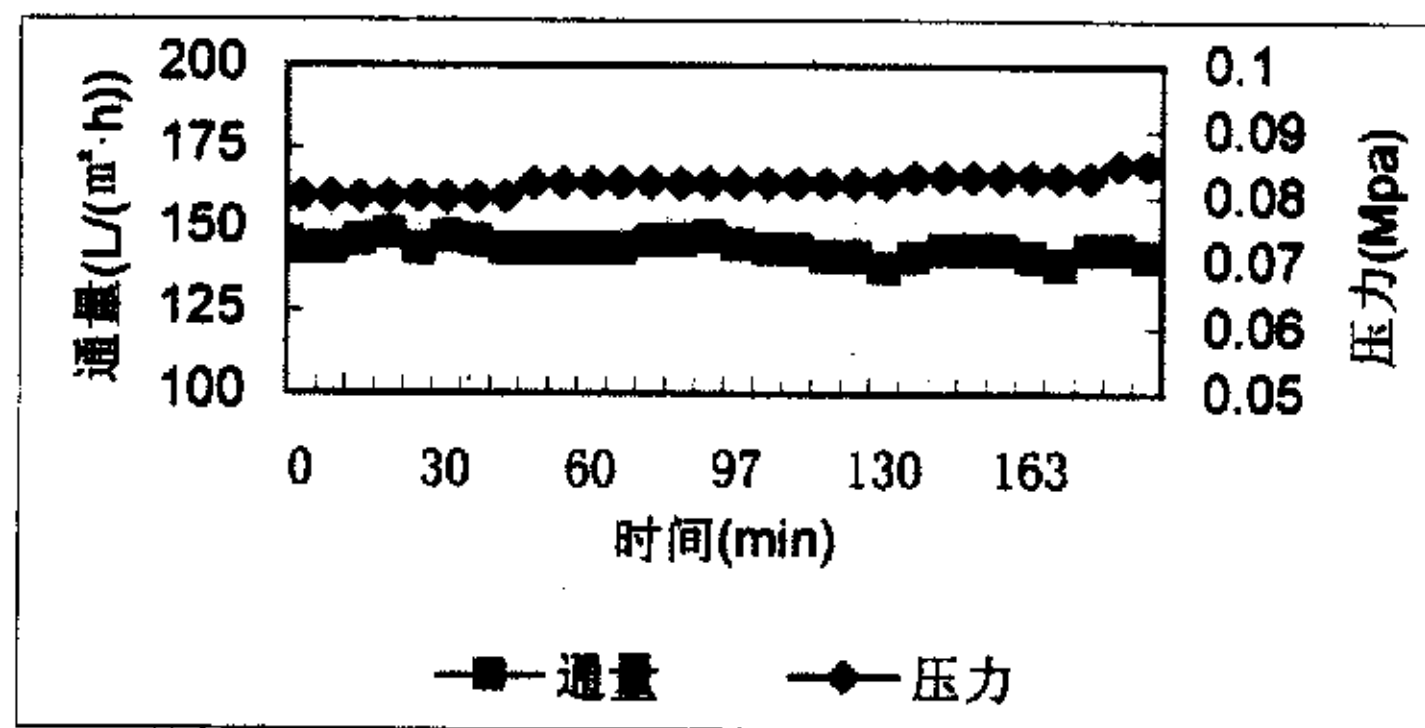


图 3-11 膜面流速为 0.46m/s , 恒定通量为 $145\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 时, 压力随时间的变化关系

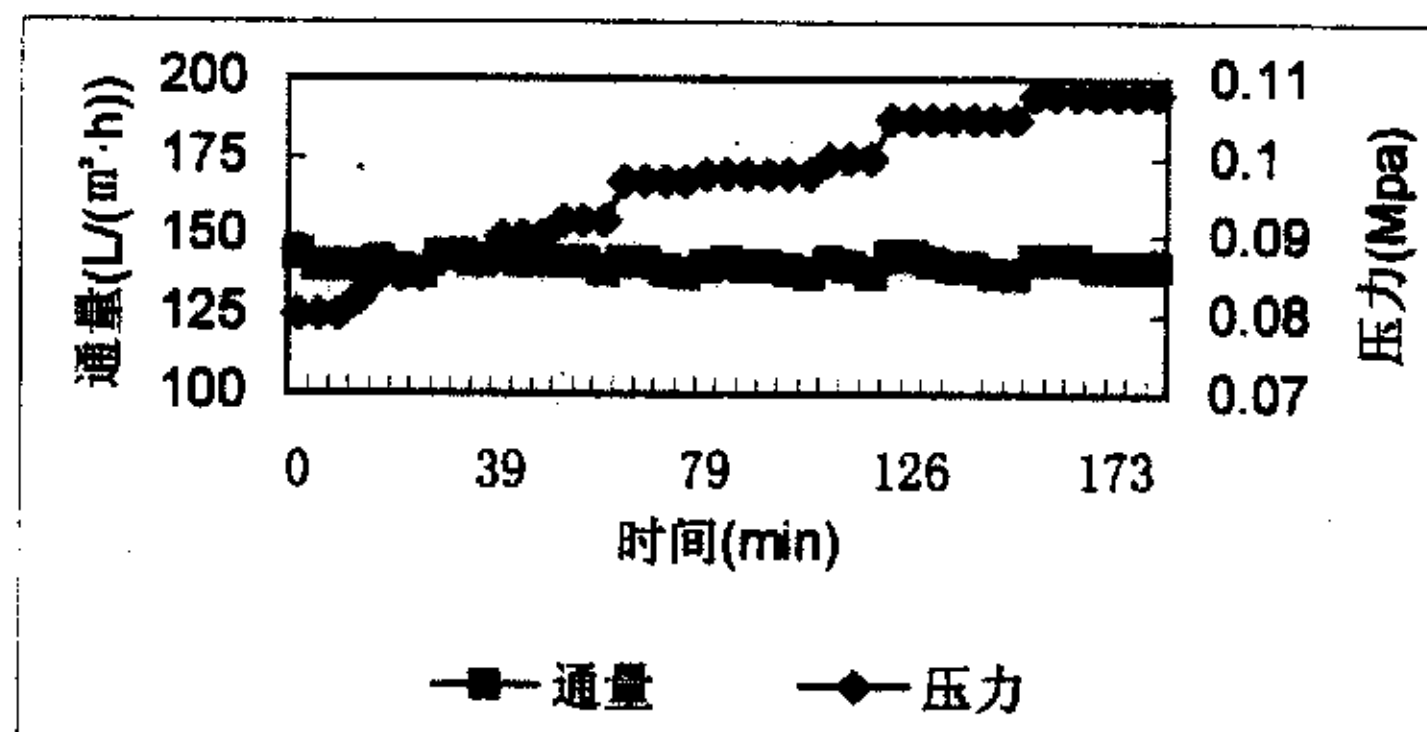


图 3-12 膜面流速为 0.82m/s , 恒定通量为 $140\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 时, 压力随时间的变化关系

根据图 3-11 和 3-12 试验结果, 可以认为超滤处理采出水时, 在较低流速和恒定通量条件下运行时, 压力会在较长时间内无显著增长。此时, 可假定在此条件下, 膜发生轻度地污染或可忽略不计。另一方面, 高流速运行时, 压力上升, 也发生相应膜污染。因为此时若仍维持初始压力值, 则对应的膜通量显然会小于初始通量。

再把图 3-11、3-12 与图 3-9(恒定操作压力 0.08Mpa, 膜面流速分别为 0.51m/s 和 0.83m/s 时, 通量与时间的变化关系) 比较。可见, 恒定操作压力 0.08Mpa 时, 通量只是在短暂时间内保持稳定, 其后均随运行时间延长而下降。显然, 在相同条件下, 恒通量运行方式比恒操作压力运行方式更为有利。

3.2.4 浓缩倍数对膜通量的影响

不同压力 ($P=0.10\text{Mpa}$ 和 $P=0.12\text{Mpa}$) 下, 采出水在不同浓缩倍数时, 通量随时间的关系见图 3-13 和 3-14。当压力为 0.10Mpa 时, 初始采出水的体积为 65L, 运行 3 小时后剩余浓缩液体积 10L, 浓缩倍数上升为 5.5, 其通量也随之由 $198\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 降为 $148\text{L/m}^2\cdot\text{h}$; 压力为 0.12Mpa, 初始料液体积为 75L, 将近 4 小时后, 浓缩倍数上升到 6.5, 通量也相应由 $222\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 下降到 $130\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 。

随着采出水的浓缩倍数增大, 进超滤膜的浓度也随之增大, 膜通量也逐渐下降, 但出水水质变化不大。这是因为在中空管式膜内的浓差极化越加严重, 而导致通量的连续下降。这与其他研究者所得结果是一致的^[52]。

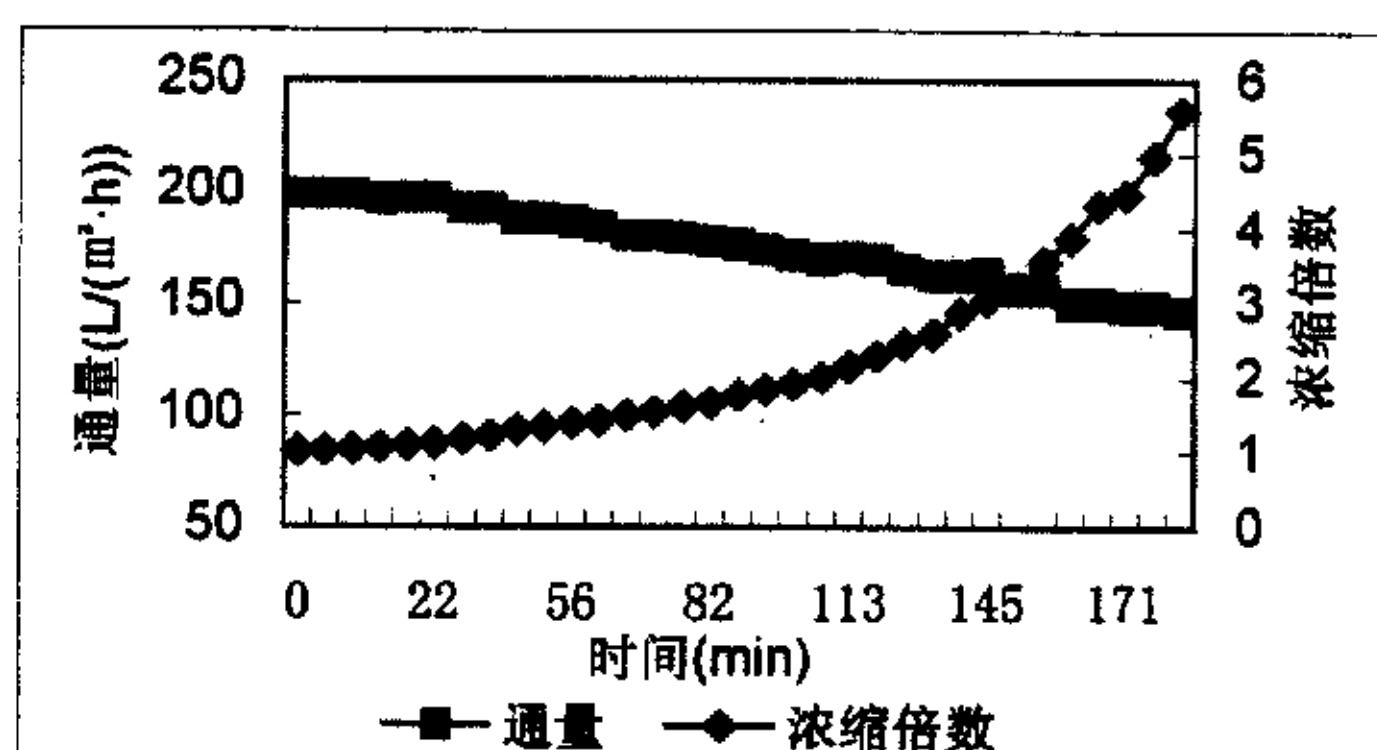


图 3-13 恒定压力 0.10 Mpa, 膜面流速 0.68 m/s, 浓缩倍数、通量随时间的变化关系

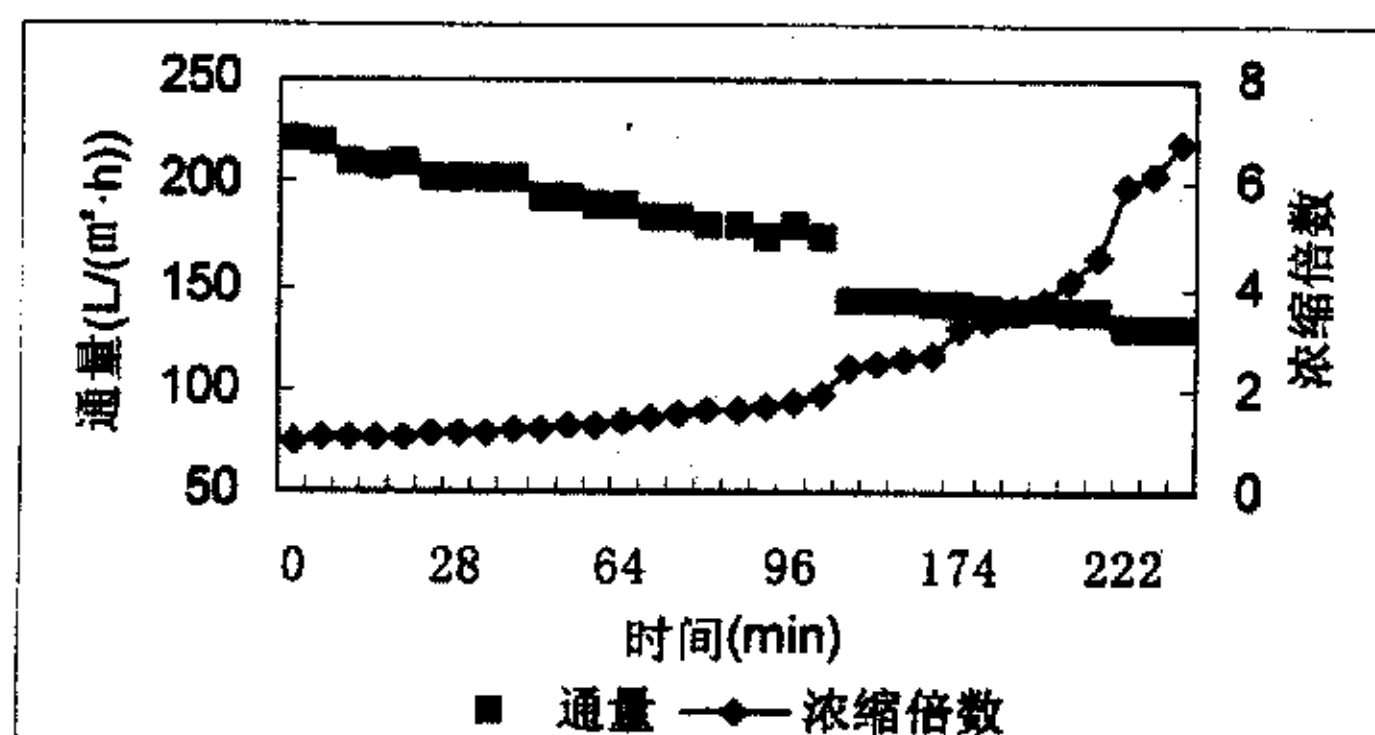


图 3-14 恒定压力 0.12 Mpa, 膜面流速 0.80 m/s 浓缩倍数、通量随时间的变化关系

3.2.5 膜的清洗再生

在任何膜分离技术应用中, 尽管选择了较合适的膜和适宜的操作条件, 但在长期运行中, 膜的透水量随运行时间增长而下降现象, 即膜污染问题必然发生, 因此必须采取一定的清洗方法, 使膜面或膜孔内污染物去除, 达到透水量恢复, 延长膜寿命的目的, 所以清洗方法研究是国内外膜应用研究中的一个热点, 现已有大量清洗方法与清洗剂配方专利发表^[53]。

(1) 膜清洗的主要方法有:

①反冲

反冲的实质是周期性采用气体、液体等为反冲介质, 使膜管在与过滤相反的方向受到短暂的反向压力作用, 从而迫使膜表面及孔内的颗粒返回截留液中, 使通量明显提高。反冲是一种广为采用的清洗方法, 可以有效去除凝胶层和防治膜污染。在反冲过程中, 若同时对膜面进行快速冲洗, 清除变松的污染层, 可提高清洗效果。

反洗时间一般需要 20-30min。静置浸泡加水力反冲洗的研究结果表明, 对于因长期连续运转通量下降而再生又有困难的超滤装置, 在停止运转时用高纯水浸泡静置 10h 以上, 然后再进行水力反冲洗, 是提高超滤装置透水量的有效方法。也可采用水和空气混合流体进行冲洗, 混合流体在低压下冲洗膜面 15min。这种处理方法简单, 对于初期受有机物污染的膜的清洗是有效的。

②负压清洗

负压清洗是通过一定的真空抽吸, 在膜的功能面侧形成负压, 以去除膜表面和膜内部的污染物。吴光夏等^[54]用中空纤维膜处理药酒的研究表明, 无论从相对恢复率比较, 或从绝对恢复率比较, 还是从清洗后通量比较, 负压清洗>反压清洗>低压高流速清洗。作者认为, 低压高流速清洗只靠剪切力去除污染物, 对膜表面的污染物质起作用, 但对膜孔内的物质去除无能为力; 反压清洗对堵孔物质的去除效果好, 但膜表面液体流速低故对膜表面污染物去除效果不好。而负压清洗既有膜表面较高的液体流速, 透过液又可由抽吸作用返回膜功能面, 故膜表面和堵孔的污染物都能较好去除。负压清洗方法优于反压清洗和低压高流速清洗法。

③化学清洗

化学清洗是较为常用的清洗方法。采用化学清洗时应根据污染物的性质以及膜本身的性质来选择合适的清洗液配方。例如污垢的主要组成是无机物质(如水垢、铁盐、铝盐等)时, 则可用酸类、螯合剂、非离子型表面活性剂以及分散剂组成的配方。如果污垢主要是有机污垢, 例如粘泥和油类, 则通常采用阴离子型或非离子型表面活性剂、碱类、氧化剂或还原剂、分散剂和酶洗涤剂的复合配方。

王静荣等^[55]使用 SDS 和异戊醇混合溶液为清洗剂，同时采用负压抽洗和反压冲洗，可使膜纯水通量恢复率达 90%以上，含油水通量恢复率可达 95%以上。

(2) 试验膜清洗方式

本试验结合目前膜清洗研究方法和超滤膜生产厂家对膜清洗的要求，试验清洗程序按照负压抽洗—反压冲洗—碱液清洗—反压冲洗。具体操作步骤如下：

负压抽洗，如图 3-1 中关闭出渣和反冲洗阀门，开启出水阀门，反向运转恒流泵，膜表面的污染物和膜孔的堵塞物会由于抽吸作用而脱落，从而使膜的通量得到恢复，历时 10-15min。

反压冲洗，关闭出水阀门，开启出渣和进采出水阀门，运转冲洗泵，反冲洗水使膜表面及膜孔内所吸附的污染物脱离滤膜，从而使通量得以恢复。反冲洗水量控制在 350mL/min 内，历时 15-20min。

碱液清洗，关闭出水和反冲洗阀门，正向运转恒流泵，采用 0.2%的 NaOH 溶液进行正向清洗，历时 20min。

重复反压冲洗步骤，结束清洗过程。

从试验在相同压力下的初始通量看，该清洗方案能使通量得以有效的恢复。试验全过程的清洗历时在 60~90min 间。

3.3 其他条件对超滤处理采出水通量的影响

3.3.1 进料浓度

图 3-13 和 3-14 表明随着超滤过程的进行，进料浓度逐渐增高，此时粘度变大，从而影响膜通量。这对超滤处理采出水来说，无论从经济上还是技术上都是不利的，因此对超滤过程中不同主体液流浓度应有一个限制，即最高允许浓度。不同料液超滤时的最高允许浓度列举见表 3-3^[56]。

表 3-3 不同料液的最高允许浓度

料液名称	最高允许浓度 (%)	料液名称	最高允许浓度 (%)
颜料和分散染料	30~50	植物、动物细胞	5~10
油水乳化液	50~70	蛋白和缩多氨酸	10~20
聚合物乳胶和分散剂	30~60	多糖和聚多糖	1~10
低分子有机物	10~50	多元酚类	5~10
固体、泥土、尘泥	1~5	合成水溶性聚合物	5~15

也有研究者^[57]发现，随料液质量分数增大，透过液中油质量浓度的绝对值增大，截留率提高。因为质量分数增大引起油滴粒径变大，使膜面质量分数增大，覆盖层变厚，有利于提高截留率。并且料液质量分数增大到一定值后，膜的稳定

通量基本不变，这对油水的浓缩过程是有利的。

3.3.2 温度

膜通量随料液粘度的减小而增大，因而在较高的温度下可以获得更高的膜通量。如王春梅等^[58]对陶瓷微滤膜处理含油废水的研究表明，温度对膜通量的影响较为显著，通量与温度近似呈线性关系，温度从 298 K 上升到 333 K，通量增大近 1 倍。这是由于粘度随温度的升高而降低，从而使得通量增大。因而推荐在实际操作中，可在所能提供的较高温度下操作

但有研究者发现^[59]，当处理含油废水时，温度的变化会同时影响料液的粘度和油滴的粒径分布，而这两者的改变对通量的影响作用恰好相反。故当用超滤处理含油废水时存在一最佳温度。

3.4 本章小结

通过对超滤处理采出水效果分析和试验中操作运行条件对膜通量影响的讨论，可得出以下几条结论：

1. 超滤处理采出水时，去除效果较理想。进水油和悬浮物浓度变化幅度比较大，但透过水质基本不变，超滤对石油类物质去除率为 93.8%，而出水悬浮物未能检出。

2. 对较低操作压力条件超滤处理采出水，膜面流速的影响不是很大，并且在较低压力操作条件下，膜通量可在较长时间内维持相对稳定。

3. 超滤处理采出水过程中，压力与料液流速对膜透水率影响通常是相互关联的。当流速一定，在低压力区，膜通量随压力增加而近似直线增加；当压力增加至浓差极化起作用后，使通量随压力提高呈曲线增加。因此，在超滤过程中应选择合适的操作压力。

4. 压力相同，而流速不同时，流速变化对通量影响不大。高流速需要高能量的消耗，会提高运行成本。因此，超滤过程中在处理水量一定时，应选取合适的膜面流速。

5. 超滤处理采出水时，在较低流速和恒定通量条件下运行时，压力可能会在较长时间内无显著增长。另一方面，高流速运行时，压力上升较快，膜污染也越加严重。本文认为在相同条件下，恒通量运行方式比恒操作压力运行方式更为有利。

6. 料液浓缩倍数增大，料液浓度也随之增大，膜通量逐渐下降，但出水水质变化不大。

7. 试验按照负压抽洗—反压冲洗—碱液清洗—反压冲洗的清洗程序能有效恢复膜通量，该清洗方式经本试验验证是有效的。

第 4 章 超滤处理油田采出水的膜污染模型

运用确定的膜污染数学模型预测膜通量下降规律和膜污染情况,可以确定膜的最佳运行周期,优化膜的操作条件,因而对实际工作具有重要的意义。

如第 3 章试验结果所示,无论操作条件如何改变,膜污染而导致通量的下降总是不可避免的。对于给定的采出水,膜污染也受浓度、温度等物理化学参数的影响。膜污染的复杂性一般难以用统一的理论加以分析。

本章主要包括以下内容:

1. 膜污染概念的提出;
2. 膜污染模型简介;
3. 重点介绍 Field 四种膜过滤模型;
4. 着重通过本试验结果对 Field 模型进行评价,并给出具体数学方程。

4.1 膜污染的概念

广义的膜污染不仅包括由于不可逆的吸附、堵塞等引起的污染(不可逆污染),而且还包括由于浓差极化及其导致的凝胶层的形成(可逆污染),二者共同作用造成运行过程中的膜通量的衰减^[60]。

4.1.1 膜污染

膜污染是指处理物料中的微粒、胶体粒子或溶质大分子由于与膜存在物理化学相互作用或机械作用而引起的在膜表面或膜孔内吸附、沉积造成膜孔径变小或堵塞,使膜产生透过流量与分离特性的不可逆变化现象^[61]。

就膜污染而言,一旦料液与膜接触,膜污染即开始。也就是说,由于溶质与膜之间相互作用而产生吸附,开始改变膜特性。料液中的组分在膜表面沉积形成的污染层将增加膜过程的阻力,该阻力可能远大于膜本身的阻力;组分在膜孔中沉积将造成膜孔的减小乃至堵塞。对膜污染而言,往往具有不可逆性,如膜孔的堵塞、溶质在膜孔内的吸附。

可以把膜污染认为是由以下四个相互作用所引起^[62]:

1. 无机物的沉积(结垢);
2. 有机分子的吸附(有机污染);
3. 颗粒物的沉积(胶体污染);
4. 微生物的粘附及生长(生物污染)。

4.1.2 浓差极化

在膜分离过程中，料液中的溶剂在压力驱动下透过膜，溶质中被截留，由于水的通量不断把溶质带到滤膜表面，使溶质在滤膜表面处的浓度高于水溶液主体中的浓度，在浓度梯度的作用下，溶质由膜面向本体溶液扩散，形成边界层，使流体阻力与局部渗透压增大，导致通量下降。当溶质向膜面流动的速度与浓度梯度使溶质向本体溶液扩散的速度达到动态平衡时，在膜面形成一个稳定的相应于浓度差的边界层，称为浓差极化边界层，这种现象称为浓差极化。

操作运行开始后，由于浓差极化产生，尤其在低流速、高溶质浓度情况下，在膜面达到或超过溶质饱和溶解度时，便有凝胶层形成，导致膜的透量不依赖于所加压力，引起膜透过通量的急剧降低，在此种状态下运行的膜，使用后必须清洗，以恢复其性能。

膜污染和浓差极化虽然概念不同，但密切相关，常常同时发生，许多场合下正是浓差极化导致了膜污染。通常认为浓差极化是可逆的，而膜污染则是不可逆的。现今关于膜污染机理的说法不一，但可以肯定料液中粒子与膜材料的相互作用是影响膜污染的最主要因素，而浓差极化的形成与操作策略及膜组件、膜系统的结构设计密切相关。

4.2 膜污染几种模型简介^[63]

4.2.1 凝胶层模型

超滤过程的浓差极化现象特别严重，因为超滤过程的渗透通量高，而大分子的扩散系数低，并且该过程的截留率也很高。这表明，膜表面的溶质浓度可能达到很高的值，对一些大分子溶质则可能达到一种最大浓度，即凝胶浓度 c_g 。凝胶浓度取决于溶质的大小、形状、化学结构及溶剂化程度，但与主体浓度无关。浓差极化和凝胶层形成如图 4-1 所示。

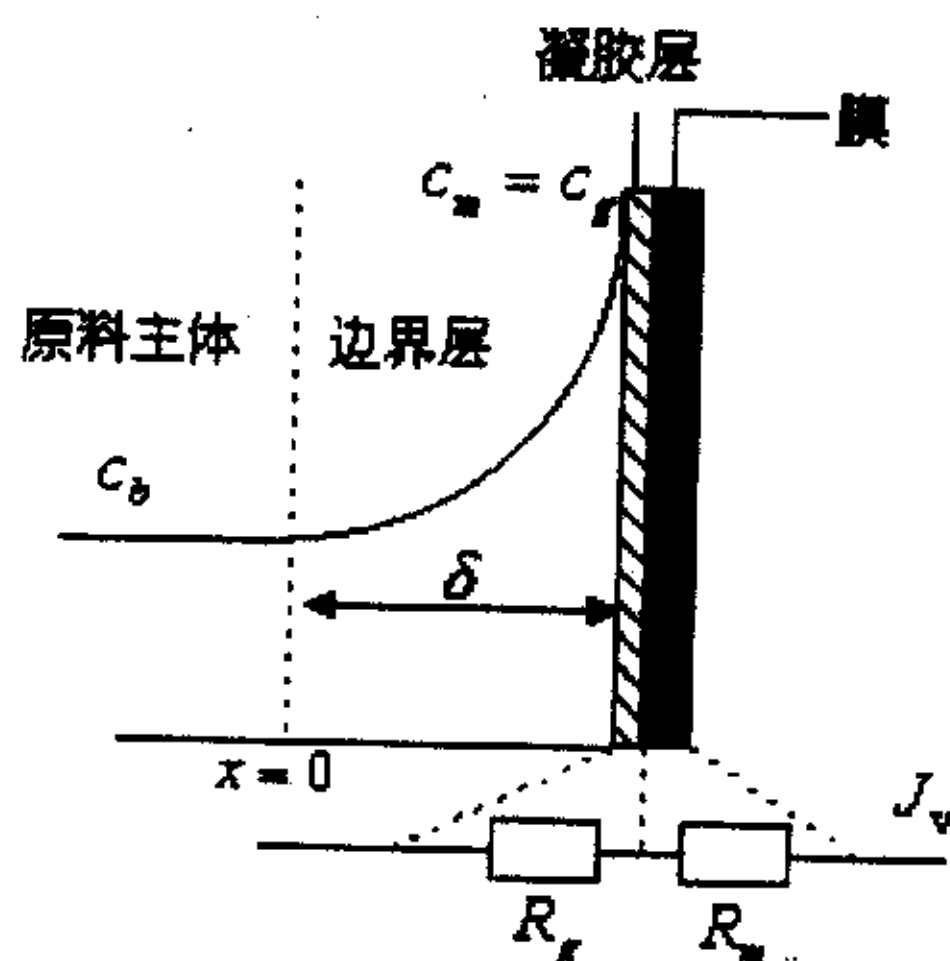


图 4-1 浓差极化和凝胶层的形成

利用凝胶层模型可以描述极限通量的发生。假设溶质完全被膜截留，则溶剂通过膜的通量随压力提高而增加，直到到达对应凝胶浓度 c_g 的临界浓度。当压力进一步增加时，溶质在膜表面浓度不能进一步增加，所以凝胶层会越来越厚或越紧密。这表明，凝胶层对溶剂传递的阻力 (R_g) 增大，使得凝胶层成为决定通量的制约因素。在极限通量区域，压力增加使得凝胶层阻力增大，所有净的结果是通量不变（此时忽略溶液的渗透压）。总的阻力可以用串联的两种阻力来表示，即凝胶层阻力 (R_g) 和膜阻力 (R_m)。对于凝胶层，其通量表示为：

$$J_{\infty} = \frac{P}{\mu(R_m + R_g)} = k \ln \left(\frac{c_g}{c_b} \right)$$

式中 P 为操作压力， μ 是过滤溶液的粘度， k 是传质系数。

4.2.2 渗透压模型

超滤过程中，溶液中大分子被截留而小分子量组分则自由通过。在低浓度范围内，大分子溶质的渗透压可以忽略不计，但是随着浓缩过程的进行，大分子溶质的浓度逐渐增大，而溶液的渗透压是以指数形式迅速增大的；另一方面，由于膜表面的浓差极化，也会使膜表面溶质的浓度大大高于主体溶液的浓度，当超滤过程中存在以上因素时，溶液的渗透压不能忽略不计。这时通量的计算可以采用渗透压阻力模型，则通量应写成：

$$J = \frac{P - \Delta\pi}{\mu R_m}$$

式中 $\Delta\pi$ 为膜两侧渗透压差， $\Delta\pi$ 大小取决于膜表面处浓度而不是主体浓度。

渗透压模型也可用于解释极限通量现象。随着压差增大，通量上升。所以膜表面处浓度也上升，这就导致渗透压的上升，因此压力差的增大会被渗透压的增大部分抵消，甚至完全抵消。

4.2.3 边界层模型

浓差极化现象导致膜表面处浓度增加，如果溶质分子完全被膜截留，稳态条件下溶质分子通过对流流向膜表面的量等于反向扩散回原料主体的量。由于浓度增加，边界层对渗透的溶剂分子产生流体力学阻力。溶剂通量可用一个阻力模型表示，其中包括边界层阻力 (R_{bl}) 和膜阻力 (R_m)（假设不产生凝胶化），如图 4-2 所示。

由于两个阻力是串联的，所以溶剂通量为：

$$J = \frac{P}{\mu(R_m + R_{bl})}$$

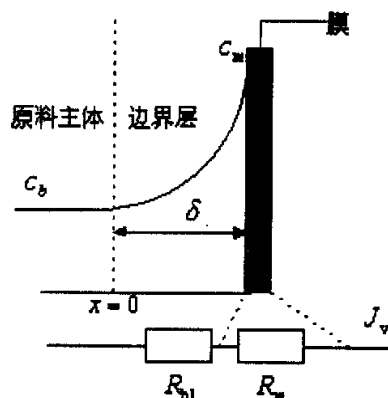


图 4-2 边界层阻力模型示意图

该式为边界层阻力模型的基本方程。边界层可以看成一种浓溶液的溶剂分子通过此溶液进行渗透，这一静止层中的渗透性明显地受溶质浓度和分子量的影响。大分子溶质所产生的边界层阻力远大于小分子量溶质。在边界层中存在浓度分布，其边界分别为图 4-2 中的 $x=0$ 和 $x=\delta$ 。

4.2.4 其它模型

近年来，人们利用“神经网络(neural network)”来模拟膜分离过程，对操作参数作出预测。这种方法不需要提前知道任何有关过程机理的公式或规则，实际上属于经验方法。

C. Teodosiu 等^[64]利用中空纤维超滤膜和终端过滤处理二级精炼厂出水，验证了人工神经网络不但可以精确地描述中空纤维膜超滤中通量的变化（是时间和初始通量的函数），而且可以预测反冲洗以后的初始通量（是前期超滤试验最后通量和冲洗持续时间的函数）。人工神经网络模型的优点，除了能够描述整个过程，还能适应不同的操作及反冲洗条件和进水水质；另一个优点是，不管是错流还是终端过滤中，通量始终是超滤系统中的控制参数，因此这些模型也可以应用与大规模的处理工程，不需要其他辅助的投资。

M. Dornier 等^[65]应用神经网络模型预测微滤中错流运行方式的膜污染情况。结果表明，神经网络模型较好的描述了在恒定及变化的条件下，过滤过程中总水力阻力的变化。在恒定条件下运行的过滤，在试验的参数范围内，只需六个试验数据就足够建立起模型。在变化条件下运行得到的结果表明，神经网络也可以有效地用来研究变化的条件对膜污染复杂的影响。

4.3 Field 模型介绍

4.3.1 模型的引入

Hermia 最早研究了建立在孔过滤定律基础上的 Hermia 模型。该模型可用于恒定压力过滤的非牛顿流体，他认为膜的污染可分为膜孔堵塞（pore blocking）和滤饼过滤（cake filtration）模型，其中膜孔堵塞又可分为完全孔堵塞（complete blocking）、中间孔堵塞（intermediate blocking）和标准孔堵塞（standard blocking）。以上四种模型可用图 4-3 表示^[66]。

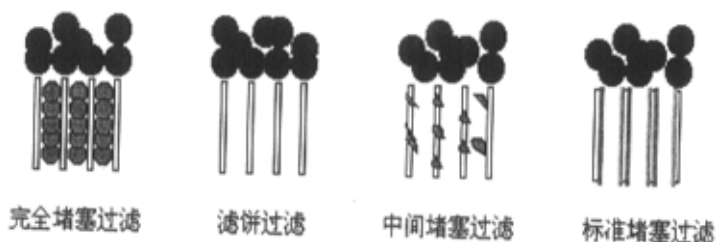


图 4-3 Hermia 模型的四种过滤图示

1995 年 Field 提出极限通量 (Critical flux) 概念^[67]。Field 认为极限通量 (Critical flux) 是膜过滤过程中存在这样一个通量，当膜在低于该通量值运行时，不会发生通量下降现象；而高于此值时，将会发生膜污染导致通量下降。极限通量 (Critical flux) 的大小与水力条件及其他因素相关。Field 把极限通量 (Critical flux) 引入 Hermia 模型，并提出实用性较强的 Field 模型。

4.3.2 Field 模型的推导

Hermia 认为恒定压力下，膜过滤定律可用下面形式表示

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (4-1)$$

式中 V 是在 t 时间内过滤的体积； k 、 n 是由所采用的过滤定律而确定的系数。

在分析膜过滤过程中通常采用通量形式。因此在式 4-1 用 $dV/dt = AJ$ 变换，代入可得另一种表达式

$$\frac{d^2t}{dV^2} = -\frac{1}{A^2 J^3} \frac{dJ}{dt} \quad (4-2)$$

式 4-2 还可以写成物理意义更为明确的形式

$$-\frac{1}{A^2 J^3} \frac{dJ}{dt} = k \left(\frac{1}{AJ} \right)^n \quad (4-3)$$

(1) 完全堵塞过滤模型

该模型假定到达膜面的分散粒径与膜孔径相近, 对部分膜孔造成完全膜堵塞, 但通过未被堵塞膜孔的过滤速度不受影响, 因而膜通量随着膜有效面积减小而呈比例下降, 即

$$\frac{dJ}{dt} / J_0 = \frac{da}{dt} / a_0 \quad (4-4)$$

在时间 t 时, 膜的有效面积为

$$a = a_0 - \sigma V \quad (4-5)$$

比较式(4-4)和(4-5), 主要注意到 $dV/dt = AJ$ 和 $a_0 = \varepsilon_0 A$, 可得

$$\frac{dJ}{dt} = -(\sigma AJ / a_0) J_0 = -(\sigma J_0 / \varepsilon_0) J \quad (4-6)$$

假定在错流过滤操作中, 微粒以恒定速度离开膜孔表面, 则膜有效面积减少速率可表示为

$$-\frac{da}{dt} = \sigma AJ - Ba_0 \quad (4-7)$$

式中 B 是与膜孔隙率有关的常数, 其物理含义为单位面积上微粒去除率, 因此

$$\frac{dJ}{dt} = -(\sigma J_0 / \varepsilon_0) J + BJ_0 \quad (4-8)$$

式(4-8)表示当 J 等于或小于 $B\varepsilon_0 / \sigma$ 时, 将不存在通量下降。令 $j_c = B\varepsilon_0 / \sigma$, 代入(4-8), 再积分可得

$$J = (J_0 - j_c) \exp(-(\sigma J_0 / \varepsilon_0)t) + j_c \quad (4-9)$$

式中 j_c 即为完全堵塞过滤模型极限通量。

(2) 滤饼过滤模型

对于终端过滤不可压缩物质的方式, 滤饼过滤模型中滤饼层厚度与过滤体积呈比例, 因此其阻力为

$$R = R_0 + \alpha m = R_0 + \alpha k_c V / A \quad (4-10)$$

式中 α 是单位滤饼质量的阻力 (m kg^{-1}), m 为单位面积上滤饼质量 (kg m^{-2}), k_c 是与 m 和 V 相关的滤饼过滤系数 (kg m^{-3})。

在滤饼层过滤模型中, 表明了体积 V 和 t/V 间存在线性相关性。把式(4-10)

换算成通量形式为

$$\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} = \frac{\alpha k_c}{J_0 R_0} \int_0^t J dt \quad (4-11)$$

上式适合终端过滤方式, 错流过滤中需增加一项滤饼侵蚀速率, 该速率是由于膜面流速冲刷作用而引起的, 则式 (4-10) 可表示为

$$R = R_0 + \alpha(k_c V / A - \int_0^t S dt) \quad (4-12)$$

式中 S 是单位面积上滤饼侵蚀率 ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)。

假设 S 是不随时间 t 变化的定值, 可得

$$\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} = \frac{\alpha k_c}{J_0 R_0} \int_0^t J dt - \frac{\alpha S t}{J_0 R_0} \quad (4-13)$$

对上式求导, 得

$$-\frac{1}{J^2} \frac{dJ}{dt} = \frac{\alpha k_c J}{J_0 R_0} - \frac{\alpha S}{J_0 R_0} \quad (4-14)$$

令 $G = \alpha k_c / (J_0 R_0)$ 和 $j_s = S / k_c$, 得

$$-\frac{1}{J^2} \frac{dJ}{dt} = G(J - j_s) \quad (4-15)$$

积分上式得

$$Gt = \frac{1}{j_s^2} \left[\ln \left(\frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - j_s}{J - j_s} \right) - j_s \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right] \quad (4-16)$$

上式中 j_s 是滤饼过滤模型极限通量。由式 4-14 知, 当 $J = j_s$ 时, $dJ/dt = 0$ 。

(3) 中间堵塞过滤模型

对于终端过滤, 其中间堵塞过滤模型的物理表达式为

$$\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} = \sigma t \quad (4-17)$$

把上式改写成其微分形式为

$$-\frac{1}{J} \frac{dJ}{dt} = \sigma J \quad (4-18)$$

和完全过滤模型一样, 错流过滤时需考虑流速作用的去除率, 假设为 B' , 则

$$-\frac{1}{J} \frac{dJ}{dt} = \sigma J - B' \quad (4-19)$$

令 $j_i = \sigma B'$, 积分上式得

$$\sigma t = j_i \ln \left(\frac{J_0 - j_i}{J_0} \cdot \frac{J}{J - j_i} \right) \quad (4-20)$$

其中 j_i 为中间堵塞过滤模型的极限通量。

(4) 标准堵塞过滤模型

标准堵塞过滤模型中, 假定膜孔是理想等体积的圆孔, 则膜有效过滤的体积随微粒沉积膜孔而呈比例减小。标准堵塞过滤中, t 和 t/V 呈比例关系, 把体积转化为通量形式, 可得其表达式

$$\frac{1}{J^{0.5}} = \frac{1}{J_0^{0.5}} - (K_s'/2) A^{0.5} t \quad (4-21)$$

其中 K_s' 相当于式(4-3)中, $n=3/2$ 时 k 的值。

4.3.3 Field 模型的表示

Field 根据 Hermia 模型只适用于终端过滤操作方式情况下, 引入极限通量概念, 推导出适用错流过滤的 Field 模型, 是对膜过滤机理的发展和推动。结合上面不同过滤模型的表达式, Field 模型可以统一用下式表示

$$-\frac{dJ}{dt} = k(J - J^*)J^{2-n} \quad (4-21)$$

式中: $n=0$ 时, 为滤饼过滤模型;

$n=1$ 时, 为中间堵塞过滤模型;

$n=3/2$ 时, 为标准堵塞过滤模型;

$n=2$ 时, 为完全堵塞过滤模型。

k 值是随 n 不同而改变的常数, J^* 为不同过滤模型时的极限通量。

4.4 超滤处理采出水的膜污染模型

4.4.1 试验数据的处理

从 Field 模型推导过程中可以看出, 该模型对于任何通量下降的终端过滤和错流过滤操作方式都可适用。在 Field 模型只要先固定 n 值, 初始通量 J 和极限通量 J^* 受料液浓度、膜清洗程度等操作条件影响。但一旦运行条件确定, 则二者是确定的值, 因此可通过试验数据求得相应的系数 k 。

由 Field 模型推导过程可知, $n=1.5$ 时标准堵塞过滤模型的超滤理想状态是不存在的, 因而一般不采用。本论文只对 $n=0, 1, 2$ 的滤饼过滤模型、中间堵

塞过滤模型和完全堵塞过滤模型进行评价。但由式(4-21)可知,不管是哪种模型,其通量与时间关系都不是简单的线性关系,因此应首先对其积分式作变量替换,先化为一元回归线性关系^[68]。

(1) 滤饼过滤模型

$n=0$, 滤饼过滤模型积分式为

$$-\frac{dJ}{dt} = k(J - J^*)J^2$$

并令式(4-16)中 $G = k_0$, $j_s = J^*$, 即可得另一种形式

$$k_0 t = \frac{1}{J^{*2}} \left[\ln \left(\frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - J^*}{J - J^*} \right) - J^* \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right]$$

令 $y = \frac{1}{J^{*2}} \left[\ln \left(\frac{J}{J_0} \cdot \frac{J_0 - J^*}{J - J^*} \right) - J^* \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{J_0} \right) \right]$, 可得

$$y = k_0 t \quad (4-22)$$

(2) 中间堵塞过滤模型

$n=1$, 令中间堵塞过滤模型的积分式(4-20)中 $\sigma = k_1$, $j_i = J^*$ 得

$$k_1 t = \frac{1}{J^*} \ln \left(\frac{J_0 - J^*}{J_0} \cdot \frac{J}{J - J^*} \right)$$

令 $y = \frac{1}{J^*} \ln \left(\frac{J_0 - J^*}{J_0} \cdot \frac{J}{J - J^*} \right)$, 则有

$$y = k_1 t \quad (4-23)$$

(3) 完全堵塞过滤模型

$n=2$, 令完全堵塞过滤模型积分式(4-9)中 $\sigma/\varepsilon_0 = k_2$, $j_c = J^*$ 得

$$J = (J_0 - J^*) \exp(-k_2 J_0 t) + J^*$$

将上式作简单变换, 可得

$$k_2 t = -\frac{1}{J_0} \ln \left(\frac{J - J^*}{J_0 - J^*} \right)$$

令 $y = -\frac{1}{J_0} \ln \left(\frac{J - J^*}{J_0 - J^*} \right)$, 得

$$y = k_2 t \quad (4-24)$$

运用以上经过线性变换后的式(4-22)、(4-23)和(4-24)，对试验数据进行处理显然可以简化许多。但对于本试验条件来说，不可能上述三种形式的膜污染模型都适用，因此有必要运用特定试验运行条件下的数据对其进行评价，从而选择最佳膜污染模型。选择的标准是根据上述三个线性方程作回归方程，并求出相应的相关系数 R^2 。若 R^2 越接近 1，则该方程拟合效果越好，其对应的模型也更适合用于本试验操作条件下的试验数据^[69]。

4.4.2 膜污染模型的评价和选择

选定恒定操作压力 $P=0.10\text{Mpa}$ ，流速 $v=0.49\text{m/s}$ 时的试验数据，分别用代表滤饼过滤模型、中间堵塞过滤模型和完全过滤模型的式(4-22)、(4-23)和(4-24)进行计算，结果见表 4-1。该操作条件下的初始通量是 $193.2\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ ，达到稳定运行时极限通量为 $120\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 。

表 4-1 恒定操作压力 $P=0.10\text{Mpa}$ ，流速 $v=0.49\text{m/s}$ 时，Field 模型的参数和相关系数

模 型	n 值	过滤系数 k	回归方程	相关系数 R^2
滤饼过滤模型	0	$2\text{E}-05$	$y = 2\text{E} - 05t$	0.9086
中间堵塞模型	1	0.0027	$y = 0.0027t$	0.9383
完全堵塞模型	2	0.0038	$y = 0.0038t$	0.9528

由表 4-1 可见，对于本试验条件下，采用 Field 模型中完全堵塞的膜污染模型比较合理，其相关系数 $R^2=0.9528$ 最大、最接近 1。即

$$J = (J_0 - J^*) \exp(-k_2 J_0 t) + J^* \quad (4-25)$$

因此，本文将结合试验数据，首先确定操作条件下的初始通量值和稳定运行时的极限通量值，按照式(4-24)求出完全堵塞模型的过滤系数 k_2 ，最后代入式(4-25)求出超滤处理油田采出水的膜污染数学模型。

4.4.3 超滤处理采出水的膜污染数学模型

根据以上结论，本论文采取完全堵塞的膜污染模型对第 3 章中，膜面流速相近、不同操作压力 ($P=0.08\text{Mpa}$, $v=0.51\text{m/s}$; $P=0.10\text{Mpa}$, $v=0.44\text{m/s}$) 及相同操作压力、不同膜面流速 ($P=0.08\text{Mpa}$, $v=0.51\text{m/s}$ 和 $v=0.83\text{m/s}$; $P=0.10\text{Mpa}$, $v=0.49\text{m/s}$ 和 $v=0.82\text{m/s}$) 时连续处理采出水所得试验结果进行分析。

(1) 膜面流速相近、不同操作压力时的膜污染模型

由试验结果可知, 操作压力为 0.08Mpa, $v=0.51\text{m/s}$ 时, 初始膜通量为 $150\text{L/m}^2\cdot\text{h}$, 膜平稳运行时通量为 $102\text{L/m}^2\cdot\text{h}$, 取极限通量为 $100\text{L/m}^2\cdot\text{h}$; 操作压力为 0.10Mpa, $v=0.51\text{m/s}$ 时, 初始膜通量为 $204\text{L/m}^2\cdot\text{h}$, 膜通量较平稳值为 $124\text{L/m}^2\cdot\text{h}$, 极限通量取为 $120\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 。

按照完全堵塞模型, 式(4-24) 计算膜面流速相近、不同操作压力 ($P=0.08\text{Mpa}$, $v=0.51\text{m/s}$; $P=0.10\text{Mpa}$, $v=0.44\text{m/s}$) 的过滤系数、回归方程和相关系数的结果见表 4-2、图 4-4 和图 4-5。

表 4-2 膜面流速相近、不同操作压力时的完全堵塞模型系数

压力 (Mpa)	流速 (m/s)	过滤系数 k	回归方程	相关系数 R^2
0.08	0.51	0.0048	$y = 0.0048t$	0.9298
0.10	0.44	0.0039	$y = 0.0039t$	0.9794

把表 4-2 中过滤系数值 ($k=0.0048$, 0.0039) 分别代入方程(4-25)中, 可得在相近膜面流速, 不同压力时的膜污染方程。

操作压力为 0.08Mpa, 膜面流速为 0.51m/s 时, 其方程为

$$J = (150 - 100)\exp(-0.0048 \times 150t) + 100$$

化简为

$$J = 50\exp(-0.72t) + 100 \quad (4-26)$$

当操作压力为 0.10Mpa, 膜面流速为 0.44m/s 时, 其方程为

$$J = (204 - 120)\exp(-0.0039 \times 204t) + 120$$

化简为

$$J = 84\exp(-0.7956t) + 120 \quad (4-27)$$

再把与试验相对应的时刻分别代入式 4-26 和 4-27 中, 计算得到完全堵塞模型下膜污染过程的通量值, 并将其与通过试验所得通量值比较, 结果见图 4-6 和 4-7。可见完全堵塞过滤模型的通量值与试验值相差不大, 两者相关性较好, 因而证明本论文所采用的膜污染模型和计算所得的数学表达式是正确的。

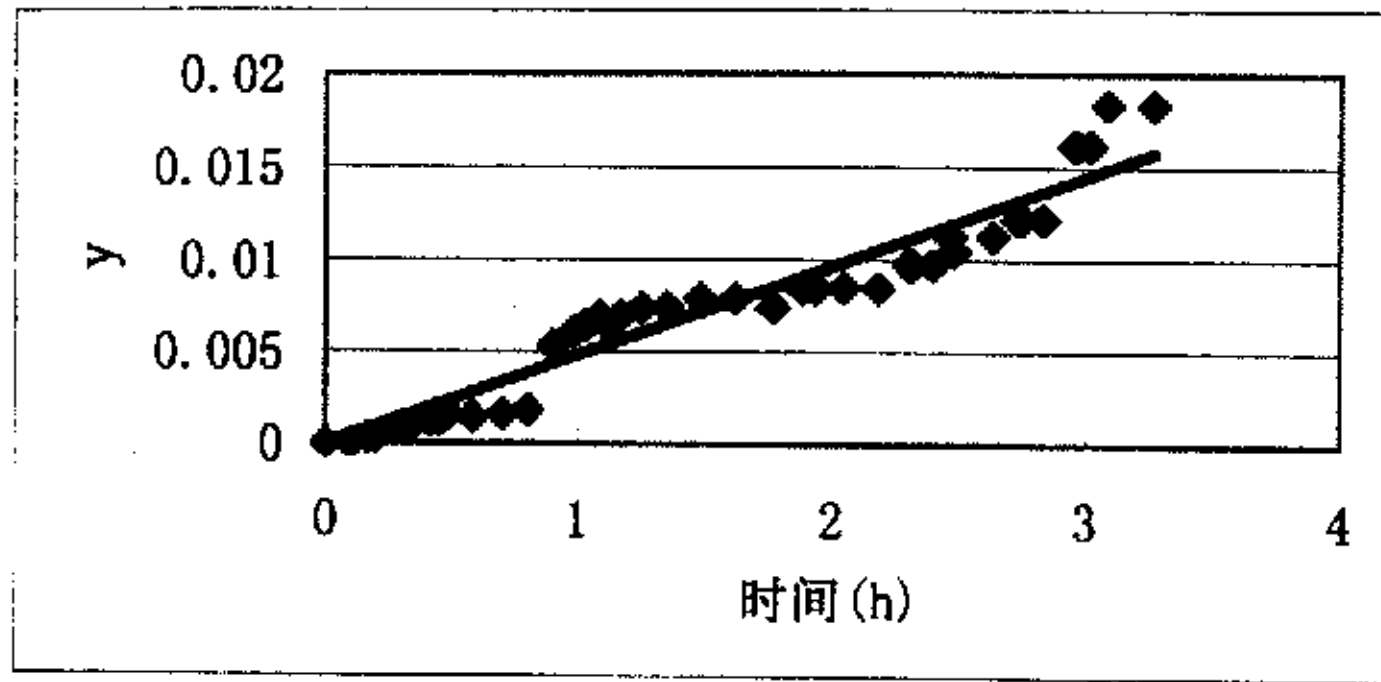


图 4-4 操作压力为 0.08Mpa, $v=0.51\text{m/s}$ 时, 完全堵塞模型的线性回归方程图

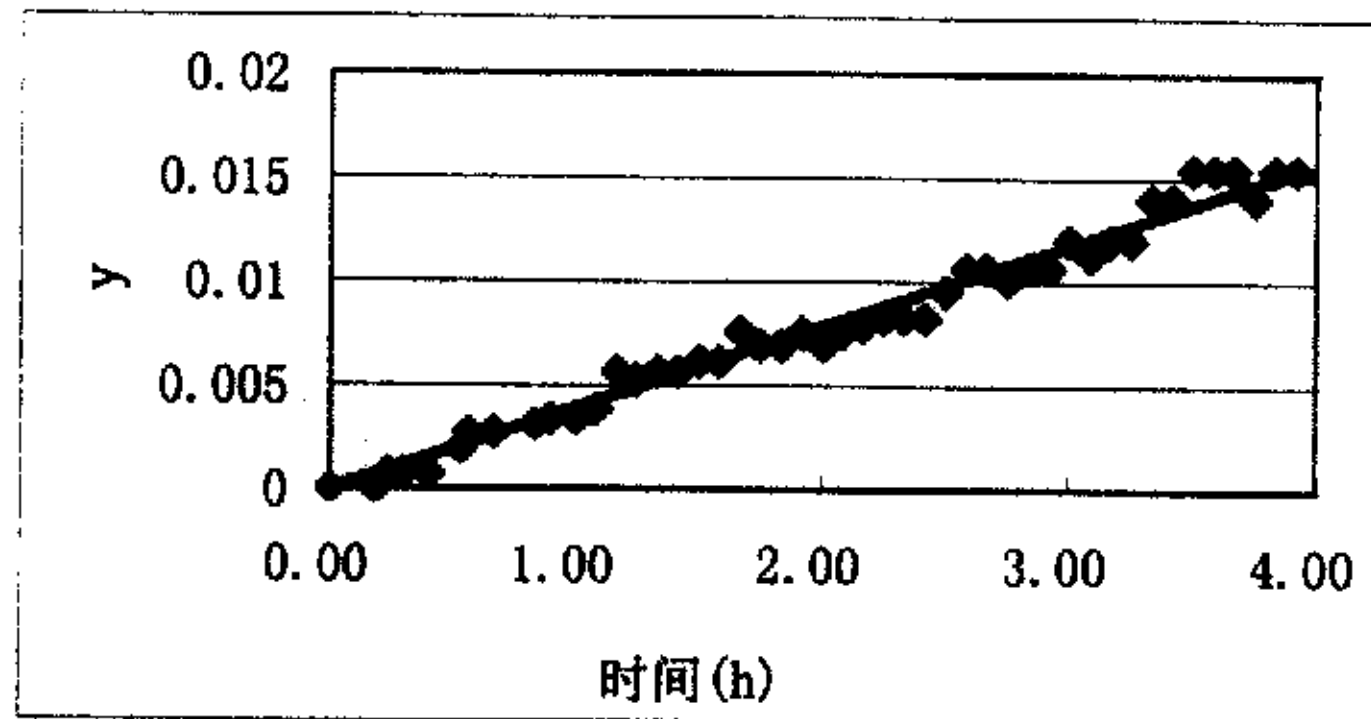


图 4-5 操作压力为 0.10Mpa, $v=0.44\text{m/s}$ 时, 完全堵塞模型的线性回归方程图

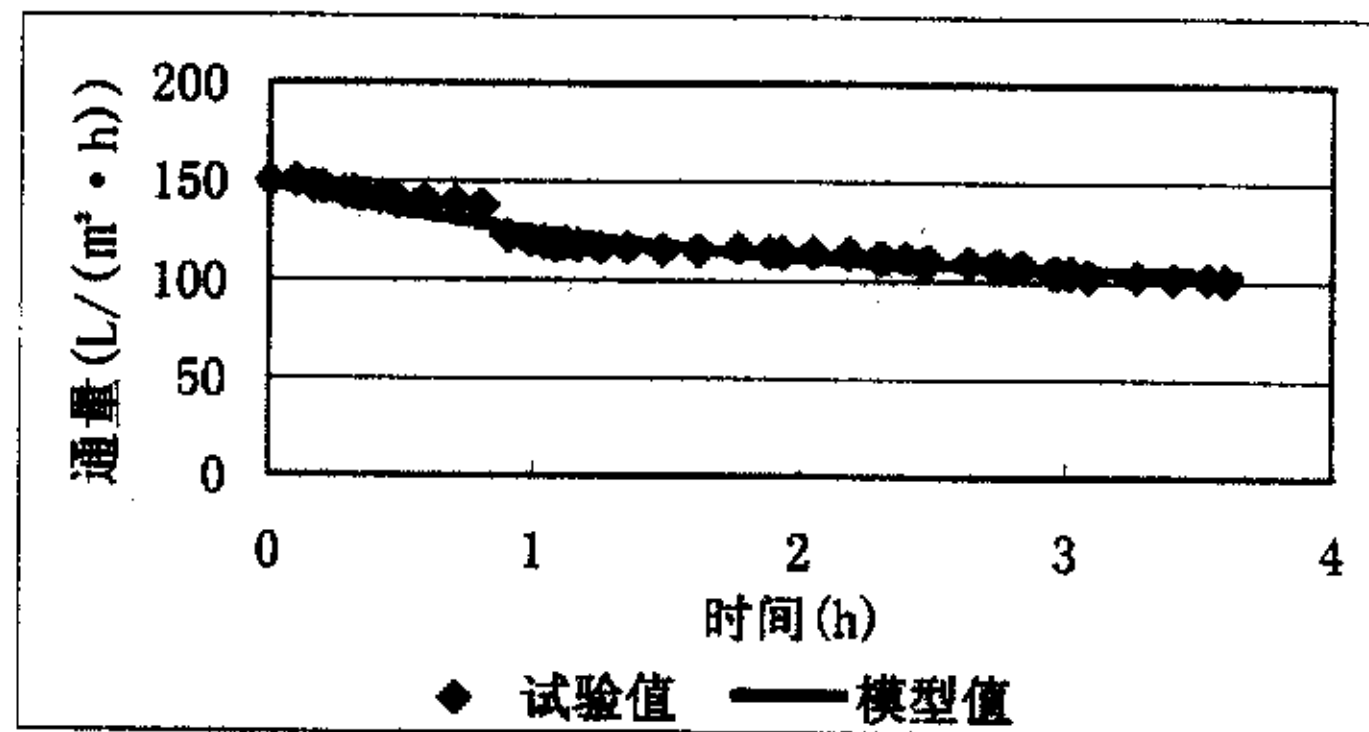


图 4-6 操作压力为 0.08Mpa, $v=0.51\text{m/s}$, 在相同时刻时, 试验通量值与模型值的比较

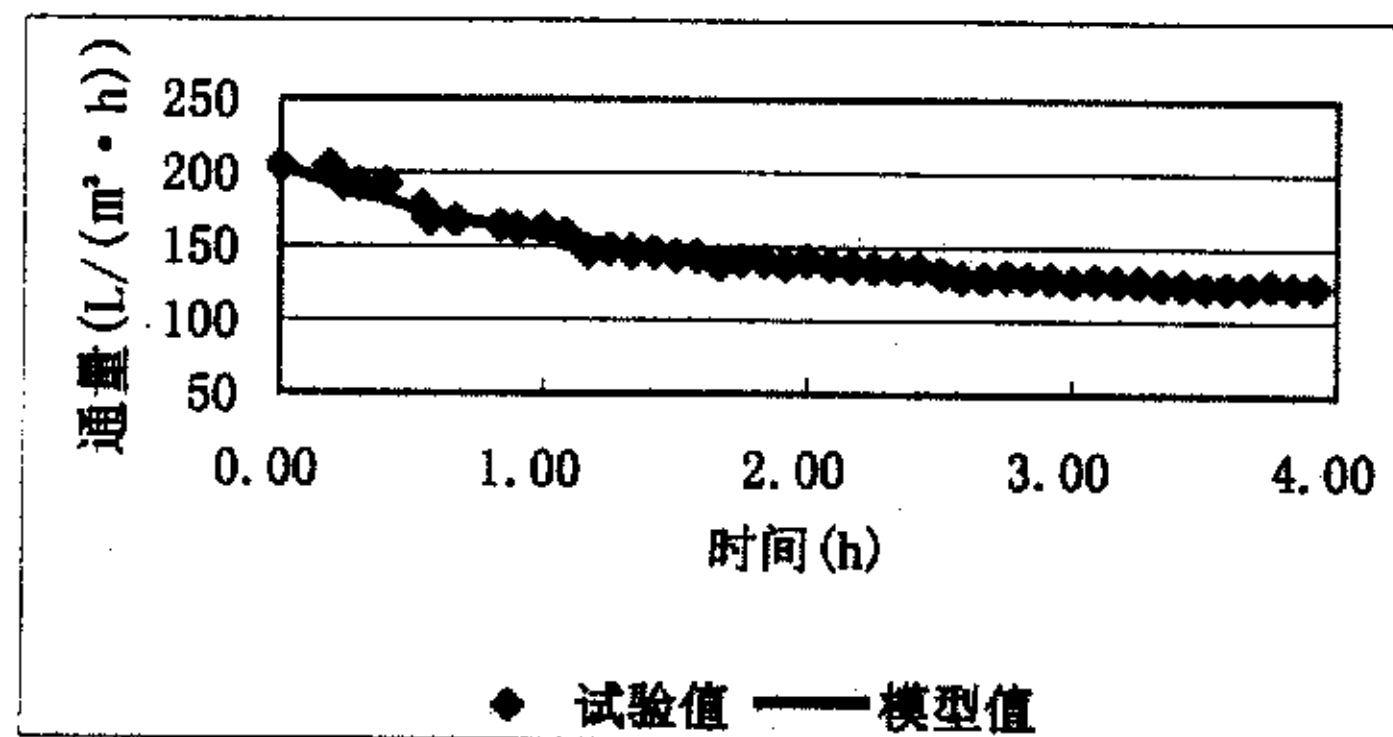


图 4-7 操作压力为 0.10Mpa, $v=0.44\text{m/s}$ 时, 在相同时刻时, 试验通量值与模型值的比较

(2) 相同操作压力, 不同膜面流速时的膜污染模型

相同操作压力, 不同膜面流速 ($P=0.08\text{Mpa}$, $v=0.51\text{m/s}$ 和 $v=0.83\text{m/s}$; $P=0.10\text{Mpa}$, $v=0.44\text{m/s}$ 和 $v=0.82\text{m/s}$) 时, 膜污染的数学模型表达式与膜面流速相近, 不同压力时的计算一样。

操作压力分别为 0.08Mpa , $v=0.51\text{m/s}$ 和 0.10Mpa , $v=0.44\text{m/s}$ 的膜污染数学模型同上。根据试验结果可知, 操作压力为 0.08Mpa , $v=0.83\text{m/s}$ 时, 通量从 $146.4\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 降为 $84\text{L/m}^2\cdot\text{h}$, 故初始膜通量取 $146.4\text{L/m}^2\cdot\text{h}$, 极限通量取 $80\text{L/m}^2\cdot\text{h}$; 操作压力为 0.10Mpa , $v=0.82\text{m/s}$ 时, 通量从 $193.2\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 降至 $116.4\text{L/m}^2\cdot\text{h}$, 故初始膜通量取 $193.2\text{L/m}^2\cdot\text{h}$, 极限通量取 $115\text{L/m}^2\cdot\text{h}$ 。

按照完全堵塞模型, 式(4-24)计算出过滤系数、回归方程和相关系数见表 4-3。从表可知, 相同压力下, 随着膜面流速的增加, 过滤系数 k 也有增大的趋势, 就本试验而言还不能确定二者的相互关系, 需更深入地研究。

表 4-3 膜面流速相近、不同操作压力时的完全堵塞模型系数

压力 (Mpa)	流速 (m/s)	过滤系数 k	回归方程	相关系数 R^2
0.08	0.51	0.0048	$y = 0.0048t$	0.9298
0.08	0.83	0.0088	$y = 0.0088t$	0.9513
0.10	0.44	0.0039	$y = 0.0039t$	0.9794
0.10	0.82	0.0052	$y = 0.0052t$	0.9875

同样, 把表 4-3 中过滤系数值 ($k=0.0088$, 0.0052) 分别代入方程(4-25)中, 可得膜污染的方程。

操作压力为 0.08Mpa , 膜面流速为 0.83m/s 时, 其方程为

$$J = 60\exp(-1.288t) + 80 \quad (4-28)$$

操作压力为 0.10Mpa , 膜面流速为 0.82m/s 时, 其方程为

$$J = 78\exp(-1.005t) + 115 \quad (4-29)$$

把与试验相应时刻值分别代入式(4-28)和(4-29)中, 计算得到完全堵塞模型下膜污染过程的通量值, 并将其与通过试验所得通量比较, 结果见图 4-8 和 4-9。将上述试验运行条件下, 膜污染导致通量随时间下降的数学模型归纳如下表 4-4。

由此可见, Field 模型可成功地运用于评价本试验操作条件由于膜污染导致通量随时间的变化关系。Field 模型的优点在于, 对不同的膜污染模型只要改变 n

值即可，一旦操作条件确定，初始通量和极限通量也相应确定，因而可求得过滤系数 k 。

表 4-4 不同运行条件下的膜污染数学模型

压力 (Mpa)	流速 (m/s)	过滤系数 k	膜污染数学模型
0.08	0.51	0.0048	$J = 50 \exp(-0.72t) + 100$
0.08	0.83	0.0088	$J = 60 \exp(-1.288t) + 80$
0.10	0.44	0.0039	$J = 84 \exp(-0.7956t) + 120$
0.10	0.82	0.0052	$J = 78 \exp(-1.005t) + 115$

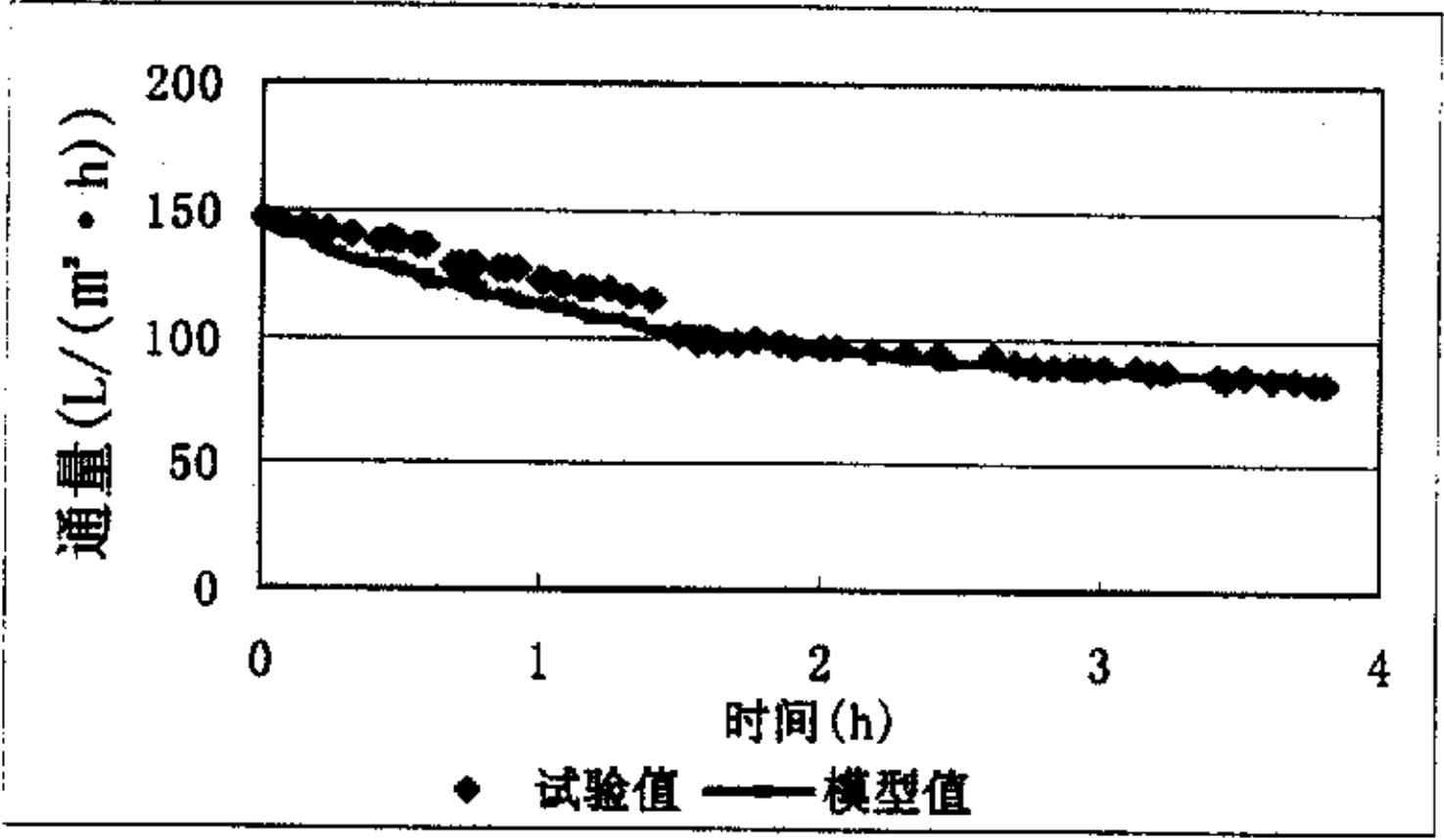


图 4-8 操作压力为 0.08Mpa, $v=0.83\text{m/s}$ 时, 在相同时刻时, 试验通量值与模型值的比较

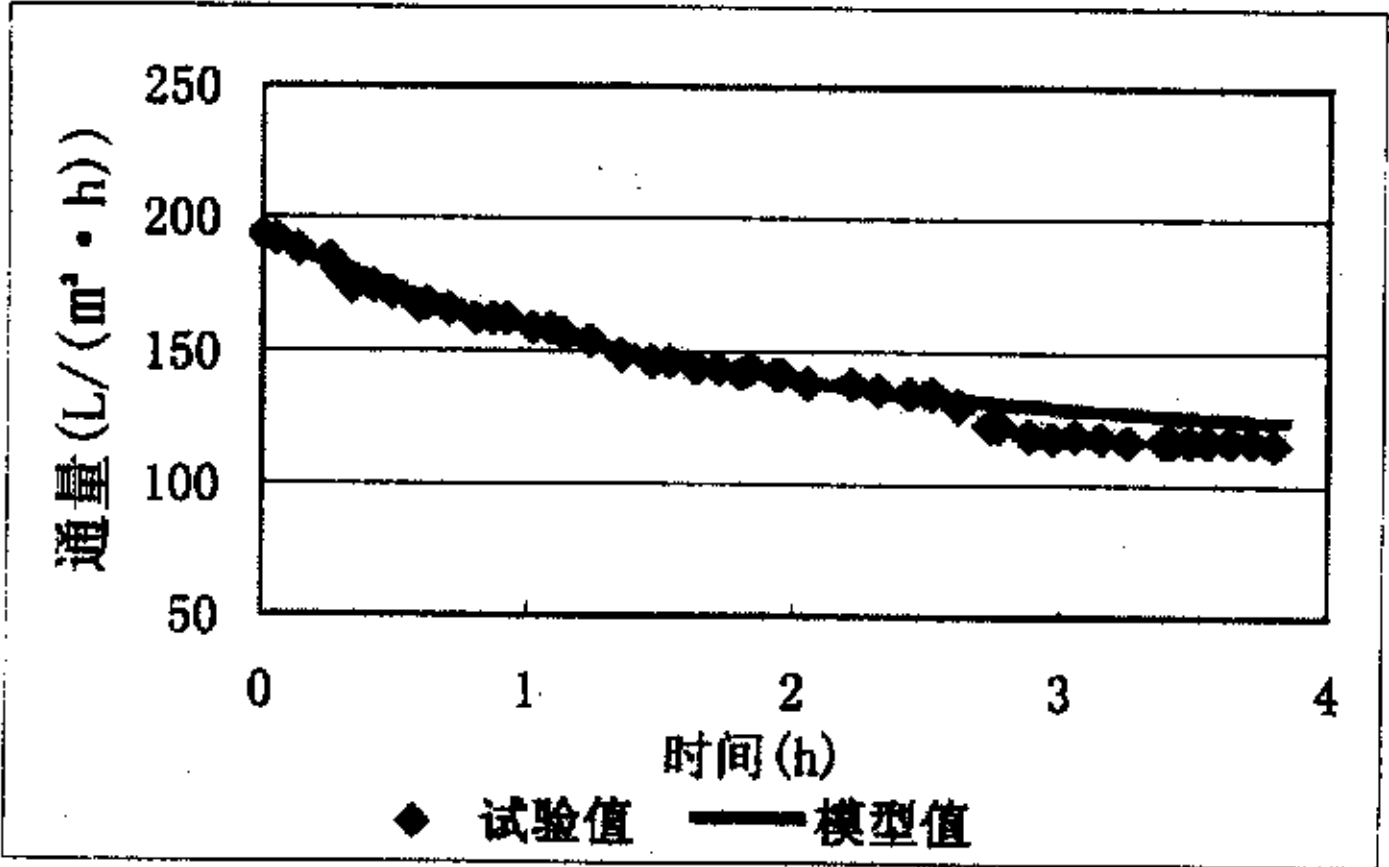


图 4-9 操作压力为 0.10Mpa, $v=0.82\text{m/s}$ 时, 在相同时刻时, 试验通量值与模型值的比较

但是 k 与操作压力、料液浓度等因素相关,就本试验而言 k 没有一定规律。因此在进一步研究中,在确定最佳的膜污染模型后,如能把 k 与其他相关因素联系起来,则可以很好地预测通量随时间的变化趋势,从而大大减小试验工作量,并对膜在实际工程中应用具有重要参考价值。

4.4.4 试验结果的分析

在超滤过程中,造成膜通量下降的因素是多种多样的。图 4-3 可知,Field 模型中的完全堵塞过滤模型中的膜污染是由泥饼、膜孔堵塞和吸附污染所引起通量下降的过程。

在试验操作中,采出水几乎没经过预处理就直接进行膜处理,因而可以预见过滤过程中形成了泥饼。泥饼本身可以将比本身组成颗粒更小的微粒除去而起到过滤层的作用。

超滤处理采出水过程中,通量的降低与膜面上物料的沉积有关。操作条件一定时,在较短的时间内,通量下降到大体为某一常数值。这时,颗粒沉积到泥饼上的速度与颗粒从泥饼上脱离传递到流体主体的速度达到平衡。这一现象在试验过程中可以明显看到。在通量下降的初期阶段,物料流量的下降速度与透过物的粘度无关,这就是说,开始时渗透物流对颗粒的拖拽作用远大于任何反向传递作用。当泥饼增厚时,反向传递作用变得越来越明显,直至两者达到平衡,因而表现出通量的相对稳定^[70]。

4.5 膜污染的防治

针对膜通量的下降,不同研究者采用了各种各样的方法来恢复膜通量。膜污染防治技术大致分成两类:一类是膜自身特性的改进;另一类是改善膜面流动,使流体在膜组件中的流动出现能减轻膜污染和浓差极化的理想状态^[71]。

4.5.1 膜自身特性的改进

开发具有良好的成膜性、热稳定性、化学稳定性,耐酸、碱、微生物侵蚀和耐氧化性能的膜材料是研究者们一直追求的目标。但单一物质的性质都有其局限性,因此人们常针对一定的处理物,对膜材料进行改性或对膜表面进行改性,以提高其抗污染性能。

对有机膜进行改性,以提高通量及抗污染性能。在制备聚砜超滤膜时,在膜液中添加不同的大分子作为表面改性剂,用转相法制备了改性聚砜超滤膜,并用于处理含油废水,结果表明改性聚砜超滤膜较未改性膜性能优越^[72]。

制造有机-无机混合膜,使之兼具有机膜与无机膜的长处。无机矿物颗粒(如

二氧化锆)掺入有机多孔聚合物(如聚丙烯腈),网状结构中形成的有机-无机矿物膜,兼具有机膜的柔韧性及无机膜的抗压性能,又提高了表面孔隙率及通量。

4.5.2 强化操作

(1) 气液两相流

气液两相流技术可以强化膜过滤过程中的界面传质效果。国外学者展开在进料中通入气体的研究。如国外 K. Majewska-Nowak 等^[73]进行了通入气体对超滤膜效率的研究。结果表明,气/液两相流可以减小浓差极化作用,提高超滤膜通量。通量提高比预期要小,只达到 15%-20%,通入气体速度对通量无明显影响。同时,中空纤维膜的截留性能有所下降,随着通入气体速度的增加这种负面影响更明显。Mi-Jung Um 等^[74]利用氮气通入中空超滤膜中过滤含油废水。研究发现,通入气体后,在膜表面产生气/液两相流,可产生高剪切力和流体不稳定性,增加进料的紊流程度,可保持较高的通量运行。

(2) 脉动流

脉冲流操作采用特定控制系统可得到一定频率和振幅的脉冲流,会产生沿径向分布的具有两个峰值的速度曲线。与稳态层流的抛物线速度曲线相比,脉动流可以显著提高膜表面剪切速度,促使膜表面被截留物质向主体流动,从而强化过滤过程。使料液以脉动流的形式通过膜面以减轻浓差极化和膜污染,提高渗透通量。该技术与设计一定的膜组件内部结构相结合,可极大提高膜的通量。

(3) 附加场

附加场的方法包括附加电场、超声场等方法。电场超滤技术则是利用料液中的胶体及悬浮粒子具有较高的表面电性,容易在膜表面吸附,造成膜污染。因此在过滤过程中施加电场,带电微粒在电场作用下会发生迁移,减少在膜面上的沉积,提高过滤效果。除此之外,近年来的一些研究表明超声强化超滤技术也可提高膜的透过性能。

4.6 本章小结

1. 推导了 Field 模型,得到较为适用的统一表达式

$$-\frac{dJ}{dt} = k(J - J^*)J^{2-n}$$

Field 模型具有重要的实用价值。其优点在于,对不同的膜污染模型只要改变 n 值即可,一旦操作条件确定,初始通量和极限通量也相应确定,因而可求得过滤系数 k 。

2. 利用试验数据对 Field 模型进行评价, 选择了适合本试验运行条件下最佳膜污染模型——完全堵塞过滤模型 ($n=2$)

$$J = (J_0 - J^*) \exp(-k_2 J_0 t) + J^*$$

3. 应用完全堵塞过滤模型对不同试验条件下 (膜面流速相近、不同操作压力及相同操作压力、不同膜面流速), 超滤处理采出水所得试验结果的膜通量变化进行分析, 计算出相应参数, 确定了具体的膜污染数学模型。

4. 所确定的完全堵塞过滤模型的通量值与试验值相差不大, 两者相关性较好, 证明本论文所采用的膜污染模型和计算所得的数学表达式是正确的。这对超滤处理油田采出水在实际中应用具有重要的参考价值。

第 5 章 超滤处理油田采出水的膜阻力分布

在上一章中给出了超滤处理采出水的膜污染数学模型,并解释在试验条件下通量下降的原因,但是不能揭示膜过滤过程中膜污染的具体形成过程。本章主要内容就是讨论超滤过程中膜的相对阻力大小和阻力分布情况,把握主要矛盾,确定主要的膜污染形式,在此基础上以更好的防治膜污染。同时,采用不同的膜进行试验,还可简单地确定超滤处理采出水时,应选用的膜材料。

5.1 试验原理

5.1.1 膜过滤的阻力分布

在实际分离过程中,膜的性能随着操作时间的延长会发生很大的变化,非常典型的是透过膜的通量会随时间的推移而减小。

造成这一现象的原因有很多,如浓差极化、吸附、形成凝胶层、沉淀堵塞、形成滤饼、压实等。所有这些都会增加渗透物质的传递阻力,使得渗透物的渗透通量下降。这些因素中主要的是浓差极化和膜的污染。为了问题的简化分析,图 5-1 所示是各种因素单独作用于膜时引起的过程阻力的增加。若将各种附加阻力考虑在内,膜通量可以表示为

$$J = \frac{P}{\mu R_t} \quad (5-1)$$

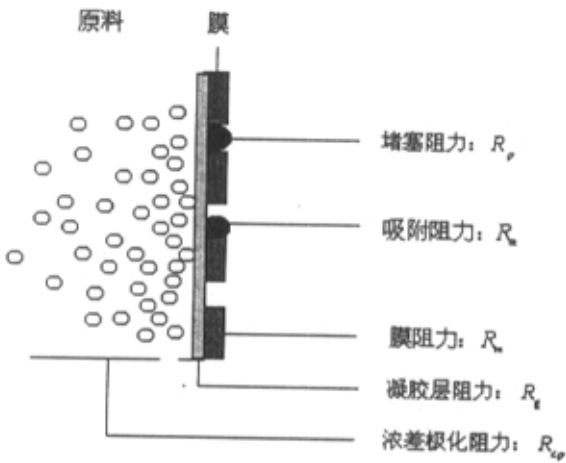


图 5-1 压力驱动过程中各种传质阻力示意图

图 5-1 中所示的各种阻力在总阻力 R_t 中所占比例会有所不同。在理想情况下,

只有膜阻力 R_m 。由于膜在一定程度上能截留溶质，所以被截留的小分子在膜边面处积累起来，这使得在靠近膜表面处形成高浓度层，该层对传质产生阻力，即浓差极化阻力 R_{cp} 。积累的溶质浓度可能非常高，以致形成凝胶层，从而产生了凝胶层阻力 R_g 。对于超滤这样的多孔膜，有些小分子溶质会进入膜内而使孔堵塞，由此导致膜孔堵塞阻力 R_p 。最后，由于吸附也可产生额外的阻力，即吸附阻力 R_a 。吸附可发生于孔内，也可发生在膜表面。膜污染的图示见图 5-2^[75]。值得注意的是，正如第 4 章论述，虽然浓差极化和膜污染是两个不同的概念，但二者也不是彼此完全独立的，因为浓差极化的产生必将导致膜污染。

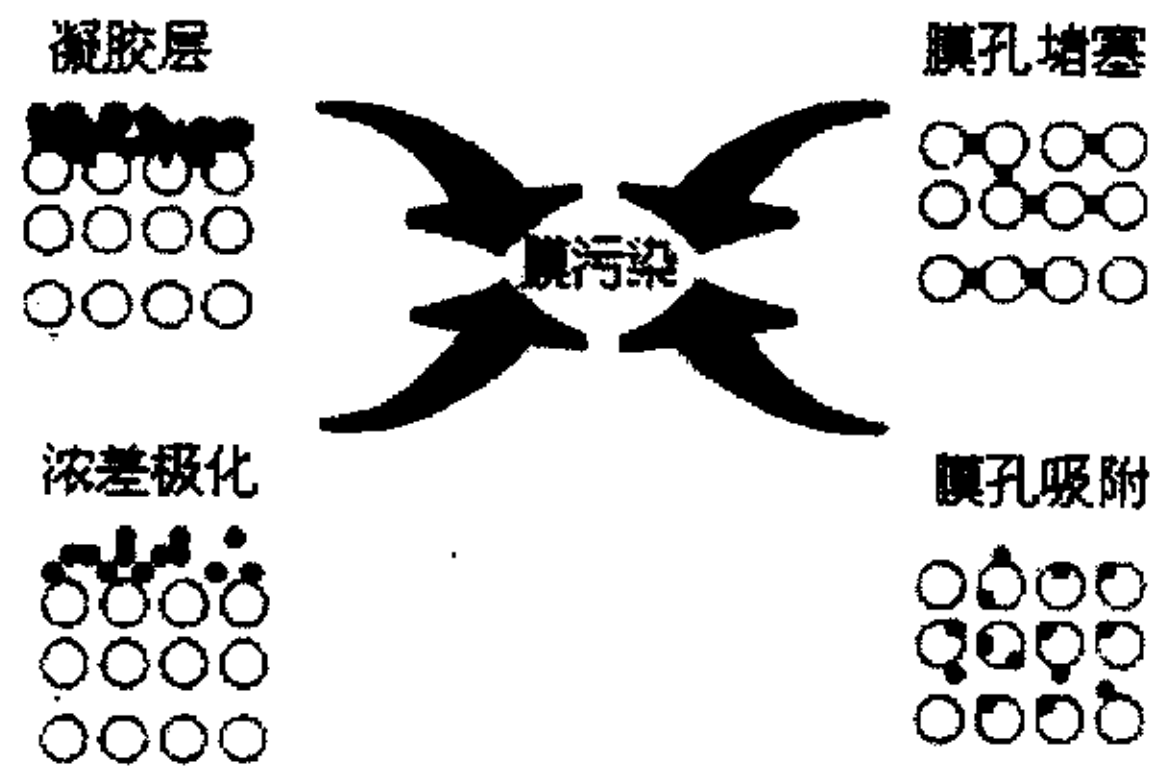


图 5-2 膜污染的示意图

为了简化膜污染的阻力分布，本试验把吸附阻力 R_a 和膜孔堵塞阻力 R_p 都认为是膜的吸附阻力 R_a ，则膜的总阻力可表示为

$$R_t = R_m + R_a + R_{cp} + R_g \quad (5-2)$$

5.1.2 膜相对阻力分布的评价方法^{[76],[77]}

对于任意新膜，其阻力的分布是通过一定条件下所获得的膜通量来确定的。为了便于符号统一，本论文作如下约定：

J_i 表示新膜的清水（蒸馏水）通量；

J_a 表示膜静态吸附所要过滤的采出水后的清水通量；

J_g 表示膜过滤处理采出水后，被污染膜的清水通量；

J_v 表示膜在试验条件下过滤处理采出水的膜通量。

通量 J_i 和 J_a 间的差值是，因为膜吸附污染而产生的吸附阻力 R_a 而引起的；通量 J_a 和 J_g 的差值是，因为膜形成凝胶层后所产生凝胶层阻力 R_g 引起的清水通量差值； J_g 和 J_v 的差值是浓差极化阻力 R_{cp} 所导致的通量下降。

新膜的膜阻力，通过式(5-1)和膜的清水通量求得。

假设粘度 μ 不变，则吸附阻力可通过 J_i 和 J_a 两者比例确定：

$$\frac{J_i}{J_a} = \frac{R_m + R_a}{R_m} \quad (5-3)$$

由上式可得

$$R_a = \frac{J_i - J_a}{J_a} R_m \quad (5-4)$$

同样可得凝胶层阻力和浓差极化阻力为：

$$R_g = \frac{J_i - J_g}{J_g} R_m - R_a \quad (5-5)$$

$$R_{cp} = \frac{J_i - J_v}{J_v} R_m - R_a - R_g \quad (5-6)$$

通过各阻力与膜总阻力的比值，可求得膜的相对阻力分布大小为：

$$R_m \% = \frac{R_m}{R_t}, R_a \% = \frac{R_a}{R_t}, R_g \% = \frac{R_g}{R_t}, R_{cp} \% = \frac{R_{cp}}{R_t} \quad (5-7)$$

5.2 试验方法

5.2.1 试验材料

膜材料：截留分子量为 30000，60000 的聚醚砜（PES）超滤膜；截留分子量为 30000，60000，100000 的聚丙烯腈（PAN）超滤膜，截留分子量为 100000 的聚偏氟乙烯（PVDF）超滤膜。过滤的膜面有效面积均为 9.62cm^2 。

磁力搅拌器，氮气瓶和杯式膜过滤器。

5.2.2 试验装置

考察膜阻力分布的终端过滤装置见图 5-3 所示。

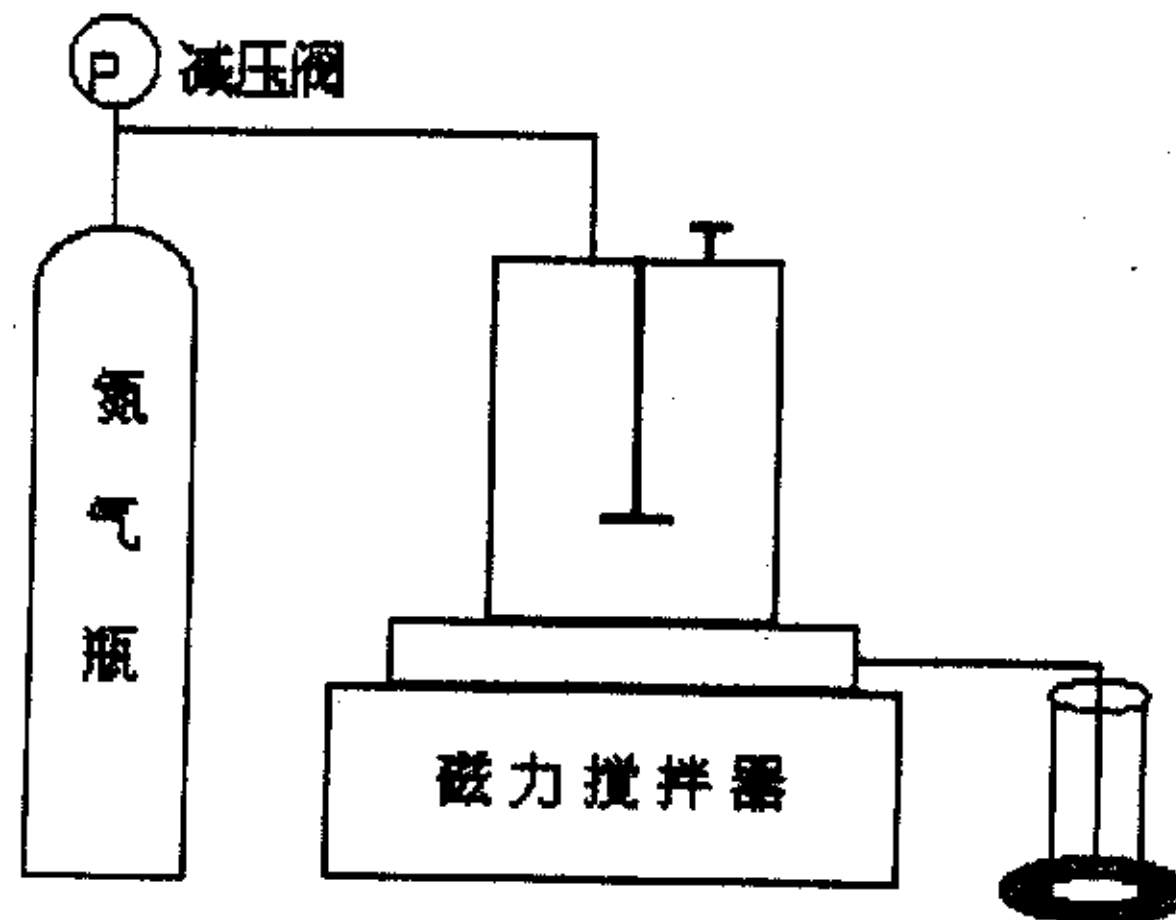


图 5-3 膜阻力评价试验装置示意图

图中通过调节高压氮气瓶的减压阀控制膜压力；终端过滤器内设磁力搅拌浆，在试验中起搅动作用；采出水在压力作用下，透过超滤膜流入量筒中，通过测得的体积，根据膜面积和时间换算成膜通量。

5.2.3 试验流程

膜通量受试验流程和操作条件的影响较大。为此，试验过程中对超滤膜通量统一按下面的流程进行：

(1) 新膜在清水中浸泡 24 h 后，用 0.10Mpa 压力预压 30min，在不同压力下测清水通量 J_i ；

(2) 新膜过滤清水后，放入盛有采出水的锥形瓶中，放在磁力搅拌器上搅拌 12h，取出膜用清水冲洗掉表面的大颗粒物，在不同压力下测清水通量 J_a ；

(3) 将采出水装入过滤杯中，在恒定压力 0.10Mpa 下，搅拌、过滤采出水，当达到稳定时，记录通量值 J_v ；

(4) 将上述浓缩的料液倒掉，加入清水，在不同压力下进行过滤试验测得通量 J_g 。

上述测通量的过程可用图 5-4 所示。

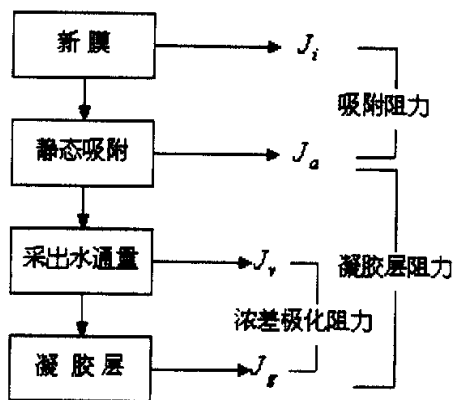


图 5-4 膜通量的流程示意图

5.3 试验结果与讨论

5.3.1 截留分子量影响

膜的截留分子量是影响膜性能的一个重要因素。一般来说，截留分子量越大通量也越大。因此，在保证出水要求的情况下，应尽量选择截留分子量较大的膜，以得到较高的透水通量。但在实际应用中，由于膜的吸附和料液性质的不同，导致通量并不与截留分子量呈比例关系。图 5-5 和 5-6 是不同截留分子量对膜相对阻力分布的影响。

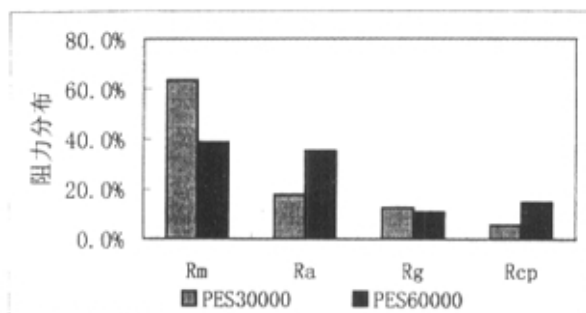


图 5-5 截留分子量为 30000 和 60000 的 PES 膜相对的阻力分布

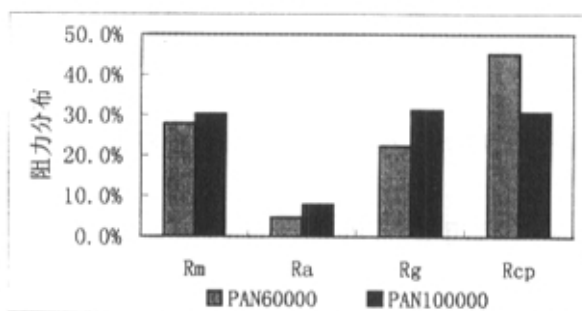


图 5-6 截留分子量为 60000 和 100000 的 PAN 膜相对的阻力分布

由图 5-5 可见, PES30000 膜自身阻力占 63.7%, 而 PES60000 膜自身阻力只占 38.6%, 但 PES60000 的吸附阻力所占比值是 PES30000 的二倍 (PES30000 为 17.8%, PES60000 为 35.5%)。在 PES30000 和 PES60000 膜中, 膜阻力和吸附阻力之和分别占总阻力的 81.5% 和 74.1%, 凝胶层阻力和浓差极化阻力之和分别只占总阻力的 18.5% 和 25.9%。因此对于 PES 膜来说, 随着膜的截留分子量的减小, 膜阻力所占比例也增加。

由图 5-6 可见, PAN60000 的膜阻力占总阻力的 27.8%, PAN100000 的膜阻力占 30.2%, 两者吸附阻力所占比例相差不多 (PAN60000 为 4.7%, PAN100000 为 7.9%)。但 PAN60000 和 PAN100000 的凝胶层阻力和浓差极化阻力之和分别占总阻力的 67.5% 和 61.9%。对于 PAN 膜, 截留分子量对膜阻力无明显影响。

从上述相对阻力分布图可以发现, 低截留分子量的超滤膜阻力所占比例较大, 相应通量较小, 而高截留分子量的膜相对阻力较低, 通量也较大。就本试验而言, 截留分子量为 30000 的膜阻力在阻力分布占绝对优势, 这显然对膜过滤不

利。而当截留分子量大于 60000 时，膜阻力大大下降，其它阻力上升为影响膜污染的主要因素。

但也有研究表明，在选择超滤膜时，高截留分子量的超滤膜尽管通量较高，但在过滤过程中，起始较高的通量会在膜表面截留更多的污染物，增加透膜阻力，在相同的操作条件下，跨膜压差减少，导致随后通量的下降。与此相反，低截留分子量的超滤膜尽管水通量较小，但膜表面污染物阻力相对较低，阻力增加容易控制，通量下降幅度较小。因此，在实际应用中应谨慎选择膜的截留分子量^[78]。

5.3.2 膜材料的影响

根据膜材料的亲、疏水性能，可将膜分为亲水膜和疏水膜。由于主要是用于废水处理，所以一般要求水通量高，因此多采用亲水膜，亲水性膜也比较耐污染。为了改进疏水膜的耐污染性，一般用对膜分离特性不产生很大影响的小分子化合物对膜进行预处理，如使用表面活性剂使膜表面覆盖一层保护层，这样可减少膜的吸附。不同膜材料对膜相对阻力的影响见图 5-7 和 5-8。

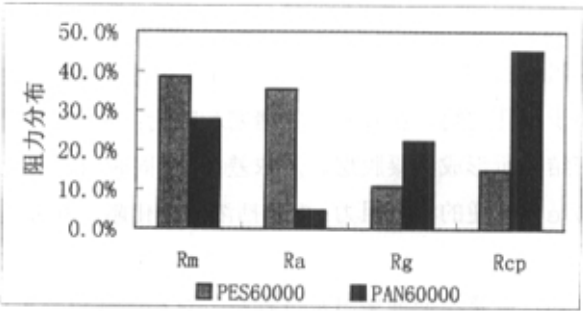


图 5-7 截留分子量为 60000 的 PES 和 PAN 膜相对的阻力分布

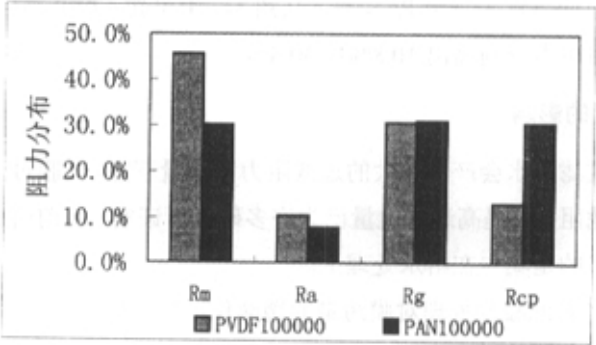


图 5-8 截留分子量为 100000 的 PVDF 和 PAN 膜相对的阻力分布

从图 5-7 可以看出, 截留分子量均为 60000 的 PES 和 PAN 膜, 其相对阻力相差很大。PES 膜的膜阻力、吸附阻力、凝胶层阻力和浓差极化阻力分别占总阻力的 38.6%, 35.5%, 10.9%, 15%; 而 PAN 膜的膜阻力、吸附阻力、凝胶层阻力和浓差极化阻力分别占总阻力的 27.8%, 4.7%, 22.3%, 45.2%。同时比较图 5-5 中可见, 在 PES 超滤过程中, 吸附现象是造成膜污染的主要因素(吸附阻力分别在 PES30000 和 PES60000 占 17.8%和 35.5%)。对于 PAN 膜, 吸附阻力只占 4.7%, 凝胶层阻力和浓差极化阻力所占比例均比 PES 膜高出许多, 二者之和占 PAN 膜总阻力的 67.5%, 可见凝胶层阻力和浓差极化阻力是造成 PAN 膜污染的关键因素。

图 5-8 是截留分子量均为 100000 的 PVDF 和 PAN 膜相对的阻力分布。PVDF 的膜阻力、吸附阻力、凝胶层阻力和浓差极化阻力分别占总阻力的 45.6%, 10.4%, 30.8%, 13.2%; PAN 的膜阻力、吸附阻力、凝胶层阻力和浓差极化阻力分别占 30.2%, 7.9%, 31.2%, 30.7%。比较这两种不同膜的阻力分布可知, PVDF 的膜阻力比 PAN 高许多, 吸附阻力与 PAN 膜相比都较小且相差不大。二者的凝胶层阻力也相差不大, 这可能是因为在相同操作条件下, 形成的凝胶层厚度相差不多所致。

对于膜污染阻力的划分, 有研究者认为可分为内部污染和外部污染^[79]。其中内部污染是指小于膜孔的物质在膜孔中的堵塞和吸附; 外部污染是指料液通过物化作用与膜紧密结合所形成的凝胶层以及浓差极化。同时, 根据水力清洗的效果, 把内部污染认为是不可逆的污染阻力; 把包括浓差极化阻力和凝胶层阻力认为是可逆污染阻力。

根据这一原则, 在超滤处理采出水过程中, 对相同截留分子量的 PVDF 和 PAN 膜来说, 应优先选用 PAN 膜, 因为在相对阻力分布中, PAN 膜自身阻力和吸附阻力之和比 PVDF 膜低 17.9%。同样道理, 对于相同截留分子量的 PES 和 PAN 膜而言, 也应该优先采用 PAN 膜, 从图 5-7 中可知, PES 膜比 PAN 膜的相对膜阻力和吸附阻力分别高出 10.8%和 30.8%。

5.3.3 其他因素的影响

用膜直接过滤原水会产生较大的过滤阻力和通量下降。在膜过滤前投加混凝剂可降低膜过滤阻力、提高透水通量已为许多研究所证实。目前研究混凝对膜过滤的影响比较多的是集中在给水处理上。

王晓昌等^[80]对混凝预处理对膜污染的缓解作用机理研究后, 认为主要是: 通过混凝预处理使小分子溶解性有机物聚集或吸附在金属氢氧化物上形成絮体, 这

些絮体在膜表面被截留,减少了进入膜孔的污染物质,从而减小了孔内吸附污染物的阻力;经过混凝预处理后颗粒尺寸和孔隙率增大,使形成的滤饼层阻力减小,渗透通量增大;颗粒直径增大,提高了颗粒的反向传输速度,从而减轻了有机物在膜表面的吸附沉积,增大了渗透通量。

但董秉直等^[81]的研究结果认为,投加混凝剂后的膜吸附阻力明显大于直接过滤原水时的吸附阻力,认为造成膜吸附污染的因素可能是铝,因而混凝剂投量不宜太大。投加适量的混凝剂则可有效地降低滤饼层阻力和浓差极化阻力,提高透水通量。这一点与上述研究者所得结论是一致的。

5.4 本章小结

本章首先介绍了膜过滤过程中膜阻力分布的情况,并在此基础上采用膜的相对阻力分布对膜污染情况进行评价。同时对膜相对阻力分布的试验方法、试验原理展开了较为详细的论述。

根据试验结果,分析了影响膜相对阻力分布的两个主要因素:膜的截留分子量和膜材料。试验表明,PES膜的膜阻力随着膜的截留分子量的减小而增加,而PAN膜的截留分子量对膜阻力无明显影响。建议在实际应用中应通过试验谨慎选择膜的截留分子量。

对不同的膜材料,截留分子量相同时,PAN膜的不可逆污染阻力均小于PVDF和PES膜。因而实际中应优先选用PAN膜。

虽然不同的研究者都证实,混凝是影响超滤膜阻力的重要因素。但本论文限于时间等原因未能进行有关混凝的试验,建议在以后的研究中应展开这方面的工作。

第6章 结论和建议

6.1 论文的主要结论

6.1.1 对油田采出水及其处理技术的评述

论文在查阅大量文献基础上,论述了油田采出水产生和其污染物存在状态及污染特征。特别指出陕北低渗透油田采出水具有高氯根、高含盐量、高含油量等特征。同时,陕北油田处于原油开采中期阶段,原油综合含水率逐年上升,对原有设施压力增加,冲击废水处理设施,使处理规模、注水流程不适应,因而开展本课题的研究具有积极的意义。

论文对目前国内外油田采出水的方法和工艺流程进行了归纳总结,并指出了现阶段采出水处理在工艺和技术方面存在的问题,评价了国内外油田采出水技术的发展趋势。

论文概述了膜法处理采出水的处理技术,指出膜分离技术在采出水处理中的优点及存在的主要问题。

6.1.2 试验的结论和意义

通过超滤处理采出水试验得出的主要结论有:

(1) 超滤处理采出水时,去除效果较理想,进水浓度变化对去除效果无明显影响。

(2) 压力相同,膜面流速变化对通量影响不大。在较低压力操作条件下,膜通量可在较长时间内维持相对稳定;高流速需要高能量的消耗,相应会提高运行成本。

(3) 膜面流速一定时,在低压力区,膜通量随压力增加而近似呈直线增加;而当压力增加至浓差极化起作用后,通量增加随压力提高呈曲线增加。

(4) 超滤处理采出水时,在较低流速和恒定通量条件下运行时,压力在较长时间内无显著增长;高流速运行时,压力上升较快,膜污染也越加严重。

(5) 料液浓缩倍数增大,膜通量逐渐下降,但出水水质变化不大。

结合本试验结果和分析,本论文认为,超滤处理油田采出水时,在处理水量一定时,应选取合适的膜面流速和操作压力。在相同条件下,恒通量运行可能是一种较为有利的运行方式。

论文简单介绍了几种膜污染模型和 Field 模型的推导,得到 Field 模型较为适用的统一表达式:

$$-\frac{dJ}{dt} = k(J - J^*)J^{2-n}$$

论文利用 Field 模型, 对超滤处理采出水的膜污染机理进行评价, 选择了适合试验运行条件下的最佳膜污染模型——完全堵塞过滤模型 ($n=2$)

$$J = (J_0 - J^*)\exp(-k_2 J_0 t) + J^*$$

同时, 应用完全堵塞过滤模型预测了膜通量下降规律和膜污染情况, 计算出相应参数, 确定了具体的膜污染数学模型。完全堵塞过滤模型的通量值与试验值相差不大, 两者相关性较好, 证明本论文所采用的膜污染模型和计算所得的数学表达式是正确的。因而该模型可用于超滤处理油田采出水预测膜最佳运行周期, 这对于以后的研究具有重要的指导作用。

论文通过对超滤过程中膜相对阻力分布的试验, 得出主要结论有:

(1) 当截留分子量小于 60000 时, PES 膜的膜阻力随着膜的截留分子量的减小而增加, 且膜阻力在相对阻力分布中在绝对优势; 对于截留分子量大于 60000 的 PAN 膜, 膜阻力所占比例较小。

(2) 截留分子量相同时, 对不同的膜材料, PAN 膜的不可逆污染阻力均小于 PVDF 和 PES 膜。

建议实际应用中, 在达到出水标准前提下, 就本试验所采用的三种膜中, 应优先选择适当截留分子量的 PAN 膜。

6.2 建议

(1) 在进一步试验中, 尽可能采用计算机在线控制的自动化手段。对超滤处理采出水过程中, 压力、流速和通量等进行编程控制, 这样既可以提高试验精度, 又可提高试验效率。

(2) 通过不同浓缩倍数的试验, 可知采出水进水浓度对膜通量有显著的影响。但限于试验条件, 本试验未能进行不同浓度下通量变化的试验。在进一步试验中, 应尽可能确定超滤处理采出水的极限浓度。

(3) 本试验根据所采用的清洗方法可以恢复初始膜通量值。但步骤比较复杂, 进一步试验中, 可针对不同清洗剂进行试验以提高清洗效果。

(4) 混凝是影响超滤膜阻力分布的重要因素。但本论文限于时间等原因未能进行有关混凝试验, 在以后的研究中应展开这方面的工作。

(5) 在 Field 模型中, k 与操作压力、料液浓度等因素相关。因此在进一步研究中, 在确定最佳的膜污染模型后, 如能把 k 与其他相关因素联系起来, 则可以很好地预测通量随时间的变化趋势, 对膜在实际工程中的应用具有重要参考价

值。

(6) 膜污染是宏观和微观现象的有机统一。目前,国内外对膜污染微观现象研究较少。在试验条件允许情况下,可以开展的研究有:利用电子扫描电镜(SEM)观察膜污染后膜孔内部情况;对超滤前后的采出水中组成颗粒物的粒径进行分析,确定造成膜污染的优势污染物等。

(7) 对超滤处理前后采出水的主要有机组成成分进行定量分析,确定超滤对难降解有机物的去除情况,评价采出水的可生化性。

(8) 本研究没有对超滤处理采出水的经济性进行分析。进一步研究中,可从膜组件的一次性投资和操作运行费用两方面着手展开这方面的研究。

符号说明

V 滤过液体积 (m^3)

A 膜的表面积 (m^2)

J 膜通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

a 膜的孔隙面积 (m^2)

σ 单位滤过液所堵塞的膜孔隙面积 (m^2/m^3)

ε_0 膜的孔隙率

B 单位面积上微粒去除率 (s^{-1})

j_c 完全堵塞过滤模型的极限通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

R 滤饼过滤模型的膜阻力 (m^{-1})

α 单位滤饼质量的阻力 (m kg^{-1})

m 单位面积上滤饼质量 (kg m^{-2})

k_c 滤饼过滤系数 (kg m^{-3})

S 单位面积上滤饼侵蚀率 ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

j_s 滤饼过滤模型的极限通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

B' 膜面流速作用下的去除率 (s^{-1})

j_i 中间堵塞过滤模型的极限通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

K_s' Hermia 模型中标准过滤模型的过滤系数

k Field 模型中的过滤系数

J' Field 模型中的极限通量 ($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

参考文献

- [1] 冈秦麟. 论我国的三次采油技术. 油气采收率技术, 1998, 5 (4): 1-8.
- [2] 夏富军, 张宝良. 聚合物驱采出水处理工艺研究. 油气田环境保护, 2001, 11 (3): 34-36.
- [3] 国家环境保护局编. 废物处理与综合利用 废水卷石油化工工业废水治理. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 9.
- [4] 于晓丽, 李斌莲. 油田采油废水的处理现状及发展前景. 石油与天然气化工, 2000, 29 (6): 327-328.
- [5] 关卫省. 含油废水物化法处理技术. 西安: 陕西科学技术出版社, 1999. 12.
- [6] 杨云霞, 张晓健. 我国油田采出水处理回注及技术进展. 给水排水, 2000, 26 (7): 32-35.
- [7] 北京水环境技术与设备研究中心等主编. 三废处理工程技术手册废水卷. 北京: 化学工业出版社, 2000. 4.
- [8] 巨全义, 武平仓, 罗春勋. 长庆马岭油田注水地层结垢的水化学特性. 油田化学, 1996, 13 (4): 326-330.
- [9] 西安公路交通大学. 永坪炼油厂污水处理研究报告. 西安公路交通大学, 1997. 10.
- [10] 穆从如. 石油开发对黄土高原地区生态环境的影响研究. 地理研究, 1994, 13 (4): 19-26.
- [11] 长安大学. 黄陵至延安段高速公路环境影响报告书. 长安大学, 2001. 10.
- [12] 黄廷林, 任磊. 黄土地区石油类污染物的径流污染模拟及模型预测. 中国环境科学, 2000, 20 (4): 345-348.
- [13] 张希衡主编. 水污染控制工程. 北京: 冶金工业出版社 (修订版), 1993. 4.
- [14] 王勇. 用水力旋流器净化油田采出水. 油气田环境保护, 1991, 4 (1): 25-29.
- [15] 赵东风. 采油废水用于低渗透油田注水处理工艺研究. 石油大学学报 (自然科学版), 1999, 23 (2): 109-110.
- [16] 关卫省, 赵方周. 水处理技术. 利用混凝法处理油田废水的研究, 1999, 25 (5): 307-310.
- [17] 关卫省, 朱唯, 朱浚黄. 复合絮凝剂XG977用于含油废水处理研究. 工业水处理, 2000, 20 (1): 17-19.
- [18] 赵朝成, 赵东风. 超临界水氧化技术处理含油污水研究. 干旱环境监测, 2001, 15 (1): 25-28.
- [19] 刘春英, 袁存光, 张超. 载铜活性炭催化氧化深度降解石油污水中的COD. 环境污染与防治, 2002, 24 (2): 90-93.
- [20] 张登庆, 任连锁, 裴峻峰等. 电气浮技术在油田采出水处理中的应用研究. 石油矿场机械, 2002, 31 (2): 11-14.
- [21] 戴树桂主编. 环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1997. 3.
- [22] 高斌, 王晓蓉, 章敏等. 改性土壤对模拟含油废水中油的吸附. 环境科学, 2000, 20 (3): 89-92.

- [23] 李哲, 刘振华, 张俊贞. SBR 法处理油田采出水. 城市环境与城市生态, 2000, 13(1): 41-42
- [24] 杜卫东, 陆晓华, 张仕权等. 采油废水 COD_{Cr} 处理设计和实验研究. 油气田环境保护, 2000, 10(1): 17-19.
- [25] 竺建荣, 沈海铭, 汪诚文等. 厌-好氧交替工艺处理辽河油田废水的试验. 环境科学, 1999, 20(1): 62-64.
- [26] 籍国东, 孙铁珩, 常士俊等. 自由表面流人工湿地处理超稠油废水. 环境科学, 2001, 22(4): 95-99.
- [27] 籍国东, 孙铁珩, 郭书海等. 稠油采出水的人工湿地塘床处理系统设计. 中国给水排水, 2002, 18(5): 62-64.
- [28] 籍国东, 孙铁珩, 常士俊等. 人工潜流湿地处理稠油采出水的实验研究. 环境科学学报, 2001, 21(5): 619-621.
- [29] 王永. 膜法处理油田采出水的进展. 膜科学与技术, 1998, 18(2): 6-10.
- [30] 王振波, 李发永, 金有海. 油田采出水处理技术现状及展望. 油气田环境保护, 2001, 11(1): 40-43.
- [31] 关卫省. 含油废水物化法处理技术. 西安: 陕西科学技术出版社, 1999. 12.
- [32] 金樑, 谢思琴, 顾宗濂等. 石油降解菌的分离、鉴定及其降解能力的研究. 应用与环境生物学报, 1999, 5(增刊): 127~129.
- [33] 陈复主编. 水处理技术及药剂大全. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [34] G. T. Tellez, N. Nirmalakhandan, J. L. Torresdey. Evaluton of biokinetic coefficients in degradation of oilfield produced water under varying salt concentrations. Wat. Res., 1995, 29(7): 1711-1718.
- [35] G. T. Tellez, N. Nirmalakhandan, J. L. Torresdey. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. Advances in Environmental Research, 2002, 6: 455-470.
- [36] C. R. Woolard, R. L. Irvine. Treatment of hypersaline wastewater in the SBR. Wat. Res., 1995, 29(4): 1159-1168.
- [37] 夏福军, 邓述波, 张宝良. 水力旋流器处理聚合物驱含油污水的研究. 工业水处理, 2002, 22(2): 14-16.
- [38] 陈忠喜, 邓述波, 夏福军. 横向流除油器处理油田含油污水的研究. 工业水处理, 2001, 21(1): 31-34.
- [39] E. Bessa, G. L. Sant'Anna, M. Dezotti. J. Adv. Oxid. Tech., 1999, 4(2): 196-202.
- [40] E. Bessa, G. L. Sant'Anna, M. Dezotti. Photocatalytic/H₂O₂ treatment of oil field produced waters. Applied Catalysis B: Environmental, 29(2001) 125-134.
- [41] S. Rubach, I. F. Saur. Onshore testing of produced water by electroflocculation. Filtration and Separation, 1997, 34(8): 877-882.

- [42] 陈雷, 祁佩时, 南军. 石油开采废水处理技术的现状与展望. 中国给水排水, 1999, 15 (11): 33-35.
- [43] 谷玉洪, 薛家慧, 刘凯文. 陶瓷微滤膜处理油田采出水试验. 油气田地面工程, 2001, 20(1): 18-19.
- [44] T. Bilstad, E. Espedal. Membrane separation of produced water. Wat. Sci. Tech., 1996, 34(9): 239-246.
- [45] K. Karakulski, A. Kozlowski, A. W. Morawski. Purification of oil water by ultrafiltration. Separations Technology, 1995, 5: 197-205.
- [46] 李发永, 李阳初, 孙亮等. 含油废水的超滤法处理. 水处理技术, 1995, 21 (3): 145-148.
- [47] 徐英, 李发永, 李阳初等. 用聚砜和磺化聚砜超滤膜处理含油污水的研究. 石油大学学报(自然科学版), 1997, 21 (2): 67-70.
- [48] 国家环境保护局编. 膜法分离技术及其应用. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- [49] 邵刚编著. 膜法水处理技术(第2版). 北京: 冶金工业出版社, 2000. 1.
- [50] 国家环境保护局编. 水与废水监测方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989. 5.
- [51] 骆广生, 邹财松, 孙永等. 微滤膜破乳技术的研究. 膜科学与技术, 2001, 21 (2): 62-65.
- [52] 王静荣, 吴光夏, 王正军等. 超滤法处理乳化油废水的研究. 环境科学, 1997, 18 (4): 53-55.
- [53] 刘忠洲, 续曙光, 李锁定. 微滤、超滤过程中的膜污染与清洗. 水处理技术, 1997, 23 (4): 187-193.
- [54] 吴光夏, 张东华, 刘忠洲等. 膜的负压清洗方法研究. 膜科学与技术, 1999, 19(4): 52-55.
- [55] 王静荣, 许成. 超滤法处理油田含油污水膜清洗方法的研究. 膜科学与技术, 2000, 20 (6): 23-25.
- [56] 张自杰主编. 排水工程(第三版). 北京: 中国建筑工业出版社, 1996. 6.
- [57] 王春梅, 谷和平, 王义刚等. 陶瓷微滤膜处理含油废水的工艺研究. 南京化工大学学报, 2000, 25 (5): 39-42.
- [58] 王春梅, 谷和平, 王义刚等. 陶瓷微滤膜处理含油废水的工艺研究. 南京化工大学学报, 2000, 25 (5): 39-42.
- [59] López, R. Villarroel; Elmaleh, S.; Ghaffor, N. Cross-flow ultrafiltration of hydrocarbon emulsions. J. Membrane Sci., 102(1995)55-64.
- [60] 顾国维, 何义亮编著. 膜生物反应器——在污水处理中的研究和应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 5.
- [61] 刘忠洲, 续曙光, 李锁定. 微滤、超滤过程中的膜污染与清洗. 水处理技术, 1997, 23(4) 187-193.
- [62] [美] Z. Amjad 主编. 反渗透—膜技术·水化学和工业应用. 北京: 化学工业出版社, 1999. 9.

- [63] M. Mulder 著. 膜技术基本原理 (第二版). 北京: 清华大学出版社, 1999. 2.
- [64] C. Teodosiu, O. Pastravanu, M. Macoveanu. Neural network models for ultrafiltration and backwashing. *Wat. Res.*,34(18):4371-4380.
- [65] M. Dornier, M. Decloux, G. Trystram et al. Dynamic modeling of crossflow microfiltration using neural network. *J. Membrane Sci.*,98(1995)263-373.
- [66] 王锦, 王晓昌. 超滤动态膜的类型及其数学模型. 西安建筑科技大学学报, 2001, 33 (3): 236-239.
- [67] R. W. Field, D. Wu, J. A. Howell et al. Critical flux concept for microfiltration fouling. *J. Membrane Sci.*,100(1995)259-272.
- [68] 汪荣鑫著. 数理统计. 西安: 西安交通大学出版社, 1986. 10.
- [69] 方开泰, 马长兴著. 正交与均匀试验设计. 北京: 科学出版社, 2001. 9.
- [70] 许振良. 膜法水处理技术. 北京: 化学工业出版社, 2001. 5.
- [71] 张国俊, 刘忠洲. 膜过滤中超滤膜污染机制的研究及防治技术进展. 膜科学与技术, 2001, 21 (4): 39-44.
- [72] 徐英, 李发永, 李阳初等. 用聚砜和磺化聚砜超滤膜处理含油污水的研究. 石油大学学报(自然科学版), 1997, 21(2): 67-70.
- [73] K. Majewska-Nowak, M. Kabsch-Korbutowicz, T. Winnicki. The effect of gas bubble flow on ultrafiltration efficiency. *Desalination*,126(1999)187-192.
- [74] Mi-Jung Um, Seong-Hoon Yoon, Chung-Hak Lee, et al. Flux enhancement with gas injection in crossflow ultrafiltration of oily wastewater. *Wat. Res.*,2001,35(17):4095-4101.
- [75] B. Tansel, W. Y. Bao, I. N. Tansel. Characterization of fouling kinetics in ultrafiltration systems by resistances in series model. *Desalination*,129(2000)7-14.
- [76] M. M. Dal-Cin, F. McLellan, C. N. Striez, et al. Membrane performance with a pulp mill effluent: Relative contributions of fouling mechanisms. *J. Membrane Sci.*,120(1996)273-285.
- [77] 刘广立, 常玉, 施汉昌等. 在超滤草浆黑液过程中膜阻力的分布. 中国环境科学, 2001, 21 (6): 560-563.
- [78] 吴志超、曾萍、顾国维. 膜截留分子量对污水分置式好氧膜生物反应器处理性能的影响. 膜科学与技术, 2001, 21 (4) :21-24.
- [79] 顾国维、何义亮编著. 膜生物反应器——在污水处理中的研究和应用. 北京: 化学工业出版社, 2002. 5.
- [80] 王晓昌, 王锦. 混凝—超滤去除腐殖酸的试验研究. 中国给水排水, 2002, 18(3):18-22.
- [81] 董秉直, 曹达文, 管晓涛等. 混凝对膜过滤的影响. 中国给水排水, 2002, 18(12):34-36.

致 谢

在论文即将完成之时，我要特别感谢我的导师关卫省老师。师者，传道，授业，解惑也。这正是对老师最好的写照。在三年的求学生涯中，老师诚恳待人、以诚为本的为人之道，是我人生学习的好榜样；老师渊博的知识和丰富的实践经验，使我在学习中收获许多；老师在平时生活中对我殷切的教诲和无私的帮助，我会铭记在心。

在廿年的学习中，我要特别感谢我的家人。是他们以不同寻常的方式培育我成长，是他们以最普通而又最伟大的亲情激励我不断前进。他们的平安健康是我最大心愿。

感谢陈花果老师和董良飞老师在试验、论文写作中和学习生活中的帮助和支持。

感谢环境工程试验室老师对本试验的全力支持，特别是邱立萍老师对试验分析的指导。

感谢师妹马立艳、师弟王新刚二人对本试验的协助。

最后感谢我的学友和朋友对我多年的关心和帮助。

余剑锋

2003 年 5 月 西安