



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202005088

中图分类号 X523

文献标识码 A

潘永强, 于丹丹, 杜春安, 等. 基于生化双膜工艺的油田采出水处理与资源化[J]. 环境工程学报, 2021, 15(2): 530-536.

PAN Yongqiang, YU Dandan, DU Chunan, et al. Preparation of boiler water by biochemical double membrane process treating oilfield produced water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(2): 530-536.

基于生化双膜工艺的油田采出水处理与资源化

潘永强^{1,*}, 于丹丹¹, 杜春安², 刘雨文³, 孙静³, 苗长波³

1. 中国石化胜利油田分公司石油工程技术研究院, 东营 257000

2. 中国石油大学(北京)克拉玛依校区, 克拉玛依 834000

3. 中国石化胜利油田分公司滨南采油厂, 滨州 256600

第一作者: 潘永强(1976—), 男, 学士, 副研究员。研究方向: 油田污水处理工作。E-mail: yqpan2000@163.com

*通信作者

摘要 针对胜利油田油井采出水处理负荷过大但锅炉用水短缺的问题, 对油井采出水进行生化双膜工艺处理, 处理后的产水用于锅炉给水, 浓水用于低渗油田回注。开展了规模为 $200 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 的中试实验, 重点研究了超滤进水悬浮物与超滤膜污染的关系, 考察了反渗透进水压力、进水温度对产水率、膜通量和透盐率的影响。结果表明: 生化处理后的油田采出水中的悬浮物含量与膜污染速度无关, 跨膜压差 ΔP 的增加速度为 $0.000\ 046\ 2 \text{ MPa} \cdot \text{d}^{-1}$; 增大反渗透进水压力会导致产水率增加、膜通量增加、透盐率降低; 升高进水温度会导致产水率增加、膜通量增加、透盐率升高; 生化处理后的采出水含油量为 $0.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 超滤后悬浮物为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 反渗透后产水电导率为 $81 \sim 245 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 可满足锅炉给水 SY/T 0097-2016 设计规范中对含油量、悬浮物和矿化度等指标的进水要求。

关键词 采出水; 生化; 双膜; 跨膜压差; 浓差极化

我国大部分油田已进入高含水开采期。油田在生产开发过程中产生大量的采出水, 而热采工艺需要消耗大量的蒸汽, 蒸汽的水源主要是自来水, 导致采出水处理量和回注量逐年增加^[1], 同时也消耗了大量的淡水资源。为了解决这一难题, 近年来对采出水资源化进行了较多的研究^[2]。

资源化利用的关键是解决采出水中含油量、悬浮物、矿化度、硬度过高的问题^[3]。目前, 较为成熟的技术是 MVR^[4-5] 和反渗透工艺。MVR 工艺的优点是产水率高, 适用于高矿化度水质, 但由于其成本较高、核心技术不易掌握, 限制了推广范围, 而反渗透工艺在一定程度上克服了这些缺点。反渗透膜不仅能有效去除有机物、降低 COD, 而且具有优异的脱盐效果^[6]。采出水进行反渗透处理前通常需要利用超滤工艺进行预处理, 超滤的主要作用是为了去除水中的悬浮物和细菌, 以达到保护反渗透膜的目的。超滤工艺之前也需要进行预处理, 主要是为了减轻采出水中原油对超滤膜的污染问题, 以延长超滤膜的使用寿命。常用的超滤预处理工艺有混凝沉降、多介质过滤、生化, 其中生化工艺对原油的去除较为彻底, 能耗较低, 是一种较为理想的超滤预处理工艺。油田采出水利用生化双膜工艺制备锅炉用水技术尚未大规模推广, 笔者^[7-8] 通过近 2 年的生化

收稿日期: 2020-05-15; 录用日期: 2020-09-21

基金项目: 中石化科技攻关项目 (320080)

超滤工艺和 7 个月的生化双膜工艺研究发现，油田采出水利用生化双膜工艺制备锅炉用水，实现采出水的资源化利用是非常有前景的，既具有经济效益，又具有社会效益。

在之前的研究^[9]中已对预处理及生化工艺进行了详细介绍。本研究重点研究了超滤进水悬浮物与超滤膜污染之间的关系，分别考察了反渗透进水压力、进水温度对产水率、膜通量和透盐率的影响。

1 水质分析及工艺流程

1.1 水质分析

对采出水的水质进行了多次检测，水质较为稳定：pH=7.55、温度为 48 ℃、SS 为 50 mg·L⁻¹、含油量为 127 mg·L⁻¹、COD 为 376 mg·L⁻¹、BOD 为 125 mg·L⁻¹、HCO₃⁻为 614 mg·L⁻¹、总硬度为 1 400 mg·L⁻¹、TDS 为 18 100 mg·L⁻¹、电导率为 30 348 μs·cm⁻¹。以上结果表明，采出水具有高含油、高矿化度、高 COD 的特点，将采出水用于锅炉给水必须进行脱盐，脱盐采用的工艺为反渗透，反渗透对进水水质有一定的要求，因此，需要对采出水进行降温、除油、降 COD、降悬浮物等预处理。

1.2 工艺流程

整套流程包括预处理、生化、超滤、反渗透 4 个部分，超滤前部分自 2018 年 6 月开始运行，2019 年 10 月接入反渗透流程，整套工艺流程如图 1 所示。

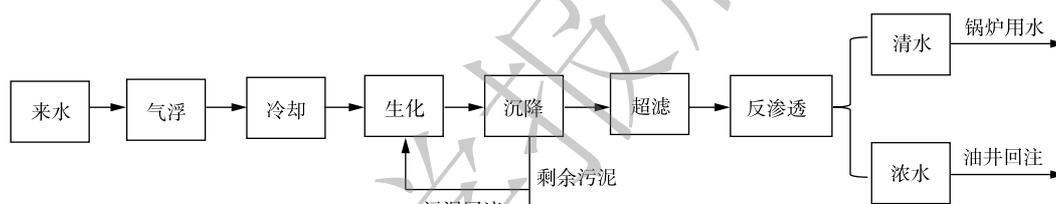


图 1 工艺流程

Fig. 1 Technological process

1) 预处理包括气浮和降温 2 个单元。来水首先进行气浮工艺，处理能力为 10 m³·h⁻¹，可去除大部分含油和悬浮物，降低生化部分负荷。风式冷却塔将来水的温度由 48 ℃降低到 35 ℃以下，为微生物提供合适的生长温度。生化采用的是 MBBR 工艺，生化池的有效体积为 100 m³。加入填料 40 m³，材质为 HDPE，直径为 25 mm，高为 10 mm。活性污泥为 2 000 mg·L⁻¹，功能菌种的发酵液为 6 m³，初期加入碳源、氮源，7 d 后生化运行正常，不再加入碳氮等营养物质。生化曝气采用的是罗茨风机，风量为 4 m³·min⁻¹，沉降采用拉美兰沉降池，停留时间为 2 h。连续检测生化后采出水的含油量，并与来水和气浮后对比。

2) 超滤采用 PVDF 管式中空纤维膜，过滤精度为 30 nm，过滤方式采用的是死端过滤，超滤综合产水率大于 97%。在线检测超滤进水压力、浓水压力、产水压力，并计算跨膜压差。每 2 d 人工检测 1 次超滤进水悬浮物，记录同一时间的跨膜压差，分析悬浮物对膜污染的影响。不定期检测超滤产水含油量、悬浮物和 pH。

跨膜压差根据式 (1) 进行计算。

$$\Delta P = (P_1 + P_2) / 2 - P_3 \quad (1)$$

式中： ΔP 为跨膜压差，MPa； P_1 为进水压力，MPa； P_2 为浓水压力，MPa； P_3 为产水压力，MPa。

3) 反渗透采用的是陶氏提供的专用反渗透膜。进水泵为固定频率，最高可提供 2.3 MPa 的进水压力，通过控制浓水阀门调节进水压力。通过调节风式冷却塔和系统进水量调节整个系统水温。在线检测系统的进水压力、进水量、产水量、浓水量、温度、电导率，并计算产水率和膜通量。

分析进水压力、进水温度与产水率、膜通量、透盐率的关系。不定期检测反渗透产水的含油量、悬浮物、矿化度、硬度和 pH。

反渗过程中膜通量根据式(2)进行计算。产水率根据式(3)进行计算。

$$J_w = A(\Delta P - \Delta P_s) \quad (2)$$

式中： J_w 为膜通量， $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$ ； A 为纯水渗透系数； ΔP 为膜两侧压力差，MPa； ΔP_s 为膜两侧渗透压差，MPa。

$$K = 0.001 J_w S / Q \quad (3)$$

式中： K 为产水率； J_w 为膜通量， $L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$ ； S 为膜面积， m^2 ； Q 为进水量， $m^3 \cdot h^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 采出水经过预处理和生化后含油量的变化

采出水经过气浮和生化后的含油量指标变化如图2所示。来水平均含油量为 $127 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；气浮出水平均含油量为 $5.14 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；生化出水平均含油量为 $0.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

气浮可以去除大部分原油，去除率为 96.0%，剩余的 4% 原油为乳化油和溶解油，均匀分布在采出水中，原油直径小于 $10 \mu\text{m}$ ，如图3所示。这部分原油利用絮凝和其他常规的方法难以去除，而功能性菌种具有较高的浓度和较大的比表面积，可以比较彻底地降解这部分剩余原油，降解率为 3.6%。

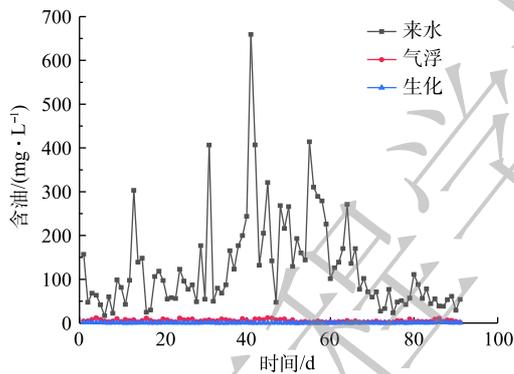


图2 油含量跟踪检测

Fig. 2 Tracking detection of oil content

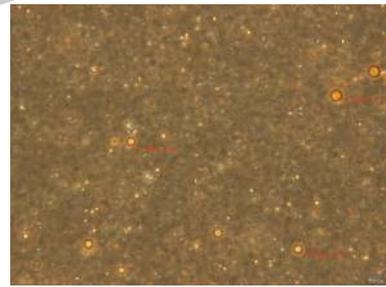
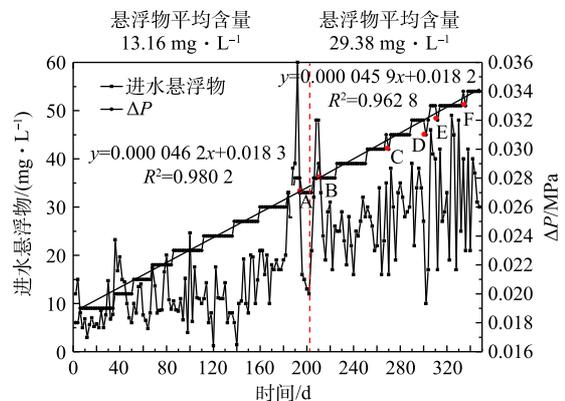


图3 乳化原油显微镜照片($\times 400$)

Fig. 3 Micrograph of emulsified crude oil($\times 400$)

2.2 超滤跨膜压差的变化

每 2 d 取一组跨膜压差，跨膜压差的变化如图4所示。实验总共选取了 174 组数据，由于来水水源某些参数的变化，导致生化后采出水的悬浮物含量增加。前 102 组数据为来水水源变化前数据，进水悬浮物平均为 $13.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， ΔP 的增加速度为 $0.000\ 046\ 2 \text{ MPa} \cdot \text{d}^{-1}$ ，即每年增加 $0.016\ 9 \text{ MPa}$ ，后 72 组数据为来水水源变化后数据，悬浮物平均为 $29.38 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ， ΔP 的增加速度为 $0.000\ 045\ 9 \text{ MPa} \cdot \text{d}^{-1}$ ，即每年增加 $0.016\ 8 \text{ MPa}$ 。对于生化处理后的油田采出水，超滤进水中悬浮物的数量与 ΔP 的增加速度无



注：A~F为跨膜压差较前一数据点降低了0.001MPa。

图4 跨膜压差变化

Fig. 4 Changes of transmembrane pressure drop

关。即在一定范围内，超滤膜的污染速度与进水悬浮物的数量无关。

跨膜压差为超滤膜运行的重要指标之一，其增大速度主要表征超滤膜污染的程度，一般跨膜压差达到 0.06 MPa 需要对超滤膜进行化学清洗，那么第 1 次化学清洗，需要的时间为 $(0.06-0.0182)/0.0168=2.5$ a。由此可见，经过生化处理后的采出水悬浮物虽然较高，但是对超滤膜污染程度较小。

在运行过程中，跨膜压差 A、B、C、D、E、F 等 6 个点较前一数据降低了 0.001 MPa，原因是由于这 6 个点对应的悬浮物较前一数据均有较大幅度的波动。由此可见，进水悬浮物数值短时间较大波动会引起跨膜压差暂时增高或降低，当悬浮物数值正常后，跨膜压差可以恢复到前期水平。

2.3 进水压力、进水温度与产水率、膜通量、透盐率的关系

1) 通过调节浓水阀调节进水压力，产水率及膜通量的变化如图 5 所示，透盐率的变化如图 6 所示。产水率随着进水压力的增大而增加，进水压力每增加 0.1 MPa，产水率增加 13%~37%，膜通量增加 9%~33%。根据溶解-扩散模型^[10]，进水压力增加的同时，跨膜压差增加，导致 J_w 增大。在膜通量 J_w 增加的同时， Q 减小， K 增大，并且 K 增大的速度大于 J_w 增大的速度。透盐率随着进水压力的增大而减小，进水压力每增加 0.1 MPa，透盐率减小 3%~14%。

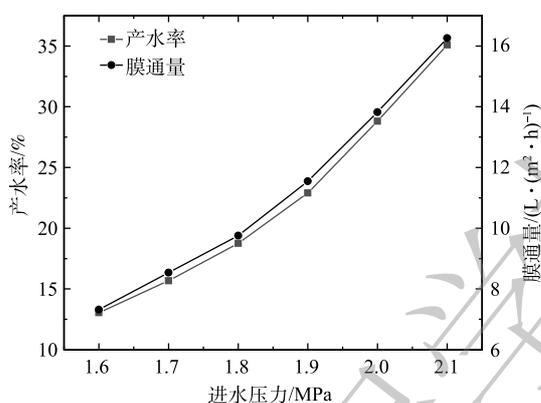


图 5 进水压力与产水率、膜通量的关系 (30 °C)

Fig. 5 Relationship between influent pressure, water yield and membrane flux (30 °C)

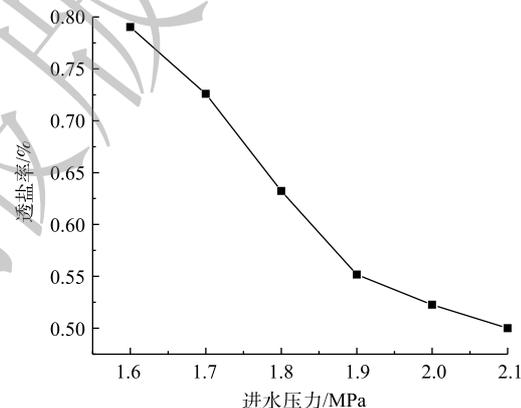


图 6 进水压力与透盐率关系 (30 °C)

Fig. 6 Relationship between influent pressure and salt permeability (30 °C)

增加进水压力的方式有 2 种：方式 A，调节浓水阀，减小浓水流量；方式 B，增加进水泵频次。进水压力增加的同时可以带来其他参数的变化，结果如表 1 所示。本研究采用方式 A 提高进水压力。

表 1 不同调节方式提高进水压力对比

Table 1 Comparison of the increase of inlet water pressure responding to different regulation methods

调节方式	进水压力	浓水压力	进水量	浓水量	产水量	产水率	膜通量	透盐率
A	增大	增大	减小	减小	增大	增大	增大	减小
B	增大	增大	增大	增大	增大	增大	增大	减小

有研究^[11]表明，采用方式 A 增加进水压力可以提高透盐率，与本实验结果相反，文献中关于浓差极化变化的观点无法解释本实验的现象。有研究^[12-17]表明，采用方式 B 增加进水压力，进水量、浓水量和产水率随之增加，浓水量的增加导致了膜表面浓差极化现象减弱，因此进水侧膜表面离子浓度减小，从而导致产水的离子浓度降低，即透盐率降低。但方式 B 增加进水压力导致浓

差极化减小的结论需要论证, 浓差极化的变化取决于膜表面水流的径向速度和纵向速度, 径向速度变大可增强浓差极化现象, 纵向速度变大可减弱浓差极化现象。如表2所示, 2种方式的产水率均有所增大, 因此, $V_{\text{径}}/V_{\text{纵}}$ 值均增大。在方式A和方式B中, 提高进水压力均会导致浓差极化现象增强。

笔者认为, 根据选择吸附毛细管理论, RO膜表面的浓差极化现象增加导致膜表面的各种离子浓度增加, 相互排斥作用加强, 因此, 各种离子透过RO膜难度增大。随着进水压力的增大, 膜通量和透盐量同时增加, 而透盐量增加的速度小于膜通量增加的速度, 因此, 产水的含盐量减小, 透盐率减小。本研究结果表明, 在一定范围内, 如果只考虑透盐率因素, 增加反渗透工艺的浓差极化可以降低透盐率。综上所述, 在一定范围内, 提高进水压力既可以增加产水率, 又可以降低透盐率, 有利于整套系统的运行。

2) 通过调节风式冷却塔和系统进水量改变RO进水温度, 产水率及膜通量的变化如图7所示, 透盐率的变化如图8所示。在压力不变的情况下, 产水率随着水温的升高而增加, 进水温度每升高1℃, 产水率增加约0.25%, 膜通量增加约0.47%, 随着温度升高, 水的黏度变小, 因此, 膜通量和进水量均有增加。根据式(3)可知, 进水量 Q 随着温度的增加而升高, 因此, 膜通量 J_w 增加的速度大于产水率 K 增加的速度。在压力不变的情况下, 透盐率随着水温的升高而升高, 进水温度每升高1℃, 透盐率增加约6.7%。水温的升高同样会导致透盐率的增大, 这主要是因为盐分透过膜的扩散速度会因水温的升高而加快^[18]。

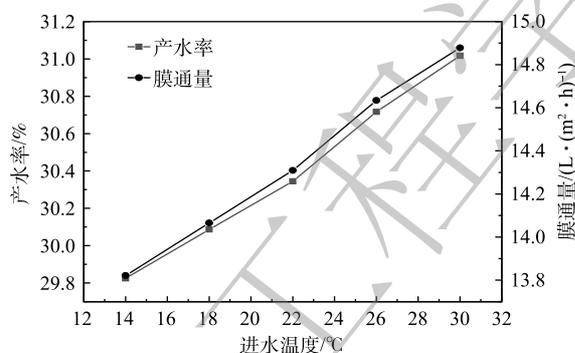


图7 进水温度与产水率、膜通量的关系 (2.0 MPa)

Fig. 7 Relationship between influent temperature and water yield, membrane flux (2.0 MPa)

表2 不同调节方式对膜表面水流速度影响

Table 2 Effect of different regulating methods on the flow velocity of membrane surface

调节方式	$V_{\text{径}}$	$V_{\text{纵}}$	$V_{\text{径}}/V_{\text{纵}}$
A	增大	减小	增大
B	增大	增大	增大

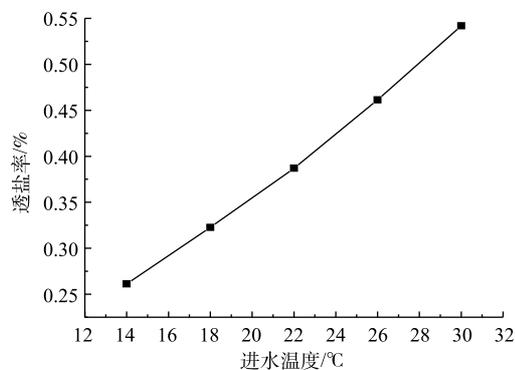


图8 进水温度与产水率、膜通量的关系 (2.0 MPa)

Fig. 8 Relationship between influent temperature and salt permeability (2.0 MPa)

综上所述, 在一定范围内, 提高RO系统进水温度可以增加产水率和透盐率, 整套系统可以根据产水水质和水量的要求以调节进水温度。

2.4 生化双膜工艺各个节点的指标变化

对整个流程各个节点的指标进行检测, 并与锅炉给水(SY/T 0097-2016)指标进行对比, 结果如表3所示。含油量、悬浮物和矿化度等指标完全满足锅炉给水的要求。

pH由7.31下降到6.86, 这是因为RO膜可以脱除溶解性的离子而不能脱除溶解性的气体, 产水中的 CO_2 和进水中 CO_2 的基本相等, 而产水中 HCO_3^- 大幅度减少, 由于水中的 CO_2 和 HCO_3^- 存在平衡方程(式(4)), 因此, 原有的平衡被打破, 平衡方程式向右移动, 导致 H^+ 浓度增加, 故导致pH下降。

表3 工艺节点水质变化

Table 3 Changes in the water quality of the process nodes

工艺节点	含油量/(mg·L ⁻¹)	悬浮物/(mg·L ⁻¹)	矿化度/(mg·L ⁻¹)	硬度/(mg·L ⁻¹)	pH
来水	127	50	18 100	1 440	7.55
生化	0.63	19.92	—	—	7.32
超滤	0.2	0.2	—	—	7.31
RO	0	0	81	0.36	6.86
锅炉给水	≤2	≤2	≤7 000	≤0.1	7.5~11

注：—代表未检测。



RO 水中的硬度和 pH 未达到锅炉给水的标准，使用常规的树脂交换可以除掉残余硬度，用液碱可以调节 pH，在此不做深入研究。

3 结论

1) 油田采出水经过气浮后，剩余的原油以乳化油和溶解油的形态存在，直径小于 10 μm，经过生化处理后，水中的剩余原油为 0.63 mg·L⁻¹，满足超滤膜的进水要求。

2) 生化处理后的油田采出水，对超滤膜的污染程度很小，在一定范围内，水中的悬浮物含量与膜污染速度无关，跨膜压差 ΔP 的增加速度为 0.000 046 2 MPa·d⁻¹；进水悬浮物数值短时间较大波动会引起跨膜压差的暂时升高或降低，当悬浮物数值恢复正常后，跨膜压差可以恢复到前期水平。

3) 增大反渗透进水压力会导致产水率增加、膜通量增加、透盐率降低，产水率和膜通量增加是膜两侧压力差增大的结果，透盐率降低，是浓差极化加强导致的结果；升高进水温度会导致产水率增加、膜通量增加、透盐率增加，产水率和膜通量增加是水粘度变小的结果，透盐率升高，是水中的离子扩散速度变大的结果。

4) 油田采出水利用生化双膜工艺制备锅炉用水的方法是可行的。处理后的水质含油量为 0 mg·L⁻¹、悬浮物为 0 mg·L⁻¹、矿化度为 81 mg·L⁻¹，可以达到锅炉给水的要求；而硬度和 pH 达不到锅炉给水的标准，需要进一步处理。

参考文献

- [1] 杜春安, 马力, 吴晓玲, 等. 胜利油田污水资源化利用技术研究进展[J]. 石油与天然气化工, 2012, 41(4): 432-434.
- [2] 郑路, 李学凤, 占程程, 等. 采油污水资源化利用技术研究[J]. 石油天然气学报, 2012, 34(9): 346-347.
- [3] JOU C G, HUANG G C. A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixed-film bioreactor[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7: 463-469.
- [4] 刘立, 张继军, 刘燕, 等. 机械蒸汽再压缩技术在蒸发领域的应用[J]. 化学工程, 2014, 42(7): 1-5.
- [5] 袁鹏, 雷江辉, 马尧, 等. 新疆油田超稠油采出水处理技术优化研究[J]. 化学工程, 2018, 37(8): 33-36.
- [6] 李长波, 赵国峥, 邱峰, 等. 超滤-反渗透双膜技术深度处理乙烯生产废水[J]. 环境工程, 2014, 33(7): 24-28.
- [7] 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.
- [8] 窦茂卫, 苏保卫, 高学理, 等. 油田采出水膜法处理技术应用研究进展[J]. 环境科学与技术, 2011, 34(8): 124-130.
- [9] 潘永强, 于丹丹, 谭晓明, 等. MBBR-超滤工艺在低渗透油田回注水中的应用[J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(4): 111-116.
- [10] WIJMANS J G, BAKER R W. The solution-diffusion model: A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 107(1): 1-21.
- [11] 靖大卫. 反渗透系统优化设计与运行[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.

- [12] 王建泰, 李天增, 苏宏, 等. 反渗透处理尾矿废水脱盐率的影响因素研究[J]. *工业水处理*, 2009, 29(2): 32-34.
- [13] 陈伟山, 李建军, 杨彦虎, 等. 反渗透工艺处理工业废水的影响因素研究[J]. *铀矿冶*, 2018, 37(1): 42-46.
- [14] 赵雯, 汪勉, 罗超, 等. 反渗透膜处理高含盐废水影响因素实验研究[J]. *水处理技术*, 2018, 44(8): 81-85.
- [15] 徐腊梅, 夏罡, 毕飞, 等. 反渗透系统中浓差极化的影响[J]. *工业水处理*, 2004, 24(1): 63-65.
- [16] 徐绍东, 安占强, 张志岭. 反渗透制取纯水技术[J]. *中国氯碱*, 2008, 28(2): 30-32.
- [17] 陈华, 赵世伟, 夏鑫, 等. 影响反渗透制备脱离子水的运行因素[J]. *中国氯碱*, 2012, 32(11): 45-47.
- [18] 靖大为, 贾丽媛. 反渗透系统膜通量均衡工艺[J]. *水处理技术*, 2005, 31(1): 11-15.

(本文编辑: 曲娜, 张利田, 郑晓梅)

Preparation of boiler water by biochemical double membrane process treating oilfield produced water

PAN Yongqiang^{1,*}, YU Dandan¹, DU Chunan², LIU Yuwen³, SUN Jing³, MIAO Changbo³

1. Petroleum Engineering Technology Research Institute of Sinopec Shengli Oilfield, Dongying 257000, China

2. China University of Petroleum-Beijing At Karamay, Karamay 834000, China

3. Binnan Oil Production Plant of Sinopec Shengli Oilfield, Binzhou 256600, China

*Corresponding author, E-mail: yqpan2000@163.com

Abstract Aiming at the problem of excessive load of oil well produced water treatment in Shengli Oilfield and shortage of boiler water, the oil well produced water was treated by a biochemical double membrane process. The treated water was used for boiler feeding water and the concentrated water was used for low permeability oilfield reinjection. A pilot experiment with a scale of $200 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ was conducted to mainly study the relationship between the suspended solids in ultrafiltration influent and ultrafiltration membrane fouling, and the effects of the pressure and temperature reverse osmosis inlet on water production rate, membrane flux and salt penetration rate. The results show that the content of suspended solids in the treated oilfield produced water by biochemical treatment was irrelevant to the rate of membrane fouling, and the increase rate of transmembrane pressure ΔP was $0.000\ 046\ 2 \text{ MPa} \cdot \text{d}^{-1}$. The increase of the pressure of reverse osmosis inlet resulted in the increase of water production and membrane flux and the decrease of the salt permeability. The increase of the inlet water temperature elevated the water production rate, the membrane flux and the salt permeability; the oil content of the produced water after biochemical treatment was $0.63 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The suspended solids after ultrafiltration was $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, and the conductivity of the water produced after reverse osmosis was $81 \sim 245 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, which can meet the requirements for oil content, suspended solids and salinity in the boiler feeding water design specification of SY/T 0097-2016.

Keywords produced water; biochemical; double membrane; transmembrane pressure difference; concentration polarization