

浅谈正渗透技术在油气开采废水处理中的应用

李 龙¹ 张彦峰²

1. 延长气田采气三厂延 439 采气大队 陕西省志丹县 717500

2. 延长油田股份有限公司志丹采油厂 陕西省志丹县 717500

摘 要: 正渗透技术作为一种新兴的膜技术以其低能耗、耐污染的特点在国际上受到越来越多的关注,并且在海水淡化、绿色能源、航空航天、食品浓缩等多个行业得到了迅速发展。本文从正渗透技术概述、特点、影响因素和油气开采废水处理方面进行了论述,并展望了该领域未来的发展方向。

关键词: 正渗透技术; 油气开采; 废水处理

Discussion on the application of forward osmosis technology in the treatment of oil and gas production wastewater

Li Long¹, zhang Yanfeng²

1. Yan439 Gas Production Brigade, No.3 Gas Production Plant of Yanchang Gas Field, Zhidan County, Shaanxi province 717500, China

2. Zhidan Oil Production Plant, Yanchang Oilfield Company Limited, Zhidan County, Shaanxi province 717500, China

Abstract: Forward osmosis technology as a new membrane technology for its low energy consumption, pollution resistance characteristics of more and more attention in the world, and in seawater desalination, green energy, aerospace, food concentration and other industries have been rapidly developed. In this paper, the forward osmosis technology overview, characteristics, influencing factors and oil and gas production wastewater treatment are discussed, and the future development direction of this field is forecasted.

Keywords: forward osmosis technology; Oil and gas exploitation; Wastewater treatment

前言:

在过去十年来,正渗透科技已经在废水处理、海洋苦咸水淡化,以及食品加热及其发电等领域吸引了人们更广泛的科研关注。但随着世界上非常规石油资源的持续开发,在石油利用过程中产生的废物(如钻井泥浆、水力压裂返排液、生产废水)的处置问题就显得日益关键。作为一种具有发展前景的新型脱盐工艺,已经无法与常规印染污水处理相比的正渗透技术,在处理含物质复杂、高盐、高污染的石油开发污水时已表现出优越性。本篇就正渗透技术及在石油开发印染污水中的运用作了简要阐述,为当前石油开发印染污水技术提供借鉴。

一、正渗透技术的概念

正渗透性(Forward Osmosis),又叫做渗漏,是一个自然科学界中普遍出现的自然物理现状。以水为例,在FO流程中,水分子通过选择性零点五透膜在水化学势高

的部分(低渗透压一边)自动地传输到水化学势低的部分(高渗透压一边)。当反应物中与盐水二个渗入压不同的溶液之间被零点五透膜所分隔时,它就会自发的利用零点五透薄膜从盐水一边扩展到盐水一边,使盐水一边的水位差继续增加,直到二个液体的液位压差远小于膜二端的渗透力差值而终止。反渗透工程就是通过向在盐水一边施以相应的压强克服渗入压,从而促使它从盐水一边扩展到盐水一边。当在盐水一边施以的压强等于二个液体的渗透力差值时,它继续从盐水一边扩展到盐水一边,则这一反应就变成了减压渗入或压力阻尼渗入,它同时又是一个正渗反应。正渗透性工艺的主要推动力来自于二种溶剂的化学势差和渗透压差异本身,由于没有外加压力,具备低能耗、低膜污染、不宜结垢等的优点,在脱盐、中国近代史、能源利用和水净化等方面都有着广阔的使用前景。

二、正渗透的工作过程

(一) 正渗透膜的结构

正渗透过程的核心技术是正渗透薄膜。任何一个选择性渗透薄膜都可当作正渗透薄膜应用, 主要包括细菌薄膜和合成膜两种。一七四八年法国学者 Abbe Nolli 用猪膀胱尿道进行渗透实验, 许多植物的外皮等部位内部存在多孔结构, 也可当作零点五渗透薄膜应用。20世纪30年代发现了醋酸纤维素薄膜; 40年代, 离子交换的吸附薄膜得以广泛研究和应用; 50年代, 英国研究者如 Sourirajan 等进行了反渗透薄膜分离技术的试验和理论探讨, 后来又相继出现了醋酸纤维素薄膜、芳香聚酰胺薄膜等。

渗透层通常包含二个部分, 内侧是疏松多孔的结构, 称为基础层; 外侧则是一个较紧密的皮层, 称为选择层和隔离层。薄膜的选择性主要来自对皮层的选择性渗透。而评价可渗透薄膜特性的主要指标包括水通量、盐截留度、分离效果等。

(二) 正渗透膜的特点

实践中证明, 理想的正渗透性薄膜应该具备如下一些特性: (1) 膜的皮层尽量致密。致密的皮层能够大大减少吸收液中的盐的相反渗透混量, 并且能够保持较高的盐截留率; (2) 多孔支持层应该尽量薄, 孔隙率要低。支持层越薄, 物料的传质电阻越小, 水通量就越大; 而且支持层的孔隙率低, 能够合理的尽量减少膜内的浓差极化现象; (3) 膜材质的亲水性要好。亲水性的膜材质能够增加水通量, 并且增加膜的抗污染力量; (4) 膜应具备较高的机械性能。机械性能好的膜能够增长其寿命, 节约成本; (5) 具备了更高的耐化学腐蚀力量和较广的 pH 值范围。正渗透膜还需要相对原材料水和吸收液能保持的化学稳定性, 因此在使用膜从事污水处理、海水淡化等工程使用时, 应该确保膜的基本结构不被损伤。

(三) 浓差极化的分类

在影响膜水通量与隔离效果的诸多原因中, 浓差极化也是不能忽视的一种主要原因, 而浓差极化又可分成外浓差极化与内浓差极化二类。在渗透压的驱使下, 待高浓度溶质输送至薄膜的表层, 而被截留的溶质在薄膜表层周围进一步的积累, 最终导致在薄膜表层处的溶质含量大大超过了它在溶液本身中的含量, 这样在薄膜表层外部所出现的浓差极化现象就成为外浓差极化, 而这个特殊现象不但产生在正渗透性流程中, 在以压强为主要推动力的膜处理过程中也会出现; 内浓差极化则一般出现在非对称性的多孔支撑层的孔隙里面, 内浓差极化也是正渗透性流程中所特殊的现状。正渗透性层中如果用了均匀性的均质层, 则只产生外浓差极化, 当原材料溶液流过层的选择性分离层时, 稀溶物在皮层上大量积累, 从而产生了浓缩性的外浓差极化, 该极化现象使原材料溶液侧膜表层的渗透压增加, 进而使有效渗透力差

减小。与此同时, 离层的另一种接触面的吸收水被从原材料溶液侧渗出来的水溶液不断稀释, 从而使得薄膜表层处的吸收水含量和渗透压都减少了, 这就是稀释的外浓差极化。

(四) 浓差极化的影响

不论是浓缩性的外浓差极化或者稀释性的外浓差极化, 都能够导致主体水溶液的实际渗透性差减小, 导致水溶液通量的减少。外浓差极化问题产生的不良作用, 能够通过提高膜表层的液体流量的方法减弱, 水溶液以湍流的方法在膜表层流通, 能够使边界层厚度降低, 进而减少浓差极化。因为正常渗流程都是在无压条件下完成的, 外浓差极化现象并不是膜通量降低的主要因素, 并且正渗薄膜也一般是非对称性薄膜的复合层, 而且都是由松散的多孔支撑层和紧密的选择性隔离层构成的, 因此 Mehta 和 Loeb 对浓差极化现象在正渗流程中的作用做了比较细致的研究, 根据结果表面内浓差极化现象才是在正渗流程中造成膜分离效果降低的最主要因素。

目前正渗层大部分为非对称层, 但因为正渗流程中在膜的多空层与支撑层之间产生的内浓差极化, 使系统的实际通量要远远低于预定数值。商业化的正渗透薄膜通过高开孔率百分之五十的聚脂纤维网丝成为承载层, 比常规的反渗透薄膜拥有更多的正向穿透特性。而近年来, 研发技术人员也通过研制低结构系数的中空纤维层和平板承载层, 通过界面聚合技术生产低内浓差极化、大水通量、超高截留度的正渗透薄膜。

(五) 汲取液的选择

汲取溶液中的稀溶物质就称为吸收溶质, 而理想的汲取溶质必须符合下列要求: (1) 能形成较高的渗透压, 即在水底可以形成较高的溶解性度, 因而可以形成较小的分子质量; (2) 无毒害, 在纯水底可以安全平稳的出现; (3) 化学平衡, 即不能与膜发生化学反应; (4) 在制取纯净水的流程中, 应当能够方便而经济地将汲取的溶液和纯净水进行分开, 并可以重复使用。

按照是否利用和循环使用, 把目前的吸收液分成了二个类别。(1) 直接利用类型: 葡萄糖液是直接利用类型吸收液中的代表。HTI 有限公司所研制的正渗透压滤水器主要是使用了可饮用的吸收液体糖类以及饮料粉等。当人们把滤水器浸没在水域, 如盐水、污泥等中时水就穿透过正渗透压层进到了吸收液体中, 被溶液稀释的吸收液体就可供人直接饮用, 因为其中含有多种营养和矿物质成分, 而水域污染物中的污染物, 如悬浮固体有机物等被拦截了下来。但目前, 这类仅适用于军队远征探险、灾难救助和娱乐等领域, 使用范围比较狭窄, 而且可使用规模较小, 并不适于大型的饮用水处理工程项目。(2) 循环使用类型: 这一类汲取液也可划分为磁性汲取液、有机物质汲取液、无机化合物汲取液等。虽然这些

类型汲取液都能够反复循环使用,但由于回收再利用频次的增加,往往会影响到吸收液的渗透力和膜的热通量等,从而出现了生产成本高昂和利用次数受限等问题。

三、正渗透过程的影响因素

(一)膜进水方向的影响

膜的进水方向不同,会形成二个截然不同的浓差极化现象。研究已证实二个浓差极化现象对水通量的影响差异较大。所以在各种类型的供应系统中,选用了截然不同的进水方位。在水净化和脱盐的应用中,通常选用从原料液面向正渗透膜的活性隔离层的进水方式效果较好。

(二)原料液与汲取液浓度的影响

研究结果表明,当原料水含量恒定的情况下,汲取液含量提高时,渗透压差增大,因此导致水流量提高;而当汲取液含量提高至一定水平时,水流量反而降低,这是在汲取液含量很高时,浓差极化现象增强,导致水流量的下降至高于渗透压差增大造成的水流量的高值,而净水流量下降。同理,确定汲取水含量,当原料水的含量提高后,也会有相似的情形发生。但实际处理过程中原料水不能选用,必须按照水通量的要求选定汲取水。

(三)温度的影响

在反渗透系统中,由于温度上升,使得水的黏性降低,而扩展系数增大,所以水流量也增大。但是在正渗透系统中,由于温度上升降低水的黏性,从而增大了扩展系数以外,更重要的是水内部浓差极化的作用。McCutcheon等人已经考虑到高温条件下稀释存在的内浓差极化,与浓缩存在内浓差极化之间的相互作用。得出的结论是,随着温度升高,内浓差极化作用变小,水通量也加大了。但并没有越高越好,因为当水通量加大到一定水平之后,反而会加大内浓差极化作用。所以在正渗透系统中,温度的确定尤其关键。

(四)流速的影响

外浓差极化与内浓差极化现象一直存在于正渗透的运动过程中,从而减少水通量;想要增加水通量,就要尽可能减少这二个极化现象。内浓差极化由于在膜的内部也是同时产生的,所以并不能够降低。不过因为外浓差极化在膜的外面产生,所以可以采用提高流量、扩大漩涡的办法来降低。

三、利用正渗透方法在石油开采废水处理中的运用

石油开发过程中所形成的工业废水存在含盐浓度较高,分布分散,且产出过程间断的特征,同时工业废水中存在的乳化性碳氢化合物、淤泥和粘土以及石油钻井废水中常用添加剂等,大大提高了废水处理的困难。页岩区的压裂返排水技术有更多的总钡含量、总锶含量,较小的硫酸钠浓度以及更多的总溶解固体浓度等三。Bryan等综述了正渗透技术在处理油地生产废水、钻取污水和难处理复杂料液的运用,HTI公司利用第一代绿色

机器(模块化的FO就地处理装置)处理油气利用废物,使用NaCl水溶液作为汲取液体,总处理量在1.8~38.4m³/h,回收率大于70%。在现场测试时,大约回收利用了四百七十三m³的泥浆储蓄池废水,为每口井节省近3785m³污水,约占回排水的百分之二十,从而大幅节省废物的搬运与处置成本。经过进一步优化提升后第二代绿色机器,通过强制压力进原料的操作方法使原料与水直接流通过膜单元,并耦合RO膜系统实现对NaCl吸收水的浓缩,从而分离出吸收水与产水。在美国加州的Haynesville页岩地区进行的长循环现场测试,所处理污水的电导率为六点八mS/cm,最大TDS为三千五百mg/L,平均回收率达到了百分之八十五。由于在同等条件下可以直接利用钻取污水运行,不实施化学清洗,因此污水通量衰减从第一代的百分之五十增加到了百分之十八。

四、前景与展望

正渗透技术作为一种具有前瞻性的水处理技术,在处理石油开采废物时,相比于传统处理方式有着明显的优越性,能更高效的处理分散和偏僻地区废水处理上的困难,但是FO技术依然存在着巨大的挑战,如浓差极化、膜污染、反稀溶物扩散、正渗透膜的发展,以及汲取液的重新设计。需要说明的是,在印染废水流程中FO起到的只是一种预处理过程而非终端的产水流程,合理地利用FO可以显著减少膜污,降低处理成本。

五、结语

综上所述,正渗入工艺技术是一项低能耗量、环境污染较小的高新技术,使它在许多产业领域中都具有着广阔的应用前景。但在生产实践中,目前正渗入工艺技术的应用主要仍处在实验室研究探索中,与实际产业化应用尚有相当的差距。因此缺少高性能正渗透薄膜,以及高通透性且容易处理的汲取液成为了制约其产业化应用的主要困难。在找到最适宜的材料,同时发展研究热力学性能较好而安全的膜料,生产高通透量、长寿型、抗污染的正渗透薄膜,将成为未来的研发重点。近几年来在我国的政策支持下,国内外专家们在正渗透膜的设计、新型吸收液体研制、正渗透过程仿真与研究等领域都进行了较深入的探讨,并做出了一些创造性的成果。相信随着正渗透膜功能的日益改善,高渗透压和容易回收的汲取液体的进一步研制,正渗透技术油气的废水处理方面的运用范围也必然会愈来愈广泛。

参考文献:

- [1]李刚, et al, 正渗透膜技术及其应用.化工进展, 2019.29(8), 1388-1398.
- [2]方彦彦, 田野, and 王晓琳, 正渗透的机理.膜科学与技术, 2021.31(6), 95-100.
- [3]李刚, et al, 界面聚合中空纤维正渗透膜的制备和表征.化工学报, 2014.65(8).3082-3088.