

10.7 石油采出水回用RO膜性能

10.7.1 摘要

石油采出水作为石油和天然气开采工艺的一部分被带到地表，通常再做回注深井处理。遗憾的是，石油产量因深井接受采出水的能力而受到限制。为了消除这种限制，多种技术结合用以处理这些采出水，再应用到环境、工业和农业中去。这些技术中包含使用反渗透脱盐。具体而言，反渗透被用做继脱除石油、油脂、固体颗粒物、硬度和pH值提高后的最终处理步骤之一。设计RO步骤的目的是去除残余的溶解盐类和有机物，包括钠、氯化物、二氧化硅、硼、苯和二甲苯。提高pH值后处理采出水的RO膜性能明显区别于常规中性pH值进水时RO膜性能。这种不寻常的条件要求对透盐率、流量、高pH值与高温环境下膜的耐久性有更好的理解，因为运行条件与采出水的处理工艺有关。本文的目的是评估处理高pH值与高温采出水的RO膜运行第一年的性能。评估是基于对实际现场的运行性能，以及对现场取出膜元件的分析。

刚启动时，RO系统的整体性能符合预期。二氧化硅和硼都能如期被脱除，甚至效果更好。但是，钠离子的透过率比预期的要高。与理论预测相比较，产水的pH值也得到了不同的结果。进水pH值为中性的RO系统，典型情况是产水pH值比进水低；而此项目中，RO产水pH值比进水pH值高。

除了更好地理解采出水对膜渗透性和透盐率的影响，我们对膜的耐久性也做了分析。在高pH值与高温下运行会负面影响膜的完整性和膜元件的结构。为此，在运行六个月后，我们从系统中取出了一支膜。发现膜元件的支撑与胶线强度已经减弱。然而，膜元件的完整性仍保持完好，膜的高分子聚酰胺分离层也没有降解迹象，并且透盐率没有显著升高。

10.7.2 介绍

反渗透是在市政和工业废水的脱盐、制备饮用水等领域已应用几十年的成熟技术，现在还应用于石油工业难处理废水的再利用。具体来说，石油工业经常将蒸汽注入油层以降低石油的粘度，以便于提取石油。当蒸汽冷却凝结后，就产生了副产物——水。通用术语“采出水”就是指从石油和天然气的提取过程中注入蒸汽产生的副产物。

采出水是石油和天然气提取工艺中产生的副产物。蒸汽被注入到油层以提高温度和降低石油粘性，从而提高石油的产量。采出水中含有高浓度的溶解性盐、有机酸、以及其它有机与无机污染物。由于地质构成的自然变异，以及产出石油基础产品的种类不同，这些污染物的浓度有显著的不同。不仅是由于水质差，而且处理量巨大，导致如何处置采出水成为一项

挑战。采出水的容积可以达到提取石油量的十倍。

一个处理采出水的方法就是将这些水回注到油层。一部分采出水被回注到产油层，通过水或蒸汽的溢出提高油回收率。另一部分采出水做深井注入处理。深井注入受到注入井的容纳能力限制，转而限制油田产量，导致收益降低。早在上世纪90年代，采出水的再生及再利用工艺就被人们研究与试验。这些工艺虽已被证明有效，但却从没有被广泛使用，因为相对于石油开采的低成本，该工艺的成本高。然而，由于近年来石油价格的上涨，在2008年每桶石油超过150美元，再生与再利用采出水的兴趣有重新恢复，于是增加了石油产量。自20世纪90年代以来，工艺技术发生了改进，使得处理采出水更具经济吸引力。在这些技术中，近些年来能够看到显著改进的是反渗透除盐。本文将论证加州中部油田使用反渗透膜处理采出水的案例。RO系统作为最后一步流程，在脱除石油、油脂、固体颗粒与硬度的流程之后。采用聚酰胺膜，RO工艺设计为高pH值下运行，用以去除可溶性盐和有机物，例如：钠离子、二氧化硅、硼和TOC。处理后的水再利用于环境改善的目的。

10.7.3 RO系统的预处理

由于采出水原水不符合反渗透膜的进水水质要求，在RO系统之前引入了下面的工艺，用以降低或消除有问题的油和油脂、硬度、金属、高温以及悬浮颗粒物。广泛的预处理措施确保了RO系统至少18个月的稳定运行。

(1) 用加气浮选(IGF)和核桃壳过滤器降低浮油的浓度，可以从100ppm降到1.0ppm量级以下。

(2) 化学软化/沉淀和离子交换软化用于软化水。使得在RO之前硬度等级实现低于0.1ppm(以CaCO₃计)。钙浓度降到0.08ppm(以CaCO₃计)，镁浓度降到0.02ppm(以CaCO₃计)左右。为避免碳酸钙结垢，有必要添加阻垢剂并确保朗格利尔饱和指数(LSI)低于1.8。

(3) 热交换器用于降低温度。高于80℃的高温采出水在进入RO之前，温度必须降低到40℃以下。

(4) 多介质过滤器是用来减少悬浮固体的浓度，从大于20ppm降低到0.5ppm以下。为确保RO的稳定性能，污染密度指数(SDI)应降低到4.0以下。运行一年后，发现RO进水的SDI均值维持在3-4之间(图10.33)。

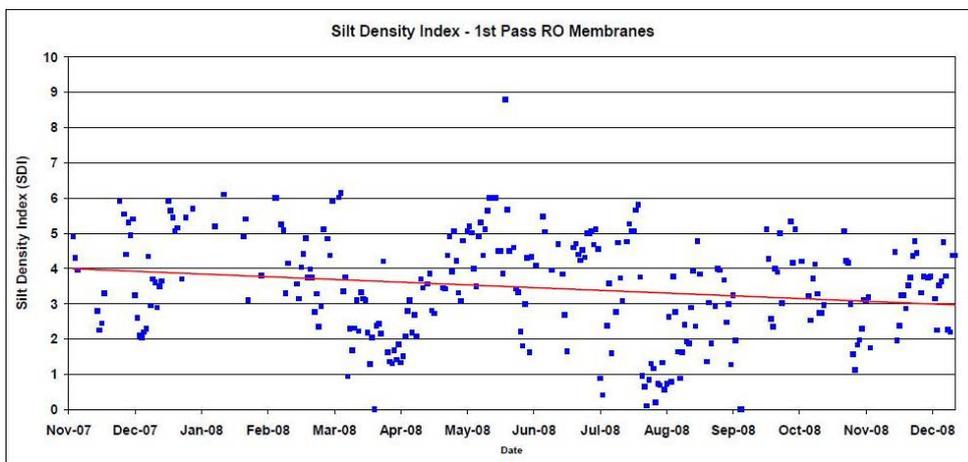


图 10.33 RO 进水的污染密度指数 (SDI)

除了上述的预处理工艺之外，采出水的pH值在到达RO前由7.5提高到10.7。提高pH值既影响水的化学性质又影响RO膜的特性。改变水的化学性质是因为提高pH值影响了进水中特定成分的电荷、颗粒大小或溶解性，如硼、二氧化硅和溶解性有机物。提高pH值也可以影响RO膜的电荷，打开形成聚酰胺结构的高度交联分子。一份RO膜性能的分析证明了这些水的化学性质及膜特性的改变提高了一些离子的脱除率，允许更高的回收率，实现更稳定的运行。

第一年的运行期间，RO进水含盐量从5700ppm开始，攀升到7000ppm。采出水的硼浓度高达26ppm，二氧化硅浓度高达160ppm。还有一些有问题的成分，例如石油、油脂和特定的烃类化合物，这些成分会损坏RO膜。浮油，指的是直径等于或大于150微米的油液滴，在采出水中的浓度为17mg/L。芳香烃是潜在的损坏膜聚砜支撑层的物质，如：苯、甲苯和二甲苯，这些物质在采出水中也有6-28ppb的低浓度。表10.18给出了预处理前的采出水原液中的各种成分，以及预处理后到达RO前的进水中含有的各种成分；从采出水原液到RO进水的过程中存在浓度发生变化的成分；以及预处理工艺的效果。

表 10.18 采出水原液与 RO 进水水质，预处理工艺对水质的影响也标注在最后一列

	原液	进水	注解
pH	7.5	10.7	加碱提高 pH 值
温度 (°C)	80	35	热交换器降低温度
钙 (ppm)	80	<0.1	化学和离子交换软化 降低硬度
镁 (ppm)	10	<0.1	
钠 (ppm)	2,300	2,300	无变化
钾 (ppm)	39	39	无变化
锶 (ppm)	1.0	1.0	无变化
碳酸氢根 (ppm)	696	119	由于 pH 变化，两者 分布发生转换
碳酸根 (ppm)	2.2	604	
硫酸根 (ppm)	133	133	无变化
氯化物 (ppm)	3,400	3,400	无变化
二氧化硅 (ppm)	160	90	澄清步骤降低一些
硼 (ppm)	26	26	无变化
总溶解性固体 (TDS)	5,500-7,500	5,500-7,000	无变化
总悬浮固体 (TSS)	20	<0.1	多介质过滤去除 TSS
TOC (ppm)	80	60	有机物的浓度通过加 气浮选和核桃壳过滤 器发生了降低
苯 (ppb)	6.4	6.4	
甲苯 (ppb)	11	11	
二甲苯 (ppb)	28	28	
总石油和油脂 (ppm)	53	38	
游离油 (ppm)	17	<1.0	

10.7.4 RO系统设计

采出水RO系统设计为两级系统。由于二级进水的水质较好，本研究只针对运行挑战性高的第一级系统。我们设计的一级RO系统要利用软化水与高pH值的条件来调节具有挑战性的采出水。

一级RO分为两段排列，产水量为688 gpm，所有RO膜元件组合起来使用能够实现11 gfd的系统平均水通量。选择这个水通量值是为了减少膜表面的颗粒物污染，保持稳定的性能，并且减少需要清洗的次数。由于进水含盐量高、回收率高、且膜的渗透性相对较高，所以第一段有比第二段水通量大很多的倾向。因此，我们给第一段120 psi背压来改善两段之间的水通量平衡。

第一级回收率是85%。如前所述，设计高回收率的原因是去除硬度和金属与提高pH值的组合措施。由于预处理消除了CaCO₃和SiO₂的潜在结垢风险，回收率只受渗透压的限制。

膜的选择是基于对高含盐量进水的最大脱除率，包括脱除二氧化硅和硼。设计RO系统时，最高脱盐率的苦咸水膜能够达到在标准测试下225psi的压力和1500ppmNaCl浓液下，99.7%的氯化钠脱盐率与6500gpd的流量。膜元件采用31mil进水隔网，比许多标准苦咸水膜28mil隔网相比，可以增加25%的流道高度。更厚进水隔网能使粒子更容易通过而不被网眼截留。

使用厚隔网更趋向于降低系统进水与末段浓水间的压力损失。厚隔网还可能减少清洗的次数，同时提高每次清洗的效果。

10.7.5 RO系统的性能

2007年秋季启动时，进水温度是35℃，进水电导率为12,500 μS/cm。进水压力为407psi，非常接近模拟计算值400psi。高温、高pH值下系统透盐率为3.4%（脱盐率99.6%）。产水电导率为1,100 μS/cm。自运行起的12个月，膜透盐率仅增加了7%（图10.34）。

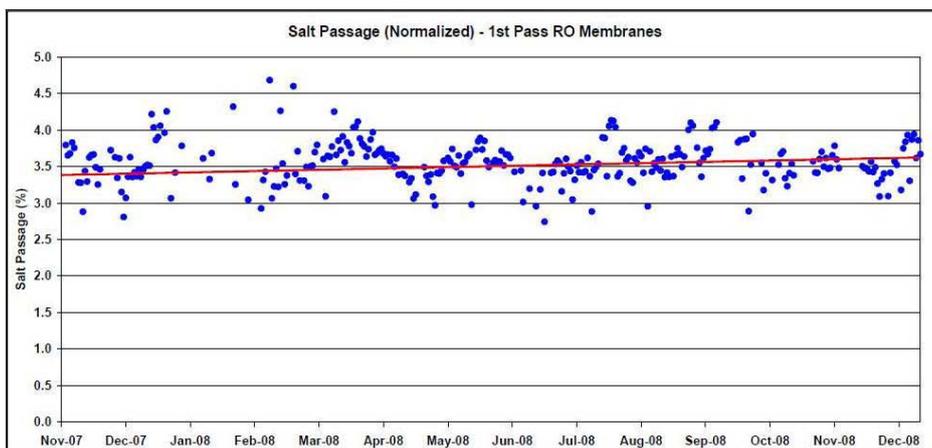


图 10.34 RO 处理采出水的一级标准化透盐率

大多数离子的透过率与预期一样低，或者低于预期。虽然大多数离子符合期望，整体产水水质较好，但是钠离子透过率比预期高。一份对进水、产水和浓水的分析（表10.19）展示了处理采出水时膜的一些独特的反应。如前所述，尽管二氧化硅浓度高，进水pH值10.75允许高回收率。浓水中的二氧化硅浓度为541ppm，比中性环境下典型的浓度值高两倍以上。类似的，二氧化硅的脱除率为99.8%，远高于中性环境下99.0%的脱除率。二氧化硅的溶解性增加与脱除率归因于高pH值下活性二氧化硅的离子化。活性二氧化硅是单体结构的，包含一个硅原子。活性二氧化硅又称为单硅酸，它在中性pH值仅轻微离子化。当pH值为8.5时，10%的活性二氧化硅发生离子化。随着pH值上升到10，多达50%的活性二氧化硅变成了离子形态。这种在高pH值下发生高度离子化的特性具有防止二氧化硅聚合的效益，因而减少结垢的趋势，同时因膜表面带负电荷而增加二氧化硅的脱除率。硼的脱除率有96%，这对于苦咸水膜来说也是不错的。

表10.19 处理采出水的一级RO产水的水质分析

	进水	产水	浓水	脱除率%
pH	10.75	11.5	10.3	
Na (mg/L)	2180	127	12800	98.3
Cl (mg/L)	2223	53.3	14890	99.4
SiO ₂ (mg/L)	92	0.528	541	99.8
B (mg/L)	22.3	2.68	118	96.2

还值得注意的是，产水的pH值比进水升高得多。在一个典型的RO系统中，进水pH值中性时，产水pH值比进水会低1-2个单位。这是由于二氧化碳（CO₂）的原因，它是一种能够自由透过膜的气体，而碳酸氢根（HCO₃⁻）则会被阻挡。维持二氧化碳浓度不变的同时，碳酸氢根的浓度被降低，这就使pH值发生了下降。而采出水通过RO处理时，pH值发生了与之相反的变化。进水pH值高达10.7，产水pH值更高，达到11.5。这个结果可能是由于随着pH值升高而导致氢氧根离子浓度的升高造成的。氢氧根离子的浓度随着pH值的升高而升高，膜表面带负电荷的羧基受到排斥，或者说打开了通路使膜发生了“膨胀”。这种“膨胀”效应增加了某些离子的透过率，包括氢氧根离子。氢氧根离子（OH⁻）比氯离子（Cl⁻）更容易地透过膜。氢氧根离子的高透过率就需要另一种相反电荷离子的高透过率以维持电中性。这就解释了钠离子的透过率为什么高于预期。在该系统中，钠离子的透过率几乎是氯离子透过率的六倍。而通常钠离子的透过率和氯离子相近。

10.7.6 单支膜元件分析

对于RO膜元件的长期性能和完整性来说，采出水作为RO进水是一个挑战。高pH值和高温相结合会降低膜的胶线和支撑层的强度。同样，芳香烃的存在也能削弱膜的支撑层。为确定采出水作为进水对RO膜的影响，运行六个月后我们从RO系统中取出了首支膜进行详细分析。首先对膜元件进行了标准条件的测试—压力225psi、回收率15%、1500ppmNaCl溶液、温度25℃。测试结果如下表10.20所示。再测试的结果与新膜元件出厂测试的结果进行了比较。再测试的结果表明，该支膜元件的产水流量只降低了16%，透盐率只增加了5%。该膜元件性能的变化与系统整体透盐率仅增加7%的运行情况相吻合。膜元件进水端与浓水端的压差明显升高。考虑到这支膜的位置在系统最前端，压差升高是预料之中的结果。

表 10.20 进水为 pH10.7、温度 35℃采出水 RO 膜运行六个月前后的标准性能测试结果对比

出厂测试结果			运行六个月后再测试结果			变化率%		
脱盐率 (%)	流量 (GPD)	压差 (psi)	脱盐率 (%)	流量 (GPD)	压差 (psi)	透盐率	流量	压差
99.80	4,887	1.5	99.79	4,133	3.9	+5%	16%	+160%

另外，我们还从膜元件中提取了膜片样品进行更多测试，以确定暴露在采出水中膜片的支撑强度与胶合强度。为确定膜片的强度，我们从整张平膜的不同位置切下了四片25mm 130mm大小的条状膜片样品，用张力计进行测试。暴露于高pH值、高温的采出水进水中六个月的膜片，比新膜片降低了35%的拉伸强度。

表 10.21 新膜和旧膜（在采出水的进水中运行六个月，pH=10.7，温度 35℃）的拉伸强度

	断裂张力 (kg) 样品 1A	断裂张力 (kg) 样品 1B	断裂张力 (kg) 样品 3A	断裂张力 (kg) 样品 3B	断裂张力 (kg) 平均值
新膜片	18.5	18.6	12.5	11.6	15.3
运行六个月后， pH=10.7，T=35℃	10.1	10.2	10.5	8.8	9.9

胶水把一张张RO膜片密封在一起，形成收集产水的口袋，是膜元件的重要组成部分。如果胶线有问题，膜元件的完整性就会遭到损坏，进水的水流能够混到产水的水流中去。我们用张力计测试返回膜元件胶线的剥离强度。设定张力计每分钟10英寸的拉动速度。图10.35显示了新膜的剥离强度（A）和在采出水中运行六个月的旧膜的剥离强度（B）的差异。旧膜胶水的最大剥离强度为0.9 Kg，低于新膜胶水最大剥离强度2kg的一半。

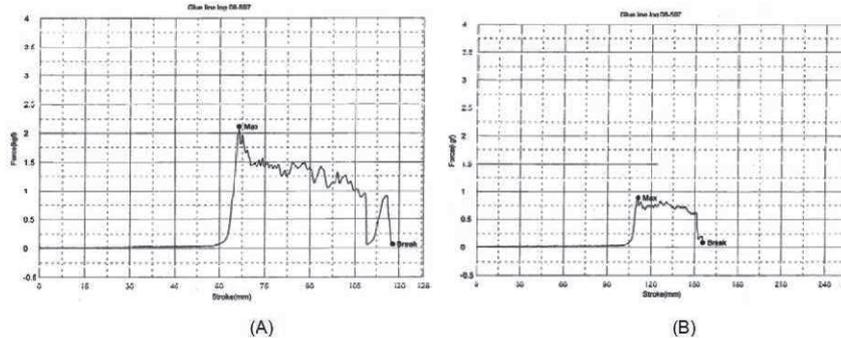


图 10.35 (A) 新膜和 (B) 采出水运行六个月旧膜，pH=10.7，T=35℃的胶水剥离强度

10.7.7 恰当的浓水排放方式

反渗透系统表现出一年多的稳定的性能，由于预处理过程的有效性和渗透膜的耐久性。

第一个反渗透系统的操作已经证明：

反渗透膜已被用作处理石油和天然气开采过程中产生的采出水的处理流程中的的最后步骤之一。由于预处理流程有效，以及RO膜本身耐久性强，反渗透系统可以表现出超过一年的稳定性能。一级RO系统的运行证明了：

(1) 在本应用的极端条件下，大多数离子，包括硼、二氧化硅和氯离子，脱除率都达到或高于预期。然而，高pH值、高温、高进水含盐量导致钠离子的透过率比预期高六倍多。

(2) 在具有挑战性的采出水进水中运行六个月后，从系统中取出首支膜进行再测试，证实了膜具有稳定的渗透性和透盐率。

(3) RO膜成功地运行在高pH值（10.7）与高回收率（85%）的条件下，且几乎没有污染。基于二氧化硅的溶解度曲线，浓水中SiO₂的浓度在pH=11.2时保持在600 ppm以下。有机物也保持在较低浓度。

(4) 进水pH值为10.7，温度为35℃，且存在烃类化合物。这使得膜支撑和胶线强度减弱。但是，膜的完整性仍然保持完好，聚酰胺分离层没有降解迹象，透盐率也没有大幅上升。