

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. Dou Mao-wei, Su Bao-wei, Gao Xue-li. Progress in membrane technology for treatment of oilfield produced water[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 34(8): 124-130.

# 油田采出水膜法处理技术应用研究进展

窦茂卫, 苏保卫\*, 高学理, 高从培

(中国海洋大学化学化工学院 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室 山东 青岛 266100)

**摘要** 油田采出水的处理回用是一种必然的趋势。膜法处理技术可以解决传统水处理中存在的问题,有效地去除采出水中的油类、细菌、硬度,防止油层堵塞、结垢和外排水的环境污染,对于促进油气田可持续发展、水资源再利用和环境保护具有非常重要的意义。微滤、超滤和纳滤、反渗透膜技术在油田采出水处理中已有较多的应用研究。超滤在除油和除浊方面表现出极好的性能,出水水质可以达到低渗透油田注水标准。纳滤对采出水中二价离子的去除效果显著,出水可达到工农业用水标准或排放标准。近年来,生化-超滤的耦合处理工艺或膜生物反应器,以及微滤/超滤+纳滤/反渗透膜的集成膜技术在采出水处理方面的应用成为一种趋势,具有广阔的应用前景。

**关键词** 油田采出水; 微滤; 超滤; 纳滤; 反渗透; 膜生物反应器; 集成膜技术

中图分类号: X741 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2011.08.028 文章编号: 1003-6504(2011)08-0124-07

## Progress in Membrane Technology for Treatment of Oilfield Produced Water

DOU Mao-wei, SU Bao-wei\*, GAO Xue-li, GAO Cong-jie

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** Membrane technology has been effectively used in removal of hydrocarbons, solids, bacteria, toxic materials and hardness from oilfield wastewater streams produced during oil and gas operations, transportation and storage. This paper reviews the application of membrane technology, including microfiltration (MF), ultra-filtration (UF), nano-filtration (NF) and reverse osmosis (RO), to oilfield wastewater treatment with stress on reuse, such as reinjection of the wastewater being treated by various membrane techniques. Integrated technologies are reviewed and introduced as well, inter alia, MBR of MF/UF as pretreatment combined with nano-filtration/RO, and integrated membrane system, which greatly enhance the treatment efficiency.

**Key words:** oilfield produced water; microfiltration (MF); ultra-filtration (UF); nanofiltration (NF); reverse osmosis (RO); integrated membrane system (IMS)

我国大部分主力油田已经进入石油开采的中期或后期,主要以向油层注水保持油层压力为主要开发手段。需要注入油层的水量逐年增加,采出水量也随之增加,采出液含水率高达 60%~90%,有的油田已高达 97%<sup>[1]</sup>。

采出水是油田回用的重要水源,可大大缓解油田供水水源的紧张局面,同时减少含油污水排放造成的环境污染。采出水作为回注用水,较一般的淡水有以下优点: (1) 采出水中含有表面活性物质,且温度较高,能提高洗油能力。(2) 高矿化度水注入油层后不会引起粘土颗粒膨胀而降低油层渗透率。(3) 水质稳定,

与地层水相混不产生沉淀。

油田采出水的成份相当复杂。含油量大约 1 000~2 000 mg/L,有的可高达 5 000 mg/L 以上;矿化度高,一般在几千至几万毫克每升,甚至每升可达数十万毫克,且硬度一般较高;含大量有机物,主要包括脂肪烃、芳香烃、酚类、有机硫化物等,以及表面活性剂和聚合物等采油助剂;含一定量的无机物,主要有溶解 H<sub>2</sub>S、FeS 颗粒、粘土颗粒等;此外,还含有一定的微生物,主要包括硫酸盐还原菌 (SRB)、腐生菌和铁细菌等。

采出水处理的目的是使其达到回用水质或外排

《环境科学与技术》编辑部 (网址) <http://fjks.chinajournal.net.cn> (电话) 027-87643502 (电子信箱) [hjkyxjs@126.com](mailto:hjkyxjs@126.com)

收稿日期 2010-06-01; 修回 2010-09-15

基金项目 国家自然科学基金项目资助(20976170), 国家“863”计划项目(2006AA09Z337)

作者简介 窦茂卫(1986-) 男 硕士研究生 研究方向为膜分离技术; \* 通讯作者 副教授 博士 (电子信箱) [subaowei@ouc.edu.cn](mailto:subaowei@ouc.edu.cn)

水质标准。注水水质标准一般可采用石油天然气总公司《碎屑岩油藏注水水质推荐指标》(SY/T5329-98),低渗透油田的注水水质要求为 A1 级,其中悬浮物粒径中值 $\leq 1 \mu\text{m}$ ,悬浮物 $\leq 1 \text{mg/L}$ ,原油 $\leq 5 \text{mg/L}$ ,平均腐蚀率 $<0.076 \text{mm/a}^{[2]}$ 。

油田开采中,经常会出现注采不平衡,剩余的采出水只能处理后达标排放。气田一般不需要注水开发,采出水只能处理后达标排放。为防止环境污染,各个国家和地区都规定了采出水外排水质标准<sup>[3]</sup>:如澳大利亚规定近海排放的处理后采出水中,油含量的日平均值不得超过  $30 \text{mg/L}$ ,即时值不得超过  $50 \text{mg/L}$ ;美国环保局规定所排放的采出水中,油含量的日平均值不得超过  $42 \text{mg/L}$ ,月平均值不得超过  $29 \text{mg/L}$ ;东北大西洋海洋环境保护协议(OSPAR 协议)规定,排海采出水的分散油含量年平均值不得超过  $40 \text{mg/L}$ 。我国规定排放水质必须达到《污水综合排放标准》(GB8978-1996)或《污水海洋处置工程污染控制》(GB18486-2001)的要求,采出水中油和化学需氧量(COD)含量的月排放平均值分别不得超过  $10$  和  $100 \text{mg/L}$ 。

采出水的处理回用是一种必然的趋势。本文在对采出水的传统处理工艺优缺点评述的基础上,主要介绍了采出水的膜法处理技术的应用研究进展。膜法可以有效地去除采出水中的油类、细菌、硬度,防止油层堵塞和结垢以及外排水的环境污染,促进水资源再利用和油田可持续发展。

## 1 采出水的传统水加工工艺

目前,国内外对油田采出水的处理方法主要有物理法、化学法(物理化学法)和生化法。物理法主要包括重力分离、离心分离、过滤、粗粒化和蒸发等方法,重点是去除废水中的矿物质和大部分固体悬浮物、油类等;化学法包括混凝沉淀、化学转化和中和法,主要用于处理废水中部分胶体和溶解性物质,特别是含油废水中的乳化油;生物法可分为好氧生物法、厌氧生物法和厌氧-好氧生物法,主要是通过微生物的新陈代谢过程使采出水中的有机物或有毒物质被降解,转化为新的生物细胞及简单的无机物,从而使废水得以净化。目前国内外普遍采用 A/O 法、接触氧化、曝气生物滤池(BAF)、序批式活性污泥法(SBR)、上流式厌氧污泥床(UASB)等生物法处理油田污水。在实际应用中通常是两三种方法联合使用,以增强其处理效果。处理手段大体是以物理方法分离,以化学法去除,以生物法降解。以胜利油田污水处理为例,油田各污水处理站、低渗透区块注水站的污水处理主要应用物理法,常用

的处理工艺为“上游三段法(缓冲+沉积分离除油+过滤)+下游二段法(缓冲+精细过滤)”,油田各污水处理站主要应用化学法,通过添加一定浓度的化学药剂辅助物理法达到提高水处理效果的目的;注汽锅炉给水的处理、污水达标排放处理等则需引入生物法。

以上三种方法主要目的是去除采出水中的悬浮物、油类、有机物等,由于油田采出水中存在一定量的细菌,如 SRB、铁细菌、腐生菌等,能引起采出水设备管道的腐蚀,菌体及其代谢产物又可污染水质、堵塞油层,因此,在回注之前,还必须进行杀菌处理。一般可采用高级氧化法。如臭氧、二氧化氯高级氧化技术能有效的杀灭 SRB,且同时氧化降解水中的有机物,切断细菌的营养源;或采用电解盐水杀菌技术利用次氯酸钠发生装置电解饱和盐水产生次氯酸钠溶液,从而达到杀菌的目的,该技术杀菌效果较好,处理后水中的 SRB 为  $0.6\sim 60$  个/mL<sup>[4]</sup>。

随着油田的开发,采出水水质也与油田开发初期发生了很大变化,在地面工艺中不可避免地增大流动改性剂、破乳剂、缓蚀剂、防垢剂、降黏剂等化学药剂的投放量,致使采出水成分相当复杂,处理成本增加,且易造成二次污染,增加了污水和污泥处理的难度。常规的处理方法已经难以满足要求,低渗透油田注水水质难以达标。根据 2002 年大庆油田 186 座水处理站的水质大调查结果,水质“含油量、悬浮物含量、粒径中值”三项指标的平均合格率仅为  $45.8\%$ <sup>[5]</sup>。

## 2 微滤(MF)、超滤(UF)膜技术在油田采出水处理中的应用

膜技术具有效率高,化学药品加入量少,装置占地面积小,能量成本低,装置自动化程度高等优点,在油田采出水处理中得到了越来越广泛的应用。

### 2.1 微滤

微滤是以静压差为推动力,利用筛网状过滤介质的“筛分”作用进行分离的膜过程,微孔过滤膜是均匀的多孔薄膜,其微滤膜的膜孔径为  $0.8\sim 2 \mu\text{m}$ ,过滤粒径在  $0.025\sim 10 \mu\text{m}$  之间,可以完全过滤去除采出水中的悬浮固体、油滴等。

国内外关于微滤膜在油田采出水处理中的应用研究主要集中于陶瓷膜。陶瓷膜具有耐污染、易清洗、耐腐蚀、使用寿命长等特点,其出水水质可达到回注要求。这些研究的特点是直接对仅经过物理(或物理化学)前处理但未经过生化处理的采出水进行处理,水中的油含量较高,微滤膜表面均会有不同程度的污染和由此带来的通量下降以及对油类截留率的下降,因此均需对膜进行清洗以恢复通量。

Simms 等<sup>[6]</sup>采用  $0.8 \mu\text{m}$  陶瓷微滤膜对加拿大西

部的稠油采出水进行了处理,通过预处理和脉冲工艺,油含量由 125~1 640 mg/L 降到 20 mg/L 以下,运行周期为 24~73 h。徐晓东等<sup>[7]</sup>采用 0.1  $\mu\text{m}$  和 0.2  $\mu\text{m}$  两种无机陶瓷膜处理水质较好的宝浪油田采出水(油含量一般都小于 30 mg/L),产水中悬浮物含量平均值小于 0.6 mg/L,粒径中值小于 1.5  $\mu\text{m}$ ,油含量低于检测限,清洗周期为 85 h,最佳清洗方法是先用 2%左右的盐酸清洗 20 min 左右,再用 1%左右的十二烷基苯磺酸钠加 1%左右的三聚磷酸钠清洗 40 min 左右,再用 2%左右的盐酸清洗 20 min 左右,清洗后膜通量恢复率可达 99.93%。谷玉洪等<sup>[8]</sup>采用 0.8  $\mu\text{m}$  陶瓷膜过滤器处理辽河油田茨榆沱采油厂注水站砂滤罐的出口水,使水中悬浮物固体含量由 20~50 mg/L 降至 1 mg/L 以下,颗粒直径小于 1  $\mu\text{m}$ ,含油量小于 3 mg/L,满足特低渗透油田注水水质要求;用 2%的 NaOH 溶液和 0.5%~2%的  $\text{HNO}_3$  溶液,在 60~80  $^\circ\text{C}$  下清洗陶瓷膜过滤器 20~30 min,效果较好。王怀林等<sup>[9]</sup>采用 0.2  $\mu\text{m}$  和 0.8  $\mu\text{m}$  两种陶瓷微滤膜处理江苏真武油田采出水,悬浮物含量由 30~200 mg/L 降至小于 2.3 mg/L,油含量由 20~500 mg/L 降至小于 3.2 mg/L,采用了两种清洗剂,分别用于去除膜面的油类及沥青胶质类污染物和膜面大量的钙、镁等金属离子,通过近 20 次过滤后的清洗,膜通量恢复率可达 98.5%。

高分子膜在油田废水处理中也有一定程度的应用。Campos 等<sup>[10]</sup>以粗过滤和混合纤维素酯(MCE)微滤膜处理巴西里约热内卢坎普斯盆地的油田废水,进水 COD、TOC、油脂和苯酚的平均值(mg/L)分别为 1622、386、220 和 4.3,处理后的脱出率分别为 35%、25%、92%和 35%,滤液经生物反应器进一步处理后作为注水。

## 2.2 超滤

超滤膜的孔径范围为 0.001~0.02  $\mu\text{m}$ ,以压力差为推动力,可分离分子量大于 2000 Da(道尔顿)、粒径大于 2~20 nm 的颗粒。高分子超滤膜和陶瓷超滤膜在油田采出水处理的研究中均有应用。从国内外的研究来看,超滤在采出水的处理中所发挥的作用主要是对油类、微生物以及固体悬浮物的去除,这也是油田回注水的主要考察指标。超滤一般与传统处理过程相结合,以减轻超滤膜的负荷并提高其处理效果。国内外的油田采出水超滤处理研究表明,超滤产水可满足回注水的要求。

Bilstad 等<sup>[11]</sup>较早地开展了北海油田采出水的超滤研究,采用截留分子量在 10 万至 20 万 Da(道尔顿)的有机管式超滤膜,总的烃浓度由 50 mg/L 降到 2 mg/L(脱出率 96%),苯、甲苯和二甲苯脱出率为 54%,Cu 和 Zn 等重金属离子的去除率可达到 95%,达到排放标

准;未出现不可逆的膜污染,经化学清洗后可恢复膜通量,碱性清洗剂 Ultrasil 11 是最佳选择。

Lee 等<sup>[12]</sup>在美国德克萨斯州以孔径为 0.01  $\mu\text{m}$  的亲水性超滤膜开展了为期 4 个月的油田采出水处理中试。以水力旋流器作为前处理设备,超滤系统采用错流保持膜表面的清洁,油脂浓度可降低到 2 mg/L 以下。最大出水量达到 25 000 桶/d,水回收率达到 98%。此项技术的关键是确保进入膜分离装置的水质,最好油含量<50 mg/L,固体含量<15 mg/L。

Lia 等<sup>[13]</sup>研究了有机-无机复合管式超滤膜组件对油田采出水(COD 含量 637 mg/L,油含量 15.5 mg/L,TOC 含量 214.9 mg/L)的处理效果。以纳米氧化铝颗粒改性聚偏氟乙烯膜,可增强膜的抗污染性能,使污染物吸附量更少,且采用质量分数为 1%的表面活性剂 OP-10 溶液进行清洗,膜通量可完全恢复。处理结果表明,系统对 COD 和 TOC 的脱出率分别为 90%和 98%,残油含量不到 1%。

国内,各大油田均已开展采出水的超滤膜法处理研究与试验。超滤出水可以达到油田低渗透油层的回注水质要求。

李发永等<sup>[14]</sup>较早地开展了油田采出水的超滤现场试验研究,采用自行研制的管式聚砜超滤膜装置处理胜利油田东辛采油厂的采油污水(含油量 20~100 mg/L,悬浮物 10~50 mg/L),并研究了不同的膜清洗方法。结果表明,超滤出水中悬浮物含量低于 1.5 mg/L,石油类含量低于 2 mg/L,细菌去除率达到 98%;单纯的酸洗、碱洗或油洗对超滤膜通量的恢复均无效果,采用三步清洗污染膜,即先用油清洗掉膜表面的石油类,再用酸洗清洗掉膜表面的机械杂质,最后用碱洗消除酸洗造成的膜表面吸附层,膜通量基本恢复正常。

徐俊等<sup>[15]</sup>采用陶瓷复合管式超滤膜,直接处理大庆油田污水处理站的外排水(油含量 12~25 mg/L,悬浮物 13~26 mg/L),结果表明,超滤对浊度、油和悬浮物的去除率分别达到 97%、98%、94%以上,对细菌等微生物的去除率接近 100%,渗透液浊度<INTU,原油<1 mg/L,悬浮物<1 mg/L。镇祥华等<sup>[16]</sup>则采用截留分子量为 100 kDa 的 PVDF(聚偏氟乙烯)超滤膜组件处理相同的采出水,结果表明超滤出水中的悬浮物、含油量均低于 1 mg/L,粒径中值和 SRB 未检出。

张晓飞等<sup>[17]</sup>选用性能较优的聚丙烯腈膜,以保安过滤器的出水为膜进水,处理华北油田采出水(含油 9~13 mg/L,含盐 4 800~5 500 mg/L),出水水质 pH $\approx$ 7.5, COD 为 51~73 mg/L,石油类 1.2~2.5 mg/L,硫化物<1.0 mg/L,悬浮物<1.0 mg/L,  $\text{SiO}_2$  为 15~25 mg/L,满足反渗透进水要求或《注气锅炉进水水质标准》(SY0027-

94) ;采用清洗剂和碱液复合清洗方式,膜通量可以恢复至最初通量的 97.6%。

良好的膜前处理是超滤稳定运行的有效保证。常用的膜前处理有核桃壳过滤器、砂滤等物理过程。但传统的砂滤或核桃壳过滤器在长期运行中的纳污能力有限,处理效果并不理想,出水的油含量较高,易造成超滤膜快速污染,导致膜的寿命大大降低,成本提高。近年来,生化-超滤或膜生物反应器处理采出水成为一种趋势。

刘国强等<sup>[18]</sup>采用基于生物接触氧化和原油降解菌的外置式超滤膜生物反应器处理胜利油田某区块采出液,使用聚偏氯乙烯(PVDF)内压式中空纤维超滤膜,产水中油含量 $<1\text{ mg/L}$ ,悬浮物含量 $<3\text{ mg/L}$ ,清洗后膜通量可恢复到新膜的 98%以上。冯久鸿<sup>[19]</sup>采用内置式膜生物反应器-曝气生物滤池工艺对辽河油田采油污水(含油量 $14.4\sim 79.4\text{ mg/L}$ )进行了实验研究,结果表明可有效去除采油污水中污染物质,MBR出水含油量已降低至 $0.4\text{ mg/L}$ 以下,油、 $\text{BOD}_5$ 、氨氮去除率约 90%,达到外排指标。郭省学等<sup>[20]</sup>采用生物接触氧化-絮凝-超滤集成技术进行了 $600\text{ m}^3/\text{d}$ 的采油污水(含油量 $60\text{ mg/L}$ 左右)处理试验,结果表明,所采用的前处理技术可以大幅度降低超滤进水的油含量,降低超滤膜的污染,其超滤出水含油量 $<1.0\text{ mg/L}$ 。

膜污染是制约膜技术应用的主要因素。控制膜污染,保证膜的使用寿命和出水水质,对膜污染机理的研究是必要的。芦艳等<sup>[21]</sup>利用纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 改性的聚偏氯乙烯管式超滤膜对砂滤后的采出水进行了错流超滤研究,采用 SEM、AFM、GC-MS 和 EDX 等分析了引起膜污染的主要污染物质,结果表明,其污染成分主要是油田采出水中的油类物质,并可能存在 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、金属硫化物、 $\text{SiO}_2$ 胶体等无机污染物,以及硫酸盐还原菌等。Ca 和 Si 在污染层中可能起到吸附架桥的作用,和石油类物质及胶体形成复合污染而加速膜的污染。这些结果为膜的有效清洗起到了很好的指导作用。

### 2.3 超滤/微滤过程的成本分析

国内对陶瓷微滤膜法采出水处理试验的成本分析表明,运行成本约 $1.5\sim 2\text{ 元}/\text{m}^3$ <sup>[8-9]</sup>。镇祥华等<sup>[16]</sup>根据对大庆油田采出水的超滤处理结果预测,该项目技术设备工业化后,大庆油田回注水每吨水可节约 2.58 元,经济效益显著。Lee 等<sup>[12]</sup>在美国德克萨斯州开展的油田采出水超滤中试的处理费用约为 9.7 美分/桶。可见,微滤/超滤膜处理含油污水具有相对较低的成本。

### 2.4 超滤/微滤处理的局限性

微滤/超滤以去除油类、悬浮物和细菌等为主要目

的,基本不去除矿化度,特别是不能有效地去除钙、镁、碳酸根等致垢的二价离子。而目前的油田注水水质推荐指标也主要针对油、悬浮物含量及粒径等,并没有就致垢离子的含量做出规定。虽然水质能够达到注水指标,但油田仍存在严重的结垢、腐蚀现象,并引起油层伤害、注水压力升高、生产能力下降等诸多问题。

结垢的原因主要是注入水中的致垢离子与地层水中相应离子发生化学反应,形成碳酸钙、硫酸钙等垢。此外,一定量的硫酸根也会使注入水中的硫酸盐还原菌大量繁殖,并导致硫化氢的产生和对金属管的腐蚀。如呼伦贝尔油田贝 16 井的井口出油管线被垢堵死,经分析表明,原因是采出液的矿化度极高(钙离子含量高达 $348\text{ mg/L}$ )<sup>[22]</sup>。胜利油田纯梁、桩西、清河已发现了 $\text{BaSO}_4$ 和 $\text{SrSO}_4$ 垢在地层、井筒、油套管柱、集输管线等处结出的现象,并已影响了油田生产;大庆、大港、长庆、青海等油田也陆续发现了上述问题<sup>[23]</sup>。

## 3 纳滤(NF)、反渗透技术在油田采出水处理中的研究及应用

### 3.1 纳滤工艺及其集成膜技术

纳滤膜是 20 世纪 80 年代在反渗透复合膜基础上开发出来的。纳滤膜具有独特的荷电特性,能够选择性地截留多价离子及低分子有机物,对钙、镁、硫酸根等二价离子有较高的脱除率,可大幅度降低料液的硬度,因此在油田采出水深度处理方面具有广阔的应用前景,但目前相关研究和应用报道较少。

美国科罗拉多州立大学 Mondal 等<sup>[24]</sup>利用科罗拉多州三种油田采出水,对 NF270、NF90 和 BW30 三种膜进行了测试。结果表明,膜孔径最大、膜表面最光滑和最具亲水性的 NF270 膜在利用采出水测试后,透过通量降低得最少,而 BW30 膜产出的透过液质量最高。即使在较高的回收率下,三种膜都能较容易的得到 TDS 低于 $1\ 000\sim 2\ 000\text{ mg/L}$ (池塘畜牧业和灌溉用水的 TDS 建议值)的采出水透过液,从而表明纳滤过程在采出水处理中是可行的。

国内,中国海洋大学<sup>[25]</sup>利用商品膜组件,最先开展了超滤+纳滤双膜法油田采出水深度处理的现场试验研究。结果表明,超滤产水含油量小于 $0.06\text{ mg/L}$ ,SDI 小于 4.0,纳滤在较高的回收率下,对硬度、总溶解固体(TDS)、SS、和 COD 仍保持高截留率。双膜工艺在长期运行过程中,出水水质达到油田注汽锅炉进水水质指标,产水通量及水质表现出较高的稳定性。

### 3.2 反渗透工艺及其集成膜技术

虽然油田采出水经纳滤膜处理后可达到较严格的出水水质标准,但其矿化度仍较高。反渗透技术可有效地用于采出水处理中,适用于高含盐采油污水的

深度处理。其目的是将采出水处理后用于工农业生产,如锅炉补给水(包括油田稠油开采注汽锅炉给水),或农业灌溉用水等。

油田采出水的反渗透深度处理在美国加利福尼亚、得克萨斯州等地已有成功的研究和应用实例<sup>[26]</sup>,但反渗透存在预处理要求高、处理成本相对较高等问题。选择合适的预处理方法,减轻反渗透装置的负荷、降低处理成本,是解决问题的关键。

Melo 等<sup>[27]</sup>开展了巴西 Petrobars 油田采出水的 RO 处理试验,评价了系统对有机物和无机物的截留性能。预处理系统包括油水分离器、硬水软化器、砂滤、离子交换软化器和筒式过滤器(1.0 μm)。结果表明,RO 膜组件能有效降低采出水的电导率和 TDS 以及资源化利用中所关注的硬度、苯、镍、氯等重要参数,出水水质完全满足灌溉、地表排放或其它资源化利用的要求。

Doran 等<sup>[28]</sup>则采用了加碱沉淀软化(去除部分硬度和硼以及大部分的硅)、换热冷却、中和(降低 pH)、固定膜生物氧化除有机物、滴滤池除氮、过滤、离子交换软化、反渗透除盐的处理工艺对加利福尼亚 Placerita 油田采出水进行处理,处理后的采出水达到工农业的用水需求。

Mehmet çakmakc 等<sup>[29]</sup>以土耳其 Trakya 地区的油田采出水为实验用水,考察并确定了 RO 的不同预处理组合方法。实验中的预处理技术包括溶气浮选、酸裂解、石灰混凝和沉降、筒式过滤(5 和 1 μm)、MF 和 UF,而 RO 作为最后的处理步骤脱除采出水中的盐组分。实验结果表明,RO 出水满足 COD 排放标准(土耳其石油工业的排放标准为 250 mg/L),且盐浓度低,初沉池+油水分离器+溶气浮选+1 μm 陶瓷或金属筒式过滤器+0.2 μm 陶瓷或金属微滤器的组合是最佳的预处理选择。

郭省学等<sup>[30]</sup>进行了超滤-反渗透处理稠油废水用于热采锅炉补给水的研究,试验结果表明,进水含油量为 8.1~67.0 mg/L、浊度为 35~120 NTU、矿化度为 10 454~11 354 mg/L 时,生物接触氧化/超滤出水含油量<0.8 mg/L、浊度<0.5 NTU、污染密度指数(SDI)<3,各项指标满足反渗透进水要求;反渗透产水矿化度<950 mg/L,各项指标优于高压注汽锅炉进水指标。

### 3.3 纳滤/反渗透过程的成本分析

目前,关于纳滤/反渗透过程在油田水处理方面的成本相关报导较少。郭省学等<sup>[30]</sup>以超滤-反渗透处理稠油废水用于热采锅炉补给水的经济分析表明,运行费用为 4.25 元/m<sup>3</sup>,且可以节约大量清水费用、无效回灌费用、注汽锅炉燃料费用等,经济效益显著。Xu

等<sup>[31]</sup>对超低压反渗透膜和纳滤膜处理采出水的成本分析表明,在电费为 0.06 \$/kWh 时,NF 处理采出水至灌溉用水标准的总成本为 0.89 \$/千加仑,比传统 RO 节省 6%;超低压反渗透膜将采出水处理至饮用水标准的总成本为 0.97 \$/千加仑,比传统 RO 节省 5%;处理至灌溉用水标准的成本与 NF 成本相当;当电费增加时,其处理采出水至灌溉用水标准的费用比 NF 更低。可见,纳滤/反渗透技术是一种成本有效的采出水处理回用技术。

## 4 结语

膜技术处理采出水的处理中能够解决传统处理方法中存在的一些缺点和问题,且成本比较合理,具有独特的优势和广阔的应用前景。随着耐污染、寿命长、廉价、适于采出水处理的新型超滤、纳滤膜的成功开发应用,微滤/超滤+纳滤/反渗透膜的集成膜技术和生化-超滤或膜生物反应器等膜技术与生物法相结合的集成技术在油田采出水处理方面的应用将成为一种必然的趋势,对于促进油气田可持续发展、水资源再利用和环境保护具有非常重要的意义。

### [参考文献]

- [1] 宋尊剑. 膜技术处理油田采出水的应用前景[J]. 油气田地面工程, 2007, 26(5) 21-22.  
Song Zun-jian. The application prospect of membrane technology for the treatment of produced water[J]. Oil Gasfield Surface Engineering, 2007, 26(5) 21-22.(in Chinese)
- [2] SY/T-5329-94, 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法[S].  
SY/T-5329-94, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater[S].(in Chinese)
- [3] Fakhru'1-Razi Ahmadun, Alireza Pendashteh, Luqman Chuah Abdullah, et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment[J]. Hazardous Materials, 2009, 170(2-3) 530-551.
- [4] 周卫东, 佟德水, 李罗鹏. 油田采出水处理方法研究进展[J]. 工业水处理, 2008, 28(12) 5-8.  
Zhou Wei-dong, Tong De-shui, Li Luo-peng. Research and development of oilfield produced water treatment methods[J]. Industrial Water Treatment, 2008, 28(12) 5-8.(in Chinese)
- [5] 杜社荣. 老油田采出水处理系统的问题及对策[J]. 油气田地面工程, 2006, 25(3) 28.  
Du Zu-rong. Problems and countermeasures of old produced water processing system[J]. Oil Gasfield Surface Engineering, 2006, 25(3) 28.(in Chinese)
- [6] Simms K M, Liu T H, Zaidi S A. Recent advances in the application of membrane technology to the treatment of produced water in Canada[J]. Water Treatment, 1995, 10 :135-144.

- [7] 徐晓东,季季,袁曦明,等.膜技术在油田采出水处理中的应用研究[J].过滤与分离,2005,15(4):34-36.  
Xu Xiao-dong, Li Ji, Yuan Xi-ming, et al. Application of membrane technology in the treatment of oilfield produced water[J]. Filtration and Separation 2005, 15(4): 34-36. (in Chinese)
- [8] 谷玉洪,薛家慧,刘凯文.陶瓷微滤膜处理油田采出水试验[J].油气田地面工程,2001,20(1):18-19.  
Gu Yu-hong, Xue Jia-hong, Liu Kai-wen. Study on oil field produced water treatment with ceramic microfiltration membranes[J]. Oil Gasfield Surface Engineering, 2001, 20(1): 18-19. (in Chinese)
- [9] 王怀林,王亿川,姜建胜,等.陶瓷微滤膜用于油田采出水处理的研究[J].膜科学与技术,1998,18(2):59-64.  
Wang Huai-lin, Wang Yi-chuan, Jiang Jian-sheng, et al. Study on the treatment of oil field produced water with ceramic microfiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology, 1998, 18(2): 59-64. (in Chinese)
- [10] Camposa J C, Borgesa R M H, Oliveira Filhob A M, et al. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes[J]. Water Research 2002, 36: 95-104.
- [11] Bilstad T, Espedal E. Membrane separation of produced water[J]. Water Science and Technology, 1996, 34: 239-246.
- [12] Lee J M, Frankiewicz T. Treatment of Produced Water with an Ultrafiltration (UF) Membrane—a Field Trial[C]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Dallas, Texas, USA, 2005: 9-12.
- [13] Lia Y S, Yana L, Xiang C B, et al. Treatment of oily wastewater by organic-inorganic composite tubular ultrafiltration(UF) membranes[J]. Desalination 2006, 196: 76-83.
- [14] 李发永,李阳初,蒋成新.超滤法处理低渗透油田回注污水的应用研究[J].油气田环境保护,1995,5(3):7-11.  
Li Fa-yong, Li Yang-chu, Jiang Cheng-xin. Application of ultrafiltration process treating reinjection sewage in low permeability oil field[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 1995, 5(3): 7-11. (in Chinese)
- [15] 徐俊,于水利,梁红莹,等.陶瓷膜处理油田采出水用于回注的试验研究[J].中国环境科学,2008,28(9):856-860.  
Xu Jun, Yu Shui-li, Liang Hong-ying, et al. Treatment of oilfield produced water by ceramic ultrafiltration for reinjection[J]. China Environmental Science 2008, 28(9): 856-860. (in Chinese)
- [16] 镇祥华,于水利,庞焕岩,等.超滤膜处理油田采出水用于回注的试验研究[J].环境污染与防治,2006,28(5):329-333.  
Zhen Xiang-hua, Yu Shui-li, Pang Huan-yan, et al. Treatment of produced water by ultrafiltration for reinjection in Daqing Oilfield [J]. Environmental Pollution & Control, 2006, 28(5): 329-333. (in Chinese)
- [17] 张晓飞,刘光全,张建华,等.利用超滤膜技术处理油田含盐采出水研究[J].油气田环境保护,2007,17(1):4-7.  
Zhang Xiao-fei, Liu Guang-quan, Zhang Jian-hua, et al. Study on treatment of salt-containing oilfield produced water using ultrafiltration membrane[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields 2007, 17(1): 4-7. (in Chinese)
- [18] 刘国强,王铎,段传慧,等.外置式超滤膜生物反应器处理油田废水[J].化工环保,2006,26(3):226-230.  
Liu Guo-qiang, Wang Duo, Duan Chuan-hui, et al. Treatment of oil field wastewater with recirculated ultrafiltration membrane bioreactor[J]. Environmental Protection of Chemical Industry 2006, 26(3): 226-230. (in Chinese)
- [19] 冯久鸿.高效膜生物反应器处理采油污水试验研究[J].石油规划设计,2003,14(3):14-16.  
Feng Jiu-hong. Study on efficient membrane bioreactor for oily wastewater treatment[J]. Petroleum Planning & Engineering 2003, 14(3): 14-16. (in Chinese)
- [20] 郭省学,潘胜友,杜春安,等.采油污水生化-絮凝-超滤处理技术研究[J].石油与天然气化工,2009,38(1):78-84.  
Guo Sheng-xue, Pan Sheng-you, Du Chun-an, et al. Research of biochemical-flocculation-ultrafiltration processing technology for oily wastewater[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas 2009, 38(1): 78-84. (in Chinese)
- [21] 芦艳,于水利,孙鸿,等.超滤膜处理油田采出水及污染膜的微观分析[J].化工环保,2009,29(2):139-143.  
Lu Yan, Yu Shui-li, Sun Hong, et al. Oil field produced water treatment with ultrafiltration membrane and micro-analysis of fouled membrane[J]. Environmental Protection of Chemical Industry 2009, 29(2): 139-143. (in Chinese)
- [22] 王菲,李燕鸿.呼伦贝尔油田油井出油管堵塞原因初探[J].油气田地面工程,2009,28(7):38-39.  
Wang Fei, Li Yan-hong. Primary exploration on outlet pipes jam in Hulunbuir Oilfield wells [J]. Oil Gasfield Surface Engineering 2009, 28(7): 38-39. (in Chinese)
- [23] 毕毅,张晶,邱爱军.油田采出水防垢措施研究[J].中国科技信息,2009,(3):18-21.  
Bi Yi, Zhang Jing, Qiu Ai-jun. Study on anti-fouling measures for oilfield produced water[J]. China Science and Technology Information 2009, (3): 18-21. (in Chinese)
- [24] Mondal S, Ranil Wickramasinghe S. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes[J]. Membrane Science, 2008, 322: 162-170.
- [25] 潘振江,高学理,王铎,等.双膜法深度处理油田采出水的现场试验研究[J].水处理技术,2010,36(1):86-90.  
Pan Zhen-jiang, Gao Xue-li, Wang Duo, et al. Field test research on dual membrane process to advanced treatment of produced water[J]. Technology of Water Treatment 2010, 36(1): 86-90. (in Chinese)
- [26] 宋永亭,杜春安,王新,等.采油污水回用深度处理技术研究进展[J].工业水处理,2009,29(1):1-5.  
Song Yong-ting, Du Chun-an, Wang Xin, et al. Progress on advanced treatment technology of oil extraction wastewater

- ter recycling[J]. *Industrial Water Treatment* 2009 29(1) :1-5.(in Chinese)
- [27] Marcel Melo , Helga Schluter , Jailton Ferreira , et al. Advanced performance evaluation of a reverse osmosis treatment for oilfield produced water aiming reuse[J]. *Desalination* 2010 250(3) :1016-1018.
- [28] Doran G F , Carini F H , Fruth D A , et al. Evaluation of Technologies to Treat Oil Field Produced Water to Drinking Water or Reuse Quality[C]. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition , San Antonio , Texas , USA , 1997* : 5-8.
- [29] Mehmet çakmakc , Necati Kayaalp , Ismail Koyuncu. Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes[J]. *Desalination* 2008 222 :176-186.
- [30] 郭省学. 生物接触氧化/超滤/反渗透法处理稠油污水试验研究[J]. *环境污染与防治* 2009 31(11) :78-80.
- Guo Sheng-xue. Research on biological contact oxidation/ultrafiltration/reverse osmosis method for heavy oil sewage treatment [J]. *Environmental Pollution & Control* 2009 31 (11) :78-80.(in Chinese)
- [31] Pei Xu , Jörg E Drewes , Dean Heil. Beneficial use of co-produced water through membrane treatment technical-economic assessment[J]. *Desalination* , 2008 , 225(1-3) :139-155.
- (上接第 53 页)
- [9] Bogan BW , Trbovic V. Effect of sequestration on PAH degradability with Fenton's reagent Roles of total organic carbon , humin and soil porosity[J]. *Journal of Hazardous Materials* 2003 ,100(1-3) 285-300.
- [10] Krauss M , Wilcke W. Sorption strength of persistent organic pollutants in particle-size fractions of urban soils[J]. *Soil Science Society of America Journal* 2002 66(2) :430-437.
- [11] Kiem R , Knicker H , Kögel-Knaber I. Refractory organic carbon in particle-size fractions of arable soils I distribution of refractory carbon between the size fractions[J]. *Organic Geochemistry* 2002 33(12) :1683-1697.
- [12] Amelun GW , Zech W , Zhang X , et al. Carbon , nitrogen and sulfur pools in particle-size fractions as influenced by climate[J]. *Soil Science Society of America Journal* ,1998 , 62(1) :172-181.
- [13] Ducaroir J , Lamy I. Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fractionation after physical dispersion treatment[J]. *Analyst* ,1995 ,120(3) : 741-745.
- [14] Huang W , Schlaautman MA , Weber Jr WJ. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains [J]. *Environmental Science and Technology* ,1996 30(10) : 2993-3000.
- [15] Nelson DW , Sommers LE. Total carbon , organic carbon and organic matter. In Page AL , Miller RH , Keeney DR , eds. *Methods of Soil Analysis , Part 2 , Chemical and Microbiological Properties*[M]. Second Edition , American Society of Agronomy , Inc and Soil Science Society of America , Inc , Madison , Wisconsin USA ,1982 539-579.
- [16] Rao PSC , Hornsby AG , Kilcrease DP , et al. Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous and mixed solvent systems model development and preliminary evaluation[J]. *Journal Environmental Quality* ,1985 ,14(3) : 376-383.
- [17] Xia G , Ball WP. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent [J]. *Environmental Science and Technology* ,1999 33 (2) 262-269.
- [18] Weber Jr WJ , McGinley PM , Katz LE. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments[J]. *Environmental Science and Technology* ,1992 26(10) :1955-1962.
- [19] Chen JS , Chiu CY. Characterization of soil organic matter in different particle-size fractions in humid subalpine soils by CP/MAS <sup>13</sup>C NMR[J]. *Geoderma* , 2003 , 117(1-2) :129-141.
- [20] Rügner H , Kleinedam S , Grathwohl P. Long term sorption kinetics of phenanthrene in aquifer materials[J]. *Environmental Science and Technology* ,1999 33(10) :1645-1651.
- [21] Mastral AM , Garcia T , Murillo R , et al. Moisture effects on the phenanthrene adsorption capacity by carbonaceous materials[J]. *Energy and Fuels* 2002 ,16(1) 205-210.
- [22] Kleinedam S , Schuth C , Grathwohl P. Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants[J]. *Environmental Science and Technology* , 2002 36(21) :4689-4697.
- [23] Kwon S , Pignatello JJ. Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char) pseudo pore blockage by model lipid components and its implications for N<sub>2</sub>-probed surface properties of natural sorbents[J]. *Environmental Science and Technology* 2005 39(20) :7932-7939.