

用于油田采出水处理的纤维滤料防油改性试验研究

杨云霞 王占生 张晓健

提要 纤维球滤料由于具有可压缩性以及可以形成理想的孔隙分布等特点,使其在油田废水过滤处理工艺中具有非常大的应用潜力,但是由于纤维滤料表面极强的亲油性,使得纤维吸附油后不能冲洗干净,所以到目前为止,纤维球滤料仍然没有在油田废水的过滤处理中推广应用。为了克服纤维滤料的这一缺点,作者做了大量的关于纤维滤料防油改性的研究。主要从防油改性纤维的化学变化以及实际过滤除油效果等方面对研究结果进行介绍。

关键词 油田采出水 回注水 纤维滤料 纤维改性 防油处理

由于我国大部分油田已进入开发的中后期,采出油中的含水量很高,原油收集后产生大量的含油废水——采出水。采出水处理后用于回注既可以节省新鲜水资源又可以减少水资源浪费。由于碎屑岩油藏对注水中的悬浮物的控制要求十分严格,因此采出水处理回注工艺中的过滤技术也就成为整个工艺的关键。石英砂、核桃壳是目前采出水处理过滤器中常用的两种滤料,但是滤料的非理想的孔隙分布,使其处理效果有限,而且滤料容易流失、需要及时补充的缺点也限制了这两种滤料的进一步推广。

纤维球滤料由于在自重和水力作用下可形成理想的孔隙分布,所以去除悬浮物的效果较好,目前在江汉、准尔油田^[1]已有应用。但是,由于纤维球滤料具有非极性的亲油表面,采出水中的油污极易吸附其上,使得纤维球容易粘结成团,不易冲洗再生,从而限制了纤维球滤料在油田采出水处理中的推广应用。

为了克服纤维球的这一缺点,充分发挥其去除悬浮物的潜力,笔者对纤维球滤料表面的化学改性进行了研究,并已获得很好的结果。

1 防油改性试验

涤纶大分子由苯环、亚甲基($-\text{CH}_2$)和酯基组成,因此涤纶纤维表面为非极性表面,不易吸附水等极性物质,而是易吸附油等非极性物质。因此,为了达到表面防油的目的,必须对滤料纤维表面进行改性,提高涤纶纤维表面的极性基团的含量,而合成纤维表面防油处理的实质就是在纤维表面加上一层极

性极强的化合物,而且这种方法的生产工艺比通过共聚或接枝改性的工艺简单易行,所以在本试验中笔者采用表面处理的方法对纤维进行表面改性。

纤维表面亲水、防油处理的关键是选择和研制优良的亲水、防油整理剂。这种整理剂应该由两部分组成:第一部分是极性部分,这种极性结构要求化学性质稳定,耐洗涤,有持久的极性效果;第二部分是固着性部分,固着性部分要求能形成软薄膜,或者其结构是与合成纤维的分子结构相类似的单元^[2]。基于此类原因,笔者分别对国内外多种类型的防油改性整理剂进行分析比较,并在此基础上调配出一种十分理想的亲水、防油整理剂对纤维滤料进行改性整理试验。

1.1 试验材料

涤纶纤维滤料:主要成分为对苯二甲酸乙二酯,纤维丝直径 125 μm ,无离子水洗涤后备用。

复合改性剂 D:为笔者根据市场中存在的改性剂经过分析比较调配的苯甲酸类的改性剂。

原油:取自燕山石化油品分析车间。

1.2 试验器材

天平、烧杯、浸槽、甩干机、烘箱。

1.3 分析测试

SEM 扫描电镜:检测改性剂在纤维表面的吸附情况。

X 射线光电子能谱:分析改性滤料表面的元素组成及价态。

紫外分光光度计:检测过滤前后水中的含油

量^[3]。

1.4 试验

测定涤纶纤维的带液量。配制好处理液,倒入浸槽中。称取一定量的涤纶纤维丝滤料放入浸槽中,浸泡 10min,取出,甩干 3min,置于烘箱中烘至理想带液量,焙烘 5min,取出,备用。改性试验过程中带液量、焙烘温度、焙烘时间以及工艺内容等都对纤维的改性效果有十分大的影响。

2 防油改性的试验结果和讨论

2.1 原丝与防油改性纤维丝的防油效果对比

为了比较防油改性前后涤纶纤维丝的防油性,用原丝与防油改性后的纤维丝分别扎结成两个纤维球,分别称为 A 球与 B 球,并把 A、B 两球同时浸入原油中,30min 后,两个纤维球已经与原油充分接触并达到饱和,此时,取出这两个纤维球,分别放入水中洗涤,并观察现象。发现粘油后的 A 球只是表面有极少的原油散入水中,整个纤维球根本无法清洗干净,见图 1;而粘油后的 B 球,一放入水中,表面的原油立即化为油珠散入水中,不到 30s, B 球已经完全恢复清洁的白色表面,见图 2。

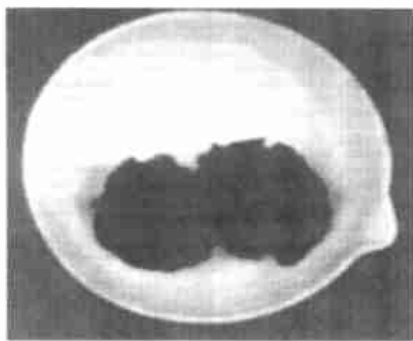


图 1 由原丝扎结而成的纤维球粘油及洗涤后的照片

图 1 中左侧黑色的纤维球为由原丝扎结而成的纤维球(前称为 A 球)粘油饱和后的照片;右侧黑色纤维球为粘油饱和后的 A 球洗涤后的照片,由此可见,未经改性处理的原丝对原油具有极强的吸附力,并且在原油吸附饱和之后根本无法冲洗再生。图 2 中右侧纤维球为由防油改性的纤维丝扎结而成的纤维球(前称为 B 球)粘油饱和后的照片;该纤维球粘油时明显地表现出不易粘油的特性,而且粘油后的球能在水中迅速冲洗干净的现象也说明经防油改性后的纤维表面性质已发生明显变化,由亲油性变为

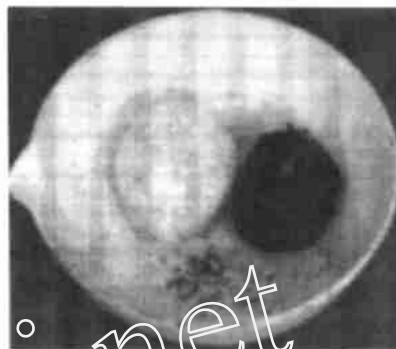


图 2 防油改性后的纤维丝扎结而成的纤维球粘油及洗涤后的照片

亲水性,所以放入水中后在水分子的作用下,在界面张力的作用下水膜在纤维的表面不断延展,而油膜与纤维的接触面不断缩小,表现为纤维表面吸附的原油逐渐化为油珠,并最终从纤维的表面脱落。

2.2 经 D 剂改性后的纤维滤料的电镜分析

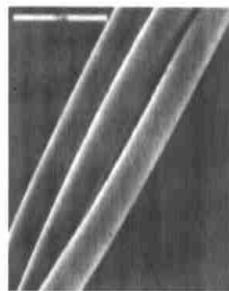


图 3 原纤维丝的扫描电镜图片

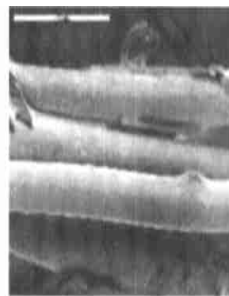


图 4 防油改性后纤维丝的扫描电镜图片

图 3、图 4 分别为涤纶原丝、防油改性后纤维表面的 SEM 扫描电镜照片,由图片可以看出,防油改性纤维丝的表面与改性前的纤维表面明显不同,吸附有大量的表面活性剂。这是因为当纤维滤料在由表面活性剂配制的溶液中浸泡时,在没有外力的情况下,在水的渗透作用以及甩干机的离心力的作用下,表面活性剂到达纤维的表面,并附着其上。焙烘

时,溶剂蒸发,表面活性剂不发生运动,所以许多表面活性剂从溶液中分离出来,一方面与表面非晶区中的自由基以及游离自由基发生化学接枝,另一方面通过物理吸附作用吸附在纤维的表面。吸附时,由于纤维表面具有非极性,表面活性剂在上面吸附时,一般以亲油基靠近固体表面,亲水基朝外。这样随着吸附的进行,原来的非极性表面,逐渐变成亲水的极性表面。

2.3 纤维滤料表面的元素分析

分析结果见表 1。

表 1 原丝与改性纤维表面的化学组成

元素	C/ %	O/ %	Si/ %	N/ %	Cl/ %	S/ %
纤维丝						
原丝	74.82	23.57	1.35		0.16	0.11
改性丝	74.44	23.75	1.20	0.55		

从表 1 可知,经防油改性后,纤维丝表面化学组成中,已经检测不到原丝中含有的 Cl 元素和 S 元素,C 和 Si 的含量也有所降低,由图 4 可以看出,这是表面活性剂在纤维表面载附的结果。氧的含量有所升高,这是因为改性剂中羧基是主要的含氧基团,羧基的增加必然使氧的含量增加,因此这一情况说明纤维表面已经载附有极性羧基基团,羧基是各种亲水性基团中极性最强的,因此亲水防油性也最强,所以,羧基的出现是防油改性纤维丝防油的主要原因。另外,防油改性丝的表面分析中还出现原丝没有的氮元素,说明在纤维表面还含有含氮极性基团,这一基团也具有一定程度的亲水防油性,因此这一极性基团的出现,是防油改性后的纤维亲水防油的另一原因。

3 现场试验

经过防油改性后的纤维,在实验室配水的情况下,虽然具有很好的除油、易冲洗的效果,但是实际油田采出水的成分十分复杂,与实验室配制的含油废水相去甚远,因此改性后的纤维在实际油田采出水的处理中的应用效果,尚需现场试验的进一步验证。

3.1 试验系统

本次试验在河北某油田废水处理站现场进行,历时两个月,共运行 21 个周期。试验中分别用防油

改性的纤维球以及目前应用比较广泛、效果很好的核桃壳作为滤料进行全面的运行比较试验。本文重点介绍改性后纤维球滤料处理油田采出水的情况。试验系统见图 5。系统中过滤柱高 2.7m,直径 164mm,所填滤料为防油改性纤维球滤料,球径 25mm,装填高度 90cm。

试验系统接在现场流程隔油罐的后面,来水为隔油罐后水,水温 72。过滤后水储在反冲水箱中,以备过滤周期结束后滤层反冲时用。

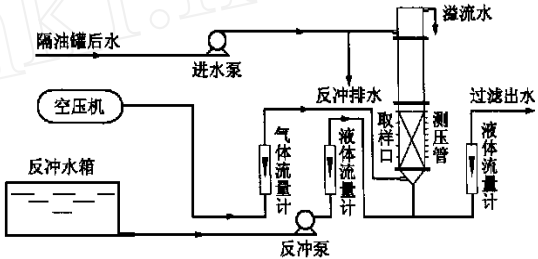


图 5 防油改性纤维球处理油田采出水的过滤试验系统

3.2 过滤试验结果

试验过程中分别针对 $v = 10\text{m/h}$, $v = 15\text{m/h}$, $v = 20\text{m/h}$ 等不同滤速下纤维球过滤器的除油、除悬浮物的效果,以及对采出水中悬浮物粒径的控制情况进行了验证,试验结果见表 2。

由于电脱水之后产生的含油废水在进入隔油罐之前要经过加药处理,来水水质的不同以及加药量的不同使得隔油罐后出水的水质波动很大,因此对试验的规律性总结造成了一定的困难。但是,由表 2 的试验结果可知,经过防油改性的纤维球滤料的过滤除油、除悬浮物效果并没有因为防油改性而降低很多。其中,水中油份的去除率仍大于 80%,尤其当进水中悬浮物粒径很大时,悬浮物在滤层某一区域的大量吸附也就意味着该区域纤维表面会截有大量悬浮物,从而改变纤维表面的防油性质,使其变为亲油表面,增强纤维表面吸附除油的能力,因此油份的去除率相应增大,如表中当 $v = 20\text{m/h}$,进水中悬浮物粒径中值为 $36.4\mu\text{m}$ 时,水中油份的去除率高达 99%。另外,在悬浮物粒径的控制方面,纤维球滤料更表现出非常好的控制能力,如表 2 中所示:滤速为 10m/h , 15m/h ,纤维球过滤器出水中悬浮物颗粒直径中值 $< 2\mu\text{m}$,这一点是石英砂滤料、核桃壳滤料(粒径 $0.5 \sim 0.8\text{mm}$) 所无法比拟的,而且满足

我国中、高渗透率的碎屑岩油藏所要求的新建油田注水处理站、新投入注水开发的油藏所必须达到的注水指标;尤其满足水处理站改造所应达到的行业标准,对我国老油田注水处理站的改造、新油田注水处理站的兴建都有着十分重要的意义。

表 2 防油改性纤维球滤料处理油田采出水的试验结果					
滤速	测 量 指 标	试验进水	纤维球 滤罐出水	去除效 率/ %	运行周 期/ 个
v = 10m/ h	含油量/ mg/ L	11. 3	1. 9	83	9
	悬浮固体含量/ mg/ L	6. 9	1. 74	75	
	颗粒总数/ 个/ ml	164 160	10 200	94	
	悬浮物颗粒直径中值/μm	3. 292	1. 879		
v = 15m/ h	含油量/ mg/ L	11. 0	2. 4	82	3
	悬浮固体含量/ mg/ L	11. 55	2. 0	83	
	颗粒总数/ 个/ mL	264 600	20 040	92	
	悬浮物颗粒直径中值/μm	4. 767	1. 902		
v = 20m/ h	含油量/ mg/ L	9. 0	<0. 05	99	9
	悬浮固体含量/ mg/ L	9. 41	1. 64	83	
	颗粒总数/ 个/ mL	221 760	15 360	93	
	悬浮物颗粒直径中值/μm	36. 4	3. 302		

3.3 反冲洗试验结果

每个周期结束后,都要进行滤层反冲,验证防油改性纤维球滤料在实际水处理中的反冲洗效果。由现场观测可知,2个月的运行期间内,在进水油污含量小于 20mg/L 的情况下,每周期结束后反冲出水瞬时油污含量都高达2 000mg/L 左右,为进水电污的 100 倍,说明反冲效果很好,反冲后取纤维球分析其带污率,结果见图 6。

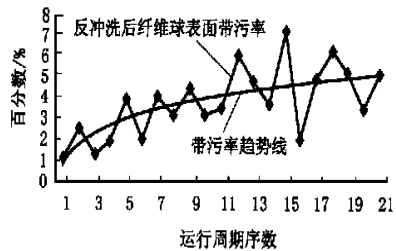


图 6 反冲洗试验结果

由图 6 中的趋势线可知,纤维球表面的带污率在第 6 周期后上升趋势变缓,到第 21 周期结束时纤维表面的带污率 5.0 %。而且由趋势线的理论外推预测可知,10 000个周期后纤维球表面的带污率

仍不足 14 %。因此,不论是从现场试验的结果以及相应理论预测的结果,都说明新型防油改性纤维球滤料在用于实际油田采出水处理时,仍具有比较理想的反洗再生效果。

4 结论

(1) 实验室试验中,由亲水、防油改性剂 D 改性后的纤维丝与原丝的粘油、洗涤后照片可知,原丝表面由于具有极强的亲油性,粘油饱和后,表面根本无法再生;而防油改性后纤维丝表面性质已经由亲油性表面变为亲水、防油性表面,所以浸油饱和后用清水冲洗时,能够迅速恢复清洁表面,从而得到再生。

(2) 改性前、后纤维滤料的电镜分析图片以及表面元素分析证明,纤维滤料的表面确实载附有改性剂,而且在改性剂中极性基团的作用下,纤维丝表现出防油的特性。

(3) 防油改性后的纤维滤料在现场试验的直接过滤试验结果表明,经防油改性处理后的纤维丝表面虽然表现出防油、不易粘油的特性,但是由于采出水中大部分的油是以水包油的形态存在,所以改性后的纤维可以通过表面中存在的极性基团与水分子发生作用,通过水包油的形态间接吸附采出水中的原油。也正是由于这种作用方式,使得纤维表面与非极性的原油吸附物之间的亲和力降低,所以当用水冲洗时,在水的冲洗剪切力的作用下,原油十分容易地脱离纤维的表面,使纤维滤料得到再生,从而可以重复利用,避免了没有改性的涤纶原丝吸油后无法冲洗再生的缺点。

参考文献

1 乔玉芬. 含油污水处理及注水系统综合治理(附件). 中国石油天然气总公司规划设计院,1996,12
2 顾利霞,刘兆峰,等编著. 亲水性纤维. 北京:中国石化出版社,1997,2
3 吴玉新. 紫外分光光度法测定污水中油含量的研究. 石化技术,1998,5(2):112~114

◎作者通讯处:100084 清华大学环境科学与工程系
修回日期:2000-11-14

Improvement of Oil-Proof Capability of Fiber Ball Filtration Medium by Oil Field Wastewater Yang Yunxia et al (48)

Abstract : Fiber ball filtration medium is very potential for the oil-field refilling water treatment because it is compressible and easy to form ideal distribution of porous structure. But the backwashing of this media is imperfect due to the strong olephilic tendency of the material. So the application is obstructed. The researches and experiments conducted by the authors of this paper improve the oil proof capability of the material and some hopeful results have been obtained.

Dynamic Research on Ozone Sterilization of SRB in Oil Field Wastewater Zhang Gang et al (54)

Abstract : The sulfate reducing bacteria (SRB) is corrosive to the oil field refilling facilities like pipeline and mechanical devices, and also it is scaleable on the surface somewhere to build up the oil-bearing stratum. We utilized the ozone to kill the SRB and suitable dosage and reaction time have been found: dosed ozone concentration $C = 0.4 \sim 0.6$ mg/L and contact-reaction time $t > 2.5$ min. A dynamic model by which the dynamic process of ozone sterilization of SRB is explained clearly has been established and appraised. It is helpful for further development of oil wastewater refilling.

Comprehensive Control of Cellophane Production Wastewater Shang Weichun et al (57)

Abstract : The cellophane production wastewater is strong in salinity, acidity and sulfide content, and is badly treatable. In this paper, a practical case with fair results is shown. Through comprehensive control including a clear production proceeding, the removal ratios of 88%, 96%, 80%, 50% and 99% have been obtained for COD, BOD, SS, colority and S^{2-} respectively.

Design of Hot Water System for Dwelling Houses Li Wei (71)

Abstract : On the basis of the author's practices of engineering designs and technical investigation, several points dealing with the design of hot water system for dwelling houses are discussed. Some personal experiences and opinions such as the market-guided effect on the design, the importance of the delivery pressure balancing in hot water system design and the application of water gathering and distributing devices and plastic pipes in hot water system are described.

Application of SP Synthetic Foam Sprinkling System Zhao Yongdai (78)

Abstract : In this paper, the basic characteristics of SP synthetic foam sprinkling system are presented briefly. Comparing with various fire systems, the application of this system with advantages of simple design, high effective, better safety and economically profitable shall be very perspective.

Water System Design of Venice Hotel in Shenzhen Zhao Li (80)

Abstract : The drinking water and hot water supply, the drainage of wastewater, rain water system and various fire control water systems of Venice Hotel in Shenzhen city are presented.

Application of Internal Feedback Series Speed Regulation for Energy Saving Li Yufeng (93)

Abstract : Since the former valve controller was replaced by the internal feedback series speed regulator for the pumping station, the power consumption was reduced and the investment for the equipment was recovered in short period. In this paper, the principle and the energy saving property term of internal feedback series speed regulation system are presented.

Wireless Telemetric System of Water-Sludge Interface in Secondary Sedimentation Tank Sun Jinsheng et al (94)

Abstract : The hardware configuration and software compilation of wireless data telemetric system was presented. This system was used to transfer the watched data of water-sludge interface in secondary sedimentation tank to the automatic control network of the WTP. The full automatic operation of secondary sedimentation was realized by water-sludge interface monitoring.

Automation in the 4th Waterworks in Zhuzhou He Haisheng (97)

Abstract : The 4th Waterworks in Zhuzhou, a very first waterworks to actualize full automatic control in Hunan province has been put into operation in December 1999. The structure, operating model and results of the automation system of this waterworks are presented in detail.