

微滤膜技术及应用研究*

刘多容¹ 陈玉祥² 王 霞¹ 潘成松¹

(1. 西南石油大学材料科学与工程学院; 2. 西南石油大学研究生院)

摘 要 随着膜制造技术的发展,微滤膜在油田采出水处理中具有越来越大的优势。文章对微滤膜的特点和过滤分离原理进行了阐述,对比分析了有机高分子微滤膜、无机陶瓷微滤膜和复合微滤膜各自的优缺点、制备工艺以及在油田中的应用情况,针对微滤膜在采油污水处理中膜通量下降快,使用周期短等弱点提出了防止膜污染和膜清洗的措施,并对微滤膜的发展及今后在油田中的应用提出了建议和展望。

关键词 微滤膜 制备 过滤 机理 采油污水 处理 膜污染

0 引 言

微滤主要用于从气相和液相悬浮液中截留微粒、细菌及其它污染物,以达到净化、分离和浓缩等目的。在当前三次采油技术中,随着油田采出水的增加,对环境的危害也越来越大,特别是对低渗透或特低渗透油藏危害更大。因此,油田采出水的处理问题成为制约油田开发的重要因素。为使油田得到充分的开发利用,保护环境,对油田采出水必须进行达标外排或回注处理。利用微滤膜处理油田采出水已有成功的经验,但大面积的推广应用还有待进一步努力。

1 微滤膜的主要特征及其分离过滤机理

微孔滤膜孔径一般在 $0.01\sim 10\ \mu\text{m}$ 之间,多为对称性多孔膜。其特征主要表现为具有高度均匀的孔径分布,分离效率高;孔隙率高,一般可达到 70% 以上,有关资料报道约有 $10^7\sim 10^{11}$ 个孔/ cm^2 。同时绝大多数微孔滤膜的厚度在 $90\sim 105\ \mu\text{m}$ 之间,较薄,使其过滤速度大大提高,同其它过滤过程相比微孔滤膜为均一的连续体,过滤时没有介质脱落,不会造成二次污染。

膜分离机理十分复杂,影响因素多,基于已进行的研究,可认为流体通过膜的推动力主要是压力差、分压差、浓度差、电位差、化学位差等,选择性和通量是膜分离的重要技术指标。常用于油水分离的微滤膜分离机理一般以筛分和扩散原理来解释,油粒的分离主要取决于膜孔径的大小,油粒在压力、吸附、

电荷等因素影响下,大直径油粒可通过小膜孔。

膜分离技术处理含油污水会产生良好的破乳效果,这一现象可用膜分相机理^[1]解释。国内外许多学者研究发现膜破乳与膜的亲和性、润湿性、膜孔径的大小、乳状液的性质以及乳状液和膜之间的相互作用等有关。在膜破乳过程中,液滴通过膜的表面润湿作用发生一定程度聚集后,在一定压差的推动下发生变形进入膜孔;由于膜的亲和性,实现乳状液的内外相分离从而破乳^[2]。

2 微滤膜类型及应用

2.1 优 点

油田采出水除含有浮油、乳化油和溶解油外,还含有大量悬浮固体,以及开采过程加入的木质素、发泡剂、重晶石、黏土等,使废水成分极为复杂^[3]。

目前,用于油田含油污水处理的膜分离技术主要有微滤、超滤和反渗透,但同超滤和反渗透相比,微滤处理的一般都是微米级的颗粒物,其具有更大的通量和抗污染能力,过滤速率要高出 2~4 个数量级,从经济角度考虑更适用于油田污水处理。同时膜过滤与其他分离过程相比具有许多优点:一般不发生相变,能耗低;分离效率高,效果好;通常在室温下工作,操作、维护简便,可靠性高;设备体积较小,占地面积少,而且能部分回收废水中的有用组分,因而受到普遍重视^[4, 5]。微滤膜根据其材质可分为有机(高分子或聚合物)微滤膜、无机微滤膜和复合微滤膜。

* 西南石油大学研究生创新基金资助(项目编号为: CXJJ27045)

刘多容,西南石油大学毕业,硕士研究生,主要研究方向为油气田材料与应用。通讯地址: 西南石油大学研究生院 05 届(5)班, 610500

2.2 微滤膜分类及应用

2.2.1 有机微滤膜

有机微滤膜具有韧性,能适应各种大小粒子的分离过程,制备相对较简单,易于成形,工艺也较成熟,且价格便宜。油田污水处理中常用的有机疏水微滤膜由聚乙烯、聚偏氟乙烯和聚四氟乙烯等聚烯烃类聚合物组成,这类材料力学强度高,受表面活性剂影响小,当孔径足够小时能产生较好的破乳效果。

◆ 聚乙烯类(PE)管式烧结微滤膜 PE管式烧结微滤膜是采用低压超高聚乙烯粉末状材料烧结而成的。这些粉末材料通常分为40~200目等规格,作为一种新型表层过滤技术,克服了深层过滤技术中精度难以提高的缺点,以其过滤精度高,抗腐蚀性能好,再生操作方便等优点,被广泛应用于油田含油污水精细过滤处理中。

◆ 聚氟类微滤膜 这类微滤膜具有极好的化学稳定性,如聚偏氟乙烯膜(PVDF)和聚四氟乙烯膜(PTFE),适合在高温下使用,特别是PTFE膜,其使用温度在-40℃~260℃,并可耐强酸、强碱和各种有机溶剂^[6]。孙大淦^[7]用自制的聚四氟乙烯微滤膜处理江苏油田的采油污水,该膜面密布0.1~10 μm的微孔,孔径均匀、稳定性能好,具有耐温、耐强酸(碱)腐蚀、耐油、耐压的特点。同时,由于过滤过程中始终保持一定比例的浓度排放,因而有效地避免了过滤膜的吸附与阻塞现象。实验表明:当原水悬浮物固体含量≤3 mg/L、颗粒直径<3 μm、含油量≤3 mg/L时,经聚四氟乙烯膜过滤后,可达到滤后水中悬浮固体含量≤1 mg/L,颗粒直径≤1 μm,含油量≤1 mg/L。过滤后的水质能满足低渗透、特低渗透油层回注要求。蔺爱国^[8]等对聚四氟乙烯膜进行强酸磺化改性、热轧,并通过钴放射进行特殊的表面处理,使聚四氟乙烯膜表面所带电性与水中悬浮物所带电性相同,以增强排斥性能,不易被悬浮物污染;同时,处理后的聚四氟乙烯膜表面会产生纳米级微孔,使其亲水性比未处理时提高近300倍,水质指标也基本达到了《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》(SY/T 5329—1994)的要求。

◆ 聚丙烯类微滤膜 聚丙烯(PP)拉伸式微孔滤膜和聚丙烯(PP)纤维式深层过滤膜均属于该类微滤膜,它们具有良好的化学稳定性,可耐酸、碱和各种有机溶剂,价格便宜,但该类膜孔径分布宽。目前的商品膜有平板式和中空纤维式等多种构型^[6],具有从超滤

级的微孔~70 μm多种孔径规格。胜利油田用PP微滤膜处理含油污水,经过半年现场试验,结果表明,当原水悬浮颗粒含量<3 mg/L时,经该微滤主件过滤后的悬浮颗粒含量可≤1 mg/L,粒径≤1 μm,同时含油量≤1 mg/L,能够满足低渗透、特低渗透油田的注水标准。以10 t/h装置为例进行成本及效益分析,得到装置一次性投资为11.8万元,运行费为每年7.49万元,以制水 $8.76 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{a}$,水价每方1.2元计,年节约水费9万元以上^[9]。

2.2.2 无机微滤膜

2.2.2.1 陶瓷滤膜

目前,无机微滤膜在油田污水处理中主要使用陶瓷膜。无机陶瓷膜作为一种新型膜材料,与传统的高聚物膜相比,更具备其它聚合物膜所不具有的一些优点,如:化学稳定性好、机械强度大、抗微生物污染能力强、耐高温、孔径分布窄、可高压反冲洗、再生能力强、分离效率高、不易老化等,这些优点和潜力受到学术界和企业越来越高的重视。可以预见,陶瓷膜分离技术将是采油污水膜分离技术的重要研究方向。陶瓷微滤膜对液体可以进行油水分离是因为陶瓷微滤膜是一种极性膜,具有亲水疏油的特性,水与膜的界面能小于油与膜的界面能,所以在相同的压力下,水比油容易通过膜孔而实现分离。已经商品化的陶瓷膜,按材质分类,主要有 Al_2O_3 膜、 TiO_2 膜、 SiO_2 膜、 ZrO_2 膜等。

2.2.2.2 陶瓷滤膜的制备

无机陶瓷膜的制备方法有很多,可根据应用过程对膜材料、膜结构、膜孔径大小、孔隙率和膜厚度要求的不同而加以选择。目前有工业应用前景的制备方法主要有:固态离子烧结法、溶胶-凝胶法、阳极氧化法、化学气相沉淀法、辐射-腐蚀法等^[10~12]。

在众多制备方法中,溶胶-凝胶法(Sol-Gel)^[13]因其不需要任何真空条件和太高的温度,操作最为简单,工艺过程易于控制,是目前制备陶瓷膜最常用的方法。该法是以金属醇盐及其化学物质为起始原料,在一定介质(通常为有机介质)中通过催化剂(酸或者碱)的作用,发生水解-缩聚反应,使溶液由溶胶变为凝胶,再经干燥、热处理而制得具有陶瓷特性的多孔陶瓷膜。

由于传统的溶胶凝胶法在干燥溶胶除水的时候容易形成裂痕,所以应采用快速凝胶方法^[14],即用氮

气作雾化气体,在一定的雾化压力下将溶胶用高速气体雾化喷涂到器皿中或支撑层上,在室温下干燥凝胶层,再将凝胶膜高温焙烧而得到膜。

2.2.2.3 陶瓷滤膜在采油污水处理中的应用

无机陶瓷膜在处理含油废水方面具有较好的效果,表现在通量高、使用寿命长、对膜的孔径大小要求相对宽松。研究人员^[15]将氧化铝陶瓷微滤膜用于油田采出水处理后回注取得了较好的效果。在试验用水中先加化学药剂沉降分离,其出水含油量为 27~583 mg/L,悬浮物为 73~350 mg/L,经试验处理后含油量在 10 mg/L 以下,而悬浮物在 1 mg/L 以下。王怀林^[16]等分别采用南京化工大学和美国 Filter 公司生产的陶瓷微滤膜对江苏油田真二站三相分离器出水进行了实验研究,处理后的水中含油量小于 4 mg/L;悬浮固体含量小于 3 mg/L。探讨了不同温度、压差、膜面流速、孔径等参数对过滤特性的影响,并针对膜处理中最为关键的清洗问题,设计了脉冲及预处理工艺,有效地延长了过滤周期。

2.2.3 复合微滤膜

高分子微滤膜虽然具有许多优点,但它遇热不稳定、不耐高温、在液体中易溶胀、强度低、再生复杂、使用寿命短等缺点使得它的应用受到一定限制。而无机陶瓷膜的生产成本比较高,膜的分离效果低,膜通量不稳定,应用范围较窄。因此在充分利用各自优点的基础上,制备复合膜是一种非常现实的选择。

复合微滤膜的制备一般包括三种形式:一类是将一层孔隙极小(一般为微滤膜)的薄膜和常规过滤介质利用层压技术复合在一起的过滤材料。该复合膜的特点是孔隙不堵塞,滤液浊度低,使用寿命长,其缺点是薄膜与有机物黏合不牢固;第二类是通过不同的工艺手段实现有机与无机的黏合改性,具体包括无机物填充聚合物膜、聚合物/无机支撑复合膜、无机/有机杂聚膜,这种复合微孔过滤膜制备技术也是目前研究最多、应用最广的一项技术。已经有人利用浸没沉淀相转化法制备了聚偏氟乙烯(PVDF)膜/陶瓷复合膜。通过改变铸膜液的组成、凝固液的组成和温度以及对无机支撑物的表面修饰和改性,可以控制聚合物膜的孔径;第三类是将微滤膜技术与生物处理法相结合的新型水处理技术——复合式膜生物反应器(IMBR)。膜生物反应器作为国内污水处理行业新兴的技术,集中了微生物处理和膜分离技术的优点,目前

正在进行深入研究。

3 膜污染和清洗

微滤膜污染分为两个部分:一是液体中的胶体物质及大分子物质会与膜发生相互作用,在膜面上沉积形成一层凝胶层,又称滤饼层;二是一些无机盐等固体悬浮物进入膜孔,引起膜孔堵塞。目前,如何消除膜污染、强化过滤通量是国内外技术人员一大研究热点,已有的措施和控制方法主要是物理、化学法。物理法一般是指用高速水冲洗、空曝气清洗、海绵球机械擦洗和反冲洗(空气反吹冲洗、水反冲洗)及近年来研究较多的超声波清洗等,其特点是简单易行。化学清洗通常是用化学清洗剂,如稀碱、稀酸、酶、表面活性剂、络合剂和氧化剂等。此外,一些新的方法也正在开发中,如在进料液中充入气体、采用脉冲流动、让膜处于旋转状态等。

4 膜技术发展趋势

4.1 开发制膜新技术

目前膜过滤技术在废水处理领域中应用存在的主要问题是:膜组件昂贵及使用过程中膜污染和通量下降。随着膜过滤技术在废水处理领域研究的进一步深入,性能优良、价格低廉的过滤膜及膜组件将随之产生,膜过滤技术的应用逐步走向工业化,其发展方向是开发新型功能性膜材料和加强对膜皮层“超薄”和“活化”技术的研究^[17],即进一步发展超薄、均匀、无缺陷的非对称膜皮层技术与工艺。例如高湿度诱导相分离法、超临界二氧化碳直接成膜法以及自制分离膜法^[18]等微滤膜制备技术,这些制膜新技术的发展对于提高现有膜材料性能,扩大其应用范围具有极其重要的作用。同时,发展“合金”膜材料以及对分离膜表面进行“改性”,也作为一种有效的方法越来越受到人们的重视,即通过表面改性技术可制出适当的油水分离膜,既具有足够的机械强度,又能有效降低膜污染。膜表面改性技术主要有有机物接枝膜改性、等离子聚合法、有机物嵌段共聚膜改性、溶剂化、离子移变凝胶膜和共混复合改性等,例如,丁健^[19]等用聚醚矾和聚丙烯腈共混,制得的共混膜性能良好,亲水性大大改善。也有用SiO₂、TiO₂、MgO的聚合溶液对Al₂O₃膜的改性,以及用CVD、MOCVD等技术对无机膜的表面改性等。随着纳米技术的发展,其优势也逐渐

应用于过滤方面,新一代纳米膜正在开发研制中,采用纳米技术制成的改性纳米合成滤料,将大大提升过滤器的反洗性能和综合处理效果,其突出特点是强度高、质量轻。通过借鉴微电子领域的制造工艺,制造可再生纳米膜,从而降低纳米膜的制造成本,使其更具竞争力。

4.2 开发集成膜分离技术

在实际工作中,将膜分离与传统的油田水处理技术相结合,利用两种分离技术进行膜分离可以弥补各自的缺点,并最大限度地发挥各自的优势,如与生物处理技术相结合的膜生物反应器,与化学絮凝、沉淀技术相结合,以及将不同级别孔径的过滤膜相结合的分级过滤等。这种膜组件减少了目前的多单元处理模式,具有高效、动态、抗污染特性,还可将膜技术和传统聚结技术结合起来,开发具有抗污染、破乳特性的功能膜。这些技术都将使各种污水处理技术各尽所长,以达到最好的处理效果和最佳经济效益。

参 考 文 献

- [1] 郭大光. 新型膜分离过程——膜分相技术及应用[J]. 石油化工高等学校学报, 1995, 8(2): 24~25
- [2] 蔺爱国, 刘培勇, 刘刚, 张国忠. 膜分离技术在油田含油污水处理中的应用研究进展[J]. 工业水处理, 2006, 26(7): 5~8
- [3] 向波涛等. 一种新兴的高效废物处理技术—超临界水氧化法[J]. 化工进展, 1997, (3): 39~44
- [4] 郑领英, 袁权. 展望 21 世纪膜分离技术[J]. 水处理技术, 1995, 21(3): 125~131
- [5] 高从楷. 膜科学—可持续发展技术的基础[J]. 水处理技术, 1998, 24(1): 14~19
- [6] 王学松. 现代膜技术及其应用指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 139
- [7] 孙大淦. 聚四氟乙烯膜过滤装置处理油田污水现场试验[J]. 中国石油大学胜利学院学报, 2006, 20(4): 7~8
- [8] 蔺爱国, 刘刚. 改性聚四氟乙烯膜用于油田污水精细处理[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(3): 39~41
- [9] 陈国威, 尹先清. 油田采油污水处理现状与发展趋势[J]. 工业水处理, 2002, 22(12): 15
- [10] 霍明亮, 李世光, 越宗艾, 颜秀茹. 多孔陶瓷分离膜[J]. 化学工业与工程, 1996, 13(4): 25~29
- [11] 黄仲涛, 曾昭槐, 钟邦克, 庞先桑等. 无机膜技术及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1999, 78~96
- [12] Tsapatsis M., Kim S., Nam S. W., Synthesis of hydrogen permselective SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 and B_2O_3 membranes from the chloride precursors. IEC Res., 1991, 30: 2152~2160
- [13] Thomas M. P., Land ham R. R., Butler E. P. Inorganic ultra-filtration membranes prepared by a combination of anodic film and sol-gel technologies. Membrane Sic., 1991, 61: 215~225
- [14] 黄肖容, 黄仲涛. 用快速凝胶法制备无机氧化铝膜[J]. 材料研究学报, 1999, 13(4): 372~375
- [15] 许振良. 膜法水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 286~292
- [16] 王怀林, 王忆川, 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
- [17] 张玉忠, 郑领英, 高从皆. 液体分离膜技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 14
- [18] 徐又一, 徐志康等. 高分子膜材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 17
- [19] 徐南平, 时钧. 陶瓷分离膜的发展历史与趋势[J]. 粉体技术, 1997, 39(3): 47~48

(修稿日期 2008-01-18)

(编辑 黎 英)

为什么要发展生态农业?

现在的农业生产中过度使用化肥、农药,造成土地板结,野生动物减少,不能维持土地资源的可持续利用。发展生态农业,是降低能耗、保护环境、实现农业可持续发展的有力措施,生态农业遵循自然规律和经济规律,运用传统农业种植经验,在农业生产中尽量利用自然过程,以最少的投入尽可能多的产出,并能使自然资源得到正常的更新,保持良好的生态环境。

(摘编自《国家环境保护总局网》)