

四川威远气田水电渗析脱盐浓缩研究

李权 戈桦 董亚萍 郑竹林 陈大福

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁, 810008)

摘要 电渗析法对四川威远气田水进行脱盐和浓缩试验取得良好效果, 脱盐淡水符合农业灌溉用水标准, 浓缩液的组成具有综合利用价值。

关键词 电渗析脱盐 浓缩 气田水

分类号 TE357.6

1. 前言

四川威远天然气田蕴藏大量盐水, 在采取天然气的过程中盐水同时被采取出来, 气田水中含许多盐类, 浓度较高, 不允许排入江河或农田, 一般需把盐水回注气田。这样不仅费用大, 而且严重影响天然气的采出量。为保证天然气田正常生产, 防止盐水对环境的污染, 把采出的气田水加以处理和利用, 是该气田急待解决的重要科研课题。

海水及苦咸水电渗析法脱盐制取淡水, 国内外都做过大量研究工作并已用于生产。电渗析法浓缩海水制取食盐在日本早已投入生产, 年产食盐总量达到百万吨^[1]。海水及苦咸水电渗析脱盐, 主要用于制取淡水, 使淡水达到饮用水标准。在海水电渗析浓缩过程中, 主要解决低成本制取高浓度盐水, 对脱盐过程无严格要求, 这样在技术上比较容易实现。

该项试验, 要求脱盐过程得到的淡水要达到农业灌溉用水的水质指标; 浓缩过程得到的浓缩盐水, 需要达到适合制取食盐及综合利用的要求。因此该项研究是综合性的, 难度较大。国内对天然气田盐水的电渗析浓缩曾进行过研究^[2], 但没有达到双重目的。我们在以往工作的基础上^[3-6]进行了试验研究, 取得了良好效果。

2. 试验方法

2.1 装置

(1) 电渗析器

200×400型电渗析器, 电极材料为石墨, 设备有关参数见表(1)。

表 1 设备参数

项目	单位	数据	注
隔板厚度	cm	0.08	
流程长度	cm	30.0	无回路隔板
有效宽度	cm	16.5	
有效面积	cm ²	495.0	

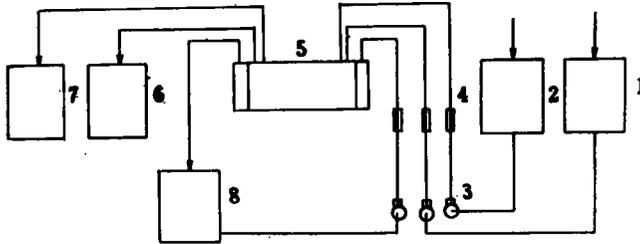


图 (1) 试验设备流程图

1. 浓缩原料液坛 2. 脱盐原料液坛 3. 泵 4. 流量计 5. 电渗析器 6. 浓缩液坛 7. 脱盐液坛 8. 极室液坛

设备流程见图 1。

2. 2 操作方法

称取一定量的脱盐原料液、浓缩原料液置于料液槽中，极室液注入极室液槽中。启动输流泵，经流量计控制规定的流量，送入电渗析器，当流量稳定后，通过直流电，控制规定的电流值，定时记录电流、电压值，当通入规定电量后，停止通电，而后停泵。出料，分别称取各料液重量，取样测定比重，分析各离子含量，进行数据处理。

2. 3 分析方法及数据处理

2. 3. 1 分析方法⁽⁷⁾

Ca²⁺、Mg²⁺：EDTA 容量法；
 K⁺：四苯硼化钾重量法；
 Cl⁻、Br⁻、I⁻：Hg (NO₃)₂ 容量法；
 Br⁻：次氯酸盐法；
 I⁻：溴水氧化法。

2. 3. 2 数据处理公式

(1) 脱盐率：(Y)

$$Y = \frac{C_{od} - C_d}{C_{od}} \times 100$$

(2) 电流效率：(η)

$$\eta = \frac{26.8 \times Q \times (C_{od} - C_d)}{nIt} \times 100$$

(2) 离子交换膜

采用异相离子交换膜和均相离子交换膜进行电渗析脱盐浓缩试验。

异相膜型号：阳膜：3361；阴膜：3362。

均相膜型号：阳膜：PECM；阴膜：PEAM。

(3) 其它设备

整流器、流量计、磁力整流器、电流表、电压表等。

(4) 设备流程

(3) 电渗透水量与电渗析盐量的比值: (H)

$$H = \frac{W_{H_2O}/18}{W_{NaCl}/58.45 + W_{KCl}/74.55 + W_{CaCl_2}/110.98 + W_{MgCl_2}/95.21}$$

(4) 浓缩比 (r)

$$r = \frac{C_{ni}}{C_{oni}}$$

(5) 选择透过性系数 (T_i)

$$T_i = \frac{L_i}{L_i} \times \frac{C_{odi}}{C_{odi}}$$

式中:

C_{od}、C_d: 脱盐室原料和脱盐液浓度, eq/l;

C_{on}、C_n: 浓缩室原料和浓缩液浓度, eq/l;

Q: 电渗析脱盐淡水产量 m³/h;

n: 膜对数; I: 电流, A; t: 时间, h;

L_i: 从脱盐室迁移到浓缩室某种离子量, eq;

2. 4 原料

试验用原料是由四川石油管理局提供的威远气田水。在矿区进行脱硫化氢等气体处理试验前经过滤除去不溶性杂质, 原料组成见表 2

表 2 原料液组成

比重	pH	组 成 g/l									
		Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	B	
1. 062	7. 59	44. 32	0. 27	0. 0064	3. 10	2. 40	0. 14	1. 83	0. 26	1. 16	0. 45

3 试验结果及讨论

3. 1 条件试验

3. 1. 1 通电量与浓缩特性关系

原料液的组成和数量不变, 改变电渗析过程的通电量 (在相同时间内改变电流值), 对浓缩特性的诸因素影响, 试验结果见图 2。

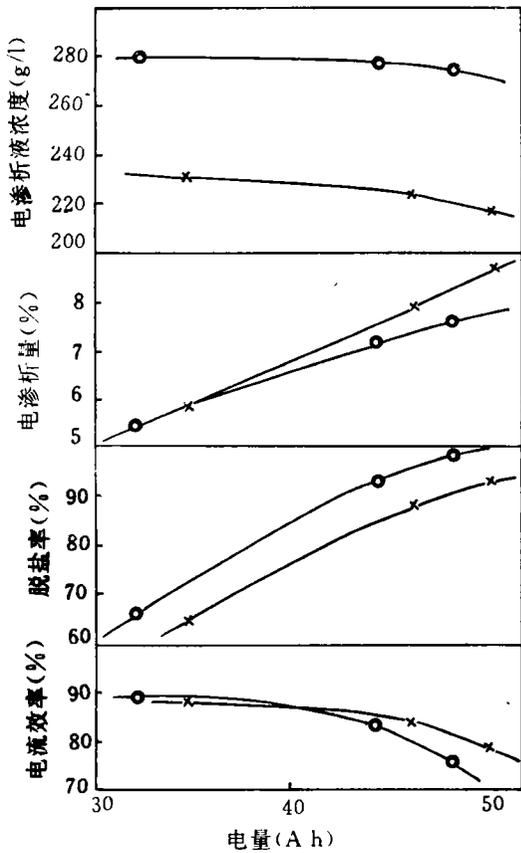
从图 2 结果可以看出:

(1) 随着通电量的增加, 脱盐率成比例地增加, 均相膜比异相膜的脱盐率高 10% 左右。

(2) 脱盐率在 85%—90% 时, 电流效率稳定; 脱盐率高于 85%—90% 电流效率明显下降。在连续电渗析脱盐浓缩过程中, 控制脱盐率在 85% 以下为宜。

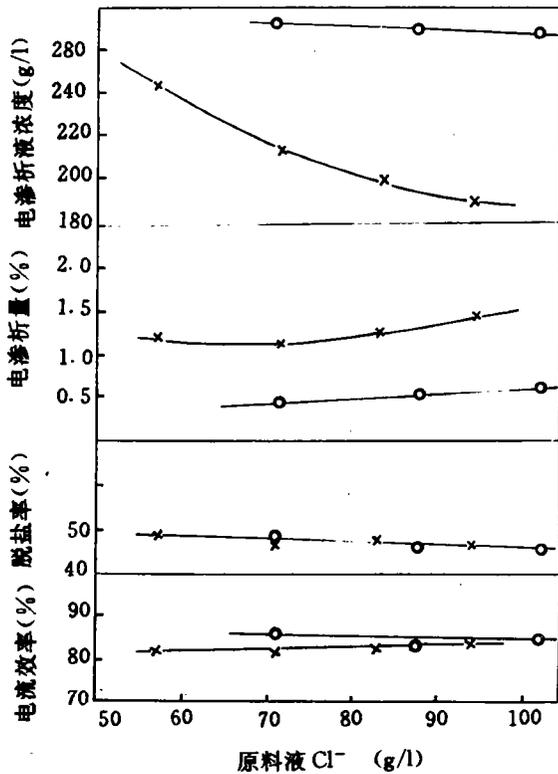
(3) 随着通电量的增加, 电渗析液量成比例增加, 异相膜比均相膜透液量多, 随着脱盐率的提高, 二者差别增大。

(4) 随着通电量的增加, 电渗析液含盐浓度逐渐降低, 均相膜比异相膜的盐浓度提高很多, 图 (2) 电渗析液盐浓度是电渗析浓缩过程可能获得的极限浓度。



× 异相膜 ● 均相膜

图2 电量与浓缩特性关系图



× 异相膜 ● 均相膜

图3 浓缩室原料液不同浓度与浓缩特性关系图

3. 1. 2 浓缩系统原料液不同浓度与浓缩特性的关系

脱盐室的原料液组成与重量相同, 通入电量相等, 改变浓缩室料液的浓度, 重量不变, 对浓缩特性各因素影响试验结果见图3。

从图3结果可以看出:

(1) 浓缩室原料液含 Cl^- 在 50—100g/l 范围内, 对电流效率影响很小。均相膜比异相膜的电流效率略高。

(2) 随着盐浓度的提高, 脱盐率略有下降。两种膜的结果是一致的。

(3) 随着盐浓度的提高, 电渗析液量的增加, 而电渗析液盐浓度降低, 特别是异相膜, 浓度降低明显, 说明异相膜受浓度差的影响较大。

(4) 电渗析脱盐、浓缩试验结果为全流程试验设计提供了依据。

3. 1. 3 同性离子间选择透过性分析

(1) 脱盐率与选择透过性系数关系

试验结果见图4

随着脱盐率的提高, T 值都趋近于 1, 这是由于 T 定义所决定的。脱盐率小于 80% 时, Br^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 的 T 值都大于 1, 说明在膜上的迁移速度比对应的 Cl^- 或 Na^+ 离子迁移速度快。

影响T值的因素很多,过去工作中做过系统研究^[7]。该项要求脱盐率很高,选择性浓缩的效果不明显,主要取决于总盐浓缩的倍数。

3.2 全流程试验

3.2.1 试验流程

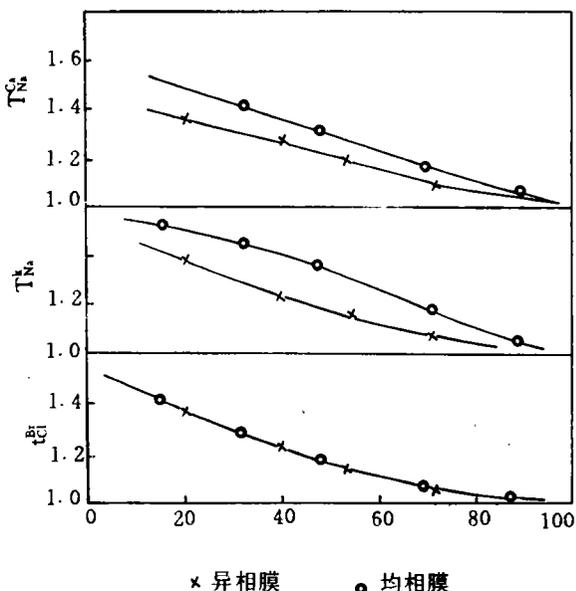
异相膜电渗析器,采用三级浓缩,一级电渗析脱盐流程;

均相膜电渗析器,采用二级浓缩,一级电渗析脱盐流程;

3.2.2 试验结果

(1) 异相离子交换膜电渗析器试验结果

三级浓缩试验结果见表3,电渗析脱盐试验结果见表4



x 异相膜 o 均相膜

图4 脱盐率与T值的关系

表3 异相膜全流程浓缩过程试验结果

编号	级数	条 件			脱盐液 (l)		浓缩液 (l)		电 渗 析 液			电流效率 (%)	脱盐率 (%)
		(A)	(V)	(h)	D ₀	D	C ₀	C	(l)	盐 (g/l)	mol 水/mol 盐		
E3-1-1	1	25.0	17.0	1.0	26.00	22.74	6.50	9.60	3.10	237.0	11.37	67.10	39.36
E3-1-2	2	23.0	18.5	0.77	22.50	19.47	3.72	6.46	2.74	223.6	12.31	79.39	73.32
E3-1-3	3	15.0	19.5	0.75	19.40	17.80	2.00	4.08	2.08	214.2	13.25	81.00	90.58

表4 异相膜全流程脱盐过程试验结果

编号	条 件			脱盐液 (l)		浓缩液 (l)		电 渗 析 液			电流效率 (%)	脱盐率 (%)
	(A)	(V)	(h)	D ₀	D	C ₀	C	(l)	盐 g/l	mol 水/mol 盐		
E3-1-4	5.0	15.0	0.98	16.00	15.08	4.00	4.92	0.92	185.1	16.55	85.08	81.50

(2) 均相离子交换膜电渗析器试验结果

二级浓缩试验结果见表5,电渗析脱盐试验结果见表6。

表5 均相膜全流程浓缩过程试验结果

编号	级数	条 件			脱盐液 (l)		浓缩液 (l)		电 渗 析 液			电流效率 (%)	脱盐率 (%)
		(A)	(V)	(h)	D ₀	D	C ₀	C	(l)	盐 (g/l)	mol 水/mol 盐		
C3-1-1	1	25	15.5	0.8	20.00	17.44	6.00	8.53	2.53	281.3	11.09	82.08	48.16
C3-1-2	2	15	19.0	1.0	17.00	14.82	4.00	6.20	2.20	281.5	10.65	83.37	89.45
C3-2-1	1	25	15.5	0.8	20.00	17.45	6.00	8.45	2.45	290.2	10.50	82.49	49.19
C3-2-2	2	15	19.5	1.0	17.00	14.84	4.00	6.21	2.21	271.2	11.29	82.13	89.49

表 6 均相膜全流程脱盐过程试验结果

编号	条 件			脱盐液 (l)		浓缩液 (l)		电流效率	脱盐率
	(A)	(V)	(h)	D ₀	D	C ₀	C	(%)	(%)
C3-3-1	5.00	21.0	1.04	18.00	17.06	9.00	9.60	90.85	96.30
C3-3-2	5.00	18.5	1.01	18.00	17.15	9.00	9.76	89.72	89.91

(3) 浓缩液与脱盐液的组成

浓缩液与脱盐液的平均组成见表 7

表 7 浓缩液和脱盐液组成

膜种类	料液 名称	组 成 (g/l)									
		NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	BaCl ₂	LiCl	Br ⁻	I ⁻	B	总盐
异相膜	浓缩液	167.4	16.42	14.11	2.98	6.13	1.64	0.74	0.015	0.31	209.1
	脱盐液	0.96	0.08	0.07	0.04	—	0.12	0.02	—	0.28	—
均相膜	浓缩液	160.6	15.29	13.78	2.28	5.64	1.45	0.71	0.015	0.28	199.8
	脱盐液	0.82	—	—	—	—	—	—	—	—	—

3. 2. 3 结果讨论

- (1) 试验结果表明，选用的浓缩与脱盐工艺流程是合理的。
- (2) 取得的主要技术经济指标见表 8。

表 8 主要技术经济数据

序号	项目	单位	异相膜数据	均相膜数据	
1	浓缩阶段电流效率	%	74.05	82.45	
2	脱盐阶段电流效率	%	85.08	88.28	
3	浓缩阶段脱盐率	%	90.58	89.47	
4	总脱盐率	%	98.59	98.82	含浓缩阶段
5	耗电量				
	处理气田水	kwh/m ³	34.48	24.69	
	制取淡水	kwh/m ³	5.45	5.85	

从表 8 可以看出，均相膜比异相膜效果好；离子交换膜性能对脱盐、浓缩效果影响很大。

3. 2. 4 消耗定额

按制得 1m³ 浓缩液计，可获得 1.36m³ 淡水，消耗定额见表 9。

表 9 消耗定额 (按 m³ 浓缩液计)

序号	项目	单位	定额	
			异相膜	均相膜
1	气田水	m ³	2. 80	2. 66
2	耗电量	kwh	96. 5	65. 6
3	31%HCl	kg	0. 001	0. 001
4	水	kg	10	10

每 1m³ 浓缩液, 按表 7 组成计, 各种盐类含量见表 10。

表 10 1m³ 浓缩液含各种盐类量

膜种类	含 量 (kg)						
	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	BaCl ₂	LiCl	Br
异相膜	167. 4	16. 42	14. 11	2. 98	6. 13	1. 64	0. 74
均相膜	160. 6	15. 29	13. 78	2. 28	5. 64	1. 45	0. 71

四川威远天然气田每年采出 100 万 m³ 盐水, 可得浓缩液 37 万 m³, 含总盐量是可观的, 具有综合利用价值。

5. 结论

(1) 异相离子交换膜电渗析器采用三级浓缩一级脱盐流程; 均相离子交换膜电渗析器采用二级浓缩一级脱盐流程。均相膜优于异相膜电渗析器。

(2) 试验获得的技术经济指标, 达到了预期结果; 浓缩液达到综合利用要求; 淡水符合农业灌溉用水的标准。试验指标优良, 工艺数据完整, 可为工业性试验和生产提供依据。

(3) 经济效益主要取决于电价和综合利用的程度。与注水方法比较, 成本低, 水可再利用。

参 考 文 献

- [1] 撒应福, 膜分离科学与技术, 1985, 5, 61.
- [2] 张维润, 李洪才, 水处理技术, 1993, 4, 215.
- [3] 陈大福, 盐湖科技资料, 1974, 3-4, 20.
- [4] 陈大福, 张瑞华, 海藻工业, 1977, 2, 1.
- [5] 中国科学院科技重要成果汇编, 1977, 56.
- [6] 电渗析技术资料选编, 建筑工业出版社, 1977, 242.
- [7] 中国科学院青海盐湖研究所, 卤水和盐的分析方法, 科学出版社, 1988, 10.

Study on the Desalinization and Concentration of Waste Water of Sicuan WeiYuan Gas Field by Electrodialysis

Li Quan, GeHua, DongYaping, Zheng Zhuling, Cheng Dafu
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Academia Sinica, xining 810008*)

Abstract

Desalting and concentrating waste water of gas field in Sicuan WeiYuan by electro-dialysis get good results. Diluted water coincides with standard of agricultural irrigation. The compositions of the concentrated solution have the value of comprehensive utilization.

Keywords: Electrodialysis, Concentration, water of gas field.