



面向海上油田采油废水的抗污染膜制备的研究进展

缪欣怡, 王广智, 王东东, 李甲乐, 常 曦

(哈尔滨工业大学环境学院, 黑龙江哈尔滨 150090)

[摘要] 膜过滤技术由于除油效率高, 处理水量大, 操作控制方便而在海上油田采油废水处理中拥有广阔的前景, 然而膜污染问题影响了其在海上油田的推广应用。分析了海上油田采油废水的水质特点及该废水处理所面临的主要问题, 详细介绍了有关有机膜和陶瓷膜在海上油田采油废水处理以及提高其抗污能力方面的研究进展。研究表明, 有机材料如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚砜(PES)、聚砜(PS)以及聚丙烯腈(PAN)等已成为制备抗污染有机膜的热门材料; 制备抗污染陶瓷膜的材料主要有 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SiC 等。然而在以往的提高膜防污能力的研究中, 还缺乏对有机膜耐酸碱性、机械稳定性以及陶瓷膜表面的污染机理、如何降低陶瓷膜制造成本等的研究。基于此, 笔者提出了有关有机膜和陶瓷膜制备的未来研究的新方向。该项研究对于膜过滤技术在海上油田的广泛、高效应用具有重要意义。

[关键词] 海上油田; 采油废水; 抗污染; 有机膜; 陶瓷膜

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)03-0016-07

Preparation of anti-fouling membrane for offshore oilfield production wastewater: A review

MIAO Xinyi, WANG Guangzhi, WANG Dongdong, LI Jiale, CHANG Xi

(School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Membrane filtration technology has broad prospects in offshore oilfield wastewater treatment because of its high oil removal efficiency, large capacity and convenient operation. However, membrane pollution has hindered its application in offshore oilfields. The water quality characteristics of offshore oilfield wastewater and the main problems faced by the wastewater treatment were analyzed. The research progress of organic membrane and ceramic membrane in treating offshore oilfield production wastewater and improving its anti-fouling ability were introduced in detail. The research showed that organic materials such as polyvinylidene fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE), polyethersulfone (PES), polysulfone (PS) and polyacrylonitrile (PAN) had become popular materials for preparing anti-pollution organic membrane. The materials used for the preparation of anti-pollution ceramic membrane mainly included Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 , SiC , etc. However, in the previous research on improving the anti-fouling ability of the membrane, there was still a lack of many studies, such as acid and alkali resistance, mechanical stability of organic membrane, the pollution mechanism of the ceramic membrane surface, and how to reduce the manufacturing cost of ceramic membrane. Based on this, the author proposed new directions for future research on the preparation of organic membrane and ceramic membrane. This research was of great significance to the extensive and efficient application of membrane filtration technology in offshore oilfields.

Key words: offshore oilfield; oil production wastewater; anti-fouling; organic membrane; ceramic membrane

随着工业的迅速发展, 石油消费需求不断增多, 为了提高原油的采收率缓解国内石油需求压力,

我国部分海上油田采用了碱/表面活性剂/聚合物三元复合驱采油技术^[1]。但该采油技术的应用会产生

大量污水,即油田采油废水。油田采油废水成分复杂,其中除含有原油、可溶性盐、固体颗粒等物质外,还含有高分子聚合物聚丙烯酰胺(PAM)、表面活性剂等,造成采出水黏度增加,乳化严重,不易处理^[2]。海上油田采油废水传统的处理技术包括重力除油技术、气浮技术、核桃壳过滤技术以及这些技术的组合应用。然而,这些传统的技术很难使处理出水水质达到回注标准。膜过滤技术由于具有除油效率高、出水水质好、不产生二次污染等优点而被众多研究人员用于油水分离,但分离过程中出现的膜污染问题影响了膜过滤技术在海上油田的应用。为此,国内外学者在提高膜的防污能力方面做了众多研究,其中,抗污染膜的制备成为研究的热点之一。笔者分析了海上油田采油废水的水质特点及该废水处理所面临的主要问题,详细介绍了有关抗污染膜制备及其对海上油田采油废水处理方面的研究进展。该项研究对于膜过滤技术在海上油田的广泛、高效应用具有重要意义。

1 海上油田采油废水处理面临的问题

(1)油田废水成分复杂。

在原油开采过程中为了提高采收率,向储油层中注入表面活性剂和聚丙烯酰胺(PAM)。对于表面活性剂,以十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为例,它是一种两亲性的线性分子,其一端是亲水性的磺酸基团,另一端是长的疏水碳链。其疏水端可以通过疏水作用吸附在原油分子表面,形成聚集物,使原油乳化^[1]形成水包油(O/W)型乳浊液。乳化后的油滴很难采用传统的水处理技术将其去除。PAM是一种在水中具有高溶解度的亲水性聚合物^[2],其可使采油废水的黏度增加,乳化结构稳定,使采油废水变得更加不易处理。复杂的油田采油废水,对处理工艺的选择要求极高。

(2)油田废水水量大。

随着我国海上油田的不断开发,产油量逐年增加。据《中国海洋石油有限公司年报》,2017年至2019年中国海上油田(渤海、南海西部、南海东部、东海)石油液体产量从706 955桶/d增加至726 866桶/d。我国海上油田经过长时间的注水开发,油田含水率也在逐年增加,以渤海中部海域的某油田为例,目前油田综合含水率为90%^[3]。

(3)海上采油平台空间有限。

海上采油操作平台空间狭小,承重能力有限。而油田废水成分复杂,采用单一的处理工艺很难使油田回注水水质达到《碎屑岩油藏注水水质推荐指标》(SYT 5329—2012)的要求,通常需要采用几种处理工艺组合形成的多级处理工艺。而多级处理工艺对海上采油平台的空间要求比较高。除此之外,油田废水水量非常大,处理设备的大型化需求对于承重能力有限的海上采油平台也是一种挑战。

2 膜过滤技术处理海上油田采油废水研究现状

膜过滤技术可以高效去除废水中稳定的乳化油,且设备简单,适用于海上油田采油废水的处理。目前,有关膜过滤技术在油田采油废水处理中的应用研究已相当多,但应用过程中的膜污染问题阻碍了膜过滤技术的推广应用,故如何制备防污能力优异的膜成为研究的热点。

膜过滤含油废水主要是利用膜孔对油滴的截留作用。但随着分离过程的进行,油滴会在膜表面堆积形成滤饼层,以及在膜孔中聚集堵塞膜孔,最终导致严重的膜污染^[4]。膜的污染可分为可逆污染和不可逆污染,可逆污染主要是指油滴等物质在膜表面堆积形成的滤饼层,可通过适当的反冲洗手段去除;而对于膜的不可逆污染,主要源于油滴等物质在膜孔中的堵塞以及在膜表面和孔中强烈的吸附^[5]。对于油滴等物质在膜表面和孔中的吸附,很大程度上取决于油滴和膜表面材料的相互作用。因此,对于抗污染膜的制备,膜表面的材料很关键。目前,对于抗污染膜制备的研究集中在有机膜和无机膜(陶瓷膜)两方面。有机膜和陶瓷膜在含油废水处理方面的特性见表1。

表1 有机膜和陶瓷膜处理含油废水的特性

Table 1 Characteristics of organic membrane and ceramic membrane in the treatment of oily wastewater

除油特性		优点	缺点	适用性
有机膜	有机膜多为亲油性材料,多用于处理W/O型乳浊液	制造成本低;制备方法简单;膜材料易得	耐酸碱腐蚀性较差;机械强度较低	微滤膜和超滤膜常用于油水分离
	陶瓷膜多为亲水性材料,多用于处理O/W型乳浊液	机械性能高;化学稳定性好;耐腐蚀,耐高温	制造成本高;密度高,重力大	微滤膜和超滤膜常用于油水分离

2.1 有机膜

在除油过程中,有机膜表现出制造成本低、能耗低、除油效率高等优点。近几年,有机聚合物如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚醚砜(PES)、聚砜(PS)以及聚丙烯腈(PAN)等被广泛研究用于制备中空纤维膜或超滤膜进行油水分离^[6]。

2.1.1 PVDF膜

PVDF膜是一种性能良好的过滤材料^[7-8],众多学者对其进行了研究。Na ZHANG等^[9]通过将原始PVDF膜浸泡在EGCG(表没食子儿茶素没食子酸酯)/AgNO₃溶液中制备出EGCG/Ag涂层PVDF膜。研究表明,改性后的PVDF膜表面水接触角从110°降到40°,水下油滴接触角从130°提高到156°,亲水疏油性得以体现。此膜在0.05 MPa的压力下有高渗透通量,在O/W型乳浊液的处理中,除油率达95%以上。并且,此膜还表现出优异的可重复使用性,5次循环使用后,通量回收率为98.1%。Ming WANG等^[10]采用一种简单的方法在原始PVDF膜上涂敷墨水,然后旋涂聚乙烯醇,制备出水接触角为0°的超亲水PVDF膜,在3次循环分离乳化油废水的过程中,被污染膜的纯水通量可恢复到90%,抗污染性可观。此外,分别在pH为1的HCl溶液、pH为13的NaOH溶液和3.5%的NaCl溶液中处理1周后,膜的水下油接触角均超过145°,其化学稳定性良好。

近几年,关于无机化合物/PVDF复合膜的开发也有了一些成果。Fei TANG等^[11]设计采用绿色、能耗低的单宁酸/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/SiO₂有机无机复合材料修饰PVDF,使之亲水性和疏油性得以提高。多次实验结果表明,改性之后的PVDF膜在0.01 MPa的低操作压力下,渗透通量为220~350 L/(m²·h),除油率在99.9%以上,对比其他改性有机膜,除油率略有提高。

2.1.2 PTFE膜

夏福军等^[12]对PTFE膜表面进行放射性处理,使得膜表面形成一层纳米膜涂层,基于同性电荷相排斥的原理,实现对含有PAM的油田废水的处理。油田采油废水的现场过滤试验结果显示,改性PTFE膜作为油田废水处理工艺中的二级过滤器或三级过滤器展现出理想的除油效果,且出水达到了低渗透油层回注水水质标准。由于超润湿材料在海洋(高盐环境)油水分离的应用中受到限制,Huajun ZHAI

等^[13]利用海洋中丰富的Na⁺,采用喷雾法将B15C5(苯并-15-冠-5)负载到PTFE膜上,基于Na⁺和B15C5之间的络合作用来切换其表面润湿性。当处于低盐环境时,该膜表现出高疏水性和超亲油性,能够处理各种W/O型废水;当处于高盐环境时,该膜则显示出高亲水性和疏油性,能够分离各种O/W型乳浊液。实验表明,无论是O/W型乳浊液,还是W/O型废水,改性后有机膜的除油率均高于98%。由于海上油田采油废水含有大量难处理的O/W型乳化油,故改性之后的PTFE膜在油田采油废水处理领域显示出巨大的潜力。

尽管对比PVDF膜,PTFE膜表面自由能低、表面张力低,不易黏附其他物质^[14],但PTFE膜在海上油田的应用还较少,对于PTFE膜在实际工程中的应用还需进行长时间的评估。

2.1.3 PES膜

PES作为油水分离领域重要的膜材料,具有热一致性、耐化学性等优点^[15-16]。近年来,关于改性PES膜处理油田采油废水的研究相对较多。

王晓璐等^[17]将聚乙二醇-聚甲基丙烯酸三氟乙酯(PEG-PTFMA)与PES膜共混,制备出亲水疏油性超滤膜。试验证明,亲水及低表面能含氟链段在膜表面的富集赋予了膜亲水疏油性,PES/PEG-PTFMA超滤膜的静态油接触角为72.1°±1.4°,相比原始PES膜静态油接触角(32.3°±1.9°)有明显提升,从而使膜的抗污染能力得以提高。A. A. R. ABDEL-ATY等^[16]利用非溶剂气相诱导相分离技术成功制备了用于O/W型乳浊液分离的各向同性PES膜(水接触角为36°)。相比各向异性PES膜(水接触角为70°),各向同性PES膜的表面亲水性明显改善;除此之外,改性的PES膜还具有极低的油滴黏附能和良好的抗污染能力,3次循环过滤后,通量恢复率在59.5%。

2.1.4 PS膜

基于对众多研究成果的分析,碳基纳米材料在改性膜开发领域有着广泛的应用。为提高膜表面材料与水分子之间的吸引力,增加膜的亲水性,O. ABDALLA等^[18]采用相转化法制备了含有天冬氨酸功能化的氧化石墨烯PS复合膜。通过改性引入的羧基和氨基是膜亲水性提高的主要原因,在极低的功能化氧化石墨烯的负荷(其质量分数0.05%~0.2%)下,改性后的PS膜防污能力得到大大提升。

A. MODI等^[19]将羧基化的碳纳米管和氧化石墨烯纳米片嵌入PS中空纤维膜中,以改变其表面亲水性、防污能力、表面电荷以及油滴黏附能。结果显示,油水分离实验后,功能化的PS中空纤维膜的通量恢复率在90.5%左右。碳基纳米材料修饰的PS膜对于含油废水中乳化油的处理有着巨大的潜力。然而,相比PVDF膜、PTFE膜、PES膜等有机膜,国内外学者对于PS膜的研究还较少。

2.1.5 PAN膜

目前,关于改性PAN膜处理含油废水的研究有很多。多功能静电纺丝技术被认为是一种可以制造具有可控组成和结构的纳米/亚微米级纤维的有效方法^[20-21]。Na WANG等^[22]通过简单的静电纺丝技术、聚丙烯腈的胺化、二氧化硅粒子的静电组装制备了具有高渗透通量和高除油率(99.6%)的纳米纤维膜。由于此复合膜具有极低的油滴附着力(12 μN),因此表现出了良好的防污能力。而且,经过改性的复合膜其机械强度和化学稳定性等都有了一定的提高。张娇娇等^[21]将以PAN静电纺纳米纤维膜为基体,聚多巴胺(PDA)为涂层剂制备得到的PDA/PAN复合纳米纤维膜用于油水分离,结果显示,乳化油截留率最高可达到96.1%。

2.2 陶瓷膜

陶瓷膜由于耐高温高压、机械强度高和化学性质稳定而广泛用于油水分离的研究^[23]。目前,采用陶瓷膜过滤技术处理含油废水大多集中于陆地油田,其在海上油田的应用还较少。张西亮^[24]采用以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 为原材料烧制而成的陶瓷超滤膜处理涠洲海上油田废水,平台测试结果显示,陶瓷膜可以承受含油质量浓度为500 mg/L的废水,且出水油质量浓度<5 mg/L,悬浮物质量浓度<1 mg/L,出水水质满足低渗油田回注需求。S. E. WESCHENFELDER等^[25]报道了多功能超滤陶瓷膜(ZrO_2)对海上油田含油废水的处理效果,结果显示,经该陶瓷膜处理后,出水含油质量浓度和悬浮物质量浓度均小于5 mg/L;采用酸洗和碱洗结合的清洗方案,可以使陶瓷膜恢复原有的渗透通量。陶瓷膜分离技术对于海上油田废水的处理前景较为广阔,但考虑到不同海上采油平台废水的成分存在差异,对陶瓷膜的研究还需要更深入。

另外,采用陶瓷膜处理含油废水,膜污染会对油

水分离效率和膜的性能产生不利影响。因此,国内外学者在制备抗污染陶瓷膜方面做了大量研究。目前,用来研究制备抗污染陶瓷膜的材料主要有 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SiC 等^[23]。

2.2.1 Al_2O_3

A. D. S. BARBOSA等^[26]采用二次生长法(摩擦法)在陶瓷膜载体($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)上制备了沸石膜,研究表明, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面能够完全被沸石晶体覆盖,并表现出优异的除油性能;重复使用后经清洗,膜的除油率仍可达到90%以上。在抗污染陶瓷膜制备的研究中,大部分都是将 Al_2O_3 作为载体表面涂敷新材料以提高膜的除油性能及抗污染性,而仅通过 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体来改善膜性能的相关研究还较少。

2.2.2 ZrO_2

Dongwei LU等^[5]通过脉冲沉积技术在 ZrO_2 陶瓷膜表面沉积相同厚度的金属氧化物(TiO_2 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 CuO 和 CeO_2),研究了金属氧化物性质(亲水性、表面羟基、表面电荷、油滴黏附能)对膜污染的影响。结果表明,高亲水性(水接触角 $26.6^\circ \pm 1.6^\circ$) Fe_2O_3 具有最低的污染倾向,其可能成为一种潜在的制备抗污染陶瓷膜的材料。李彦等^[27]以管式陶瓷膜为基体,表面涂敷 ZrO_2 颗粒制备了7通道动态膜,并用其对油水乳化液进行处理。实验结果表明,该动态膜的渗透通量随流量、温度、分离压差、 ZrO_2 含量的增加而增加,随着涂膜压差的增大,先增加后减小。7通道动态膜相比于单通道动态膜有更大的膜面积,相比于静态膜有更好的分离效能(除油率高于95%)和抗污染性能。但该研究还处于实验室阶段,而且对于分离机理缺乏深入研究。

与 Al_2O_3 相比,目前有关以 ZrO_2 作为陶瓷膜载体的研究较少。

2.2.3 TiO_2

TiO_2 因其具有亲水性、化学稳定性、抗菌性和较高的光催化活性^[23],在抗污染膜的研究制备中得到广泛关注。Dawei ZHANG等^[28]通过磁控溅射和水热氧化法在 Al_2O_3 陶瓷膜表面制备了 TiO_2 纳米棒阵列。研究表明,改性的 TiO_2 纳米棒阵列涂层陶瓷膜在紫外光照射后表现出超亲水性(水接触角 0°)和极低的油滴黏附力(水下油滴接触角超过 150°),膜的抗污染能力提高。在过滤循环使用20次条件下,

膜的油水分离效率达 99.1%, 通量保持在 $41.8 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。Tao YANG 等^[29]研究了 UV/TiO₂ 光催化预处理对陶瓷膜污染的影响, 结果表明, 随着紫外光处理 TiO₂ 陶瓷膜时间的延长, 膜污染系数显著降低, 抗污染能力极大提高。

膜技术中采用的碳基纳米材料, 包括氧化石墨烯和碳纳米管, 因其独特的性能受到广泛的关注^[23]。碳纳米管与膜材料的结合在油水分离领域也有所应用。Shoujian GAO 等^[30]研制了在紫外光照射后具有超亲水性(水接触角接近于 0°) 和水下超疏油性(水下油滴接触角大于 150°) 的单臂碳纳米管/TiO₂ 纳米复合超薄膜。该膜对含表面活性剂的 O/W 型乳化油废水具有较好的分离性能, 除油率达 99.99%。此外, 对比传统的陶瓷膜, 改性后的陶瓷膜具有更优异的防污性能和自清洁能力。

2.2.4 SiO₂

Ting CHEN 等^[31]以质量分数为 30% 的高岭土、30% 的氧化铝、20% 的石英和 20% 的玉米淀粉为原料烧结制备膜载体, 再在其表面沉积 SiO₂ 纳米粒子, 制备了分级不对称陶瓷膜, 并将其用于油水乳状液的分离。该膜由于具有超亲水性和水下超疏油性而表现出比一般陶瓷膜更强的抗污染能力。试验结果表明, 该膜可以在 0.1 MPa 下分离废水, 一次分离后的除油率为 99.95%。其优异的分水性能和防污性能显示出巨大的实际应用潜力。

2.2.5 SiC

SiC 陶瓷膜机械强度高, 化学稳定性好, 研究其对油水乳状液的分离性能具有重要意义。Mingliang CHEN 等^[32]使用低压化学气相沉积法在 Al₂O₃ 陶瓷膜载体上制备了 SiC 超滤膜。研究表明, 与原始 Al₂O₃ 陶瓷膜相比, 因该膜具有的亲水特性以及油滴与膜表面之间的静电排斥力, 使得其可逆结垢和不可逆结垢都显著降低。

雷育霖^[33]采用 SiC 陶瓷膜对混有不同种类表面活性剂(阳离子表面活性剂 CTAB、阴离子表面活性剂 SDBS 和非离子表面活性剂 Tween-80) 的 O/W 型乳化油废水进行分离处理。实验结果表明, 对于含不同表面活性剂的乳化油废水, 除油率可达到 87%~93%。另外, 由于表面活性剂的种类会决定油滴所带的 Zeta 电位(正电或者负电), 采用 SiC 陶瓷膜(表面带负电)处理含不同种类表面活性剂的乳化

油废水时, 膜的污染程度不同。基于静电吸引作用, 在过滤处理含阳离子表面活性剂的乳化油废水时, 膜的污染最严重。采用 SiC 陶瓷膜处理乳化油废水有着很高的效率, 但对于如何解决 SiC 材料易碎裂的问题还是一个难点。

2.2.6 其他

尽管陶瓷膜分离技术对于油水乳浊液的处理有诸多优势, 但是处理成本高阻碍了其在油田的推广应用。尖晶石化学性质稳定, 价格低廉, 可作为制备抗污染陶瓷膜的原材料。H. J. TANUDJAJA 等^[34]利用铝土矿为原料制备了低成本尖晶石基中空纤维陶瓷膜, 研究表明, 尖晶石基中空纤维陶瓷膜相比于上述传统的陶瓷膜具有更高的渗透通量、截留率以及更低的制造成本。通过废物资源化制备的尖晶石基陶瓷膜在低成本膜制造领域前景广阔。A. AGARWAL 等^[35]采用不同比例的高岭土和粉煤灰烧结制备了低成本多孔陶瓷微滤膜, 并对其进行了表征和性能评价。结果发现, 低温烧结($\leq 900^\circ\text{C}$) 的高岭土-粉煤灰陶瓷膜有较高的渗透通量 [$(16.69 \times 10^{-5} \sim 22.48 \times 10^{-5}) \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$] 和截留率($\sim 96\%$)。高岭土-粉煤灰陶瓷膜在石油废水处理的应用中具有良好的经济适用性。

3 结语与展望

抗污染有机膜和陶瓷膜除油效率高, 防污能力好, 可以在一定程度上解决目前海上油田采油废水处理所面临的问题, 具有广阔的应用前景。但同时其还存在着一些问题需要研究和解决。

对于有机膜:(1)在制备防污能力强的有机膜时, 大多数情况下, 膜的耐酸碱测试被忽视;(2)有机膜自身的机械性能较差, 实验测试不同于工程实践, 有机膜能否大规模应用还需进行进一步的评估。为此, 后续对于有机膜的改性研究可重点关注膜的耐酸碱性以及机械稳定性。

对于陶瓷膜:(1)还未有关于油田采油废水中的主要成分 PAM、表面活性剂、乳化油等对陶瓷膜的污染机理的研究;(2)陶瓷膜的制造成本高, 如何制造低成本的抗污染陶瓷膜, 还有待进一步研究;(3)目前针对抗污染陶瓷膜制备的研究有很多, 但都只进行了短时间的实验测试, 还未运用到实际工程中。为使陶瓷膜过滤技术尽快地应用到实际工程

中,接下来的研究可从以下几个方面展开:(1)研究探讨油田采油废水中PAM、表面活性剂、乳化油三者对陶瓷膜的污染情况,以及它们三者之间的相互作用对膜污染的影响,这对于陶瓷膜改性提高其抗污染性能有重要意义;(2)寻找廉价材料用于制备低成本的抗污染陶瓷膜,例如将碳基纳米材料作为改性陶瓷膜的材料。

参考文献

- [1] ZHANG Bing, ZHANG Ruijun, HUANG Dongmei, et al. Membrane fouling in microfiltration of alkali/surfactant/polymer flooding oil-field wastewater: Effect of interactions of key foulants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 570: 20-30.
- [2] ZHANG Bing, SHI Wenxin, YU Shuili, et al. Adsorption of anion polyacrylamide from aqueous solution by polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane as an adsorbent: Kinetic and isotherm studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 544: 303-311.
- [3] 周焱斌, 何逸凡, 章威, 等. 海上注水开发油田单井经济极限含水率分析[J]. 岩性油气藏, 2019, 31(3): 130-134.
ZHOU Yanbin, HE Yifan, ZHANG Wei, et al. Economic limit water cut of single well in offshore water flooding oilfield[J]. Lithologic Reservoirs, 2019, 31(3): 130-134.
- [4] 黄斌, 张威, 王莹莹, 等. 陶瓷膜过滤技术在油田含油污水中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(5): 1890-1898.
HUANG Bin, ZHANG Wei, WANG Yingying, et al. Application and research progress of ceramic membrane filtration technology in the treatment of oily wastewater in oil field[J]. Chemical Industry And Engineering Progress, 2017, 36(5): 1890-1898.
- [5] LU Dongwei, ZHANG Tao, GUTIERREZ L, et al. Influence of surface properties of filtration-layer metal oxide on ceramic membrane fouling during ultrafiltration of oil/water emulsion[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(9): 4668-4674.
- [6] BOLTO B, ZHANG Jianhua, WU Xing, et al. A review on current development of membranes for oil removal from wastewaters[J]. Membranes, 2020, 10(4): 65.
- [7] 余宗学, 曾广勇, 何毅, 等. 无机粒子改性PVDF膜处理油田含油废水的研究进展[J]. 工业水处理, 2015, 35(8): 11-14.
YU Zongxue, ZENG Guangyong, HE Yi, et al. Research progress in modified PVDF membrane with inorganic particles for oil-bearing wastewater treatment in oilfields[J]. Industrial Water Treatment, 2015, 35(8): 11-14.
- [8] 袁林成. 仿生硅化涂覆聚偏氟乙烯膜及其油水分离性能的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
YUAN Lincheng. Study on bionic silicon-based coated polyvinylidene fluoride membrane and its oil-water separation performance[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [9] ZHANG Na, YANG Na, ZHANG Luhong, et al. Facile hydrophilic modification of PVDF membrane with Ag/EGCG decorated micro/nano structural surface for efficient oil-in-water emulsion separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126200.
- [10] WANG Ming, XU Zewen, HOU Yingfei, et al. Fabrication of a superhydrophilic PVDF membrane with excellent chemical and mechanical stability for highly efficient emulsion separation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 251: 117408.
- [11] TANG Fei, WANG Deyong, ZHOU Cailong, et al. Natural polyphenol chemistry inspired organic-inorganic composite coating decorated PVDF membrane for oil-in-water emulsions separation[J]. Materials Research Bulletin, 2020, 132: 110995.
- [12] 夏福军, 房永, 隋向楠, 等. 改性聚四氟乙烯膜精细过滤器处理油田含油污水探索性试验研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(1): 26-28.
XIA Fujun, FANG Yong, SUI Xiangnan, et al. Study on the exploration of the treatment of oil-bearing wastewater from the oilfield by using modified PTFE membrane filter[J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(1): 26-28.
- [13] ZHAI Huajun, QU Ruixiang, LI Xiangyu, et al. Crown ether modified membranes for Na⁺-responsive controllable emulsion separation suitable for hypersaline environments[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(5): 2684-2690.
- [14] 刘贵彩, 于水利, 朱友兵. PTFE膜的化学稳定性及其在聚驱采油废水处理中的应用[C]. 北京: 第二届膜法城镇新水源技术研讨会, 2015: 221-226.
LIU Guicai, YU Shuili, ZHU Youbing. Chemical durability of polytetrafluoroethylene ultrafiltration membrane and their performance for polymer flooding wastewater treatment[C]. Beijing: The 2nd Membrane Method Urban New Water Source Technology Seminar, 2015: 221-226.
- [15] AREFI-OSKOU S, KHATAEE A, SAFARPOUR M, et al. Modification of polyethersulfone ultrafiltration membrane using ultrasonic-assisted functionalized MoS₂ for treatment of oil refinery wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 238: 116495.
- [16] ABDEL-ATY A A R, AZIZ Y S A, AHMED R M G, et al. High performance isotropic polyethersulfone membranes for heavy oil-in-water emulsion separation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 253: 117467.
- [17] 王晓璐, 刘霏, 崔亚梅, 等. 亲水疏油抗污染超滤膜的制备及含聚污水处理性能研究[J]. 膜科学与技术, 2019, 39(3): 106-109.
WANG Xiaolu, LIU Fei, CUI Yamei, et al. Experimental study on advanced treatment of polymer containing wastewater using hydrophilic and oleophobic antifouling ultrafiltration membrane[J]. Membrane Science and Technology, 2019, 39(3): 106-109.
- [18] ABDALLA O, WAHAB M A, ABDALA A. Mixed matrix membranes containing aspartic acid functionalized graphene oxide for enhanced oil-water emulsion separation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104269.

- [19] MODI A, BELLARE J. Efficiently improved oil/water separation using high flux and superior antifouling polysulfone hollow fiber membranes modified with functionalized carbon nanotubes/graphene oxide nanohybrid[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(2): 102944.
- [20] YI Yang, TU Hu, ZHOU Xue, et al. Acrylic acid-grafted preplasma nanofibers for efficient removal of oil pollution from aquatic environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 165-174.
- [21] 张娇娇, 左晓飞, 覃小红, 等. 聚多巴胺涂覆改性聚丙烯腈纳米纤维膜及其油水分离性能[J]. *东华大学学报: 自然科学版*, 2018, 44(1): 10-17.
- ZHANG Jiaojiao, ZUO Xiaofei, QIN Xiaohong, et al. Properties of polydopamine-coated electrospun polyacrylonitrile membrane in oil/water separation[J]. *Journal of Donghua University: Natural Science*, 2018, 44(1): 10-17.
- [22] WANG Na, ZHAI Yunyun, YANG Yuyan, et al. Electrostatic assembly of superwetting porous nanofibrous membrane toward oil-in-water microemulsion separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 463-472.
- [23] LI Chen, SUN Wenjun, LU Zedong, et al. Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review[J]. *Water Research*, 2020, 175: 115674.
- [24] 张西亮. 陶瓷膜超滤技术在海洋平台污水回注中的应用[J]. *水处理技术*, 2017, 43(10): 122-123.
- ZHANG Xiliang. Application of ceramic membrane ultrafiltration technology for wastewater reinjection in offshore platform[J]. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(10): 122-123.
- [25] WESCHENFELDER S E, LOUVISSE A M T, BORGES C P, et al. Evaluation of ceramic membranes for oilfield produced water treatment aiming reinjection in offshore units[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 131: 51-57.
- [26] BARBOSA A D S, BARBOSA A D S, BARBOSA T L A, et al. Synthesis of zeolite membrane (NaY/alumina): Effect of precursor of ceramic support and its application in the process of oil-water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 200: 141-154.
- [27] 李彦, 陈鹏鹏, 宋小沫, 等. 油水分离动态膜制备及分离放大实验研究[J]. *水处理技术*, 2016, 42(10): 97-101.
- LI Yan, CHEN Pengpeng, SONG Xiaomo, et al. Preparation of dynamic membrane and scale-up experiment in oil-water separation[J]. *Technology of Water Treatment*, 2016, 42(10): 97-101.
- [28] ZHANG Dawei, WANG Gang, ZHI Shudi, et al. Superhydrophilicity and underwater superoleophobicity $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite membrane with ultra low oil adhesion for highly efficient oil-in-water emulsions separation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 458: 157-165.
- [29] YANG Tao, XIONG Houfeng, LIU Fen, et al. Effect of UV/ TiO_2 pretreatment on fouling alleviation and mechanisms of fouling development in a cross-flow filtration process using a ceramic UF membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 1583-1593.
- [30] GAO Shoujian, SHI Zhun, ZHANG Wenbin, et al. Photoinduced superwetting single-walled carbon nanotube/ TiO_2 ultrathin network films for ultrafast separation of oil-in-water emulsions[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(6): 6344-6352.
- [31] CHEN Ting, DUAN Ming, FANG Shenwen. Fabrication of novel superhydrophilic and underwater superoleophobic hierarchically structured ceramic membrane and its separation performance of oily wastewater[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8604-8612.
- [32] CHEN Mingliang, SHANG Ran, SBERNA P M, et al. Highly permeable silicon carbide-alumina ultrafiltration membranes for oil-in-water filtration produced with low-pressure chemical vapor deposition[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 253: 117496.
- [33] 雷育霖. 碳化硅陶瓷膜对废水中乳化油的截留及膜污染研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2019.
- LEI Yulin. Study on interception of emulsified oil in wastewater by silicon carbide ceramic membrane and membrane fouling[D]. Changsha: Hunan University, 2019.
- [34] TANUDJAJA H J, HEJASE C A, TARABARA V V, et al. Membrane-based separation for oily wastewater: A practical perspective[J]. *Water Research*, 2019, 156: 347-365.
- [35] AGARWAL A, SAMANTA A, NANDI B K, et al. Synthesis, characterization and performance studies of kaolin-fly ash-based membranes for microfiltration of oily waste water[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 194: 107475.
-
- [作者简介] 缪欣怡(1998—), 硕士。电话: 18712778906, E-mail: miaoxinyi0727@163.com。通讯作者: 王广智, 博士, 教授。电话: 13936648198, E-mail: hitwgz@126.com。
- [收稿日期] 2021-12-22(修改稿)