

微气泡除油浮选技术优化实验研究

张军¹, 邓晓辉², 许晶禹¹, 郭军¹, 王淑京¹, 郑之初¹

(1. 中国科学院力学研究所, 北京, 100190, Email: zhangjun@imech.ac.cn

2. 中海石油(中国)有限公司深圳分公司, 深圳, 518067)

摘要 原油生产过程中会有大量的含油污水产生, 含油浓度一般在 100×10^{-6} - 1000×10^{-6} 之间。不经处理的污水排放对水体和土壤造成严重污染。出于总量控制的考虑, 海上石油生产的污水排放标准更为严格。现有工艺在设备购买和药剂使用上开销巨大, 而微气泡浮选技术以其经济、简单、高效等优点正在被石油生产企业关注。在原有 T 型管油水分离设备的基础上, 增加微气泡发生装置进行含油污水的精细浮选除油已在海上生产平台试验成功。

气浮除油效率受多种参数影响, 本研究利用室内气浮实验装置, 研究在现场工况许可的情况下, 对众多影响参数中气泡尺度、压降、含盐率、温度等易受控制的几个参数进行实验研究, 结果将用于对已有的 T 型管气浮除油装置加以完善和性能优化。

关键词 气浮; 油水分离; T 型管; 气浮柱

1 引言

伴随着石油开采、加工和使用的同时, 大量的含油污水产生。通常情况下, 污水中含油浓度在 100×10^{-6} - 1000×10^{-6} 之间, 油滴均匀分散在水中形成性质较为稳定的乳化液, 增加了分离难度。表 1 根据油污在水中的存在方式不同对含油污水的乳化程度进行了分类比较^[1]。未经处理的污水排放, 对土壤和水源造成严重污染。而寻找一种经济高效的去除含油污水中的油滴方法, 是石油生产企业的迫切需求, 也是科研机构的研究热点之一。

表 1 含油污水乳化分类

游离态	机械乳化	化学乳化	溶解
油水两相互不掺混, 油可以迅速升至水面, 形成油膜或大的油滴	高速搅拌形成(例如离心泵), 油滴带电荷形成性质稳定的乳化液	在表面活性剂作用下形成, 分散于水, 具有疏水性和烷烃链末端	水溶性油, 溶解后的水呈透明或半透明态。过滤或重力方法分离无效
$> 150 \mu\text{m}$	$20 \sim 150 \mu\text{m}$	$< 20 \mu\text{m}$	$< 5 \mu\text{m}$
粗乳化	微乳化	微乳化	细乳化

简化后的油水两相分离的过程遵循三个基本步骤: (油/水)液滴迁移至油水分界面; 在分界面处液滴聚并后进入对应分层; 分层后的油被去除。如表 2 所示, 可以将油水乳化液的处理方法按难易程度分为三类^[2]。

对比精细过滤、药剂破乳、反渗透膜、生物处理、活性炭吸附、电化学等方法处理含油

污水，气浮技术在成本控制和处理效率上具有明显优势。粒径为 $1.5 \mu\text{m}$ 的油珠，其自由上浮速度不大于 0.001mm/s 。当油珠粘附在气泡上后，上浮速度可达 0.9mm/s ，增加了 900 倍。

表 2 乳化液的处理

初级处理	中级处理	高级处理
使用重力沉降，气浮和离心等设备，分离可以自由浮起的游离态油滴	采用化学，过滤，聚并等方法，打破乳化液中的油水稳定状态，加速分离	采用精细过滤，生物或活性炭吸附的方法，去除分散溶解在水中的含油

按气泡产生的原理不同，气浮法可以分为布气气浮、电解气浮、生物及化学气浮，溶气气浮等方法^[3-4]。布气气浮是利用机械剪切刀将混合于水中的空气碎成细小的气泡，以进行气浮的方法；电解气浮是在直流电的作用下，用不溶性阳极和阴极直接电解废水正负两极产生氢和氧的微气泡，将油滴带至水面^[5]；生、化气浮法利用生物的活性或在水中投加的化学药剂反应产生气泡；溶气气浮法是在机械或压力作用下，将空气溶解于污水中，通过减压过程或真空环境，溶解气过饱和析出为细小的气泡。

经过多年的研究，课题组在油气水多相分离领域已经取得一定的进展和成果。其中采用 T 型管结构的管道式分离器^[6]进行油（气）水分离的技术，已在陆上及海上多个油田进行过多次工程实验，取得了良好的效果，通过控制优化和添加化学药剂等辅助措施，T 型管处理后的污水可以将来液中的含油率由 1.5% 降低至 80×10^{-6} 以下（图 1，图 2 和表 3）。但现场实验结果也表明，单纯依靠 T 型管分离，对于含油率在 100×10^{-6} 的大液量含油污水，含油率很难进一步降至 40×10^{-6} 以下。而国外分离设备同样存在分离极限问题，且在处理量上也有限制。近年来国家对污染物排放总量加以控制，环境保护政策日趋严格，与采油需求的不断增涨产生了矛盾，石油生产企业迫切需要找到一种简单高效的处理技术应对目前的困境。

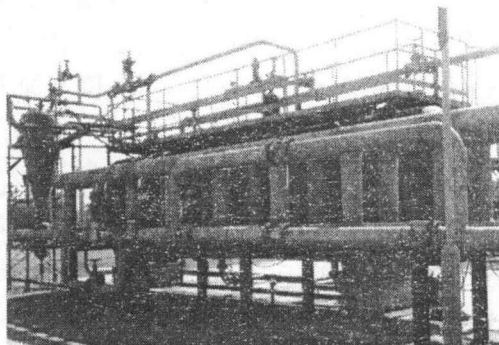


图 1 陆上油田 T 型管分离器（直径 300mm）

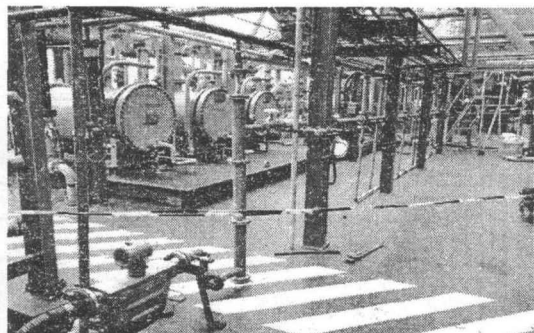


图 2 海上平台气泡浮选 T 型管分离器（直径 50mm）

我课题组对已有的 T 型管分离器加以改造，在下水平管的底部增加了进气系统和气泡发生装置^[7]，整体结构如图 3 所示，将气浮技术引入到 T 型管分离，用来进一步降低出口含油率。多次实验表明，气浮技术的引入对提高 T 型管分离器的除油性能非常有效。如表 4 所示，出口含油率可以低至 12×10^{-6} 。

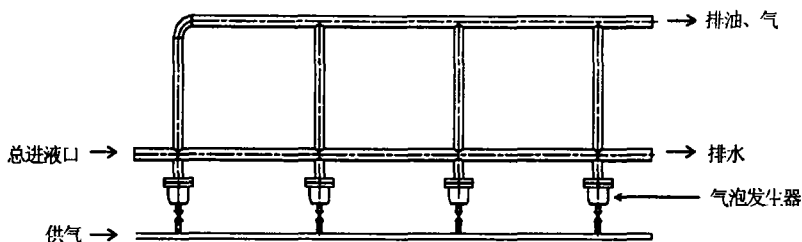


图 3 T 型管气泡浮选除油实验装置示意

表 3 T 型管处理含油污水实验

序号	破乳剂	总入口流量/ (t/h)	上水平管流量/ (t/h)	下水平管出口含油率/ $\times 10^{-6}$
1	添加	11.5	7.8	41
2	添加	18.1	12.5	52
3	未添加	18.1	12.5	76
4	添加	18.1	12.5	53

表 4 海上平台 T 型管加气浮工艺处理含油污水实验

入口流量 /(m^3/h)	入口压力 /(MPa)	入口油含率/ (mg/L)	出口油含率/ (mg/L)	
			原有处理设备	加气浮处理的 T 型管分离器
10	0.35	38		12
12	0.35	38		14
14	0.35	30		16
12	0.90	215	38	37
12	0.90	310	54	51
14	0.90	350	68	61

影响气浮效果的因素很多，比如微气泡尺度、水中的气相含率、压力、温度、PH 值、污水的矿化度等等^[8]。在实验室条件下，我们可以改变任何一个影响因素的数值来测试对除油效果的影响。但在实际应用中，受诸多限制条件，比如说温度的调节会造成能源的浪费，PH 值或矿化度的调整会增加污水中其它废物的排放量。所以，我们选择了压力 P 和气浮柱油污出口与总进液口的流量比值（本文中 θ_{π} 被定义为气浮柱分流比，与之对应的是 T 型管上出口与总入口的流量之比 θ_{π} ）两个可以在现场操作中容易调控的指标在本文中加以讨论。

2 实验方案

实验主体设备是一只长 2300mm, 内径 50mm 的密闭有机玻璃管, 可承受的工作压力为 0.5MPa, 垂直安装, 如图 4 所示。污水总入口设置在距底部 1600mm 位置, 经气浮处理后的清水出口距底部 100mm, 微气泡发生装置直接安装于气浮管底部, 富集油滴的气泡和污水出口位于距底部 2000mm 位置。在气浮管顶部安装有压力传感器和排气装置。通过液位传感器控制管内液位在 1980~2080mm 范围内波动, 保证顶部集气空间至少为 220mm。

气源压力 0.8MPa, 经减压阀调整为 0~0.5MPa 向喷头供气, 气体表观流速为 0~80mm/s; 入口污水流量 0~5L/Min; 入口污水含油浓度 100~500ppm。喷头采用金属滤布或微孔膜做为气泡发生装置, 产生的气泡直径为 0.1~0.8mm。气浮柱有效容积为 3.9L, 液体在其中的驻留时间根据入口流量的大小从 0.8~4 min 不等。所有实验都在 25℃ 室温环境下进行。

乳化液的制备方法: 选用植物油代替原油, 油水在容器中初步混合后, 经转速为 900~1200r/min 的搅拌器搅拌 30 min, 为维持乳化液的稳定, 添加 X-100 型乳化剂, 浓度不超过 1.5%。

3 实验结果及讨论

在现场实验中, 我们对 T 型管出入口的操作最容易使工作压力 P 和气浮柱 (T 型管的垂直管段) 油污出口与总进液量的比值 θ_{π} (分流比) 这两个参数发生改变。为研究其对除油效率的影响, 我们分别进行实验研究并加以讨论。

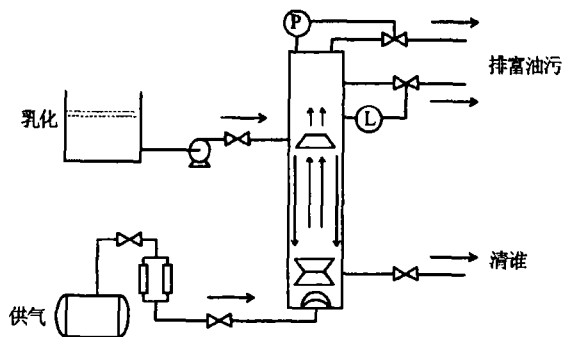


图 4 柱状气浮除油实验装置示意图

3.1 压力的影响

压力影响实验采用初始浓度为 102×10^{-6} 、 209×10^{-6} 和 358×10^{-6} 三种乳化液。实验过程中, 由设定好的压力控制器控制排气阀门的开闭, 在 0 (常压) 至 0.4MPa 范围间, 保证气浮柱在相对稳定的 5 个不同压力状态下, 分别进行气浮除油实验。进液流量为 1.5L/min, 供气表观流速为 40mm/s, 分流比 θ_{π} 设定为 35%, 整个实验过程中其它参数保持不变。实验结果如图 5 所示。

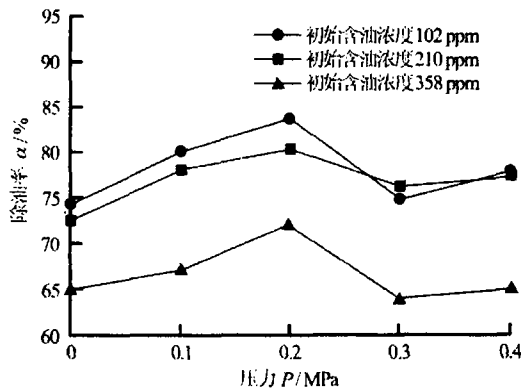


图 5 压力对除油效率的影响

从图 5 的曲线中可以看出, 当压力由 0 (常压) 上升到 0.2MPa 过程中, 除油效率 α 相应提高, 在 0.2MPa 处得到本次实验的峰值, 相应的除油效率 α 分别为 83.8%、80.5% 和 72.3%。 α 的定义见式 (1), 其中 η_1 为气浮柱入口含油浓度, η_3 为清水出口含油浓度。

$$\alpha = \frac{\eta_1 - \eta_3}{\eta_1} \times 100\% \quad (1)$$

压力对气泡的产生及发展具有关键作用。气泡的上浮过程是一个减压过程, 上浮过程中气泡直径逐渐增大, 加剧了气泡间碰撞和合并的概率。而气泡数量的减少对除油效果将产生不利影响。由此可以解释为何在压力为 0MPa 时的除油率相对较低, 此时由气泡发生器产生的微小气泡上浮过程中气泡的减压主要受所处的位置影响, 在气浮柱底部时气泡承受的压力为 0.0196MPa 压力, 而在距底部 1m 处的压力为 0.0098MPa, 压力变化率为 50%; 与此对比, 当气浮柱的工作压力控制在 0.1MPa 时, 气泡在底部及中部承受的压力分别为 0.1196 MPa 和 0.1098MPa, 压力变化率仅为 8.2%。上浮过程中的气泡所承受的压力变化率越小, 气泡直径的改变越小, 有利于在气浮柱中形成气泡均匀、稳定分布的理想状态, 从而提高除油率。

而当压力上升到 0.2MPa 后, 除油率达到峰值后有一个明显的回落, 具体原因目前仍不清楚, 初步推测: 可能是工作压力的升高在一定程度上抑制了气泡的形成。而当气浮柱工作压力升至 0.4MPa 时, 最上面的两根曲线的尾部有一个不明显上升, 通过观察可见此时的气浮工作方式已由布气式气浮转变为溶气式气浮, 产生的气泡更为细小和均匀。由于气浮柱的设计压力为 0.5MPa, 出于安全和其它条件限制没有进一步尝试更高压力下气浮除油效果。

由以上分析可知, 气浮柱存在一个最佳工作压力点, 处在此压力状态下的气浮除油效率最高。

3.2 分流比 θ_{π} 的影响

在以前的 T 型管实验中, 大量的实验结果表明增加上出口的分流比 θ_{π} 将会引起除油率

的提高。这是因为分流比的加大意味着顶部出口流量的增加，伴随着流量的增涨，越来越快的流速使得流经每个 T 型分支的小油滴从下水平管提升至上水平管的时间缩短，加速了分离进程，从而导致底部出口的含油率明显降低。

采用与 3.1 节相同的三种乳化液用来测试，总进液流量为 1.5L/min，供气表观流速为 40mm/s，气浮柱工作压力为 0.2MPa，其它参数在整个测试过程中保持不变。通过操作清水出口处的阀门控制分流比。实验结果如图 6 所示。

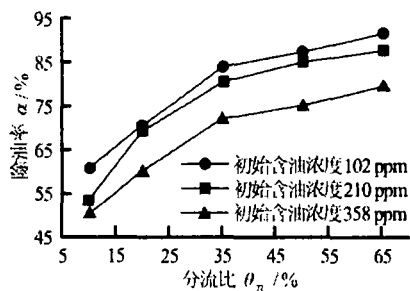


图 6 分流比对除油效率的影响

可以看出，随着分流比从 10% 到 65% 逐步增加，除油率保持上升趋势。但过高的分流比 θ_{π} 尽管可以保证得到满意的除油率，但清水出口流量会大大降低，有可能达不到排放总量的需求。为达到处理量和除油效率的双重优化，本文定义一个新的无量纲系数 R_o ，用来表示综合的除油率。其计算表达如下式所示。

$$R_o = (1 - \theta_{TC}) \times \partial \quad (2)$$

利用上式对图 6 中的数据重新计算，计算结果如图 7 所示。由此可见，在分流比为 20%—35% 区间时，气浮柱可以达到除油率和清水排放量之间相互平衡的一种最佳工作状态。

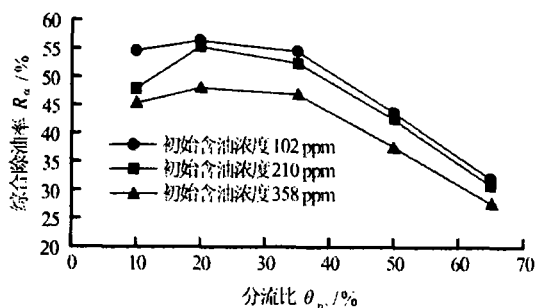


图 7 综合除油率与分流比的关系

4 结论

本研究通过实验方法，对微气泡除油浮选技术优化进行了初步研究。选择了工作压力 P 和气浮柱油污出口与总进液量的比值 θ_{π} (分流比) 这两个参数作为主要研究对象。通过分析得出以下结论：

- (1) 气浮柱有一个最佳工作压力, 本文中的实验装置在 0.2MPa 时除油效果最为理想;
- (2) 随着分流比 θ_{π} 的增加, 除油率 α 相应提高;
- (3) 除油率 α 并不能全面反应气浮柱的工作性能;
- (4) 引入系数 R_{α} , 用来表示综合的除油率, 通过计算得出分流比在 20%—35% 区间时, 气浮柱可以达到除油率和清水排放量之间相互平衡的一种最佳工作状态;
- (5) 本文结果可以为工程设计和控制优化提供一定参考。

参 考 文 献

- 1 W T Strickland. Laboratory results of cleaning produced water by gas flotation, *Pet. Eng*, 1980, 10, 175-190.
- 2 Rupesh M Bande, B Prasad, I M Mishra, et al. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. 2008, 137, 503-509
- 3 J Rubio, M L Souza, R W Smith. Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Minerals Engineering*, 2002, 15, 139-155.
- 4 Fakhru'l-Razi Ahmadun, Alireza Pendashteh, Luqman Chuah Abdullah, etc. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170, 530-551.
- 5 Ashraf Y Hosny. Separation oil from oil-water emulsions by electroflotation technique, *Separations Technology*, 1996, 6, 9-17.
- 6 Wang Liyang, Wu Yingxiang, Zheng Zhichu, et al. Oil-water two phase flow inside T-junction. *Journal of Hydrodynamics*, 2008, 20(2), 147-153.
- 7 邓晓辉, 许晶宇, 吴应湘, 等. 动态微气泡浮选除油技术研究, *工业水处理*, 2011, 31-4, 89-90
- 8 Li Xiao-bing, Liu Jiong-tian, Wang Yong-tian, et al. Separation of oil from wastewater by column flotation. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2007, 17(4), 546-551

Study on the experiment of oil removal by micro-bubbles flotation and optimizing

ZHANG jun¹, DENG xiao-hui², XU jing-yu¹, GUO Jun¹, WANG Shu-jing¹, ZHENG zhi-chu¹

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China 100190;

2. Shenzhen Branch Co., China National Offshore Oil Corporation, Shenzhen, China, 518067)

Abstract: In the petroleum industry, a large quantity of oil-polluted wastewater is produced every day. This wastewater normally contains oil droplet from 100 to 1000ppm. Discharging oily wastewater without processing would make the water body and soils serious pollution. For the purpose of controlling the total amount of pollutants emission, offshore petroleum producing companies of the world must comply with more severely restrict to discharge wastewater. The traditional technology for oily wastewater treatment cost much. Micro-bubbles flotation was attracted more attention by oil companies for its cost-effective, simple structure and high efficiency characters. Combined T-junction separator equipment before, new bubble-generators were assembled and oil remove test has been carried out on offshore platform. The results were encouragingly satisfactory.

The oil removal efficiency was affected by lots of parameters for bubbles flotation. According to the field situation, the bubble-size, drop of pressure, salt concentration, temperature etc. were selected by this paper to study. These parameters can be easy controlled by operation and the aim is to increase separation performance of existing T-junction separator.

Key words: flotation, oil-water separation, T-junction, bubble column