

# 柱状气浮分离器处理含油污水实验研究

张军, 许晶禹, 郭军, 王淑京, 郑之初

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

**摘要:** 原油生产过程产生的大量含油污水, 其含油浓度一般在  $(100\sim 1000)\times 10^{-6}$  之间, 特点是水中的油滴细小、分散、稳定, 不易团聚上浮。常规采用药剂破乳和加热处理方法, 无疑会增大企业生产成本。而柱状气浮除油技术因其设备结构简单、节能高效, 无二次污染等优点受到生产企业重视。气浮除油效率受到多种参数制约, 而污水的矿化度和单位时间内的曝气强度是两个关键因素。本研究以实验研究为主, 尝试在实际生产环境内的可控制因素中, 找到影响气浮除油效率的关键因素, 用以改进柱状气浮分离器结构和提高分离效率。

**关键词:** 气浮; 含油污水; 分离效率; 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。

按照油滴大小来分, 油在水中呈 4 种状态: 浮油、分散油、乳化油和溶解油。乳化油分散粒径很小, 表面性质复杂, 由于水中存在的表面活性剂的种类不同而形成 O/W 型和 W/O 型乳化水体。水中的油就其悬浮形态可按其粒径作如下划分:

(1) 浮油: 这种油在水中分散颗粒较大, 油粒径一般大于  $100\ \mu\text{m}$ , 静置后能较快上浮, 以连续相的油膜漂浮在水面;

(2) 分散油: 油在水中的分散粒径为  $20\sim 100\ \mu\text{m}$ , 以微小油珠悬浮于水中, 不稳定, 静止一定时间后会形成浮油;

(3) 乳化油: 油珠粒径小于  $20\ \mu\text{m}$ , 一般为  $0.2\sim 15\ \mu\text{m}$ , 因水中含有表面活性剂使油珠形成稳定的乳液, 乳化油的稳定性取决于废水的性质及油滴在水中分散度, 分散度愈大愈稳定;

(4) 溶解油: 油以分子状态或化学方式分散于水体中, 形成稳定的均相体系, 粒径一般小于几微米。

停留时间在  $2\sim 4\ \text{h}$  的平流沉淀除油池, 可有效去除  $50\ \mu\text{m}$  以上油颗粒。  $30\ \mu\text{m}$  左右的油颗粒在处理装置中只要有水流状态, 则不上浮。特别是  $30\ \mu\text{m}$  至  $1\ \mu\text{m}$  左右的高分散态, 即使在静止状态下, 由于布朗运动, 不上浮, 在  $20\ \mu\text{m}$  以下者则极难自然去除。

气浮法也称浮选法, 其原理是设法使水中产生大量的微气泡, 以形成水、气及被去除物质的三相混合物, 在界面张力、气泡上升浮力和静水压力差等多种力的共同作用下, 促进微

细气泡粘附在被去除的微小油滴上后，因粘合体密度小于水而上浮到水面，从而使水中油滴被分离去除。

微气泡粒径在  $30\sim 50\ \mu\text{m}$  的常规气浮，不加药剂可除去  $30\ \mu\text{m}$  以上的油颗粒，加絮凝剂可去除  $10\ \mu\text{m}$  以上的油颗粒，加药破乳可去除大部分油质。乳化油由于其粒径小，表面性质复杂而成为处理的重点和难点。

通常情况下，污水中含油浓度在  $(100\sim 1000)\times 10^{-6}$  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。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  $0.001\ \text{mm/s}$ 。当油珠粘附在气泡上后，上浮速度可达  $0.9\ \text{mm/s}$ ，增加了 900 倍<sup>[1-2]</sup>。

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<sup>[3]</sup>。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。

在早先的论文中，已经讨论了压力  $P$  和气浮柱污油出口与总进液口的流量比值两个可以在现场操作中容易调控的指标对除油效率的影响<sup>[4]</sup>。本文将矿化度，曝气强度作为重点考察因素，通过实验对比，试图寻找其对除油效率影响的一般规律。

## 2 实验方案

实验主体设备是一只总高为  $2300\ \text{mm}$ ，内径  $50\ \text{mm}$  的密闭有机玻璃管，可承受的工作压力为  $0.5\ \text{MPa}$ ，垂直安装（图 1）。污水总入口设置在距底部  $1600\ \text{mm}$  位置，经气浮处理后的清水出口距底部  $100\ \text{mm}$ ，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  $2000\ \text{mm}$  位置。在气浮管顶部安装有压力传感器和排气装置。

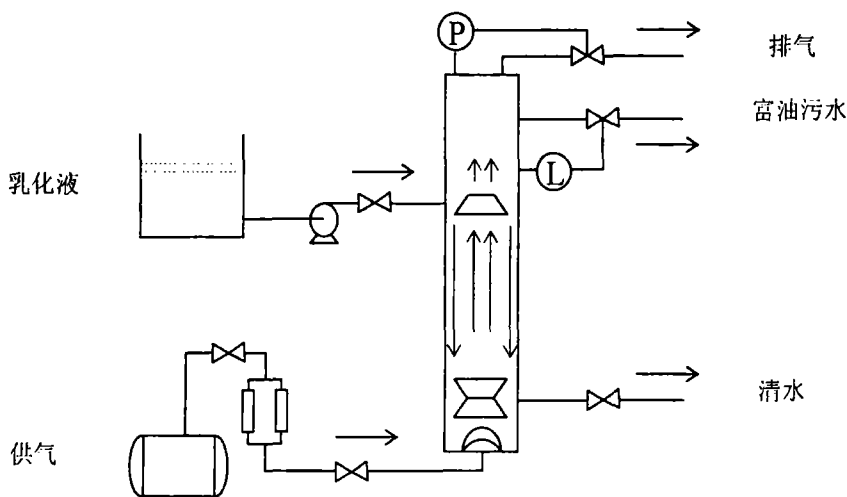


图 1 柱状气浮除油实验装置示意图

通过手动调节顶部的排液口和排气阀门开度,将气浮柱内液位和压力控制在一定范围,保证顶部集气空间至少为 220 mm。

气浮除油实验分静态和动态实验两种:静态实验是气浮柱加注一定量液体后进行气浮处理,然后取样,放空清洗,重复实验;动态实验是在气浮处理过程中持续加注含乳化油的污水并保持进口与出口间的动态平衡。

本实验气源压力 0.8 MPa,经减压阀调整为 0.1~0.5 MPa 向喷头供气;入口污水流量 0~5 L/min;入口污水含油浓度  $(100\sim 500)\times 10^{-6}$ 。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 0.8~2.0 mm。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 1.5~8 min 不等。所有实验都在 20°C 室温环境下进行。

乳化液的制备方法:出于实验安全考虑,选用橄榄油代替原油(20°C 时,密度为 0.91 g/cm<sup>3</sup>,黏度为 11~13 mPa·S),油水在容器中初步混合,经转速为 13500~24000 r/min 的 Ultra Turrax 均质器搅拌,为维持乳化液的稳定,添加 Tween-20 乳化稳定剂,加入浓度为  $(300\sim 500)\times 10^{-6}$ 。矿化度是通过添加 NaCl 质量的多少进行调节,使用手持式的 PH/电导率仪对配制好的乳化液进行测量。

乳化液含油浓度的测量采用马尔文激光粒径分析仪,型号为 2ES3600,配套软件为 Mastersize 2000。通过测量取样管内的油滴粒径分布,经换算后可以得到含油浓度。

### 3 实验结果及讨论

在以前的论文中,已经讨论过压力和分流比对气浮除油效率的影响。本研究以矿化度、曝气强度为考虑因素,通过实验方法获得对除油效率影响的一般规律并尝试加以分析。

#### 3.1 矿化度的影响

矿化度是水化学成分测定的重要指标,用于评价水中总含盐量。油田采出水矿化度最低在  $1\times 10^3$  mg/L 左右,最高可达  $1.4\times 10^5$  mg/L 以上,中原油田采出水总矿化度高达  $8\times 10^4\sim 1.40\times 10^5$  mg/L,渤海油田采出水矿化度为  $1.1\times 10^5$  mg/L,氯离子浓度达 6996 mg/L。

一般的室内模拟气浮实验中,由于采用纯静水或自来水作为配制乳化液的水源,对矿化度的影响很容易造成忽视。因此,专门设计了不同矿化度的乳化液气浮对比实验,通过实验观测得到对除油效率影响的初步规律。

气浮实验中,采用 NaCl 作为基本矿物质,每次在 4L 含油浓度为 210ppm 的乳化液中,分别加入 20 g、40 g、50 g、60 g、80 g,配置成矿化度为  $5\times 10^3$  mg/L、 $10\times 10^3$  mg/L、 $12.5\times 10^3$  mg/L、 $15\times 10^3$  mg/L、 $20\times 10^3$  mg/L (电导率 28.08 ms/cm, pH 值 6.34),连同纯水配制的乳化液共 6 种样本进行气浮除油处理,保证其它参数的一致。实验结果如图 2 所示。

通过实验对比,加入矿物盐后的污水,气浮除油率比无盐污水有所上升,最高增加了近 10%,效果明显。随着矿化度的升高,除油率最初有升高趋势,但矿化度超过  $10\times 10^3$  mg/L 后,除油率趋于平稳。所以存在一个矿化度的拐点,对达到气浮最佳除油率产生显著影响。

分析其成因:一方面电解质的加入可以影响气泡的形成,盐类等微颗粒的适量加入对生成细小均匀的气泡起到良好催化作用;另一方面水中的盐类电解质可压缩油粒和水界面双电层的厚度,增加气泡表面能,增加吸附油滴的能力,使油滴脱稳而提高除油率。但当含盐量超过 1.25%以后,气浮效率趋于稳定不再增加,这是由于气体在水中的溶解度与水的含盐量成反比,溶气量减少所致。

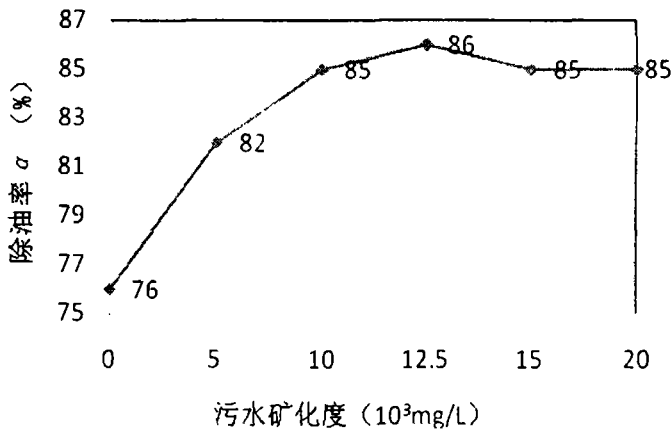


图2 污水矿化度对除油效率的影响

### 3.2 曝气强度的影响

在气浮工艺中,气泡的产生是关键因素。适合的曝气头结构与单位时间内充气量的配合,将产生最佳的气泡大小和密度,从而影响着除油效率。在实验系统中,通过浮子流量计,可以测量得到充入气浮柱的空气流量。曝气头采用多层金属滤布叠加,可以根据需要调整重叠层数从而改变产生气泡的大小,本实验装置产生的气泡直径为0.8~2 mm,有进一步缩小的空间。但产生微气泡的曝气头出气孔直径极小,受供气系统压力的制约,限制了通入气浮柱内气体的流量。如果曝气达不到一定强度,含油污水将得不到充分的气浮除油处理。

引入单位体积污水通气量概念,计算公式如下:

$$\eta = \frac{Q_g \times t}{V_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中无量纲量 $\eta$ 为单位体积污水通气量, $Q_g$ 为气浮气体流量, $t$ 为气浮时间, $V_1$ 为处理污水总体积。在静态气浮实验中, $V_1$ 等于气浮柱的有效容积(3.9L),每次处理一管的含油污水;在动态实验中, $V_1$ 等于气浮柱的有效容积再加上动态加入污水总量,对于实验装置,受加液箱体容积和加液泵流量限制, $V_1$ 约等于2倍的气浮柱有效容积(8L)。

而为衡量单位时间内气浮处理强度,将单位体积通气量与时间的比值 $k$ 定义为曝气强度:

$$k = \frac{\eta}{t} = \frac{Q_g}{V_1} \times 100\% \quad (2)$$

曝气强度对气浮除油效率的影响实验,设计成静态和动态两种分别进行对比。静态实验每次处理等量含油污水(3.9L),在一定气体流量下气浮处理,每隔1.5 min,取底口水样一次,重复5次;动态实验是在气浮柱内预先加载满管待处理的含油污水,启动气浮后,同时打开加液泵向气浮柱内加注同等浓度的污水,总处理液量为8L,为保持气浮柱内的液位平衡稳定,

顶部和底部出口打开，顶部出口流量为入口流量的 30%。实验结果见图 3 和图 4。

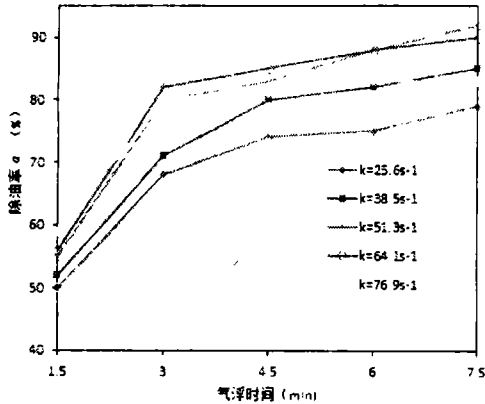


图 3 静态气浮实验曝气强度对除油效率的影响

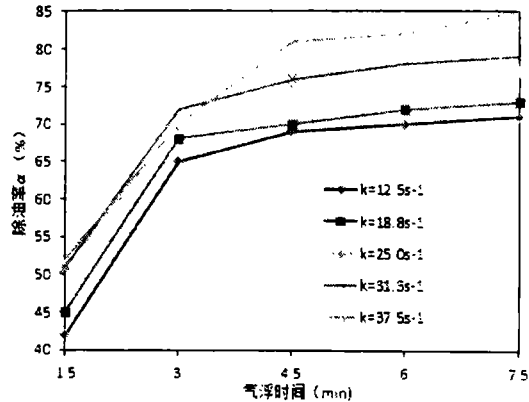


图 4 动态气浮实验曝气强度对除油效率的影响

图 3 的静态实验中，所有的除油率趋势线随气浮时间的延续而升高，可以预计只要气浮时间足够长，除油率可以无限接近 100%，也就是说在气浮柱的底部出口总能得到令人满意的水质；曲线还表明，除油率在气浮开始阶段显著上升，而在后期上升缓慢，逐渐达到平稳增长阶段，这种趋势随着  $k$  值的增大而逐渐提前，当  $k=25.6$  至  $38.5 \text{ s}^{-1}$  时， $t$  约为 4.5 min，而  $k=51.3-76.9 \text{ s}^{-1}$  时， $t$  提前到 3 min；从实验曲线中还可以看出，当  $K=38.5$  和  $51.3 \text{ s}^{-1}$  时，除油率在后期增长阶段还可以保持较高的增长速率，而高于  $51.3 \text{ s}^{-1}$  的气浮强度，导致气浮后期除油率增长缓慢，甚至除油率低于低强度的气浮处理，分析其原因有：随着通气强度的增长，产生微气泡数量增长到一个极限后数量停止增长，而气泡直径开始增大，并且由平稳状态的泡状流向非平稳状态的气液两相流过渡，这些原因对气浮产生了不利影响。

图 4 的动态实验过程尽管与静态有所不同，但通过实验曲线对比，同样可以得到与图 3 一致的结论；另外，对比两个不同实验的  $k$  值，当其数值接近时，其除油率增长曲线也趋于一致；图 4 实验曲线所示，除油率平稳增长时间提前到 3 min，推测与其动态气浮有关；适当的  $K$  值（例如  $k=37.5 \text{ s}^{-1}$ ）不论在动态还是静态实验中，都可以保证除油率有一个理想的随时间增长曲线。

## 4 结论

通过实验方法，对气浮柱除油浮选技术优化做了进一步研究。定义了单位体积污水通气量和曝气强度两个新物理量。选择矿化度和曝气强度这两个参数作为实验研究对象，通过分析得出以下结论：① 污水的矿化度对除油率有显著影响，矿化度与除油率的关系曲线中存在拐点使除油率达到峰值；② 适当的曝气强度，可以保障除油率在短时间内快速增长，并在后期的气浮过程中保持合理增长速度；③ 过高的曝气强度对气浮除油不利；④ 静态和动态气浮除油数据表明， $k$  值相同，除油率与时间曲线基本一致，可见  $k$  值是影响气浮除油过程的一个重要物理量。

综合本文及作者以前的论文<sup>[4]</sup>，对气浮除油效率的影响由众多因素综合构成。在实际方案设计中，要达到最优的除油效果，需要对含油污水的特性进行具体分析，从而在众多因素中找到可操作的参数加以着重考虑。

## 参 考 文 献

- 1 W. T. Strickland. Laboratory results of cleaning producedwater by gas flotation[J]. Pet. Eng, 1980, 10, 175-190.
- 2 J. Rubio, M. L. Souza, R. W. Smith. Overview of flotation as a wastewater treatment technique[J]. Minerals Engineering, 2002, 15, 139-155.
- 3 Li Xiao-bing, Liu Jiong-tian, Wang Yong-tian, Wang Cun-ying, Zhou Xiao-hua. Separation of oil from wastewater by column flotation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 17(4): 546-555.
- 4 张军、邓晓辉、许晶禹、等. 微气泡除油浮选技术优化实验研究[C]. 见: 第十一届全国水动力学学术会议暨第二十四届全国水动力学研讨会并周培源诞辰 110 周年纪念大会, 无锡, 2012, 597-604.

### Study on the experiment of processing oily waste water by bubble column flotation

ZHANG jun, XU jing-yu, GUO Jun, WANG Shu-jing, ZHENG Zhi-chu

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China 100190, zhangjun@imech.ac.cn)

**Abstract:** In the petroleum industry, a large quantity of oil-polluted waste water is produced every day. This kind of waste water normally contains oil droplet from 100 to 1000 ppm, which is characterized by tiny oil droplets, dispersion, stable, uneasy to reunite float. The conventional methods such as demulsification agent and heat treatment will undoubtedly increase the cost of production. Bubble column flotation was attracted more attention by oil companies for its characters of cost-effective, simple structure, high efficiency and no secondary pollution, etc. Oil removal efficiency is affected by many parameters, while wastewater salinity and aeration intensity are also two key factors. In this paper, experimental study mainly attempts to find the key factors affecting the separation efficiency and utilized to improve bubble column structure and increase the separation efficiency.

**Key words:** air-flotation, oily wastewater, separation efficiency, bubble column