

DOI: 10.16076/j.cnki.cjhd.2016.03.010

## 柱状气浮分离器处理含油污水实验研究\*

刘海俊<sup>1</sup>, 张军<sup>2</sup>, 许晶禹<sup>2</sup>, 郑之初<sup>2</sup>, 王密<sup>3</sup>

(1. 中国石油华北油田公司采油二厂, 河北 霸州 065703; Email: zhangjun@imech.ac.cn  
2. 中国科学院力学研究所, 北京 100190;  
3. 利兹大学过程、环境与材料工程学院, 英国 利兹 LS2 9DT)

**摘要:** 乳化后的含油污水中, 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, 会增大企业生产成本。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相关企业重视。气浮除油效率受到多种参数制约, 而压力、分流比、污水的矿化度和单位时间内的气浮强度是几个关键因素。该文以实验研究为主, 提出了综合除油率和气浮强度两个评价指标。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工艺。

**关键词:** 气浮柱; 含油污水; 乳化; 多相分离

**中图分类号:** TE992.2

**文献标识码:** A

## Experimental study on processing of oily wastewater by bubble column flotation

LIU Hai-jun<sup>1</sup>, ZHANG Jun<sup>2</sup>, XU Jing-yu<sup>2</sup>, ZHENG Zhi-chu<sup>2</sup>, WANG Mi<sup>3</sup>

(1. The second production plant of Petro China huabei oilfield company, Bazhou 065703, China;  
2. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;  
3. School of Process, Environmental and Materials Engineering, University of Leeds, Leeds LS2 9DT, UK)

**Abstract:** After emulsification, oil droplets are dispersed, stable and uneasy to coalesce in wastewater. The conventional methods such as demulsification agent and heat treatment will undoubtedly increase the cost of production. Bubble column flotation is 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. Pressure, split ratio, salinity and aeration intensity are selected as four key facts to study. Two new physical quantities, comprehensive oil removal rate and intensity of flotation are defined in this paper. Experimental study mainly attempts to find the key factors affecting the separation efficiency and to improve bubble column structure and increase the separation rate.

**Key words:** bubble column; oily wastewater; emulsification; multiphase separation

\* 收稿日期: 2015-09-21(2016-04-22 修改稿)

**作者简介:** 刘海俊(1962 -), 男, 河北大名, 高级工程师.

**通信作者:** 张军, Email: zhangjun@imech.ac.cn

**Received:** September 21, 2015 (**Revised** April 22, 2016)

**Biography:** LIU Hai-jun (1962-), Male, Senior Engineer.

**Corresponding author:** ZHANG Jun, Email: zhangjun@imech.ac.cn

## 引言

伴随着石油开采、储运、加工和使用同时会产生大量的含油污水。通常情况下, 污水中含油浓度在 100 – 1000 ppm 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。由此可见, 未经处理的污水排放, 对土壤和水源会造成严重污染。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。

水面, 从而使水中油滴被分离去除。

对比精细过滤、药剂破乳、反渗透膜、生物处理、活性炭吸附和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 μm 的油珠, 其自由上浮速度不大于 0.001 mm/s。当油珠粘附在气泡上后, 上浮速度可达 0.9 mm/s, 增加了 900 倍<sup>[1,2]</sup>。

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、生物及化学气浮与溶气气浮等方法。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; 生、化气浮法利用生物的活性或在水中投加

表 1 含油污水乳化分类  
Table 1. Categories of emulsified oily wastewater

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 μm	20–150 μm	< 20 μm	< 5 μm
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)液滴迁移至油水界面;在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。

的化学药剂反应产生气泡。溶气气浮法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。

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 值及污水的矿

表 2 乳化液的处理  
Table 2. Treatment of emulsion

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

停留时间在 2 h – 4 h 的平流沉淀除油池, 可有效去除 50 μm 以上油颗粒。30 μm 左右的油颗粒在处理装置中只要有水流状态, 就不会自由上浮; 30 μm 至 1 μm 左右的高分散态, 即使在静止状态下, 由于布朗运动的存在促使溶液长时间保持均质状态; 20 μm 以下的乳化液极难自然分层。

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, 因黏合体密度小于水而上浮到

化度等等<sup>[3-5]</sup>。在实验室条件下, 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, 受多种限制条件, 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, 本文选择了压力  $P$ 、气浮柱油污出口与总进液口的流量比值 (本文中  $\theta_{TC}$  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  $\theta_{Tr}$ )、矿化度和气浮强度四个可以在实际操作中调控的指标在本文中加以讨论。

## 1 实验方案

实验主体设备是一只总高为 2300 mm, 内径 50 mm 的密闭有机玻璃管, 可承受的工作压力为 0.5 MPa, 垂直安装, 如图 1 所示。污水总入口设置在距底部 1 600 mm 位置, 经气浮处理后的清水出口距底部 100 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 2 000 mm 位置。在气浮管顶部安装有压力传感器和排气装置。

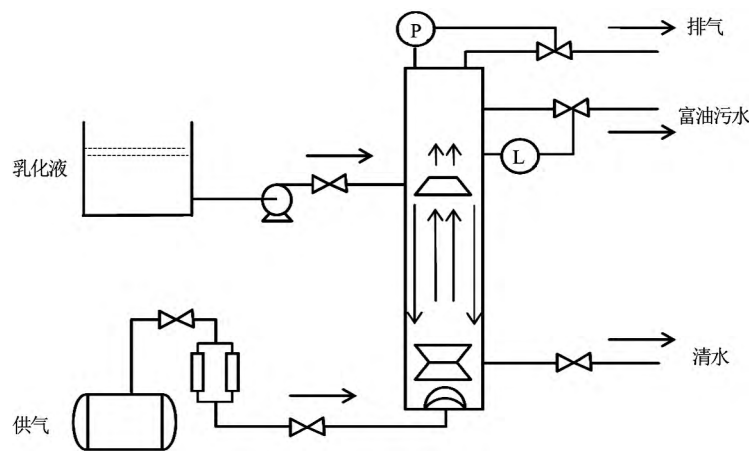


图 1 柱状气浮除油实验装置示意图  
Fig.1 Schematic of column flotation experimental device

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 MPa–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 ppm–500 ppm。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 mm–2.0 mm。气浮柱有效容积为 3.9 L, 液体在其中的驻留时间根据入口流量的大小从 1.5 min–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, 选用食用油替代原油 (20°C 时, 密度为 0.91 g/cm<sup>3</sup>, 黏度为 12 mPa·S), 油水在容器中初步混合, 经转速为 13 500 rpm–24 000 rpm 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 ppm–500 ppm。矿化度是通

过添加 NaCl 质量的多少进行调节。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。

## 2 实验结果及讨论

本文实验中以压力、分流比、矿化度和气浮强度为考虑因素, 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。

### 2.1 压力的影响

压力影响实验使用初始浓度为 102 ppm、210 ppm 和 358 ppm 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 (常压) 至 0.4 MPa 范围间, 保证气浮柱在相对稳定的 5 个不同压力状态下, 分别运行气浮除油实验。进液流量为 1.5 L/min, 持续时间为 2.5 min, 供气表观流速为 40 mm/s, 分流比  $\theta_{TC}$  设定为 35%, 整个试验过程中其它参数保持不变。实验结果如图 2 所示。

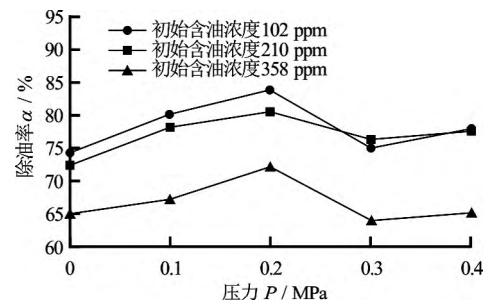


图 2 压力对除油效率的影响  
Fig.2 Effect of pressure on oil removal rate

从图 2 的曲线中可以看出, 当压力由 0 (常压)

增涨到 0.2 MPa 过程中, 除油效率  $\alpha$  相应提高, 在 0.2 MPa 处得到本次实验的峰值, 相应的除油效率  $\alpha$  分别为 83.8%、80.5% 和 72.3%。 $\alpha$  的定义为

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

式中,  $\eta_1$  为气浮柱入口含油浓度,  $\eta_3$  为清水出口含油浓度。

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 0 MPa 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  $1.96 \times 10^{-2}$  MPa 压力, 而在距底部 1 m 处的压力为  $9.8 \times 10^{-3}$  MPa, 压力变化率为 50%。与此对比, 当气浮柱的工作压力控制在 0.1 MPa 时, 气泡在底部及中部承受的压力分别为 0.1196 MPa 和 0.1098 MPa, 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分布的理想状态, 从而提高除油率。

而当压力上升到 0.2 MPa 后, 除油率达到峰值后有一个明显的回落, 初步推测这是由于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 0.4 MPa 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 0.45 MPa, 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, 气浮柱有一个最佳工作压力, 处在此压力状态下的气浮除油效率最高。

### 2.2 分流比 $\theta_{TC}$ 的影响

在以往的 T 型管实验中, 大量的实验结果表明增加上出口的分流比  $\theta_{TC}$  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, 从而底部出口的含油率明显降低。

采用与上文相同的三种乳化液用来测试, 总进液流量为 1.5 L/min, 供气表观流速为 40 mm/s, 气浮柱工作压力为 0.2 MPa, 其它参数在整个测试过程中保持不变。通过操作清水出口阀门控制分流比, 实验结果如图 3 所示。

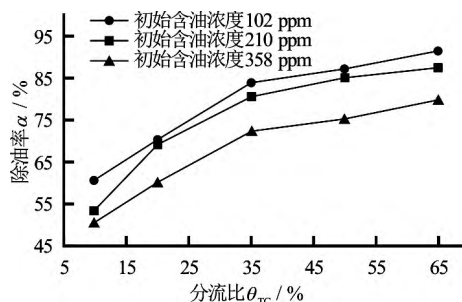


图 3 分流比对除油效率的影响  
Fig.3 Effect of split flow ratio on oil removal rate

从图中可以看出, 随着分流比从 10% - 65% 逐步增加, 除油率保持上升趋势。但过高的分流比  $\theta_{TC}$  尽管可以保证得到满意的除油率, 但将导致清水出口流量降低, 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, 定义一个新的无量纲系数  $R_\alpha$ , 用来表示综合的除油率。其计算表达为

$$R_\alpha = (1 - \theta_{TC}) \times \alpha \quad (2)$$

利用上式对图 4 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, 为我们实际应用提供了参考。

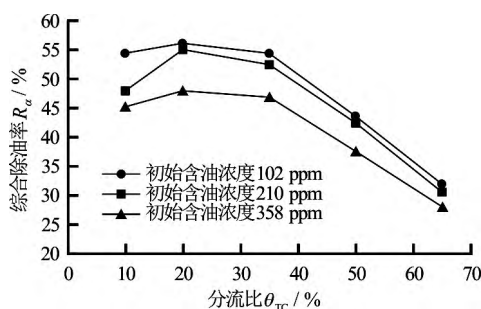


图 4 综合除油率与分流比的关系  
Fig.4 Relationship between oil removal rate and split ratio

### 2.3 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  $8 \times 10^4 - 1.40 \times 10^5$  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 6 996 mg/L<sup>[6]</sup>。

一般的室内模拟气浮实验中, 由于采用纯净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, 本文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 4 L 含油浓度为 210 ppm 的乳化液中,分别加入 20 g、40 g、50 g、60 g 和 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 和  $20 \times 10^3$  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 5 所示。

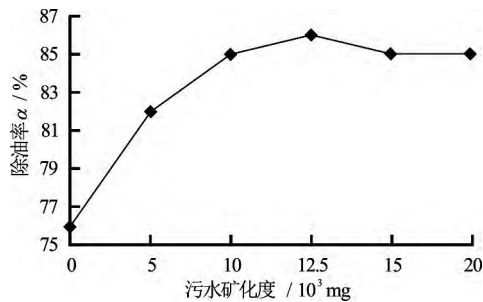


图 5 污水矿化度对除油效率的影响  
Fig.5 Effect of salinity on oil removal rate

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:首先,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;其次,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;再次,根据胡华等<sup>[7]</sup>的研究,气泡表面吸附电解质后,抑制了气泡的聚并,使气泡平均直径减少,增大了接触面积;最后,在一定程度上增加了气泡的浮力和上浮速度。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。

## 2.4 气浮强度的影响

在气浮工艺中,气泡的产生是关键因素。适合的气浮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。在本文的实验系统中,通过浮子流量计,可以测量得到充入气浮柱的空气流量。气浮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 mm - 2 mm,有进一步缩小的空间。但产生微气泡的气浮头出气孔直径极小,受供气系统压力的制

约,限制了通入气浮柱内气体的流量。如果气浮达不到一定强度,含油污水将得不到充分的气浮除油处理。

本文引入了单位体积污水通气量概念,计算公式如下为

$$\eta = \frac{Q_g \times t}{V_1} \times 100\% \quad (3)$$

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 (3.9 L), 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,对于本文的实验装置,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 (8 L)。

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  $k$  定义为气浮强度,即有

$$k = \frac{\eta}{t} = \frac{Q_g}{V_1} \times 100\% \quad (4)$$

气浮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 (3.9 L),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 7.8 L,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 6 和图 7。

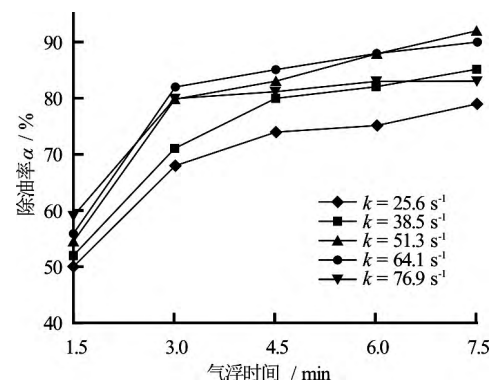


图 6 静态气浮实验气浮强度对除油效率的影响  
Fig.6 Effect of air flotation strength on oil removal rate in static test

图 6 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。图中曲线还表明, 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  $k = 25.6 \text{ s}^{-1} - 38.5 \text{ s}^{-1}$  时,  $t$  约为 4.5 min, 而  $k = 51.3 \text{ s}^{-1} - 76.9 \text{ s}^{-1}$  时,  $t$  提前到 3 min。还可以看出, 当  $K = 38.5 \text{ s}^{-1}$  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。

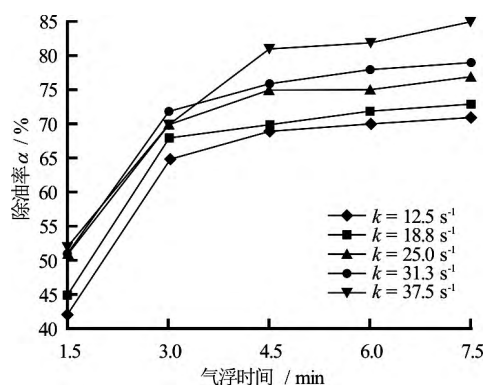


图 7 动态气浮实验气浮强度对除油效率的影响  
Fig.7 Effect of air floatation strength on oil removal rate in dynamic test

图 7 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 6 一致的结论。此外, 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。如图 7 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。

### 3 结论

本文通过实验方法, 对气浮柱除油浮选技术优化做了进一步研究。定义了综合除油率和气浮强度两个物理概念。选择了压力、分流比、矿化度和气浮强度这四个参数作为实验研究对象, 通过分析得出以下主要结论:

- (1) 气浮柱有一个最佳工作压力, 本文中的实验装置在 0.2 MPa 时除油效果最为理想。
- (2) 随着分流比  $\theta_{TC}$  的增加, 除油率  $\alpha$  相应提高。
- (3) 除油率  $\alpha$  并不能全面反应气浮柱的工作性能。
- (4) 引入系数  $R_{\alpha}$ , 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) 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。
- (6) 适当的气浮强度, 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。
- (7) 过高的气浮强度对气浮除油不利。
- (8) 静态和动态气浮除油数据表明, 气浮强度  $k$  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。

### 参 考 文 献:

- [1] STRICKLAND W T. Laboratory results of cleaning produced water by gas flotation[J]. Pet. Eng., 1980, 20(3): 175-190.
- [2] RUBIO J, SOUZA M L, SMITH R W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(3): 139-155.
- [3] LI Xiao-bing, LIU Jiong-tian, WANG Yong-tian, et al. Separation of oil from wastewater by column flotation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 17(4): 546-555.
- [4] ARSAM B, ROMAIN L, LAURENT S, et al. Gas hold-up and bubble size behavior in a large-scale slurry bubble column reactor operating with an organic liquid under elevated pressures and temperatures[J]. Chemical Engineering Journal, 2007, 128(2): 69-84.
- [5] MOHAMMAD H S, MOJTABA D, MOHAMMAD H E, et al. Removal of cadmium (II) from simulated wastewater by ion flotation technique[J]. Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering, 2013, (10): 16.
- [6] 王莹, 康万利, 高超, 等. 大庆油田和南阳油田采出水的分析[J]. 光谱实验室, 2011, 28(3): 997-1001.

- WANG Ying, KANG Wan-li, GAO Chao, et al. Analysis of produced water from Daqing oilfield and Nanyang oilfield[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(3): 997-1001.
- [7] 胡华, 朱德权, 刘永民, 等. 电解质对溶液中气泡大小的影响[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 1995, 35(3): 106-110.
- HU Hua, ZHU De-quan, LIU Yong-min, et al. Effect of electrolyte on bubble size in solution[J]. Journal of Tsinghua University: Natural Science Edition, 1995, 35(3): 106-110.