

# 炼油厂污油超声破乳脱水

郑国强, 孙莉云, 吕效平, 韩萍芳

(南京工业大学超声化学工程研究所, 南京 210009)

**摘要:** 以含水量(体积分数)20%~30%的中石化扬子炼油厂提供的污油为研究对象, 在实验室条件下, 采用超声波破乳技术进行脱水研究。在超声频率为 20 kHz 的条件下, 考察了超声的其他参数对污油脱水的影响。结果表明: 超声辐照时间为 5min、超声激励电压为 100V、超声辐照后热沉降温度为 60℃、沉降时间为 2h 时, 污油破乳脱水效果比较好, 作用后, 污油含水率可以降低到 3.2%。按照小试得到的最佳工艺参数进行中试实验, 其污油破乳脱水效果跟预计的结果相当, 含水率可以降低到 7.2%。

**关键词:** 超声波; 污油; 破乳; 脱水; 沉降

中图分类号: TE 624.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2011)-01-0084-04

DOI 编码: 10.3969/j.issn1000-3630.2011.01.015

## Ultrasonic demulsification and dewatering of refinery waste oil

ZHENG Guo-qiang, SUN Li-yuan, LÜ Xiao-ping, HAN Ping-fang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** An ultrasonic demulsification technology has been studied in laboratory to intensify dewatering for the 20%-30% water-content waste oil from Sinopec Yangzi Petroleum & Chemical Co. The ultrasonic parameters are examined for waste oil dewatering with 20 kHz ultrasound. The results show that under the ultrasonic irradiation time of 5min, ultrasonic exciting voltage of 100V, settling temperature of 60℃ and settling time of 2h, the water content can be reduced to 3.2% in a small scale test. Middle-sized scale experimental results show that the water content as expected can be reduced to 7.2% with the parameters used in the small scale experiments.

**Key words:** ultrasound; waste oil; demulsification; dewatering; settlement

## 1 引言

炼油厂生产过程中会产生一定量的污油, 其性质复杂, 含水量高, 一般水体积分数大于 10%<sup>[1]</sup>。污油中的杂质来源非常多, 主要来源于原油炼制以及污水处理等过程, 例如原油破乳剂及污水处理剂(絮凝剂、缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂、酸碱等)<sup>[2]</sup>。由于污油性复杂, 用常规的方法(如化学破乳、电脱水、热沉降等)无法实现深度脱水, 目前炼油厂常采用加温沉降粗分离的方法脱水, 可将污油处理至含水率小于 10%, 实现回收利用。但此方法耗时耗能而且脱水效果不佳<sup>[3,4]</sup>。国内外研究表明, 超声波破乳是一种很有发展前景的破乳方法<sup>[5-9]</sup>。超声波作用于性质不同的流体介质会产生位移效应及碰撞, 从而实现油水分离, 它可以较快地实现污油的破

乳, 并大幅度提高脱水效率<sup>[10-14]</sup>。用超声波进行污油破乳脱水主要利用了超声波的机械振动作用和热作用。机械振动作用可促使水“粒子”产生位移效应, 然后由碰撞使小水滴凝聚成大水滴, 在重力作用下沉降分离; 热作用可以降低油水界面膜强度和污油的黏度, 达到破乳脱水的效果。

本文对扬子石化炼油厂初始含水量为 22.4% (V/V)的污油进行了超声破乳脱水的小试、中试研究, 取得了较好的效果。通过小试、中试为炼油厂污油超声破乳脱水工业化提供所需的破乳脱水操作参数。

## 2 实验对象和方法

### 2.1 实验污油样

实验所用污油是由中石化扬子炼油厂提供。声强和媒质的特性阻抗成正比, 即声强和媒质的密度及媒质中超声波的传播速度有关。根据 Stokes 定律, 水滴沉降速度与外相污油的粘度成反比。外相的粘

收稿日期: 2010-02-25; 修回日期: 2010-05-26

作者简介: 郑国强(1974-), 男, 江苏仪征人, 硕士, 研究方向为超声学。

通讯作者: 吕效平, E-mail: xplu@njut.edu.cn

度越大, 则内相液珠上升或下降的速度就越小, 也就是乳化液越稳定。污油的初始含水量约为 22.4%(V/V), 测定了该污油不同温度下的密度和粘度, 结果见表 1。

表 1 不同温度下污油的密度和粘度数据  
Table 1 Density and viscosity of waste oil at different temperatures

温度/°C	密度/(kg/m <sup>3</sup> )	粘度/mPa·s
30	932.2	910
40	925.8	700
50	919.9	420
60	915.6	270
70	905.4	210

## 2.2 主要设备

变幅杆式声化学反应器是将不锈钢“探头”直接浸入反应液体中, 这是将超声能量传递到反应液的一种很有效的方法, 在辐射端面上可以获得较大的声强。可由改变输入换能器的电功率来控制变幅杆端面的质点振动幅度或声强。变幅杆式声化学反应器在声化学中应用较为广泛, 结构如图 1 所示。

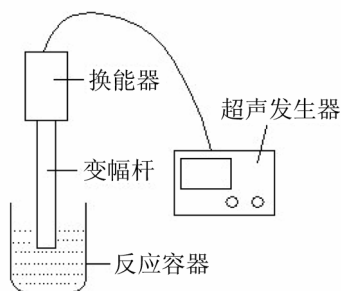


图 1 变幅杆式声化学反应器  
Fig.1 The horn sonochemical reactor

## 2.3 实验过程和研究方法

由于影响污油破乳脱水的因素较多, 常用功率超声频率确定为 20kHz, 本文主要研究了超声辐照时间、超声激励电压、沉降温度、沉降时间这四个因素对污油脱水效果的影响, 设计正交实验和单因素实验, 筛选较好的工艺条件。实验过程中, 对污油进行超声作用, 作用后静置进行热沉降, 采用蒸馏法测定污油的含水率(参考 GB8929-88)。

# 3 实验结果与讨论

## 3.1 正交试验研究

考虑到超声波辐照时间、超声功率(用功率源输出电压表示)、沉降温度、沉降时间这四因素对污油的脱水率有很大的影响。因此, 本实验设计了一个四因素三水平的正交实验。实验结果见表 2。

从极差分析的结果可以看出, 随着超声辐照时

表 2 正交试验的结果  
Table 2 The results of orthogonal test

实验编号	辐照时间 /min	输出电压 /V	沉降温度 /°C	沉降时间 /h	含水率 /%
1	5	50	30	1	4.93
2	5	100	60	1.5	4.29
3	5	150	90	2	3.70
4	10	50	60	2	4.38
5	10	100	90	1	3.91
6	10	150	30	1.5	4.84
7	15	50	90	1.5	4.25
8	15	100	30	3	4.55
9	15	150	60	1	5.06
k1	4.30	4.52	4.78	4.63	
k2	4.38	4.25	4.58	4.46	
k3	4.62	4.53	3.95	4.21	
极差	0.31	0.28	0.83	0.43	

间的延长, 污油的平均含水率是不断增加的, 即脱水率在降低; 超声激励电压过高、过低对含水率的影响都不好; 热沉降时间越长、沉降温度越高, 处理后的污油含水率越低。极差的结果表明, 四个因素对脱水效果的影响大小的顺序是: 沉降温度>沉降时间>超声辐照时间>超声激励电压。

## 3.2 单因素实验

根据正交实验的结果, 分别对四个因素作单因素考察。

### 2.2.1 沉降温度的考察

设定超声辐照时间为 5min、超声激励电压为 100V、沉降时间为 2h, 研究不同的沉降温度对含水率的影响, 结果见图 2。

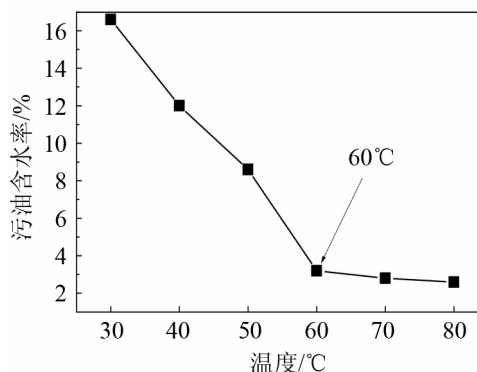


图 2 污油含水率随热沉降温度的变化规律  
Fig.2 Variation of percent water content of waste oil with settlement temperature

从图 2 可以看出, 沉降温度在 30~60°C 之间, 污油含水率的变化比较大, 60°C 后污油的含水率可降低到 3.2%, 而且温度高于 60°C 后对污油含水率的影响不大, 因此, 选择操作温度为 60°C。目前炼

油厂单独热沉降操作温度是 90℃，而经过超声作用后，控制操作温度为 60℃进行热沉降，可以达到相同的脱水率，这样可以大幅度地减少能耗。

### 2.2.2 沉降时间的考察

设定超声辐照时间为 5min、超声激励电压为 100V、沉降温度为 60℃，研究不同的沉降时间对含水率的影响，结果见图 3。

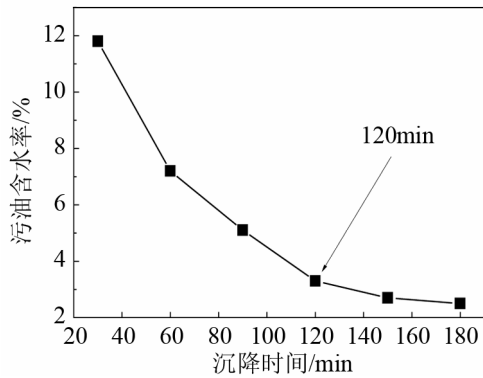


图 3 污油含水率随热沉降时间的变化规律  
Fig.3 Variation of percent water content of waste oil with settlement time

由图 3 可见，经超声波辐照后，沉降时间在 0~60min 内，污油含水量下降非常显著，120min 时，含水量可以下降到 3.6%，之后污油中含水量下降得非常缓慢。这是因为粒径较大的水粒子很快从污油乳状液中沉降下来，破乳速率较快。而由于污油黏滞作用，较小粒径的水滴克服黏滞阻力沉降，需要花费较长时间，破乳速率较慢。因此，实验中比较适宜的沉降时间为 120min。

### 2.2.3 超声辐照时间的考察

设定超声激励电压为 100V、沉降温度为 60℃、沉降时间为 2h，研究不同的超声辐照时间对含水率的影响，结果见图 4。

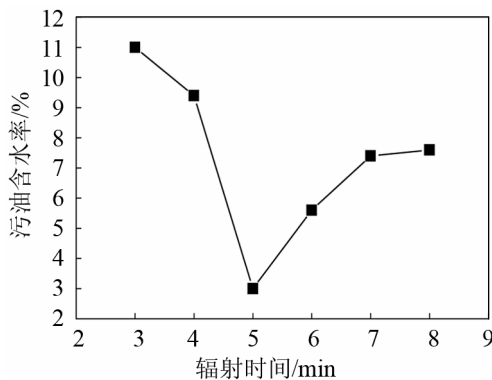


图 4 污油含水率随超声辐照时间的变化规律  
Fig.4 Variation of percent watercontent of waste oil with ultrasonic radiation time

从图 4 中可以看到，辐照时间 5min 后，污油的含水率下降到 3%。辐照时间再长，超声引起的湍动效应，抵消了辐照的破乳作用，部分污油的重新乳化使得破乳效果不够好。所以，较好的辐照时间为 5min。

### 3.3.4 超声激励电压的考察

设定超声辐照时间为 5min、沉降温度为 60℃、沉降时间为 2h，研究不同的超声激励电压对含水率的影响。结果见图 5。

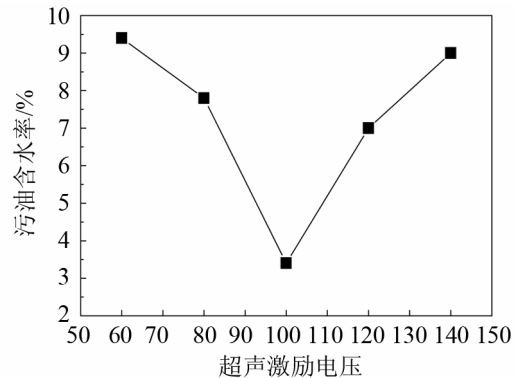


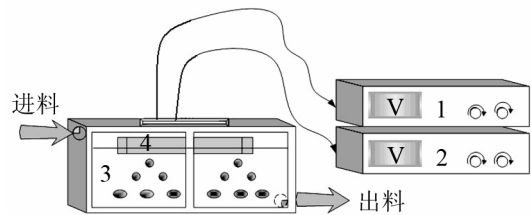
图 5 污油含水率随超声激励电压的变化规律  
Fig.5 Variation of percent water content of waste oil with ultrasonic voltage

根据正交实验室和单因素实验得出一组较优的工艺条件：超声辐照时间 5min、超声激励电压 100V、沉降温度 60℃、沉降时间 2h。在此条件下，污油的含水率可以下降到 3.2%。

## 3 中试初步研究

根据小试的研究结果，对研究对象进行实验室放大。设定超声辐照时间为 5min、超声激励电压为 100V、沉降温度为 60℃、热沉降罐高为 130cm、初始含水量为 22.4%。中试采用平板式超声发生器，其装置图见图 6。

中试初步结果表明：当沉降温度为 60℃、沉降时间为 5h、沉降罐高度为 130cm 时，污油的含水



1-20 kHz 超声波发生器；2-40 kHz 超声波发生器；3-平板式超声发生器；4-压电陶瓷换能器(40 kHz 和 20 kHz)

图 6 平板式超声反应器  
Fig.6 Ultrasonic plate reactor

率下降到 7.2%。炼油厂目前的操作条件为: 沉降温度 90℃, 沉降时间 24h 左右, 沉降罐高度为 280cm, 污油的含水率下降到 8.6%。通过两组实验数据比较可知, 实验中引入超声, 可以节约较多的能量。

## 4 结 论

通过小试、中试, 可以得出以下结论:

(1) 超声波的输出电压对脱水率有直接的影响, 超声脱水时所要达到的输出电压应在临界阈值以下。本小试实验中, 超声波发生器的最大输出电压为 100V。

(2) 沉降温度是影响污油乳状液破乳脱水的关键因素。温度越高, 污油的黏度越低, 温度超过 60℃时粘度减低比较缓慢, 所以实验中所采用的超声波破乳脱水的较佳沉降温度为 60℃。

(3) 超声波辐照时间是污油破乳脱水的影响因素之一。过长的超声辐照时间并不能获得最佳的脱水效果, 反而会对破乳脱水造成负面影响。本实验中超声辐照时间最佳值为 5 min。

(4) 由以上的单因素对扬子炼油厂污油的实验结果可知, 确定超声脱水最优条件为: 频率 20kHz、辐照时间 5min、温度 60℃、超声声强 4600W/m<sup>2</sup>、热沉降时间 2h。

(5) 中试试验结果为: 频率 20kHz、辐照时间 5min、温度 60℃、输出电压为 100V(约超声声强 4600W/m<sup>2</sup>)、热沉降时间 5h 可将污油含水量从 22.4%降至 7.2%。

## 参 考 文 献

- [1] 冉高举. 污油脱水剂的研制[J]. 石油炼制与化工, 1998, 30(8): 60-61.  
RAN Gaoju. Waste oil dehydration preparation[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 1998, 30(8): 60-61.
- [2] 凌云. 污油脱水的试验研究[J]. 油气综合利用工程, 1994, 3(2): 47-49.  
LING Yun. Experimental study on dehydration of waste oil[J]. Oil and Gas Utilization Project, 1994, 3(2): 47-49.
- [3] 杨小莉, 陆婉珍. 有关原油乳状液稳定性的研究[J]. 油田化学, 1998, 15(1): 87-96.  
YANG Xiaoli, LU Wanzhen. Stabilization and breakdown of water-in-crude oil emulsions: a review[J]. Oilfield Chemistry, 1998, 15(1): 87-96.
- [4] 乔建江, 詹敏, 张一安, 等. 乳化原油的破乳机理研究 I. 油水界面张力对破乳效果的影响[J]. 石油学报, 1999, 15(2): 1-5.  
QIAO Jianjiang, ZHAN Min, ZHANG Yian, et al. Study on the mechanism of petroleum emulsion's breaking I. Effect of Interfacial Tension on the Effectiveness of Demulsification[J]. Acta Petroleisinic(Petroleum Processing Section ), 1999, 15(2): 1-5.
- [5] 周游. 乳状液超声凝聚破乳[J]. 化工学报, 2009, 60(8): 1997-2002.  
ZHOU You. Agglomeration and demulsification of emulsions by ultrasound[J]. CIESC Journal, 2009, 60(8): 1997-2002.
- [6] Roatz S, Katzer S, Haertel G. W/O emulsification breaking via ultrasound and ultrafiltration[J]. WLB Wasser Luft Boden, 1996, 40(12): 29-32.
- [7] Kim Y U, Kim B I. Effect of ultrasound on dewaterability of sewage sludge[J]. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2003, 42(9A): 58988-58999.
- [8] 叶国祥, 宗松, 吕效平, 等. 超声强化原油脱盐脱水的实验研究[J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(3): 47-51.  
YE Guoxiang, ZONG Song, LÜ Xiaoping, et al. Experimental study on desalting and dewatering of crude oil by ultrasonic[J]. Acta Petroleisinic(Petroleum Processing Section), 2007, 23(3): 47-51.
- [9] 张玉梅, 束长好, 吕效平. 超声波处理炼油厂污油破乳脱水的研究[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2003, 26(4): 67-70.  
ZHANG Yumei, SHU Changhao, LÜ Xiaoping. Study on ultrasonic demulsification and dehydration of refinery waste oil[J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2003, 26(4): 67-70.
- [10] 陈永红, 卢明昌. 利用声化方法对复杂乳化原油的破乳脱水研究[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2003, 27(5): 60-62.  
CHEN Yonghong, LU Mingchang. Demulsification of complex oil emulsion with ultrasonic irradiation and chemical demulsifier[J]. Journal of the University of Petroleum, China, 2003, 27(5): 60-62.
- [11] 韩萍芳, 徐宁, 吕效平, 王延儒. 超声波污油破乳脱水的研究[J]. 南京工业大学学报, 2003, 25(5): 73-75.  
HAN Pingfang, XU Ning, LÜ Xiaoping, WANG Yanru. Applying ultrasound to demulsification of dirty oil for water removal[J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2003, 25(5): 73-75.
- [12] GOU Shequan, DA Jianwen, ZHANG Yougui, et al. A method and apparatus for demulsifying an oil-water emulsion via ultrasonic effect[P]. WO2005030360, 2005.
- [13] 孙仁远, 杨怀杰. 超声技术在油田水处理中的应用[J]. 声学技术, 2000, 19(4): 201-202.  
SUN Renyuan, YANG Huaijie. Applications of ultrasonic technique in oil field water treatment[J]. Technical Acoustics, 2000, 19(4): 201-202.
- [14] 叶国祥, 吕效平. 超声破乳脱水及浮渣脱水资源化利用[J]. 化工进展, 2006, 25(12): 1381-1385.  
YE Guoxiang, LÜ Xiaoping. Development of ultrasonic dewatering and reuse of refinery scum[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(12): 1381-1385.