

超声波辅助原油破乳研究进展

赵双霞 张义玲 张红宇 苟社全

(中国石化齐鲁分公司研究院, 山东淄博, 255400)

摘要 介绍了超声波辅助原油破乳的国内外研究进展, 结合国内实际情况指出了今后原油破乳的发展方向。

关键词 超声波 原油 辅助破乳 脱水

中图分类号: TE624.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-9859(2010)02-0151-04

原油的破乳方法主要有化学破乳剂法、重力法、离心法、超声波辅助破乳法、涡流电场破乳法、微波破乳法、生物破乳法、膜破乳法等。工业生产中, 通常原油通过加化学破乳剂、电脱盐实现破乳脱水脱盐。但有些原油化学成分和乳状液结构复杂, 利用传统的方法难以顺利进行油水分离。超声波辅助原油破乳能提高脱水率, 降低脱水所需温度, 在室温时脱水率大于 75%, 所需时间小于热沉降时间^[1]。因此国内外对超声波辅助破乳展开了深入研究, 且已将超声波辅助破乳应用于原油、污油、老化油等。本文详细介绍了近年来超声波辅助原油破乳的研究进展。

1 超声波与介质的作用原理

超声波与介质的作用机制包括热机制和非热机制两种, 非热机制又分为力学机制与空化机制。超声波在介质中传播时, 其振动能量不断被介质所吸收, 介质因吸收能量而温度升高, 这种效应就是热机制。而非热机制是声化学中各种效应产生的主要原因。力学机制主要是质点位移、振动速度、加速度及声压与超声效应等; 空化是指存在于液体中的微气核(空化核)在声场的作用下振动、生长和崩溃的动力学过程, 是集中声场能量并迅速释放的过程。超声波辅助破乳主要是力学方面的作用^[2]。

2 国内外研究现状

早在 20 世纪 50、60 年代, 国外就开始了超声波辅助破乳的研究。到了 80 年代, 美国 Tekoix 公司已分别在美国的 8 家工厂进行工业化试验,

且取得了良好的应用效果。日本三菱重工、美国 Exxonmobil 研究工程公司等也开展了相关研究。国内开展此项研究起步较晚, 始于 90 年代, 现在主要的研究单位有中国石化齐鲁分公司研究院、南京工业大学、中国石油大港油田原油集输公司、威海海和科技有限责任公司等。

下面从超声波作用器结构、化学破乳与超声波结合、其他方法与超声波联合等方面介绍研究进展。

2.1 超声波作用器结构

超声波作用器一般安装在原油进电脱盐罐前的管路上, 或电脱盐罐上, 或进行重力沉降前。超声波作用器结构从早期的槽式、敞口式发展到今天的管式、圆柱筒式等, 这有利于方便工业上的应用, 其中超声波发生器早期多安装在作用器的外壁上, 后来超声波发生器有的插入流体内部, 有的环绕在容器外部。

早期日本三菱重工^[3]研究了一种槽式超声波破乳装置, 但其超声波作用方向与流体作用方向垂直, 作用时间短, Scott^[4]的超声波破乳装置是槽式敞口结构, 利用超声产生的特殊波—空化波和驻波辅助破乳, 但其实现破乳的装置结构复杂, 在工业应用上不方便。南京工业大学^[5]也对超声产生的特殊波—驻波和行波进行研究, 设计了一种管式结构, 但目前仅限于研究, 尚未实现工业化。

收稿日期: 2010-04-07 修回日期: 2010-05-28

作者简介: 赵双霞, 1998 年毕业于抚顺石油学院, 硕士, 现从事石油化工情报调研工作。电话: 0533-7582512
13964399330, E-mail: qikuzha@126.com

中国石化齐鲁分公司研究院开发的超声波作用器^[6]是一管状结构(见图 1),在其两端设置两个超声波探头,一个超声波探头产生与油水乳液流动方向相反的超声波,另一个超声波探头产生与油水乳液流动方向相同的超声波,在超声波作用区内破乳,然后油水混合物去沉降罐进行油水分离或电场作用下脱水后沉降分离。该技术 2003 年在胜利炼油厂联合装置一级电脱盐进行了工业试验,取得了令人满意的效果,目前正在胜利油田石化总厂、洛阳石化、九江石化等单位应用,在国内的原油超声波辅助破乳技术上取得突破。

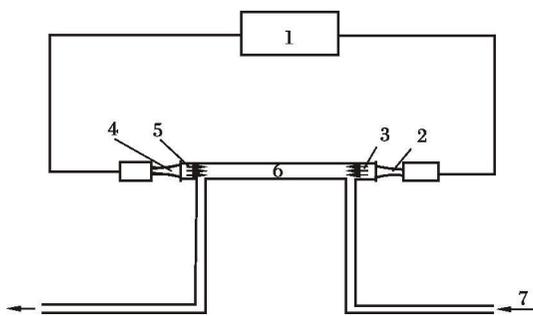


图 1 顺逆流联合作用破乳装置

- 1—超声波发生器; 2—超声波探头; 3—顺流超声波;
- 4—超声波探头; 5—逆流超声波; 6—超声波作用区;
- 7—油水乳化物

中国石油大港油田原油集输公司开发了内对射型、外对射型、三角型及径向型原油脱水装置^[7-10],其中内对射型、外对射型、径向型原油脱水装置实际仍是轴向方向对称传播超声波,但是重新设计了超声波发生器的安装形式,将其装置应用于大港油田油水混合液破乳分水。

威海海和科技有限责任公司^[11]设计了一种破乳装置,结构为罐式,其中采用的超声振动系统为糖葫芦状,充分利用浸入乳化液中的超声波工具头前端面发射前向超声波,并从棒的侧面向四周发射超声波,尽可能扩大了超声波的作用区域,提高了破乳的效率和效果。

俄罗斯 Bulgakov A B 等人^[12]研究的原油脱水脱盐装置的超声波作用器(图 2)是由通过圆柱体连接的两个截锥体组成,空化嵌板置于圆柱体中,超声发生器安装在内部截锥体的轴线上,内部截锥体彼此间通过嵌板连接。超声波作用方向与

流体流动方向一致,流体通过截锥体及空化嵌板能产生良好的空化效应。

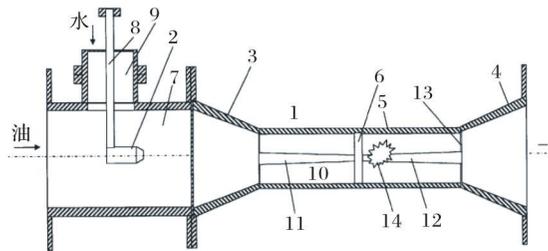


图 2 原油脱水脱盐超声波作用器示意

- 1—混合器; 2—供水管; 3—4—截锥体; 5—流动管;
- 6—空化嵌板; 7—三通管; 8—入口; 9—横向开口;
- 10—超声发生器轴向安装; 11、12—截锥体; 13—长挡板; 14—爆破区

为了克服超声波探头插入流体中带来的超声能量传播效率低、探头腐蚀等不利因素, Denslow 等人^[13]采用一个或多个圆柱状的压电超声波发生器环绕在管状或柱状超声容器外壁上,且超声波发生器间的距离为发射波长的一半。环状结构促使超声波能量聚焦在柱状容器或管道的中心轴线区域内。这一区域在 65 kHz 的超声作用下,乳液受热最快,黏度减少最多,API 为 19 含水量为 38(w)% 的原油能在较低的温度下破乳。在动态超声波试验中,原油破乳温度为 54.9 °C,而单独加热不用超声波时破乳温度为 111 °C。

2.2 超声波与化学破乳结合

在超声波辅助破乳的研究中,常常将超声波破乳与化学破乳相结合,一般先采用超声波破乳,然后经过重力沉降,加化学破乳剂的方法进一步实现破乳^[14]。桑玉元^[15]研究的原油脱水处理系统首先将破乳剂加入原油乳状液中经簧片式超声波发生器作用下混合均匀,然后将加破乳剂后的原油输送到管道式超声波照射器,再进入储罐通过超声波聚结器进行分离照射,实现沉降分离油水溶液。王正东等人^[16]研究了一种声热化学沉降原油水分离工艺,加入 OX-1 型破乳剂的原油流经经过化油器及混相器后,再流入外层包裹有卡瓦式超声波发生器的油管,最后进入沉降罐内。罐内装有数个悬吊的柱式超声波发生器,从而使油水混合液在超声波发生器的作用下,能使油、水液体很快降粘迅速分离。

俄罗斯 Galiakbarov V F 等人^[17]在其开发研

究的一种圆柱筒式破乳装置中, 将原油与水、添加剂混合, 在声场中通过涡流波作用破乳, 超声振动频率在 10~30 Hz, 振幅在 0.000 1~10 MPa, 所用的添加剂含有一定比例特定类型的聚乙烯、高沸点组分 M-22、浮选剂 oxal T-66、亚乙基二醇/水混合物。破乳装置见图 3, 其中油旋流部件带有切向入口的带压管、涡流室具有回转抛物面结构, 超声波轴向安装在进水管, 因而提高了油水乳液破乳效率。

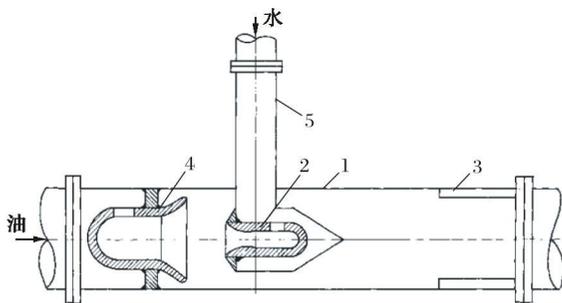


图 3 圆柱筒式破乳装置

1—圆柱筒破乳容器; 2—涡流室; 3—缓冲器; 4—油旋流部件; 5—进水管

2.3 其他方法与超声波联合破乳

除了与化学破乳结合进行原油破乳外, 其他科研机构还采用超声波—电脱盐联合、超声波—脉冲电脱盐联合、超声波—凝胶辅助分离联合进行破乳研究, 取得了一定的效果。

中国石化齐鲁分公司研究院通过超声波—电脱盐联合作用, 不用加入破乳剂即可达到原油破乳后含盐不高于 3 mg/L、含水不高于 0.3% 的指标。该技术是将超声波装置安装在原油进电脱盐罐前的管道上, 采用顺流—逆流超声波联合作用方式强化原油脱盐效果, 使脱后原油含盐量进一步降低, 并通过开发的 DCS 自动程序控制系统, 使超声波作用参数随原油乳化程度进行自动调节。

中国石化齐鲁分公司研究院与洛阳石化工程公司合作, 研究将超声波破乳与脉冲电瞬间高压电场破乳技术组合, 2006 年在洛阳分公司联合一车间原油电脱盐装置进行该组合技术的工业应用试验。试验结果表明: 针对塔河中质、长庆管输等不同性质原油, 电脱盐装置运行平稳, 在停注原油破乳剂的情况下, 装置脱盐效果明显提高, 达到深

度脱盐指标, 污水中含油量降低 50%, 节电 68% 以上, 取得了圆满成功。2008 年, 该超声波破乳—脉冲电脱盐组合技术, 通过了中国石化集团公司组织的技术鉴定, 实现了原油破乳技术向多领域拓展的目标。

美国 ExxonMobil 研究工程公司^[18-19] 通过用超声波处理一组油水乳状液, 检测油水乳状液的油水界面膜强度与对应的超声波功率, 将乳液分离成水相和油相。另外, 该公司还将凝胶辅助分离法用于分离原油中含有的水、盐^[20]。通过向原油中加入凝胶体(如水), 然后经过升降温度循环、加压减压循环、剪切循环、超声处理或电场处理促进凝胶形成。再通过常用的重力沉降、离心、水力旋流分离和过滤等过程来实现油水分离。

3 影响超声波破乳效果的因素

影响超声波破乳效果的因素很多, 如声强、超声波频率、声波作用时间及作用面积、体系温度等。韩萍芳^[21] 等研究各可控因素(声强、作用时间、沉降时间、破乳剂用量及温度等)对超声波原油破乳脱水的影响, 方差分析的结果表明声强、温度、作用时间对原油脱后含水具有显著的影响, 其中声强的影响最大, 其次是作用时间和温度。沉降时间、破乳剂用量以及温度与破乳剂的交互作用对原油脱后含水有显著影响, 而温度与作用时间、温度与沉降时间的交互作用对原油脱后含水影响不大。

4 结语

国内外对超声波辅助原油破乳方式正在进一步的深入研究中, 从超声波作用器的结构、超声波与化学破乳结合、新的联合破乳方法等多方面展开研究, 并将其技术逐渐应用到更难破乳的污油、老化油等。超声波作用器的结构从早期的槽式向截锥体、圆柱状、管状发展, 超声波作用方式从与流体流向垂直向与流体流向平行发展, 从添加化学破乳剂与超声波同时破乳向不加破乳剂用超声波辅助破乳发展, 从一种技术向多种技术的联合破乳发展, 是目前超声波辅助原油破乳技术发展的几个变化。齐鲁分公司研究院与有关单位合作开发的超声波破乳—电脱盐技术、超声波破乳—脉冲电脱盐组合技术已在工业上应用, 具有良好的效果。今后污油、老化油等的破乳将是超声波

辅助破乳发展的重点方向,多种技术的联合也必将成为破乳的另一个发展方向。

参考文献

- 1 Singh B P. Ultrasonication for breaking water-in-oil emulsions. *Proc Indian Natl Sci Acad*. 1992, 58(3): 181~194
- 2 祈高明,吕效平. 超声波原油破乳研究进展. *化工时刊*. 2001(6): 11~14
- 3 MITSUBISHI HEAVY IND LTD. Ultrasonic type crude oil dehydrating and desalting apparatus. JP2290266, 1990-11-30
- 4 SCOTT H W. Ultrasonic methods and apparatus for separating materials in a fluid mixture. US5951456, 1999-09-14
- 5 扬子石油化工股份有限公司,南京工业大学. 一种原油脱水、脱盐工艺. CN200510094978. X, 2006-05-17
- 6 中国石油化工股份有限公司. 顺流和逆流超声波联合作用使油水乳化物破乳的方法及装置. CN03139172. 9, 2005-03-09
- 7 中国石化天然气股份有限公司. 内对射型超声波原油脱水装置. CN200620119350. 0, 2007-08-22
- 8 中国石化天然气股份有限公司. 外对射型超声波原油脱水装置. CN200620119353. 4, 2007-08-29
- 9 中国石化天然气股份有限公司. 径向型超声波原油脱水装置. CN200620119351. 5, 2007-08-29
- 10 中国石化天然气股份有限公司. 三角型超声波原油脱水装置. CN200620119349. 8, 2007-09-05
- 11 威海海和科技有限责任公司. 一种乳化液超声波破乳装置. CN200810089523. 2, 2009-10-28
- 12 Method and device for oil conditioning before processing. RU2268284, 2006-1-20
- 13 UBATTELLE MEMORIAL INSTITUTE. Device and method for noninvasive ultrasonic treatment of fluids and materials in conduits and cylindrical containers. US2009038932, 2009-2-12
- 14 MOBIL OIL CORP. Method and apparatus for breaking hydrocarbon emulsions. US5885424, 1999-3-23
- 15 桑玉元. 一种高效原油脱水处理系统及脱水处理方法. CN200610046997. X, 2007-01-17
- 16 辽河石油勘探局. 一种声热化学沉降原油水分离工艺. CN200610048082. 2, 2007-04-11
- 17 Galiakbarov V F. Composition for dehydration and desalting of crude oil and a method for its use on water-oil emulsion breaking apparatus. RU2178449, 2002-1-20
- 18 VARADARA J RAMESH, EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY. Demulsification of water-in-oil emulsions. US6716358, 2004-04-06
- 19 EXXONMOBIL RES& ENG CO. Demulsification of water-in-oil emulsions. WO2002072736, 2002-9-19
- 20 EXXONMOBIL RES& ENG CO. Gel assisted separation method and dewatering/desalting hydrocarbon oils. US2006016727, 2006-01-26
- 21 韩萍芳. 正交实验及量纲分析研究超声波原油破乳. *化学工程*: 2004, 32(1): 42~46

RESEARCH PROGRESS ON ULTRASONIC-ASSISTANT DEMULSIFICATION OF CRUDE OIL

Zhao Shuangxia, Zhang Yiling, Zhang Hongyu, Gou Shequan

(Research Institute of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo, Shandong, 255400)

Abstract This paper introduced research progress on ultrasonic-assistant demulsification of crude oil technology at home and abroad. And development trend of demulsification of crude oil was raised combining with domestic actual situation.

Key words ultrasonic; crude oil; dewater

国内最先进氯化法钛白项目奠基

国内最先进、单线产能最大的氯化法钛白项目——攀钢集团有限公司重庆钛业环保搬迁建设氯化法钛白工程在重庆市长寿化工园区奠基。

该项目一期设计产能为 100 kt/a, 投资约 20 亿元, 采用目前世界上最先进的氯化法钛白生产工艺技术, 产品质量达到国际先进水平, 其中高档金红石型塑料级和高光泽级产品将填补国内空白, 结束我国高端钛白完全依赖进口的历史。同时, 该项目设计方案充分考虑废、副产物综合循环利用和环境友好界面, 采用大量国内外成熟、有效的环保技术, 节能降耗效果更加明显。

(殷树青 摘自《中国化工信息网》)