

驻波场原油破乳及盐衡算方法

蔡永伟¹, 叶国祥², 吕效平²

(1. 河南大学化学化工学院, 河南开封 475001; 2. 南京工业大学超声化学工程研究所, 南京 210009)

摘要: 原油在加工前要进行脱水脱盐处理。声波破乳是十分有效的强化原油脱水脱盐方法。利用声波的破乳机理, 在驻波场中考察了声波声强和辐照时间等对鲁宁管输原油破乳的影响, 并得到较好的试验条件为: 原油预热温度约 80℃, 搅拌强度 400r·min⁻¹, 搅拌时间 15min, 破乳剂 NS-2003 用量 20μg·g⁻¹, 注水量 5%, 声波辐照时原油温度 80℃, 辐照声强 0.38W·cm⁻², 辐照时间约 5min, 沉降温度 75℃, 沉降时间 90min; 在此实验条件下原油的脱后含水率 0.37%, 盐含量 3.85mg·L⁻¹; 脱水率 92.6%, 脱盐率 87.9%。原油盐衡算发现, 原油注水量偏少时, 脱后原油中盐含量偏高的原因是原油与水不能充分接触, 盐不能充分地洗脱。

关键词: 驻波场; 原油; 破乳; 盐衡算

中图分类号: TB559

文献标识码: A

文章编号: 1000-3630(2008)-04-0524-05

Demulsification and salt balance of crude oil in standing sound wave field

CAI Yong-wei¹, YE Guo-xiang², LÜ Xiao-ping²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, He'nan University, Kaifeng 475001, He'nan, China;

2. Institute of Sonochemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Crude oil must be desalted and dewatered before refined in oil refinery. Emulsion breaking by sound wave is an effective demulsifying method which reinforcing dehydration and desalination of crude oil emulsion. The effects of sound wave intensity and irradiation time on Lu-ning crude oil emulsion demulsifying are investigated in standing sound wave field. The preferable experimental conditions involve the following: crude oil temperature 80℃, rotational speed 400r·min⁻¹ and time 5min, demulsifying agent dosage 20μg·g⁻¹, water injection rate 5%, sedimentation temperature 75℃ and time 90min, ultrasound intensity 0.38W·cm⁻². Under these conditions, water content is decreased to 0.37% by volume, salt content 3.85mg·L⁻¹. Dehydration ratio is 92.6% and desalination ratio 87.9%. Salt balance of crude oil finds that less water injection rate leads to higher salt content in crude oil emulsions if other experimental conditions are the same. The reason is that less water results in less contact chances of water and crude oil.

Key words: standing sound wave field; crude oil; demulsification; salt balance

1 引 言

原油乳状液是十分复杂的分散体系, 以油包水(W/O)类型为主^[1-5]。进入炼油厂的原油含有一定的盐和水。含水量过多会造成蒸馏塔操作不稳定、增加热能损耗; 盐类会水解生成强腐蚀性的 HCl; 并且

盐类还会在管壁上沉积形成盐垢, 这不仅会降低热效率, 增大流动阻力, 甚至会堵塞管路。另外原油中的盐和水还会造成催化剂中毒。因此原油在加工前要进行脱水脱盐处理^[6]。现在炼厂一般要求进入蒸馏塔的原油重量含水率(ω)不大于 0.3%, 含盐量不高于 3.0mg·L⁻¹^[6,7]。目前, 炼厂主要采用电脱盐与化学破乳剂联合作用进行破乳脱水。这种方法对于水粒子较大的原油乳状液, 破乳脱水效果较好。但对于水粒子的粒径很小, 严重乳化的原油, 经过三级电脱盐后效果也不是很理想。国内外研究表明^[8-14], 超声

收稿日期: 2007-06-22; 修回日期: 2007-04-31

作者简介: 蔡永伟(1978-), 男, 河南周口人, 助教, 从事超声波在化学化工中的应用研究。

通讯作者: 吕效平, E-mail: xplu@njut.edu.cn

破乳是十分有效的新型强化原油破乳方法。经过分析油相中盐和水含量及水相中的盐含量,就可以观察原油初始盐量在原油乳状液分层后的油相和水相中的分布情况,并可以观察到注水量的多少是否影响原油的洗盐效果。

2 试验部分

2.1 试验原理

管道是获得平面声波的良好环境^[15]。如一系列平面波在一端由“绝对硬边界”封闭的管中传播,声波在界面处必然发生全反射,产生与入射波传播方向相反,振幅和频率均相同的反射波。这两列波在同种介质中传播时会产生干涉现象,形成加强区和减弱区,出现波幅和波节,从而形成驻波比比较大的驻波。在波节处声强很小,在波幅处声强为入射波的4倍左右^[16-18]。

超声波破乳是基于超声波作用于性质不同的流体介质产生的“位移效应”来实现油水分离的^[19]。由于“位移效应”的存在,水粒子将不断向波幅或波节运动、聚结并发生碰撞,生成直径较大的水滴,并在重力作用下与油分离。孙宝江^[19]从理论上探讨了驻波场中微粒碰撞的机理,在驻波场中由于声压分布的不均匀性而导致粒子分布不均匀,从而更有利于原油中水粒子的碰撞,达到破乳目的。

2.2 主要试剂和仪器

试验试剂:破乳剂 NS-2003;二甲苯(工业级);二甲苯(AR);无水乙醇(AR);冰醋酸(GR)。鲁宁管输原油(扬子石化炼油厂提供);经实验测定原油密度(ρ)为 $0.89\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,原油初始盐含量(S_0) $31.93\text{mgNaCl}\cdot\text{L}^{-1}$,初始含水率(φ_0) 0.25% 。

试验仪器:DGCI-1200 声波发生器(频率约为 10kHz ,德嘉电子有限责任公司);驻波管(不锈钢,一端封闭,内径 5cm ,管长 35cm ,见文献^[9]);超级恒温水槽;原油水含量分析仪(GB/T 8929-1988);ZWC-2001 型微机盐含量测定仪(姜堰市高科分析仪器有限公司);CS-3 水听器(中科院声学研究所研制);SR8 型示波器(江苏扬中电子仪器厂);JJ-1 型精密增力电动搅拌器;JL 型电加热器;XSS-2 摄影生物显微镜(江南光学仪器厂)。

2.3 试验方法

取原油约 700mL 预热到 80°C ,加入 5% (体积百分比,下同)蒸馏水,在搅拌强度为 $400\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下搅拌 10min 使原油和水充分乳化,然后加入破乳剂再

搅拌 5min ,将破乳剂分散到原油中;将原油加入到驻波管,调整探头与反射底面的距离,使管中保持较好的驻波状态,声波作用后,在 75°C 水浴中沉降 90min ;分析上层原油的含水率和盐含量,并分析下层水相中的盐含量。

一定体积的原油加入不含盐分的定量的洗盐水,经过充分混合乳化洗盐,然后再破乳沉降分层,上层为含有少量水和盐的原油,下层是含有从原油中洗脱出来的盐的水相。

原油初始盐总量计算公式为:

$$Y_0 = V_0 \times S_0 \quad (1)$$

式中: Y_0 为原油初始盐总量, mg ; V_0 为原油体积, L ; S_0 为原油初始盐含量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

原油经过洗盐处理并破乳分层后,油相和水相盐的加和总量计算公式为:

$$Y_1 = Y_2 + Y_3 = V_0 \times S_1 + (V_1 - V_2) \times S_2 \quad (2)$$

式中: Y_1 为油相和水相中盐的加和总量, mg ; Y_2 为油相中盐量, mg ; Y_3 为原油乳状液破乳分层后的水相盐量, mg ; V_0 为原油取样体积, L ; S_1 为原油脱后盐含量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V_1 为洗盐水体积, L ; V_2 为油相中水的体积, L ; 其中 $V_2 = V_0 \times \phi$, ϕ 为原油脱后体积含水率, $\%$; S_2 为原油乳状液破乳分层后水相的盐含量, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3 试验结果分析与讨论

3.1 声强的影响

声强是诸多影响原油破乳脱水脱盐的重要因素之一。声波原油破乳时,声强应控制在临界声强(空化阈值)^[8,9]以下。声波辐照时间 10min 。改变声波声强,其他条件不变。图1和图2表示驻波管中原油温度分别为 80°C 和 60°C 时,原油经声波破乳脱水脱盐后含水率和盐含量的变化图(受试验装置限制,只做了 80°C 和 60°C 时原油破乳脱水脱盐试验)。

由图1和图2看出,声强对原油破乳脱水脱盐的影响并不是越大越好。初始阶段,含水率和盐含量随声强的增大而降低,但超过了 $0.38\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后,反而随声强的增大而升高。本实验用原油的声波空化阈约为 $0.6\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,声强超过 $0.6\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 后,破乳效果明显变差。这是因为声波使原油产生空化作用,声强越大,声波搅拌作用越强,凝聚后的水粒子被重新分散,使原油中水粒子粒径变小而产生新的乳化,并随着声强的进一步增加,这种乳化的趋势增大,含水率和盐含量会急剧增加,使原油破乳难度加大。因

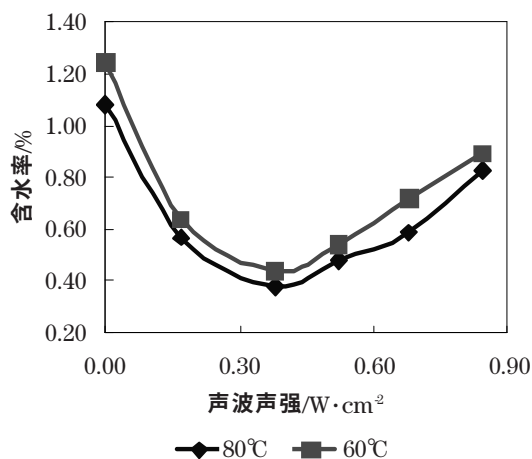


图1 声强对原油脱水的影响

Fig.1 Effect of sound wave intensity on dehydration of crude oil emulsions

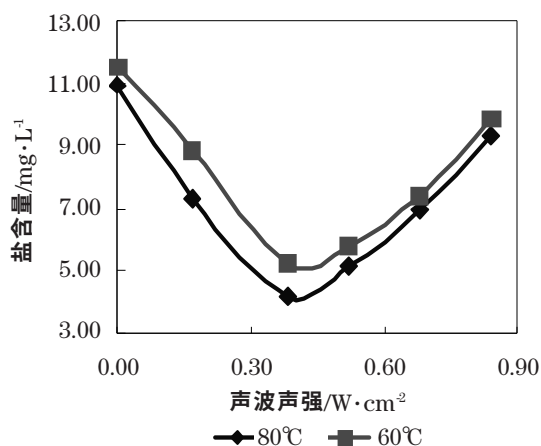


图2 声强对原油脱盐的影响

Fig.2 Effect of sound wave intensity on desalination of crude oil emulsions

此,原油破乳脱水脱盐的最佳声强约为 $0.38\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。从图1和图2中还可以看出驻波管中原油温度为 80°C 时破乳脱水脱盐效果略好于 60°C 。在声强为 $0.38\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时,温度为 80°C 时原油脱后含水率为 0.39% ,盐含量为 $4.15\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,脱水率为 92.2% ,脱盐率为 87.0% 。

3.2 声波辐照时间的影响

原油破乳脱水脱盐时,声波的辐照时间并不是越长越好。图3和图4表示声波辐照时间与原油破乳脱水脱盐的关系。声强固定为 $0.38\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,改变声波辐照时间,其他条件不变。图中两条曲线分别是驻波管中原油温度分别为 60°C 和 80°C 时,原油脱后含水率和盐含量随声波辐照时间的变化曲线。

由图3和图4看出,声波辐照时间小于 5min 时,随声波辐照时间的增加,原油脱后含水率和盐含量降低非常明显, 5min 时达到最小, 80°C 时分别

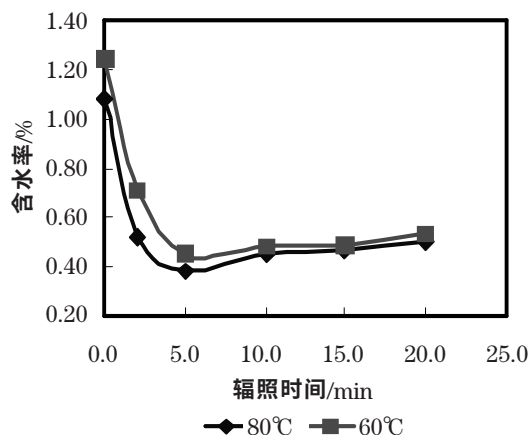


图3 声波辐照时间对原油脱水的影响

Fig.3 Effect of sound wave irradiation time on dehydration of crude oil emulsions

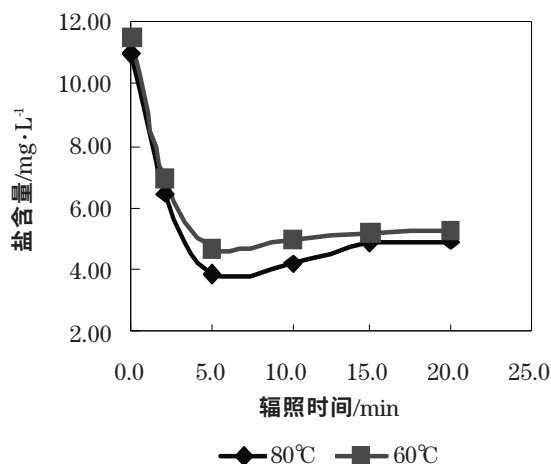


图4 声波辐照时间对原油脱盐的影响

Fig.4 Effect of sound wave irradiation time on desalination of crude oil emulsions

为 0.37% 和 $3.85\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;此时脱水率为 92.6% ,脱盐率为 87.9% 。 5min 后含水率和盐含量随声波辐照时间的增加变化不是很明显,甚至略有上升。从原油脱水脱盐速度考虑,选择声波辐照时间为 5min 。

综合以上因素,得到较好的试验条件为:原油预热温度约 80°C ,搅拌强度 $400\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,搅拌时间 15min ,破乳剂 NS-2003 用量 $20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,注水量 5% ,声波辐照时原油温度 80°C ,辐照声强 $0.38\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$,辐照时间约 5min ,沉降温度 75°C ,沉降时间 90min 。在此条件下原油的脱后含水率为 0.37% ,盐含量为 $3.85\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$;脱水率为 92.6% ,脱盐率为 87.9% 。图5是在较好试验条件下原油未经沉降时乳状液显微照片;图6是沉降 90min 后原油显微照片。两图中比例尺的每一小格为 $10\mu\text{m}$ 。由图5直观看出,原油经声波破乳后,水滴粒径分散比较均匀;由图6看出,沉降后原油中的水已经降至很低。

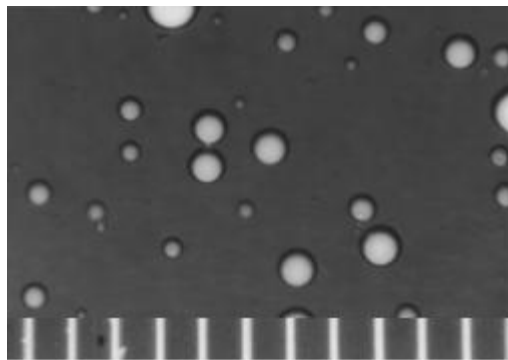


图 5 较好实验条件下原油乳状液的照片

Fig.5 Microphotograph of crude oil emulsions at the preferable experiment condition

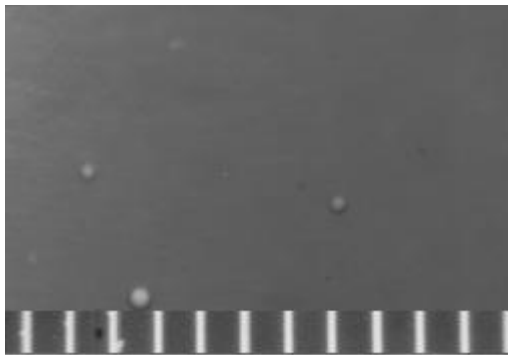


图 6 沉降 90 min 后原油乳状液照片

Fig.6 Microphotograph of crude oil after 90 min sedimentation

3.3 原油盐衡算试验

试验条件为：NS-2003 破乳剂浓度为 $20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，搅拌强度约 $400\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，原油预热温度为 80°C ，处理温度为 80°C 。其他试验条件如表 1。表中 n 为试验次序， V_0 为试验用原油体积，mL； V_1 为注水量，%； I 为声波声强， $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ； t_1 为声波辐照时间，min； T 为处理温度， $^{\circ}\text{C}$ ； t_2 为沉降时间，min。如表 1 所示。

表 1 盐衡算试验条件表					
Table 1 Experiment results of salt balance					
n	V_0/mL	$V_1/\%$	$I/\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$	t_1/min	t_2/min
1	620	7	70	5	90
2	680	7	70	7	90
3	620	5	50	5	90
4	600	5	50	5	120
5	630	2	50	5	90
6	620	2	50	5	120
7	620	8	—	—	120

将各个试验结果代入到公式(1)和(2)中，计算出盐衡算试验相对误差，得到图 7。

从试验结果得出：原油经声波破乳分层后，水相的盐含量都未饱和。原油中盐类主要为氯化盐

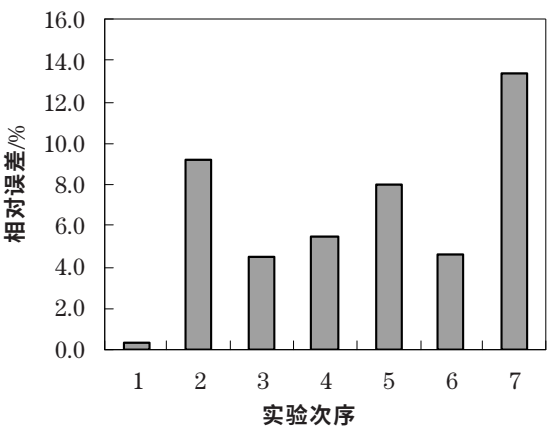


图 7 盐衡算相对误差图

Fig.7 Relative error of salt balance

(NaCl, KCl, CaCl₂ 等)。本试验以 NaCl 估算。查表^[20]得到 80°C 纯水中 NaCl 的溶解度约为 $4.095\times 10^5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。KCl 和 CaCl₂ 在 80°C 时的溶解度大于 NaCl。试验洗水量最小为 2%，洗盐水中盐含量折算 NaCl 约为 $1.476\times 10^3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，远远小于 80°C 时 NaCl 的饱和度，更小于其他氯化盐的饱和度。因此，洗水量偏少时，脱后原油中的盐含量偏高，原因并不是脱后水相的盐饱和，而是洗水量少时，原油与水接触几率较小，进而盐不能充分地脱。

从误差图 7 得出：所有的相对误差都大于零，也就是说原油处理后，油水两相中盐总量大于原油未经处理的盐总量($Y_1>Y_0$)，这是因为分析原油脱后含水率时，取的是上层原油。而随着原油深度的增加，含水率必然增大。也就是说 Y_3 这一项偏小，必然导致计算出的相对误差都大于零。

4 结论

(1)结合试验装置和经济因素，得到原油破乳脱水脱盐较好的试验条件：破乳剂浓度 $20\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ，声波声强 $0.38\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，声波辐照时间 5min，沉降时间 90min，沉降温度 75°C 。在此条件下，原油脱后含水率为 0.37%，盐含量为 $3.85\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；脱水率为 92.6%，脱盐率为 87.9%。

(2)经过原油的盐衡算试验得到，注水量偏少时，脱后原油中的盐含量偏高，原因是原油与水接触几率较小，进而盐不能很好地被洗脱。

参 考 文 献

[1] Kumar K, Nikolon A D, Wasan D T. Mechanisms of stabilization of water-in-crude-oil emulsion[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40: 3009-3014.

- [2] 周达宇. 超声波采油技术在油田开采中的应用[J]. 声学技术, 1996, **15**(4): 38-40.
ZHOU Dayu. Ultrasound oil extraction technology application in oil field exploitation[J]. Technical Acoustics, 1996, **15**(4): 38-40.
- [3] 孙仁远, 沈本善. 声波采油技术研究及发展前景[J]. 声学技术, 1996, **15**(4): 41-42.
SUN Renyuan, SHEN Benshan. Research of sound wave oil extraction technology and its developing foreground[J]. Technical Acoustics, 1996, **15**(4): 41-42.
- [4] 闫向宏, 张亚萍. 功率超声对稠油流变性影响的研究[J]. 声学技术, 1996, **15**(4): 43-44.
YAN Xianghong, ZHANG Yaping. The impact of power ultrasound on rheological properties of thick oil[J]. Technical Acoustics, 1996, **15**(4): 43-44.
- [5] 王阳恩, 邓胜华. 超声-表面活性剂对原油降粘的实验研究[J]. 声学技术, 2001, **22**(4): 149-151.
WANG Yangen, DENG Shenghua. Experimental investigation of reduced viscosity with ultrasonic irradiation and surface active agent on crude oil[J]. Technical Acoustics, 2001, **22**(4): 149-151.
- [6] 张其耀. 原油脱盐与蒸馏防腐[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992.
ZHANG Qiyao. Desalting of crude oil, distillation and prevention of corrosion[M]. Beijing: Sinopec-press, 1992.
- [7] Heimbaugh W A, Janes H B, 刘燕玲. 原油脱盐关键在于脱水[J]. 国外油田工程, 1999, 12: 32-34.
Heimbaugh W A, Janes H B, LIU Yanling. The key process of crude oil desalting is dehydration[J]. Foreign Oilfield Engineering, 1999, 12: 32-34.
- [8] Tereza C D, Afonso A D, Everlane F M. Micoremulson systems applied to breakdown petroleum emulsions[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2001, **32**: 145-149.
- [9] 蔡永伟, 谢伟, 吕效平, 等. 驻波场原油破乳脱水的研究[J]. 石油炼制与化工, 2005, **36**(5): 13-17.
CAI Yongwei, XEI Wei, LV Xiaoping, et al. Demulsification and dehydration of crude oil in ultrasonic standing wave field[J]. Petroleum Processing And Petrochemicals, 2005, **36**(5): 13-17.
- [10] 孙宝江, 颜大椿, 乔文孝. 乳化原油的超声波脱水研究[J]. 声学学报, 1999, **24**(3): 327-331.
SUN Baojiang, YAN Dachun, QIAO Wenxiao. The study of demulsification with ultrasonic irradiation on oil emulsion[J]. ACTA Acustica, 1999, **24**(3): 327-331.
- [11] 韩萍芳, 祁高明, 吕效平. 正交实验及量纲分析超声波原油破乳研究[J]. 化学工程, 2004, **32**(1): 42-46.
HAN Pingfang, QI Gaoming, LÜ Xiaoping. Study of crude oil emulsion breaking via ultrasound[J]. Chemical Engineering (China), 2004, **32**(1): 42-46.
- [12] 孙晓霞. 乳化原油声-化学法脱水研究进展[J]. 当代石油石化, 2003, **11**(10): 31-34.
SUN Xiaoxia. Resent research advances of separating water from crude oil emulsified by means of ultrasonic and chemical effect[J]. Petroleum & Petrochemicals Today, 2003, **11**(10): 31-34.
- [13] 虞建业, 袁蓓, 俞力. 超声波原油破乳脱水的声场参数试验研究[J]. 应用声学, 2001, **20**(3): 27-30.
YU Jianye, YUAN Ping, YU Li. Experiment study on the sound-field parameters for crudeoil dehydration by ultrasonic demulsification[J]. Applied Acoustics, 2001, **20**(3): 27-30.
- [14] 吕效平, 李建彤, 韩萍芳. 超声制备微乳化柴油的实验研究[J]. 声学技术, 2006, **25**(5): 436-440.
LV Xiaoping, LI Jiantong, HAN Pingfang. Emulsion of diesel oil and water with ultrasound[J]. Technical Acoustics, 2006, **25**(5): 436-440.
- [15] 杜功焕, 朱哲民, 龚秀芬. 声学基础[M]. 南京: 南京大学出版社, 2001.
DU Gonghuan, ZHU Zhemin, GONG Xiufeng. Acoustics foundation[M]. Nanjing: Nanjing University Press, 2001.
- [16] Haake A, Dual J. Micro-manipulation of small particles by node position control of an ultrasonic standing wave[J]. Ultrasonics, 2002, **40**: 317-322.
- [17] Townsend R J, Hill M, Harris N R, et al. Modeling of p-article paths passing through an ultrasonic standing wave[J]. Ultrasonics, 2004, **42**: 319-324.
- [18] Yutaka A, Masohiro K, Tadashi W. Study on the bubble motion control by ultrasonic wave[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2002, **26**: 817-826.
- [19] 孙宝江, 乔文孝, 付静. 三次采油中水包油乳状液的超声波破乳[J]. 石油学报, 2000, **21**(6): 97-102.
SUN Baojiang, QIAO Wenxiao, FU Jing. The demulsification with ultrasonic irradiation on oil-in-water emulsion of the tertiary recovery[J]. Acta Petrolei Sinica, 2000, **21**(6): 97-102.
- [20] 时钧, 汪家鼎, 余国琮. 化学工程手册(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.
SHI Jun, WANG Jiading, YU Guozhong. Chemical engineering handbook (Second edition)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996.