

电脱盐装置稳定运行及污染治理问题的研究*

张 华^{1,2} 吴百春^{1,2}

(1. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司)

摘 要 随着原油含盐、金属离子高,酸值和胶质沥青质高,油品性质波动大,电脱盐废水水质差,对后续污水处理系统造成严重冲击,必须对其影响其生产和污染治理的相关因素提出了相应的解决方案。文章分析了原油性质与波动对电脱盐工艺运行与污染产排造成的影响:原油预沉降预处理不够,脱盐率低,乳化程度高影响电脱盐工艺稳定运行。针对这些问题提出了改进生产工艺和强化电脱盐废水处理方面的建议措施:优化电脱盐工艺,强化电脱盐污水处理。可为石化企业劣质重油加工清洁生产和污染防治提供技术支持。

关键词 劣质重油; 电脱盐装置; 电脱盐废水

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.01.004

文章编号:1005-3158(2019)01-0014-05

0 引 言

原油中含有大量的盐和水,为了减轻设备管线的腐蚀和结垢、降低能耗、提高二次加工产品质量、降低催化剂的消耗等,原油进入常减压装置进行加工前要先进行脱盐脱水处理^[1-3],使原油中水的体积分数小于 0.2%,盐的质量浓度小于 3.0 mg NaCl/L。目前,炼厂广泛应用的脱盐技术是电脱盐,在电场与破乳剂的双重作用下,使原油中小水滴聚结成为大水滴,然后在重力场作用下依靠油水密度差将水从原油中分离出来^[4]。

近几年,随着原料油的劣质化、重质化,电脱盐装置在运行过程中暴露出很多问题。特别是原料油乳化严重,电脱盐装置中油水分离困难,导致原油电脱盐脱水合格率低,且其产排污水污染物浓度高、乳化严重,严重冲击后续污水处理系统。但目前还缺乏对电脱盐装置稳定运行及污染产排较系统的问题分析,从而难以为炼化企业提出针对性的解决方案。

本文从原油性质与变化趋势入手,通过大量调研资料分析,说明了电脱盐工艺运行现状与原因,并针对影响其生产和污染治理的相关因素提出了相应的解决方案,可为石化企业劣质重油加工清洁生产和污染防治提供技术支持。

1 原油劣质化、重质化问题

1.1 含盐、金属离子高

对近几年多家炼化企业的 39 套电脱盐装置的炼制原油进行统计,如图 1 所示,发现原油含盐量较高,

平均为 23.43 mg/L,最高 432 mg/L,最低为 3.6 mg/L。原油盐含量高,对电脱盐装置的运行效率要求更高,且随着原油乳化程度的增加,电脱盐工艺的运行效率降低,往往导致原油脱后含盐合格率不高。

此外,原油重质化、劣质化以及采油助剂在原油开采过程中的推广应用,使得原油中的钙离子含量较高^[5-6]。如图 1 所示,对于大部分炼厂的原料油来说,含盐量平均 23.43 mg/L 左右,钙含量也接近 20 mg/L,往往需要投加脱钙剂才能降低钙对后续工艺的影响。

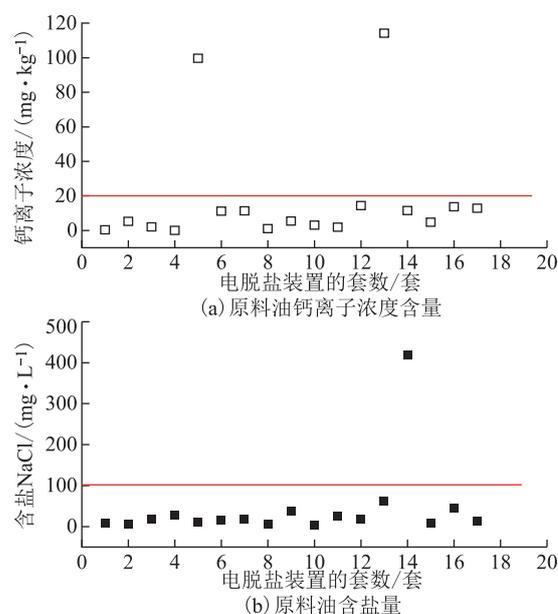


图 1 原料油含盐量和钙离子浓度含量

* 基金项目:国家科技重大专项水体污染控制与治理项目(2017ZX07402-002-02)。

张华,2008年毕业于中国科学院生态环境研究中心环境工程专业,博士,高工。现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司从事石油石化污水处理技术研发与应用。通信地址:北京市昌平区沙河镇西沙电桥西中国石油创新基地 A 座。E-mail:zhang-hua@cnpc.com.cn。

1.2 酸值和胶质沥青质高

环烷酸等天然表面活性剂是提供酸值的主要物质,其存在提高了原油的乳化程度^[7-8]。密度较大的重质原油往往酸值也较高,如图2(a)所示。特别是稠油、超稠油酸值高达5mg KOH/g,这也是大部分稠油电脱盐装置脱盐合格率低于40%一个重要原因。此外,原油密度大,其胶质沥青质含量也高,如图2(b)所示,当电脱盐工艺油水分离效果差时,胶质沥青质也会排入电脱盐污水中,增加污染物负荷,并提高废水的生物毒性。

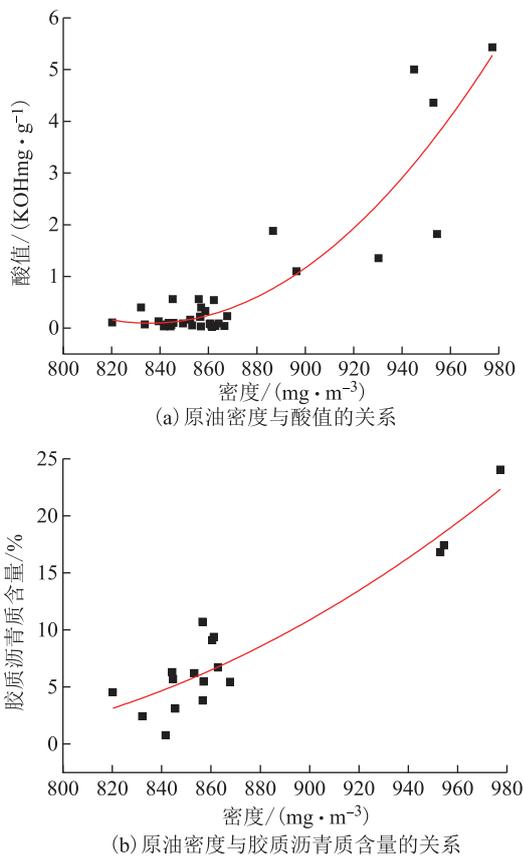


图2 原油密度与酸值、胶质沥青质含量的关系

1.3 油品性质波动大

原油开采和运输方式不同导致原料油性质不同,而且不同区块的原料油会进入混合管线,导致炼厂炼制原料的组成和性质波动大,如长庆原油的采油区块不同,其酸值约0.07~0.13 mg KOH/g。近几年,随着三次采油的深入,大庆原油聚合物含量高、泥沙量大,较前几年油品质量下降,且原油中含水率也有增加趋势,这是因为注采过程中碱性磺酸盐聚合物等乳化剂的投加加剧了原油乳化程度,油包水现象突出。

2 电脱盐装置稳定运行与污染治理

通常,电脱盐装置通过投加破乳剂、注水、静态混合器、混合阀等联动来保障脱盐效果。但原油性质差且波动大,这给电脱盐装置的稳定运行带来了很大的挑战。

2.1 原油预沉降预处理不够

原油开采时带有大量的泥水混合物,需要在沉降罐中进行除砂脱水预处理后才进入电脱盐装置。但鉴于原油劣质化程度加大,泥沙量和含水率提高,之前设计的原油罐的容积无法满足现在的原料油沉降时间需求,无法实现有效的除砂脱水。由于沉降效果差,有些企业原油罐不切水,直接进入电脱盐装置。这必然加重电脱盐装置的运行负荷,导致电脱盐罐底部泥沙沉积,增加其反冲洗频率。且电脱盐罐底排泥困难,又严重影响到电脱盐装置的正常运行。

2.2 脱盐率低

在所调研的电脱盐装置(39套)中仅有46%的装置可以实现100%合格脱盐,大部分装置的脱盐合格率99%左右,对于炼制超稠油等劣质重油的电脱盐装置,其脱盐合格率甚至低于40%。脱盐不合格将会导致一系列的生产问题,如原油加工过程中能耗增加、生产装置腐蚀和设备堵塞、催化剂中毒等,严重影响安全生产和产品质量,进而导致各类污水、污泥和废气等污染失控的问题。

2.3 乳化程度高影响电脱盐工艺稳定运行

2.3.1 破乳难

为了加快原油乳状液的破乳,需要向原油中加入破乳剂。破乳剂的投加量通常不高于20 mg/L,因为提高用量不仅增加生产成本,也无法保证破乳效果,如某企业1000万t/a的电脱盐装置的破乳剂费用约1000万元/a。在对多家炼化企业调研时发现,电脱盐装置破乳剂投加量高于20 mg/L的企业大多炼制密度大、性质差的原油,某些装置即使投加高达60 mg/L的破乳剂也难以达到100%的脱盐合格率。

2.3.2 含油高

电脱盐装置运行时,内部由下而上分别为水层、乳化层和油层。脱盐罐中油水界面的高度,决定了沉积水在脱盐罐中的停留时间,是保证油水分离效果、合格脱盐率的重要指标。一般油水界面高低通过调节切水流量自动控制,如果波动大可利用人工进行手动调节。但原油乳化严重,油水分离效果差,乳化层

厚,不仅脱盐效率降低,且其切水容易带油,电脱盐废水乳化严重,处理难度加大。

2.3.3 反冲洗频率加大

通常,电脱盐罐设计时,反冲洗频率为每周1次。但大部分企业为应对原油劣质化、重质化带来的负面问题,在工艺参数调整方面提高了反冲洗频率或者增加了反冲洗时间。如某企业有三套电脱盐装置,一蒸馏和二蒸馏电脱盐装置采用手动反冲洗,三蒸馏采用自动反冲洗;而且一蒸馏和三蒸馏每天反冲洗一次,分别1 h;二蒸馏虽然每周反冲洗一次,也将反冲洗时间提高至4 h。

此外,电脱盐罐越大,停留时间长,越利于破乳分离,其反冲洗频率也会相应较小。某企业两套电脱盐装置I和II,停留时间不同,分别为23 min和30 min;装置I平均每周反冲洗3次,每次4 h,但会根据实际情况进行调节;装置II则每月反冲洗两次,油品品质差时,每周1次。

反冲洗频率提高,必然增加反冲洗废水水量,同时由于其中污染物浓度增加,对污水处理系统的污染负荷大幅提升,严重冲击后续污水处理系统。

2.3.4 电脱盐废水冲击大

石油炼制电脱盐污水属于高含盐含油污水,水量小,但乳化严重。炼制原料的劣质化、重质化增加了其中环烷酸类、胶质、沥青质等污染物的浓度,加大了电脱盐污水的乳化程度,导致这类含油含盐污水的预处理难度较轻质原油电脱盐污水大很多,不仅增加了隔油池的负荷,其难以生物降解的特性也影响了后续生化工艺的的稳定运行。

而且由于原油性质波动大,电脱盐工艺难以稳定运行,导致电脱盐正常排水与反冲洗废水的水质波动大,特别是反冲洗废水。图3为某企业一蒸馏电脱盐装置的正常排水和反冲洗废水水质,平行测定3 d,其偏差(error bar)反映出很大的水质波动,这必然对后续污水处理系统造成严重冲击。

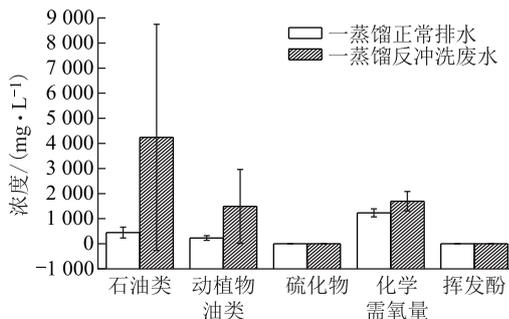


图3 某炼化企业一蒸馏装置电脱盐正常排水和反冲洗废水水质

3 优化电脱盐工艺及加强污染治理的措施

针对电脱盐装置运行及污染治理方面的问题,目前主要有两种改进方式:一是改进电脱盐生产工艺,提高电脱盐效率,削减电脱盐污水的产生量与浓度;二是强化电脱盐污水的破乳除油预处理工艺,降低污染负荷,保证对污水处理系统的稳定运行不造成冲击。

3.1 优化电脱盐工艺

3.1.1 优化工艺参数

从电脱盐温度、注水量、混合强度、破乳剂、注脱盐剂等方面评估电脱盐工艺对电脱盐污水含油及乳化程度的影响,提出相应的改进措施并实施优化,提高电脱盐效率,降低电脱盐污水中的油含量。如某企业根据影响研究结果对电脱盐工艺进行了调整,结果表明合适的破乳剂、适当的原油罐静置时间以及原油性质的稳定是解决污水含油量高的关键,同时保持适宜的油水混合强度、注水量及脱盐温度也能提高电脱盐效率。调整后,电脱盐装置污水脱油效果良好,由调整前的218.9~706.2 mg/L降至123.8~133.4 mg/L,稳定达到环保指标要求(150 mg/L)。

3.1.2 进一步改善原油性质

研究者在优化Merey16重质原油的电脱盐工艺时^[4],采用调酸剂调节注水水质pH值至5.0,将原油中的环烷酸盐尽可能地转化为相应的环烷酸,降低原油乳化程度,3级电场脱水后原油的含水量明显降低,由0.4%下降至0.05%。

3.1.3 加强自动化控制与科学管理

某企业于2016年检修期间对其电脱盐设备进行技术升级改造,安装了Agar电脱盐界位优化控制系统^[9],采用自动控制后,电脱盐罐内油水界面波动明显减小,输出油品含水率和废水含油率保持在工艺要求范围内,特别是在重油等一些极端条件下,Agar电脱盐界位优化控制系统能够确保装置稳定运行。

此外,在生产中根据原油性质优化电脱盐工艺条件,实行科学的管理和高质量的操作,提高电脱盐装置生产水平,是从源头上解决电脱盐污水问题的关键。

3.1.4 采用替代破乳工艺

随着原油乳化程度的提高,破乳剂的使用量也在增加,处理效果并不显著。目前部分炼厂电脱盐装置已经应用超声破乳技术代替或者部分减少了化学破乳剂的投加。中石化齐鲁石化最早于2005年着手研发超声波破乳技术,随后应用于电脱盐装置;长岭石

化于2010年开始应用;中国石油玉门油田2010年开始采用超声波破乳技术处理油田污水,随后其炼化总厂也开始将该技术用于电脱盐破乳;长庆石化于2014年应用了超声波破乳技术处理电脱盐污水,节省并替代加入破乳剂,处理效果优于破乳剂技术。但超声波破乳技术也有一定的适应性,据宁夏石化反映,该企业目前有二套电脱盐设施,均采用超声波技术,其中一套效果较好,另一套由于效果不好,仍然投加破乳剂。

3.2 强化电脱盐污水处理

3.2.1 强化预处理

针对严重影响油水分离、生化单元处理效率的乳化油、环烷酸类、胶质、沥青质等进行重点处理,特别需要保证油含量的去除效率不低于80%。

1) 物理法

典型物理除油技术包括旋流萃取分离技术、过滤等^[10]。某炼油厂常减压装置电脱盐废水(初始废水含油量约为5000 mg/L)在废水温度80℃时旋流萃取分离,废水的含油量小于200 mg/L,分离后油相的含水量约为0.1%,盐质量浓度小于20 mg/L,可回注到常减压装置原料罐循环利用。CN 103755052 B公布了一种石油炼化污水电脱盐黑液的处理方法及系统,利用过滤和油水分离器进行处理,油水分离效果显著。

2) 化学法

氧化反应对电脱盐污水破乳与极性污染物的去除效果显著,尤其是高级氧化技术,如某石化炼油厂电脱盐废水经臭氧处理后COD去除率为51.10%;用臭氧和Fenton试剂联合处理时,COD去除率为77.95%。

此外,电化学破乳除油技术近年来受到广泛关注。利用电场力对乳液颗粒的吸引或排斥作用,使微细油粒在运动中互相碰撞,从而破坏其水化膜及双电层结构,使微细油粒聚结成较大的油粒浮升于水面,达到油水分层的目的。电化学除油方法在石家庄炼化、乌鲁木齐石化等企业已有工业化应用。

3.2.2 强化深度处理

在现有的隔油-气浮-生化处理的基础上,增加深度处理工艺,满足回用需要。重点针对COD偏高、油含量不满足排放标准进行重点处理。

某炼厂电脱盐污水采用除油、气浮、SBR工艺进行处理,处理后的外排污水油含量正常维持在5~8 mg/L,之后新建了一套臭氧催化氧化深度处理装置,处理后出水满足回用需要。中国石化胜利炼油厂电脱盐污水经过传统的隔油-气浮-生化处理后的出水进行次氯酸钠氧化深度处理,出水可满足COD

不高于60 mg/L的回用需要。

此外,CN 103102035 B公布了一种高酸原油电脱盐污水的处理方法,将高酸原油电脱盐污水依次进行除油和悬浮物处理、序批式活性污泥(SBR)处理、絮凝处理、Fenton氧化处理及膜生物反应器(MBR)处理,处理效果显著。CN 103102037 B公布了一种电脱盐污水的处理方法,电脱盐污水依次进行除油和悬浮物处理、膜生物反应器(MBR)处理及光催化膜反应器(PMR)处理。

4 结论

近年来,石油加工劣质原油所占比例不断增加,重油、稠油、高酸油、高含盐原油越来越多,尤其随着原油的深度开采和三次采油技术的广泛应用,原油含水含盐高,泥沙量大,伴有大量的乳化剂、高分子聚合物等,油水乳化程度严重,这给石油炼制装置带来了很大挑战,特别对电脱盐等原油预处理工艺提出了更高的要求。综合分析,可以从以下两个方面进行改善与优化。

电脱盐工艺进料油性质差、波动大,原生产工艺与装置系统的设计已经不能适应现在的生产负荷,不仅严重影响生产效率,还导致污染程度加大,迫切需要开展工艺优化、提高清洁生产水平。

电脱盐废水污染负荷高,乳化严重,水质波动大,应对严重影响油水分离、生化单元处理效率的乳化油、环烷酸类、胶质、沥青质等进行重点处理。但目前还没有广泛的切实有效的处理工艺,还需要开展相关破乳除油技术的适应性研究,从处理效果、成本等方面为炼制装置提供绿色、高效的最佳废水处理工艺。

参考文献

- [1] 张凤华,张永生,娄世松,等.原油电脱盐技术研究进展[J].化工科技,2013,21(1):71-74.
- [2] 梁志勇,张靖.北疆高酸超稠原油预处理研究[J].石油炼制与化工,2014,45(10):28-32.
- [3] DAVUD DAVUDOV, ROUZBEH GHANBARNEZHAD MOGHANLOO. A systematic comparison of various upgrading techniques for heavy oil [J]. Journal of petroleum science and engineering, 2017, 156:623-632.
- [4] 程刚,李泓,刘建春,等.重质稠油的电脱盐、脱水工艺优化及其水滴粒径的变化和分布[J].石油学报(石油加工),2013,29(4):687-693.
- [5] 侯克.RPD原油脱钙剂在电脱盐装置的应用[J].石化技术,2013,20(1):32-35.
- [6] 楚喜丽,张鸿勋.原油脱钙技术及脱钙剂研究进展[J].石油化工腐蚀与防护,2006,23(1):1-4.

- [7] TERESA MISITI. Fate and effect of naphthenic acids on oil refinery activated sludge wastewater treatment systems [J]. Water research, 2013, 47:449-460.
- [8] ARIANA M A PINTOR, VÍTOR J P VILAR, CÍDÁLIA M S BOTELHO, et al. Oil and grease removal from wastewaters: Sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies [J]. A critical review. chemical engineering journal, 2016, 297:229-255
- [9] 刘胜利, 李剑. Agar 电脱盐界位优化控制系统在重油中的应用 [J]. 化工自动化及仪表, 2017, 44 (11): 1082-1084.
- [10] S NOROUZBAHARI, R ROOSTAAZAD, M HESAMPOUR. Crude oil desalter effluent treatment by a hybrid UF/RO membrane separation process [J]. Desalination, 2009, 238:174-182.

(收稿日期 2018-11-19)

(编辑 李娟)

2018 国家能源环境前沿学术讲坛 暨微生物地质学学术研讨会在北京召开

万云洋 董战峰 赵炳鲇 李阳 李根生 王铁冠

2018年12月27—29日,国家能源环境前沿学术讲坛暨微生物地质学学术研讨会在中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室隆重召开。来自中国石化集团,中石油勘探开发研究院,长庆油田,国家环境分析测试中心、中科院微生物所、青藏所、和地球化学研究所,中国石油大学(北京)、北京大学、清华大学、中国地质大学(北京)、北京科技大学、武汉大学、长江大学、生态环境部环境规划院、北京市昌平区科学技术协会、中国自然资源学会等知名企业、科研院所、高校、协会/学会和政府部门等三十余家单位的代表共100余人,围绕前沿领域的国家能源环境和微生物地质学应用研究展开深入研讨。此次会议由北京能源协会及青年专家委员会组织,由中国石油大学(北京)和北京市昌平区科学技术协会共同承办,会议得到了中国石油大学(北京)科学技术处、油气资源与探测国家重点实验室、地球科学学院、化学工程与环境学院和北京新科开源基因科技有限公司等多家单位和企业的支持。

中国科学院和中国工程院三位院士及我国微生物资源和分类学的先驱之一陶天申,全国首批首席科学传播专家楚泽涵,代表我国首获伯杰氏奖章者刘志恒,中国微生物学会秘书长东秀珠,北京大学教授吴晓磊,清华大学教授陈吕军,中国地质大学(北京)教授姚俊,中国石油大学(北京)教授陈践发、张强斌、史权等百余人出席大会研讨。与会者畅所欲言,围绕微生物地质学前沿科学技术,围绕微生物资源,尤其是深部石油微生物资源挖掘和功能研发作深入研讨,高度评价了中国石油大学(北京)在积极开拓深部石油微生物资源方面的超前工作,由于石油微生物资源的特殊性和宝贵性,积极支持中国石油大学(北京)建设微生物地质学研究中心和地下微生物菌保中心(筹),希望汇聚各方力量,高起点高规格高水平的响应国家号召,大力探索地球深部微生物资源,携手各方形成合力共图未来。

中国石油大学(北京)在王铁冠院士的领导下,油气资源与探测国家重点实验室自2006年起就已经开始建设微生物地质学实验室,提出油藏微生物发现计划(ODP),经过十多年的努力探索和积极开拓,开创性的发现深地油藏微生物资源作为地下生物圈,资源量极为丰富,极大地拓展了生命生存的极限,大量的开发出了极端微生物资源,已经储备了上万株具有各种功能特色的石油微生物菌株,并将其特色的应用到我国各大油田,目前已在长庆等油田取得了多方面运用,效果显著,得到各方的高度肯定和积极评级。作为国家计划的一部分,中国石油大学(北京)积极响应2016年国家提出向“地球深部进军”的号召,把微生物作为地球深部新发现的重要资源积极发展,服务国家战略。