电脱盐废水处理技术现状*

刘译阳[1] 焦 伟[1] 曹 强[2] 张 华[1]

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司;2. 中国石油塔里木油田公司质量安全环保处)

摘 要 近几年,随着原料油的劣质化、重质化、乳化严重,造成电脱盐装置在运行过程中乳化困难,从而导致原油电脱盐脱水合格率低。文章介绍了石油炼制企业电脱盐废水的概况和水质特点,针对原油性质恶化、原油预沉降处理时间不够和石油炼制工艺差异三个因素,分析了其对电脱盐废水的盐含量、金属离子含量、酸值、胶质沥青质含量、乳化程度等水质水量特征的影响。介绍了目前电脱盐废水处理技术的进展,结合几个典型炼化企业电脱盐废水处理工艺应用现状,展望了电脱盐废水处理技术的发展趋势。

关键词 石油炼制; 电脱盐装置; 破乳; 废水处理

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2021.01.003 **文章编号**: 1005-3158(2021)01-0011-04

The Status of Electric Desalination Wastewater Treatment Technology

Liu Yiyang[1] Jiao Wei[1] Cao Qiang[2] Zhang Hua[1]

(1. *CNPC Research Institute of Safety & Environment Technology*;
2. *Quality, Safety & Environmental Protection Department, PetroChina Tarim Oilfield Company*)

ABSTRACT In recent years, the serious and widespread inferior, heavy quality and emulsification of raw oil led to the difficulty in the emulsify during the operation of electric desalting unit. Furthermore, the emulsification difficult could lead to low qualified rate of raw oil electric desalting and dehydration. This study introduced the current situation and water quality characteristics of electric desalting wastewater from petroleum refining enterprises, analyzed the impact of the deterioration of crude oil properties, insufficient raw oil pre-sedimentation treatment, and difference processes on the salt content, metal ion content, acid value, gum asphaltene content, emulsification degree of electric desalting wastewater. Besides, this study introduced the development of electric desalting wastewater treatment technology, and the development trend of electric desalting wastewater treatment technology was forecasted based on the application situation of electric desalting wastewater treatment technology in several typical refining and chemical enterprises.

KEY WORDS petroleum refining; electric desalination plant; demulsification; wastewater treatment

0 引 言

电脱盐装置是石油炼制的首要工序,大部分采用二级电脱盐工艺,为了提高脱盐率,有些企业采用三级电脱盐工艺。在电脱盐工艺中,原油易发生乳化,在油水界面处生成乳化界面层,其组成主要有油包水和水包油乳化颗粒、絮状物等,其中絮状物主要由含油污水、沥青质、胶质、蜡及无机盐等组成,对破乳、脱盐造成很大困难[1],且电脱盐反冲洗水含油量高(石油类≥5 000 mg/L,反冲洗频率 1~12 次/月),易对下游污水集中处理设施产生严重冲击。此外电脱盐废水中含有的环烷酸(或环烷酸盐)和沥青质,也是造成下游污水处理设施运行状态波动的重要原因。

1 电脱盐废水

1.1 电脱盐废水概况

电脱盐废水来源有两部分,一是常减压装置正常运行时的排水;二是常减压装置反冲洗时排放的含油污水。相较于电脱盐正常排水,反冲洗废水的组成更加复杂。电脱盐正常排水的来源也有两部分,一是注水后的排

* 基金项目:国家水专项"石油炼制装置废水分质处理循环利用技术与应用研究"(编号:2017ZX07402002-02)。

刘译阳,2016 年毕业于中国石油大学(北京)环境工程专业,硕士,现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司从事难降解废水处理技术研究工作。通信地址:北京市昌平区黄河北街 1 号院 1 号楼,102206。E-mail:yyliu@cnpc.com.cn。

水，二是原油中的含水。通常来说，后者水量较小。

电脱盐污水性质受原料油性质、电脱盐温度、电场强度、破乳剂种类与用量、注水量、水在原油中的分散程度等因素影响。近年来原油重质化、劣质化趋势越来越明显，造成电脱盐废水含油量普遍偏高。

1.2 电脱盐废水特点

电脱盐废水有如下水质特点：废水水量少[2]；悬浮物含量高，颗粒粒径较小，易造成管道的堵塞；有机物含量高，如挥发酚、石油类；COD 值高；氨氮含量高；含盐量大；pH 值高，一般在 7.5～9.5；溶解氧含量较低；残余一定量的破乳剂，乳化程度严重[3]。电脱盐排放水水质情况见表 1。

电脱盐废水中的石油类主要以分散态、乳化态存在，一般传统的储罐、隔油池等重力分离法对乳化油无分离作用；离心分离技术则由于高速旋转会造成二次乳化，除油效果也难以满足要求；聚结分离滤芯、精密过滤分离、膜分离等技术，由于易堵塞、耐冲击性能差、寿命短等缺点，在实际应用中也受到较多限制[4]。

表 1 电脱盐排放废水水质

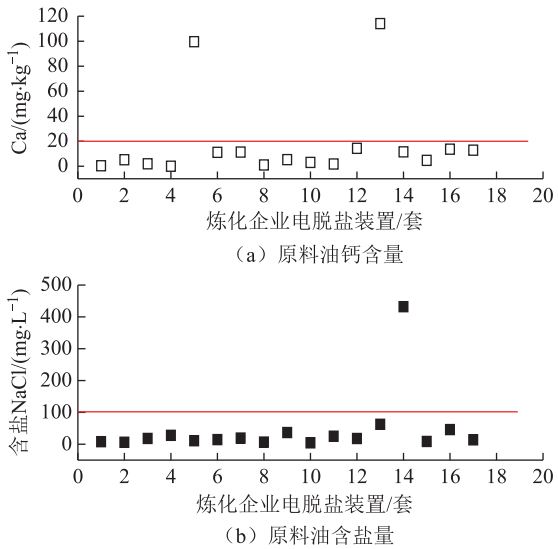
pH 值	浓度/(mg·L^{-1})									水量/(m^3·h^{-1})	来源
	硫化物	Fe^{2+}	Cl^-	酚	COD	氨氮	石油类	Ca^{2+}	含盐量		
8.56	4.81	12.02	1 119.13	21.3	1 185	46.6	—	—	—	—	中石化安庆分公司
8.82	35.8	75	—	38.6	2 450	121	—	79	—	—	中石化燕山分公司
5	2	31	26.8	0.9	440	8.4	—	254	—	—	中石化燕山分公司
—	34.37	—	—	38.97	1 903	248.3	—	—	—	—	武汉石油化工
—	—	—	—	—	407		163	—	—	—	胜利油田某炼厂
—	30	—	—	29.9	2 376	4.48	281	—	720	35	中石化天津分公司
—	—	—	49.3	—	894	64.32	40.9	—	—	—	中石油哈尔滨石化
—	—	—	—	—	4 000～6 000	10～45	10～35	—	—	—	某高酸原油炼油厂环烷酸 150～250 mg/L

2 电脱盐废水水质水量特征的影响因素

2.1 原油性质恶化造成的影响

2.1.1 盐和金属离子含量高

电脱盐装置原料油的含盐量平均为 23.25 mg/L，最高为 430 mg/L，最低为 3.56 mg/L。由于原油含盐量较高，对电脱盐装置的运行效率要求更高。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，钙含量平均接近 20 mg/L，需要投加脱钙剂才能降低钙对后续工艺的影响。



（a）原料油钙含量

（b）原料油含盐量

图 1 原料油含盐量和钙含量

2.1.2 酸值和胶质沥青质含量高

环烷酸是天然表面活性剂，是提供酸值的主要物质，环烷酸的存在增大了原油的乳化程度。目前统计的电脱盐进料中，辽河稠油、超稠油、大港高凝油和克拉玛依稠油等密度大，酸值也均大于 1.0 mgKOH/g，特别是稠油、超稠油酸值高达 5 mgKOH/g。辽河石化四套电脱盐装置，仅加工稀油的电脱盐装置可以实现脱盐合格率为 97%，其他三套装置的脱盐合格率仅 16.42%，35.06% 和 40.24%，酸值较高是电脱盐装置脱盐合格率偏低的一个重要原因。此外，原油密度大，胶质沥青质含量较高，当电脱盐工艺油水分离效果差时，胶质沥青质也会进入电脱盐污水中，增加了处理负荷。

2.2 原油预沉降预处理不够造成的影响

通常，原油需要在沉降罐中进行除砂脱水预处理才能进入电脱盐装置，但是由于原油劣质化程度增大，泥砂量和含水率也较高，原油罐的容积无法满足原料油的沉降时间需求，无法实现有效的除砂脱水。

某些炼化企业的原油沉降时间仅为 6 h,远远低于中石化某些炼厂至少 48 h 的停留时间[5]。目前有些企业的电脱盐装置甚至已无法运行,原料油不经过脱盐处置直接进入常减压装置,造成后续催化装置设备腐蚀严重的问题。

2.3 石油炼制工艺造成的影响

2.3.1 乳化程度高影响电脱盐工艺稳定运行

1)破乳剂具有适应性,不同的破乳剂有一定的配伍性,针对不同原油需要开展效果实验研究,这需要一定的时间周期。随着原油性质不断变化,装置每次更换破乳剂需要一年,会严重影响电脱盐工艺稳定运行。

因此,炼化企业不会频繁地更换破乳剂,而是首先尝试增加破乳剂的投加量。破乳剂的投加量不高于 2 mg/L[6-7],提高用量不仅提高了生产成本,也无法保证破乳效果。

2)超声破乳代替破乳剂或减少破乳剂的使用量。随着原油乳化程度的提高,破乳剂的使用量也在增加,但是处理效果并不显著。据调研,某企业目前已有一套电脱盐装置使用了超声波破乳,其电脱盐污水含油量是未使用超声波技术电脱盐装置的 50%。超声破乳处理效果明显。

2.3.2 增加电脱盐级数

通常电脱盐装置为二级电脱盐,但原料油性质恶化导致电脱盐装置运行负荷加大,脱盐效率不高。因此,部分企业又在二级电脱盐后增加了一级电脱盐。

3 电脱盐废水污染控制技术进展

3.1 常规破乳除油技术

电脱盐废水中的油可分为①悬浮油:大部分以浮油形式存在,其油珠颗粒比较大,一般大于 15 μm;②分散油:悬浮分散于水相中,粒径大于 1 μm 的微小油粒,一般不稳定,可凝聚成较大的油珠[8];③溶解油:一小部分油以分子态或化学方式分散于水体中,形成油—水均相体系,比较稳定,一般浓度低于 5～15 mg/L,难自然分离;④乳化油:电脱盐废水含有表面活性剂,因此油在废水中呈乳状液形态,粒径小于 1 μm,较为稳定,难处理;⑤油—固体物:水体中的油附着在固体悬浮物表面形成油—固体物[9]。

几种主要除油技术的比较如表 2 所示。从表 2 可以看出,化学凝聚、电化学法和电磁分离等技术对乳化油处理效果显著[10]。

表 2　除油技术比选

技术名称	适用范围	优点	缺点
气浮法	分散油/乳化油	效果好,工艺成熟	占地大,浮油难处理
重力分离	浮油/分散油	处理量大,效果稳定	占地大,处理不完全
砂滤	分散油	投资少,出水好	冲洗操作要求高
化学凝聚	乳化油	效果好,工艺成熟	占地大,药剂用量大,污泥难处理
电化学法	乳化油	除油好,连续操作	装置复杂,耗电多,产生氢气易爆炸
电磁分离	乳化油	除油好,占地小	耗电多,工艺未成熟
膜分离法	乳化油/溶解油	效果好,设备简单,费用低	进水要求高,膜难清洗,费用高
超声波	分散油/乳化油	效果好	装置价格高,难以大规模应用
活性污泥	溶解油	出水好,投资少	进水要求高,动力耗费大,费用高
生物滤池	溶解油	适应性强,运行费用低	基建费用高
吸附法	溶解油	出水好,占地小	投资高,吸附剂再生困难
过滤法	分散油/乳化油	出水水质好,投资少,无浮渣	滤床需要反复冲洗

3.2 高速电脱盐技术

和常规技术相比,高速电脱盐技术采用交直流供电,变压器的数量和接电方式选择比较灵活。其中电极为三层水平电极,三个极板通电形成两个强电场,取消了弱电场,该技术处理能力强、罐体小、占地面积小,国内有较多炼厂引进了高速电脱盐技术,其处理轻质原油能够达到理想状态[11]。

3.3 脉冲电脱盐技术

脉冲电脱盐技术是采用脉冲电源供电,形成高压、高频脉冲电场可以瞬间获得较大的电场力,是通常电场力的 3～5 倍,通过控制脉冲频率和占空比,使电脱盐装置不发生电极短路现象[12]。

3.4 现有工艺优化—pH 值调节

研究人员在优化含水率为 1.0%的 Merey16 重质原油电脱盐工艺时发现，在筛选的温度、电场强度、乳化剂用量、注水等条件下，仍不能达到 0.2%的脱水要求。这是因为原油乳化程度高，油水分离困难。Merey16 原油酸值高，为 1.244 mgKOH/g，其中环烷酸和环烷酸盐类物质是主要的酸值来源。环烷酸盐比环烷酸具有更强的表面活性，更容易使原油乳化，导致脱盐、脱水后的原油含水较高。

为了改善原油的乳化程度，工艺优化过程中加入弱酸冰乙酸为调酸剂，调节注水水质 pH 值为 5，从而将原油中的环烷酸盐转化为环烷酸，降低原油乳化程度，提高脱水脱盐效率。结果表明，加入调酸剂后，3 级电场脱盐后原油的含水量明显降低，由 0.4%下降至 0.05%，酸值略有升高，由 1.244 mgKOH/g 升高至 1.246 mgKOH/g，这主要是环烷酸盐转变为环烷酸的贡献[13]。

4 石油炼制企业对电脱盐废水处理工艺改造

近几年，随着原料油劣质化、重质化趋势加剧，电脱盐废水导致污水处理系统受到冲击的问题凸显。部分炼化企业为了保障污水处理系统的稳定达标运行，对于造成较大冲击的电脱盐废水实施预处理。但各企业采用的工艺不尽相同，有些企业简单利用沉降池对电脱盐反冲洗水进行停留沉降处理后，再排入污水处理系统；有些企业则重点针对电脱盐废水及反冲洗水建设了预处理系统，但均缺乏系统研究，没有深入优化运行工艺。下面以几个典型炼化企业为例，简单介绍目前企业对电脱盐废水处理工艺的应用现状。

1）重力沉降法

某炼化企业针对造成污水处理系统严重冲击的电脱盐反冲洗水，建设了沉降池（平均沉降 48 h），进行沉降预处理后再排入污水处理厂。这种措施是利用重力沉降及静置调质去除部分悬浮物、油类，属于技术改造，建设、运行成本低。但目前装置区及污水处理厂并未对这部分废水进行监测，还会时常发生污水处理厂总进水出现悬浮物升高、生化池溶解氧降低的问题。重力沉降法对乳化油的去除作用不显著[14]。

2）化学破乳法

化学破乳法主要是改变乳化液的类型和界面性质，使其不稳定而发生破乳[15]。通常通过投加药剂来实现这一过程，工程上应用较为广泛。

某炼化企业于 2016 年改造建设了电脱盐废水的预处理系统，处理合格后排入污水处理系统。预处理工艺为化学破乳法，将废弃的环烷酸装置罐改造成处理电脱盐正常排水的化学破乳罐，停留时间约 4～5 h；利用废弃的卧式电脱盐罐作为反冲洗水沉降及化学破乳罐，沉降时间约 24 h，3 具卧罐交替使用。处理系统选用管道混合方式投加破乳剂，药剂成本高，约 12 元/t 水。由于该工程属于利旧改造项目，电脱盐装置排放的废水已经冷却，进入化学破乳罐中的废水温度不高于 40℃。理论上，较高温度有利于破乳，因此冷却后的废水破乳效果相对差一些[16]。

3）电化学破乳法

近几年，随着电化学技术在含油含盐废水处理方面的研究深入，部分企业也开始采用电化学工艺处理电脱盐废水，特别是电凝聚—气浮法。该方法利用电场反相破乳、电化学絮凝破乳和微气浮辅助分离等综合作用，实现油水分离，去除水中大部分油类，包括悬浮油、分散油、乳化油和溶解油等[17]。中石化相对较早应用了电絮凝技术处理电脱盐废水，其中济南炼油厂于 2007 年建成了 50 m^3/h 的电脱盐排污水电化学处理装置，石家庄炼油厂于 2008 年建成了 30 m^3/h 的电脱盐排污水电化学处理装置。

5 结论与展望

1）电脱盐工艺由于原料油性质差、波动大，造成电脱盐废水污染负荷高，乳化严重，水质波动大，对于这种具有较大冲击且性质差异大的废水，目前还没有切实有效的处理工艺。

2）化学破乳虽然便于操作，但有一定的适应性，且药剂成本较高。而电化学破乳法利用电场反相破乳、电化学絮凝破乳和微气浮辅助分离等综合作用，能实现油水分离，并能去除水中包括悬浮油、分散油、乳化油和溶解油等大部分油类。因此从运行成本、破乳效率及推广前景综合考虑，可以采用化学破乳与电絮凝组合工艺，能够实现经济高效地处理电脱盐废水。

参 考 文 献

[1] 吴娜娜，谭有晨，李锦卫，等.高浓度切削液废水电絮凝破乳及影响因素实验研究[J].广州化工，2019，47(4)：26-30.

[2] 刘标铭.高酸劣质原油深度脱盐的探讨[J].广石化科技，2012(4)：26-30.

[3] 陈永强，龚小芝，陈发.旋流萃取分离技术处理石化电脱盐废水[J].化工环保，2015，35(3)：297-299.

[4] 刘艺.原油劣质化对高速电脱盐的影响与对策[J].石油石化节能与减排，2013，3(1)：15-21.

（下转第 20 页）