

蓬莱老化原油化学法处理方案研究

马方义*,董健,李昊,王宁,潘岩,葛玉龙,左甜
(中海油炼化化工科学研究院(青岛),山东青岛266500)

摘要:针对蓬莱老化原油破乳脱水困难问题,首先在原油性质分析的基础上提出破乳脱水方案。通过将不同化学药剂与破乳剂进行复配,得到脱水效果较好的化学药剂配方。针对得到的化学药剂配方对上游现场不同油舱的老化油进行脱水实验,结果显示,加入化学药剂经24 h沉降脱水处理后,能够将初始含水量47.5%的老化油含水率降至1%以下。另外,针对油水界面处的絮状物以及脱出水水质进行分析研究,并考察了化学药剂处理后老化油同外输原油掺炼对电脱盐装置的影响。结合上下游针对老化油的不同处理难题,提出老化油预处理加工建议方案,可以满足上下游现场处理脱水要求。

关键词:蓬莱老化原油;化学药剂;复配;脱水;处理方案

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)04-0197-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.046

Study on chemical treatment solutions for aging crude oil produced in Penglai

MA Fang-yi*, DONG Jian, LI Hao, WANG Ning, PAN Yan, GE Yu-long, ZUO Tian
(CNOOC Research Institute of Refining and Petrochemicals, Qingdao 266500, China)

Abstract: Aiming at solving the problem of difficulty in demulsification and dehydration for aging crude oil produced in Penglai, a specific demulsification and dehydration scheme based on analyzing the properties of crude oil. Through the complex formulation of different chemical agents and demulsify agents, the chemical formulation with good dehydration effect is obtained. Dehydration experiments on aging crude oil in different oil tanks are performed over the obtained chemical agent formulation. The results show that the water content of aging crude oil can be dropped from initial 47.5% to below 1% after it has been treated by adding chemical agent for 24 h. In addition, the flocs at the oil-water interface and the quality of removed water are analyzed and studied. The influence of the refining of aging crude oil blended with imported crude oil on the electric desalting unit is investigated. Combined with the different treatment problems of aging crude oil in the upper and lower reaches, a scheme for pretreatment and processing of aging crude oil is proposed, which can meet the requirements of dehydration treatment in the upper and lower reaches.

Key words: aging crude oil produced in Penglai; chemical agent; complex formulation; dehydration; treatment solutions

在原油开采、集输过程由于非常规作业会产生老化油,其中含有FeS、黏土、修井液、钻井泥浆及采油过程中加入的各种化学品等,增加了破乳难度。某油田老化原油具有高密度、高胶质、高酸值等特点,且含水量接近50%。由于生产过程中非常规操作造成其含有大量金属离子杂质,为了将老化原油含水量降至5%以下,加入含磷杀菌剂和破乳剂,导致脱水后原油中含有大量的磷,给下游炼厂的正常加工造成严重的困难,影响炼化企业正常生产^[1]。

老化原油性质复杂,处理难度大,严重影响原油处理系统的正常运行。目前关于老化原油处理方法主要有以下几种^[2]:混掺及回掺处理技术、热化学处理技术、电场处理技术、离心处理技术、超声波处理技术、微波处理技术、生物处理技术等。但不同的处理技术都有其优缺点,本文中主要采用化学法对蓬莱老化原油进行脱水处理,并研发一种新的复合型化学药剂来解决老化原油脱水问题。针对该老化原油脱水困难问题,结合现场工艺条件及老化原油特性,通过将不同化学药剂与破乳剂进行复配,得到

脱水效果较好的化学药剂配方。针对上游现场不同油舱的老化油进行脱水实验,结果显示,加入化学药剂经24 h沉降脱水处理后,能够将初始含水量47.5%的老化油含水率降至1%以下。另外,针对油水界面处的絮状物以及脱出水水质进行分析研究,并考察了化学药剂处理后老化油同外输原油掺炼对电脱盐的影响。结合上下游针对老化油的不同处理难题,提出老化油预处理加工建议方案,可以满足上下游现场处理脱水要求。

1 实验材料及方法

实验所用原油为蓬莱老化原油;TS-860F破乳剂,中海油天津化工研究设计院有限公司提供;复合络合剂,按常规方法自主复配得到,主要成分为乙二胺四乙酸钠(10%~15%)、聚环氧琥珀酸钠(5%~10%)、二乙烯三胺五乙酸钠(5%~15%)、聚天冬氨酸(5%~10%)、柠檬酸(1%~10%)、亚硫酸钠(0.5%~5%)等,具体用量可根据现场油品性质调整;乙醇、石油醚,均为分析纯,西陇化工股份有限公

收稿日期:2017-09-27;修回日期:2018-01-19

作者简介:马方义(1989-),男,硕士,工程师,主要从事炼油设备的腐蚀与防护研究工作,通讯联系人,0532-68979028,maf3@cnooc.com.cn。

司生产。

实验仪器:FM200 高剪切分散乳化机、LC-223 电热恒温鼓风干燥箱、XS204 电子天平、DPY-3ZT 全自动破乳剂评选及电脱盐性能测试仪、JFH-2A 全自动混合器等。

实验方法:针对老化原油破乳脱水的评价采用瓶试法进行,通过测定在相同时间内不同药剂的油水分离速度进行比较,同时观察不同药剂的出水水质及挂壁现象。该方法参考《SY/T 5281—2000 原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)》进行。

2 结果与讨论

2.1 蓬莱老化原油一般性质

实验中所选原油为渤海蓬莱油田老化原油,具体原油性质如表 1 所示。

表 1 蓬莱老化原油一般性质

分析项目	分析数据	分析项目	分析数据
20℃ 密度/(g·cm ⁻³)	0.9575	元素分析/%	
40℃ 黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	483.6	C	85.04
盐含量/(mg·L ⁻¹)	1013.7	H	12.03
水分/%	47.5	S	0.449
残炭/%	7.68	N	0.375
沥青质/%	1.54	金属元素分析/(μg·g ⁻¹)	
胶质/%	35.08	Fe	2660
沉淀物/%	1.88	Ca	719
凝点/℃	-24	Na	4929
酸值/(mg·g ⁻¹)	4.6	Mg	448
灰分/%	1.43	Si	960
		P	80.2
		Al	537

针对表 1 蓬莱老化原油性质进行分析可知,该老化原油 20℃ 密度为 0.957 5 g/cm³,属于重质原油;老化油含水量为 47.5% 左右,盐含量高达 1 013.7 mg/L,同时老化油中的铁、钙、钠、镁含量远高于正常原油含量。由于老化油中过高的金属含量,导致其沉淀物含量高达 1.88%,灰分含量高达

1.43%。另外值得注意的是,未经过任何处理的老化油中 P 含量为 80.2 mg/L, Ni 含量为 34.6 mg/L, Al 含量为 537 mg/L 等。因此,需要特别注意对下游炼厂加工的影响。

该老化油中胶质、沥青质以及硫、氮和金属化合物等天然乳化剂的存在,有利于在油水界面形成稳定的界面膜;另外,该老化油的酸值高达 4.6 mg/g,这些有机酸同含金属的微小颗粒(如氧化铁、硫化亚铁、硫酸钙等)产生很强的化学作用,将固体颗粒物分散在油水界面,形成强度更高的界面膜,从而使得单纯靠重力自然沉降分离几乎不可能实现。

综上所述,蓬莱老化油性质具有“四高”的特点,即密度、黏度、胶质、沥青质含量高;另外老化油中除了含大量的胶质、沥青质,还含有较高的 Fe、Na、Ca、Mg 等金属元素,这些因素正是引起老化油高含水、脱水难的主要因素。为了达到破乳脱水效果,从脱出金属元素的影响机理入手筛选适当的化学药剂并结合破乳剂协同使用^[3],来降低老化油乳状液的稳定性,达到破乳脱水目的。

2.2 化学法处理蓬莱老化油脱水实验

通过对渤海蓬莱油田老化原油的形成原因进行分析可知,该老化油成分复杂,含有许多导电性较强的金属离子等机械杂质,造成破乳脱水困难。为了达到破乳脱水目的,实验计划首先采用不含磷的化学药剂对老化油中的杂质络合脱出,然后加入破乳剂进行热化学沉降破乳脱水。

按照配方 1 号(500 μg/g 复合络合剂 1[#]+2 000 μg/g TS860F 破乳剂)对上游现场 2P、5S 不同乳化油舱的老化油进行化学药剂脱水效果对比考察。实验中分别取 2P 舱、5S 舱老化油于样品瓶中,编号 1~4 号,然后加入配方 1 号化学药剂用量于各样品瓶中,用手摇动 80 次。将各样品瓶放入 65℃ 恒温水浴中进行热化学沉降,记录不同时间的脱水效果。实验结束后取油水界面乳化层上部老化油进行分析,结果见表 2 所示。

(上接第 196 页)

- [9] Matsuda K, Kawazuishi K, Hipochi Y, *et al.* Advanced energy saving in the reaction section of the hydro-desulfurization process with self-heat recuperation technology [J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(16): 2300-2305.
- [10] Smith R. Chemical process: Design and integration [M]. John Wiley & Sons, 2005.
- [11] Johnson E. Sustainability in the chemical industry [M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [12] 张俊峰, 罗雄麟. 换热网络设计方法的研究进展 [J]. 化工进展, 2005, 24(6): 625-628.

- [13] Iwakabe K, Nakaiwa M, Huang K, *et al.* Performance of an internally heat-integrated distillation column (HIDiC) in separation of ternary mixtures [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2006, 39(4): 417-425.
- [14] Luyben W L. Distillation design and control using Aspen simulation [M]. John Wiley & Sons, 2013.
- [15] Waheed M A, Oni A O, Adejuyigbe S B, *et al.* Performance enhancement of vapor recompression heat pump [J]. Applied Energy, 2014, 114: 69-79. ■

表2 不同油舱老化油化学脱水效果

类型	1号2P舱	2号2P舱	3号5S舱	4号5S舱
复合络合剂1#/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	500	500	500	500
860F破乳剂/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	2000	2000	2000	2000
相同时间内的出水量/mL				
0.5 h	80	25	50	65
2 h	140	100	110	95
5 h	150	120	135	125
24 h	160	125	140	125
脱水效果	水质发黄,无挂壁现象	水质轻微发黄,轻微挂壁现象	水质轻微发黄,有少量挂壁现象	水质轻微发黄,基本无挂壁现象
油水界面上部油样含水量/%	0.36	0.46	0.75	0.95

针对表2实验数据进行分析可知,不同油舱的老化原油性质存在一定差异,不同配方的脱水效果也存在一定差异。对于2P舱老化油样品,其中1号、2号相对来说脱水效果较好,脱后原油含水量均在1%以下,并且1号样品的脱出水水质清澈,基本无任何挂壁现象。另外,对于5S舱老化油样品,其中3号、4号相对来说脱水效果较好,脱后原油含水量均在1%左右,并且3号样品的脱出水水质清澈,挂壁较少。

总体来说,对于2P舱以及5S舱的老化油脱水,实验结果显示,采用复合剂1#和860F破乳剂协同使用的适应性及脱水效果更好,均能满足上游现场处理后老化油含水量<5%的脱水要求。

2.3 不同药剂处理后老化油性质对比

表3 化学处理前后老化油性质对比

类型	复合络合剂1#+860F处理后老化油	蓬莱外输正常原油
20℃密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.9390	0.9366
水重量分数/%	0.36	0.10
盐含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	136.4	20.8
胶质/%	39.34	40.69
沥青质/%	0.73	1.03
碳含量/%	86.74	86.8
氢含量/%	12.46	12.61
硫含量/%	0.320	0.310
氮含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	3820	3766
金属元素分析/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
Fe	79.8	5.8
Ca	143	208
Na	18.1	17.0
Mg	12.2	35.8
Si	5.1	3.6
P	7.4	0.7
Al	8.2	0.6
K	16.5	9.9
Ni	30.4	30.4

针对表2中化学药剂处理后的老化油以及蓬莱外输正常原油性质进行对比分析,具体数据见表3。针对表3采用化学药剂处理后老化油性质进行分析可知,该老化原油20℃密度为 0.9390 g/cm^3 ,属于重质原油;处理后老化油含水量为0.36%左右,盐含量为136.4 mg/L,能够满足上游掺炼处理;另外,处理后老化油中Fe含量为79.8 $\mu\text{g/g}$ 、Ca含量为143 $\mu\text{g/g}$ 、Si含量为5.1 $\mu\text{g/g}$ 、P含量为7.4 $\mu\text{g/g}$ 、Al含量为8.2 $\mu\text{g/g}$ 。对比蓬莱外输正常原油性质发现,采用复合剂1#+860F化学药剂处理后的老化油密度、黏度、灰分含量同蓬莱外输原油性质类似,仅其中的金属含量及盐含量有所偏大,能够满足外输原油掺炼要求。

2.4 老化油处理后油水界面絮状物分析

针对表4采用复合剂1#+860F化学药剂处理后老化油的油水界面絮状物结果进行分析可知,絮状物中硫含量高达6589.5 $\mu\text{g/g}$;金属元素分析显示Fe元素含量高达6592 $\mu\text{g/g}$,Ca元素含量为1454 $\mu\text{g/g}$,Mg元素含量为581 $\mu\text{g/g}$,Al元素含量为1136 $\mu\text{g/g}$,Ba元素含量为976 $\mu\text{g/g}$ 。通过对比老化油脱出前与脱出后元素分析数据,说明采用复合剂1#能够将其中的绝大部分金属元素进行络合脱出,从而与破乳剂进行协同反应达到破乳脱水目的。

表4 油水界面絮状物分析结果

分析项目	分析结果	分析项目	分析结果	
碳含量/%	64.03	金属元素分析/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
氢含量/%	11.49		Fe	6592
硫含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	6589.5		P	113
氮含量/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	2353.2		Al	1136
残炭/%	8.58		Ba	976.0
			Ca	1454
			Mg	581

2.5 蓬莱老化油掺炼方案考察研究

为了考察采用化学药剂处理后的老化原油对炼厂电脱盐系统的影响,接下来通过将处理后的老化原油同蓬莱外输原油以合适的比例进行掺炼考察。上游针对处理后的老化油通常要求含水量在5%以内即可满足掺炼要求,而蓬莱外输原油的水含量控制指标通常在0.5%,掺炼后要求蓬莱混合外输原油水含量<1%。因此,处理后老化原油与外输原油的最大掺炼比例为1:8。

老化油掺炼电脱水研究实验过程:采用化学药剂处理后的老化原油与蓬莱外输原油以一定的比例

进行混合,并取 80 g 油样于各样品瓶中,分别对其编号 1~3 号。置于 80℃ 烘箱中恒温,并采用自动混合器搅拌。然后将各样品瓶放入全自动破乳剂评选及电脱盐性能测试仪进行实验。设定电脱水工艺条件为:温度为 130℃,压力 0.45 MPa,注水量 6%,混合次数为 50 次,工频 50 Hz,电场强度 400/800/1 200 V/cm,电场停留时间为 10/15/15 min。待实验结束后观察各样品脱出水量及水质状况,实验结果见表 5 所示。

针对表 5 蓬莱老化原油掺炼电脱水考察结果进行分析可知:①添加有絮状物的老化原油与外输原油 1:8 混合电脱时,脱出水质发黄,同时水层有大量黑色絮状物,难以满足下游炼厂掺炼要求。②将处理后老化油中的絮状物进行脱除后,同样以 1:8 的比例同蓬莱外输原油进行掺炼,结果显示脱除水质有轻微发黄现象,并无任何挂壁及絮状物出现,基本可以满足下游炼厂掺炼要求。③将处理后老化油中的絮状物进行脱除后,接下来以 1:10 的比例同蓬莱外输原油进行掺炼,结果显示脱除水质干净清澈,无任何挂壁及絮状物出现,可以满足下游炼厂掺炼要求。

表 5 蓬莱老化原油掺炼电脱水考察

序号	试样	掺炼比例	脱水效果
1 号	添加有絮状物的老化原油;外输原油	1:8	脱出水质发黄,水层上部有黑色絮状物
2 号	除去絮状物后的老化原油;外输原油	1:8	脱出水质轻微发黄,无挂壁现象
3 号	除去絮状物后的老化原油;外输原油	1:10	脱出水质干净清澈,无挂壁现象

2.6 蓬莱老化原油化学法处理方案

通过蓬莱老化油上游现场脱水试验结果对比可知,采用配方 500 $\mu\text{g/g}$ 复合络合剂 1[#]+2 000 $\mu\text{g/g}$ 破乳剂 860F 进行现场脱水实验,具体配方用量可根据现场油品性质进行调整,并将处理后达标的老化油与蓬莱外输原油以合适的比例进行混合外输。

现场老化原油化学法处理方案:①将储罐中的老化油加热到 65℃ 左右并进行倒仓;②通过倒仓过程,在泵出口处加入合适用量的复合剂 1[#]+860F 破乳剂,然后将加完药剂后的老化油倒仓至 65℃ 左右的储罐中热沉降 24~48 h,每隔 24 h 取样检测,看是否满足脱水要求;③待老化油脱水达标后,将上层干净油样抽出,下层清澈水层外排;④将处理后除去絮状物的老化油与蓬莱外输原油以不超过 1:10 的比

例混合外输,并检测混合后原油含水量是否满足外输指标;⑤将化学处理后油水界面处存在的少量乳化层絮状物单独抽出进入高频电脱水装置进行处理,以避免将絮状物带到下游炼厂产生影响,同时进一步将其中的老化油脱出并以合适的比例与外输原油混掺。

3 结论

(1)蓬莱老化原油含水量为 47.5% 左右,同时其密度、黏度、胶质、沥青质含量高;另外,老化油中含有较高的 Fe、Na、Ca、Mg 等金属元素,正是这些因素造成老化油乳化严重、脱水困难。

(2)对于上游现场 2P 舱、5S 舱的老化油脱水,实验结果显示,采用复合络合剂 1[#](500 $\mu\text{g/g}$) + 860F 破乳剂(2 000 $\mu\text{g/g}$) 协同使用的适应性及脱水效果更好,经 24 h 沉降脱水处理后,能够将初始含水量 47.5% 的老化油含水率降至 1% 以下。

(3)对比蓬莱外输正常原油性质发现,采用复合络合剂 1[#]+860F 化学药剂处理后的老化油密度、黏度、灰分含量同蓬莱外输原油性质类似,仅金属含量及盐含量有所偏大,能够满足外输原油掺炼要求。

(4)针对化学处理后老化油的油水界面处絮状物分析可知,絮状物中硫含量高达 6 589.5 $\mu\text{g/g}$;Fe 含量高达 6 592 $\mu\text{g/g}$,Ca 含量为 1 454 $\mu\text{g/g}$,Mg 含量为 581 $\mu\text{g/g}$ 。通过对比化学法处理前后的老化油元素分析数据,发现采用复合络合剂 1[#]能够将其中的绝大部分金属元素进行络合脱出,从而与破乳剂进行协同反应达到破乳脱水目的。

(5)针对蓬莱老化原油掺炼方案进行考察可知,添加有絮状物的老化原油与外输原油混合电脱时,脱出水质发黄,水层有较多黑色絮状物,难以满足下游炼厂掺炼要求;将处理后老化油中的絮状物进行脱除后,以 1:10 比例同蓬莱外输原油进行掺炼电脱,脱除水质干净清澈,无任何挂壁及絮状物出现,可以满足下游炼厂掺炼要求。

参考文献

- [1] 刘吉云,李明迪,曹彩凤,等.老化油处理工艺技术研究[J].石油规划设计,2016,(5):26-31.
- [2] 王兆坤.油田老化油电脱水新工艺及设备的研究[D].青岛:中国石油大学,2012.
- [3] 李美蓉,李冉冉,蒲铭.环烷酸铁对老化原油破乳的影响及脱铁机理研究[J].石油炼制与化工,2013,(3):36-40. ■