

炼油厂焦化装置脱钙废水回收工艺研究

杨 猛*, 严文强

(新疆石油工程设计有限公司, 新疆 克拉玛依 83400)

摘要:通过对原油焦化工艺产生的脱钙废水进行取样分析,根据其组成确定对其中的醋酸采用萃取、共沸、汽提组合提纯的加工路线进行回收利用,使得脱钙废水水质得到改善,还可以提升装置焦炭产品的等级,每年可获得利润 1 038 万元。

关键词:原油焦化;醋酸回收;萃取;共沸;汽提;焦炭

中图分类号:TQ072

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)06-0195-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.06.045

Research on recovery process for decalcification wastewater in coking unit of refinery

YANG Meng*, YAN Wen-qiang

(Xinjiang Petroleum Engineering Co., Ltd., Karamay 834000, China)

Abstract: The decalcification wastewater from crude oil coking process is sampled and analyzed. Based on the composition obtained, a combining purification processing route including extraction, azeotropic and stripping is employed to recover and utilize acetic acid in the wastewater, which can improve the quality of decalcified wastewater and improve the grade of coke produced in the crude oil coking unit. The use of this processing route can generate a profit of RMB 10.38 million per year.

Key words: crude oil coking; acetic acid recovery; extraction; azeotrope; stripping; coke

克拉玛依石化公司(以下简称“克石化”)每年通过原油焦化工艺加工来自风城油田的超稠原油和车排子油田原油,由于原油中钙含量高(风城超稠原油达 250 $\mu\text{g/g}$,车排子油田原油高达 1 800 $\mu\text{g/g}$),这些金属钙盐中有 90%以上残留在焦炭中,导致所产焦炭灰分偏高,质量等级下降,甚至无法销售,影响企业经济效益。为了提高焦炭质量等级,充分实现效益最大化,克石化开发出了原油脱钙技术,原油脱钙率达 84%以上,取得了良好的工业化应用效果,但仍存在部分问题。

随着环保要求的不断提高,对装置的外排废水规定了排放限值。焦化装置使用脱钙剂对原油进行脱钙后产生的高 COD 废水(以下简称“脱钙废水”),醋酸含量较高,不满足排放标准,严重制约了原油焦化装置的发展,因此需对脱钙废水进行处理。根据研究分析选用液液萃取、共沸精馏、蒸汽汽提组合提纯的加工路线对废水中的醋酸进行回收利用,处理后的废水水质得到了改善,缓解了环保压力,解决了影响装置发展的制约因素,延长了装置产品链,形成一套完整的原油脱钙技术,提高了企业的市场竞争力。

1 焦化装置脱钙技术存在的问题

(1) 脱钙废水冲击污水处理场

克石化对原油脱钙技术进行多次试验,在试验

过程中排放的废水都会冲击污水场,最终导致污水外排化学耗氧量指标不达标,严重影响了中水回用量,甚至影响公司 COD 减排总量的完成。原油脱钙排水中 COD 高达 5 000~15 000 mg/L ,脱钙污水中富含小分子有机酸,生化系统很难降解,且已建的污水处理场进厂要求 $\text{COD} \leq 3 000 \text{ mg/L}$ 。通过对比监测结果,发现无论是焦化装置的总外排口还是电脱盐单元外排口的特征污染物 COD 浓度都有较大幅度上升。其中,焦化装置污水总外排口增长了 86.7%、电脱盐单元外排口增长 164.5%,其他特征污染物均有不同程度的变化。

(2) 影响电脱盐正常脱盐脱水

脱钙废水中钙渣因溶解度的变化在电脱盐罐内沉积,随着装置的运行,脱盐罐底沉渣不断增加,水相停留时间缩短,油水界面波动,原油带水进入电场,脱盐电流升高而跳闸。另外,电脱盐排水中除钙镁离子可以除去外,其他的离子会逐渐富集,造成电脱盐注水电导率升高,引起脱盐电流升高。

(3) 脱钙成本高

由于脱钙再生系统存在结垢、过滤问题,再生系统无法正常运行,产生的脱钙废水采用直接排放的方式进行,直接排放不仅浪费了其中可回收的脱钙剂,增加脱钙工艺的原料成本,同时高钙、高 COD 的废水含酸量较高,在装置的运行过程中,对相关的管

线、设备和下水系统均会有一定的腐蚀作用,为了保证装置的长周期运行,选用耐酸性能好的管材和设备材料,大大增加了投资费用。

2 脱钙废水物性数据

对原油焦化装置的脱钙废水进行取样分析,得到了脱钙的物性数据,具体物性数据见表 1。

表 1 脱钙废水物性数据表

pH	3.7	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	380
组成(质量分数)/%		盐含量/%	0.5
水	96.50	电导率/(μs·cm ⁻¹)	3340
醋酸	3.0	酸值(水中酸浓度)/%	3
盐类	0.50	COD 含量/(mg·L ⁻¹)	35000
硫含量/(mg·L ⁻¹)	400		

3 解决措施

针对原油焦化工艺脱钙技术存在的问题,需将脱钙废水中的醋酸分离出来。根据脱钙废水的组成,利用水和醋酸在萃取剂中溶解度的不同,水和萃取剂形成非均相共沸物的原理,选用液液萃取、共沸精馏、蒸汽汽提 3 个工段组合的工艺将脱钙废水中的醋酸进行分离提纯。

4 工艺技术路线

(1) 液液萃取

液液萃取法又称溶剂萃取,亦称抽提(通用于

(上接第 194 页)

3 结论

通过在制膜过程中对 PP 分离膜进行亲水改性得到分离膜产品,将改性产品应用于工业示范装置,运行结果良好,证明本改性方法稳定有效。

(1) 采用亲水改性剂 P4 嵌入-包埋,5% 的 HL 共混改性和 10% 的 P4 二次改性均能对 PP 膜进行亲水改性,改性后提高了膜的纯水通量,二次改性 PP 膜纯水通量稳定性优于单一方法改性 PP 膜。

(2) HL 共混改性 PP 中空纤维膜和 P4 二次改性膜制备的膜组件应用于工业催化剂生产废水处理双膜装置,产水水质满足双膜工艺要求,-40 kPa 压力下 2 组 PP 膜通量分别为为 11.2、17.3 L/(m²·h),HL 共混改性 PP 中空纤维膜通量高于 P4 二次改性的 HL 改性 PP 膜,并且 P4 二次改性的 HL 改性膜对浊度的处理优于 HL 改性 PP 膜。

石油炼制工业),是一种用液态的萃取剂处理与之不互溶的双组分或多组分溶液,实现组分分离的传质分离过程,是一种广泛应用的单元操作。液液萃取法的传质推动力是待分离溶质在 2 个基本上互不相溶的液相间分配的差异。

根据水和醋酸在萃取剂中溶解度不同的原理,选用与醋酸容易分离的醋酸异丙酯作为萃取剂,将原料中的大部分水从液液萃取塔的塔釜脱除。

(2) 共沸精馏

精馏法是借助液体混合物中各组分挥发性的差异而进行分离的一种操作方法。当混合液中组分的沸点相距很近时,用蒸馏的办法已无效,这时需采用塔效率较高的精馏柱对混合物进行处理,在精馏柱内,经过多次的部分气化和部分冷凝后,最终可以在气相中得到较纯的轻组分,而在液相中得到较纯的重组分^[1]。

共沸精馏是在分离组分中加入共沸剂,影响其挥发度并与其中一个组分形成共沸物。利用水和醋酸异丙酯形成非均相共沸混合物的特点,将水从共沸塔的塔顶脱除,醋酸从塔釜采出。

(3) 蒸汽汽提

利用组分间的挥发度的不同,选择廉价的蒸汽作为介质,将蒸汽从汽提塔塔底进入,在塔内进行逆流接触,上升的蒸汽将相对挥发度高的组分从塔顶馏出,相对挥发度低的组分从塔釜采出。

参考文献

- [1] 刘贯一.聚丙烯中空纤维膜表面亲水改性试验[J].河北理工学院学报,2000,22(4):80-85.
- [2] 芦文慧,黄肖容.聚砜超滤膜亲水改性的研究进展[J].现代化工,2017,37(8):23-27.
- [3] Hiroya H, Kiyonobu O, Toshinobu K, et al. Porous polyefin fiber: JP, 63-287459[P]. 1990-05-22.
- [4] Jin Kie Shim, Hee Seok Na, Young Moo Lee, et al. Surface modification of polypropylene membranes by γ -ray induced graft copolymerization and their solute permeation characteristics [J]. Journal of Membrane Science, 2001, 190: 215-226.
- [5] Wang Chan-chan, Yang Feng-lin, Liu Li-fen, et al. Hydrophilic and antibacterial properties of polyvinyl alcohol/4-vinylpyridine graft polymer modified polypropylene non-woven fabric membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 345(1/2): 223-232.
- [6] 宫晓娜.嵌入-包埋法改性聚烯烃多孔膜的研究[D].杭州:浙江大学,2012.
- [7] 奚振宇,王玉杰,杨永强,等.聚丙烯对热致相分离法制备分离膜结构的影响[J].化工新型材料,2016,44(9):202-204. ■

5 工艺流程简述

(1) 萃取工艺部分

来自原料储罐的原料(含醋酸废水)从萃取塔上部进入,来自共沸塔分相罐的萃取剂醋酸异丙酯从萃取塔塔底进入,萃取剂与含酸废水在塔内逆流接触,含酸废水中的醋酸和少量水被萃取剂萃取到萃取塔塔顶,经澄清分相后,塔顶萃取相进入共沸塔进料预热器,经过预热升温后,进入到共沸塔。含酸废水中的大部分水及少量溶解在水中的醋酸异丙酯作为萃余相从萃取塔塔釜排出。

(2) 共沸工艺部分

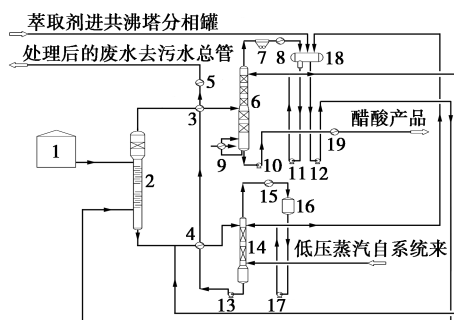
萃取塔塔顶的萃取相经过共沸塔进料预热器预热后,从共沸塔中部进入。利用共沸精馏的原理,经共沸塔再沸器加热后,醋酸异丙酯和水形成共沸物,先通过共沸塔塔顶空冷器进行一级冷却,然后进入共沸塔冷凝器进行冷凝。冷凝后的凝液进入共沸塔分相罐进行分相,分相后,油相经共沸塔油相泵增压后,作为萃取剂返回到萃取塔的塔底;水相经共沸塔水相泵增压后,一部分作为共沸塔的回流返回至共沸塔塔顶,另一部分与萃取塔塔釜排出的萃余相混合后,进入汽提塔进料预热器,预热后作为汽提塔的进料。醋酸产品从共沸塔的塔釜排出,经共沸塔釜液泵增压后,进入醋酸产品冷却器进行冷却,经冷却后外输至醋酸产品中间罐。开车和正常操作的醋酸异丙酯从共沸塔分相罐补入系统。

(3) 汽提工艺部分

来自萃取塔塔釜的含少量醋酸异丙酯的萃余相和来自共沸塔分相罐的一部分水相混合,经汽提塔进料预热器预热后,从汽提塔顶部进入,来自系统的低压蒸汽从汽提塔底部进入。经过蒸汽加热后,醋酸异丙酯与水形成共沸物,进入汽提塔冷凝器,冷凝后的凝液进入汽提塔回流罐。回流罐的液体经汽提塔回流泵增压后,一部分作为回流返回至汽提塔中,另一部分回送至共沸塔分相罐。合格的废水从汽提塔塔釜采出,经汽提塔釜液泵增压后,进入汽提塔进料预热器,为汽提塔进料预热,然后进入共沸塔进料预热器,为共沸塔预热,最后经废水冷却器冷却后出界区。

工艺流程简图如图1。

通过对脱钙废水进行处理后,得到了目标产品醋酸,醋酸的组成成分详见表2。



1—原料储罐;2—萃取塔;3—共沸塔进料预热器;4—汽提塔进料预热器;5—废水冷却器;6—共沸塔;7—共沸塔塔顶空冷器;8—共沸塔塔顶冷却器;9—共沸塔再沸器;10—共沸塔釜液泵;11—共沸塔水相泵;12—共沸塔油相泵;13—汽提塔釜液泵;14—汽提塔;15—汽提塔冷凝器;16—汽提塔回流罐;17—汽提塔回流泵;18—共沸塔分相罐;19—醋酸产品冷却器;

图1 工艺流程简图

表2 醋酸产品的组成(质量分数)

产品名称	水	醋酸	盐类	醋酸异丙酯	异丙醇
醋酸产品	0.6286	98.8417	0.5297	0.00	0.0000
处理后的废水	99.3771	0.1270	0.4932	0.00	0.0027

6 经济效益

通过对克石化原油焦化工艺产生的脱钙废水回收工艺进行研究分析,对脱钙废水中的醋酸回收利用,回收的醋酸可作为原油焦化工艺的原料。同时,按照研究的工艺技术路线实施后可以实现脱钙剂的再利用,可降低原油脱钙成本,大大降低了加工原油中钙含量,减少这些金属钙盐在焦炭产品中的残留,提高焦炭质量和等级,消除不合格石油焦炭,可使不合格石油焦等级至少达到3B的标准,甚至提升3个档次上升至1B,产品结构符合市场需求,每年可以获得利润1 038万元。

7 结语

按照萃取、共沸、汽提组合提纯的加工路线实施后,可以将原油焦化工艺脱钙后产生的高COD废水中的醋酸进行回收利用,不仅可以降低装置吨油脱钙的能量消耗,而且经处理后的脱钙废水能够满足公司现有污水处理装置的进水水质要求,最终形成一套完整的脱钙工艺技术,减小了企业在环保方面的压力,具有很好的经济和环保效益。

参考文献

- [1] 杨春平,曾光明,陈福明,等.从水溶液中分离回收醋酸方法的评述[J].化工环保,1995,(2):78-82. ■