

急冷油塔污垢清洗试剂配方的试验研究

周梅¹, 蔡晓君^{1*}, 窦艳涛¹, 从润林^{1,2}

(1.北京石油化工学院机械工程学院, 北京 102617; 2.北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100124)

摘要:急冷油塔是乙烯装置的重要组成部分,在生产过程中由于污垢不断沉积而易产生堵塞现象。通过分析确定了燕山石化乙烯生产过程中的急冷油塔装置污垢成分主要为醇、炔烃、芳烃以及烷烃等重油垢;进行了清洗剂成分的选择与复配;通过正交试验和极差分析法得出最佳清洗剂配方:在100℃温度下,以重柴油为基液,其他表面活性剂AEO-3(15%)、JFC(5%)和快速渗透剂T(10%)为辅助试剂;用调配好的清洗剂对填料环进行清洗,清洗效果非常好。该清洗剂配方可应用于化学在线清洗急冷油塔实际作业。

关键词:急冷油塔;重油垢;在线清洗;表面活性剂;清洗

中图分类号:TQ413

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)04-0141-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.031

Experimental study on formula of dirt cleaning reagent for quench oil tower

ZHOU Mei¹, CAI Xiao-jun^{1*}, DOU Yan-tao¹, CONG Run-lin^{1,2}

(1.Mechanical Engineering College, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2.College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Quench oil tower, an important part of an ethylene cracker, is easy to be clogged due to accumulation of dirt in the production process, which affects the ethylene production. Through analysis by Fourier infrared, the dirt samples from the quench oil tower in the ethylene cracker of Sinopec Yanshan Petrochemical Company contains mainly heavy oil dirt such as alcohol, alkyne, aromatic hydrocarbon and alkane. On the basis of a brief discussion of the fouling scale mechanism, a chemical online cleaning method is adopted, and the selection and compounding of the cleaning agent components are carried out. The reagents are compounded by orthogonal test and analyzed by the range analysis method to obtain the best reagent formulation that at 100℃, with heavy diesel as the base fluid, other surfactants such as AEO-3 (15%) and JFC (5%) and fast penetrant T (10%) are used as auxiliary reagents. The packing ring in the tower is cleaned with the prepared cleaning agent, achieving a very good cleaning. This cleaning reagent formula can be applied to the actual operation of chemical online cleaning a quench oil tower.

Key words: quench oil tower; heavy oil dirt; on-line cleaning; surfactant; cleaning

急冷油塔分离裂解各种油的组分并回收热量,是乙烯装置重要的组成部分^[1]。急冷油会随着在系统中停留时间的延长,其中大量的不饱和烃会发生聚合反应缩合为沥青和胶质,导致急冷油的黏度上升^[2-3]。聚合物的积累沉积导致塔内死角处结垢,时间越长,结垢越多,塔底重油在较高温度下可能发生结焦,造成塔底出口堵塞,甚至造成装置停车^[4-5]。

结垢区一般在死角或难清洗的地方,物理清洗效率不高并且容易损伤装置内部,在损伤处更容易结垢。物理清洗难以达到理想效果,因此选择化学清洗方式对急冷油塔进行清洗^[6]。化学清洗的关键要素是清洗剂的成分,清洗剂可能对不同的污垢有不同的作用,或对同一种污垢具有2种或2种以上的作用^[7]。

笔者以聚乙烯装置的急冷油塔污垢为研究对象,针对急冷油污垢的多种表面活性剂,多种单一的表面活性剂在相同条件下除垢效果,选出溶解污垢效果较好的表面活性剂进行复配并通过正交试验选择最优的清洗剂配方^[8-9]。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验研究中的污垢取自燕山石化乙烯生产过程中的急冷油塔装置。该污垢的颜色为棕褐色,质量较轻,容易碎,质地脆。主要由于不饱和烃在高温条件下发生聚合反应在装置内部堆积造成,不及时清洗会影响乙烯的生产^[10]。

通过傅里叶红外分析仪检测该污垢主要成分,如图1所示^[11]。

收稿日期:2018-07-11;修回日期:2019-01-29

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(3132010)

作者简介:周梅(1993-),女,硕士研究生,研究方向为化工设备,1473817161@qq.com;蔡晓君(1963-),女,硕士,教授,研究方向为化工设备和机械设计,通讯联系人,caixiaojun@bipt.edu.cn。

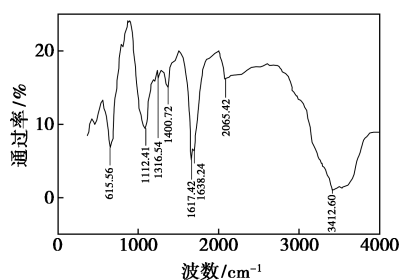


图 1 IR 分析结果

由图 1 可以看出, 3 412、2 065、1 638、1 617 cm^{-1} 和 1 112 cm^{-1} 处分别对应羟基、炔烃、双键、苯环和 C—C 单键伸缩振动吸收, 可见该污垢主要元素为 C、O, 其成分中含有醇、炔烃、芳烃以及烷烃等。根据极冷油塔的工作原理及污垢颜色与质地可知, 污垢中还含有苯环、萘、蒽等成分, 这种污垢属于化工行业污垢中的重油垢^[12]。因此最好选用化学在线清洗方式进行清洗, 能够更高效快速地将污垢剥离和溶解^[13-14]。

1.2 试验仪器

傅里叶变换红外光谱仪、电子微量天平(精度为 0.01 mg)、微电脑电热板、烧杯、温度计、玻璃棒、量筒、带有刻度的吸管等。

1.3 清洗剂成分确定

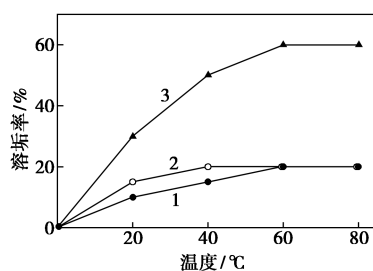
清洗剂配方试验的主要目的是选择清洗基液和表面活性剂^[15]。

1.3.1 清洗基液选择

乙烯生产过程中的中间产品有重柴油、急冷油和柴油, 根据相似相溶原则选择中间产物作为清洗基液清洗效果会更好, 且清洗后的废液无需排放, 可再次作为化工原料投入生产中。因此拟定从 3 种选用 1 种作为清洗基液, 具体做法为: 用烧杯分别量取 10 mL 的柴油、急冷油、重柴油, 然后量取等量的 0.1 g 的污垢放入烧杯中。将恒温加热平台温度设置为 50℃, 观察污垢溶解的情况。一段时间后将污垢过滤烘干计算除垢率。选择清洗效果较好的作为污垢清洗基液。

试验中可以观察到, 柴油中的污垢软化, 溶解逐渐减小, 反应效果不明显; 急冷油中的污垢开始时没有明显变化, 几乎不反应; 重柴油反应剧烈, 污垢快速溶解。3 种清洗基液的除垢效果如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 重柴油的清洗效果最好。这是由于重柴油是乙烯生产的中间产物, 是由天然石油等经分馏或裂化而得, 与轻柴油相比, 质量要求较宽、十六烷值较低、黏度适宜、不腐蚀设备、残炭较



1—急冷油; 2—柴油; 3—重柴油

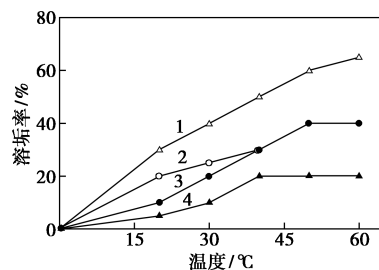
图 2 3 种清洗基液的除垢效果

低, 适合作清洗基液。

1.3.2 表面活性剂选择

由于表面活性剂同时具有亲水基和疏水基, 因此具有吸附、渗透、乳化、溶解、洗涤等作用^[16-17]。针对急冷油污垢选择表面活性剂聚氧乙烯辛基苯酚醚-10 (OP-10)、脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO-3)、脂肪醇聚氧乙烯醚 (JFC)、椰子油脂肪酸二乙醇酰胺 (6501)、顺丁烯二酸二仲辛酯磺酸钠 (快速渗透剂 T), 考察单一表面活性剂在相同条件下的除垢效果, 选出溶解污垢效果较好的表面活性剂进行复配, 最终通过正交试验选择最优的试验配方。

加入 OP-10 的烧杯反应剧烈, 污垢快速分解在试剂中, 随时间增加反应程度减小, 污垢沉积在烧杯底部; 加入 AEO-3 的烧杯中反应同样剧烈, 污垢溶解较快; 加入 6501 的烧杯中几乎无反应; 加入快速渗透剂 T 的烧杯中污垢快速膨胀、溶解, 清洗试剂颜色变浑浊, 一段时间后污垢溶解较多; 加入 JFC 的烧杯中污垢几乎不反应, 但是污垢逐渐软化。初选出的 4 种除垢效果较好的表面活性剂除污率曲线如图 3 所示。



1—快速渗透剂 T; 2—AEO-3; 3—OP-10; 4—JFC

图 3 表面活性剂的除垢效果

前面试验中所用单个试剂对污垢溶解力较小, 因此, 在 JFC、OP-10、快速渗透剂 T 和 6501 中分别加入 AEO-3, 以重柴油为基液进行溶垢试验。

AEO-3 与 JFC 水油相溶程度及污垢溶解程度最佳, OP-10 效果差于 JFC, 但较另外 2 种化学试剂

效果好,并在清洗烧杯过程中,直接用清水清洗即可,无污垢及重柴油、化学试剂等残留,为最理想的清洗状态。

1.3.3 温度水平的确定

温度会影响污垢的清洗效率,因此设置不同的温度条件观察清洗效果,最后选出最佳温度,所以,将温度因子作为变量进行正交试验。但结合安全和清洗污垢实际情况选择 60、80、100℃ 为试验中的温度变量。

1.4 试验方案

清洗效果较好的 4 种清洗试剂中,OP-10 和 AEO-3 均可作乳化剂使用,其中 OP-10 是亲水性乳化剂,AEO-3 是亲油性乳化剂^[18]。通过试验比较发现,OP-10 作乳化剂时非常不容易清洗,所以选择 AEO-3 作乳化剂。快速渗透剂 T 是一种阴离子表面活性剂,可以作渗透剂和润湿剂使用,且阴离子和非离子复配的清洗试剂清洗效果更佳,JFC 作为渗透剂使用。

采用正交试验进行清洗污垢试验^[19],正交试验因素为乳化剂 AEO-3(A)、渗透剂 JFC(B)、快速渗透剂 T(C)和试验温度(D)4 个因素。各因素的水平数为:乳化剂 AEO-3, $A_1 = 5\%$ 、 $A_2 = 10\%$ 、 $A_3 = 15\%$;渗透剂 JFC, $B_1 = 5\%$ 、 $B_2 = 10\%$ 、 $B_3 = 15\%$;快速渗透剂 T, $C_1 = 5\%$ 、 $C_2 = 10\%$ 、 $C_3 = 15\%$;试验温度, $D_1 = 60\text{℃}$ 、 $D_2 = 80\text{℃}$ 、 $D_3 = 100\text{℃}$ 。清洗试验采用 $L_9(3^4)$ 正交表。每次试验污垢取 0.3 g,清洗基液重柴油取 100 mL,污垢溶解后停止加热,记录污垢溶解时间。

2 试验结果与分析

采用正交试验进行溶垢试验,并用极差分析法对试验结果进行分析,污垢溶解的时间为记录的试验结果^[20]。清洗试验方案及试验结果分析如表 1 所示。

由表 1 可以看出,在 A、B、C 及 D 4 个影响因素中,D 的影响因素最大,其次为 A 和 C,B 的影响最小。溶垢试验结果中,A 为 15%、B 为 5%、C 为 10%、D 为 100℃ 时的溶垢效果最好。通过极差分析法可以确定试验清洗试剂的最佳配方是:在温度 100℃ 下,以重柴油为基液,其他表面活性剂 AEO-3 (15%)、JFC (5%)、快速渗透剂 T (10%) 为辅助试剂。经验证,溶解 0.3 g 污垢耗时 10 min。

用最佳试验试剂清洗配方对粘有污垢的填料环进行清洗试验,清洗效果非常好。

表 1 正交试验结果分析表

试验号	A w(AEO-3)/ %	B w(JFC)/ %	C w(快速渗透 剂 T)/%	D 温度/ ℃	溶解 时间/ min
1	5	5	5	60	35
2	5	10	10	80	22
3	5	15	15	100	19
4	10	5	10	100	16
5	10	10	15	60	32
6	10	15	5	80	25
7	15	5	15	80	17
8	15	10	5	100	15
9	15	15	10	60	31
N_{j1}	76	68	75	98	
N_{j2}	73	69	69	64	
N_{j3}	63	75	68	50	
n_{i1}	25.33	22.67	25	32.67	
n_{i2}	24.33	23	23	21	
n_{i3}	21	25	22.66	16.67	
极差 R	4.33	2.33	2.34	16	
主次顺序	温度>AEO-3>快速渗透剂 T>JFC				
优水平	AEO-3(15%)、JFC(5%)、快速渗透剂 T(10%)、温度为 100℃				
优组合	$(A_3B_1C_3D_3)$				

3 结论

(1) 急冷油塔结垢区一般在死角处,物理清洗达不到理想效果,需用化学清洗方式清洗。

(2) 不同试剂对不同污垢作用效果不同,急冷油塔污垢主要成分为醇、炔烃、芳烃以及烷烃等。因此采用阴离子和非离子表面活性剂复配的办法,利用正交试验进行溶垢试验并采用极差分析法进行分析,得出最佳配方为:在温度 100℃ 下,以重柴油为基液,其他表面活性剂 AEO-3 (15%)、JFC (5%)、快速渗透剂 T (10%) 为辅助试剂。

(3) 由于以重柴油为清洗试剂基液,原料价格低廉,清洗后的废液不必排污,可回收作为化工原料再次用于生产环节。此化学清洗剂配合在线清洗方式,可使清洗效果更佳。

参考文献

- [1] 全先亮. 乙烯装置急冷系统模拟——混合组分法[A]. 中国化工学会. 第二届全国塔器及塔内件技术研讨会会议论文集[C]. 中国化工学会, 2007: 4.
- [2] 刘陆军, 李东风. 乙烯装置急冷油系统减粘技术的研究进展[J]. 化工时刊, 2005, (12): 43-47.

(下转第 145 页)

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Nicolet - MX - 1E 型红外光谱仪, 日本 Nicolet 公司生产; BS124S 型万分位电子天平, 德国 Satorious 公司生产; DW-2 型多功能电动搅拌机, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; DZF-6050 真空干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司生产; 85-2 型恒温磁力搅拌机, 上海司乐仪器厂生产; Leitz-AMR-1000 型扫描电子显微镜, 德国 Leitz 公司生产。

试剂: 马来酸酐, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 醋酸乙烯酯, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; 丙烯酸, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司生产; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 异丙醇, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂生产; 过硫酸钾, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 乙二醇四乙酸二钠, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司生产; 硫酸钙, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; 钙-羧酸指示剂, 分析纯, 上海馨晟试化工科技有限公司生产。

1.2 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的制备

1.2.1 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的合成路线

MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的合成路线如图 1 所示。

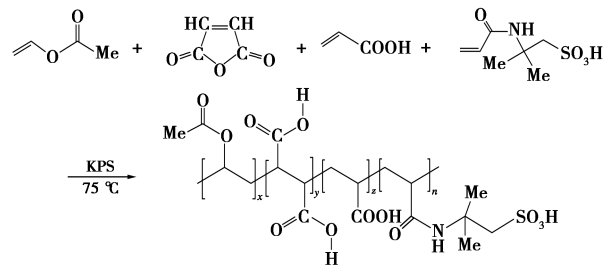


图 1 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的合成路线

1.2.2 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的合成过程

首先准确称取一定量的 MA、AMPS、蒸馏水, 加入到装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的四口反应烧瓶, 室温搅拌至固体完全溶解, 加入 8.3 g 异丙醇, 并通入氮气将瓶内空气排出, 开启搅拌和恒温水浴, 搅拌速度控制在 300~350 r/min, 升温至 80℃; 取一定量的丙烯酸(AA)和醋酸乙烯酯(VAc), 置于恒压滴定管中混合均匀, 备用; 称取一定量的过硫酸钾(KPS), 用 20 mL 蒸馏水溶解, 倒入另外 1 根恒压滴定管中备用; 当反应釜内温度达到 80℃ 时, 保持温度不变, 分别匀速滴加 AA、VAc 混合液体和过硫酸钾溶液, 滴加时间同时约为 2.0 h。升高温度, 使反应釜温度达到 85℃, 并在该温度下保温 2.5 h, 然后冷却并停止搅拌, 得到黄色透明黏稠状液体, 即得到 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物。

(上接第 143 页)

- [3] 魏凯, 马永利, 张成, 等. 乙烯装置急冷油系统存在的问题及改进措施[J]. 石化技术与应用, 2011, 29(4): 346-349.
- [4] 姜斌, 冯兴磊, 张吕鸿, 等. 减压深拔急冷油工艺研究[J]. 现代化工, 2013, 33(9): 126-129.
- [5] Frota M N, Ticona E M, Neves A V, *et al.* On-line cleaning technique for mitigation of biofouling in heat exchangers: A case study of a hydroelectric power plant in Brazil [J]. *Experimental Thermal & Fluid Science*, 2014, 53(2): 197-206.
- [6] 余存焯. 试论工业设备油垢焦垢的化学清洗[J]. 化工设备与防腐蚀, 2000, (1): 29-34.
- [7] 尚彦芝, 蔡晓君, 刘湘晨, 等. 化工设备黑色聚合物污垢清洗剂的实验研究[J]. 北京石油化工学院学报, 2011, 19(1): 35-37.
- [8] 刘振法, 张利辉, 闫美芳, 等. 一种环保型化学清洗剂的研制及性能研究[J]. 清洗世界, 2011, 27(6): 9-12, 40.
- [9] 李玉军, 蔡卫权, 宋素娟, 等. 高效油烟机重油垢环保型水基清洗剂的研制[J]. 化工进展, 2013, 32(8): 1898-1901.
- [10] 徐忠. 乙烯装置急冷油塔内件抗堵塞的改造[J]. 石油化工, 2008, (4): 383-387.
- [11] Qin Y, Liu H, Yang Y. Structure evolution of blast furnace slag with high Al₂O₃ Content and 5 mass% TiO₂ via molecular dynamics

simulation and fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Metallurgical Research & Technology*, 2018, 115(1): 113.

- [12] 周梅, 蔡晓君, 杨二帅, 等. 填料塔污垢分析及清洗方式的制定 [J]. 当代化工, 2017, 46(12): 2515-2517, 2546.
- [13] Frota M N, Ticona E M, Neves A V, *et al.* On-line cleaning technique for mitigation of biofouling in heat exchangers: A case study of a hydroelectric power plant in Brazil [J]. *Experimental Thermal & Fluid Science*, 2014, 53(2): 197-206.
- [14] 周梅, 蔡晓君, 杨二帅, 等. 换热器在线清洗实验台的构建 [J]. 化工机械, 2017, 44(5): 541-544.
- [15] 白利松, 赵勇. 表面活性剂在煤制油化学清洗中的应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2015, (11): 37-41.
- [16] 贾路航. 表面活性剂的复配及其在除油清洗中的应用 [J]. 清洗世界, 2013, 29(10): 5-9.
- [17] 张建军, 蔡晓君, 刘湘晨, 等. 表面活性剂在石油化工设备清洗中的应用 [J]. 化学工业与工程技术, 2010, 31(6): 54-57.
- [18] 刘晓霞, 朱友益, 徐倩倩. 驱油用水溶性乳化剂乳化性能的评价 [J]. 应用化工, 2016, 45(2): 223-226, 232.
- [19] 张建军, 蔡晓君, 刘湘晨. 高聚物型污垢清洗配方试验研究 [J]. 新技术新工艺, 2013, (11): 47-49.
- [20] 董金玉, 杨继红, 杨国香, 等. 基于正交设计的模型试验相似材料的配比试验研究 [J]. 煤炭学报, 2012, 37(1): 44-49. ■