

乙二醇脱盐的离子交换树脂电再生 实验研究

贺 三^{1*}, 张小卓¹, 梁 羽^{1,2}, 袁宗明¹

(1.西南石油大学, 四川 成都 610500; 2.中国海洋石油国际有限公司, 北京 100027)

摘要:为简化深水气田乙二醇回收系统,使离子交换技术代替现有乙二醇脱盐工艺,提出了一种离子交换树脂电再生方法。通过布置在树脂床两侧的电极提供电场,在水流中发生电极反应与水解离,产生的 H⁺ 和 OH⁻ 使饱和树脂再生。与现有的电再生方法相比,该方法再生条件较简单,对于空间、淡水十分有限的海上平台更具适用性。实验结果表明,在 74 V 内对混床电再生 1 h 后,可脱除 5.46 BV 模拟乙二醇富液中 31.26% 的 NaCl,离子交换树脂得到有效再生。重复脱盐-再生实验 15 个周期后,树脂性能仍保持良好。

关键词:离子交换;电再生;乙二醇;脱盐;深水天然气开发

中图分类号:TQ051.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)11-0178-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.11.037

Experimental study on electrical regeneration of ion exchange resin for desalination of monoethylene glycol

HE San^{1*}, ZHANG Xiao-zhuo¹, LIANG Yu^{1,2}, YUAN Zong-ming¹

(1.Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2.CNOOC International Ltd., Beijing 100027, China)

Abstract: In order to simplify the monoethylene glycol reclamation/regeneration system in deep water gas field and make it more feasible for ion exchange to replace the existing monoethylene glycol desalination process, an electrical regeneration method for ion exchange resin is proposed. Electric field is provided by the electrodes installed on both sides of the resin bed. Electrode reaction and water dissociation occur in the water flow, and the H⁺ and OH⁻ generated make the exhausted resin regenerate. Compared with the existing electrical regeneration method, this method needs simpler regeneration conditions and is more applicable to offshore platforms with limited space and fresh water resource. Experimental results show that 31.26% of NaCl in 5.46 BV simulated monoethylene glycol rich solution can be removed after the mixed bed has been electrically regenerated within 74 V for 1 hour, and the spent ion exchange resin can be effectively regenerated. The resin remains good performance after 15 cycles of repeated desalination-regeneration experiments.

Key words: ion exchange; electrical regeneration; monoethylene glycol; desalination; deep water natural gas development

在天然气开发中,广泛使用乙二醇作水合物抑制剂^[1]。乙二醇脱盐是乙二醇回收系统(Monoethylene Glycol Reclamation/Regeneration Unit, MRU)的关键,目前主要使用的化学沉淀与蒸发结晶工艺存在设备繁多、体积庞大的问题^[2]。以我国南海番禺 34-1CEP 平台为例^[3],MRU 系统设计体积为 6 900 m³、质量为 920 t。不同于陆域气田,深水气田中海上平台空间十分有限,亟需开发设备简单、占地少的新型乙二醇脱盐方法。

离子交换是一项成熟的脱盐技术,同样适用于乙二醇溶液体系^[4-5]。然而传统的离子交换树脂酸

碱再生存在环境污染问题,需要大量辅助、存储设备,亦不适用于海上平台。与酸碱法相比,电再生法通常只消耗电能与水,具有设备少、环境友好的优势。早期电再生法依赖离子交换膜,装置结构复杂、经济性较差^[6-7]。近年来人们利用无膜电去离子技术(Membrane-free electrodeionization, MFEDI)在高压电场与纯水中使树脂再生^[8-10]。其设备结构简单,并成功用于高纯水制备与含镍废水净化。

然而,MFEDI 再生过程消耗高纯水,条件较为苛刻;再生电压高,过高的电压可能损坏树脂^[11],不适用于处理量大、淡水有限的海上平台。为克服上

收稿日期:2020-01-14;修回日期:2020-09-10

基金项目:西南石油大学油气藏地质与开发国家重点实验室开放基金(PLN0448)

作者简介:贺三(1975-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事材料腐蚀与防护、流动保障和油气输送工艺相关的研究,通讯联系人,hesan@126.com。

述问题,笔者提出一种用于乙二醇脱盐的离子交换树脂新型电再生方法,并分析了其再生性能与脱盐性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

1.1.1 离子交换树脂

商用、低价强碱阴树脂,D201型,浙江争光实业股份有限公司生产;弱酸阳树脂,D113型,浙江争光实业股份有限公司生产,其主要物化特性如表1所示。

表1 离子交换树脂主要特性

型号	类型	基体	官能团	交换容量/(mol·L ⁻¹)
D201	强碱	聚苯乙烯	季铵基	1.2
D113	弱酸	聚丙烯酸	羧酸基	4.4

1.1.2 电极

电极采用电解工业中常用的钎铍钛电极材料(苏州舒尔泰工业科技公司生产),其性质稳定,即使在强酸环境中仍具有良好的机械性能和耐腐蚀性能^[12]。

1.1.3 试剂

模拟乙二醇富液(以下简称试液)由乙二醇(分析纯,成都科隆化学品公司生产)、NaCl(分析纯,成都科隆化学品公司生产)与蒸馏水(实验室自制)配置而成,其中乙二醇体积分数为70%,NaCl浓度为50 mmol/L。试液电导率为1 100 μS/cm。电再生阶段进水为蒸馏水,电导率为3 μS/cm,与MRU中乙二醇再生得到的冷凝水电导率相近。

1.2 实验装置与方法

实验装置如图1所示。1对电极竖直布置,电极宽为4 cm,间距为4 cm,有效高度为34 cm。预处理后的阴、阳树脂均匀混合填充在电极之间,其中强

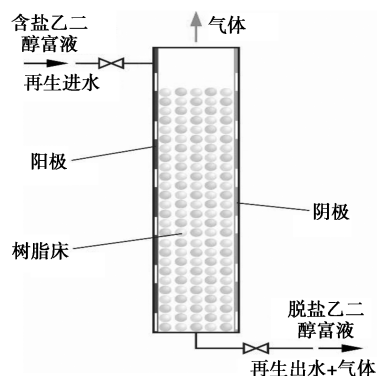


图1 实验装置示意图

碱阴树脂体积为360 mL,弱酸阳树脂体积为180 mL。

实验方法为脱盐与电再生交替的间歇操作。在脱盐阶段,用蠕动泵(AB73型,中山市高硕电子有限公司生产)将试液以流速1.8 m/h从上往下通入。当出水电导率达到1 045 μS/cm,即进水电导率为95%时,意味着大部分树脂已经吸附饱和。随后进入电再生阶段,用蠕动泵将蒸馏水以5 m/h速度从上往下通入装置中,同时提供直流电场(MP10010D型,佛山精微特仪器仪表公司生产),在恒定电流密度下对树脂进行电再生1 h。

1.3 分析方法

pH和Na⁺浓度通过雷磁PHS-3C pH计测量;电导率通过科瑞达CCT3300电导率仪测量。

2 结果与讨论

2.1 再生过程描述

在电再生阶段,电极反应与树脂表面水解离子产生的H⁺和OH⁻与树脂中的盐离子交换。盐离子从树脂相进入液相后,随水流离开树脂床。电再生过程如图2所示。

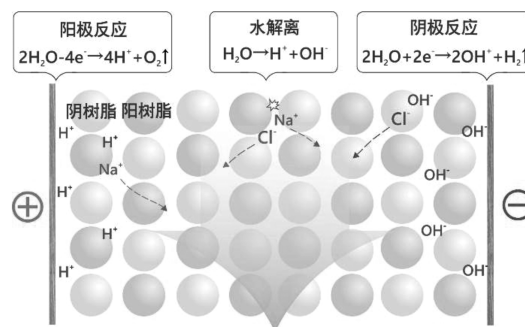
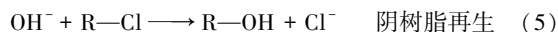
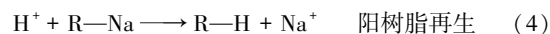
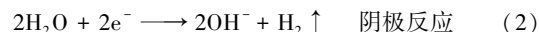
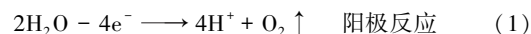


图2 电再生过程示意图

再生过程可由以下方程表示:



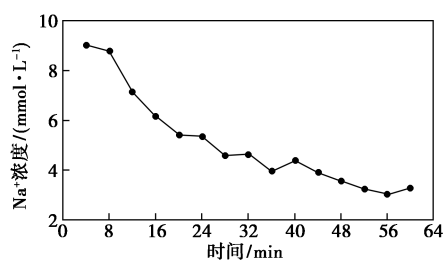
该过程与MFEDI相似,区别在于MFEDI中电场方向与水流方向平行,而本实验中电场方向与水流方向垂直。这是由于MFEDI的电极位于树脂床上下两端,而本实验中电极布置在树脂床左右两侧。因此,理论上本实验装置具有以下优势:(1)电极面积增加、间距减小,使再生电压大幅下降,避免扩大装置规模后,再生电压过高损坏树脂结构。(2)再生过程无需使用高纯水。MFEDI中树脂再生主要

依靠水解离反应,电极反应对再生的贡献较小^[9]。由于液相盐离子浓度越高,树脂表面越难发生水解离^[13]。为获得大量水解离,MFEDI 再生过程需要使用高纯水。而本实验中的电极面积是 MFEDI 的 20 倍以上,电极反应对树脂再生的贡献增大。由于树脂的电导率远大于淡水,因此装置中的电流主要依靠树脂相传递,在一定范围内提高进水电导率对电极反应无显著影响,故无需使用高纯水。在应用中,乙二醇富液再生时产生大量冷凝水可作为该脱盐工艺的再生进水,对于淡水有限的海上平台而言更具可行性。(3) 由于水流方向与电场方向垂直,从原理上消除了 MFEDI 中的离子逆向迁移,避免了该现象对再生效果的不良影响^[8]。

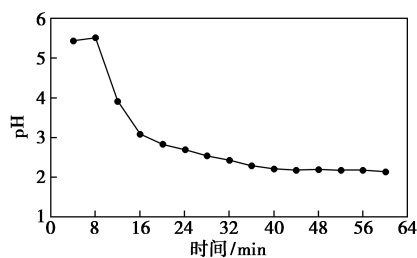
该电再生方法并不针对乙二醇溶液体系。因此,从原理上讲,该方法同样适用于其他相似体系的离子交换树脂再生。

2.2 树脂床的再生性能

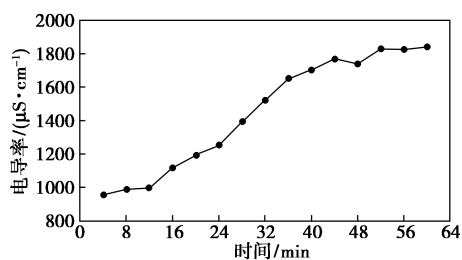
为全面分析树脂床的再生性能,在反应温度为 25℃、电流密度为 130 A/m²、流速为 5 m/h 的条件下,测量了电再生阶段出水的 Na⁺ 浓度、pH 和电导率以及再生电压随时间的变化情况,结果如图 3 所示。



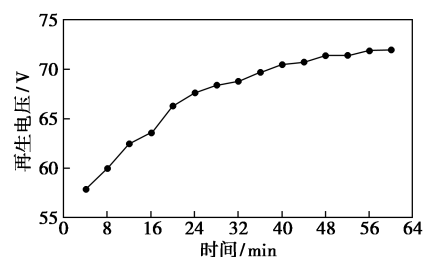
(a) 再生出水 Na⁺ 浓度



(b) pH



(c) 电导率



(d) 再生电压分布

图 3 出水 Na⁺ 浓度、pH 和电导率以及再生电压随时间的变化情况

由式(4)可知,Na⁺是阳树脂的再生产物,因此再生出水 Na⁺浓度反映了阳树脂的再生速率。由图 3(a)可知,再生开始后,Na⁺浓度不断下降,这是由于随着再生的进行,阳树脂中的 Na⁺不断减少,再生速率将逐渐下降。

由式(4)和式(5)可知,当阴、阳树脂的再生速率一致时,再生出水将呈中性,反之亦然。因此再生出水 pH 反映了阴、阳树脂的再生速率差异。由图 3(b)可知,前 8 min,阴、阳树脂再生速率差异较小,而后差异不断扩大,直到 40 min 后趋于稳定。这是因为在再生初期,失效的阴、阳树脂较多,而式(1)~式(3)产生的 H⁺和 OH⁻相对较少,均可与树脂充分反应,因此两者再生速率差异小。由于本实验中阴树脂体积是阳树脂的 2 倍,随着再生的进行,阳树脂再生速率首先出现下降,而此时阴树脂再生速率仍保持在较高水平,因此两者再生差异增大。随着再生进一步进行,未再生的阴树脂逐渐减少,其再生速率同样出现下降,因此阴、阳树脂再生速率差异逐渐缩小。

由图 3(c)可知,再生出水电导率不断上升,这是由于出水中的 H⁺不断增加[从图 3(b)可知],而溶液中 H⁺迁移速率高于 Cl⁻和 Na⁺,因此出水电导率上升。

由图 3(d)可知,再生过程中电压持续升高。由于装置主要由树脂相与液相组成,从图 3(c)可知,液相电导率不断升高,因此引起再生电压升高的原因为树脂相的变化。当弱酸阳树脂从钠型转变为氢型后,其电阻率大幅增加;而强碱阴树脂从氯型转变为氢氧型之后电阻率小幅降低^[10]。可见对再生电压影响最大的因素是阳树脂由盐型转变为氢型,即阳树脂的不断再生导致了再生电压的不断升高。MFEDI 再生电压为 350~1 400 V^[10,14],而本实验中再生结束时电压为 74 V,仍处于较低水平,可避免后续扩大装置规模时再生电压过高。

2.3 再生后的吸附性能

为进一步验证电再生效果,对再生后树脂床进行脱盐实验,在反应温度为 25℃、吸附流速为 1.8 m/h 的条件下,测量了脱盐出液的电导率与 pH 随进液量的变化情况,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,由于再生阶段阴树脂的再生效果优于阳树脂,因此在吸附阶段,出水迅速呈碱性,pH 在进液量为 540 mL 时上升至 10.32,并保持相对稳定,直到 1 836 mL 时开始出现下降。此时出水电导率为 932 $\mu\text{S}/\text{cm}$,意味着多数树脂已失效,因此阴、阳树脂的吸附能力差异逐渐缩小,出水逐渐呈中性。在通入 2 950 mL 试液后,出水电导率达到 1 045 $\mu\text{S}/\text{cm}$,即进水电导率为 95%,达到吸附终点。吸附出水的平均电导率为 695 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、平均 pH 为 10.26。通过测量出水的平均 Na^+ 与 Cl^- 浓度计算得到,树脂床脱除了 5.46 BV 试液中 31.26% 的 NaCl,表明电再生使树脂床恢复了一定的脱盐能力。

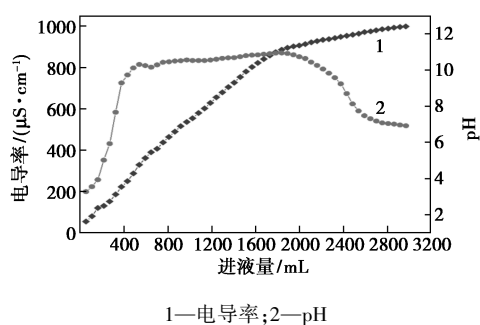


图 4 吸附出水电导率与 pH 随进液量的变化情况

为考察树脂长时间运行的稳定性,在相同条件下重复上述再生-脱盐实验 15 个周期,在 25℃、吸附流速为 1.8 m/h 条件下,每个周期脱除 Na^+ 、 Cl^- 的量如图 5 所示。

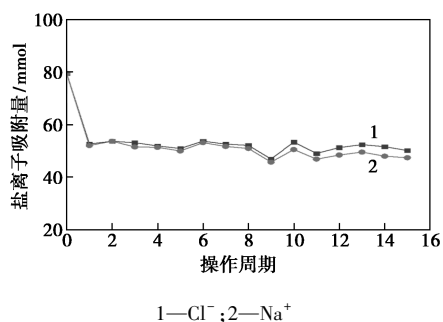


图 5 树脂床对 Na^+ 和 Cl^- 的吸附量随操作周期的变化情况

从图 5 中可以看出,树脂性能保持良好,未出现恶化。

3 结论

(1)通过填充弱酸阳树脂与强碱阴树脂,以蒸馏水为再生进水,在电流密度为 130 A/m^2 下再生 1 h,再生电压低于 74 V。再生后的树脂床可脱除 5.46 BV 模拟乙二醇富液中 31.26% 的 NaCl。重复再生-脱盐操作 15 个周期,树脂性能保持良好。

(2)实验验证了乙二醇脱盐的电再生离子交换在技术上的可行性。

(3)该技术从原理上同样适用于其他相似体系下的离子交换树脂再生,具有较大的应用前景。

参考文献

- [1] Hou R, Rodriguez R A L, Crawley-Boevey S A, et al. Operational study of a monoethylene glycol (MEG) desalination pilot plant. Part I: Development of a new method for the estimation of MEG content in the presence of NaCl solid particles [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 146: 344-351.
- [2] 贺三,邓志强,杨克诚,等.乙二醇溶液脱盐工艺应用现状及进展[J].应用化工,2019,48(11):2714-2718.
- [3] 郝蕴,周晓红.南海深水气田群番禺 34-1CEP 平台乙二醇再生脱盐系统工艺设计[J].中国海上油气,2014,26(4):91-95.
- [4] 杨克城.基于离子交换的乙二醇富液脱盐工艺研究[D].成都:西南石油大学,2018.
- [5] 万华,张正方,甄卫军,等.离子交换法吸附乙二醇-盐水体中氯离子的研究[J].离子交换与吸附,2011,27(1):81-89.
- [6] Davis T A. Electrically regenerated ion exchange system; US, 4032452 [P]. 1977-06-28.
- [7] Gilliland E R. Electrolytic ion exchange apparatus; US, 3645884 [P]. 1972-02-29.
- [8] Su W, Li T, Jiang X, et al. Membrane-free electrodeionization without electrode polarity reversal for high purity water production [J]. Desalination, 2014, 345(345): 50-55.
- [9] 金欣获,李天均,颜亦磊,等.离子交换树脂的电再生机理研究[J].工业水处理,2019,39(2):81-85.
- [10] Hu J, Fang Z, Jiang X, et al. Membrane-free electrodeionization using strong-type resins for high purity water production [J]. Separation & Purification Technology, 2015, 144: 90-96.
- [11] Champion J V, Dodd S J, Stevens G C. Analysis and modelling of electrical tree growth in synthetic resins over a wide range of stressing voltage [J]. Journal of Physics D Applied Physics, 1994, 27(5): 1020.
- [12] Kumar S, Singh S, Srivastava V C. Electro-oxidation of nitrophenol by ruthenium oxide coated titanium electrode; Parametric, kinetic and mechanistic study [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263: 135-143.
- [13] 王建友,刘红斌,龚承元,等.电去离子过程水解离影响因素的研究[J].膜科学与技术,2000,(5):1-4,9.
- [14] Shen X, Li T, Jiang X, et al. Desalination of water with high conductivity using membrane-free electrodeionization [J]. Separation & Purification Technology, 2014, 128(19): 39-44. ■