

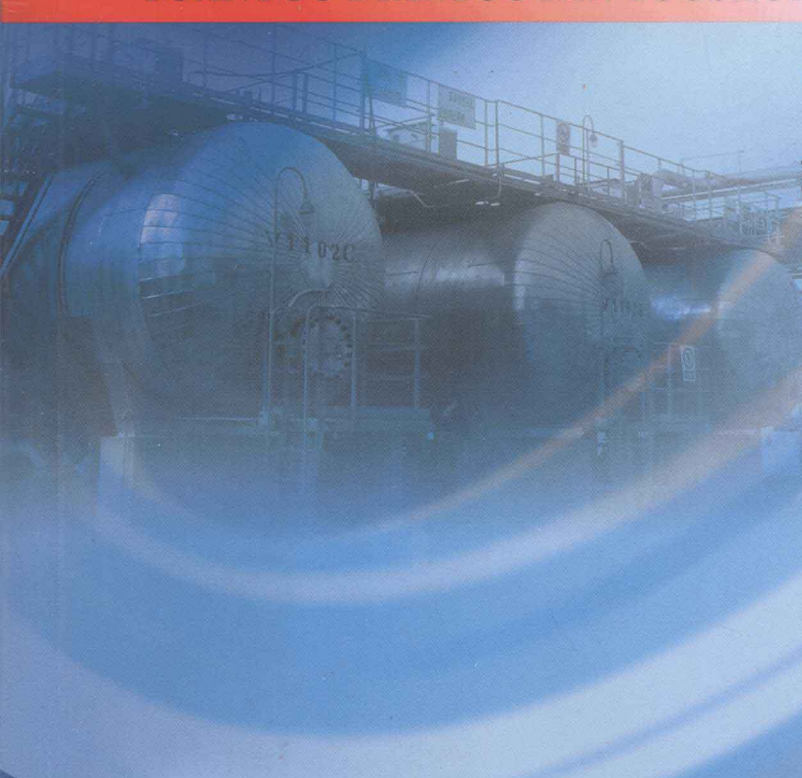


原油电脱盐脱水技术

YUANYOU DIANTUOYAN TUOSHUI

JISHU

贾鹏林 娄世松 楚喜丽 著



中國石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

原油电脱盐脱水技术

贾鹏林 娄世松 楚喜丽 著



中国石化出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了原油电脱盐脱水技术的基本原理以及国内外电脱盐技术的发展现状,重点描述了原油脱盐脱水技术的工艺流程、设备结构形式、化学破乳剂的合成及电脱盐工艺条件评价方法,特别介绍了近些年原油电脱盐开发的最新技术,包括脱除原油中各种金属的技术、新型的设备结构、节能型供电方式、特殊的油水混合设备,并介绍了炼油厂蒸馏装置“一脱三注”工艺防腐等相关技术。

本书可供从事石油炼制的专业技术人员及管理人员使用,也可作为大专院校炼油类专业的基础教材以及石化企业的培训教材。

图书在版编目 (CIP) 数据

原油电脱盐脱水技术 / 贾鹏林, 娄世松, 楚喜丽著. —北京:
中国石化出版社, 2010. 4
ISBN 978 - 7 - 5114 - 0225 - 7

I. ①原… II. ①贾… ②娄… ③楚… III. ①原油 - 电脱盐
②原油 - 电法脱水 IV. ①TE624. 1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 032072 号

未经本社书面授权, 本书任何部分不得被复制、抄袭, 或者以任何形式
或任何方式传播。版权所有, 侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址: 北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编: 100011 电话: (010) 84271850

读者服务部电话: (010) 84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 14.25 印张 341 千字

2010 年 5 月第 1 版 2010 年 5 月第 1 次印刷

定价: 38.00 元

序

来自地下的原油总会含有一定量的水和盐类物质，原油中的水和油一般形成乳化结构，盐类物质有 NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 等水溶性盐类和油溶性的 Ca 、 Fe 等的有机酸盐，镍、钒等经常以卟啉结构的金属络合物存在于原油中，有的原油还会含有汞、硒等的化合物。原油的产地不同，品质差异极大，原油中含有的水及除碳氢化合物以外的各种无机、有机化合物的种类、数量差异也极大，如原油中含有的钙化合物，无机钙有氯化钙、碳酸钙、硫酸钙等；有机钙有环烷酸钙、脂肪酸钙、酚钙等多种极性较强的化合物。同一油田不同开发阶段生产出来的原油中含有的各类化合物的种类、数量也不尽相同，即使都是水，水与油形成的乳化结构形态也不尽相同。在原油开采过程中，为了提高原油采收率或解决开采过程中发生的影响油井正常生产的问题，往往要加入一定量的化学剂，如二次或三次采油阶段，为了提高采出效率经常会向油层加入驱油剂，而驱油剂一般都是各类表面活性剂，表面活性剂的加入很可能使水和油形成的乳化结构更趋稳定。有的油田因为原油比重大，黏度大，采出与集输存在困难，为了提高产量往往加入各类降黏剂。

原油转输到各个炼油厂加工时，必须首先将原油中含有的乳化结构的水、各种盐类化合物及原油开采与集输过程中的外加化学剂脱除，原油电脱盐脱水装置是原油加工必须经过的第一道工序。大量的技术研究和炼油加工实践证明，电脱盐脱水装置运行的状况，水、盐及其他各类化合物脱除的效率对原油加工过程会产生各种不利的影响。如脱盐效果差，会导致常减压装置塔顶设备腐蚀，加热炉炉管结垢和垢下腐蚀；脱水效果差，原油中含水超标，不仅会增加装置能耗，而且容易造成冲塔事故；电脱盐脱水装置脱除的水中含油率高，会增加炼油污水处理装置的负荷，即使有手段将水中含油回收，也会造成加工费用的增加。不能利用电脱盐装置将原油中钙、铁、汞、硒等化合物有效脱除，还会影响二次加工装置如催化裂化、加氢裂化、渣油加氢处理、延迟焦化等装置的长周期高效率运行，如在电脱盐装置中没有高效脱除的环烷酸钙、脂肪酸钙、酚钙等有机钙化合物容易富集到减压渣油中，含钙高的减压渣油进入催化裂化加工，钙会沉积到催化裂化催化剂上，一是使催化剂聚结，影响流化质量，二是使催化剂比表面积下降，造成永久失活，这必将加大催化剂的置换量，使催化剂剂耗增加；在加氢裂化过程中，原油中的钙会导致催化剂失活加快，而且可能堵塞催化剂床层流体流动的通道，使加氢反应器压降增加；含钙高的减压渣油进入延迟焦化加工会导致石油焦炭分升高，进入脱沥青装置加工会使沥青延度降低。

大量的科研和工程实践也证明，原油电脱盐脱水装置工艺流程虽短，过程看似简单，但充满了技术挑战。原油品质、含水的乳化结构、含有的盐及各类化合物、原油开发过程各种外加剂的改变随时可能使运行中的电脱盐脱水装置的运行效果发生我们不希望发生的变化，我们不能以不变应万变，必须“以变治变”。

通过持续的研究开发，形成可以适合各种不同原油个性化的电脱盐脱水技术；通过集成创新，开发可以和电脱盐脱水集成的新技术，进一步提高水、盐及各类化合物脱除效率；通过严格的工艺技术管理，确保电脱盐脱水装置的运行效果是我们从事石油加工技术研究

开发、石油加工工程设计、石油加工生产运行管理的广大工程技术人员必须负担的责任。

本书的三位作者合作编著了《原油电脱盐脱水技术》一书，为推进电脱盐脱水的技术进步，提高电脱盐脱水装置工程的设计水平，改善电脱盐脱水装置的运行管理进行了一项非常有意义的工作。他们根据多年来从事原油电脱盐脱水技术研究、开发及推广应用方面的经验和成果，系统地总结了国内外原油电脱盐脱水技术，介绍了原油电脱盐脱水技术的基本原理，阐述了电脱盐装置运行工艺条件、电脱盐装置主要设备、原油电脱盐破乳剂与相关助剂，描述了原油电脱盐破乳剂及工艺条件的评价方法和相关的分析测定方法，并对原油脱钙技术及脱钙剂、原油及馏分油脱镍钒技术、蒸馏装置“一脱三注”工艺防腐蚀措施进行了详尽阐述。

本书内容丰富、篇幅精炼、实用性强，是国内第一本系统介绍原油电脱盐脱水技术的专门参考书。本书的出版，对于石油加工专业的技术人员全面掌握电脱盐脱水技术，了解电脱盐技术的新发展，努力开发出更高水平的电脱盐技术，设计好、管理好电脱盐装置都具有重要的参考价值。希望本书成为已经或即将从事石油加工业务的广大工程技术人员和管理人员经常翻阅的技术书籍。

A handwritten signature in black ink, consisting of stylized Chinese characters, located on the right side of the page.

前 言

随着国内原油的深度开采和三次采油技术的广泛应用,以及进口高酸高硫原油数量的不断增加,国内炼油厂加工原油的劣质化趋势明显,给原油常减压蒸馏的第一个环节——电脱盐脱水带来新的挑战。在对这些重油、稠油及高酸、高硫、高盐含量和水含量等劣质原油加工时,常常会引起电脱盐装置运行波动,电耗增加;造成电脱盐后原油含盐含水不能达到中国石化集团公司规定的盐含量不大于 3 mg/L、水含量不大于 0.3% 的技术指标,严重时甚至造成“冲塔”事故;同时容易造成电脱盐装置排水含油量增加,给污水处理带来困难。这些都使国内炼油厂电脱盐装置面临更多的难题和困难。

《原油电脱盐脱水技术》一书正是为了适应炼油厂电脱盐装置面临的新形势而诞生的,是在作者参加完成的多项中石化项目成果基础上形成的。本书力求以简洁的语言概括原油电脱盐脱水的工艺、设备、操作条件、破乳剂和相关助剂以及评价分析方法和相关的脱金属技术。

《原油电脱盐脱水技术》一书包含五个方面的内容,第一部分(前五章)重点讲述原油电脱盐脱水的原理、工艺、设备和助剂等,包含以下内容:原油脱盐脱水的方法;原油的乳化及破乳原理;原油电脱盐的基本原理、工艺流程及工艺条件;原油电脱盐主要设备;原油破乳剂的类别及发展;脱盐脱水相关助剂等。第二部分(第六章)介绍原油电脱盐技术的新发展,主要包括以下内容:原油脉冲电脱盐技术;超声波强化原油脱盐脱水;高速电脱盐技术;重质原油电脱盐技术;双频电脱水技术等。第三部分(第七、八章)提出原油电脱盐破乳剂及工艺条件的评价方法,并介绍相关的分析测定方法。第四部分(第九、十章)主要讲述与原油电脱盐相关的脱金属技术,主要包括以下内容:原油脱钙技术及脱钙剂的发展;原油及馏分油脱镍钒的方法及化学法脱镍钒技术研究。第五部分(第十一章)简要讲述原油的腐蚀与防腐、“一脱三注”工艺防腐措施及管理以及电脱盐装置的开停工等。

本书可供从事石油炼制的专业技术人员及管理人员使用,也可作为大专院校炼油专业的基础教材以及石化企业的培训教材。

本书由中国石油化工股份有限公司科技开发部教授级高级工程师贾鹏林、辽宁石油化工大学教授娄世松、石油化工科学研究院高级工程师楚喜丽共同完成。本书参阅并引用了有关科技文献内容,在此对相关作者表示感谢。

感谢原中国石化股份公司高级副总裁、中国工程院曹湘洪院士在百忙中为本书作序。

由于时间紧迫,编者水平有限,书中错误和不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

目 录

第一章 概 述	(1)
第一节 原油电脱盐脱水	(1)
第二节 原油脱盐脱水的方法	(5)
第三节 国内外电脱盐技术概况	(7)
第二章 原油电脱盐的基本原理	(11)
第一节 原油的乳化和破乳	(11)
第二节 原油电脱盐基本原理	(18)
第三章 原油电脱盐工艺	(20)
第一节 原油电脱盐典型工艺流程	(20)
第二节 影响电脱盐效果的工艺因素	(22)
第三节 原油电脱盐的工艺条件	(28)
第四章 原油电脱盐设备	(33)
第一节 原油电脱盐罐	(33)
第二节 原油电脱盐电极	(36)
第三节 原油电脱盐供电系统	(42)
第四节 油水界面控制设备	(50)
第五节 油水混合设备	(53)
第六节 脱盐污水旋流分离设备	(58)
第七节 药剂自动注入设备	(60)
第八节 其他辅助设备	(64)
第五章 原油破乳剂	(66)
第一节 原油破乳剂的破乳机理	(67)
第二节 原油破乳剂的类别及研究趋势	(69)
第三节 原油破乳剂的选择与复配	(75)
第四节 嵌段聚醚类破乳剂的制备及性能	(77)
第五节 原油生物破乳剂	(85)
第六节 破乳剂助剂	(89)
第六章 原油电脱盐新技术	(97)
第一节 原油脉冲电脱盐技术	(97)
第二节 超声波强化原油脱盐脱水技术	(106)
第三节 高速电脱盐技术	(111)
第四节 重质原油电脱盐技术	(115)
第五节 原油电脱盐脱水其他技术及设备	(122)

第七章 原油电脱盐实验室评价技术	(126)
第一节 原油破乳剂的评价	(126)
第二节 电脱盐工艺条件静态评价	(129)
第三节 原油电脱盐动态评价	(132)
第八章 原油中盐和水分析测定	(137)
第一节 原油盐含量的测定	(137)
第二节 原油水含量的测定	(141)
第三节 脱盐污水的分析	(144)
第四节 原油中金属含量的测定	(146)
第九章 原油脱钙技术	(149)
第一节 原油中的钙及其危害	(149)
第二节 原油脱钙的方法	(151)
第三节 原油脱钙剂的研究及应用	(154)
第十章 原油及馏分油脱镍钒技术	(161)
第一节 石油中镍和钒的存在形态及脱除方法	(161)
第二节 化学法脱镍钒技术研究	(167)
第十一章 炼油厂蒸馏装置的工艺防腐	(176)
第一节 原油的腐蚀与防腐	(176)
第二节 “一脱三注”工艺防腐蚀	(183)
第三节 “一脱三注”工艺防腐管理的经验和差距	(188)
第四节 原油电脱盐装置的开停工	(191)
附录1 SY/T 0536—2008 原油盐含量的测定 电量法	(194)
附录2 GB/T 8929—2006 原油水含量的测定 蒸馏法	(201)
附录3 GB/T 16488—1996 水质 石油类和动植物油的测定 红外光度法	(209)
附录4 SY/T 5281—2000 原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)	(213)
参考文献	(218)

第一章 概 述

根据现代油气生成理论,由于石油的来源及所处的环境,从地层中开采出来的石油不可避免地含有一定量的盐类和水。其含量与产地、开采工艺以及运输方式等诸因素有关,水含量从少量到高达 90% 以上,盐含量从几十 mg/L 到高达几万 mg/L。原油的产地不同,含盐、含水量各异,同一产地的原油,开采时间不同,其含盐、含水量也不同。新开采出的石油尽管在油田已经过脱水处理,但往往不彻底而达不到原油加工的要求。此外,原油在海运过程中,压舱水也会混入油中,使原油中的水分和盐含量增加,这在进口的外油中表现得更为明显。因此,原油进入炼油厂后,必须进行脱盐脱水处理。

原油常减压蒸馏是炼油厂原油加工的第一道工序,而电脱盐脱水(简称电脱盐)则是常减压蒸馏的第一个环节。随着原油脱盐、脱水、脱金属技术的日趋成熟,原油电脱盐已不仅仅是一种单纯的防腐手段,而发展成为为下游装置提供优质原料必不可少的原油预处理工艺,是炼油厂降低能耗、减轻设备结垢和腐蚀、防止催化剂中毒、减少催化剂消耗以及改善产品质量的重要工艺过程。随着近年来二次加工技术重油催化裂化和加氢工艺等的发展,对原油电脱盐后含盐量提出了更高的要求。若以防腐为目的,电脱盐后原油含盐量需不大于 5mg/L,含水应不大于 0.3%;若为了保护二次加工过程的催化剂,则要求深度脱盐,电脱盐后原油含盐量不大于 3mg/L。因此,电脱盐工艺不仅是炼油加工非常重要的第一步,而且电脱盐装置运行效果的好坏直接对后续加工装置产生影响,电脱盐技术也越来越受到人们的重视。

我国进口原油占加工原油比例较大,以近两年为例,2007 年国内原油产量 1.87 亿吨,进口原油 1.63 亿吨,进口占 46.6%;2008 年国内原油产量 1.89 亿吨,进口原油 1.78 亿吨,进口占 48.5%。进口原油来源比较复杂,品种多,且高硫、高酸油比例越来越大,给脱盐脱水带来很多难题。国产原油劣质油所占比例也不断增加,重油、稠油、高酸油、高含盐原油越来越多,尤其随着国内原油的深度开采和三次采油技术的广泛应用,原油含水含盐高,并含有大量乳化剂、高分子聚合物等,油水乳化程度严重,乳状液类型更加复杂,性质更加稳定,脱盐脱水也更加困难。因此,当前的形势也给电脱盐脱水技术提出了更高的要求。

第一节 原油电脱盐脱水

由于原油中不可避免地含有盐和水,并对装置产生危害,因此,必须对原油进行脱盐脱水。炼油厂进行原油的脱盐脱水具有非常重要的作用,可以减轻设备的结垢和腐蚀、提高重油二次加工原料质量、减少催化剂消耗、降低能耗、稳定常压蒸馏塔操作等。

一、原油中的盐和水

原油中含有金属盐类和水,盐类可分为两种类型:一类是水溶性的碱金属或碱土金属无机盐类,原油中的盐大部分属于此类,主要为 NaCl、MgCl₂、CaCl₂ 等,它们除极少数以

悬浮结晶态或以较大颗粒的无机矿物杂质存在于油中外,大部分溶解在水中并以乳化液的形式存在于原油中;另一类是油溶性的金属化合物或有机盐类,如Ca、Fe、Ni、V的有机酸盐,它们以溶解状态存在于原油中,这些金属化合物或盐类对原油加工的全过程和产品质量均有着重要的影响。原油中约90%(质量分数)的钠盐、70%(质量分数)的钙盐和镁盐是水溶性的,不溶于水的盐类以钙盐居多,绝大部分分布在苯溶解物中。

原油中的水主要来源于两个方面,一方面是原油本身含水;另一方面是原油在开采、运输、加工过程中带入的水,其中以原油本身含水为主。原油中的水主要有3种存在形式:一是悬浮水,水在油中呈悬浮状态,可以用加热沉降的方法分离除去;二是乳化水,在原油开采、加工、精制过程中,由于剧烈搅动以及原油本身就有乳化剂的存在,形成油包水型(W/O)的乳状液,它比较稳定,必须用特殊的脱水方法才能除去,也有极个别的原油是形成水包油型(O/W)的乳状液,如出产于委内瑞拉的奥里乳化原油便是一种水在30%左右的水包油型的乳化油;三是溶解水,水以分子状态存在于烃类化合物分子之间,成均相状态。总的来说,近年来,随着原油开采进入中后期,不得不采用大量注水和加化学药剂的办法提高采收率,采出的原油含盐、含水量大增。例如,在加拿大西部,常规油井采出液中平均水油体积比已经达到6以上,有的已高达10~20。国内注水油井所产原油一般水的质量分数为70%~80%。

电脱盐是原油在破乳剂和高压电场的作用下,使小水滴聚结成为大水滴,然后依靠油水密度差将水分离出来,因而脱盐和脱水是密切相关的。电脱盐过程能够脱除的是水溶性的碱金属和碱土金属盐类,对于油溶性的有机盐类,则要应用原油脱金属技术。

一般来说油田都设有脱盐、脱水装置,使输送至炼油厂的原油达到一定的指标。欧、美及我国规定,经油田处理后进炼油厂的原油含盐量不大于50mg/L,含水量不大于0.5%,我国输送到炼厂的原油含水量常常波动很大。炼油厂后序加工要求原油盐含量需不大于5mg/L(对于有二次加工装置的,要求不大于3mg/L),水含量不大于0.3%。因此,在炼油厂中都设有脱盐脱水设施(即电脱盐装置),对原油进行预处理以满足加工的要求。

近十几年来,随着我国原油开采进入三次采油时期,原油重质化、劣质化趋势明显,重油、稠油、高含水含盐及高酸高硫等原油数量不断增加,原油的脱盐脱水更加困难,如新疆塔河油、胜利孤岛油、蓬莱原油等,电脱盐后含盐含水指标很难合格。并且由于大量注水和采用化学驱技术,采油过程中注入大量高分子化合物,造成原油含盐含水量增大,且存在大量稳定的乳状液,乳状液的组成复杂,破乳非常困难。这些都大大增加了电脱盐的难度。

另外,我国重质原油比例较大,部分原油沸程在350℃以上的常压渣油占原油的70%~80%,沸程在500℃以上的减压渣油占原油的40%~50%,并且还有逐渐变重的趋势。与此同时,石油产品需求的结构也在不断变化,对重质油品的需求在不断减少,1995年,重质油品的需求比例为26%,预计到2010年,将减小到15%左右。因此,将会有更多的重质油需要通过深度加工来实现轻质化。这使得加氢裂化、催化裂化、延迟焦化等重油加工工艺处于更为重要的地位,越来越多的重油如减压渣油被用作加氢裂化、催化裂化进料,以求获得更多的轻质油品。然而,原油及重油中的钠、镍、钒、钙、铁等金属及其化合物对重油加工工艺过程及其产品质量影响很大,特别是对催化剂的毒害作用甚大。

目前,国内炼油厂加工国内原油的主要品种有大庆、胜利、南阳、中原、渤海、南海、

苏北等油田的原油，国外原油主要来源于中东(包括沙特、阿曼、伊朗、科威特等)、东南亚以及中南美等。表 1-1 和表 1-2 分别列举了几种国内原油和进口原油的性质。

表 1-1 国内几种原油的主要性质

原 油	大 庆	孤 东	辽 河	渤海蓬莱	新疆管输	江 汉	中 原
密度(20℃)/(kg/m ³)	862.2	936.9	933.8	927.6	907.0	863.7	863.6
API 度	31.9	19.06	19.42	20.5	23.67	31.63	31.7
黏度(50℃)/(mm ² /s)	34.18	221.1	509.4	97.91	100.8	21.59	16.72
凝点/℃	32	-21	3	-32	-17.5	30	23
残炭/%	3.3	6.41	8.98	6.11	4.75	4.67	5.1
酸值/(mgKOH/g)	0.04	2.20	2.12	3.20	4.51	0.17	0.22
蜡含量/%	26.6	7.17	7.5	6.0		19.56	15.3
胶质 + 沥青质/%	10.46	17.1	18.54	17.7	12.58	12.53	13.0
硫含量/%	0.12	0.32	0.20	0.32	0.131	1.169	0.74
氮含量/%	0.22	0.38	0.47	0.30		0.298	0.38
金属含量/(μg/g)							
镍	4.18	14.9	46.6	31.34	9.8	12.10	3.3
钒	0.13	0.8	0.17	1.17	0.42	0.73	1.20
原油类别	低硫 石蜡基	低硫环烷 中间基	低硫 环烷基	低硫环烷 中间基	低硫环烷 中间基	高硫 石蜡基	含硫 石蜡基

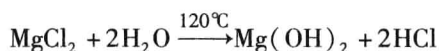
表 1-2 我国炼制的国外几种典型原油的主要性质

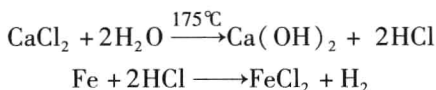
原 油	沙特轻 质原油	沙特重 质原油	科威特 原油	阿曼 原油	卡塔尔 原油	喀麦隆 Lokele	巴西 Marlim
密度(20℃)/(g/cm ³)	0.85	0.89	0.87	0.85	0.82	0.94	0.93
残炭/%	4.10	8.10	6.13	4.35	4.15	4.20	6.78
酸值/(mgKOH/g)	0.07	0.17	0.15	0.35	0.09	1.62	1.27
蜡含量/%	3.52	4.57	7.26	4.17	3.45	1.55	2.92
硫含量/%	1.86	2.98	2.53	1.01	1.18	0.42	0.68
氮含量/%	0.09	0.14	0.12	0.09	0.04	0.40	0.37
镍/(μg/g)	4	15	10	6	6	31	17
钒/(μg/g)	17	42	32	16	18	4	25

二、原油电脱盐脱水的必要性

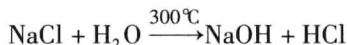
1. 减轻设备腐蚀

原油所含水中溶解的盐类有氯化钠、氯化钙和氯化镁等。这些盐类在原油蒸馏过程中会发生水解生成氯化氢：



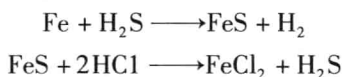


过去人们认为在蒸馏过程中氯化钠是不水解的,因此曾采用注碱(NaOH)措施,以期将氯化镁和氯化钙转化成氯化钠以减少氯化氢的生成。但是这一方法并不可靠,实践证明当原油中含有硫酸盐、环烷酸或某些金属元素时,温度在 300℃ 氯化钠便会发生水解反应:

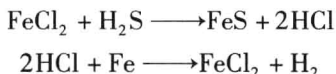


盐类水解产生的氯化氢溶于水后形成盐酸,是造成常减压装置初馏塔、常压塔和减压塔塔顶及其冷凝冷却系统设备腐蚀的重要原因。由于这些盐类是溶于水中的,所以只要将原油中的水分脱出,就可以将绝大部分盐类同时脱除。

加工含硫原油时,蒸馏装置的塔顶系统硫化氢含量将急剧上升。如果氯化氢水溶液中同时有硫化氢存在,将使腐蚀加剧。



当硫化氢浓度较高时,可发生下述反应:



这种循环促进作用,是加工含硫原油时腐蚀加剧的重要因素。上述反应生成的 FeCl_2 是溶于水的,易被水汽冲走,使此处的金属失去了保护膜,又会被 H_2S 腐蚀生成 FeS ,而 FeS 膜又再次被 HCl 分解失去防护作用……如此循环反应,大大加速了碳钢设备的腐蚀。根据文献介绍,温度为 20℃ 时,碳钢在含 0.5% HCl 的 H_2S 饱和溶液中的腐蚀速度,是在同温度下没有 HCl 的 H_2S 饱和溶液中腐蚀速度的 20 倍。在 70℃ 时,同样条件下,其腐蚀速度是 20℃ 时的 50 倍。由此可见, HCl 和 H_2S 有强烈相互促进腐蚀的作用。

2. 满足产品质量和后加工要求

油中的盐类大多残留在渣油和重馏分中,这将直接影响由渣油得到的产品质量,例如,石油焦的灰分增加、沥青的延伸度降低等。当前,原油脱盐更重要的是为了减少原料油中的金属离子含量,因为原油中所含的盐类经蒸馏后主要进入渣油中,蜡油、渣油作为二次加工催化裂化、加氢裂化原料,若金属含量高会造成催化剂的污染和中毒。通过电脱盐,原油中能够脱除的金属元素有钠、钙、镁、铁等,这些金属元素会对催化剂造成危害,如金属钠会中和催化剂的酸性活性中心,置换掉催化剂上的氢和稀土,并使 CO_2 助燃剂中毒。钙会使催化裂化催化剂活性下降,催化剂床层流化变差,增加催化剂消耗量;造成加氢裂化催化剂失活,床层压降上升,严重阻碍原料油和循环氢的正常流动,造成催化剂的撇头;钙还会导致后续装置的腐蚀和结垢。

3. 稳定操作和节能

原油在油田经过脱盐脱水处理后,还会含有一定量的水分,在输送到炼油厂的过程中,还会因为使用蒸汽或压舱海水而混入水分,造成原油含水量波动很大。原油含水过多会造成蒸馏塔操作不稳定,因为水的相对分子质量比油的相对分子质量小得多,所以,汽化后的体积就大得多,使系统压力降增加,动力消耗增加。同时,蒸馏塔内汽速也随之剧增,引起塔超压甚至造成冲塔事故。此外,原油含水高也增加了热能消耗,以 250 万 t/a 的常减

压蒸馏装置为例,原油含水量每增加 0.1%,水分汽化消耗热能增加 5650MJ。同时原油含水高也增大了冷凝冷却器和蒸馏塔的负荷,冷却水消耗量也随之增大。因此,脱后原油含水量减少,可保证常压塔的平稳操作和降低装置的热负荷。

4. 提高传热效率,延长开工周期

在管式加热炉或换热器等设备中,随着温度升高水分蒸发,盐类会沉积在管壁上造成盐垢,同时引起垢下腐蚀,给传热造成困难。良好的脱盐操作,可减轻和消除换热器、加热炉等设备的结垢和腐蚀等问题的发生。实践证明,在炼油厂电脱盐操作中,会同时将相当数量的可滤性固体物质脱除出来,这也有利于减少装置冷换设备和加热炉管的污垢,提高传热效率,延长开工周期。另外,脱除 Na、Ca、Mg、Fe、Ni、V、S 等元素后得到的重质燃料,可减轻燃气轮机叶片的腐蚀。

重油加工能力的增长和加工深度的提高都迫切需要改善重油如常渣、减渣、脱沥青油的质量,尽可能地减少重油中金属污染物的含量。这也对电脱盐提出了更高的要求,也更加彰显了电脱盐装置在炼油加工装置中的重要性,以及电脱盐装置脱盐脱水指标长期稳定达标的必要性。

第二节 原油脱盐脱水的方法

原油脱盐脱水的方法研究比较多,而目前在油田以及炼油厂广泛应用的主要是沉降法和电化学法。

一、沉降法

沉降法原油脱盐脱水是根据油水密度的差异将油水进行分离的一种方法。此法多用于原油罐区,是将采出的高含水原油放入罐中静置,原油乳状液中的水依靠重力沉降下来,达到油水分离。沉降法脱盐脱水,一般分为两步,分别称为一次脱水和二次脱水。一次脱水即大罐脱水,原油储罐满罐后,静置一段时间,原油中所含水分逐渐沉降到油罐底部后,打开脱水阀,将罐底明水排入含油污水回收系统。二次脱水是使一次脱水后的含油污水进入一个低位的油水分离器,进行再次沉降分离,必要时还可在油水进入分离器以前加入破乳剂以促进油水分离。

二、电化学法

电化学法原油脱盐脱水是当今工业生产中普遍采用的脱盐脱水方法,其利用静电场力和化学破乳剂的共同作用实现原油乳状液的破乳脱水脱盐。电场作用下原油乳状液中的水滴受到偶极作用力而发生偶极聚结,由于电泳现象产生电泳聚结,并由于振荡作用而发生振荡聚结,从而加速油水分离。同时,通过向乳状液中加入破乳剂,由于破乳剂的界面活性高于乳状液中界面膜原成膜物质的界面活性,因此破乳剂在油水界面上吸附或部分置换原来吸附的表面活性物质,使界面膜破坏,膜内包裹的水滴被释放,有利于水滴间的聚集。电化学法破乳脱盐脱水具有设备简单、成本低廉、脱盐脱水效果好的优点,因而得到广泛的研究和应用。

三、过滤法

该技术首先要选择一种良好的固体吸附剂作为过滤材料,并制成破乳过滤柱。其工艺流程是:将进厂原油加入适量的水和破乳剂后混匀,然后使 W/O 型(油包水型)的乳化原

油进入过滤柱，加压使乳化液通过滤料层，在过滤材料吸附力的作用下，乳化原油经碰撞、润湿、过滤等物理过程。由于固体吸附剂对乳化原油中油和水的吸附具有选择性，W/O 型乳化液中的水、盐类被吸附，乳化液油水界面的保护膜被破坏。吸附在过滤材料上的水滴，主要受两个力的作用，一是吸附过滤材料的亲水吸附力，二是水滴本身受到的重力和液流的曳力。当水滴大到一定程度后，后者将大于前者，此时水滴即脱离过滤材料向下运动，落到下层过滤材料上，再次经历被吸附、过滤、聚结等过程。当水滴离开过滤柱时，原来呈乳化粒子状分散在油中的水绝大部分已聚结成相当大的水珠，随后经沉降，实现油水分离。

四、声化学法

原油脱盐脱水的声化学法是将声波能量辐射到加入了少量破乳剂的原油乳状液中，使之产生一系列超声效应，如搅拌、聚结、空化、温热、负压等，从而达到破坏油水（油包水或水包油）相界面膜，起到破乳脱盐脱水的作用。由于超声波在油和水中的传导性，故这种方法使用于各种类型的乳状液，对于 3 次采油采出的水包油型乳化原油、污水回收油、老化油等，由于其化学成分及乳状结构的复杂性，难以用常规方法破乳脱盐脱水，声化学法可用于此类油的脱盐脱水，且具有较好的结果。研究证明：声化学法可以提高原油破乳的脱盐脱水率；超声与破乳剂具有良好的协同作用，可降低破乳剂用量；具有显著的降黏作用，长时间放置后黏度不恢复。

五、微波辐射原油脱盐脱水

微波辐射法原油脱盐脱水是利用微波辐射来破乳的一种技术。微波破乳时，形成高频变化的电磁场，使极性分子高速旋转，破坏油水界面膜，水（油）分子自由上下运动，碰撞聚结，使得油水分离。同时，由于水分子吸收微波的能力比界面膜的油分子吸收微波的能力强，则内相水滴吸收更多的能量而膨胀，使界面膜受内压变薄。另一方面，界面膜中的油由于受热而溶解度增高，使得界面膜的机械强度变低而更容易破裂。除此之外，微波形成的磁场还使非极性的油分子磁化，形成与油分子轴线成一定角度的涡旋电场，该电场能减弱分子间的引力，降低油的黏度，从而增大油水的密度差。这些作用都使得油水分子能有效地碰撞聚结，从而达到破乳脱盐脱水的目的。尤其对稠油和矿化度高、油水相对密度差小、含聚合物的采出液，微波化学脱水可大幅度地提高脱水效率。

六、磁处理原油脱盐脱水

磁处理原油脱盐脱水是首先对原油乳状液和破乳剂进行磁处理，然后再进行脱盐脱水。根据文献，原油乳状液、破乳剂等经磁处理后其性质都会发生不同程度的变化，主要表现为原油油包水乳状液表面张力减小，原油及其乳状液的黏度下降，破乳剂部分分子团被拆散而提高了其破乳功效，因此，通过磁处理可以提高原油的脱盐脱水效果。

七、旋流分离法

旋流分离脱盐脱水是一种利用高速旋流产生的离心力进行原油脱水的方法。其关键设备是液-液水力旋流器，基本工作原理为：原油在一定的压力作用下从旋流管进口沿切线方向进入旋流管内，由于管型结构的作用改变了液流的轨道，液流由直线运动转化为高速旋转运动，到分离锥后因流道截面的逐渐缩小以及外压力的作用，液流转速则逐渐增大并形成螺旋流态，在旋流芯管的内部形成了一个稳定的离心力场。单位体积的轻相（油相）受到的离心力小，聚积在旋流芯管中心区，从溢流口排出；单位体积的重相（水相）受到的离心

力大,聚积在旋流芯管四壁区,从尾管排出,由此实现油水两相分离,从而达到原油脱盐脱水的目的。

另外,还有直流电型水力旋流器,将旋流场和直流电场结合起来进行原油的脱水。其旋流器部分的结构与普通水力旋流器相似,仅在旋流器中心轴线上设置一电极棒(正极),电极棒固定在旋流器上端的钢支架上,支架与电极之间做绝缘处理,导线通过密封短节进入,接正电极,旋流器筒壁接地。原油乳状液从切向入口进入旋流器,在电极棒与旋流器筒壁之间形成旋流场。通电后在电极棒与筒壁之间建立起直流电场,水滴在直流电场作用下电泳聚结、偶极聚结。同时,流体高速旋转产生的离心力使水滴向筒壁移动,一方面增加了水滴碰撞机率,另一方面又使聚结成的大水滴在离心力的作用下向筒壁快速移动,加速了油、水分离。这样,在旋流场和直流电场的共同作用下达到了油、水迅速分离的目的。

八、生物法

生物法原油脱盐脱水是利用微生物对原油乳状液进行破乳,进而达到脱盐脱水的目的。其原理是:某些微生物通过消耗表面活性剂得以生长,并对乳化剂起生物变构作用致使乳状液破坏;另外,有些微生物在代谢过程中分泌出一些具有表面活性的代谢产物,这类天然的表面活性剂对原油乳状液是良好的破乳剂。

九、其他脱盐脱水方法

国内外学者在不断地研究新的原油脱盐脱水方法,主要有脉冲电脱盐脱水、静电场-离心场联合破乳脱水、催化脱盐、加氢脱盐脱杂质等。

第三节 国内外电脱盐技术概况

原油中的盐类一般溶解在原油所含的水滴中,早期的脱盐技术,是利用油水密度差,依靠重力使含盐水滴沉降来实现脱水,从而达到脱盐的目的。这种方法效率不高,微小水滴(直径 $10\mu\text{m}$ 以下的水滴)依靠自重不能沉降,因此无法达到极低的脱后含水和含盐。20 世纪初,美国加利福尼亚大学的 Frederick G. Cottrell 博士发现电场可以使油包水乳化液破乳,使水滴聚结并从油相沉降下来,并于 1909 年申请了第一个静电聚结原油脱水技术的专利,同时成立了 Petreco 公司(Petroleum Rectifying Company)。该公司 1911 年安装了第一台电脱水器处理 API 度为 13 的原油,1935 年安装了第 1 台电脱盐器。从此利用电场进行破乳脱盐脱水的研究得到人们的重视,并得以快速发展,虽然在其后的发展过程中经历了一系列曲折,但集静电聚结、静置沉降分离于一体的卧式交流电脱水器在 1961 年以后基本得以定型。此后,电脱盐技术日趋成熟,现代的脱盐脱水技术均采用电、热、化学相结合的方法,达到高效脱除原油中水和可溶性盐的目的。

国内的电脱盐技术经过多年的发展,已得到很大提高,某些方面已达到国际先进水平,但总体上与国外先进技术相比还有一定的差距。

一、国外电脱盐技术概况

1. 国外电脱盐工艺状况

尽管可以采用不同的方法把水和水溶性盐从原油中分离出去,但国外大型工业化装置均是以电场-化学法(即电脱盐)为主。

电脱盐装置的主要设备是电脱盐罐。国外电脱盐罐近几年的发展趋势是向大型化的卧

式罐发展。罐内的电极板采用棒状组合式结构,呈水平方向安装。根据脱盐指标要求和处理能力的不同,可采用双层极板结构(单层或双层供电)或三层极板结构(双层供电),其极板间距一般为 200 ~ 400mm,电源采用单相或三相工业交流电。应用电压为 16 ~ 35kV,电场强度为 0.8 ~ 2kV/cm,多为交流电场。尽管有文献介绍直流电场脱盐脱水效率较高,但国外更多的人主张采用交流电脱盐,这是因为直流极板结构复杂,而且会引起腐蚀问题,同时交流电场不会发生电泳现象。绝缘通常采用聚四氟乙烯绝缘吊挂,具有绝缘电阻高、介电系数低等特点。

注水量一般为 5% ~ 7%,对高含盐原油或重质原油则适当增加注水量。脱盐温度一般在 104 ~ 149℃ 下操作。美国 Petrolite 公司主张,对 API 为 26 ~ 29 原油来讲,操作温度以保持原油黏度在 50SSU (通用赛氏秒)为最佳。前苏联的工业生产经验表明,加热到 120℃ 以上的高温仅适用于重质、黏稠并形成稳定乳化液的原油。

安装于脱盐罐原油入口附近的静态混合器是国外 20 世纪 70 年代发展起来的一种新型油水混合设备,逐渐取代了原有的电动混合器和单纯采用混合阀的情况,而与混合阀串联使用。如 Petrolite 公司采用静态混合器与带自动控制的双芯球阀串联操作,Howe - Baker 公司则采用与 V 形球阀串联,对于原油性质偏重的电脱盐,效果尤为突出。这不但可提高脱盐效率,而且可使压力降减小,并可在低流量条件下工作。

脱盐罐中油水界面的高度,决定了沉积水在脱盐罐中的停留时间。如污水含油,可通过升高界面来解决。界面高度的控制可选用沉筒式、电容式、超声波式、射频导纳式控制器,其中以超声波式、射频导纳式更为灵敏、可靠,并通过自动调节阀控制界位。仪表和控制系统,多采用 DCS 控制,设有油水界面控制回路、注水控制回路、混合阀压力降控制回路、操作压力控制及罐内液面保安开关等。

2. 国外电脱盐综合水平

欧美各国由于进厂原油含盐、含水量较低,所以二级脱盐效果稳定。美国炼油厂一般盐含量脱至 3mg/L 以下,不同原油的脱盐情况见表 1-3 所示。

表 1-3 美国炼油厂一些原油的二级脱盐情况

原油品种	相对密度	沉渣和水/% (体积分数)		盐/(mg/L)	
	$d_{15.6}^{15.6}$	脱前	脱后	脱前	脱后
北美中部大陆原油	0.8398	0.4	0.1	356	2.9
北美中部大陆原油	0.8348	0.2	0.1	97	2.0
伯班克原油	0.8109	0.05	0.1	17 ~ 114	0.7
康萨斯原油	0.8251	痕量	0.5	114	0
康萨斯原油	0.8285 ~ 0.8498	0.15	0.1	26 ~ 151	0.7
密支根混合原油	0.8222 ~ 0.8418	0.2	痕量	52 ~ 285	2.9
加拿大一北达柯大混合原油	0.8299 ~ 0.9100	0.2		80 ~ 437	2.9
南路易斯安那原油	0.8251 ~ 0.8762	1.0		428	2.9
南路易斯安那原油	0.8488	0.4	痕量	57 ~ 405	0 ~ 5.7
密西西比原油	0.9561	痕量 ~ 0.5	0.4	456 ~ 855	0 ~ 11.4
潘汉德尔原油	0.8265	0.3	0.15	556	0.9
潘汉德尔原油		0.7	0.4	57 ~ 114	2 ~ 2.9
西得克萨斯原油	0.8708	0.01	0.1	610	2.9

前苏联也规定,脱后原油的氯化物盐类允许含量不大于 3mg/L ,约有半数的炼油厂能达到这个水平。

从脱盐率方面看,美国炼油厂的单级脱盐率一般为 $90\% \sim 95\%$,有些炼油厂可达到 $95\% \sim 98\%$ 。二级脱盐率一般为 99% ,但也有的厂在 95% 以上。在原油变化的情况下,脱盐率一般在 $80\% \sim 99\%$ 之间变化。若采用一级脱盐可达标时,尽量采用一级脱盐,这是国外新建大型炼油厂的趋势。

从耗电量方面看,美国单级电脱盐的耗电量为 $0.014 \sim 0.07\text{kW}\cdot\text{h/t}$,前苏联为 $0.05 \sim 0.1\text{kW}\cdot\text{h/t}$ 。

二、国内电脱盐状况

国内炼油厂电脱盐技术的发展大致可以分为三个阶段:

1975 年以前处于摸索阶段,原油在油田脱盐脱水效果不稳定,给炼油厂带来了很大的冲击。

1975 ~ 1985 年,由于设计、科研和生产单位的共同努力,对脱盐的机理有了更深的认识,重视了边壁电场和弱电场的作用,开始采用了注水混合阀,开发了微差压式界面控制仪和 35 kV 的高压引入棒和新型的破乳剂,操作水平有了明显提高。脱盐后含盐量可以低至 5 mg/L 。

1985 年以后,由于重油催化裂化技术的迅速发展,为了满足重油催化裂化原料油钠含量小于 $1\mu\text{g/g}$ 的要求,我国引进了国外发达国家电脱盐设备,并进行了国产化。20 世纪 90 年代初,中国石化总公司提出了电脱盐国产化十项新技术,包括:高效低耗电脱盐罐、全阻抗防爆变压器、高压电柔性引入、高压引入棒、油水界面检控、高效混合技术、破乳剂评选技术、含盐量测定、原油在线含水测控和污泥反冲洗技术。这些新技术的相继应用使我国的电脱盐水平进入一个新的阶段。

近几年来,随着原油的深度加工,也对电脱盐技术提出了深度脱盐的要求。所谓深度脱盐,是指原油脱盐后含盐量不大于 3mg/L ,或者含钠量不大于 $1\mu\text{g/g}$,该指标基本上反映了国际上原油脱盐水平。我国经过多年电脱盐技术的引进、消化吸收和创新,目前已经形成了拥有自主知识产权的电脱盐技术,其水平已经接近国际先进水平。针对加工原油的性质,国内开发的电脱盐技术如两层水平极板交流电脱盐技术、三层水平极板交流电脱盐技术、垂直极板交直流电脱盐技术、鼠笼式高效电脱盐技术、高速电脱盐技术等使国内的电脱盐水平有了很大的提高。国内电脱盐设备如混合器、混合阀、供电变压器、内构件等都已达到较高的技术水平,并且已经开发出不同规格、不同形式的电脱盐装置,基本满足了原油电脱盐的需要。另外,在新工艺、新设备、新药剂开发方面也取得了一定的进展。

但是随着原油需求量日益增大,装置的处理量增大,致使原油在电场内的停留时间缩短,而原油的重质化、劣质化和多样性趋势使电脱盐技术的适应性受到了很大的挑战,装置运行出现波动,表现为脱盐电流增大,脱盐电压降低,脱后含盐、含水达标率降低,同时伴随能耗增加。另一方面,随着原油加工深度的增加,对渣油中金属离子的要求越来越严格,如重油加氢装置对原料中 Na 含量要求必须在 $1\mu\text{g/g}$ 以下。这就对原油电脱盐装置提出了更高的要求,如何进一步提高脱盐效率、降低能耗成为电脱盐技术的发展趋势。

国内炼油厂电脱盐加工原油含盐、含水量波动较大,而且原油品种切换频繁,给电脱盐装置的平稳操作带来了一定困难。目前全国有约 200 多套电脱盐装置,大多采用二级电