

工业水处理技术

(第十七册)

秦 冰 傅晓萍 桑军强 主编

茂名众和国颂水处理技术有限公司



生产车间一角



中国石化出版社

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

工业水处理技术

(第十七册)

秦 冰 傅晓萍 桑军强 主编



中国石化出版社

内 容 提 要

本书为《工业水处理技术》第十七册，集中介绍水处理技术有关内容，是众多从事水处理技术和管理人员近几年来研发成果和经验的总结。主要内容包括：污水处理与回用技术，循环水处理技术，化学水处理技术，废渣废气处理技术，水处理药剂，水处理设备，节能降耗，节水减排，新技术新材料新方法，分析检测等。

本书可供从事水处理工作的技术管理人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

工业水处理技术. 第17册 / 秦冰, 傅晓萍, 桑军强
主编. —北京: 中国石化出版社, 2018.4
ISBN 978-7-5114-4858-3

I. ①工… II. ①秦… ②傅… ③桑… III. ①工业用水-
水处理 IV. ①TQ085

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 069764 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:北京市朝阳区吉市口路9号
邮编:100020 电话:(010)59964500
发行部电话:(010)59964526
<http://www.sinopec-press.com>
E-mail:press@sinopec.com
北京科信印刷有限公司印刷
全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 27 印张 683 千字
2018 年 5 月第 1 版 2018 年 5 月第 1 次印刷
定价: 90.00 元

前 言

水是自然界分布很广的物质，是一切生命的源泉。水是基础性的自然资源 and 战略性的经济资源，水资源的可持续利用，是经济和社会可持续发展极为重要的保证。因此，世界各国都十分重视水的问题，都在强化水资源管理，积极倡导节约用水工作。

全球水总储量的 96.5% 为海水，淡水储量约占水总储量的 2.53%，其中 88% 为固态，其余 12% 大部分为地下水，实际上可供人类生活和生产取用的淡水储量仅为水总储量的 0.014%。随着世界人口快速增加、工业迅猛发展、水体污染日趋严重以及世界水资源在时空上分布不均等因素影响，近些年来世界不同地区频繁出现“水荒”“水危机”“水贫困”“水难民”，甚至“水战争”。水资源短缺已经成为 21 世纪全球面临的最大挑战之一。

我国平均水资源总量约占全球的 5.8%，居世界第 6 位，但人均年水资源占有量仅为 2300m^3 ，居世界第 109 位，曾被联合国列为世界上 13 个贫水国之一。可见，我国的水资源并不丰富。事实上，近些年来水危机已经严重地制约了我国一些地区的经济发展。因此，必须坚持“开源与节流并重、节流优先、治污为本、科学开源和综合利用”的原则，做好城市供水、工业用水、节水和水污染防治工作。以此为主旨，自 2000 年以来，中国石油化工集团公司加大了对节水减排工作的支持和管理力度，开展了卓有成效的工作。

为进一步加强水处理技术信息交流，自 1995 年以来中国石油化工集团公司水处理技术服务中心先后组织编写，并由中国石化出版社出版发行了《石化工业水处理技术进展》《水处理药剂及材料实用手册》《水处理工艺与运行管理实用手册》《现代工业水处理技术与应用》《石油石化工业用水节水实用技术》《冷却水处理技术和管理问答》《工业用水与节水管理知识问答》等丛书和《工业水处理技术》(第一册到第十六册)等。

本书为《工业水处理技术》第十七册，系中国石化第十六届水处理技术研讨会论文集。本次研讨会共征集科技论文 72 篇，其论文集主要内容如下。

(1) 循环水处理技术：水处理长周期运行技术、污水回用技术、环保型药剂配方、在线监测和自动控制技术、泄漏物料检测及处理技术、水质分析方法与仪器等。

(2) 污水提标处理技术：节水减排、清污分流技术、除油除浊技术、高效

生化处理技术、高浓度污水处理技术、高含盐难生化污水处理技术、污泥减量及无害化技术、恶臭气体处理技术、污水脱盐技术等。

(3) 化学水处理技术，凝结水回收与回用技术，除油除铁技术与设备。

(4) 污泥废渣废物处理，水处理设施，节能降耗技术。

(5) 工业水管理技术及分析测试。

(6) 新技术新材料新方法。

本书论文内容丰富、信息广泛、技术新颖、实用性较强，这是众多从事水处理技术和管理人员近几年来研发成果和经验的总结，会对广大水处理工作者和管理人员具有较好的参考价值。在此，向本书积极投稿的论文作者们表示谢意！

本书由李永存主审。

限于水平和经验以及时间仓促，书中疏漏和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

目 录

新技术 新材料 新方法

清洁生产, 节能减排的劣质重油接触裂化-焦炭原位气化(RCGT)技术

..... 汪燮卿 张书红 王子军 申海平(1)

三维石墨烯基材料在油污处理及回收方面的应用 周 莹 邱丽娟 张瑞阳(7)

新型水体污染物三氯生和三氯卡班特异性识别与吸附功能材料的设计与制备

..... 姜莹芳 范维刚 张亚刚 王璐璐 张乐涛 艾克热木·牙生(19)

天津石化水务信息化开发 李晨光(30)

有机污染场地源强评价与防控技术体系研究 李 娟 杨 洋(41)

节水减排 污水处理回用

(一) 污水处理技术

三法净水一体化技术在高盐污水处理中的应用 吕文杰(52)

臭氧-生物活性炭处理石化二级生化出水的试验研究 代蓓蓓 纪 轩(57)

气体吹脱法预处理甲乙酮废水研究 杨春鹏 张晓飞(62)

高浓度污水处理系统提质提效优化改造 宋志敏 何晓礼 吕子威(67)

PTFE 纤维床聚结强化的油水分离性能研究 罗会清 白志山(76)

炼油新建污水处理场运行效果评价与优化 李国友 王景爱(82)

滨一联合站污水膜污染物分析及生物控制技术研究 潘永强 袁长忠(90)

汽油和液态烃混合碱渣废水处理试验 李健光(95)

基于 ASM 活性污泥模型优化 SBR 工艺运行操作 潘 冬 石武斌 赵贵林(100)

炼油装置停工废水处理实践 毕维常(105)

微纳米气泡气浮除油技术在污水处理中的应用

..... 周付建 谭 红 王 湘 杨军文(110)

A/O 工艺在处理重质稠油电脱盐污水中的应用探讨 宋 尧(115)

新型 COBR 工艺在石油化工污水处理中的应用 唐新亮 凌二锁(119)

臭氧催化氧化+EM-BAF 技术在炼油污水和 RO 浓水提标改造中的成功应用

..... 米治宇 赵春梅(123)

微生物处理含油污水技术在马寨油田的研究及应用 ... 张 涛 周 杰 丁 曾(129)

炼油废水后置反硝化脱总氮侧线试验 余 伟(135)

负压抽提-空气催化氧化无害化处理高含硫气井产出水

..... 惠小敏 欧天雄 王 伟 郭远明(141)

高含 H_2S 和 HCO_3^- 型气田产出水结垢趋势分析与防治

..... 刘二喜 王星越 吴新梅 田开封(148)

催化湿式氧化处理氨氮化工废水中试研究 叶安道 刘金龙 何庆生(151)

压裂返排液电催化氧化处理研究与应用

..... 赵瑞玉 洪美媛 杨永军 杜 江 刘大鹏(155)

(二) 节水减排 污水回用

膜技术在分子筛清洁生产中的应用

..... 刘中清 周丽娜 罗一斌 舒兴田 廖凯波 朱 伟 戴 泳 李 斌(160)

石化污水回用双膜系统污染原因及处理方法 季淑娟(166)

贵州能化高盐水零排放技术方案介绍 胡跃华 韩国涛(173)

压裂返排液回用技术研究与应用 袁长忠 曹嫣嫔 潘永强 张守献(179)

催化烟气脱硫废水进 MVR 装置可行性研究

..... 裴旭东 陈卫红 郭玉涛 李朝恒 郭荣群 涂先红(186)

石油炼化企业清净废水的资源化回收利用 田向东 周卫锋(191)

脱硫废水分盐结晶零排放技术在重庆某电厂的应用

..... 于 洸 丁绍峰 胡 石 崔梁梁 付大勇(194)

煤化工企业节水措施探索 莫文宁(200)

浅谈污水回用与循环水管理 刘国宏 杨泽宇(204)

化学水与循环水处理技术

阴浮动床混入阳树脂对出水水质的影响和解决方案 仲积军(209)

阴床出水 SiO_2 高的原因分析及解决措施 钟水信(219)

推行循环水系统整体优化实现低碳高效运行 谭文东(224)

硝酸泄漏对循环水水质的影响及处理措施 魏宗琴 杨 健(230)

在线化学清洗在关键循环水冷却器应急处置上的应用

..... 高 翔 刘 斌 丁生华(233)

不停车清洗技术在某循环水系统中的应用 ... 张东生 王汉民 宋冠中 孙 飞(239)

循环水场次氯酸钠加药线结垢问题处理 何永江 樊明蓓 曾 德 陈丰巍(250)

循环水系统气态烃类泄漏对水质的影响及查漏处理方法

..... 何永江 曾 德 樊明蓓 王咏梅(254)

循环水管理专家系统在炼油生产装置的应用

..... 梁宗忠 陈 萍 赵 燕 崔 煜 贺 革(259)

循环水补水系统自动化改造实现集水池液位自动调节

..... 刘晓峰 窦传杰(265)

水处理药剂

安庆分公司环保型低磷水处理方案工业应用与污水零排放的分析

..... 傅晓萍 疏宇杰 王 贵(271)

无磷水处理药剂配方运行检测技术探讨 何思列 杨艳红(279)

低磷配方在齐鲁烯烃循环水场的应用 王 明 窦传杰(283)

低磷阻垢缓蚀剂 ZH464 在三循循环水场的成功应用 马庆峰(288)

高含硫气田产出水两种除硫药剂综合对比分析

..... 蒋斌巍 罗东宁 臧 磊 贺贤伟(294)

天然和半天然水稳剂的研制、性能评定及工业应用

..... 高庆丰 黄文氢 管 宇 张 伟(298)

无磷水处理方案在炼化循环冷却水系统的应用	潘新明 权剑或(303)
水处理效果与药剂选用	赵雪扬(308)
非磷预膜剂 BB 的缓蚀机理及应用研究	管敏锋 周 革 高庆丰 黄文氢 张 伟(312)
污泥废渣废液废气处理与硫磺轻烃回收	
塔里木油田含油污泥微生物无害化原位处理技术及应用	王晓峰 李旭光 祝 伟 高 阳 胡冬青(316)
钻井液废弃物减量化处理技术	吴雄军 李公让 张敬辉 夏 晔 张高峰(322)
粉煤气化灰渣性质及其高附加值利用研究	刘艳芳 崔龙鹏(330)
炼化行业 VOCs 综合治理技术进展	唐安中(335)
炼化 VOCs 废气处理技术工程实践	刘忠生 王海波 王 新 方向晨 廖昌建(343)
炼厂汽油碱渣污水络合萃取提酚的试验研究	崔军娥 晏小平 王 湘 杨军文 刘 丹(350)
微藻高效脱硝组合工艺的研究	朱俊英 李 煦 宗保宁 荣峻峰(355)
催化燃烧法治理污水处理场恶臭气体的应用及效果分析	徐 慧 刘朝辉 李梦菲(360)
多项措施并行 实现硫磺回收装置的达标排放	陈志刚 热伊穆 王 成 姜拥军 王生福(365)
膜技术在轻烃回收中的应用	孙德胜(369)
水处理设施 节能降耗	
石油化工采用复合空冷替代冷却塔的探讨 ...	胡跃华 胡 璇 张剑林 韩国涛(373)
炼厂水冷器采用牺牲阳极法存在的问题及分析	王 湘 周付建 刘 丹(379)
炼厂循环水冷却器泄漏原因分析	王 湘 谭 红(383)
设备堵塞原因分析及建议	赵雪扬(388)
膜生物反应器(MBR)节能降耗的研究进展	李全国(392)
分析测试及其他	
全自动定位滴定法在测定工业废水中 COD 的应用	彭剑声(397)
全自动间断化学分析仪测定水中总磷	沈锦芳 陈总威 张展文(402)
COD 快速测定法的试验研究	刘 丹 王 湘(408)
超滤膜的开发与应用进展	汪多仁(413)
厂家简介	
茂名众和国颂水处理技术有限公司简介	(420)
湛江远通高新技术有限公司简介	(422)
科威天使环保科技集团股份有限公司简介	(423)
编后记	(424)

清洁生产，节能减排的劣质重油 接触裂化-焦炭原位气化(RCGT)技术

汪燮卿 张书红 王子军 申海平

(中国石化石油化工科学研究院, 北京 100083)

【摘要】 为高效、绿色利用石油资源，石科院开发了一种劣质重油接触裂化-焦炭原位气化技术。采用催化裂化流化系统的反应-再生技术的概念，RCGT 实现裂化和气化一体化。通过在接触剂上薄层裂化，产生轻质石油馏分。所产生的焦炭在气化器原位低温流化气化，生成一氧化碳和氢气，同时把焦炭中的硫化物原位还原成硫化氢，是炼油和气化工艺过程的集成创新。与现有延迟焦化工艺比较，不仅降低了焦炭和干气产率，增加了液收，而且采用原位低温制气技术降低了能耗和水耗，从源头解决了高硫石油焦的清洁利用问题。所产生的一氧化碳经变换可作为油品精制的氢源，也可为炼厂提供清洁体燃料，起到公用工程岛的作用。

1 前言

据统计，世界能源的结构，比较共同的观点是化石能源到 2040 年仍然占主宰地位，约占全球能源需求总量的 85% 左右。虽然石油、天然气和煤炭三者的比例有所改变，天然气作为清洁能源将显著增加，但石油仍然处于领先地位(图 1)，而在石油的储量统计中，重质和劣质油的比例上升。因此，石油加工技术的发展，关系着国民经济的发展，生态环境的改善和优化，人民生活水平的提高。国际上现有的石油加工技术，包括它的工艺流程基本上都大同小异，为了提高油品的质量和提供优质的化工原料，相关的成熟技术都已市场化。但从保护生态、改善环境和进一步降低排放还有不少差距和不尽人意，而且随着人民生活的不不断提高对保护生态环境要求也更严格。举例来说，把石油作为油品烧掉，一吨汽油可以在几小时甚至一小时在发动机内烧完，可它产生的二氧化碳用现有的 CCS 技术要付出的代价可观，即便是用二氧化碳驱油成本也不小，如果用一吨汽油作原料生产相应的塑料，由塑料生产家具，那它的使用寿命只少可有十年，最后才作为二氧化碳排放掉，这就大大延缓了碳排放的速率，也就缓解了温室气体带来的负面效应。因此，应该把发展生物质燃料替代化石燃料放在优先地位，但从实际资源和技术考虑，还有一个很长的开发过程。

除了碳排放外，石油中还有少量的杂原子化合物，包括含硫、氮、氧原子和铁、镍、

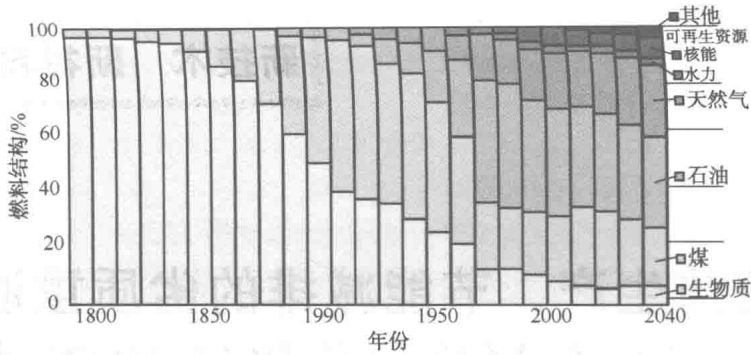


图 1 各种能源前景预测

钙、钒、铜、铅、砷等微量金属无素，它们以无机盐或有机金属化合物存在。

在石油加工过程中硫化物会形成氧化硫 SO_x ，硫化氢、硫醇类、羰基硫。氮化物会形成氧化氮 NO_x ，氧化物会形成酚类或有机酸等含氧化合物。这些化合物不允许直接排入大气，而应把它们相应转化成单质硫、氮气和₂水，才能称得上是清洁排放。在加工过程中，杂原子化合物和金属化合物会分布在不同的产物中，可以是在气相、液相或固相存在，在液相中也可能是油相或水相。由于含量低、浓度稀，在浓缩富集和脱除转化方面要付出很高的代价。举例来说，原油中的砷含量只有几个 ppb，即十亿分之几，但对于年加工 2000 万吨的炼油厂来说，在一个地区，一年内要容纳排放几百公斤的砷就成为一件大事了。

上述这些污染物排放问题显然与原料油的性质有关。原料油中杂质含量少处理起来比较简单，而对杂质含量高的劣质重油则处理则技术上要要难得多，所付出的代价要高得多。

虽然石油资源在世界范围而言是丰富的，但其分布是不均匀的，而且重质和劣质资源比例相对增加，这对炼油技术构成了新的挑战。对于残炭大于 20%，金属镍、钒含量超过 $150\mu\text{g/g}$ 劣质渣油，国际上普遍采用的是成熟的延迟焦化技术。通过热裂化反应生产汽油、柴油、燃料油或催化裂化的原料，即把大分子裂化成市场上有用的产品，这些产品分子量小，氢碳比高。举例来说：石家庄炼厂的常压渣油元素组成为：C86.10%，H10.60%，H/C 原子比为 1.37；而延迟焦化裂化后得到的汽油馏分 H/C 为 1.76；柴油馏分 H/C 为 1.44；蜡油馏分为 H/C 为 1.16。根据元素平衡的原理，产生氢碳比高的产物，势必会同时产生氢碳比更低的产物，它的 H/C 比煤还小——这就是石油焦。正是由于这个原因，石油焦比普通的煤还难点燃，因此在把石油焦作燃料时往往要加入一定量的煤才能使燃烧稳定。

为了高效、绿色利用石油资源，解决我国目前炼厂存在的延迟焦化焦炭产率高、高硫焦难利用以及炼厂燃料引起的环保等问题，石科院自 1999 年开始探索，现已初步开发成功一种劣质渣油接触裂化-焦炭原位气化技术 (Resid Contact Cracking and Coke Gasification Integrated Technology，简称 RCGT)。RCGT 技术是延迟焦化技术的升级，可以实现比延迟焦化高的液收和轻质油产率，同时把产生的焦炭进行原位低温气化 (800°C 以下)，所得气体经过脱 H_2S 后可作为炼厂的燃料气使用，以解决炼厂目前燃料油或煤作为加热炉燃料带来的环境污染问题，当然也可以通过一氧化碳水煤气转制氢，满足炼厂对氢的需求。将炼厂闲置的 FCC 装置上经过适当改造，就可用于 RCGT 集成技术，实现以劣质原油生产清洁油品的清洁生产。

2 RCGT 工艺过程

劣质重油接触裂化-焦炭原位气化技术，简称 RCGT 是一种基于流态化加工劣质渣油的高效绿色转化技术，采用类似于通常的催化裂化装置反再系统为主要单元设备。该技术以劣质重油为原料，采用专用接触剂，劣质重油在接触剂表面发生裂化反应后生成气、液体产物和焦炭，焦炭沉积在接触剂上成为待生剂，待生剂上的焦炭通过纯氧的贫氧再生转化为富含(CO+H₂)的气体，同时焦炭中的硫在还原气氛下原位转化为 H₂S，CO 经过脱硫后可以进入变换单元制氢，也可以作为燃料气供炼厂其他装置代替燃料油使用，或作为部分

锅炉燃料发生蒸汽，供炼厂使用，还可以用来发电。RCGT 的原则流程图见图 2，其过程为劣质原料加热后通过喷咀进入流化裂化反应器内与高温的接触剂接触发生裂化反应，生成裂化产物气体、馏分油和焦炭，沉积在接触剂上的焦炭进入气化器，与气化剂氧气/水蒸气反应生成富含 CO 和 H₂的气体，在还原气氛条件下，硫主要以 H₂S 形式存在，氮主要以 N₂形式存在。

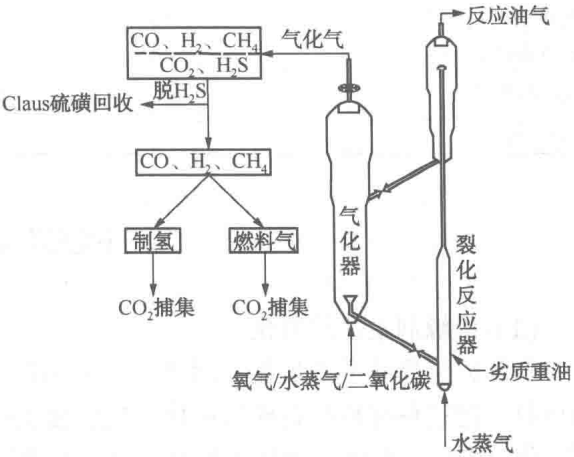


图 2 RCGT 流程示意图

表 1 原料性质(A 渣油)

密度(20℃)/(g/cm ³)	1.0021	四组分组成	%
残炭/%	18.9	饱和烃	30.1
平均分子量	567	芳香烃	34.5
元素分析/%		胶质	17.4
C	86.43	沥青质	18.0
H	10.54	馏程/℃	
S	2.60	初馏点	170
N	0.35	30%	482
金属含量/(μg/g)		50%	605
Ni	46	70%	706
V	299		

表 2 产物分布

项 目	RCGT	延迟焦化中型
气体/%	2.93	8.30
C ₅ ~205℃/%	6.28	9.00(C ₅ ~180℃)
205~350℃/%	17.61	26.7(180~350℃)
350~524℃/%	46.55	29.04

续表

项 目	RCGT	延迟焦化中型
>524℃/%	7.76	3.96
焦炭/%	18.87	23.00
轻质油收率/%	23.89	35.70
液体收率/%	79.30	72.27
焦炭/残炭	1.00	1.23

3 RCGT 技术特点

(1) 接触剂上薄层裂化

与延迟焦化或灵活焦化不同之处是 RCGT 工艺采用了一种用专有技术开发成的特殊的接触材料，把这种材料制备成如催化裂化催化剂微球状，使原料油在接触剂表面且在高温条件下裂化(图 3)。在此，原料油在接触剂表面形成一个只有微米级厚度的薄层。接触剂材料具有一定的比表面和孔分布，可提供不同分子大小的原料按自由基机理进行的热转化；接触剂还具有一定的酸性位，可提供原料按正炭离子进行的催化裂化反应。接触剂上的薄层原料可缩短原料和产物的扩散距离，从而减少了二次反应，提高了反应的选择性，增加了液体产物的收率。表 1 为某高沥青质、高硫和高重属含量的劣质减压渣油的主要性质。表 2 为与焦化相同反应温度下的产物分布，结果显示，用相同原料时，RCGT 比延迟焦化的液体收率要高 7 个百分点，焦炭要低 4.3 个百分点。

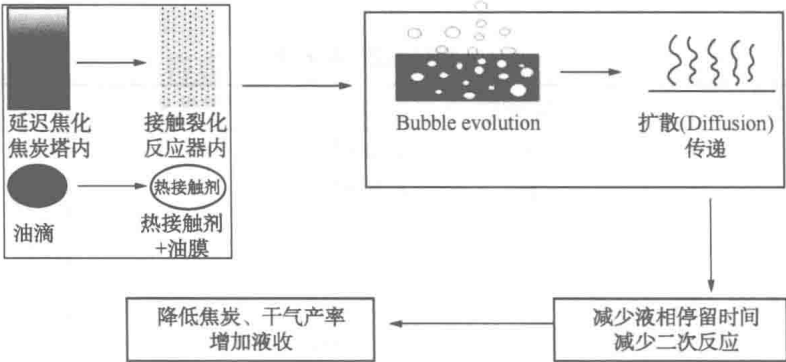


图 3 接触剂上薄层裂化示意

(2) 原位气化

在 RCGT 反应系统中，重质原料经过裂化过程产生气体和液体产物，同时由于原料中的碳原子经过缩聚过程形成焦炭，与重油催化裂化比较，它的焦炭产率要高得多。把焦炭从概念上可以分成二部分，一部分在再生器燃烧，所产生的热量通过再生接触剂供原料的裂化反应用，另一部分焦炭在高温下直接气化，产生一氧化碳和氢气，然后进入变换系统，把一氧化碳转化成氢气。因此，可以看成是热进料气化。从概念上可以把接触剂的再生过程视为气化过程。也就是原位(insitu)气化。在原位气化条件下，于 710℃ 通过氧气加水蒸汽作气化剂，得到气体的热值为 1680kcal/Nm³。

与现有的 CFB 锅炉烧石油焦(异地燃烧)^[1]比较，原位气化有以下几个优点：①充分利用了裂化反应区的热能，从接触裂化反应区进入到气化区的含焦炭的待生接触剂，其温度在 500℃左右，相当于把气化原料预热了。与之相反，延迟焦化^[2]则要把焦炭喷水冷却，把高温(470℃以上)形成的焦炭带来的热量白白地浪费掉了。喷水冷却除焦，还浪费水资源和污染环境，最后还要进行污水处理，又得再付出一笔代价。②除了浪费水资源和增加污水处理以外，还要把经过冷却的焦炭运输到异地储存，储存需要仓库，需要付出空间的代价；焦炭要磨成焦粉，才能进入 CFB 锅炉燃烧，需要付出能量的代价；焦粉从仓库运到使用场地，还要再付出能量的代价。而 RCGT 过程产生的焦炭是以微球颗粒存在的，本身就可以流化气化。③延迟焦化的焦炭含硫量高，解决硫的燃烧污染是通过石灰石与二氧化硫中和成硫酸钙排放，很多情况下找不到用途，也成另一个污染源。而 RCGT 过程中的硫以硫化氢化合物存在，通过 Claus 过程转化成单质硫，可以作为化工原料。因此，无论从时间、空间和能量所付出的代价而言，原位气化比异地燃烧的优越性是明显的。

表 3 待生剂上焦炭原位气化

焦炭产率/%	25	CO	47.10
气化剂	氧气+水蒸气	H ₂	10, 50
气化温度/℃	710	CO ₂	42, 5
主要气体摩尔组成/(% (干基))		净热值/(kcal/Nm ³)	1680

(3) 裂化和气化工艺的集成。

开发 RCGT 技术意图是通过这个加工过程，除裂化产生氢碳原子比高的轻质油馏分外，还可把氢碳原子比低的焦炭气化转化成氢气。因为原料油中的氢碳原子比低，而裂化后生成的油品要达到清洁油品的规格，它们的氢碳原子比高。这种氢碳原子不平衡的缺氢部分可以把过剩的碳通过 CO 转化成氢，以达到总体而言合理的产物氢碳原子比例。用一个简单的概念说明：重油裂化成轻质油品需要加氢精制才能出厂，所需要的氢不是从外部来，而是从原料油中的碳转化得到，也就是从系统内部来优化。从气化技术的要求而言，就是把过剩的碳生成 CO，再把 CO 通过水煤气变换生成氢，用自己本身生成的氢通过加氢精制把裂化产物变成合格的油品。按年处理 2Mt 焦化原料计，年产焦炭 50 万吨用于气化，可考虑二个利用方案，方案一为用作公用工程，可产燃料气 141.67 万吨/年，相当于 16.7 万吨年燃料油，除了为 1000 万吨年常减压提供热能外，剩余部分还可用于制氢。方案二为用于制氢，可年产氢 4.7 万吨。

重油的裂化和焦炭的气化的集成过程受到接触剂性能的制约，接触剂在反应器中作为提供热源和提供反应位置，接触表面应该具有一定的活性和温度，通常能保持在 500℃左右，而作为反应平台还应具有一定的活性，比如说比表面、孔分布和一定的酸性功能。在进入气化系统后，接触剂要把表面上的焦炭作为气化原料。与粉煤气化比较，粉煤要求气化温度在 1000℃以上，但接触剂经过如此苛刻的水热条件，势必丧失它在反应器中促进热裂化的功能。因此我们限制气化温度不高于 800℃，同时，现有催化裂化的再生系统也不能在更高的温度下操作。较低的气化温度，使气体组成上 CO/CO₂值不会很高，这是在 C，CO 和 CO₂三者共存时，由热力学平衡值决定的。因此，开发新的耐高温性能好的接触材料，是今后研究工作的方向。

原料油中处在焦炭部分的硫、氮、氧等杂原子化合物,进入气化系统后,先在贫氧条件下生成 SO_x 和 NO_x ,然后在还原性气氛条件下生成硫化氢、羰基硫和氮气,这就比催化裂化再生废气处理起来简单得多。原料油中的重金属,特别是镍和钒沉积在接触剂上,在其含量达到镍矿或钒矿的水平时,就可送到冶炼厂去加工。这样就实现了资源的完全利用。RCGT 气体的排放处理,就是硫化氢转化成单质硫,特别是消除了 SO_x 和 NO_x ,与催化裂化相比,就减化了许多步骤,从这个意义上讲,RCGT 是一个合理利用资源和清洁的生产工艺。

4 结论和展望

在石油资源日益重质化和劣质化的前景下,在环保法规日益严格的条件下,必须开发炼油的新工艺,从源头上解决污染,用清洁工艺生产清洁油品。把石油焦在装置内部原位气化成一氧化碳和氢气,作为炼厂内部的清洁燃料或进一步制氢,既节能减排环境友好,又降低加工成本增加效益。RCGT 是一个重油裂化与焦炭原位气化集成的新技术,将炼厂中闲置的催化裂化装置经适当改造,即可达到上述目的,用来加工劣质原料,取代现有的延迟焦化,具有应用前景。

参 考 文 献

- [1] 任炽刚,黄太山.延迟焦化与循环流化床锅炉一体化技术的应用[J].石油炼制与化工,2001,32(9): 10~13.
- [2] 侯祥麟,中国炼油技术[M].2版.北京:中国石化出版社,2001.

三维石墨烯基材料在油污处理及回收方面的应用

周莹^{1,2} 邱丽娟² 张瑞阳²

(1. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500;

2. 西南石油大学材料科学与工程学院, 成都 610500)

【摘要】 油田开采以及海上漏油事故造成的石油污染事件严重破坏了生态环境。制备超轻、高吸附性能以及疏水的油水分离材料是解决油污污染问题的关键。三维石墨烯基材料不仅保持了石墨烯的优良性质, 同时具有超低的密度和高的比表面积, 在油污处理方面具有重要的应用价值。我们通过水热法成功制备了一系列性能优异的石墨烯气凝胶(GA)材料; 并探索了不同反应条件(还原剂、反应时间和反应温度)对GA结构和性能的影响; 通过调节氧化石墨烯(GO)的pH值来调控GA的疏水性, 成功制备得到具有不同应用(吸附油污或有机染料)的GA。其次, 通过加入碳纳米管来增强材料的机械强度和吸附性能, 制备得到吸附量高达100~300g/g的碳气凝胶。除此之外, 采用GO修饰商业海绵并经过高温退火和低温化学还原得到了超疏水的石墨烯基碳海绵, 其成本低, 工艺简单, 可以实现油水混合物连续和快速的分离。最后, 通过简单的冷冻干燥得到了具有吸附和催化双功能的C₃N₄/GA三维材料。这些结果表明, 三维石墨烯基材料在油污处理和回收方面具有重要的应用价值。

1 引言

原油和有机溶液的泄漏及日常用油的排放会对水资源造成巨大的污染, 还给人类带来不可估量的经济损失和能源浪费, 严重危害生态系统和人类健康^[1~3]。美国墨西哥湾原油泄漏事件也是迄今为止一次重大事故, 此次泄漏45.4万吨原油, 造成极其严重的生态破坏及经济损失。由于水上油污波及范围广, 治理周期长, 进行油污治理具有极大难度, 如何有效地从水中收集和清除油类及有机污染物已经成为世界级的挑战, 并引起广泛的关注^[4]。传统的油污处理方法包括围栏吸油法、物理吸附法、受控燃烧法、化学分散法和生物氧化法等^[5~6]。其中, 物理吸附被认为是一种简单可行且无二次污染的方法^[7]。但是传统的吸附材料, 如活性炭、吸油毡、沸石、棉纤维等, 具有吸附量低、循环性差、后续处理难等问题, 而且无选择吸附特性, 造成油水分离效率低。因此, 满足油污处理实际应用要求的吸附材料不仅要求形状可控、生产成本低、可重复利用和吸附能力强, 还需要做到快速、高效的油水分离, 这对吸附材料提出了极高的要求。

2010年,清华大学的石高全以及王迅课题组分别独立报道通过水热法制备GA以来,因其优良的物理化学特性及独特的魅力吸引了研究者的关注。石墨烯气凝胶(GA)是石墨烯片层相互堆叠组装的三维、多孔网络结构,具有超高的比表面积、超大的孔隙率、优良的力学性能、超轻的密度、较大的孔隙率、良好的电子传输能力^[8-10]。其次,GA可以具有良好的疏水性,这些独特的性质使其成为水处理中理想的吸附剂,被用来选择吸附水中油脂和有机物等污染物^[11-16]。然而,其机械韧性还不足以满足实际应用的要求;高成本也制约了其大规模实际应用。

以GO为前驱体组装GA的原位组装法最被人们所熟知,因GO表面具有很多的含氧官能团,有利于对其进一步修饰,因此,可以通过添加各种水溶性添加剂以及其他外来添加物对GA进行各种改性,以满足各种不同的应用需求。本文将从多个方面对GA进行性能改进,以弥补GA的不足,提高其疏水性能和机械性能,从而制备得到价格低廉、疏水性好且分离效率高的吸附材料,更好的解决水体净化、油污处理等问题。

2 研究进展

本论文主要从石墨烯气凝胶的水热法制备过程、碳纳米管对石墨烯气凝胶的性能修饰、模板法以及作为光催化载体等几个方面对石墨烯气凝胶吸附材料的改性和功能化进行了系统研究,并着重研究了其在吸油和空气净化两个备受关注的环境问题中的应用。

2.1 不同还原剂和水热条件对石墨烯气凝胶的影响

均匀分散在溶液中的GO在一定条件下经诱导组装得到水凝胶之后,经冷冻干燥或者超临界干燥生产石墨烯气凝胶的方法通常称为的原位组装法。各种层出不穷的水热条件以及琳琅满目的化学还原剂在文献中都有报道过,但是,不同的水热条件和不同的还原剂制得的GA的性能也有很大的区别。在研究过程中,我们发现还原剂所具有的官能团往往是不一样的,而且反应后这些官能团往往会残留在气凝胶结构中,导致制备的GA性质也有所不同。为此,我们系统地研究了三种最为典型的还原剂(氨水、乙二胺和L-抗坏血酸)和水热条件(水热温度、时间)对GA的密度、强度、形貌、结构以及吸附性能的影响^[17]。

我们发现在其他反应条件相同,仅还原剂不同时制备得到的GA,虽然都具有石墨烯典型的层状网状结构,但是,氨水还原的GA孔径分布得更加均匀,组成孔壁的石墨烯片层更加薄和平滑。然而,L-抗坏血酸还原得到的GA片层团聚的很厉害,片层堆积并有许多小的石墨烯碎片分布在表面和边缘上(图1a—f)。在反应时间和温度相同条件下,VC的加速作用更明显,使得石墨烯层片团聚更厉害,得到的石墨烯体积更小、更致密,抗压能力更好,而由EDA和氨水制备的气凝胶体积更大,更有弹性,抗压能力较弱(图1g)。从还原剂所含的官能团来看,不同还原剂对GA的表面性能也有不同的影响,其中,含有氨基的还原剂制备的GA疏水性较差,见图1h,是因为石墨烯片上残留亲水官能团 $-NH_2$ 。此外,表面形貌也是影响疏水性的因素之一,VC还原得到的气凝胶表面比较粗燥,有利于形成“气垫”进而产生疏水表面,而氨水和EDA得到GA表面比较光滑并具有金属光泽,这种光滑的表面不利于形成疏水的表面性质^[18]。

在研究不同的反应时间对GA的影响时,发现当反应温度固定时,在4h的条件下,还原剂(氨水和乙二胺)还原的GA层片之间结合不是很好,分散比较厉害,这是因为在如此短

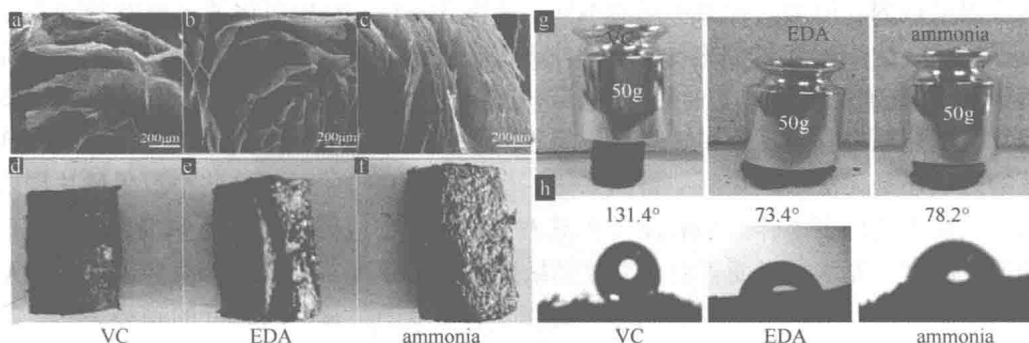


图1 三种还原剂得到的石墨烯气凝胶的(a—c)SEM, (d—f)宏观照片, (g)机械强度和(h)接触角测试

的时间内氨水、乙二胺不足以还原分散在水中的 GO 片层并使其组装成 3D 多孔层状结构; 当时间延长至 12h 后, 可以观察到一些小薄片状的石墨烯紧紧地贴附在层与层之间的接触处, 整个微观形貌呈现出典型的蜂窝状石墨烯结构; 继续增加反应时间到 20h, 发现交联的石墨烯片层和多孔结构变得更小, 结合得更紧密, 而此时的气凝胶样品变得比较脆, 而且弹性很差(图 2a—f); 当温度延长至 24h 后, 整个结构就会坍塌, 材料几乎变成碳渣。从图 2g—h 可以看到, 反应时间对 GA 的吸附能力具有极大的影响, 吸附能力呈现出随着反应时间的增长而降低的趋势。

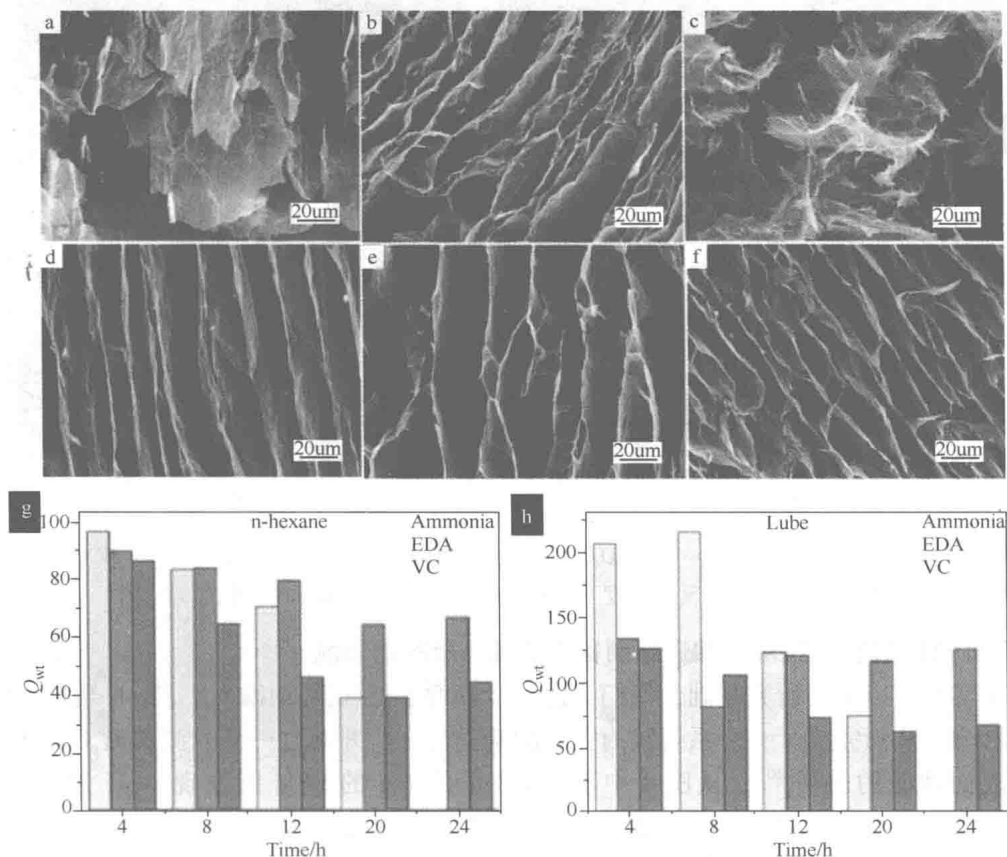


图2 (a—c)氨水和(d—f)乙二胺在不同反应时间下(4h, 12h, 20h)的SEM图; 三种还原剂在不同反应时间下对机油和正己烷的吸附性能: (g)正己烷, (h)机油