

2008年

中国石油化工信息学会石油炼制分会

北方组会议
论文集

中国石油化工信息学会石油炼制分会

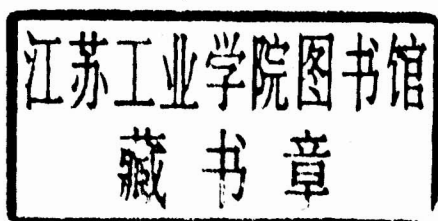
2008年12月13日 中国·桂林

2008 年

中国石油化工信息学会石油炼制分会

北方组会议

论文集



中国石油化工信息学会石油炼制分会

2008 年 12 月 13 日 中国·桂林

前 言

由中国石油化工信息学会石油炼制分会主办的“2008 年中国石油化工信息学会石油炼制分会北方组会议”,于 2008 年 12 月 13 日在广西桂林召开。本次会议重点突出“安全生产、清洁生产”的主题,就推进炼油技术进步和技术创新、开展生产技术攻关、解决生产装置运行中存在的问题展开研讨。主要围绕安全生产技术、环境保护技术、清洁燃料生产、油品质量升级、节能减排技术、信息技术等,通过技术创新提升传统石化产业,交流石油炼制技术方面的创新成果,促进石油炼制企业的技术进步。同时围绕我国石油炼制工业面临的机遇和挑战,探讨炼油工业发展的新思路、新方向,交流新成果。

本次会议征集的论文专题涵盖:炼厂安全生产技术、炼厂环境保护技术、安全环保隐患治理技术、重大危险源监控技术、炼厂节能降耗技术、炼油技术发展与清洁燃料生产、提高资源(能源)利用率,建设循环型经济炼厂、含硫原油加工技术、含酸原油加工技术、炼油产品质量升级的工艺路线研究、炼化一体化与产品质量升级、催化裂化产品质量升级的新工艺,加氢裂化、渣油加氢、重整新工艺的工业应用等诸多方面。在广大会员单位及技术人员的大力支持下,大会秘书处共收到论文 187 篇。经整理筛选收录了 116 篇,编入《2008 年中国石油化工信息学会石油炼制分会北方组会议论文集》。由于编辑水平有限,时间仓促,难免有错误和不周之处,敬请批评指正。

编 者

2008 年 12 月 1 日

目 录

含酸、含碱废水及废碱渣综合治理技术研究	邓爱琴(1)
三催化汽油腐蚀的原因分析及解决方法	吴隆庆 王 雷 唐家俊等(8)
汽油脱硫醇装置应用金属纤维膜脱硫技术	李军令 花小兵 卫纲领等(13)
催化裂化装置防结焦技术研究	赵宇鹏 高生 刘荣江(21)
焦化塔底阀研制及应用	张玉峰 袁选民 刘晓东等(34)
高酸值馏分油脱酸工艺研究	姜世松(42)
能量综合优化在炼油企业中的应用	陈文燕 张勇 胡宇辉(50)
重催装置能量回收系统改造,降低装置综合能耗	刘兆福(55)
催化裂化产品质量升级新工艺技术的应用	刘希民 边兴福 郑大明(60)
使用螺旋板式换热器确保炼油厂成本最小化	EVA ANDERSSON 官木松(67)
采取多种方法优化酮苯脱蜡操作	许金宝 隋晓东 耿力(73)
重油催化裂化装置余热锅炉节能改造	孙立权 高 翔 沈日荣(82)
热供料直供料技术在炼油装置中的综合应用	齐铁忠(87)
MTBE 装置节能运行模式优化	古正龙 张富安 吴长保等(91)
辽河原油减压深拔的影响因素及对策	周立岩 全 宇(95)
先进控制技术在 300 万 t/a 重油催化裂化装置的应用	罗凯 韩勇 张晖(99)
重整拔头油吸附分离工艺技术研究	徐亚荣 徐新良 黄奋生(106)
硫磺回收酸性气放火炬对环境的影响	董晓峰(111)
焦化柴油加氢生产分子筛料技术	孟宪筠(117)
阻截技术在凝结水处理中的应用	李锡钧 初同辉(124)
劣质重组分原料加氢改质生产中高档润滑油基础油技术	罗继刚(131)
催化裂化多管式三旋系统存在问题浅析	常新炜 陈洪岩 路军平(139)
80 万 t/aTSRFCC 装置运行状况及优化措施	尤兴华 王兹尧 贺章友(145)
炼厂干气利用调研	梁 玮(151)
加氢裂化装置反应系统压力脉动原因分析及处理	王自顺 李军令 杜胜利等(160)
炼厂焦化汽油芳构化研究	龚涛 陈蓝天 展江宏等(169)
高速电脱盐技术在	
格尔木炼厂的应用与操作条件优化	张国彬 王芝其 刘军芳(173)

RFCC 装置催化剂异常跑损的原因分析	刘宗强 赵艳玲(179)
大连石化三酮苯 2 [#] 加热炉炉管泄漏原因分析与总结	黄秀渊 黄小妮(185)
石油二厂含硫污水的净化及回收利用	路强 高飞 樊宁安等(190)
催化裂化装置运行概述	董 春(195)
LDS-S1 催化汽油脱硫剂	
在 I 催化装置的工业应用	卫纲领 龚树鹏 胡 明等(200)
永坪炼油厂催化裂化装置 MIP 工艺技术应用	闫小利 吴立彬 李铖(208)
呼和浩特石化公司能耗状况分析	赵智峰 周凤琴(214)
LH-301 型硫磺回收尾气加氢催化剂的工业应用	于四辉(220)
催化干气脱硫和溶剂再生系统改造	赵宇鹏 金松 姜恒(223)
加工高酸高硫原油常减压装置的腐蚀与防护	任立华 徐新良 王凯歌等(228)
设备硫化氢腐蚀与对策	孙瑞光 王源 李琦(233)
锦州石化连续重整装置开工过程情况分析	金 鑫 张怡天(240)
生产过程实时监控数据平台建模与实现	滕奇刚 邵传禄 蔡晓冬(250)
提高劣质柴油质量的加氢技术	许雪茹(253)
FCC 柴油氧化-萃取脱硫工艺研究	王淑波 敖红伟 闫锋等(258)
含油凝结水处理技术的研究	林 英(262)
塔西南石化厂火炬管网系统运行分析	艾尼瓦尔·艾木都拉 阿不都克里木(267)
兰州石化催化汽油质量升级工艺路线选择	赵德强 黄坤(271)
新疆准噶尔盆地陆梁原油评价	宋丽 冉竹叶 唐新忠等(278)
MES 系统在炼油厂的应用	黄丽月 乔楠森(285)
GHT 系列催化剂在半再生预加氢的工业应用	耿新水 吴东山 杨卫东(292)
水热媒技术在常减压装置	
(1) 加热炉余热回收中的应用	古正龙 王世明 党 春等(296)
催化裂化沉降器结焦原因分析及防范	付 贵(299)
几种氧化性杀菌剂在工业冷却水中的应用	陈焱 胡雍(303)
硫磺尾气处理开工问题分析	金尚君 韩勇 高云鹏等(310)
节能技术在高压加氢装置中的应用	孙晓瑜 段猛(315)
玉门炼油厂加工哈萨克斯坦国原油适应性评价分析	段天平 王兹尧 王静(320)
火炬排放系统腐蚀分析及防范措施	张德仁 裴立平(330)
CS-II 型原料雾化喷嘴在锦州石化重油催化裂化装置上的应用	蒋强(335)
柴油加氢精制装置工艺技术改造	安进堂 李智勇 杨玉明(339)
机组状态监测与故障诊断应用	金晓龙(344)
解决常减压装置高酸值柴油碱洗乳化问题的措施	杨胜年 张郑伟 殷纪国(351)

石化厂炼油节能研究方向	王海珍(356)
开发甲醇下游产品提高公司经济效益	师天林 张建新 柳彩婷(360)
生产装置物料泄漏对循环水场的影响及对策	冯常胜(368)
深拔减渣催化裂化生焦预测及其影响分析	祁兴国 何明川(372)
甲醇装置压缩机房 CO 超标的原因分析和改进	李斌 王大勇 李大鹏(376)
优化注水流程 减少铵盐结晶	冯连坤(380)
石油三厂污水回用装置现状及改造思路	李林洁(383)
幅流式二沉池在大庆炼油污水场新技术下的应用	孙连阁 米治宇 马 良(388)
高氢燃料气燃烧器在石蜡加氢精制装置上的应用	姚 庆(392)
加热炉炉管表面在线清灰技术在重整加热炉的应用	李双刚 史小明 王赓(396)
柴油组分油调和对低温流动改进剂的影响	张 力 孙 艳 徐亚荣(399)
催化重整装置预加氢反应系统	
压降增大的原因分析与防范措施	佟朝霞 韩孝俭 安德生等(404)
油气回收方法探究及油气回收装置	
在大鹤管装车系统中的应用	王怀芝 邵金玲(407)
液态烃脱硫醇系统烃带碱问题分析与调整	李新春(410)
石油化工企业低污染物总量减排途径	刘安平(413)
海水淡化不锈钢管线的早期腐蚀泄漏与对策	马宁圣 陈念洪(418)
石油三厂高压加氢裂化发展和总结	李作峰 孙健 金晓龙(422)
独山子石化公司污水深度处理运行管理	马俊峰 魏晓红 张 克(428)
丙烷脱沥青外送油品余热回收节能降耗方案	刘振中(441)
酮苯装置套管结晶机的技术改造	李国栋 刘泉生 姚永华 等(445)
FH-40C 加氢催化剂在连续重整装置的工业应用	孙德武 杨玉明 冯连坤(449)
延迟焦化加热炉炉管结焦原因分析及对策	张 力 张邦伟(453)
加氢装置氢气压缩机爆炸原因分析及预防措施	路强 高飞 樊宁安(459)
炼化一体化企业汽油质量升级综合技术方案分析	赵霖春 张鹏飞(462)
克拉玛依石化公司循环经济应用实践	方 佳(467)
节水降耗 创建节约型工厂	刘雪梅(472)
吸收稳定系统优化操作总结	孙长波 郭建勇 孙庆 等(477)
胺净化 SSU 新技术在兰州石化工业应用	赵文学 金尚君 韩 勇 等(483)
常减压装置硫化氢的治理与防护	吴思东 黄扶显 李正强 等(489)
大庆石化公司炼油污水“三泥”处理技术	潘 琦 米治宇(492)
降低电脱盐装置排水中油和 FeS 含量助剂研制	娄世松 顾 平 范洪波 等(496)
空压机的经济运行及使用寿命分析	李 铨(500)

密闭消解法用于快速测定炼厂废水 COD	于娟 吕秀蓉 陈永立 等(504)
有机合成厂 E301 丙烯换热器泄漏原因分析与对策	闫 萍 张 庆(509)
石油化工企业供电系统经济运行与节能降耗探讨	逯怀斌(512)
基于风险的检测(RBI)在格炼重整加氢装置的应用	石明海 冯元江 曾传刚(517)
缓解过滤机背蜡问题的技术措施探讨	高键 瞿宜鸿 郭东明(522)
器外预硫化催化剂 FH-40C 的工业应用	盖国双 张连波(526)
油罐发生突沸、喷溅及憋压风险辨识及控制	胡爱民(530)
酮苯脱蜡脱油技术发展综述	许金宝 刘丽(533)
常减压蒸馏加工南疆原油的工业试验	龙岩 宋景平 张剑(540)
利用组合工艺技术实现重油优化加工	刘永红 杨军朝 王兹尧(546)
SKI-100A 型 C ₈ 芳烃异构化催化剂的工业应用	姜利强 孙昊俊(550)
催化汽油精制系统扩能改造总结	谢占平 祁俊峰 夏建平 等(553)
催化裂化装置结焦原因分析及防结焦措施	刘宏斌 习常全 刘建国(556)
干气密封在轻烃泵中的应用	潘从锦 张新明 张伟 等(561)
300 万 t/a 重油催化装置南疆原油单炼的运行分析	张 晖 韩 勇 罗 凯(566)
论循环经济与抚顺石化园区建设	陈红霞(573)
老式炼油污水处理场改造	刘德君 孙光霞(577)
燃气脉冲吹灰技术在催化裂化装置余热锅炉上的应用	毕文峰(580)
新型代替车用燃料的研究与发展	丁 巍 王艳飞(582)
Hydro COM 系统在氢气压缩机上的应用	贾伟东 乔楠森 回经伟(589)
重油催化裂化装置余热锅炉节能改造	王兹尧 旷军虎 陈宏军(595)
冷冻机油中轻烃含量测定	赵小峰 冉竹叶 朱静(600)
电脱盐单元操作优化总结	左虎臣(603)
提高循环水管理水平 确保炼化生产平稳高效运行	梁满会 刘力 蔡希旺(606)
完善“三级防控”的环境安全体系 树立安全环保的企业形象	刘伟 刘国富(610)

含酸、含碱废水及废碱渣综合治理技术研究

邓爱琴

(中国石油大庆石化公司科技信息处,黑龙江大庆 163714)

摘 要 炼油厂含酸、含碱废水及废碱渣目前没有相应的治理措施,通过试验研究成功地开发出了一条采用酸化吹脱新工艺治理含酸、含碱废水及废碱渣,治理后的废水硫化物去除率达到 90% 以上,COD 去除率达到 70%,治理后的废水可直接进入污水处理场处理。

关键词 废水 废碱渣 综合治理

1 前言

炼油厂一气分、二气分、二重催车间在产品精制过程中产生大量的含碱废水和废碱渣,动力站车间阳床反洗时产生大量的含酸废水。这三股水的水质都十分恶劣,不能进入污水处理场。现在三股水都直接排入天然水体,对环境的污染十分严重。炼油厂因此每年都受到环保部门的处罚。有关水质、水量情况见下表:

表 1 相关废水水质、水量情况表

项 目	年排放量 /t	硫化物/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	氨氮/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	酸含量, %
含碱废水	93600	200	1200	
废碱渣	3000 ~ 6000	30000		
含酸废水	85000			0.8

国内外对废碱渣的研究起步早,从 60 年代起就已经开始治理炼油废碱渣。对废碱渣的治理方法主要可分为焚烧法、中和法、氧化法、综合利用法等几类方法。目前,国内外应用比较广泛的是湿式空气氧化法(WAO)和综合利用法。用 WAO 法治理炼油厂废碱渣,具有处理彻底,无二次污染,应用范围广等优点。但用此法处理废碱渣,需在高温高压下进行,所需基建费用和运行费用较高,而且不能从中回收有用的组分。用综合利用法治理废碱渣,主要根据废碱渣的具体情况,从中回收可以利用的组分。目前,公司已在化工一厂建了一套 WAO 装置,用于处理化工废碱液,处理废碱渣的费用为每吨 100 ~ 150 元左右。但由于该装置处理能力有限,不能同时处理炼油厂废碱渣。这些废碱渣如何处理已成为急需解决的问题。

随着能源的日益紧缺和环保意识的不断增强,人们已经意识到对废物单纯的进行治理,不是最科学、最合理的处理 A 方法,废物的再利用已经是“三废”治理的一个基本的发展方向。本项目开发的酸化吹脱法治理含酸、含碱废水及废碱渣,治理后的废水硫化物去除率达到 90% 以上,COD 去除率达到 70%,治理后的废水可直接进入污水处理场处理,同时汽提出来的硫化氢气体可作为硫磺回收装置原料气回收硫磺,达到废物再利用的目的,环境效益和经济效益都特别显著。

2 试验部分

2.1 试验原料

实验所需的废碱渣、碱洗水、含酸废水及硫磺原水分别来自炼油厂。

2.2 分析方法

COD :重铬酸钾法(GB/T 11914—1989)

硫化物:碘量法(HJ/T 60—2000)

氨氮 :蒸馏滴定法(GB/T 7478—1987)

挥发酚:蒸馏后 4 氨基安替比林分光光度法(GB/T 7490—1987)

悬浮物:重量法

碱度、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^{2-} :酸碱指示剂滴定法(GB14199—93)

油 :红外光度法(GB/T 16488—1996)

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} :光谱法(ICP)

2.3 试验过程

酸化吹脱法治理炼油厂含酸、含碱废水及废碱渣试验分为三个过程:

2.3.1 水质全分析实验

针对本项目中三股废水的实际情况,根据最终混合水 pH 值调节范围,将含碱废水、废碱渣和含酸废水按一定比例混合后,再与硫磺回收车间的原料水按一定的比例混合得到最终混合水。对最终混合水、酸碱混合水和硫磺原水进行全分析,目的是全面剖析这几股水,比较它们各方面的差异,为以后的实验提供基础数据。

2.3.2 混合液酸化吹脱实验

吹脱实验的工艺流程如图 1 所示。将含碱废水和废碱渣按一定比例混合后,在吹脱罐内用含酸废水调解 pH 为 9 左右,然后用空气进行吹脱。吹脱时产生的 H_2S 、 NH_3 从罐顶排出,吹脱后净化水从吹脱罐排出。吹脱实验的目的是考察吹脱对硫化物、氨-氮及 COD 去除效果。

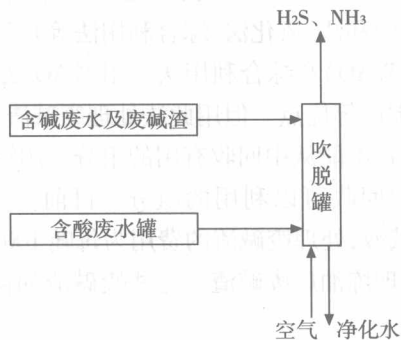


图 1 吹脱试验的流程图

2.3.3 相关废水腐蚀和结垢的现场中试

由于工业化时,三股废水混合后要经过硫磺回收车间酸性水汽提工段的多个换热器,所以混合水能否对现有设备产生腐蚀和结垢,是直接决定本项目能否工业应用的重要因素。查阅有关资料并结合全分析实验的结果,可以判定,在实验室内对混合水做腐蚀和结垢静态实验的结果,不能作为工业化的依据,只有动态模拟实验的结果,才能为工业化提供重要依

据。结合生产装置的实际情况,在炼油厂硫磺回收车间的现场进行了相关废水腐蚀和结垢中试规模动态模拟实验。

试验分两部分水,一部分水是从炼油厂硫磺回收车间的硫磺原水进料泵的侧线将硫磺原水引出,直接进入反应器,然后直接排入炼油厂的污水场;另一部分水是从炼油厂硫磺回收车间的硫磺原水进料泵的侧线将硫磺原水引出,与混合槽中的含酸废水、含碱废水和废碱渣的混合水混合,由潜水泵打入反应器,反应器的出水一部分直接排入炼油厂的污水场,一部分打回流回到混合槽。这两部分水分别进入反应器内的两个独立的试管中。

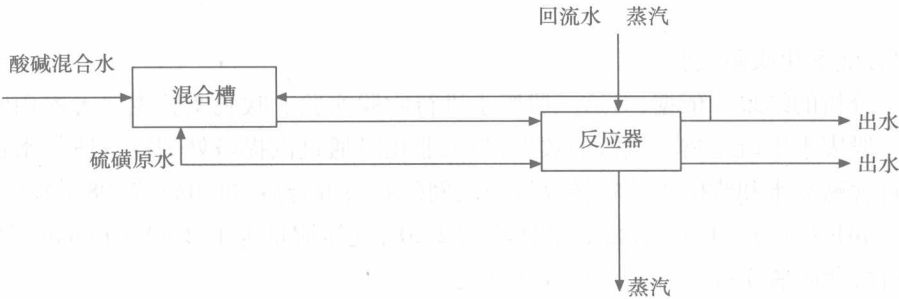


图2 腐蚀和结垢动态模拟实验流程图

3 试验结果与讨论

3.1 全分析实验

实验条件为:将 480mL 含碱废水与 20mL 废碱渣混合得到混合碱液,在混合碱液中加入含酸废水,得到酸碱混合液(酸碱混合液的 pH 在 7 左右),取 100mL 酸碱混合液与 200mL 硫磺原水混合,得到最终混合水,实验温度 28 ~ 30℃,压力为常压。有关全分析实验的数据见表 2。

从表 2 看,最终混合水中除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 离子比硫磺回收原水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 离子分别高 9.180mg/L、5.614mg/L 和 1.065mg/L 外,最终混合水各项指标与硫磺原水接近,说明混合水进入硫磺回收装置不会对装置造成影响。

表 2 相关废水全分析数据

项 目 \ 名 称	硫磺原水	酸碱混合水	最终混合水
COD/mg. L ⁻¹	7996.4	2967.0	5685.9
硫化物/mg. L ⁻¹	3050.2	965.4	2426.6
氨氮/mg. L ⁻¹	2267.1	344.4	1645.0
油/mg. L ⁻¹	111.2	16.6	85.8
挥发酚/mg. L ⁻¹	149.1	96.1	79.1
悬浮物/mg. L ⁻¹	12.2	227.0	31.0
碱度/mg. L ⁻¹	10064.4	2999.8	6939.4
pH	9.34	6.52	9.29

项 目 \ 名 称	硫磺原水	酸碱混合水	最终混合水
$\text{CO}_3^{2-}/\text{mol. L}^{-1}$	70.9	16.2	58.1
$\text{HCO}_3^{-}/\text{mol. L}^{-1}$	42.1	3.5	22.5
$\text{Ca}^{2+}/\text{mol. L}^{-1}$	2.731	16.771	11.911
$\text{Mg}^{2+}/\text{mol. L}^{-1}$	0.544	18.928	6.158
$\text{Fe}^{2+}/\text{mol. L}^{-1}$	0.762	3.109	1.827

3.2 混合液酸化吹脱实验

以全分析的结果为依据,对这三股废水进行吹脱实验。吹脱实验主要考察用吹脱法去除这三股废水中硫化物和氨氮的效果,为工业化时通过汽提塔处理这三股废水提供依据。先将含碱废水和废碱渣按年排放量的比例(24:1)混合后,再用硫酸(98%)将这股混碱中和至 pH 为 7.5~9.5。在混合液体积为 2.5L,气体流量为 1.2~1.6L/min,常温、常压下进行酸化吹脱实验。有关分析数据见表 3。

从表 3 可以看出,将含酸废水和含碱废水的混合液调解到 pH 在 9 左右,混合液经(30min)吹脱后,含碱废水中硫化物的去除率达到 95% 以上,COD 的去除率达到 70%,氨、氮的去除率也达到了 70% 以上。可见酸化吹脱过程对含碱废水中的硫化物和 COD 去除有显著的效果。由于吹脱实验是在常温常压下进行的。在工业化时,废水送入硫磺回收酸性水汽提塔中汽提时,汽提塔的操作条件为,温度 162℃,压力 0.55MPa,所以汽提塔汽提后的效果要远远好于在实验室中的吹脱效果。

表 3 吹脱试验的数据

项 目 \ 时 间	COD/mg. L ⁻¹	COD 去除率,%	硫化物/mg. L ⁻¹	硫化物去除率,%	氨氮/mg. L ⁻¹	氨氮去除率,%
0min	2656.8		880.5		906.8	
10min 样	993.3	62.6	77.9	91.1	356.8	60.6
20min 样	875.9	67.0	98.2	88.8	247.0	72.8
30min 样	807.7	70.0	13.5	98.4	253.5	72.0

3.3 相关废水腐蚀和结垢的现场中试

为了对比两股废水在相同条件下的腐蚀和结垢的速率,判定在工业化时,将含酸废水、含碱废水和废碱渣的混合水引入硫磺回收车间的酸性水汽提工段后,能否引起现有生产装置的腐蚀和结垢。在含碱废水和废碱渣按年排放量比例 24:1,再用含酸废水(过量)将混碱中和至 pH 为 7.5~9.5 左右;根据生产情况,硫磺原水和酸碱混合水按 2:1 比例混合。在进水流量均为 180L/h、温差 30~60℃、压力为常压下进行了动态模拟实验,实际评价及指标实验结果见表 4 和表 5:

表 4 动态模拟实验评价指标

项目	评价内容	现场监测试验指标	评价级别
腐蚀控制	平均腐蚀速度/mm. a ⁻¹	0 ~ 0.046	很好
	平均腐蚀速度/mm. a ⁻¹	0.046 ~ 0.093	好
	平均腐蚀速度/mm. a ⁻¹	0.093 ~ 0.116	可以允许
污垢附着控制	粘附速度, mcm	0 ~ 15	很好
	粘附速度, mcm	15 ~ 30	好
	粘附速度, mcm	30 ~ 40	可以允许

表 5 动态模拟试验中硫磺原水和配置水监测结果

项目 时间/h	Fe ³⁺ (mg/L)		pH		总硬度		Ca ²⁺	
	硫磺原水	配置水	硫磺原水	配置水	硫磺原水	配置水	硫磺原水	配置水
0	0.786	1.420	9.73	9.44	6.0	16.0	6.0	12.0
8	0.912	1.200	10.06	9.86	6.0	14.0	6.0	10.0
16	0.960	2.200	10.05	9.88	6.0	17.0	4.4	14.0
24	1.040	1.170	10.05	9.95	6.0	15.0	6.4	11.0
32	0.720	1.040	10.14	10.03	6.0	16.0	6.0	12.0
40	0.680	1.550	10.18	10.10	6.0	21.0	4.0	17.0
48	0.999	1.160	9.72	9.80	6.0	16.0	4.0	12.0
56	1.010	1.360	9.81	9.83	7.0	17.0	6.0	14.0
64	0.887	1.640	9.62	9.71	6.0	18.0	4.0	16.0
72	0.640	2.840	9.78	9.82	5.6	18.0	5.6	15.0
80	0.480	0.960	10.02	9.89	5.6	15.0	6.4	12.0
88	1.320	1.640	10.16	10.04	6.0	16.0	4.0	13.0
96	0.799	2.280	9.82	9.75	5.0	14.0	5.2	10.0
104	1.370	1.930	9.90	9.77	5.6	16.0	4.0	14.0
112	1.880	2.960	9.71	9.93	4.0	16.0	6.0	14.0
120	1.720	1.920	9.60	9.63	4.0	18.0	4.4	14.0
128	0.620	3.600	9.91	10.02	4.0	16.0	5.0	14.0
136	0.640	3.740	9.88	9.94	4.0	18.0	4.0	14.0
144	0.480	1.760	9.76	9.79	7.0	15.0	3.0	11.0
152	0.600	1.410	9.75	9.76	4.0	13.0	6.0	10.0
160	0.660	1.840	9.89	9.83	4.0	16.0	4.4	14.0
168	0.480	2.000	9.86	9.84	3.0	17.0	3.0	15.0
176	1.280	1.880	9.79	9.87	3.0	15.0	3.0	12.0

项目 时间/h	Fe ³⁺ /mg·L ⁻¹		pH		总硬度		Ca ²⁺	
	硫磺原水	配置水	硫磺原水	配置水	硫磺原水	配置水	硫磺原水	配置水
184	0.680	3.940	9.71	9.71	3.0	18.0	3.0	14.0
192	0.560	2.480	9.82	9.76	2.0	19.0	4.0	17.0
200	0.500	1.540	9.74	9.71	2.0	14.0	4.4	10.0
208	0.840	1.590	9.71	9.68	3.0	14.0	4.0	12.0
216	0.600	1.520	9.69	9.67	2.0	12.0	12.0	11.0

注:配置水为硫磺原水和含酸废水、含碱废水、废碱渣的混合水。

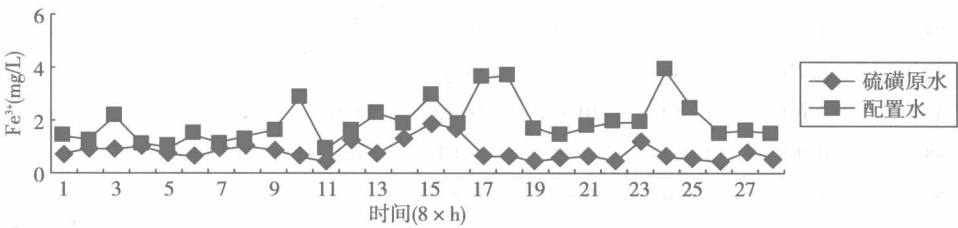
通过腐蚀和结垢中试动态模拟试验,测定试验前后的挂片和试管得出两股水的平均腐蚀速度和粘附速度如下:

硫磺原水的平均腐蚀速度:0.0245mm/a;粘附速度:2.58mcm。

配置水的平均腐蚀速度:0.0470mm/a;粘附速度:3.78mcm。

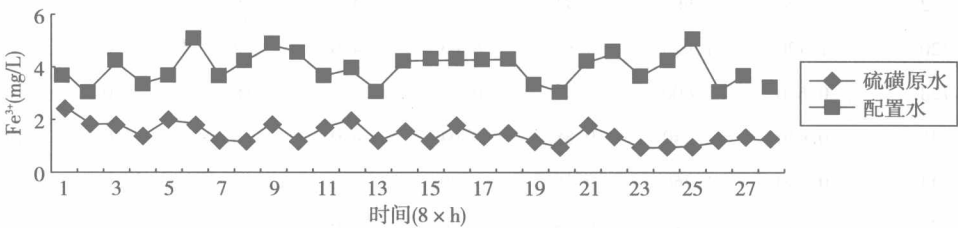
通过测试结果及表 4 评价指标对比可以判定:硫磺原水和配置水的平均腐蚀速度均在好级别范围内;两股水的平均粘附速度均在很好级别范围内。

由表 5 中硫磺原水和配置水的 Fe³⁺ 有关的数据得出图 3。



从图 3 中可以看出,硫原水和配置水 Fe³⁺ 浓度变化曲线与原样比没有明显的上升趋势。由此可得出这两股水的腐蚀性很小,属于微腐水,这与试验中通过磺挂片测得的平均腐蚀速度相符。硫磺原水和配置水的平均腐蚀速度都属于腐蚀控制好的级别,都远远低于常用循环水的腐蚀速度(0.116mm/a)。

由表 5 中硫磺原水和配置水的 Ca²⁺ 有关的数据得出图 4。



从图 4 中可以看出,硫磺原水和配置水 Ca²⁺ 浓度变化曲线与原样比没有降低的趋势,由此可得出这两股水都没有结垢的趋势,这与试验中通过试管测得的粘附速度相符。硫磺原水和配置水的粘附速度都属于污垢附着控制很好的级别,也就是没有结垢。

通过腐蚀和结垢的试验,可以判定,将含酸废水、含碱废水和废碱渣的混合水,引入炼油厂硫磺回收车间的酸性水汽提工段对现有的生产装置的腐蚀性很小(不会影响生产),且不会在现有生产装置中产生结垢。

4 结论

①通过全分析实验可以看出:除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 三项指标比硫磺原水略高外,其酸碱混合水与硫磺原水的各项指标相近,因此,将酸碱混合水加入硫磺回收车间的原料水中不会影响硫磺回收车间的酸性水汽提过程、氨精制过程以及硫磺回收过程。

②从吹脱实验的实验结果可以看出,混合水的吹脱效果较好。工业化时将其引入酸性水汽提工段,不会影响酸性水汽提工段现有的处理效果。

③通过腐蚀和结垢的现场中试表明:酸碱混合水对硫磺回收现有生产设备的腐蚀很小(不会影响生产),也不会对现有生产装置中产生结垢。因此,将酸碱混合水引入硫磺回收生产装置是可行的。

④将含碱废水和废碱渣按年排放量 24:1 比例混合,再用含酸废水(过量)将混碱中和至 pH 为 7.5~9.5 左右。根据生产情况,将硫磺原水和酸碱混合水按 2:1 比例混合后送入炼油厂硫磺回收车间的酸性水汽提工段,将混合水汽提出来的硫化氢送入硫磺工段回收硫磺,使之变废为宝,治理后的废水可直接进入污水处理场进行生化处理后达标排放。采用本工艺治理后的废水硫化物去除率达到 90% 以上, COD 去除率达到 70%, 环境效益和经济效益都特别显著。

三催化汽油腐蚀的原因分析及解决方法

吴隆庆 王 雷 唐家俊 张忠凯

(中国石油大连石化公司, 大连 116031)

摘 要 本文主要从工艺条件等方面分析了导致三催化装置精制汽油铜片腐蚀不合格的因素, 认为腐蚀与产品中的硫醇含量无关, 碱腐蚀比较少, 硫化氢及单质活性硫引起的腐蚀居多; 对解决汽油腐蚀问题的途径进行了探讨, 认为加强预碱洗, 降低吸收稳定系统压力, 使用脱硫助剂是解决汽油铜片腐蚀的有效手段。

关键词 重油催化裂化 铜片腐蚀 硫化腐蚀 预碱洗 脱硫剂

重油催化裂化(RFCC)是重油深度加工、充分利用石油资源、提高炼油厂经济效益的有效技术。然而重油的残炭值高, 胶质、沥青质含量高, 重金属及硫、氮等杂质含量也高, 这就给催化裂化产品的精制带来很大困难。其中一个突出的问题就是催化裂化汽油铜片腐蚀试验不合格, 使得汽油产品无法出厂, 造成巨大的经济损失。大连石化公司第三套重油催化裂化(简称三催化)装置, 自 2007 年初以来连续长时间出现精制汽油铜片腐蚀不合格的问题。本文主要从生产工艺条件等方面分析了导致三催化装置精制汽油铜片腐蚀不合格的因素, 并对解决汽油腐蚀问题的途径进行了探讨。

1 三催化汽油腐蚀的原因分析

据文献报道, 汽油中烃类没有腐蚀性, 但一些非烃类物质如水溶性酸或碱、有机酸、活性硫和硫化物等对金属有腐蚀性。2007 年我们在解决汽油腐蚀的过程中, 结合生产实际, 分别对这些影响因素进行了分析。

1.1 碱腐蚀

我们知道循环碱液随运转周期的延长, 物性变坏, 混合氧化系统因为油碱一并氧化, 使碱液性质恶化更加严重。随着碱浓度逐步降低, 粘度、酚钠盐、密度逐步增加, 油碱界面张力逐步降低(其原因是氧化过程中产生的酸性物, 如: 羧酸、胶质等), 当界面张力降低到 $(10 \sim 13) \times 10^{-3} \text{ N/m}$ 以下, 油碱易乳化, 难以分离, 就容易造成汽油带碱, 从而造成汽油腐蚀不合格。

从图 1 三催化脱硫醇装置的工艺流程来看, 如果稳定汽油流量、系统压力及温度波动大, 混合氧化供风量过大, 碱油比过大, 混合氧化碱液分离器 D-9006 碱液位过高, 砂滤塔底积存碱渣, 抽提带碱引起氧化带碱, 稳定汽油带水以及上面所说的油碱乳化等等, 都可能会引起汽油带碱。

2007 年初出现汽油腐蚀不合格以后, 我们严格汽油脱硫醇装置的工艺参数的控制, 增加换碱频次, 但是铜片腐蚀不合格问题仍然经常发生。同时, 我们要求质检部门在做铜片腐蚀试验时, 先通过水洗等方法把碱液清洗掉, 结果汽油腐蚀仍然有不合格情况出现。实验结果认定不排除偶然性地汽油带碱引发铜片腐蚀问题, 但就精制汽油长时间连续腐蚀不合格的情况而言, 碱腐蚀不是主要原因。

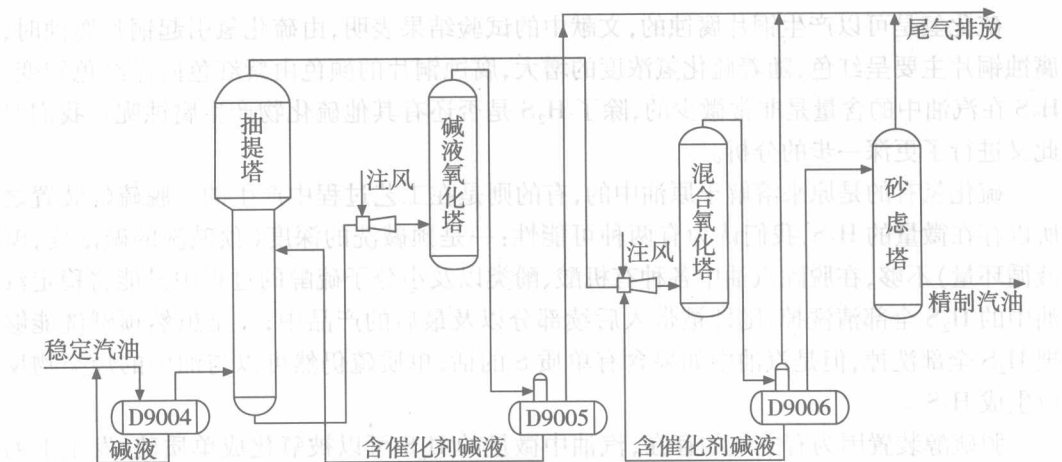


图1 三催化脱硫醇装置的原则流程图

1.2 硫醇腐蚀

表1 4月1日~16日精制汽油硫醇性硫含量与腐蚀情况

日期(4月X日)	1	2	3	4	5	7	8	9	11	13	16
硫醇性硫含量/ppm	5.6	3.8	6.2	5.7	6.4	8.0	7.0	8.4	13.7	12.8	5.8
铜片腐蚀级别	2a	2a	2a	3a	1b	3b	2a	3a	1b	1a	1b

从表1中我们可以看到,铜片腐蚀情况和硫醇性硫含量之间并没有什么规律性的对应关系,说明铜片腐蚀问题并非由产品中的硫醇所引起。这和文献报道的“低温下油品中微量硫醇不产生铜片腐蚀”的说法是一致的。

1.3 硫化氢及单质活性硫腐蚀

通过查阅大量的相关文献,我们猜测硫化腐蚀引起汽油腐蚀的可能性比较大。我们对脱硫醇装置的尾气排放系统进行了检测,发现确实有硫化氢的存在。从图1三催化脱硫醇装置的原则流程图看,这意味着汽油系统中也存在有硫化氢。硫化氢为无色、有臭味的酸性气体,在汽油中的溶解度较大,图2是H₂S在汽油中的平衡常数K与系统温度和压力之间的对应关系。

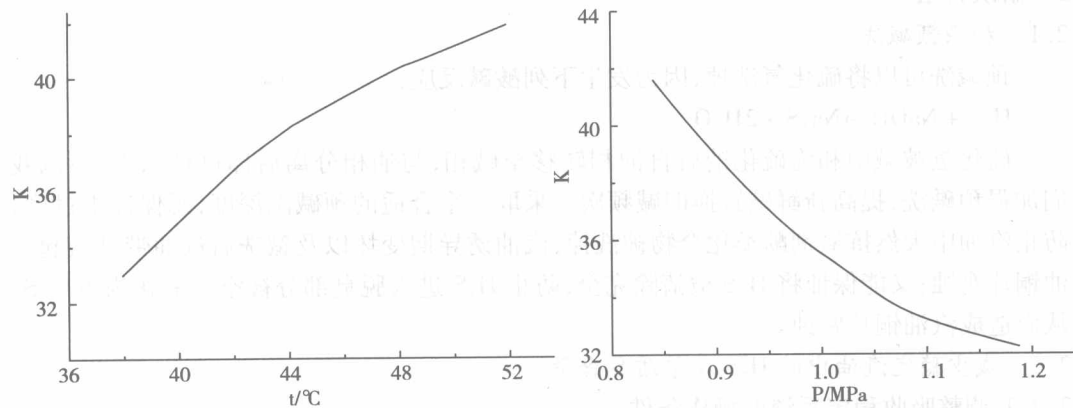


图2 H₂S在汽油中的平衡常数

硫化氢是可以产生铜片腐蚀的,文献中的试验结果表明,由硫化氢引起铜片腐蚀时,腐蚀铜片主要呈红色,随着硫化氢浓度的增大,腐蚀铜片的颜色由紫红色向洋红色转变。 H_2S 在汽油中的含量是非常微少的,除了 H_2S 是否还有其他硫化物产生腐蚀呢?我们对此又进行了更深一步的分析。

硫化氢有的是原来溶解于原油中的,有的则是在工艺过程中产生的。脱硫醇装置之所以存在微量的 H_2S ,我们认为有两种可能性:一是预碱洗的深度(预碱洗的碱浓度,碱液循环量)不够,在脱除汽油中各种有机酸、酚类以及小分子硫醇的过程中没能将稳定汽油中的 H_2S 全部清洗掉,随即被带入后续部分以及最后的产品中;二是虽然预碱洗能够把 H_2S 全部洗掉,但是汽油中如果含有单质 S 的话,单质硫仍然可以与油中的烃类物反应生成 H_2S 。

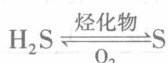
脱硫醇装置因为有空气的存在,汽油中微量的 H_2S 可以被氧化成单质硫,发生下列反应:



单质硫也可以与汽油中的烃类物反应生成 H_2S ,反应如下:



可见单质硫和硫化氢是可以互相转化的:



由此可以判断,在脱硫醇部分 H_2S 的存在也预示着单质 S 的存在,而微量单质硫在烃油中有良好的溶解性。有资料显示,活性单质硫对有色金属有很强的反应性,具有强烈的铜片腐蚀,当其在油品中的浓度为 $0.34\mu\text{g/g}$ 时,铜片腐蚀级别就可达到 1b 级。此外,单质硫易与烷基二硫化物加合形成多硫化物,多硫化物与单质硫性质相似,也能产生铜片腐蚀。因此,我们认为三催化精制汽油的铜片腐蚀主要由单质硫所引起,来源主要是催化裂化部分产生的并溶于汽油中带到脱硫醇部分的单质 S;预碱洗环节未脱除掉的 H_2S 在后续部分被氧化生成的单质 S;预碱洗环节由于油碱乳化导致汽油带碱,碱液中携带的 Na_2S 等 -2 价硫化物在后续部分被氧化产生的单质 S。

2 解决方法

2.1 加强预碱洗

预碱洗可以将硫化氢洗掉,因为发生下列酸碱反应:



硫化氢被碱中和为硫化钠后自油相转移至碱相,与油相分离后即可被除去,所以我们加强预碱洗,提高新鲜碱置换旧碱频次。采取一个合适的预碱洗深度,既保证不过度,防止汽油中天然抗氧化剂酚类化合物被洗掉,汽油诱导期变坏以及碱洗后汽油带碱引起汽油铜片腐蚀;又能保证将 H_2S 被清除完全,防止 H_2S 进入脱臭部分被空气氧化为单质 S,从而造成汽油铜片腐蚀。

2.2 减少稳定汽油中的 H_2S 及单质 S 含量

2.2.1 调整吸收稳定系统的操作条件

降低稳定汽油中的 H_2S 含量,一方面可以减少预碱洗的负担,另一方面由于油相中