

文章编号: 1000-2634(2003)05-0067-04

膜分离技术在油气处理与加工中的应用^{*}

税蕾蕾, 刘瑾, 卜继勇

(西南石油学院化学化工学院, 四川南充 637001)

摘要: 综述了膜分离技术在油气处理与加工领域中的应用状况。随着石油天然气加工工业的不断发展, 对分离技术的要求越来越高。近年来, 膜分离技术作为一类新兴的化工分离单元操作, 在油气处理与加工领域得到迅速推广。

关键词: 膜分离; 石油加工; 天然气净化; 应用

中图分类号: TE65

文献标识码: A

引言

膜分离是以选择性透过膜为分离介质, 在外力推动下对混合物进行分离、提纯、浓缩的一种新型分离技术。目前, 膜分离纯化技术包括微滤(MF)法、超滤(UF)法、反渗透(RO)法、纳滤(NF)法、气体分离(GS)法、渗透汽化(PV)法、电渗析(ED)法以及其它膜分离技术^[1]。与传统分离技术相比, 膜技术由于其分离过程大多无相变, 高效、节能、无污染, 工艺简单、可在常温下操作, 大大减少了投资, 增加了经济效益, 因此, 倍受众多工业关注。目前, 它已广泛应用于水处理、石油化工、冶金、环境保护、生物及食品工业、纺织、医药等诸多领域。在油气处理与加工领域, 分离过程是不可缺少的一部分, 且分离和纯化的完成需要耗费大量能量。因此, 世界各国都在大力改进现有的分离工艺, 寻求新的分离方法, 以降低能耗, 减少生产成本。近年来, 膜分离技术在油气处理与加工领域得到迅速推广, 大大提高了分离效率。

1 膜分离技术在石油加工中的应用

膜技术在石油炼制与加工工业中的应用始于 20 世纪 70 年代末从炼厂气中回收氢气。经过 30 多年的发展, 其应用范围已扩大到润滑油溶剂脱蜡滤液回收溶剂、炼厂污水处理、工业废水处理、分离空气制高纯度氧气等方面。

1.1 回收炼厂气中的氢气

由于膜法气体分离技术工艺简单、投资少、操作

费用低, 因而成为炼油厂特别是具有加氢裂化和渣油加氢的炼厂回收氢气的首选方案。目前世界上用膜分离技术回收炼厂气中氢气的最大工业装置于 1988 年在英国伏利炼厂投产^[2], 从加氢裂化装置排放气中回收氢气, 采用美国空气产品公司的醋酸纤维素膜, 处理量为 64 900 m³/h, 回收率 90%, 氢浓度超过 95%。

我国用膜分离技术回收氢气的工业应用^[2,3]始于 20 世纪 70 年代末引进的大化肥装置。中国科学院大连化学物理研究所 20 世纪 80 年代开发了中空纤维膜和膜分离回收氢气技术, 先后用于合成氨弛放气、催化重整尾气、加氢精制尾气、重油催化裂化干气中氢气提浓, 并取得了成功。20 世纪 90 年代我国齐鲁石化公司炼油厂、武汉石油化工厂等也引进了美国孟山都公司的 Prism 技术用于渣油加氢脱硫装置尾气和重油催化裂化装置干气的氢提浓。

1.2 回收润滑油脱蜡溶剂

国外自 20 世纪 80 年代以来已经开始了利用膜分离法回收脱蜡溶剂的研究。由美孚公司和 W R 格雷斯公司开发的 Max-Dewax 技术^[2], 1998 年 5 月在博芒特炼厂一套 360 × 10⁴ t/a 脱蜡溶剂装置上应用, 采用聚酰亚胺膜和缠绕式膜组件分离脱蜡滤液中的甲乙酮-甲苯溶剂。而国内在这一方面的研究起步较晚, 广泛采用的是超滤技术回收润滑油脱蜡溶剂^[3], 利用高选择性的分离膜取代传统的蒸馏技术, 在低温(-20℃)、中压(3 MPa)下实现甲苯、甲基乙基酮等脱蜡溶剂与润滑油的分离, 使溶剂在低温下循环使用, 从而避免大量溶剂反复汽化、冷凝造成

^{*} 收稿日期: 2002-09-09

作者简介: 税蕾蕾(1978-), 女(汉族), 四川人, 在读硕士, 主要从事石油炼制方面的研究。

的热量和动力损失。

1.3 处理含油废水

油污是石油化工行业中一种常见的污染。含油污水有三种存在状态: 浮上油(油滴粒径大于 $100\ \mu\text{m}$ 、分散油(油滴粒径为 $25\sim 100\ \mu\text{m}$)、乳化油(油滴粒径一般为 $0.1\sim 25\ \mu\text{m}$)。同时, 含油废水中还含有表面活性剂和其它可溶性有机物, 所以在去除油分的同时, 必须考虑 BOD(生物耗氧量)和 COD(化学耗氧量)成分的去。

过去对含油污水的处理常常是采用加药破乳, 同时采用使油滴絮凝的方法。这样做的缺点是造成水体二次污染, 后续工序必须去除前面加入的药剂, 且能耗大。现在采用膜分离法, 根据膜本身结构的特点, 选择适宜的膜过程和膜组件, 可一次去除水体中 $100\ \mu\text{m}$ 以下的油珠, 对分散油和乳化油的适应性很强, 去除率大于 90% , 且无需加混凝剂, 不产生含油污泥, 避免了二次污染, 能耗低, 占地面积小。

浮上油较处理好, 经机械分离后, 再经絮凝沉淀和活性炭吸附, 油分可降低到几个 mg/L 以下。

1.3.1 分散油的处理

超滤膜的孔径可以是几纳米, 它可使油分浓缩, 使水和低分子有机物透过, 实现油水分离。图 1 是超滤技术处理含分散油废水的流程示意图^[4]。

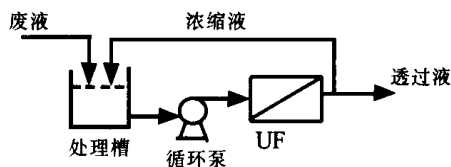


图 1 间隙超滤技术处理含分散油废水流程

由于分散油的粒径较大, 无机膜在处理这类含油废水时具有突出优势。Chen 及 Humphery 等人^[5]采用 Membralox 陶瓷膜进行了陆上和海上采油平台的采出水处理研究, 取得了较好的效果。原水悬浮物含量 $73\sim 290\ \text{mg/L}$, 油含量 $28\sim 583\ \text{mg/L}$, 出水悬浮物含量小于 $1\ \text{mg/L}$, 油含量小于 $5\ \text{mg/L}$ 。

1.3.2 乳化油处理

此类废水的特点是油处于乳化状态, 油滴粒径在 $1\ \mu\text{m}$ 以下, 又含有表面活性剂和起同样作用的有机物, 采用一般的方法难以得到理想的处理效果。膜法处理乳化油废水, 不需要破坏乳液就能进行分离浓缩, 虽然需添加某些絮凝剂, 但并不增加污泥量, 而是随同浓缩油排出, 可直接进行焚烧处理。用

超滤法处理这类废水, 经超滤后渗透液中的油浓度通常低于 $10\ \text{mg/L}$, 已达到排放标准。而浓缩液中最终含油达 $30\%\sim 60\%$, 可用来燃烧或它用。其操作流程见图 2(已略去前处理)^[1,4]。

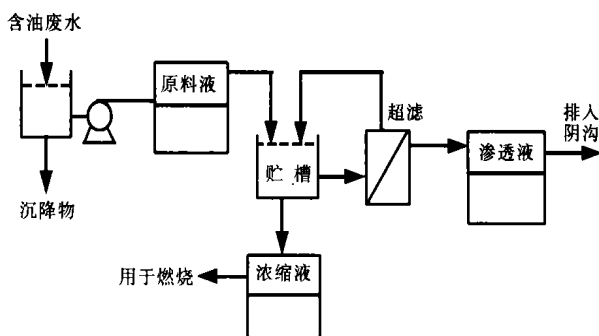


图 2 半间隙超滤技术处理含乳化油废水流程

李发永等^[6]采用外压管式聚砜超滤膜处理采油污水, 油截率为 99.7% 。因为低分子物质和表面活性剂携带油分透过超滤膜, 所以它对 COD、BOD 成分的分离效率不高, 在多数情况下, 需要与其它废水合在一起, 采用活性污泥法进行二次处理, 也可用反渗透单独处理。

近年来, 国外对陶瓷膜在处理含乳化油废水中的应用进行了广泛的研究^[6,7]。Chen 等^[6]采用自制膜分离器, 研究了自制陶瓷膜的乳化油分离特性, 结果表明, 在较低的压差下, 对不同料液浓度的含油废水(油浓度为 $0.07\sim 1.00\ \text{kg/m}^3$)进行处理, 无机膜的除油率达到 96.5% 以上, 透过液的油浓度均低于 $0.005\ \text{kg/m}^3$ (低于 $0.01\ \text{kg/m}^3$ 的国家排放标准)。

1.4 生物膜处理炼油污水

针对炼油污水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度高的特点, 镇海炼油厂、济南炼油厂及苏丹喀士穆炼油厂等生化处理系统相继采用了 A/O(缺氧/好氧)生物处理脱氮工艺^[8]。生物膜法前置反硝化流程如图 3。

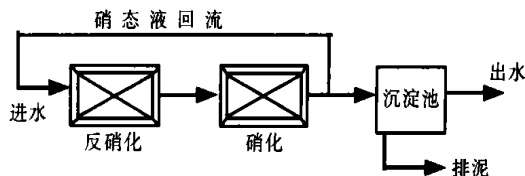


图 3 生物膜法前置反硝化流程

经过装置多年的运行的证明, 该工艺具有良好的脱氮和脱碳效果, COD 去除率 $> 90\%$, 氨氮去除率 $> 80\%$, 出水水质达到国家污水排放一级标准。

1.5 纳滤膜处理工业废水

纳滤(NF)膜是80年代国际上出现和推广的一种新型工业分离膜,它可截留透过UF膜的那部分溶质,同时又可使被RO膜所截留的盐透过,其截留分子量约为200~2000,由此推测纳滤膜可能拥有1nm左右的微孔结构,故称为纳滤膜^[9]。在石油化工行业,广泛采用NF膜技术处理含较高浓度的盐的工业水废液和酸性废液^[10]。

1.6 膜分离空气制氧

用有机膜将空气中的O₂从21%富集到30%~45%的技术国内外早已开发成功,并在工业上得到广泛应用。但制得高纯氧的技术^[2]目前仍在开发中,美国空气产品化学品公司开发的一种混合传导陶瓷膜用于空气分离制高纯度氧气已通过小试,目前正在进行中试。这项技术一旦工业应用成功,将是制氧技术的一大突破。

2 膜分离技术在天然气处理及加工中的应用

膜分离技术在天然气处理及加工中的应用主要集中在天然气脱水、净化、提氢、轻烃浓缩和回收等方面。目前利用膜技术处理天然气的工业装置主要集中在美国和加拿大。

2.1 天然气脱水

自20世纪80年代美国、加拿大、日本对天然气膜法脱水技术进行了研究开发,已实现工业应用^[11]。中科院大连化学物理研究所^[12]针对我国长庆气田的特点,采用特殊设计和制备的高分子气体分离膜,开发出处理量为 $1.2 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ 天然气膜法脱水工业试验装置。现场试验结果表明,采用膜分离技术,能够有效脱除天然气中的水蒸气,输气压力下净化气达到露点-13℃~-8℃,CH₄回收率≥98%。同时,天然气中少量轻、重烃组分液得到了有效的回收。

天然气膜法脱水与传统脱水技术相比。具有连续操作,无需再生,无二次污染,操作方便,占地少等优点,因此具有很大的技术和经济优势,据报道^[13],用膜法代替原有的乙二醇吸收法脱水装置,操作费用可减少85%。

2.2 天然气净化

膜分离技术应用于天然气脱CO₂的工艺^[13]较

为成熟,膜分离器有螺旋卷板式和中空纤维管束式两种,根据分离要求,可采用一级或多级膜分离系统。代表性技术有Monsanto公司的PRISMTM膜分离器、Grace Membrane Systems公司的GracesepTM膜分离器、Separex公司的SeparexTM膜技术。美国和加拿大都有工业装置运行,典型的工艺流程如图4。

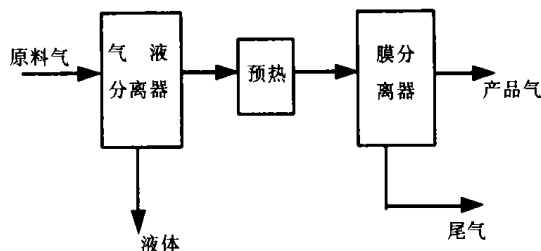


图4 膜分离脱除酸性气体流程图

膜分离技术用于CO₂驱伴生气的处理,可节约投资25%,经济效益提高20%。

我国在天然气膜法净化技术上也取得了一定进展,完成了工业现场试验。大连化学物理研究所^[14]采用卷式膜装置设计了三级带回流的工艺流程处理含50%CO₂的CO₂/CH₄体系,经过分离可获得回收率为90%、浓度为91%的CH₄和回收率为91.2%、浓度为90%的CO₂。膜分离技术用于天然气净化,具有工艺适应性强、费用低、装置简单、对环境影响小等优点,大大提高了天然气净化的处理能力。酸气处理的膜分离工艺还在不断完善,正在向能同时脱除CO₂和H₂S的方向发展。

2.3 天然气提氢

膜分离法从天然气中提氢与传统的深冷法相比,具有能耗低、设备简单、分离效率高、成本低等优点。美国Union Carbide公司^[15]采用聚酯酸纤维平板膜分离器,对氢浓度5%(v)的天然气进行二级膜分离,产品气中氢浓度达到82%左右,其工艺流程如图5。

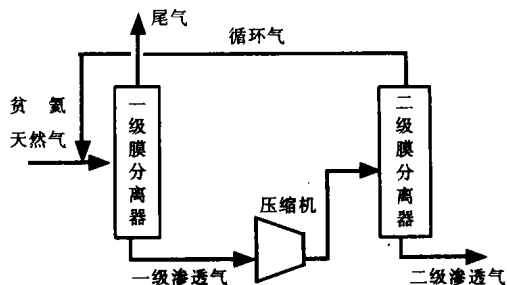


图5 二级分离提氢工艺流程图

在粗氦精制中,使用聚碳酸酯中空纤维渗透膜制成的渗透器,可使含 65%~70% 的粗氦经一级渗透后浓度达 92%,二级渗透后浓度达 98% 以上,比传统的高压冷凝吸附工艺节电 50%,操作费用下降 8%。中科院大连化学物理研究所^[13]用硅橡胶-聚砜中空纤维膜分离器从含氦 5% 的天然气中浓缩氦氦的回收率达 30%。

膜分离从贫氮天然气中提浓氦,但高纯氦的收率不高。近年来提出膜法与深冷法的集成技术^[16],即先用膜法得到浓缩氦,再进行深冷分离并精制,得到高纯氦。此法在技术上有较强的可行性,经济上颇具竞争力,但工业开发有待进一步研究。

膜渗透器的寿命是影响装置投资与成本的主要因素。目前使用的渗透器的寿命一般不超过两年,有的更短。如何延长渗透器的寿命是今后研究的主要课题。

3 结束语

膜分离技术具有投资省、能耗低、操作方便、无二次污染等优点,在石油天然气工业中具有十分广阔的前景,我国应加速膜分离技术在石油天然气工业中应用的研究与推广工作。膜分离过程与常规分离过程的交叉组合是今后膜技术发展的一个新动向。近年来,膜萃取过程、膜蒸馏过程、饱和气体渗透汽化过程、膜催化反应过程等的出现和研究工作的进展充分显示了它们各自的优势。相信随着对新型膜分离技术的不断研究,它在我国油气处理与加工领域中的应用一定会更加深入和广泛。

参考文献:

[1] 刘茉娥. 膜分离技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 8-10.

- [2] 姚国欣, 刘伯华, 廖健. 高新技术在炼油工业中的应用——世界炼油技术的新发展之三[J]. 当代石油石化. 2002, 1(1): 35-40.
- [3] 李焦丽, 李旭祥, 倪炳华. 超滤技术及其在脱蜡溶剂回收中的应用[J]. 石化技术与应用. 2000, 18(5): 295-297.
- [4] 戴军, 袁惠新, 俞建峰. 膜技术在含油废水处理中的应用[J]. 膜科学与技术. 2002, 22(1): 59-63.
- [5] Chen A S, Flynn J T, Cook R G, et al. Removal of oil, grease, and suspended solids from produced water with ceramic crossflow microfiltration [J]. SPE Production Engineering, 1991, 6: 131-136.
- [6] 李发永, 徐英, 李阳初, 等. 磺化聚砜超滤膜处理含油污水的实验[J]. 水处理技术, 2000, 26(5): 285-288.
- [7] Richard J L, Kemth P G. Ceramic membrane treatment of petrochemical wastewater [J]. Environmental Progress, 1993, 2(12): 86-95.
- [8] 谌汉华, 邢希运, 王化远, 等. 炼油污水 A/O 生物处理装置的设计与运行[J]. 炼油设计. 2001, 31(7): 58-62.
- [9] 王晓琳. 纳滤膜分离机理及其应用研究进展[J]. 化学通报, 2001, 64(2): 86-90.
- [10] 吴麟华. 纳滤膜在工业废水和液体物料处理中的应用[J]. 化工环保. 1995, 15(6): 333-336.
- [11] Baker R W. Membrane separation systems: Recent development and future directions [M]. NEW Jersey: Noyes Data Corporation, 1991: 189-219.
- [12] 刘丽, 陈勇, 康元熙. 天然气膜法脱水工业过程开发[J]. 石油化工. 2001, 30(4): 302-306.
- [13] 龙晓达, 龙玲. 膜分离技术在天然气净化中的应用现状[J]. 天然气工业, 1993, 13(1): 100-105.
- [14] 沈光林. 卷式膜技术在油田和石化中的应用研究[J]. 石油与天然气化工, 1998, 27(3): 176-178.
- [15] Litz L M. Gas permeation for helium extraction[J]. Appl Cryog Technol, 1972, 5: 106-128.
- [16] 陈华. 膜分离法与深冷法联合用于从天然气中提氦[J]. 天然气工业, 1995, 15(3): 71-73.

(编辑 朱和平)

Sichuan 637001, China), HUANG Jin-jun, CUI Mao-rong. *JOURNAL OF SOUTH WEST PETROLEUM INSTITUTE*, VOL. 25, NO. 5, 57– 59, 2003 (ISSN 1000– 2634, IN CHINESE)

Current borehole evaluation methods such as mud shale specific area measuring method, mud shale hydration swelling measuring method, drilling fluid cake compressibility evaluation method and so on are suitable for shale formation collapse. Whereas there is no a feasible evaluation method on how to stabilize fracture formation and crack strata. Plugging effects of drilling fluid and completion fluid on fractured formation have been evaluated by mud filter press 387– 42 and results have show that it is a effective method for evaluating drilling fluid and completion fluid in the oilfield.

Key words: hole sloughing prevention; filter press; plugging; fractured formation; evaluation

DECOMPOSITION RATE CONSTANT OF OXIDATION – REDUCTION INITIATION SYSTEMS IN FREE RADICAL POLYMERIZATION

TANG Shu-zhong (Southwest Petroleum Institute, Nanchong Sichuan 637001, China), LIU Jin, YANG Xu. *JOURNAL OF SOUTH WEST PETROLEUM INSTITUTE*, VOL. 25, NO. 5, 60– 63, 2003 (ISSN 1000– 2634, IN CHINESE)

The initiation reaction of sulfite (SO_3^{2-}) and persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) system in acrylamide polymerization has been studied in this paper. Results has indicated that the mole ratio of reductant to oxidant in initiation system influences remarkably on the decomposition rate constant and the polymerization rate. When the mole ratio of SO_3^{2-} to $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ is 6.7/10 at 30°C, the decomposition rate constant of initiation system and the polymerization rate of acrylamide have reached their maximums respectively. The law that the decomposition rate constant changes with the mole ratio of reductant to oxidant in the initiation system has been discovered. The range of value of the decomposition rate constant has been presented. The catalysis was considered as a reason that the decomposition rate constant changes with the mole ratio of reductant to oxidant in initiation system.

Key words: initiation; rate constant; polymerization rate; catalysis

REACTION MECHANISM AND CHARACTERIZATION OF A SUPER ABSORBENT RESIN OF CELLULOSE /AM/ AA

ZHOU Ming (Southwest Petroleum Institute, Nanchong Sichuan 637001, China), PU Wan-fen, YANG Yan, et al. *JOURNAL OF SOUTH WEST PETROLEUM INSTITUTE*, VOL. 25, NO. 5, 64– 66, 2003 (ISSN 1000– 2634, IN CHINESE)

NESE)

Reaction mechanism of a super absorbent resin (SAR) of cellulose/AM/AA, with $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ as Initiator, has been studied, which is free radical mechanism that contains the process of chain initiation, chain growth, chain ending and oxidation. Identifying SAR by infrared spectroscopy (IR), the advent of characteristic peak has indicated that AA and AM have grafted on the chain of cellulose. Graft effectiveness of the SAR is determined with the method of bromine (Br) and up to 76%.

Key words: cellulose; super absorbent resin; reaction mechanism; graft effectiveness

APPLICATION OF MEMBRANE SEPARATION TECHNOLOGIES IN OIL AND GAS INDUSTRIES

SHUI Lei-lei (Southwest Petroleum Institute, Nanchong Sichuan 637001, China), LIU Jin, BU Ji-yong, et al. *JOURNAL OF SOUTH WEST PETROLEUM INSTITUTE*, VOL. 25, NO. 5, 67– 70, 2003 (ISSN 1000– 2634, IN CHINESE)

The application of membrane separation technology in oil and gas industry has been summarized in this paper. With the development of petroleum and natural gas processing, the demands for the separation operation is becoming higher and higher. Membrane separation technology has popularized rapidly in oil and gas industry as a sort of newly chemical separation unit operation.

Key Words: membranes separation; oil processing; gas purification; application

COMPOSITE WELDING OF THE DIAMOND AND TUNGSTEN CARBIDE

HUANG Ben-sheng (Southwest Petroleum Institute, Nanchong Sichuan 637001, China), LI Xi-ping, LIU Qing-you. *JOURNAL OF SOUTH WEST PETROLEUM INSTITUTE*, VOL. 25, NO. 5, 71– 73, 2003 (ISSN 1000– 2634, IN CHINESE)

It studied that diamonds were encircle melted by the thick metal alloy in the special methods, producing the diamond and tungsten carbide composite welding rod. Heap-welding tests indicated: the encircle melted diamonds avoided high temperature burn loses, the good weld-ability, and the resisting wear of the diamond was used effectively.

Key words: Diamond; Encircle-melt; Heap-weld

ANALYSIS AND DESIGN WITH FEM FOR RUBBER PIS-