

文章编号:1673-5005(2006)04-0123-03

采用脱水剂强化超稠油脱水的实验研究

武本成, 朱建华, 蒋昌启

(中国石油大学 化学化工学院, 北京 102249)

摘要:根据辽河超稠油的含水状况及原油的性质,对辽河超稠油进行了热化学沉降脱水和电化学脱水实验,并对脱水前后的超稠油进行了表征。结果表明,利用开发的脱水剂和破乳剂的协同作用,无论是否施加电场,脱水速度都明显快于目前辽河油田应用的超稠油热化学沉降脱水速度。特别是电化学脱水工艺,可以在短时间内实现超稠油的深度脱水。利用脱水剂处理后的油品性质得到明显改善,金属含量显著降低,50℃时粘度降低幅度超过40%,改善了油品的储运性能,有利于超稠油的后续加工利用,为辽河超稠油预处理脱水工艺的升级换代提供了新的储备技术。

关键词:超稠油; 预处理; 脱水; 脱水剂

中图分类号:TE 644 **文献标识码:**A

Experimental study on enhanced deaquation process for extra-heavy crude oil using dehydrant

WU Ben-cheng, ZHU Jian-hua, JIANG Chang-qi

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: According to the analyses of water status and the nature of extra-heavy crude oil in Liaohe Oilfield, the thermal-chemical and electric-chemical deaquation experiments were carried out, and the extra-heavy crude oil samples with and without deaquation processing were characterized. The experimental results demonstrate that with the synergetic effect of the dehydrant and demulsifier, the deaquation rate of the extra-heavy crude oil is obviously higher than that of the thermal-chemical deaquation process used in the commercial deaquation for extra-heavy crude oil at present, whether or not exists the electric field. Especially, the electric-chemical deaquation process could achieve the deep deaquation effect in relative less time for the extra-heavy crude oil. The processed extra-heavy crude oil property with the dehydrant was improved. For the processed crude oil samples, the metal content was obviously decreased and the viscosity could be decreased by 40% at 50℃, which improves the hydraulic behaviors of oil samples, and is beneficial to the downstream processing. Therefore this new technique would become the alternative technique that is suitable for extra-heavy crude oil pretreatment in Liaohe Oilfield.

Key words: extra-heavy crude oil; pretreatment; deaquation; dehydrant

辽河超稠油含有约60%~70%的水分,一部分是热采蒸汽冷凝后形成的明水,除去明水后的超稠油含水约为30%~40%,这些水与稠油相互包容,形成比较稳定的乳化液,从其粘度及流动性等宏观性质判断,该乳化液为W/O型,表现为密度大,粘度高,流动性差,所以深度脱水困难。辽河油田主要利用热化学沉降脱水工艺脱除超稠油中的水分,由

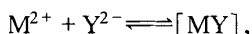
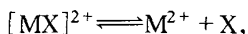
于停留时间长,为满足连续生产的需要就必须占用较多的沉降罐,而且沉降脱水过程需要始终维持较高温度,所以能耗大,导致脱水成本高。笔者通过加入一种脱水剂来强化脱水,考察脱水剂与破乳剂以及电场的协同作用,表征油样脱水处理前后的物理性质,探究脱水剂加速超稠油脱水的原因。

收稿日期:2005-12-08

作者简介:武本成(1978-),男(汉族),辽宁瓦房店人,博士研究生,从事稠油改质及预处理脱水脱金属方面的研究。

1 脱水剂加速脱水原理

通过对超稠油样品的分析表征,发现辽河超稠油除了密度高、粘度大外,金属元素丰度也非常高,金属总量约为 500 $\mu\text{g/g}$ 。辽河超稠油中的大部分钙和铁以羧酸盐、酚盐等形态存在,镍、钒等重金属多以卟啉化合物形态存在。这些高分子有机金属化合物的大量存在是导致辽河超稠油密度高、粘度大的主要原因之一。开发的脱水剂可以部分脱除超稠油中的油溶性金属,使超稠油降粘改质,进而加快油水分离。油溶性金属的脱除机理^[1]可简单表示为



其中,M 为钙、铁等金属元素,X 为有机基团,Y 为脱水剂。

在电场存在下,带有电荷的金属离子发生定向迁移,从而可以削弱油水界面膜的强度,并有利于水滴的聚结。

2 实验

2.1 实验仪器

实验仪器有:水分测定仪(GB/T260-77 法)、自制恒温油浴(温度波动 $\pm 1^\circ\text{C}$)、SH-1 型电脱盐试验仪(由洛阳石化工程公司设备研究所、洛阳市分析仪器厂联合研制)、MOA 油料检测光谱仪(美国 BAIRD 公司制造)、RS-150 动力粘度测试仪(德国制造)。

2.2 实验试剂

实验试剂包括:优选的油溶性破乳剂 P1 和 P2 (由辽河油田分公司提供)、自制水溶性脱水剂 DWA-1 (水溶液的 pH 值约为 6)、分析纯的无水乙醇、超稠油样品(辽河油田曙一区的超稠油,按照 GB/T260-77 法蒸馏可制得无水超稠油样品,20 $^\circ\text{C}$ 的密度为 1001.6 kg/m^3 ,50 $^\circ\text{C}$ 的动力粘度为 193.8 $\text{Pa}\cdot\text{s}$,灰分高达 0.20%,按关键组分比重指数分类法,该原油属低硫烷基原油)。

3 结果及其分析

由 Stokes 定律可知,油水分离的难易程度主要取决于油水的密度差及油相的粘度。因此若要加速脱水,应主要从增大油水密度差和减小油相粘度着手,此外油水乳状液的界面性质也必须考虑。采用掺稀释剂或热化学法进行超稠油脱水时,它们都能显著增大油水密度差并降低油相的粘度,因此在一

定程度上得到了工业应用。

3.1 超稠油热化学沉降脱水

辽河油田现有的热化学沉降脱水技术的脱水温度为 85 $^\circ\text{C}$,破乳剂加入量为 300~400 mg/L ,当沉降时间在 72 h 以上时,可以使净化油中含水降至 5% 以下。

辽河油田设计院的宁甲清等人对曙一区超稠油的脱水进行了研究^[2-3],认为脱水温度在 90~95 $^\circ\text{C}$,破乳剂 RS-2 或 LH-3 的用量为 300~500 mg/L ,沉降时间大于 96 h 时,可以使脱水后的净化油含水 3% 以下。

由此可知,无论是现有的脱水工艺还是相关的脱水研究都可以实现深度脱水,从而达到外输标准,但是它们共同的缺点就是脱水时间长。利用开发的脱水剂与破乳剂协同作用,可强化超稠油的脱水,进而提高脱水速度。

在实验室中模拟超稠油的热化学沉降脱水工艺,具体操作过程为:向 100 mL 比色管中加入超稠油样品、破乳剂和脱水剂,在 90 $^\circ\text{C}$ 的温度下手摇 200 次使油剂混合均匀,然后在 85 $^\circ\text{C}$ 的油浴中自然沉降,36,48,72 h 后分别采样分析其含水率,结果如表 1 所示。

表 1 超稠油热化学沉降脱水实验结果

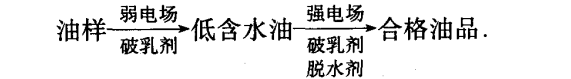
序号	破乳剂 P2 用量 $c_1/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	脱水剂 DWA-1 用量 $c_2/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	沉降脱水后超稠油 含水率 $w_1/\%$		
			36 h	48 h	72 h
1	400	0	6.5	5.9	4.7
2	200	200	4.8	3.7	3.0
3	400	400	3.9	2.9	2.2

由表 1 的数据可以看出,随破乳剂与脱水剂加量的增加,脱水速度加快;对比 1 号与 3 号的实验结果可知,在破乳剂与脱水剂加量均为 400 $\mu\text{g/g}$ 时,破乳剂 P2 与脱水剂 DWA-1 同时加入比单独加破乳剂 P2 时的脱水效果好,这表明破乳剂 P2 和脱水剂 DWA-1 之间存在一定的协同作用。在实验过程中可以观察到这样的现象:利用脱水剂和破乳剂处理后的稠油样品,在温度降低到室温 20 $^\circ\text{C}$ 的过程中,比色管中的水相始终在油相的下面,即 $\rho_{\text{油}} < \rho_{\text{水}}$,并且水质较为清亮;而只使用破乳剂处理的油样,脱出的水较为浑浊,并且在冷却至室温 20 $^\circ\text{C}$ 的过程中,油相沉降到脱出水相的下部,即比色管的底部,故有 $\rho_{\text{油}} > \rho_{\text{水}}$ 。上述实验现象揭示了采用脱水剂的热化学沉降脱水过程,对超稠油具有一定的改质作用,可使油相的密度有所降低,并低于相同温度条件下水的密度,从而使脱水加速,且脱出的水较清,

水中含油较少,降低了超稠油脱水过程中的加工损失,同时也减小了对脱出水进行后处理的难度。

3.2 超稠油电化学脱水

由于温度是影响油相密度和粘度的主要因素,所以要缩短脱水时间就需在较高温度下操作,前期的实验研究表明^[4],在 120 ℃ 以下时,粘度是影响电化学脱水的主要因素,因此在实验中选择操作温度为 130 ℃,并采用下面的流程和操作条件:



其中,弱电场(一级)的场强为 500 V/cm,作用时间为 3 min;强电场(二级)的场强为 1000 V/cm,作用时间为 5 min,破乳剂及脱水剂的用量如表 2 所示,沉降时间为 30 min。

从表 2 中数据可以看出,随脱水剂用量增大,脱水效果逐渐改善;对比 2 号和 3 号的实验结果可知,在二级加入脱水剂 DWA-1 的脱水效果明显占优,这表明脱水剂在一级脱水时会随水流失而丧失其作用;对比 3 号和 5 号的实验结果可以看出,破乳剂和脱水剂之间存在一定的协同作用;当二级破乳剂 P1 的用量为 40 μg/g,脱水剂 DWA-1 的用量为 80 μg/g 时,处理后超稠油的含水率可达到 1.8%,从而实现了超稠油的深度脱水。

表 2 超稠油电化学脱水实验数据

序号	一级加剂量 $c_3/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		二级加剂量 $c_4/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		脱水处理后 超稠油含水 率 $w_2/\%$
	破乳剂 P1	脱水剂 DWA-1	破乳剂 P1	脱水剂 DWA-1	
1	100	40	0	0	15.5
2	100	80	0	0	7.3
3	100	0	0	80	6.1
4	100	0	40	20	6.7
5	100	0	40	20	6.7
6	100	0	40	80	1.8

3.3 脱水处理后超稠油金属含量和粘度变化

为了提高超稠油的脱水速度,开发了 DWA-1, DWA-2 等系列脱水剂,该系列脱水剂含有羧基等能与油相中金属形成络合物的基团,实质上是一类金属络合剂,因此对超稠油有一定的改质作用,可使超稠油的密度减小,粘度降低,同时其轻质馏分含量增加,进而可加速脱水、缩短脱水时间。笔者对脱水处理前后超稠油中的金属含量和粘度进行分析测试,力求揭示这种变化。为此制备了 3 个样品,分别为 1[#], 2[#] 和 3[#],其中 1[#] 为辽河超稠油蒸馏脱水样,2[#] 和 3[#] 分别为经热化学沉降脱水和电化学脱水处理后的稠油样品(含水率 2%~3%)。超稠油脱水处

理前后的金属含量及粘度测试结果分别如表 3 和表 4 所示。

表 3 脱水前后超稠油中金属含量分析比较

金属	1 [#] 金属含量 $c_5/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	2 [#] 金属含量 $c_6/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	脱除率 $\eta_1/\%$	3 [#] 金属含量 $c_7/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	脱除率 $\eta_2/\%$
Na	83.11	42.41	48.98	6.6	92.6
Ca	261.56	124.73	52.31	79.17	69.73
Fe	26.04	12.22	53.07	3.93	84.91
Mn	5.68	2.85	49.82	—	100
Ni	97.71	58.99	38.72	53.16	45.59
Mo	6.59	2.2	66.62	—	100

由表 3 知,超稠油蒸馏脱水样 1[#] 的金属含量很高,经过热化学沉降脱水和电化学脱水后,金属含量显著降低,利用热化学沉降脱水法可以脱除约 50% 的金属,而利用电化学脱水可使大部分金属脱除率超过 70%,金属脱除效果非常明显。这一方面说明了金属在 W/O 型超稠油乳状液中大部分是水溶性的,通过提高脱水率可以提高脱金属率;另一方面也说明脱水剂在脱金属及脱水两方面均发挥了较好的作用。

表 4 超稠油脱水前后的粘度变化

温度 $\theta/^\circ\text{C}$	粘度 $\mu/(\text{Pa}\cdot\text{s})$		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
50	193.8	109.30	93.52
60	53.80	32.00	28.47
80	6.90	4.67	4.05

由表 4 中的数据可以看出,辽河超稠油 1[#] 样品的粘度特别高,为典型的超稠油。经热化学沉降脱水工艺处理的 2[#] 样品的粘度比 1[#] 样品有明显的降低;经过电化学脱水工艺处理后的 3[#] 样品,在不同温度条件下的粘度值只有 1[#] 样品的 50% 左右,降粘效果非常显著。

对超稠油样品在脱水处理前后金属含量及粘度数据的对比分析可知,利用脱水剂进行超稠油深度脱水的同时,可显著降低超稠油中的金属含量及超稠油粘度,对超稠油的改质具有较为显著的效果。

4 结 论

(1)采用脱水剂 DWA-1 可以提高热化学沉降脱水过程的速率,其试剂成本以及脱水时间均明显优于仅使用破乳剂的热化学沉降工艺。

(2)电化学脱水工艺利用脱水剂和破乳剂的协同作用,在电场的存在下可实现超稠油的快速深度脱水,这样可大大缩减超稠油预处理脱水设备的尺寸,提高过程的效率。

(下转第 131 页)

- ry for viscosity and thermal conductivity of mixtures[J]. International Journal of Thermophysics, 1985, 6(6): 607.
- [11] BRETSZNAJDER J M. Transport properties of fluids [M]. Washington D C: Hemisphere Publishing Corporation, 1975.
- [12] CARMICHAEL L T, SAGE B H. Thermal conductivity of liquids propane[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1968, 13(4): 489-493.
- [13] TOULOUKIAN Y S, LILEY P E. Thermal conductivity[M]. New York: Nonmetallic Liquid and Gases, IFI/Plenum, 1970.
- [14] FARELEIRA I M N A, LI S F Y, WAKEHAM W A. Prediction of transport and other physical properties[J]. International Journal of Thermophysics, 1989, 10(5): 1041.
- [15] WADA Y, NAGASKA Y, NAGASHIMA A. Measurements and correlation of the thermal conductivity of liquid *n*-paraffin hydrocarbons and their binary and ternary mixtures[J]. International Journal of Thermophysics, 1985, 6(3): 251-260.
- [16] JAMIESON D T, IRVING J B, TUDHOPE J S. Liquid thermal conductivity, a data survey to 1973[M]. Edinburgh: H M Stationary Office, 1975.
- [17] TWU C H. An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weight of petroleum and coal-tar liquids[J]. Fluid Phase Equilibria, 1984, 16: 137-150.
- [18] NATAN B V. Handbook of thermal conductivity of liquids and gases[M]. Moscow Aviation Institute, 1993.
- [19] POPOVA A M, SHABLOV V L. On solutions to some integral[J]. Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 1978, 35: 145.

(编辑 刘为清)

(上接第 122 页)

- [7] 常文越, 林阳, 王英健. 淀粉—丙烯酸酰胺接枝共聚物的合成及其污水絮凝实验研究[J]. 环境保护科学, 2000, 99(26): 9-10.
- CHANG Wen-yue, LIN Yang, WANG Ying-jian. Study on the synthesis of starch-acrylamide copolymer and flocculation experiment on wastewater treatment[J]. Environmental Protection Science, 2000, 99(26): 9-10.
- [8] 李旭祥, 周心艳, 王世驹, 等. 改性淀粉絮凝剂处理印染废水[J]. 化工环保, 1994, 14(5): 313-314.

LI Xu-xiang, ZHOU Xin-yan, WANG Shi-ju, et al. Treatment of printing and dyeing wastewater with modified-starch flocculant [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1994, 14(5): 313-314.

- [9] 杨通在, 刘亦农, 杨君. 阳离子改性高分子絮凝剂对轻工废水的处理[J]. 工业水处理, 1998, 18(3): 27-29.
- YANG Tong-zai, LIU Yi-nong, YANG Jun. Light industry wastewater treatment with modified cationic high molecular flocculant [J]. Industrial Water Treatment, 1998, 18(3): 27-29.

(编辑 刘为清)

(上接第 125 页)

(3)开发的脱水剂能脱除超稠油中大部分水溶性金属和部分油溶性金属,可降低原油的粘度和密度,加速油水的分离,同时会使超稠油中的轻质馏分有所增加,故对超稠油具有一定的改质作用。

参考文献:

- [1] 娄世松, 张鸿勋, 沙欧, 等. 渣油脱除金属杂质工艺研究[J]. 石油化工, 2002(5): 357-360.
- LOU Shi-song, ZHANG Hong-xun, SHA Ou, et al. Study of demetallization technique from resin[J]. Petrochemical Technology, 2002(5): 357-360.
- [2] 宁甲清, 孟祎, 李泽勤. 超稠油脱水工艺试验研究[J]. 特种油气藏, 2000, 7(1): 38-40.
- NING Jia-qing, MENG Yi, LI Ze-qin. The experiment

study on super heavy oil dewatering technique[J]. Special Oil and Gas Reservoirs, 2000, 7(1): 38-40.

- [3] 宁甲清, 李泽勤, 孟祎. 超稠油脱水工艺技术的现场应用[J]. 油气田地面工程, 2000, 19(1): 23-25.
- NING Jia-qing, LI Ze-qin, MENG Yi. Applications of extra-heavy oil dewatering technique [J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2000, 19(1): 23-25.
- [4] 武本成, 朱建华, 刘红研, 等. 辽河超稠油电化学脱水实验研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2004, 17(1): 46-51.
- WU Ben-cheng, ZHU Jian-hua, LIU Hong-yan, et al. The electric-chemical deauration technique development for the extra-heavy crude oil in Liaohe Oilfield[J]. Journal of Petrochemical Universities, 2004, 17(1): 46-51.

(编辑 刘为清)