

Environmental Engineering

第14卷第2期2020年2月 Vol. 14, No.2 Feb. 2020



http://www.cjee.ac.cn

E-mail: cjee@rcees.ac.cn

(010) 62941074



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201904092

中图分类号

文献标识码

邹龙生, 牛耀岚, 熊鹰, 等. MVC 工艺处理稠油废水回用于锅炉给水的现场应用[J]. 环境工程学报, 2020, 14(2): 381-386. ZOU Longsheng, NIU Yaolan, XIONG Ying, et al. Field application of reusing the treated heavy oil wastewater by MVC process to boiler feed-water[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(2): 381-386.

MVC工艺处理稠油废水回用于锅炉给水的现场 应用

邹龙生1,2,*,牛耀岗1,能鹰2,唐婧1,刘铁湘3,钱孝德

- 1. 桂林航天工业学院, 桂林 541004
- 2. 重庆水利电力职业技术学院, 重庆 402160
- 3. 武汉晴川学院, 武汉 430204
- 4. 盘锦大德石油科技有限公司, 盘锦 124000

第一作者: 邹龙生(1973—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 节能与环保。E-mail: syl200707@126.com *通信作者

摘 要 某油田产生大量的稠油废水,而蒸汽开采石油又需要足够的洁净水,两者的综合效应导致水资源的短 缺。为了达到良好的经济效益和社会效益,设计了一套 20 m³·h⁻¹ 的机械蒸汽压缩 (mechanical vapor compression, MVC) 工艺回收废水的装置。该系统能利用稠油废水的低温废热,具有运行能耗低,而且对废水水质进口要求 低。系统出水冷凝水的水质参数为: 总硬度≤182.30 mg·L⁻¹、Cl⁻≤10.00 mg·L⁻¹、Ca²⁺≤1.00 mg·L⁻¹、含油≤ 2.00 mg·L⁻¹、电导率 (25 °C) ≤60.00 μS·cm⁻¹、二氧化硅≤3.50 mg·L⁻¹,满足注汽锅炉给水的质量标准。通过对 MVC 工艺运行结果的分析,阐述稠油废水沸点升高、浓缩倍数、冷凝水水质、污垢等因素对 MVC 工艺的影响 程度,特别是冷凝水水质的影响因素及变化趋势。上述研究结果为大规模治理稠油废水,实现零排放奠定实践 基础。

关键词 稠油废水;冷凝水;能耗; MVC;浓缩倍数

目前,分布在新疆、辽河、大庆等油田逐渐进入了石油开采的中后期,开采的难道越来越 大。各油田公司为维持原油产量,蒸汽辅助重力泄油热采技术逐步得到应用。石油热采带来了大 量的稠油废水、稠油废水的形成过程如图 1 所示。

某油田年产原油 1×10^7 t, 日产稠油废水 8.41×10^4 m³, 占整个废水总量的 56.6%, 但是回注率仅 为22.3%。但中石油要求各油田污水回注率不低于98%,故目前的回注率显然不能达到要求。由于 稠油废水含盐量较大、石油成分高、乳化严重、成分复杂,且温度较高,废水直接回注,浪费稠 油废水的热能、污染水体环境、成为制约油田持续发展的一大包袱、因此、有效处理和回用稠油 废水是当前石油热采面临的主要问题[1]。处理稠油废水的技术有多种,一般有物理法、化学法、生 物法等[2]。膜分离法存在膜污染严重、不易清洗、使用成本高等问题。化学絮凝法分离稠油废水,

收稿日期: 2019-04-15; 录用日期: 2019-09-11

基金项目: 桂林市科技局重大专项(20180106-1); 重庆市教委资助项目(KJ1603604); 广西自然科学基金资助项目(2018JJA160070); 桂林航天工业学院博士启动基金项目

絮凝剂用量大,费用高,还有可能形成二次污染。生物法处理效率高、成本低,但占地面积大、运行费用高,实际应用受到一定限制^[3]。稠油废水蒸发处理属于物理法,可充分利用稠油废水温度高的特点,通过一些技术措施,实现废热的利用,对于降低稠油开采成本具有重要意义^[4-5],同时还为油和无机盐的回收提供基础。蒸发回收既可以保护生态环境,又可以使

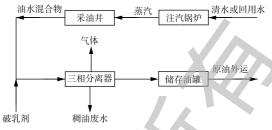


图 1 稠油废水产生工艺

Fig. 1 Production process of heavy oil wastewater

油田生产节能降耗,实现油田可持续发展,是创建环境友好型、资源节约型企业的途径^[6]。蒸发单元有多种工艺,自然蒸发工艺思路简单,但废水量大时处理占地面积大,处理周期长。多级闪蒸技术上是可行的,但装置投资大,运行能耗大,造水比低,运行费用高。多效蒸发处理油田污水国外工程鲜有报道,技术不够成熟^[7]。

机械蒸汽压缩 (mechanical vapor compression, MVC) 工艺可以有效降低单位能耗,适合稠油废水的处理^[8-10]。该系统具有能耗低、运行效果好、占地空间小、构造简单、配套设备较少、运行稳定、操作简单且成本低等特点,启动后不再需要新鲜蒸汽^[11-12]。MVC工艺的主要部分是蒸发和压缩 2 个单元,这 2 部分是决定系统能耗的关键^[13]。本研究为了更好地分析 MVC工艺回收稠油废水现场产生存在的问题,在总结实验研究工作的基础上,设计了一套 20 m³·h⁻¹ 的实验装置,通过相应参数对水质质量影响的分析,提出了 MVC工艺的优化方法和措施,阐述了 MVC工艺参数,为进一步的推广应用提供参考。

1 现场工艺装置

1.1 工艺流程

现场工艺装置的规模为 20 m³·h⁻¹, 安装在某稠油废水的工作现场,工艺流程如图 2 所示,图 3 为实物图。稠油废水采用 MVC 工艺的详细步骤是:初步处理的稠油废水经过水泵输送到缓冲水箱,由换热器将水加热到合适温度送入降膜蒸发器,废水和蒸汽在降膜蒸发器完成热量的交换,产生二次蒸汽,分离后的二次蒸汽经压缩机压缩加压升温后,再次送入降膜蒸发器用于蒸发废水。稠油废水、浓缩液、阻垢剂、消泡剂、pH 调节剂等混合物一起送入蒸发器,冷凝水换热以后收集起来作为产品,浓缩液留待后续处理,从而完成整个流程[14]。

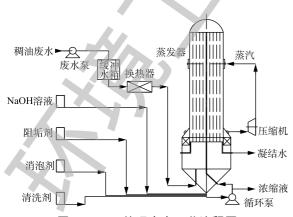


图 2 MVC 处理废水工艺流程图

Fig. 2 Process flow chart of MVC for wastewater treatment



图 3 MVC 处理废水实物图

Fig. 3 Real figure of MVC for wastewater treatment

1.2 工艺参数

通过 MVC 工艺的作用,使稠油废水达到注汽锅炉给水质量的标准。MVC 工艺的预期目标为总碱度 \leq 200 mg·L⁻¹、SiO₂ \leq 10 mg·L⁻¹、电导率 \leq 60 μ S·cm⁻¹、油和脂 \leq 2 mg·L⁻¹、pH 为 8~10。

MVC工艺系统主要组成设备为换热器、降膜蒸发器、循环泵和压缩机等。

- 1) 板式换热器:型号 BR0.7CH-100-N-I 316L;体积流量 21 $m^3 \cdot h^{-1}$,总热负荷 574 kW;装机面积和单板面积分别为 99.4 m^2 和 0.7 m^2 。
- 2) 降膜蒸发器:为立式降膜蒸发器,蒸发室与分离室一体;布水蒸发器直径为2.5 m,总高约为23.6 m;额定蒸发出水量为20 m³·h⁻¹。
- 3) 料液循环泵: 为卧式离心热水泵; 介质温度为 105 ℃, 材质 316L, 型号为 RWZ300-32II, 变频调速, 规格为 *O*=700 m³·h⁻¹, *H*=30 m, *N*=110 kW。

本工艺设计处理容量为 $20 \,\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{h}^{-1}$,稠油废水进入蒸发器的起始温度为 $100 \,^\circ\mathrm{C}$,密度为 $0.60 \,\mathrm{kg \cdot m}^{-3}$,蒸汽流量为 $9.29 \,\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{s}^{-1}$,要求二次蒸汽压缩后的温度为不超过 $115 \,^\circ\mathrm{C}$ 。为此设蒸汽压缩机 $1 \,\mathrm{ch}$,系 德国 PILLER 公司的离心蒸汽压缩机,型号为 KKXGAE $80 \,355 \,\mathrm{GR}360$,吸入蒸汽压力为 $101.00 \,\mathrm{kPa}$,排出压力为 $121.00 \,\mathrm{kPa}$;吸入蒸汽温度为 $100 \,^\circ\mathrm{C}$,排出温度为 $105 \,^\circ\mathrm{C}$ 。压缩机轴功率计算方程 $100 \,^\circ\mathrm{C}$ 式 $100 \,^\circ\mathrm{C}$,非出温度为 $100 \,^\circ\mathrm{C}$,是缩机消耗的功率分别是 $100 \,^\circ\mathrm{C}$ 之 $100 \,^\circ\mathrm{C}$ 之 1

$$P = \frac{\frac{n}{n-1}p_1\nu_1\left[\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}} - 1\right]}{\eta} \tag{1}$$

式中:P为压缩机轴功率,W;n为蒸汽绝热系数; V_1 为入口蒸汽体积, $m^3 \cdot s^{-1}$; $p_1 \times p_2$ 分别为压缩机进、出口压力,kPa; η 为压缩机机械效率。

2 装置运行效果及影响因素分析

2.1 运行过程中废水沸点的升高

溶液沸点是液体沸腾时的温度,也就是液体的饱和蒸气压与外界压强相等时的温度。不同液体的沸点是不同的,而且溶液沸点会随着外部环境压力的变化而改变,压力低,沸点也低。稠油废水由于含有多种杂质,如石油、无机盐等物质,它的沸点会高于纯水的沸点,这种现象称为废水沸点的升高,其升高程度与含盐量、蒸发温度等因素直接相关[16]。本研究分析了常压下稠油废水在不同浓缩倍数的沸点,得到浓缩倍数和沸点升高的变化,结果如图 4

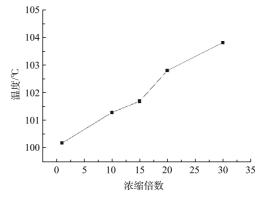


图 4 沸点升高随浓缩倍数的变化

Fig. 4 Change in boiling point with concentration factor

所示。由图 4 可知,随着稠油废水浓缩倍数的增加,废水中无机盐离子的含量逐渐升高,导致溶液的沸点也跟着升高,将逐渐增加蒸发系统的能耗,提高压缩机的功率,不利于节能减排。因此,需要明确稠油废水沸点升高的程度来确定 MVC 工艺参数,同时须及时调整压缩机的功率,满足系统能量的需求。

2.2 稠油废水水质分析

稠油废水来自某油田,含有很多污染物,不但有许多无机离子,还含有不少的有机物,特别

是石油类物质,而且有些污染物浓度高。分析得到稠油废水成分及含量如下: Mg^{2+} 为 3.9 $mg \cdot L^{-1}$ 、 Ca^{2+} 为 10.5 $mg \cdot L^{-1}$ 、 Cl^- 为 97.2 $mg \cdot L^{-1}$ 、 SO_4^2 —为 29.5 $mg \cdot L^{-1}$ 、 HCO_3^- 为 315.9 $mg \cdot L^{-1}$ 、 SiO_2 为 565.7 $mg \cdot L^{-1}$ 、 油和脂为 135 $mg \cdot L^{-1}$ 、总硬度为 1 157.7 $mg \cdot L^{-1}$ 、电导率为 1 621 μ S·cm⁻¹。可知稠油废水含有不少的无机盐离子,容易形成污垢。一旦结垢,将降低设备的传热性能,增加系统的能耗。

油和脂的存在可能会降低冷凝水的质量。注汽锅炉给水质量标准 $^{[17]}$ 要求:溶解氧<0.05 mg·L $^{-1}$ 、总硬度<0.1 mg·L $^{-1}$ 、总铁<0.05 mg·L $^{-1}$ 、SiO₂<50 mg·L $^{-1}$ 、悬浮物<2 mg·L $^{-1}$ 、总碱度<200 mg·L $^{-1}$ 、油和脂<2 mg·L $^{-1}$ 、可溶固体 \leq 7 000 mg·L $^{-1}$ 、pH 为 7.5~11.0。回收的冷凝水要满足上述标准,才能直接回用,否则需要增加后处理工序。

现场设备安装就绪,开机运行,待 MVC 系统运行一段时间,即几个月之后,待设备一切正常,然后在稠油废水浓缩倍数为 10 倍的条件下,收集冷凝水进行检测,各成分含量如下: Mg^{2+} 为 0.51 $mg\cdot L^{-1}$ 、 Ca^{2+} 为 0.93 $mg\cdot L^{-1}$ 、 Cl^- 为 7.28 $mg\cdot L^{-1}$ 、 SO_4^2 —为 10.25 $mg\cdot L^{-1}$ 、 HCO_3^- 为 9.15 $mg\cdot L^{-1}$ 、 SiO_2 为 3.5 $mg\cdot L^{-1}$ 、油和脂为 1.85 $mg\cdot L^{-1}$ 、总硬度为 182.3 $mg\cdot L^{-1}$ 、电导率为 58 $\mu S\cdot cm^{-1}$ 。根据上述参数与注汽锅炉给水质量标准进行对照可知,冷凝水的水质满足注汽锅炉的给水要求,可以直接作为注气锅炉给水,实现了 MVC 工艺的预期目标。

2.3 工艺影响因素分析

冷凝水水质的影响因素比较多,如稠油废水的组成、浓缩倍数、质量流量、杂质含量和种类、汽提等,均可能影响其质量,本研究主要分析浓缩倍数、质量流量和汽提装置3个因素对冷凝水水质中的4个主要指标(如油和脂、SiO₂电导率和pH)的影响程度。

- 1)浓缩倍数。稠油废水随着蒸发过程的推移,蒸发器中盐的浓度逐渐升高,肯定会影响冷凝水的水质,具体参数如表1所示。可以看出,浓缩倍数对冷凝水的pH影响最大,其他指标影响不大。
- 2) 质量流量。稠油废水的质量流量对冷凝 水的水质影响不大,变化参数如表 2 所示。
- 3) 汽提装置。MVC 系统的汽提系统对水质影响如表 3 所示。由表 3 可知,汽提的数量直接影响冷凝水的含油量,也会降低水质的电导率。这说明汽提装置可以明显改变冷凝水的水质,值得进一步探索和研究。

2.4 污垢分析

实验完成后,采取措施清洗降膜管,经过一系列的操作才能收集污垢,进行 SEM 和XRD表征分析,图 5 和图 6 为污垢样品的取样和分析结果。在稠油蒸发回收冷凝水的过程中,溶液中的离子相互之间会发生化学反应^[1],如式(2)~式(5)所示。

表 1 浓缩倍数对水质的影响

Table 1 Effect of concentration ratio on water quality

4	浓缩倍数	$SiO_2/(mg \cdot L^{-1})$	油和脂/(mg·L ⁻¹)	电导率/(μS·cm ⁻¹)	pН
Š	1	6.30	1.90	43.00	9.21
	10	5.90	2.02	45.00	8.90
	15	6.10	1.95	46.00	8.22
	20	6.20	1.90	47.00	8.25
	30	6.00	2.10	48.00	7.98

表 2 质量流量对水质的影响 (浓缩倍数是 10)

Table 2 Effect of mass flow on water quality (concentration factor of 10)

体积流量/ (m³·h ⁻¹)	质量流量/ (kg·(m²·h) ⁻¹)	$SiO_2/$ $(mg \cdot L^{-1})$	油和脂/ (mg·L ⁻¹)	电导率/ (μS·cm ⁻¹)	рН
16	8.89	5.30	1.82	46.00	8.92
17	9.44	5.30	1.91	44.00	8.95
18	10.00	5.50	1.88	45.00	8.33
19	10.56	6.10	1.92	48.00	7.99
20	11.11	5.90	2.02	43.00	8.90

表 3 蒸汽汽提装置对水质的影响(浓缩倍数是10)

Table 3 Effect of steam stripping device on water quality (concentration multiple was 10)

装置数量/个	$SiO_2/(mg \cdot L^{-1})$	油和脂/(mg·L-1)	电导率/(μS·cm ⁻¹)	pН
0	5.90	2.02	43.00 8	3.90
1	5.80	1.65	36.00	3.26
2	6.10	1.23	32.00	3.25

$$SiO_2 + 2H_2O_{(aq)} \Leftrightarrow H_4SiO_{4(aq)} \Leftrightarrow Si(OH)_{4(aq)}$$
 (2)

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3(s)$$
 (3)

$$Ca^{2+} + H_4SiO_4 + 2OH^- \rightarrow CaSiO_3 + 3H_2O$$
 (4)

$$Ca^{2+} + 5Mg^{2+} + 8H_4SiO_4 + 14OH^- \rightarrow CaO \cdot 5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O + 14H_2O$$
 (5)

图 5 所示的污垢形貌单一,一旦黏附在管壁上,难以处理,因此,减缓污垢的形成是 MVC 系统推广应用的关键。而在高 pH 条件下,二氧化硅一部分直接与废水及投加的化学药剂中的钙镁 离子反应,生成硅酸盐沉淀去除。此外,钙离子与氢氧根结合生成大量的碳酸钙絮体,其新生成活性表面能够吸附大量的硅,或者与硅离子结合生成钙硅酸盐,结果见图 6。

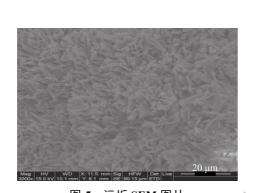


图 5 污垢 SEM 图片 Fig. 5 SEM image of fouling

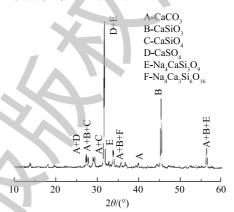


图 6 污垢 XRD 图谱 Fig. 6 XRD patterns of fouling

3 结论

1) 针对某油田稠油废水所面临的困境,设计并安装一套 MVC 工艺系统,开展 MVC 处理稠油 废水水回注汽包锅炉的现场实验。结果表明,工程可达到预期的设计指标,即蒸发量为20 $\mathrm{m}^3\cdot\mathrm{h}^{-1}$ 、出水总硬度 \leq 182.30 $\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ 、 $\mathrm{Cl}^-\leq$ 10.00 $\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ 、 $\mathrm{Ca}^{2+}\leq$ 1.00 $\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ 、含油 \leq 2.00 $\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$ 、电导率(25 °C) \leq 60.00 u S·cm $^{-1}$ 、二氧化硅 \leq 3.50 $\mathrm{mg}\cdot\mathrm{L}^{-1}$,能够满足注汽锅炉给水的质量要求。

2) 提出了 MVC 工艺处理稠油废水系统的调节方法,达到系统最佳的运行状态,降低运行能耗; MVC 工艺推广的障碍在于污垢问题的解决措施。

3)MVC 工艺处理稠油废水回用可满足循环利用的要求,能够解决油田废水的难题,显著特点有废水处理比较彻底、能够满足稠油废水零排放的条件、工艺运行成本相对较低、技术可行、有推广的价值、整套系统操作简单、可以实现自动化控制。

4) MVC 系统也存在一些不足: 一是冷凝水的质量有待进一步的提高,才能发挥 MVC 系统的真正价值; 二是换热设备特别是降膜蒸发管壁面形成的污垢,降低系统的传热效率,严重影响 MVC 工艺的适用领域和经济价值,这是后续研究的重点。

5)MVC 系统利用稠油废水本身的余热,通过压缩机的作用,实现了低品位余热的价值,而且还使稠油废水循环利用,节约了水资源。系统达到了节能减排的效果,取得了经济和环保的双重效益。

参考文献

- [1] 王璟, 毛进, 赵剑强, 等. 稠油热采废水回用电站锅炉补给水工艺[J]. 化工进展, 2015, 34(12): 4407-4414.
- [2] 孙文静, 卫皇曌, 李先如, 等. 催化湿式氧化处理助剂废水工程及过程模拟[J]. 环境工程学报, 2018, 12(8): 2421-2428.
- [3] 潘婕. 油田污水处理面临的问题及处理技术探讨[J]. 化工管理, 2018(3): 57.

- [4] 李蕾. 稠油开发含盐废水循环利用技术研究[J]. 石油石化节能, 2010, 8(2): 6-15.
- [5] 赵胜, 丁慧, 高金庆, 等. 油田稠油污水回用热采锅炉处理工艺探讨[J]. 工业用水与废水, 2012, 43(6): 56-60,
- [6] 武文静, 郑帅, 彭华, 等. 新疆油田高含盐稠油污水蒸发除盐试验研究[J]. 油气田环境保护, 2018, 28(1): 32-35
- [7] 杨元亮, 王辉, 宋文芳, 等. 高盐稠油污水热法脱盐资源化技术研究进展[J]. 油气田环境保护, 2016, 26(3): 4-8
- [8] 乌云, 杨鲁伟, 张振涛, 等. 高含盐有机废水蒸发浓缩分离特性实验研究[J]. 环境工程, 2015, 33(8): 8-12.
- [9] 杨元亮, 王辉, 张建, 等. 高盐高硬稠油污水淡化工艺方案优选[J]. 工业水处理, 2016, 36(7): 90-93
- [10] 袁浩爽, 师诚承, 张琳, 等. 机械蒸汽再压缩降膜蒸发器的沸腾传热特性[J]. 化学工程, 2018, 46(11): 16-20.
- [11] 徐文江, 张志辉, 李安峰, 等. 机械式蒸汽再压缩技术处理高盐废水的工程实例[J]. 环境工程, 2018, 36(增刊): 68-69.
- [12] 杨燕平. 单家寺油田稠油采出水回用锅炉的处理工艺探讨[J]. 石油规划设计, 2008, 19(3): 20-21.
- [13] 董国强. 机械式蒸汽再压缩系统中水平管降膜蒸发器传热性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2014.
- [14] 石晓嵩, 祁锦成. 强化换热管流体侧污垢热阻优化模型[J]. 盐科学与化工, 2017, 46(2): 5-8.
- [15] JOSĚ M V. Mechanical vapour compression desalination plants: A case study[J]. Desalination, 1995, 101: 1-10.
- [16] KHAWLA A A. Modeling simulation and optimization of large-scale commercial desalination plants[D]. Virginia: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1998.
- [17] 中国石油天然气集团公司. 油田采出水用于注汽锅炉给水处理设计规范: SY/T 0097-2016[S]. 北京: 石油工业出版社, 2016.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Field application of reusing the treated heavy oil wastewater by MVC process to boiler feed-water

ZOU Longsheng^{1,2,*}, NIU Yaolan¹, XIONG Ying², TANG Jing¹, LIU Tiexiang³, QIAN Xiaode⁴

- 1. Guilin University of Aerospace Technology, Guilin 541004, China
- 2. Chongqing Water Resources and Electric Engineering College, Chongqing 402160, China
- 3. Wuhan Qingchuan University, Wuhan 430204, China
- 4. Panjin Dade Petroleum Technology Co. Ltd., Panjin 124000, China
- *Corresponding author, E-mail: syl200707@126.com

Abstract A large amount of heavy oil wastewater is produced in an oil field, while steam extraction of oil needs enough clean water. The combined effect of them resulted in the shortage of water resources. In order to achieve good economic and social benefits, a 20 m³·h¹ mechanical vapor compression process for wastewater recovery was designed in this study. The system could utilize the low temperature waste heat of heavy oil wastewater, had low energy consumption in operation and low requirement for the influent wastewater quality. The water quality parameters of condensed water from the system effluent were as follows: total effluent hardness ≤ 182.30 mg·L¹, Cl ≤ 10.00 mg·L¹, Ca²+ ≤ 1.00 mg·L¹, oily ≤ 2.00 mg·L¹, electrical conductivity (25 °C) ≤ 60.00 µS·cm¹, silica ≤ 3.50 mg·L¹, and it met the quality standards of steam injection boiler feedwater. Based on the analysis of operation results of MVC process, the influence degrees of boiling point rising, concentration factor, condensate water quality and fouling and so on were determined, especially the influencing factors and change trend of condensed water quality. The process established a practical foundation for large-scale treatment of heavy oil wastewater and realization of zero discharge.

Keywords heavy oil wastewater; condensed water; energy consumption; mechanical vapor compression; concentration factor