



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102491578 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 13

(21) 申请号 201110446173. 2

(22) 申请日 2011. 12. 27

(71) 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号

申请人 中国石化青岛炼油化工有限责任公司

(72) 发明人 杨强 袁志祥 吕文杰 汪华林

郭守学 韩言青 刘彦昌 黄渊

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.

C02F 9/10(2006. 01)

C02F 1/16(2006. 01)

C02F 1/38(2006. 01)

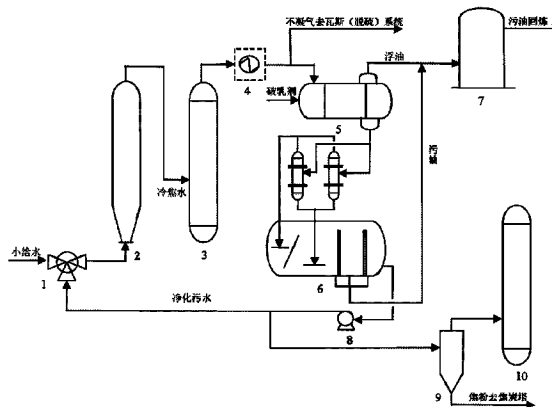
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

利用焦炭塔余热汽提放空塔顶污水的方法

(57) 摘要

本发明涉及利用焦炭塔余热汽提放空塔顶污水的方法,该方法包括以下步骤:(a) 放空塔顶油气馏出经过换热冷却后,不凝气去低压瓦斯系统或者脱硫系统处理,水、油、焦粉三相混合物在破乳剂的作用下重力沉降,所得的浮油沉降回用;(b) 所得的三相混合物进行旋流除油处理,分离出的污油回收,分离出的夹带焦粉及微量油滴的污水与冷焦小给水强化混合或者脱除焦粉颗粒;(c) 对经强化混合或者脱除焦粉颗粒的放空塔顶污水进行汽提,得到的放空塔顶污水中的硫化物排放至低压瓦斯系统或者脱硫系统。



1. 一种利用焦炭塔余热汽提放空塔顶污水的方法,该方法包括以下步骤:
 - (a) 放空塔顶油气馏出经过换热冷却后,不凝气去低压瓦斯系统或者脱硫系统处理,水、油、焦粉三相混合物在破乳剂的作用下重力沉降,所得的浮油沉降回用;
 - (b) 所得的三相混合物进行旋流除油处理,分离出的污油回收,分离出的夹带焦粉及微量油滴的污水与冷焦小给水强化混合或者脱除焦粉颗粒;
 - (c) 对经强化混合或者脱除焦粉颗粒的放空塔顶污水进行汽提,得到的放空塔顶污水中的硫化物排放至低压瓦斯系统或者脱硫系统。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,经步骤 (a) 处理后的污水温度为 20-70℃,污水中大于 30%的污油被去除,污水中的油含量不大于 5 体积%,以污水的体积计。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,经步骤 (b) 的旋流除油处理后,污水中的油含量不大于 300mg/L。
4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,该方法还包括:对步骤 (b) 中分离出的污油加破乳剂静止处理后回收利用。
5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,从步骤 (a) 中的重力沉降预处理至步骤 (b) 中的旋流除油处理整个过程的系统压力损失不超过 0.2MPa。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,在步骤 (b) 中,分离出的夹带焦粉及微量油滴的污水送至液液混合器与冷焦小给水强化混合后作为焦炭塔小给水,该液液混合器的出口温度均匀度 $\geq 95\%$ 。
7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,进行汽提的放空塔顶污水的量为放空塔污水总量的 10-90 体积%。
8. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,经步骤 (c) 中汽提后的放空塔顶污水中硫化物的含量不大于 200mg/L,氨氮含量不大于 100mg/L。
9. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,分离出的夹带焦粉及微量油滴的污水经焦粉分离器脱除焦粉颗粒,该焦粉分离器对 15 μm 焦粉的去除率不低于 95%。
10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的方法,其特征在于,步骤 (b) 中对所得的三相混合物进行旋流除油处理采用旋流强化除油设施或动态旋流除油设施进行。

利用焦炭塔余热汽提放空塔顶污水的方法

技术领域

[0001] 本发明属于石油化工与环保领域,涉及一种放空塔顶污水的处理方法,具体地说,涉及一种利用焦炭塔余热汽提延迟焦化装置放空塔顶污水的方法。

背景技术

[0002] 进入新世纪以来,世界石油资源供应日趋紧张,原油品质的重质化劣质化趋势也越来越明显。延迟焦化作为一种重油热加工工艺,对于加工这一类原油有其独特的优势,它还具有技术成熟、投资较低、能提供乙烯裂解原料以及提高炼厂柴汽比等一系列的优点,因此国内外近年来焦化扩建和新建产能增加很快。目前我国已能自主承担设计、建设大型延迟焦化装置任务。从 1995 年至 2005 年期间,我国延迟焦化的加工能力已从 13.28Mt/a 增加至 42.45Mt/a,10 年间净增加产能 29.17Mt/a。焦化加工能力占原油一次加工能力的比例也从 1995 年的 6.64% 增长到 2005 年的 12.94%。2005 年我国延迟焦化加工能力占原油一次加工能力的比例远高于同年世界焦化加工能力占原油一次加工能力的平均比例(5.65%),说明我国原油的加工深度已处于世界先进水平行列。

[0003] 延迟焦化原料多是上游常减压蒸馏装置来的减压渣油,减压渣油中的硫含量及其它杂质含量都较高,以致延迟焦化装置成为石化行业的污染大户,产生大量的废水和废气。目前国内延迟焦化装置产生的含油污水按性质不同大致分为以下四类:冷焦水、切焦水、放空塔顶污水和机泵冷却水。

[0004] 机泵冷却水的水质较好,污染物浓度很低,一般不需处理可以直接循环利用。

[0005] 冷焦水、切焦水的水质与工艺操作条件有关,主要污染物为焦粉、石油类、COD 及少量硫化物、氨氮、挥发酚。目前已有很成熟的处理方法,相应也有大量的发明专利,美国发明专利 US 7419608B2、俄罗斯发明专利 RU 2356846C2、PCT 国际申请 PCT/CN2005/000476 以及中国发明专利 CN 100364368C 公开了一种冷焦污水处理的方法和装置,目的是分离冷焦水中的焦粉并回收利用污油,其工艺流程如下:在 0.1-0.25MPa 的绝对压力下,将延迟焦化产生的冷却污水冷却至 5-55℃,得到冷焦污水,然后采用焦粉分离器对冷焦污水进行液固分离,然后采用油水分离器进行油水分离,油相经贮油罐沉降后回用,净化的冷焦污水经换热冷却后循环利用,本专利所述方法和装置能够对冷焦水中的焦粉和污油分别进行回收,能够达到比较好的处理效果。中国实用新型专利 ZL 20062000536.X 公开了一种冷焦水切焦水预处理装置,主要是对冷焦水、切焦水中的焦粉进行有效分离,达到预期的效果。但上述专利所述的方法和装置在实践使用过程中也存在一些缺点,主要体现在未能考虑有效去除冷焦水、切焦水中含有的硫化物,导致现场恶臭污染严重。

[0006] 放空塔顶污水来源于焦炭塔冷焦时大吹汽、给水过程中产生的蒸汽冷凝水,

[0007] 由于放空塔顶油气、蒸汽混合充分,使得油水乳化严重,而且含有比较多的硫化氢(有的企业把它作为含硫污水),易造成恶臭污染,因此放空塔顶污水是延迟焦化装置含油污水中最难处理的。目前国内各炼厂主要是利用汽提塔对这部分水进行处理,由于污水夹带的大量油滴、焦粉和硫化物,会破坏汽提塔内的气液两相平衡,造成汽提塔操作波动,影

响处理效果。

[0008] 中国专利申请 CN 101792224A 公开了一种利用旋流分离技术处理延迟焦化放空水的方法与装置,目的是脱除放空污水中的焦粉固体颗粒和油滴,其工艺流程分为两步:对放空塔污水进行一级冷却,利用旋流分离设备对放空塔污水夹带的焦粉固相颗粒、油滴进行脱除;然后进行二级冷却,利用重力沉降罐对放空塔污水夹带的小焦粉固相颗粒、油滴进行脱除。该处理方法能有效地回收放空水夹带的污油,并脱除焦粉固相颗粒,处理后的污水去切焦水系统;但是,由于放空污水中的硫化物并不能有效去除,故上述方法不能有效解决焦池有毒气体排放问题,不能消除延迟焦化装置因放空污水带来的环境问题。

[0009] 延迟焦化焦炭塔生焦结束后,一塔 430℃ 的高温焦炭,需用大量的蒸汽和冷却水,将焦炭在 8 小时之内经过小吹气、大吹气、给水冷焦,溢流循环冷焦、放水等五个过程冷却至 60℃ 左右,再进行除焦。在此过程中,焦炭塔的高温热量白白浪费掉,如果能有效利用这些焦炭塔余热,必将成为焦化装置节能降耗的重要突破口。

[0010] 但是,迄今为止,针对放空塔顶污水含油、含硫化物的问题,本领域尚未开发出一种充分考虑利用焦炭塔的高温余热,有效消除延迟焦化装置因放空塔污水带来的污染问题的处理放空塔顶污水的方法。

发明内容

[0011] 本发明提供了一种新颖的利用焦炭塔余热汽提放空塔顶污水的方法,该方法充分考虑利用焦炭塔的高温余热,将放空塔顶污水作为辅助冷焦小给水,利用焦炭塔的高温余热汽提出放空塔顶污水中的硫化物,然后采用除油设施回收污水中的污油,从而减少了冷焦水用量,改善了放空塔顶污水水质,有效消除了延迟焦化装置因放空塔污水带来的污染问题,同时也利于了污油的回收,减轻了后续气提塔负荷,减少了装置加工损失,显著提高了装置经济效益,从而解决了现有技术中存在的问题。

[0012] 本发明提供了一种利用焦炭塔余热汽提放空塔顶污水的方法,该方法包括以下步骤:

[0013] (a) 放空塔顶油气馏出经过换热冷却后,不凝气去低压瓦斯系统或者脱硫系统处理,水、油、焦粉三相混合物在破乳剂的作用下重力沉降,所得的浮油沉降回用;

[0014] (b) 所得的三相混合物进行旋流除油处理,分离出的污油回收,分离出的夹带焦粉及微量油滴的污水与冷焦小给水强化混合或者脱除焦粉颗粒;

[0015] (c) 对经强化混合或者脱除焦粉颗粒的放空塔顶污水进行汽提,得到的放空塔顶污水中的硫化物排放至低压瓦斯系统或者脱硫系统。

[0016] 在一个优选的实施方式中,经步骤 (a) 处理后的污水温度为 20-70℃,污水中大于 30% 的污油被去除,污水中的油含量不大于 5 体积%,以污水的体积计。

[0017] 在另一个优选的实施方式中,经步骤 (b) 的旋流除油处理后,污水中的油含量不大于 300mg/L。

[0018] 在另一个优选的实施方式中,该方法还包括:对步骤 (b) 中分离出的污油加破乳剂静止处理后回收利用。

[0019] 在另一个优选的实施方式中,从步骤 (a) 中的重力沉降预处理至步骤 (b) 中的旋流除油处理整个过程的系统压力损失不超过 0.2MPa。

[0020] 在另一个优选的实施方式中,在步骤(b)中,分离出的夹带焦粉及微量油滴的污水送至液液混合器与冷焦小给水强化混合后作为焦炭塔小给水,该液液混合器的出口温度均匀度 $\geq 95\%$ 。

[0021] 在另一个优选的实施方式中,进行汽提的放空塔顶污水的量为放空塔污水总量的10-90 体积%。

[0022] 在另一个优选的实施方式中,经步骤(c)中汽提后的放空塔顶污水中硫化物的含量不大于200mg/L,氨氮含量不大于100mg/L。

[0023] 在另一个优选的实施方式中,分离出的夹带焦粉及微量油滴的污水经焦粉分离器脱除焦粉颗粒,该焦粉分离器对 $15\mu\text{m}$ 焦粉的去除率不低于95%。

[0024] 在另一个优选的实施方式中,步骤(b)中对所得的三相混合物进行旋流除油处理采用旋流强化除油设施或动态旋流除油设施进行。

附图说明

[0025] 图1是根据本发明的一个实施方式的利用焦炭塔余热汽提放空塔顶污水的流程示意图。

[0026] 图2是根据本发明的另一个实施方式的利用焦炭塔余热汽提放空塔顶污水的流程示意图。

具体实施方式

[0027] 本发明的发明人在经过了广泛而深入的研究之后发现,放空塔顶污水含油量较多、且含硫化氢,造成焦化冷焦水罐除油频繁且冷焦水罐区气味较臭,不利于环保,并造成部分管线阀门腐蚀,因此解决污水含油含硫的问题成为重中之重;而通过采用冷凝-破乳-重力沉降耦合工艺对放空塔顶油气进行预处理,然后采用旋流强化除油设施分离污水污油混合物,随后采用液液混合器对污水和冷焦小给水进行强化混合,最后利用焦炭塔高温余热对放空塔顶污水进行汽提处理去除污水中的硫化物,不仅能够减少冷焦水用量,改善放空塔顶污水水质,有效消除延迟焦化装置因放空塔污水带来的污染问题,同时也利于污油的回收,减轻后续气提塔负荷,减少装置加工损失,提高装置经济效益。基于上述发现,本发明得以完成。

[0028] 本发明的技术构思如下:

[0029] (i) 放空塔顶油气馏出经过换热装置冷却后,不凝气去低压瓦斯系统或者脱硫系统处理;水、油、焦粉三相混合物进入缓冲沉降罐,在破乳剂的作用下重力沉降,罐体上部的浮油送至污油罐沉降回用;

[0030] (ii) 罐体下部的三相混合物送至旋流强化除油设施或动态旋流除油设施进行处理,分离后的污油送至污油罐回收,净化后夹带焦粉及微量油滴的污水送至液液混合器,与冷焦小给水充分混合;

[0031] (iii) 经上述步骤(ii)强化混合的放空塔顶污水送至焦炭塔,利用焦炭塔高温余热汽提出放空塔顶污水中的硫化物,经放空塔、换热装置后排放至低压瓦斯系统或者脱硫系统;

[0032] (iv) 上述步骤(ii)中经重力沉降后的放空塔顶污水也可直接去焦粉分离器,脱

除焦粉颗粒后送至污水汽提装置处理,焦粉颗粒送至焦炭塔。

[0033] 本发明提供了一种利用焦炭塔余热汽提放空塔顶污水的方法,该方法包括:

[0034] (a) 放空塔顶油气馏出经过换热装置冷却后,不凝气去低压瓦斯系统或者脱硫系统处理;水、油、焦粉三相混合物进入缓冲沉降罐,在破乳剂的作用下重力沉降,罐体上部的浮油送至污油罐沉降回用;

[0035] (b) 罐体下部的三相混合物送至旋流强化除油设施或动态旋流除油设施进行处理,分离后的污油送至污油罐回收,净化后夹带焦粉及微量油滴的污水送至液液混合器,与冷焦小给水充分混合;

[0036] (c) 经过步骤(b)强化混合的放空塔顶污水送至焦炭塔,利用焦炭塔高温余热汽提出放空塔顶污水中的硫化物,经放空塔、换热装置后排放至低压瓦斯系统或者脱硫系统。

[0037] 在本发明中,步骤(b)中经重力沉降后的放空塔顶污水也可直接去焦粉分离器,脱除焦粉颗粒后送至污水汽提装置处理,焦粉颗粒送至焦炭塔。

[0038] 在本发明中,放空塔顶油气采用冷凝-破乳-重力沉降耦合工艺进行预处理,然后采用旋流强化除油设施或者动态旋流除油设施对放空塔顶污水进行高效油水分离,经分离后的带水污油送至污油罐沉降回用,经除油净化后的带焦粉污水与冷焦小给水利用液液混合器进行充分混合,最后将混合的污水作为焦炭塔冷焦小给水,利用焦炭塔余热对放空塔顶污水中的硫化物进行汽提处理,形成了完整和独立的放空塔顶污水的处理、循环利用流程。

[0039] 在本发明中,放空塔顶油气采用冷凝-破乳-重力沉降耦合工艺进行预处理,处理后的污水温度为20-70℃,污水中大于30%的污油通过该过程去除,经重力沉降预处理后的污水中油含量不大于5体积%。

[0040] 在本发明中,经旋流强化除油设施或者动态旋流除油设施分离后,污水中油含量不大于300mg/L。

[0041] 在本发明中,经重力沉降预处理及旋流强化除油设施或者动态旋流除油设施分离出夹带少量水的污油去污油罐回收,可加破乳剂静止处理后,污油回收利用。

[0042] 在本发明中,从重力沉降预处理至旋流除油设施分离的整个过程系统压力损失不超过0.2MPa。

[0043] 在本发明中,经过多级分离的放空塔顶污水和冷焦小给水经液液混合器充分混合后作为焦炭塔小给水,液液混合器出口温度均匀度 $\geq 95\%$ 。

[0044] 在本发明中,送至汽提处理的放空塔顶污水量根据焦炭塔规模和实际操作情况确定,可为放空塔污水总量的10-90%。

[0045] 在本发明中,经过焦炭塔汽提后的放空塔顶污水中硫化物含量不大于200mg/L,氨氮含量不大于100mg/L,焦炭塔汽提产生的不凝气经放空塔排至瓦斯(脱硫)系统。

[0046] 在本发明中,经过多级分离的放空塔顶污水也可经焦粉分离器处理,要求焦粉分离器对15 μm 焦粉去除率不低于95%,脱除焦粉微粒后的放空塔顶污水送至污水汽提塔进行处理,避免了汽提塔的堵塞,增加了连续运转的稳定性。

[0047] 以下参看附图。

[0048] 图1是根据本发明的一个实施方式的利用焦炭塔余热汽提放空塔顶污水的流程示意图。如图1所示,来自焦炭塔2的冷焦水进入放空塔3,放空塔顶油气先经过换热系统

4 冷却后,不凝气去低压瓦斯系统或者脱硫系统处理,水、油、焦粉三相混合物送至缓冲沉降罐 5,在破乳剂作用下进行重力沉降,处理后的污水温度为 20-70℃,污水中超过 30% 的污油通过该过程去除,经重力沉降预处理后的污水中油含量不大于 5 体积%;缓冲沉降罐 5 上部浮油送至污油罐 7 沉降,可加破乳剂静止处理后,污油回炼;罐体下部的三相混合物送至旋流强化除油设施 6 进行处理,分离出的污油送至污油罐 7,处理后的污水(净化污水)中油含量不大于 300mg/L,经污水泵 8 送至液液混合器 1,与冷焦小给水充分混合,液液混合器 1 的出口温度均匀度 $\geq 95\%$;同时,净化污水也送焦粉颗粒去焦粉分离器 9,脱除焦粉颗粒后送至污水汽提塔 10 处理,焦粉去焦炭塔 2;送至汽提处理的放空塔顶污水量根据焦炭塔 2 的规模和实际操作情况确定,可为放空塔污水总量的 10-90%;其中,强化混合后的污水送焦炭至焦炭塔 2,利用高温余热汽提出放空塔顶污水中的硫化物,经过焦炭塔汽提后的放空塔顶污水中硫化物含量不大于 200mg/L,氨氮含量不大于 100mg/L。

[0049] 图 2 是根据本发明的另一个实施方式的利用焦炭塔余热汽提放空塔顶污水的流程示意图。如图 2 所示,来自焦炭塔 2 的冷焦水进入放空塔 3,放空塔顶油气先经过换热系统 4 冷却后,不凝气去低压瓦斯系统或者脱硫系统处理,水、油、焦粉三相混合物送至缓冲沉降罐 5,在破乳剂作用下进行重力沉降,处理后的污水温度为 20-70℃,污水中超过 30% 的污油通过该过程去除,经重力沉降预处理后的污水中油含量不大于 5 体积%;缓冲沉降罐 5 上部浮油送至污油罐 7 沉降,可加破乳剂静止处理后,污油回炼;罐体下部的三相混合物送至动态旋流除油设施 6' 进行处理,分离出的污油送至污油罐 7,污水送入污水罐 11 沉降后经污水泵 8 送净化污水至液液混合器 1 与冷焦小给水充分混合,液液混合器 1 的出口温度均匀度 $\geq 95\%$;同时,净化污水也送焦粉颗粒去焦粉分离器 9,脱除焦粉颗粒后送至污水汽提塔 10 处理,焦粉去焦炭塔 2;送至汽提处理的放空塔顶污水量根据焦炭塔 2 的规模和实际操作情况确定,可为放空塔污水总量的 10-90%;其中,强化混合后的污水送焦炭至焦炭塔 2,利用高温余热汽提出放空塔顶污水中的硫化物,经过焦炭塔汽提后的放空塔顶污水中硫化物含量不大于 200mg/L,氨氮含量不大于 100mg/L。

[0050] 本发明的主要优点在于:

[0051] 1、本发明采用冷凝-破乳-重力沉降-旋流强化-混合-高温汽提的耦合工艺对放空塔顶污水进行净化处理,为解决延迟焦化装置放空塔顶污水含油含硫问题提供了新的思路;

[0052] 2、利用焦炭塔高温余热对放空塔顶污水进行汽提,尽可能地回收了焦炭塔热量,成为焦化装置节能降耗的重要突破口,脱除了污水中硫化物,改善了污水水质,避免了因放空塔顶污水排放引起的环境问题;

[0053] 3、采用多级除油步骤,高效地回收了放空塔顶污水夹带的污油,减少了装置加工损失,降低了装置运行成本,提高了装置经济效益;

[0054] 4、采用液液混合器对放空污水和冷焦水进行充分混合,然后作为冷焦小给水,有效地利用了放空塔顶污水,减少了冷焦水用量。

[0055] 实施例

[0056] 下面结合具体的实施例进一步阐述本发明。但是,应该明白,这些实施例仅用于说明本发明而不构成对本发明范围的限制。下列实施例中未注明具体条件的试验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。除非另有说明,所有的百分比和份数按重量

计。

[0057] 实施例 1:中国石化青岛炼油化工有限责任公司 250 万吨 / 年延迟焦化装置放空塔顶污水处理工艺

[0058] 实施方式

[0059] 上述处理工艺采用了本发明的方法,其工艺流程如图 1 所示。

[0060] 延迟焦化装置放空塔顶污水来源于焦炭塔冷焦时大吹汽、给水过程中产生的蒸汽冷凝水,每天需要冷两塔焦。中国石化青岛炼油化工有限责任公司焦炭塔每塔焦冷焦过程中需要冷却约 4000m³ 的油气、80 吨的水蒸汽。放空塔顶油气、蒸汽混合物经过空冷和水冷之后由 150℃左右冷凝至 60℃左右的油水混合物。每天产生 20 吨左右污油。其中,小给水初期主要是要冷却 50-60t/h 的水蒸汽。

[0061] 放空塔顶污水的分析数据如下:硫化物为 886mg/l,pH 值为 7.87,氨氮为 256mg/l,COD 为 8995mg/l(油含量为 10-20%)。

[0062] 此外,放空塔顶污水每天约为 200t,最大流量为 60t/h,温度为 60℃左右。

[0063] 本发明方法在中国石化青岛炼油化工有限责任公司延迟焦化装置放空塔顶污水处理新工艺及设备项目投用以来,运行平稳,各项指标达到并满足工业生产和环境协调要求,放空塔顶污油回收率大于 95%,密闭回收放空塔顶污油约 19t/天,减少焦炭塔冷焦水用量约 100t/天,同时放空塔顶污水利用焦炭塔的高温余热汽提出污水中的硫化物和氨氮,经密闭排放送至低压瓦斯系统,进入汽提塔污水中硫化物和氨氮含量分别为 200mg/L、100mg/L,达到了预期的指标。并且,本发明的方法还可以用于其它装置的含硫污水处理。

[0064] 在本发明提及的所有文献都在本申请中引用作为参考,就如同每一篇文献被单独引用作为参考那样。此外应理解,在阅读了本发明的上述讲授内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

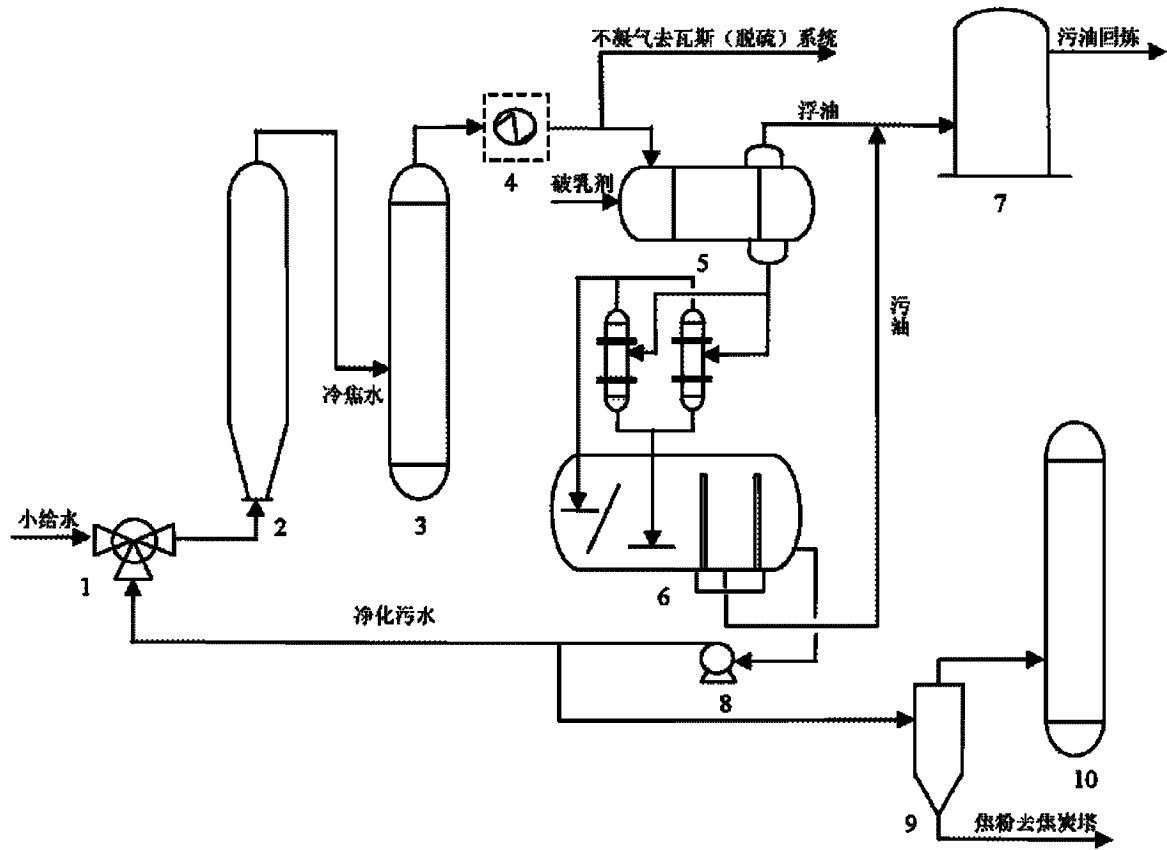


图 1

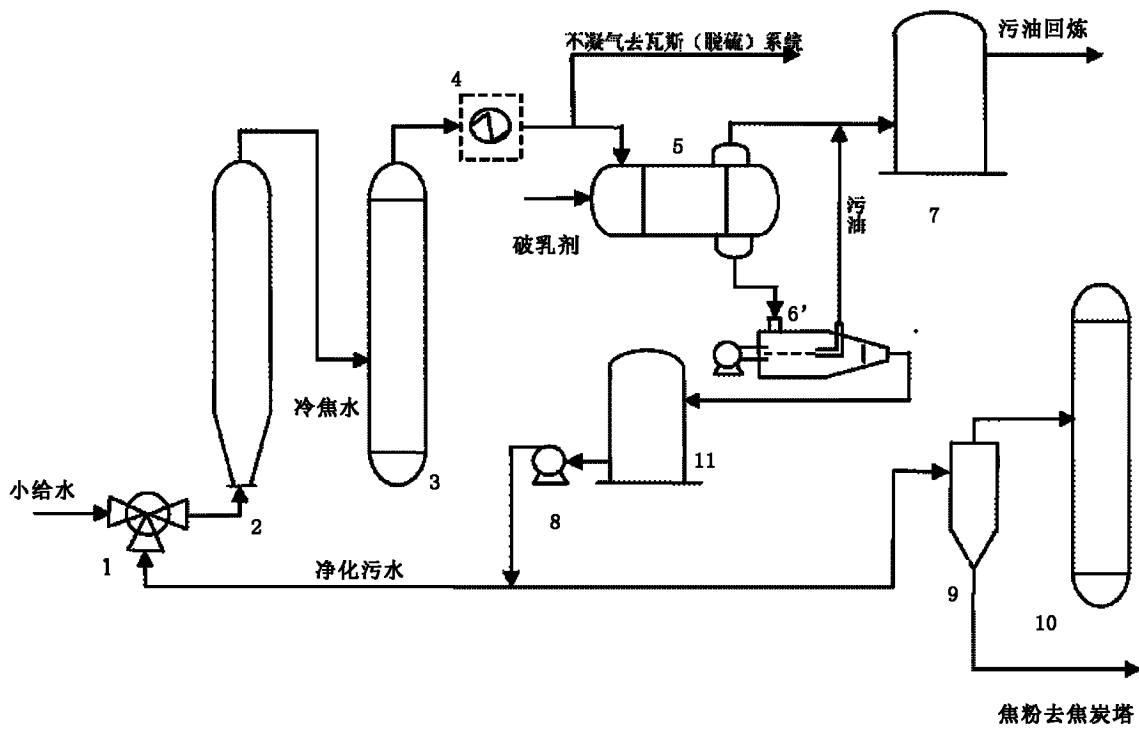


图 2