



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Green Industrial Processes—Article

## 含高浓度无机颗粒的有机废液分离及回用技术

汪华林<sup>a,\*</sup>, 付鹏波<sup>a</sup>, 李剑平<sup>a</sup>, 黄渊<sup>a</sup>, 赵颖<sup>b</sup>, 姜来<sup>c</sup>, 方向晨<sup>d</sup>, 杨涛<sup>d</sup>, 黄朝晖<sup>e</sup>, 黄诚<sup>e</sup>

<sup>a</sup> National Engineering Laboratory for Industrial Wastewater Treatment, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

<sup>b</sup> Sinopec Luoyang Petrochemical Engineering Corporation, Luoyang 471003, China

<sup>c</sup> Sinopec Jinling Petrochemical Corporation, Nanjing 210033, China

<sup>d</sup> Sinopec Dalian (Fushun) Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Fushun 113001, China

<sup>e</sup> Sinopec Zhenhai Refining and Chemical Company, Ningbo 315207, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 December 2017

Revised 2 March 2018

Accepted 15 May 2018

Available online 19 May 2018

#### 关键词

有机废液  
无机颗粒  
旋流脱液  
颗粒自转  
气流加速度分选

### 摘要

有机废液的无害化、资源化处理是环境工程的前沿之一,随着化学品需求不断增加,石油、煤和天然气转化中排放的含高浓度无机污染物的有机废液问题更趋严重。本文通过同步高速摄像技术发现了三维旋转湍流场中颗粒物高速自转和翻转现象,自转速度高达  $2000 \sim 6000 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ,利用这一现象发明了颗粒物孔隙中有机物旋流自转脱除方法,开发了废液中有机污染物旋流自转回收、无机颗粒物气流加速度分级回用的工艺流程,并成功应用于中国石油化工股份有限公司(以下简称中石化)第一套自主研发的沸腾床渣油加氢工程示范装置中。该技术与美国 T-STAR 含废催化剂的有机废液固定床气提技术相比,同一温度下催化剂颗粒脱液效率最高可提高 44.9%,实现 95% 脱液效率的处理时间从 1956.5 s 降低到 8.4 s,并实现了外排催化剂颗粒按活性分级进行回用。提出了  $2.0 \times 10^6 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$  沸腾床渣油加氢装置的外排有机废液控制及无机颗粒回收利用技术方案,预期可回收柴油  $3100 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ 、高活性催化剂颗粒  $647 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ ,降低装置新鲜催化剂消耗量  $518 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ ,直接经济效益达  $3728 \text{ 万元}\cdot\text{a}^{-1}$ ,具有显著的经济、社会和环境效益。

© 2018 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

随着工业化和城镇化的发展,我国石油、煤和天然气转化中产生的含高浓度无机颗粒污染物的有机废液日益增加,它的产生几乎覆盖了整个石油化工过程[1-3],包括:

(1) 原油开采与储运[4]。在此过程中产生的高含泥量的有机废液占原油产量的 0.5% ~ 1%,我国仅石油开采行业的含油污泥年产量已超过  $1.0 \times 10^6 \text{ t}$ 。

(2) 石油炼制及化工生产[5-7]。90%以上的工业生

产过程离不开催化剂,产生大量含催化剂的有机废液,我国石油和化工行业排放有机废液中,包括废催化剂在内的无机污染物年产量达  $1.127 \times 10^7 \text{ t}\cdot\text{a}^{-1}$ ,占全国工业排放总量的 41.5%。

(3) 石油和化工的污水处理[8-10]。这些污水主要来源于联合站污水处理厂及联合站隔油池、浮选池等产生的含泥有机废液、剩余活性污泥等。高浓度有机废液不仅来源广、成分复杂、色度高、异味重,还含有大量有毒有害物质,对我们的居住环境和生态都提出了严峻的挑战[11-12]。采用一般的废水治理方法难以满足净

\* Corresponding author.

E-mail address: [wanghl@ecust.edu.cn](mailto:wanghl@ecust.edu.cn) (H. Wang).

化处理的经济技术要求, 如何高效处理高浓度有机废液已成为国内外广泛关注的研究热点, 高热值有机废液的无害化、资源化处理已经成为环境保护行业亟待解决的技术难题。

石油和化工是我国的支柱产业, 随着全球油价的不断升高、原油质量的日益变差、环保法规的日益严格及轻质清洁燃料需求的快速增长, 原油深度加工和清洁燃料生产技术将进一步得到快速发展。石油和化工过程中产生的有机废液, 不仅具有常规废液各项特性, 同时还含有大量的无机颗粒, 如多孔催化剂[13,14]。无机颗粒由于发达的孔隙结构[15,16], 可吸附大量的有机废液, 是典型的环境污染物, 难以进行高效的脱除。因此, 含高浓度无机颗粒的有机废液处理难度更大, 其中无机颗粒的环保、节能、高效处理是技术的关键。

目前工业上对于吸附有机废液的无机颗粒的处理方法主要包括溶剂萃取、加热蒸馏、直接填埋、焚烧减量等。溶剂萃取处理成本高, 溶剂回收循环利用操作难度大, 大部分的萃取处理工艺流程还停留在实验室阶段[17]。加热蒸馏需要较高的处理温度, 能耗高, 对催化剂孔隙中有机物脱除效率低[18,19]。填埋法浪费大量的土地资源, 并对土壤环境和水环境造成污染[20]。焚烧法对于有机废液中石油类污染物的热能没有有效利用, 并且由于无机颗粒中往往还吸附有大量的硫、重金属组分等, 在焚烧过程中, 这些组分会由尾气携带进入大气环境, 形成二次污染源[21]。因此, 目前工业上还没有一种针对有机废液中无机颗粒的高效、节能、环保的处理方法。

石油和化工过程中产生的有机废液中的无机催化剂颗粒, 由于在反应器内的停留时间不一样, 催化剂孔道中负载的积碳和重金属量不一样, 从而具有不同的孔隙率和催化剂活性[13,22-24]。外排催化剂中不可避免地包含大量的高活性催化剂, 如果随着废剂直接外排, 不仅造成装置固体废弃物外排量、处理成本高, 而且是对催化剂资源的极大浪费, 使得装置对新鲜催化剂的消耗量大。

综上所述, 含高浓度无机颗粒的有机废液处理中, 有机废液与无机颗粒的高效分离和无机颗粒的分级回用是实现有机废液无害化、资源化治理的关键。本研究利用气体旋流场中颗粒的高速自转和翻转, 开发了旋流自转脱液技术, 强化无机颗粒孔隙中液相的脱除过程, 实现有机废液和无机颗粒高效分离。同时基于气流加速度分选原理[25-27], 对废液中无机颗粒进行按孔容(密度)

分级, 以选择性回用部分无机颗粒, 降低装置物耗和固废排量。在中石化第一套自主研发的沸腾床渣油加氢工艺中建成额定处理能力为 $24 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 的工程示范装置, 并依托示范装置的研究成果, 提出了 $2.0 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 沸腾床渣油加氢工业装置外排有机废液控制及无机颗粒回收利用技术方案。

## 2. 气体旋流场中颗粒公转、自转和翻转

在旋流剪切流场中, 无机颗粒不仅受到离心力、曳力、浮力、重力等促使颗粒产生宏观迁移运动的作用力, 还受到表面不平衡的剪切应力作用, 进而产生自转、翻转运动[28,29]。旋流场中分散相颗粒的公转、自转和翻转运动是研究旋流器分离、脱附、吸收、捕集、萃取等工艺的重要内容。本研究通过自主研发的同步高速摄像系统(图1)对气体旋流场中分散相无机颗粒的运动情况进行了检测, 为无机颗粒高速自转和翻转强化颗粒表面及孔隙中无机废液的脱除提供理论支撑。检测系统主要由高速数字相机、光源和计算机3个部分组成, 并结合图像分析软件获得颗粒运动情况。高速数字相机是日本Photron公司生产的高速动态仪(FASTCAM SA-X2), 最高拍摄速度为 $216\,000 \text{ 帧} \cdot \text{s}^{-1}$ , 拍摄图像的像素最大可达 $1024 \times 1024$ 。

实验所用的旋流器结构参数以及实验拍摄点布置如图2所示。为考查圆柱段和圆锥段中颗粒的运动情况, 以旋流器柱锥交界面为分界面, 沿轴向分为两段进行测试, 分别标注为 $Z_1$ 和 $Z_2$ , 每段高度为 $90 \text{ mm}$ 。测试颗粒选用直径 $d_p$ 为 $0.5 \text{ mm}$ 的碳棒, 长径比为2.14。

图3为通过对高速摄像照片进行合成得到的颗粒运动情况, 高速相机拍摄频率为 $10\,000 \text{ fps}$ 。由于相邻两张照片中颗粒位移小于其直径, 因此为清楚反映颗粒的运动过程, 合成照片中选择照片间隔时间 $\Delta t$ 为 $0.4 \text{ ms}$ 。由颗粒运动图像可以看出, 颗粒在旋流场中主要存在公转、自转和翻转3种运动形式, 自转 $\omega_m$ 定义为颗粒围绕其长轴旋转, 通过颗粒两端的缺口进行人工识别。颗粒翻转 $\omega_n$ 定义为颗粒围绕其短轴旋转, 通过颗粒长轴与竖直方向的夹角变化来判断。公转 $\omega_\theta$ 为颗粒围绕旋流场中心的运动, 通过线速度(即切向速度) $u_\theta$ 与公转半径 $r_\theta$ 之比得到。

图4(a)、(b)和(c)分别为无机颗粒在气体旋流场中公转、自转和翻转的速度测试结果, 从图可以看出, 进口流量( $Q$ )对各速度的影响起主要作用, 气流量越大,

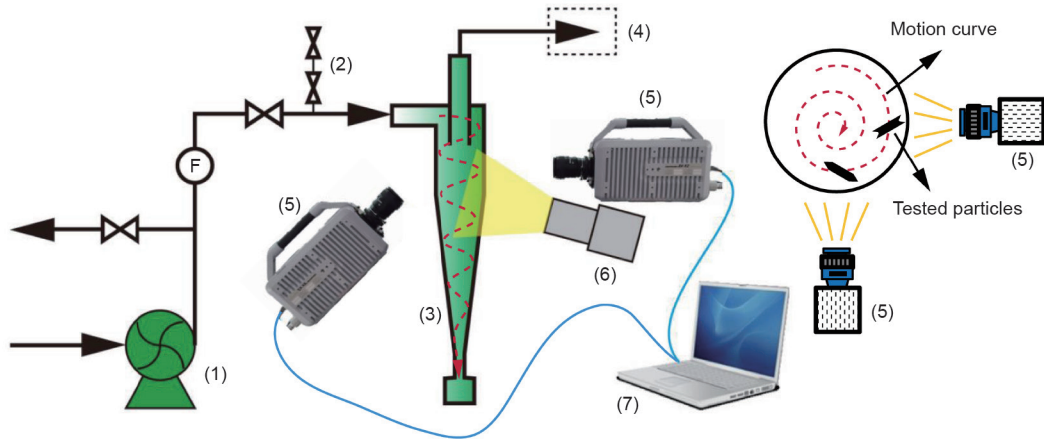


图1. 旋流场中颗粒运动同步高速摄像测试实验流程。(1) 风机；(2) 加料器；(3) 旋流器；(4) 袋式过滤器；(5) 高速相机；(6) LED光源；(7) 计算机。

$D$ (mm)	75	
$a \times b$ (mm <sup>2</sup> )	30 × 44	
$d_o$ (mm)	33	
$d_u$ (mm)	37.5	
$L_o$ (mm)	37.5	
$L_s$ (mm)	150	
$L_u$ (mm)	60	
$L$ (mm)	372	
$\theta$ (°)	9	

图2. 旋流器结构参数。

公转、自转和翻转速度均呈增大的趋势，尤其颗粒自转受进口气量的影响更为显著。因此，可以通过调节气流量对旋流场中颗粒的运动速度进行调控。对不同进气量下颗粒的公转、自转和翻转角速度取平均值，其数值大小对比如图4 (d) 所示。3种速度的大小依次是 $\omega_m > \omega_n > \omega_\theta$ 。随着进口流量的增大，自转角速度增长幅度明显大于公转和翻转角速度。翻转角速度与公转角速度的比值基本稳定，保持在3.7:1。由于自转速度受进口流量影响显著，自转角速度与公转角速度的比值从24.7:1增大到45.1:1。

通过高速摄像技术发现的旋流场中颗粒高速自转 ( $2000 \sim 6000 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 和翻转 ( $200 \sim 500 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 现象，为有机废液中无机颗粒污染物孔隙中废液的离心脱离与机械剥离提供了有利条件。

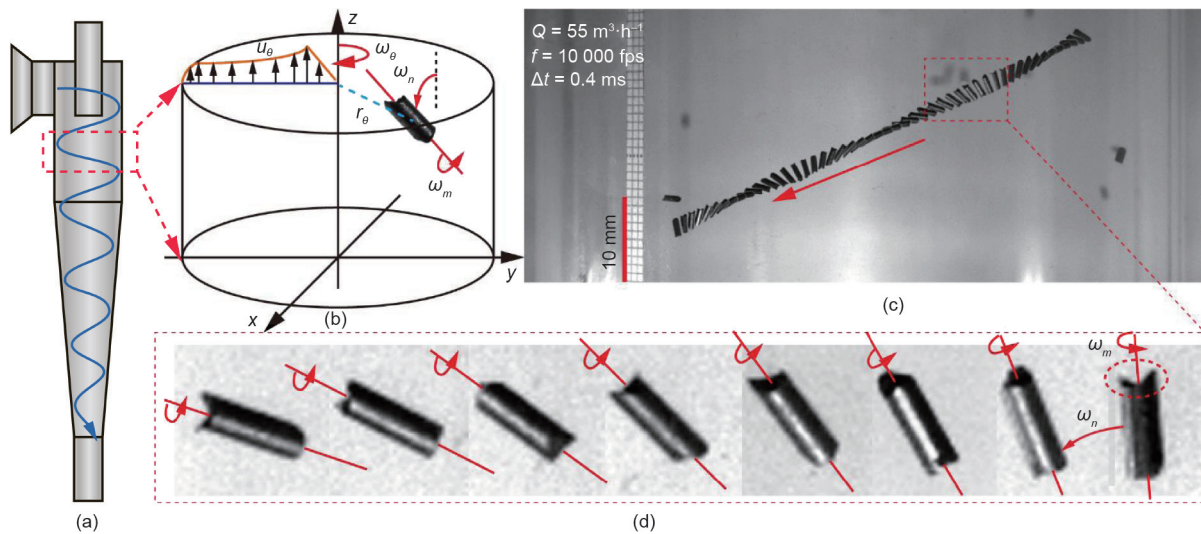


图3. 颗粒公转、自转和翻转运动分析示意图。(a) 旋流器；(b) 颗粒在旋流器中公转、自转和翻转；(c) 通过高速摄像照片合成的颗粒运动示意图；(d) 运动详细过程解析， $Q$ 为进口流量。



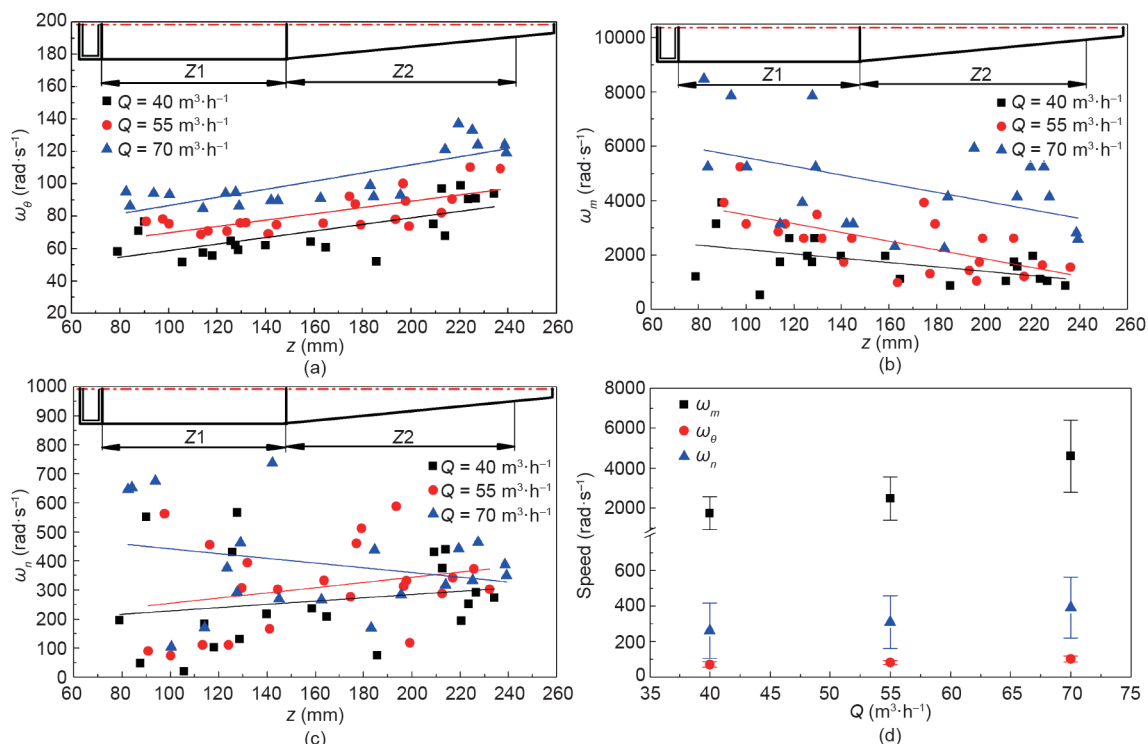


图4. 气体旋流场中颗粒公转、自转和翻转运动检测结果。(a) 公转；(b) 自转；(c) 翻转；(d) 3种速度对比。

### 3. 旋流自转脱液与无机颗粒气流加速度分选回用

#### 3.1. 技术原理

含高浓度无机颗粒的有机废液处理过程中，经过简单重力沉降或过滤分离可实现有机废液与无机颗粒的初步分离，但无机颗粒不可避免地会携带大量的有机废液而成为危险废弃物，而且由于颗粒发达的孔隙结构，孔隙中吸附的大量有机废液难以脱除是技术的难点所在。

本技术依托开发的旋流自转脱液与气流加速度分选技术实现有机废液与无机颗粒的高效分离，严格控制处理后无机颗粒的含液量，并对脱除有机废液的无机颗粒按孔容大小进行分级，以对其中部分高孔容的颗粒进行回用。其技术原理如图5所示，含高浓度无机颗粒的有机废液经过重力沉降或过滤分离后，得到有机废液与含液无机颗粒。含液颗粒在高温氮气的输送下进入旋流自转脱液器，以高温氮气为热载体降低颗粒表面及孔道中有机废液的黏度，从而降低脱附阻力，同时利用颗粒在旋流器内的高速自转与翻转，强化颗粒孔隙中液相的离心脱除与机械剥离，加快传质界面的更新速率强化传质，实现含液颗粒中液相的快速高效脱除。旋流器的离

心分离可同时实现气态有机物和脱液后颗粒的分离与富集：气态有机物随着氮气从旋流器溢流口排出，去进行冷凝回收，颗粒从底流口排出，去进行高孔容颗粒分选回用。

脱液后的干粉颗粒由于孔道中负载的污染物总量不一样，具有不同的孔容，直接体现为具有不同的颗粒密度，从而具有不同的应用价值。研究表明，不同密度的颗粒在气流中具有不同的加速度特性[25-27]，气流加速度分选通过在立式分选柱中施以正余弦波形的脉动气流，利用不同密度的颗粒对脉动气流的响应速率不同，产生不同的加速度，从而产生不同的位移，并且在脉动“新流体”的作用下进行周期性放大，使得不同密度的颗粒在脉动气流中加速特性的差异充分体现和放大，从而实现无机颗粒按孔容的高效分级。

#### 3.2. 中石化第一套自主研发的沸腾床渣油加氢装置外排废液处理工业示范

为解决劣质渣油的高效利用问题，中石化抚顺（大连）石油化工研究院、中石化洛阳工程有限公司、中石化金陵分公司和华东理工大学联合攻关，开发了中石化第一套自主研发和自主知识产权的STRONG（Sinopec Technology Residual Oil New Generation）沸腾床渣油加

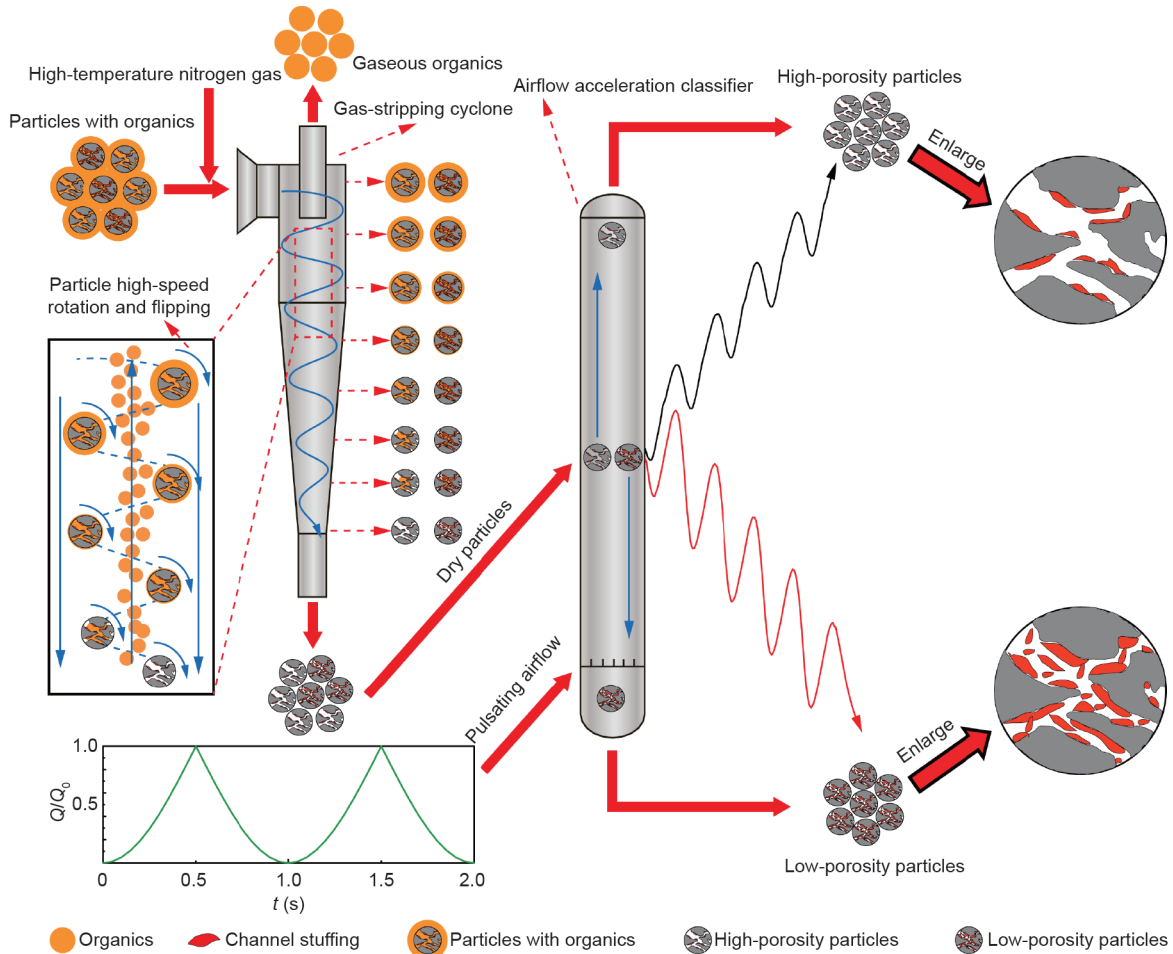


图5. 旋流自转脱液与无机颗粒气流加速度分选回用技术原理示意图。

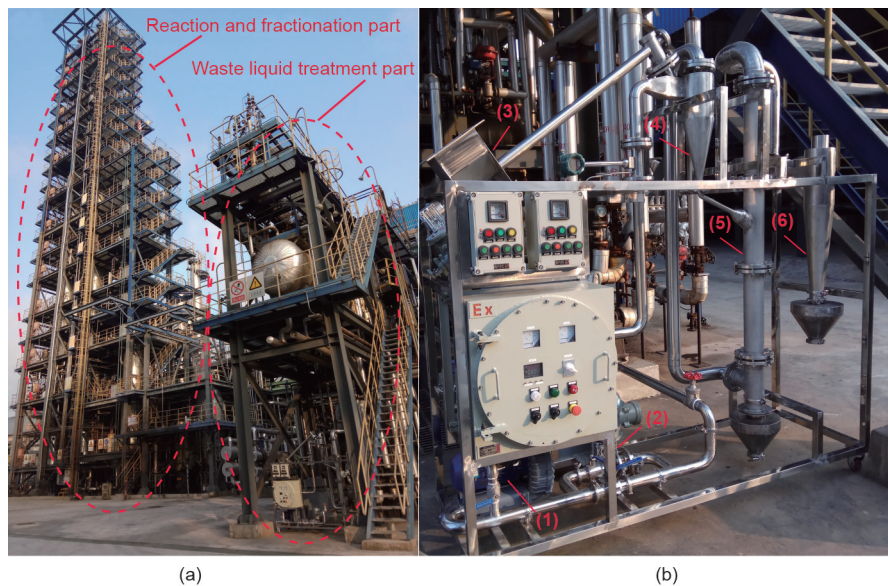


图6. (a) 中石化金陵分公司  $5 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  STRONG 沸腾床渣油加氢工业示范装置；(b) 含高浓度催化剂颗粒的有机废液旋流自转脱液及高活性催化剂分选实验装置：(1) 风机；(2) 脉动气流发生器；(3) 螺杆加料机；(4) 旋流自转除油器；(5) 气流加速度分选器；(6) 旋流分离器。

氢技术。该技术目前已经完成了  $5 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  工业示范装置建设及长周期运转实验，配套完成了装置含高浓度催

化剂颗粒的有机废液旋流自转脱液及高活性催化剂分选回用实验。

图6为中石化金陵分公司 $5 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  STRONG沸腾床渣油加氢工业示范装置及配套的含高浓度催化剂颗粒的有机废液旋流自转脱液及高活性催化剂分选装置照片。外排的有机废液主要为柴油和渣油，额定处理能力为 $24 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ ，其中含40%（质量分数）的多孔催化剂颗粒，经过简单的重力沉降可以实现油相和催化剂颗粒的初步分离。但是催化剂颗粒不可避免地仍然携带31.8%（质量分数）的油相，如果直接外排不仅污染环境，而且造成石油资源的浪费。同时，由于沸腾床催化剂在线加排，催化剂在床层中处于全返混的状态，导致大量刚加入的高活性剂随着废剂直接外排，不仅造成装置危废排量和处理成本大，而且是对催化剂资源的极大浪费。同时为了维持反应器中催化剂一定的平衡活性，必须不断地加入同外排催化剂等量的新鲜催化剂，造成沸腾床装置新鲜催化剂的消耗量大。因此，沸腾床装置外排有机废液中催化剂颗粒的高效除油与分选回用是沸腾床技术发展的关键。

图7为不同温度下，示范装置中外排催化剂的旋流自转除油效率。外排催化剂经沉降滗油后的原始含油率为

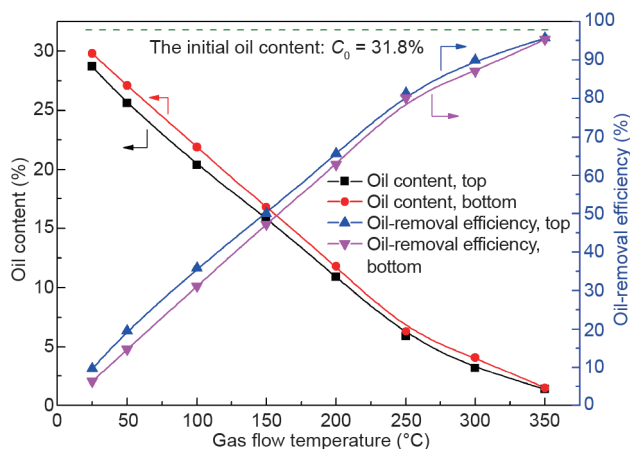


图7. 不同温度下旋流自转除油效果。

为31.8%，当旋流自转除油温度超过 $300^\circ\text{C}$ 时，含油率可以降低到3%左右，最低可降到1.7%，最高的除油效率可以达到95.6%。图8为旋流自转除油前后催化剂颗粒的状态照片，从图可以看出，经旋流自转除油后，催化剂由带液态油的团聚态变成干燥的粉体状态，并且具有较好的单分散性和流动性。

我们对除油后的催化剂颗粒进行了气流加速度分选，得到了30%的高活性催化剂。由于该装置为工业示范装置，总共只进行了6次加剂和5次排剂，所有的外排催化剂在反应器内的停留时间都比较短，失活程度低，使得外排催化剂的活性差异本身不大，增加了分选的难度。我们对分选前后的催化剂颗粒进行分析，结果如表1所示，外排催化剂的平均颗粒密度为 $1.813 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，通过分选得到的上出口高活性催化剂颗粒平均粒径降为 $1.705 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。分选出的高活性催化剂的比表面积和孔容分别是原始外排催化剂颗粒的2.17倍和2.75倍，碳、氢的含量明显降低，活性金属的含量也有相应的提高。分选出的高活性催化剂孔隙率和比表面积明显提高，理论上具有更高的活性，验证了气流加速度分选用于沸腾床外排催化剂高活性剂分选的可行性。

我们在微型反应器上对分选前原始外排剂和分选后的高活性剂进行了活性评价，所用的原料油中硫(S)含量为6.08%，残碳含量(CCR)为23.34%，金属(Ni和V)含量为 $168.5 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，大于 $500^\circ\text{C}$ 渣油收率为94.4%。反应温度为 $425^\circ\text{C}$ ，压力为14.5 MPa，反应时间为1 h，油剂体积比为13:1，并对反应后的油品进行分析，得到催化剂的活性，结果见表2。从表中数据可以看出：外排催化剂经除油分选后根据颗粒密度差异进行了分选，分选得到的高活性催化剂颗粒加氢脱硫活性明显提高。由于此次示范装置反应器运行时间短，外排催化剂在反应器内停留时间短，加氢脱残碳、加氢脱金属

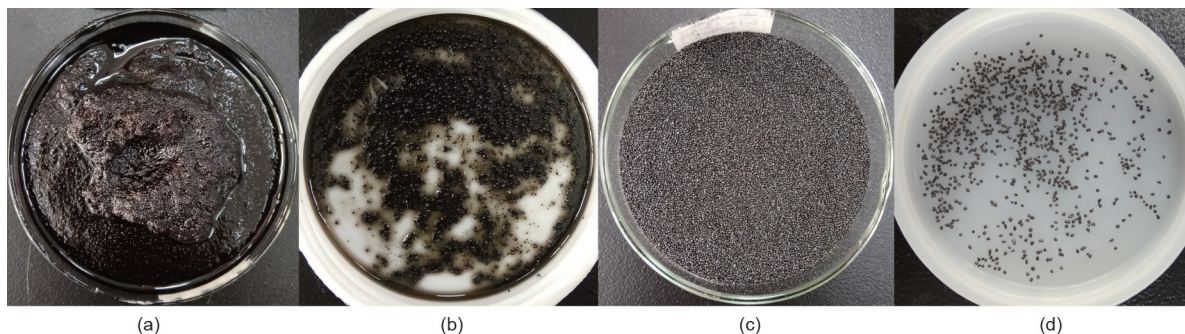


图8. 旋流自转除油前后催化剂颗粒状态照片。(a)、(b)为旋流自转除油前；(c)、(d)为旋流自转除油后。



表1 分选前后催化剂的性质

Physical property	Original spent catalysts	High-activity catalysts
Oil content (%)	31.8	1.7
Particle density ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	1.813	1.705
Specific surface area ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	32.1	69.5
Pore volume ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	0.16	0.44
Carbon content (%)	22.87	11.69
Hydrogen content (%)	3.04	1.35
Molybdenum content (%)	0.71	0.97
Nickel content (%)	2.4	3.4
Vanadium content (%)	10	14

活性基本还没有失活，所以分选出的高活性催化剂差异不大，随着运转时间延长，催化剂密度差异增大，分选效果将更加明显。

### 3.3. 旋流自转除油与美国 T-STAR 固定床气提除油技术对比

神华集团有限责任公司（以下简称神华集团）在加氢稳定装置中，引进了Axens公司拥有专利技术的加工劣质重油的T-STAR沸腾床加氢工艺，针对含高浓度

催化剂颗粒的有机废液的处理，在传统的通过重力沉降完成静置除油的基础上增加了固定床气提除油技术。T-STAR技术对外排含油催化剂进行间歇分批次气提除油处理，单批次气提时间超过2 h，除油后的催化剂全部外排处理，并没有对其中的高活性催化剂进行分选回用。图9和表3为本技术与神华集团T-STAR技术关键点的对比，本技术将固定床气提除油器改为旋流自转分选器，将间歇操作变为连续处理，操作简单，利用旋流场中颗粒的高速自转和翻转可大大提高催化剂纳米级孔道中有机溶液（油）的离心脱除和机械剥离，提高除油效率，缩短除油时间，降低能耗，同时可实现高活性催化剂分选回用，降低装置新鲜剂的消耗和固体废弃物的外排量。

图10为不同温度下本技术中旋流自转除油效果与美国T-STAR工艺中固定床气提除油效果对比，从图可以看出，在相同温度下，旋流自转除油的除油效率均高于固定床气提，尤其是在 $150^\circ\text{C}$ 下，固定床气提的除油效率低于10%，而旋流自转的除油效率可达50%以上，比固定床气提除油效率高44.9%。相应的旋流自转的颗粒残余质量比固定床气提的低14.3%。相同温度下旋流自

表2 分选前后催化剂的活性

Performance	High-activity catalysts	Low-activity catalysts	Original spent catalysts	Fresh catalysts
HDS	55.4%	50.2%	51.6%	81.4%
HDCCR	62.5%	63.0%	61.9%	66.3%
HDM (Ni + V)	96.7%	97.0%	96.8%	98.0%
Yield of residual over $500^\circ\text{C}$	65.6%	64.8%	64.2%	58.3%

HDS: hydrodesulfurization; HDCCR: hydro-Conradson carbon residue; HDM: hydrodemetallization.

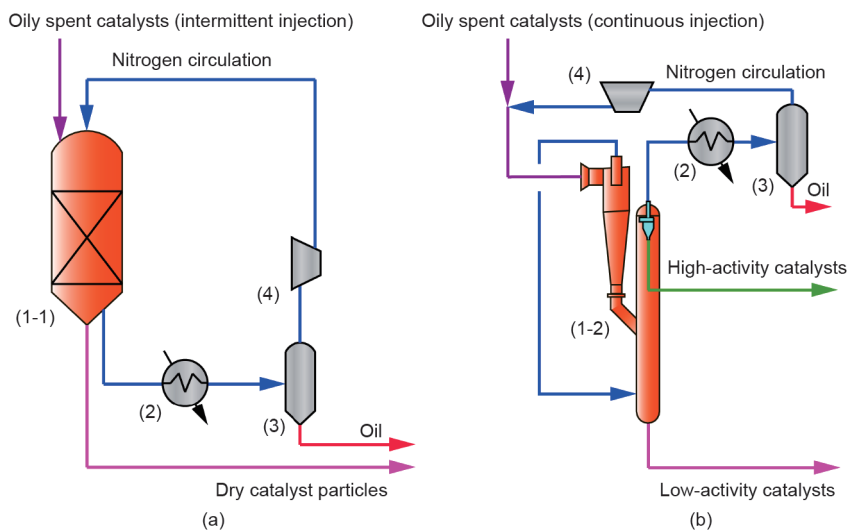


图9. 本技术与神华集团从美国引进的T-STAR装置含油外排废剂处理流程对比。(1-1) 固定床气提器；(1-2) 旋流自转分选器；(2) 换热器；(3) 油气分离器；(4) 压缩机。

表3 本技术与神华集团T-STAR技术对比

Performance	T-STAR (Axens, USA)	STRONG (Sinopec, China)
Operation method	Intermittent	Continuous
Oil removal	Fixed-bed gas stripping	Cyclonic gas stripping; the high-speed self-rotation and flipping of the particles in the cyclonic flow field can greatly improve the centrifugal removal and mechanical stripping of pore oil
Catalyst classification	None; all the catalyst particles are discharged	Can achieve the classification and reuse of high-activity catalyst particles; reduces the fresh catalyst consumption of the device
Oil-removal efficiency	8.2% (150 °C) 28.4% (200 °C) 71.5% (250 °C) 89.4% (300 °C)	53.1% (150 °C) 72.1% (200 °C) 87.6% (250 °C) 96.1% (300 °C)
Stripping time	7200 s	10 s
Energy consumption	Processing time is long, high energy consumption	The high-speed self-rotation and flipping of catalysts enhanced the cyclonic gas stripping, leading to lower energy consumption

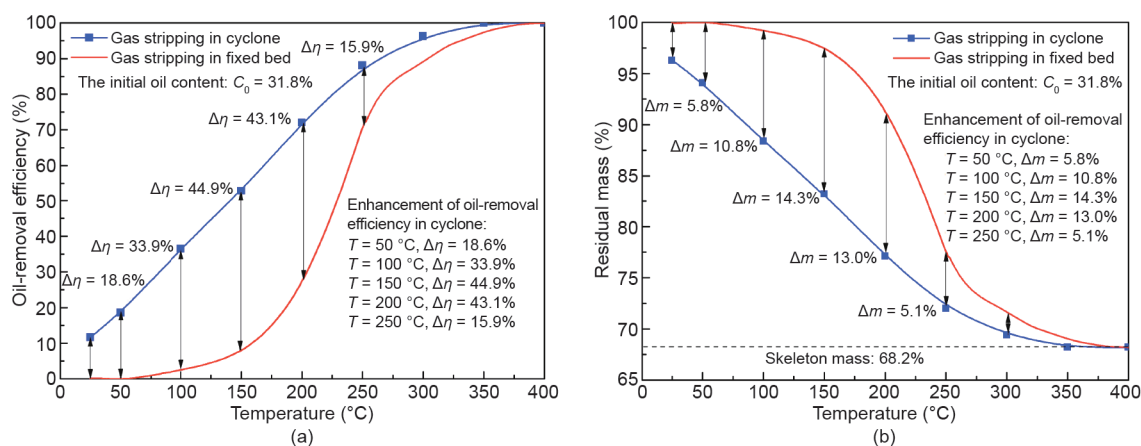


图10. 旋流自转除油与固定床气提对催化剂除油效果对比。(a) 除油效率; (b) 残余质量。

转除油效率较固定床气提的提高, 说明了旋流场中催化剂颗粒高速自转和翻转等机械作用强化了催化剂的除油过程, 尤其是难脱除的孔隙中油的脱除。

图11为本技术中旋流自转除油与T-STAR固定床气提除油时间对比, 从图可以看出, 旋流自转在6.5 s即可实现80%的除油效率, 而固定床气提需要1592.2 s, 同样实现95%除油效率时, 旋流自转除油仅需8.4 s, 固定床气提需要1956.5 s。这说明旋流自转不仅能提高含油外排催化剂的除油效率, 而且能大大缩短除油时间, 降低处理能耗。

#### 4. $2.0 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 沸腾床渣油加氢装置外排有机废液控制及回收工业放大

基于中石化金陵分公司  $5 \times 10^4 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  STRONG 沸腾床渣油加氢工业示范装置实验基础, 中石化金陵分公司计

划建设  $2.0 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  沸腾床渣油加氢工业装置, 其中外排有机废液控制及无机颗粒回收利用技术方案及工艺流程如图12所示。  $2.0 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  沸腾床渣油加氢装置每天外排含高浓度催化剂颗粒的有机废液 15 t, 其中, 油相 8856 kg, 催化剂颗粒 6144 kg。通过本方案的实施, 可有效对沸腾床装置外排的含高浓度催化剂颗粒的有机废液进行处理, 实现有机废液与无机颗粒的高效分离, 并且严格控制无机颗粒的含液率, 尤其是孔隙中液体的含量。同时对旋流自转除油后催化剂颗粒按活性进行分级, 以分选出高活性催化剂进行回用, 降低装置新鲜剂消耗量以及装置固体废弃物排量。

表4为  $2.0 \times 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  沸腾床渣油加氢装置外排有机废液控制及无机颗粒分选回用产品方案, 通过该技术方案实施, 预期可回收柴油  $3100 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ 、高活性催化剂颗粒  $647 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ , 减少装置新鲜催化剂消耗量  $518 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ , 以柴油  $3000 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$ 、新鲜催化剂  $6.0 \times 10^4 \text{ 元} \cdot \text{t}^{-1}$  计, 扣除装置



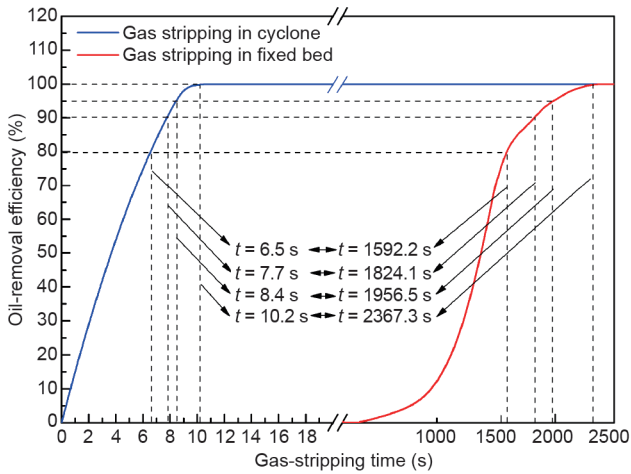


图11. 旋流自转除油与固定床气提除油时间对比。

运行物耗和电耗成本 $3.1 \times 10^6 \text{元} \cdot \text{a}^{-1}$ ，直接经济效益为 $3.728 \times 10^7 \text{元} \cdot \text{a}^{-1}$ ，并可降低30%的装置固体危险废弃物排量，具有显著的经济、环境和社会效益。

## 5. 结语

基于旋流自转脱液和气流加速度分选技术，本研究

开发了一种新颖的含高浓度无机颗粒的有机废液分离及回用方法和装置，并成功应用于中石化首套自主研发的沸腾床渣油加氢示范装置外排废液处理工艺中，主要结论如下。

(1) 通过自主开发的同步高速摄像系统，发现了三维旋转湍流场中颗粒高速自转和翻转现象，自转速度高达 $2000 \sim 6000 \text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ ，是公转速度的 $24.7 \sim 45.1$ 倍。

(2) 利用旋流场中颗粒高速自转，开发了旋流自转脱液方法，可实现颗粒纳米微孔中液相的深度脱除。与神华集团从美国引进的T-STAR固定床气提技术相比，在同温度下，催化剂颗粒的除油效率最高可提高44.9%。

(3) 利用不同孔隙率颗粒的密度差异，通过气流加速度分选实现不同颗粒的分级。工业示范装置运行结果显示，可分选得到高活性催化剂进行回用。

(4) 提出了 $2.0 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 沸腾床渣油加氢装置外排的含高浓度无机颗粒的有机废液深度控制与无机颗粒分选回用技术方案，预计可回收柴油 $3100 \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 、高活性催化剂 $647 \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ ，降低装置新鲜催化剂消耗量 $518 \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ ，直接经济效益为 $3.728 \times 10^7 \text{元} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

研究表明，该技术具有显著的经济、环境和社会

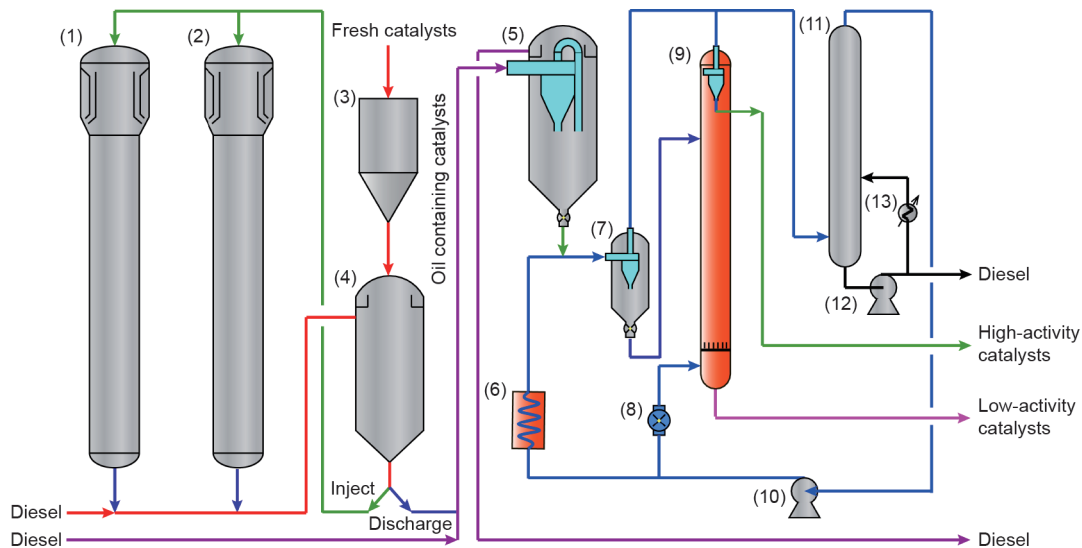


图12.  $2.0 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 沸腾床渣油加氢装置外排有机废液控制及回收工艺流程。1,2-沸腾床反应器；3-催化剂计量罐；4-催化剂加排罐；5-旋流活化洗涤器；6-管道加热器；7-旋流自转器；8-脉动气流发生器；9-气流加速度分选器；10-风机；11-氮气洗涤塔；12-冷却泵；13-冷凝器。

表4  $2.0 \times 10^6 \text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ 装置催化剂处理及分选产品方案

Product	Main indicators	Production per hour ( $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ )	Production per year ( $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$ )	Usage
Recycled oil	Diesel oil containing asphaltene and resin	369	3100	Device recycling
High-activity catalysts	Accounts for 30% of the spent catalyst; the average activity is higher than 80% of fresh catalyst activity	77	647	Device reuse
Low-activity catalysts	Accounts for 70% of the spent catalyst; the oil content is less than 2%	181	1520	Metal recycling

会效益, 并可应用于石化行业其他有机废液及无机颗粒的资源化处理。

## 致谢

本研究得到了国家杰出青年科学基金(51125032)、国家重点研发计划(2016YFC0204500)和国家自然科学基金(51608203)的资助。

## Compliance with ethics guidelines

Hualin Wang, Pengbo Fu, Jianping Li, Yuan Huang, Ying Zhao, Lai Jiang, Xiangchen Fang, Tao Yang, Zhaohui Huang, and Cheng Huang declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## 符号

$D$	旋流器公称直径 (mm)
$d_o$	旋流器溢流口直径 (mm)
$d_u$	旋流器底流口直径 (mm)
$a$	旋流器进口宽度 (mm)
$b$	旋流器进口高度 (mm)
$L_o$	旋流器溢流口插入深度 (mm)
$L_s$	旋流器柱段长度 (mm)
$L_u$	旋流器底流口长度 (mm)
$L$	旋流器总长度 (mm)
$\omega_\theta$	颗粒公转角速度 ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\omega_m$	颗粒自转角速度 ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ )
$\omega_n$	颗粒翻转角速度 ( $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ )

## References

- [1] Hu G, Li J, Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. *J Hazard Mater* 2013;261(13):470–90.
- [2] Xu N, Wang W, Han P, Lu X. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. *J Hazard Mater* 2009;171(1–3):914–7.
- [3] Mrayyan B, Battikhi MN. Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge. *J Hazard Mater* 2005;120(1–3):127–34.
- [4] Schwab AP, Su J, Wetzel S, Pekarek S, Banks MK. Extraction of petroleum hydrocarbons from soil by mechanical shaking. *Environ Sci Technol* 1999;33(11):1940–5.
- [5] Armor JN. A history of industrial catalysis. *Catal Today* 2011;163(1):3–9.
- [6] Silvy RP. Future trends in the refining catalyst market. *Appl Catal A Gen* 2004;261(2):247–52.
- [7] Furimsky E. Spent refinery catalysts: environment, safety and utilization. *Catal Today* 1996;30(4):223–86.
- [8] Weber S, Leuschner P, Kämpfer P, Dott W, Hollender J. Degradation of estradiol and ethinyl estradiol by activated sludge and by a defined mixed culture. *Appl Microbiol Biotechnol* 2005;67(1):106–12.
- [9] Liu Y, Wang HL, Xu YX, Fang YY, Chen XR. Sludge disintegration using a hydrocyclone to improve biological nutrient removal and reduce excess sludge. *Separ Purif Tech* 2017;177:192–9.
- [10] Yang Q, Li ZM, Lv WJ, Wang HL. On the laboratory and field studies of removing fine particles suspended in wastewater using mini-hydrocyclone. *Separ Purif Tech* 2013;110(23):93–100.
- [11] Zhao K, Bai J, Zeng Q, Zhang Y, Li J, Li L, et al. Efficient wastewater treatment and simultaneously electricity production using a photocatalytic fuel cell based on the radical chain reactions initiated by dual photoelectrodes. *J Hazard Mater* 2017;337:47–54.
- [12] Neyestani M, Dickenson E, McLain J, Robleto E, Rock C, Gerrity D. Impacts of solids retention time on trace organic compound attenuation and bacterial resistance to trimethoprim and sulfamethoxazole. *Chemosphere* 2017;182:149–58.
- [13] Li JP, Yang XJ, Ma L, Yang Q, Zhang YH, Bai ZS, et al. The enhancement on the waste management of spent hydrotreating catalysts for residue oil by a hydrothermal-hydrocyclone process. *Catal Today* 2016;271(4):163–71.
- [14] Xue Y, Zhang Y, Zhang Y, Zheng S, Zhang Y, Jin W. Electrochemical detoxification and recovery of spent SCR catalyst by in-situ generated reactive oxygen species in alkaline media. *Chem Eng J* 2017;325:544–53.
- [15] Toulhoat H, Szymanski R, Plumail JC. Interrelations between initial pore structure, morphology and distribution of accumulated deposits, and lifetimes of hydrodemetallisation catalysts. *Catal Today* 1990;7(4):531–68.
- [16] Rana MS, Sámamo V, Ancheyta J, Diaz JA. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel* 2007;86(9):1216–31.
- [17] Menoufy MF, Ahmed HS. Treatment and reuse of spent hydrotreating catalyst. *Energ Source Part A* 2008;30(13):1213–22.
- [18] Merino J, Bucalá V. Effect of temperature on the release of hexadecane from soil by thermal treatment. *J Hazard Mater* 2007;143(1–2):455–61.
- [19] Ayeen RJ, Swanstrom CP. Low temperature thermal treatment for petroleum refinery waste sludges. *Environ Prog Sustain* 1992;11(2):127–33.
- [20] Al-Salem SM, Antelava A, Constantinou A, Manos G, Dutta A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *J Environ Manage* 2017;197:177–98.
- [21] Singh R, Gbordzoe E. Modeling FCC spent catalyst regeneration with computational fluid dynamics. *Powder Technol* 2017;316:560–8.
- [22] Leyva C, Ancheyta J, Mariey L, Travert L, Mauge F. Characterization study of NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spent hydroprocessing catalysts for heavy oils. *Catal Today* 2014;220–222(5):89–96.
- [23] Rana MS, Ancheyta J, Sahoo SK, Rayo P. Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Maya crude oil. *Catal Today* 2014;220–222(4):97–105.
- [24] Angeles MJ, Leyva C, Ancheyta J, Ramírez S. A review of experimental procedures for heavy oil hydrocracking with dispersed catalyst. *Catal Today* 2014;220–222(9):274–94.
- [25] Jackson CR, Stessel RI, Peirce JJ. Passive pulsing air-classifier theory. *J Environ Eng* 1988;114(1):106–9.
- [26] Everett J, Peirce JJ. Effect of feed rate and classifier height on air classification. *J Environ Eng* 1990;116(4):735–45.
- [27] Duan C, Li H, He J, Zhao Y, Dong L, Lv K, et al. Experimental and numerical simulation of spent catalyst separation in an active pulsing air classifier. *Sep Sci Technol* 2015;50(5):633–45.
- [28] Huang Y, Li JP, Zhang YH, Wang HL. High-speed particle self-rotation for coating oil removal by hydrocyclone. *Separ Purif Tech* 2017;177:263–71.
- [29] Huang Y, Wang HL, Chen YQ, Zhang YH, Yang Q, Bai ZS, et al. Liquid-liquid extraction intensification by micro-droplet rotation in a hydrocyclone. *Sci Rep* 2017;7(1):2678.