

原油の静電脱塩技術

山 口 学*, 中 山 敏 雄**

特集解説

原油の静電脱塩技術

山口 学*, 中山 敏雄**

(1995年11月27日受理)

Electro-Desalting Technology in Crude Petroleum

Manabu YAMAGUCHI* and Toshio NAKAYAMA**

(Received November 27, 1995)

1. はじめに

原油脱塩は原油中の塩分、水分および無機塩等の不純物を除去することをいい、その装置を脱塩器 (desalter) という。不純物を多く含む原油は石油精製工程で種々のトラブルを生じる。最近の原油は年ごとに重質化し、硫黄含有量が多くなると共に不純物も多くなってきている。さらに採油量を高めるために行う2次、3次回収では多種類の化学薬品を多量に使用する。このように人工的あるいは産地由来の不純物の増加は原油の品質を悪くし、より高度な脱塩装置あるいは脱塩処理技術を必要としている。健全な原油脱塩プロセス (設計、運転) の確立は石油精製プロセスにとって主要課題の一つである。脱塩装置の操作・運転の現状と課題は重要であるが、現場の特殊性もあるので本稿では原油脱塩の意義とその原理および静電気を利用した代表的な脱塩装置についての現状と課題を中心に述べる。

2. 原油脱塩の背景

地下油層は恐竜の全盛期であった白亜紀地層に多く、自力エネルギーによって排出される採油を1次回収という。さらに油層内に流体 (水、ガス) や界面活性剤 (化学物質) を圧入して採油する方法を2次・3次回収という。最近では1次回収の段階から水やガスを圧入して採油する方法が採用されることが多い。例えば、水攻採油法では加圧熱水を油田に注入し、原油層や岩石間に付着

している原油を追い出す。汲み上げた流体は天然ガス、原油、油田水 (加圧熱水) の混合物で、図1は原油産地の分離システムのテスト例で、最新式のハイドロサイクロンを用いても75%から20%含水程度の原油までしか脱水できない。これに直流パルス電圧印加の電気脱水器 (NATCO社) とロータリハイドロサイクロンを併用して0.5%まで脱水している¹⁾。通常、このように産地で油水分離した原油は船舶あるいはパイプラインで精油地に輸送される。それでも油相中には油田水由来の微粒水滴、懸濁性固体、無機質等の夾雑物 (不純物) が残存しており、それらは輸送や貯蔵する際に種々の問題を生じるばかりでなく、原油の商品価値を低下させる。そのため輸送または貯蔵する以前の段階でそれらを完全に分離除去するのが望ましい。原油中の不純物の種類・量は産地と採油方法 (水攻法、ガス圧入法、ミシブル攻法、化学攻法、水蒸気圧入法、火攻法) によっても大きく異なる。その採油の代表例を表1²⁾に示す。これら不純物の種類は原油に不溶解性のものと溶解性のものに分類される。前者は水分、泥分、塩分、微細固形分で、後者は硫黄、窒素、有機金属化合物があり、2次、3次回収原油になるほど不純物の種類と量はさらに多くなる。産地から輸送されてきた原油の精油プロセスにおける脱塩器の配置を図2に示す。不純物を残留したまま原油を蒸留塔に送ると以下のような障害の原因となる。

(1) 油田水: 原油由来のものと同様の加圧水とがある。これら残留水分は蒸留時の蒸気圧を大きく変動させ蒸留塔の操作運転を困難にする。

(2) 塩分および固形物: 蒸留器に焦げ付き、連続操業を困難にする。

(3) 硫化物: 燃焼ガスによる腐食、排ガスによる公害、工業原料ガスとして使用する際、設備の機能障害を引き起こす。

(4) アスファルテン: 蒸留器の焦げ付き。

(5) 無機塩: 油田水にイオンとして溶解 (Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Mg^{2+} , etc.) しているもので

キーワード: 静電原油脱塩, 静電原油脱水, 電場, 原油エマルジョン, 原油

* 大阪大学基礎工学部化学工学科 (560 豊中市待兼山町1-3)
Department of Chemical Engineering, Osaka University, 1-3, Machikaneyamacho, Toyonaka, 560 Japan

** ナトコジャパン株式会社 (102 東京都千代田区二番町11-19)
NATCO JAPAN Co., LTD., KOWA 2, 11-19, 2 Bancho, Chiyoda, Tokyo, 102 Japan

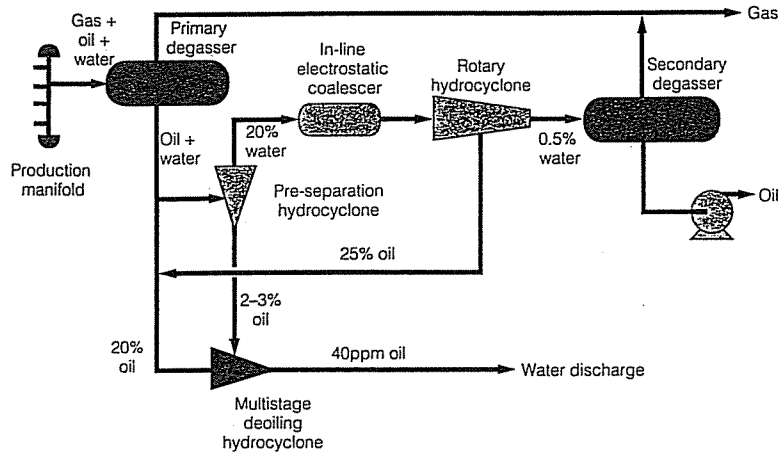


図 1 Wareham 採油所における脱水プロセス

Fig. 1 Hybrid dehydration process at BP onshore oilfield at Wareham.

表 1 原油の特性

Table 1 Characteristics of typical crude oils.

Area Field	Wyoming Garland	California Wilmington	Kansas West	Texas Moore Co.	Venezuela Quiriquiri
Gravity (API)	20.2	22.3	37.5	36.8	16.5
Water (%)	0.5	0.4	0.15	0.2	1.3
Chlorides as NaCl (ptb)	1.6	52.0	66.0	209.0	41.0
Sediment (ptb)	91.0	88.5	74.5	160.0	—
Acidity as NaOH (ptb)	51	306	36	42	1,440
Chloride in brine (%)	0.1	3.7	12.5	29.8	0.9

ptb : per thousand barrels.

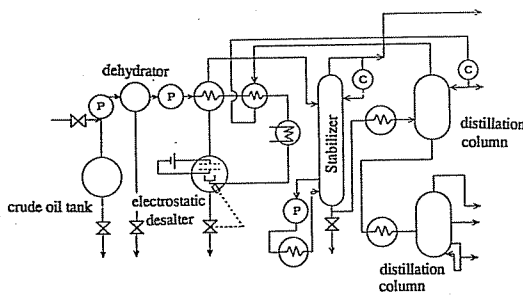


図 2 精油プロセス

Fig. 2 Petroleum refinery process.

腐食の原因となる。

3. 原油エマルションと解乳化

一般に油井よりガス混じりの原油を汲み上げる工程で乱れの発生しやすいジョーク弁や管路内で原油と油田水が攪拌・混合されてエマルションを形成する。これを原油エマルション (原油乳化液) といい、液滴相が水相あるいは油相であるかによって油中水滴 (W/O) 型エマル

ションと水中油滴 (O/W) 型エマルションに分類される。産地で脱水された原油乳化液は圧倒的に W/O 型が多く、その水滴径は 10 μm~数 mm に分布している。これらのうち静置すると油と水に分離するものもあるが、多くは油中に浮遊して長期間沈殿分離せず、安定な微粒水滴のままに残存する。これらの微粒水滴はその生成段階にもよるが、油田水由来のものが多い。原油中のアスファルト、樹脂類、油溶性の有機酸、鉄およびその硫化物、亜鉛およびアルミニウムなどの硫酸塩、炭酸カルシウム、高級炭化水素、粘土微粒子などが水滴表面に吸着して、強靱な被覆膜となり、安定な微粒水滴を形成する。水滴表面の被覆量 (吸着量) はラングミュアの吸着等温式で求められる。

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (1)$$

ここで Γ は水滴表面の単位面積当たりの吸着量、 C は油相中の不純物濃度、 σ は水滴の界面張力である。式 (1) によると $d\sigma/dC$ が大きいほど吸着量は多くなり、安定な微粒水滴を形成することを意味する。この微粒水

滴を凝集・除去することは油相中の不純物を除去することになる。そのためにはできるだけ多くの水滴を生成させ、吸着量を多くし、微粒水滴の凝集を促進する方法を考えればよい。微粒水滴の凝集を促進するには加熱法、薬品添加法、遠心分離法、濾過法、微生物培養法、電気的方法がある。

実用工業装置ではそれぞれの機能を組み合わせたものが用いられる。

4. 原油エマルションの電気解乳化の原理

図 1, 2 で示すように産地および精油所で行う静電脱水処理や静電脱塩処理を効果的に行うためには二つの基本的な段階を必要とする。1) 原油エマルション中の塩分濃度を低くするために鹹水/原油エマルションと希釈水を良好に混合する。2) 原油エマルションを脱水して油中の含水量を減らす。現在の単段式脱塩器(例えば図 2)は 5~7% 程度の希釈水を処理原油に加え、混合弁で原油エマルションとして脱塩し、desalter で脱水・脱塩する。原油エマルション中の水滴に電圧を印加すると、水滴には分極電荷が誘起され、分極力が生じる。図 3 はそのモデル図で、隣接する二つの水滴間には式(2)の分極力が作用し、水滴はお互いに引き合い接触・衝突し、合体する。

$$F = \frac{Kr_1^3r_2^3E^2}{z^4} \quad (2)$$

ここで F は分極力, r_1, r_2 は水滴のそれぞれの半径, E は電場強度, z は二つの水滴間の中心距離, K は溶液物性値の関数である。上式より類推できるように油相中に浮遊する微粒水滴に印加する電圧が高いほど、水滴径が大きいほど、また、水滴同士が接近しているほど水滴の合体は促進される。水滴の合体の機構として次のモデルが一般的である。電圧印加場の水滴群は電気力線の方向に連珠を形成し(図 4³⁾、隣接した水滴間の電場強度は増加する。隣接水滴間の油相膜の絶縁破壊を経て水滴同士の合体が連鎖的に進行する³⁾。これが W/O 型乳化液の電気解乳化あるいは電気脱水の機構である。

5. 静電脱塩器の現状

以上の現象を実用化した脱塩装置には大きく分けて 3 種類の電圧印加方式(交流型, 直流型, 直交流電圧変動型)が一般的である。代表的工業装置の特徴と機能は次のとおりである。

図 5 は一般に広く使われていた従来型の交流型脱塩器(印加電圧: 16,000~20,000 V: 図 5(a))である。電極間および電極と底部の水相間で交流電場(図 5(b))を発生させ、水滴の凝集効果をもたらす。原油中に分散

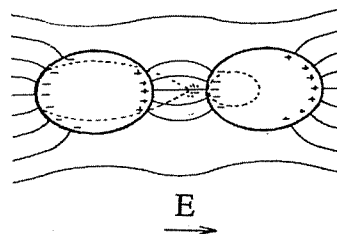
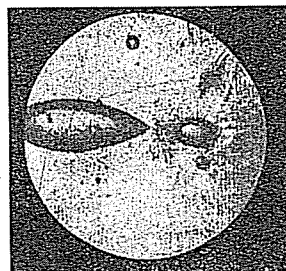


図 3 誘起双極子と電場の相互作用

Fig. 3 Interaction of field and induced dipole.

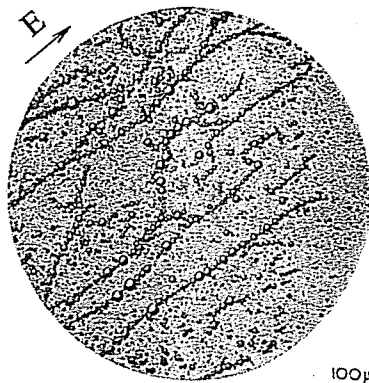


図 4 電圧印加場の水滴の連珠形成の顕微鏡写真

Fig. 4 Photomicrograph of chains of droplets formed in an electric field.

している微粒水滴は交流電場で極性を与え、極性を持った微粒水滴同士が互いに引き合って凝集し(図 3, 4)、塩分を含んだ大きい水滴となって油相中を沈降し、容器の底部に回収され、排出分離(脱塩)される。

図 6 は直交流型脱塩器(NATCO 型)(印加電圧: ~25,000 V)で装置概略を図 6(a)に、また、装置内部の電場形成を図 6(b)に、その作用効果を図 6(c)に示す。一対の電極板間に直流電圧(~25,000 V)(図 6(b))を印加し、さらに、その電極板群と容器底部の水相間に交流電場(図 6(c))を形成する。電極間の電場を制御して 2 通りの利用が可能である。低電圧勾配に制御された交流電場中を原油エマルションが通過する際に微粒水滴の大半が凝集する。この交流電場は、また、直流電場単

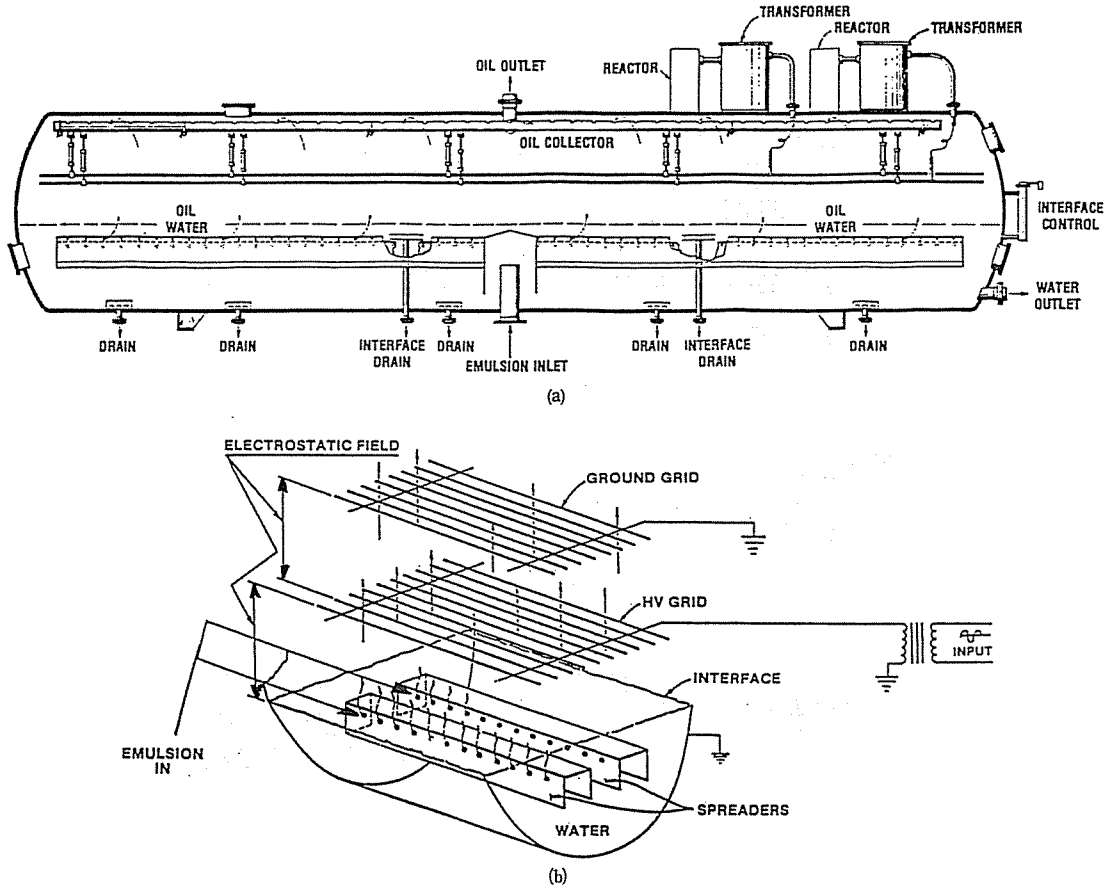


図 5 交流型脱塩器
Fig. 5 Alternative current desalter.

独の場合に生じる電解腐食も防止する。前述したように、直流電場中の水滴群は引き伸ばされ、互いに引き合い、衝突して合体する (図 3, 4)。合体した大きな水滴は電気力に打ち勝って下方に沈降する。高電圧勾配に制御された電場を用いる場合、まず、微粒水滴は高電圧勾配場中で凝集し、ついで低電圧勾配場に移動してさらに大きな水滴に凝集・促進させる。この電場制御を脱水と脱塩に利用する。

図 7 は直交流型電圧変動式脱塩器 (印加電圧: ~40,000 V) で、NATCO 社の開発による Electro-Dynamic Desalter (EDD) である⁴⁾。図 7(a) は印加電圧と水滴挙動との関係を、図 7(b) はその内部構造を示す。垂直平行に設置された電極板間に電圧をパルス状に印加し、原油エマルジョンを下方より、4~5% の洗浄水を上方より向流供給する。図 7(a) に示すようにパルス電圧の周期に応じて洗浄水を分散し、分散水滴が原油エマルジョンを混合する際に分散水滴と原油中の微粒水滴とが合体し、沈降する。この挙動を繰り返す過程で

原油中の微粒水滴および不純物を洗浄・除去 (脱塩・脱水) する。この EDD 方式は各種原油に適応した運転ができるよう、すなわち、電圧強度の変化を時間とのファクタで原油特性に応じてプログラマブルに調整する機能を有している。そのため、従来、脱塩が困難とされていた重質油や高電導性原油 (中国産に多い) の処理も可能となった。すなわち、高度な脱塩処理 (通例出口塩素濃度で 2~3 ppm 以下) を必要とする場合でも、その原油に最適化した破壊エネルギーでもって水滴表面の弾性被覆膜を破壊し、画期的な脱塩効果を実現している。最近では従来型装置では不可能であった原油も脱塩処理が可能となり、後工程のトッパーのオーバーヘッドでの凝縮水の塩素濃度が 10 ppm 以下と従来の 1/3 以下となり、精油装置の寿命延長に貢献している。現在、110,000 BBL/day-Unit 能力のものが稼働している。

6. 静電脱塩の課題

前章で述べたように克服されている課題もあるが、解

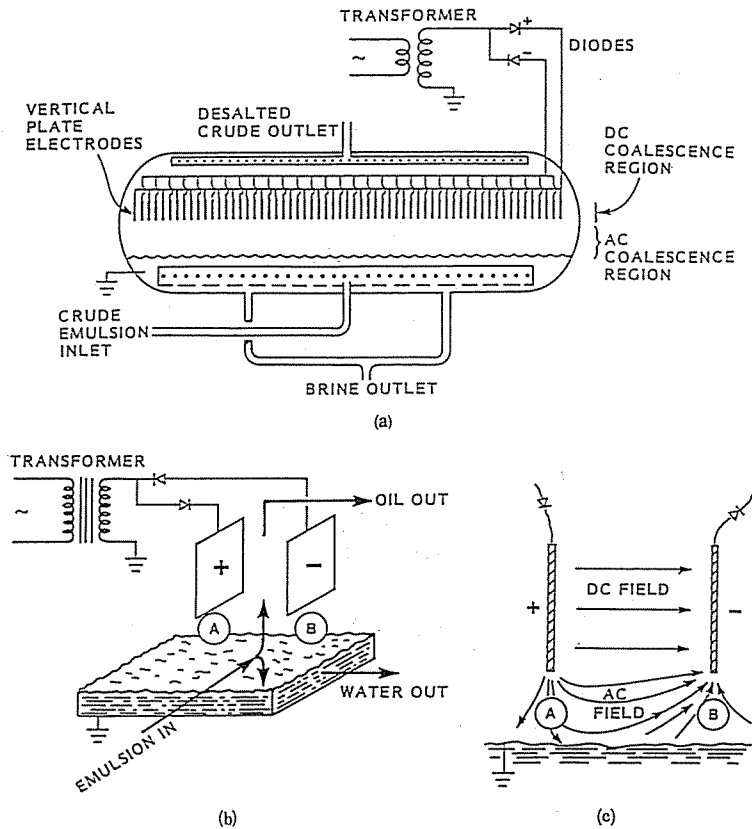


図 6 直交流型脱塩器

Fig. 6 Dual polarity desalter.

乳化の基本的な原理である水滴同士の合体現象が引き起こす装置内でのトラブル要因について考えてみる。脱塩効率は油相中の油性不純物の水滴への溶解速度に関係するが、解乳化速度は原油エマルジョンの電極間の滞留時間内での水滴同士の合体速度で決まる。トラブルは合体速度と電極間の電気短絡現象の要因となる連珠長さの成長速度との競合で生じる。すなわち、水滴同士の合体速度より連珠長さの成長速度が速いと電極間で電気短絡が生じ、運転が不可能となる。連珠長さや電極間距離の比が同じでも油相の電気伝導度や水滴中に溶解しているイオン種によっても電気短絡が生じる印加電圧値やその生じ方は異なる。また、自重沈降の可能な大きさに成長した水滴をできるだけ早く系外に排出することや巨大水滴の電極間での滞留時間を短くすることが必要である。長期連続運転をするためには運転や操作条件の設定は重要であるが、装置構造や電気短絡を生じさせない電場設計も重要である。

最近、Taylor は原油エマルジョンの電気解乳化機構について興味ある結果を報告している^{6,7)}。Kuwait,

Ninian, Romashkino の産出原油を用いて 5% 水分含有の原油エマルジョンを作成し、顕微鏡下の小規模回分装置で電気解乳化実験を行った。解乳化度（未解乳化水分量）と解乳化の際に電極間を流れる電流との相関関係を調べ、また、顕微鏡下の電気解乳化挙動の観察とを合わせて解乳化機構を考察している。図 8 は 5% 水分含有 Kuwait 産原油乳化液に直流電圧を印加した場合の電流値の経時変化を示したものである。図 9 はそれに対応した油相中の残留水分率（未解乳水分率）の経時変化である。図 8 の電流特性曲線 (a) は原油乳化液に添加物を加えない場合、(b) は脱塩剤を 25 ppm 加えた場合、(c) は界面活性剤を 300 ppm 加えた場合の結果である。三つの電流特性曲線にはかなりの差異が見られるが、それぞれの残留水分率ではほとんど差異は見られない。(a) の電流特性曲線では電圧印加後あまり変化のない（領域：A）後、電流値は直線的に増加している（領域：B）。その後、最大電流値（領域：C）に到達し、高い電流値を維持する（領域：D）。この領域（C-D）は電極間で電気短絡が生じている。これらの領域を図 9 の残

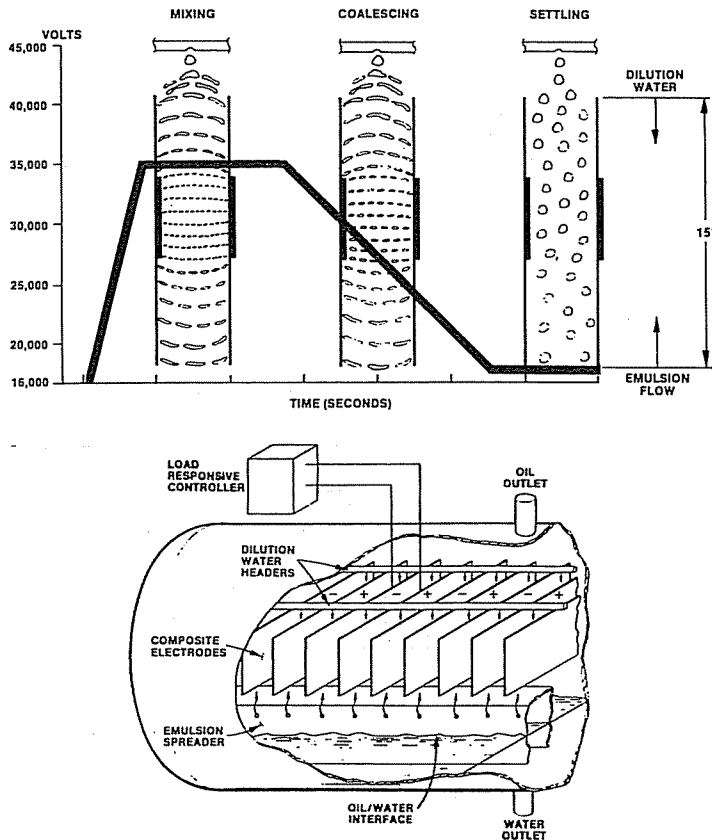


図 7 Electro-Dynamic 脱塩器
Fig. 7 Electro-Dynamic desalter.

留水分率と対比させると領域：Aではほとんど解乳化を生じておらず、領域：B-Cで急速な解乳化が見られる。また、添加物を加えない場合、脱塩剤や界面活性剤を添加した場合の電流特性曲線は著しく異なる。添加物でも脱塩剤と中性界面活性剤とはその電流特性曲線は異なり、界面活性剤を添加(c)した場合の電流値は(a),(b)の場合に較べるとはるかに低く、ほぼ一定となっている。それに対応する顕微鏡下での解乳化挙動の顕微鏡写真でも明らかであった。添加物を加えない場合には電圧印加後時間の経過と共に水滴群は連珠の形成が見られた。一方、界面活性剤を 300 ppm 添加した場合では連珠の形成は見られず、水滴-水滴間で合体のみが先行して時間の経過と共に大きな水滴が形成された。この現象は電流特性曲線にも反映されており、解乳化期間中の電流値はほぼ一定(c)である。産地の異なる原油では添加物を加えない場合でも電圧印加直後では水滴間の合体が先行し、時間の経過と共に連珠が形成された。Taylorは解乳化挙動には水滴の界面粘弾性(界面物性)が重要な役割をすると報告している。これらは原油産地特有の

不純物(有機酸、無機塩)に依存して生じる脱塩現象であるため原油特性に対応した電場形態の設計および運転操作(連珠形成の有無)が必要である。

厳しい条件の脱塩を必要とする場合もあり、特に、原油中の無機塩の完全除去は熱交換器や石油精製機器の汚れ、損傷防止や残油処理に用いる触媒保護等のためにも重要である。一方では脱塩方法よりは入荷原油に問題がある場合が多く、今後、特性未知の原油の出現が予測される。それらは脱塩に不利な性質を数多く有しており、例えば、低い API 度、高い粘度、高い固形分量と金属含有量および多数の乳化安定剤の混入、添加等である。一般に低い API 度の重質油は軽質油に較べて残渣成分を多く含んでおり、残渣分は大きな重い分子であるため、比重も粘度も大きい。水より重い比重の原油では油水分離が逆転し、既設の脱塩器では脱塩不能をきたすことがある。

7. おわりに

静電脱塩器は原油中の塩分、水分、固形物等の不純物

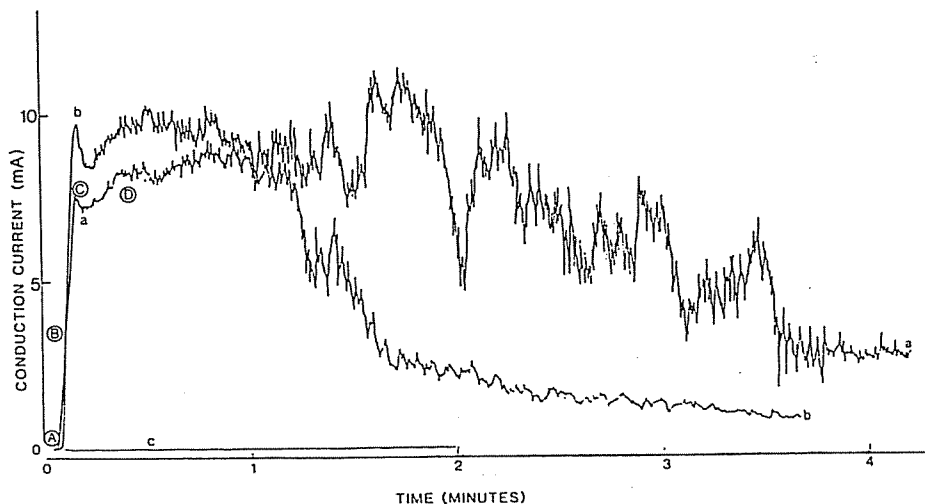


図8 印加電圧：1 kV, 5% water-in-Kuwait 原油乳化液の電気解乳化の時間経過と電流値の関係
(a) 無添加, (b) 25 ppm 脱塩剤, (c) 300 ppm Span 80

Fig. 8 Conduction current versus time profiles for the electrical resolution of 5% water-in-Kuwait crude oil emulsions at 40°C and an applied voltage of 1 kV.
(a) no additive, (b) 25 ppm desalting chemical, (c) 300 ppm Span 80.

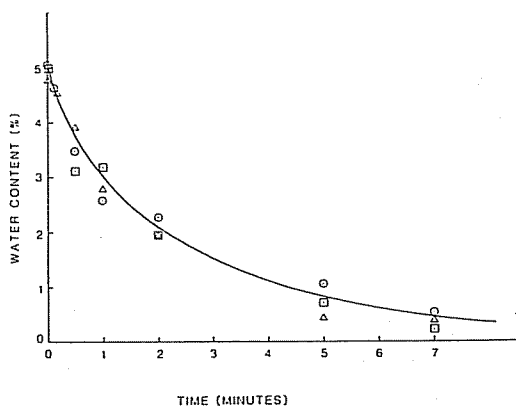


図9 印加電圧：1 kV, 5% water-in-Kuwait 原油乳化液の電気解乳化の時間経過と残留水分率の関係
(O) 無添加, (□) 25 ppm 脱塩剤, (△) 300 ppm Span 80

Fig. 9 Water content versus time profiles for the electrical resolution of 5% water-in-Kuwait crude oil emulsion at 40°C and an applied voltage of 1 kV.

(O) no additive, (□) 25 ppm desalting chemical, (△) 300 ppm Span 80.

を除去する装置としてすでに確立されたものとして取り扱われている。NATCO 社では EDD の用途開発の観点から液液抽出装置の開発・改良も行っている。しかしながら、今後ますます増加すると予想される低品質の原油に適応する脱塩装置のハード面もさることながら脱塩処理のフィールド技術に対する課題は多いと思われる。本稿では静電気応用の立場から静電脱塩装置とそこで生じている現象を中心に述べた。現場での運転操作の課題が多く残されているけれどもそれらについてはここではふれなかった。それらの多くは主として界面の物理化学および電気界面化学の課題であり、その深化を必要としていると思われる。

参考文献

- 1) The Chem. Engr., 11 (1993) s31
- 2) L.C. Waterman: Hydrocarbon Processing Petro. Ref., 44 (1965) 133
- 3) C.A.R. Pearce: Brit. J. Appl. Phys., 5 (1954) 136
- 4) NATCO commercial materials of process and environmental system
- 5) K.W. Warren and J.J. Byeseda: *Solvent Extraction 1990*, ed. T. Sekine, p. 147-1422, Elsevier, Amsterdam (1992)
- 6) S. Taylor: Collids Surface, 29 (1988) 29
- 7) S. Taylor: Inst. Phys. Conf. Ser., 118 (1991) 185