

塔河油田老化油泥热清洗实验研究

廖长君¹, 曹斐姝^{1,3}, 戴书剑¹, 赵志勇¹, 梁家宇¹, 卢友志^{1,2*}

(1. 广西博世科环保科技股份有限公司, 广西南宁 530007;

2. 桂林理工大学南宁分校, 广西南宁 530001;

3. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘要:为实现老化油泥的资源化利用,开发了新型“混合表面活性剂+混碱”复配化学清洗剂并开展了相应的热化学淋洗处理实验。利用单因素变量法确定了清洗剂中表面活性剂组分和混合碱组分的配比、温度、液固比、搅拌转速和清洗时间等条件对残油率和油品回收量的影响,通过正交实验优化了工艺参数。结果表明,当清洗时间为 30 min、清洗温度为 85℃、搅拌转速为 200 r/min、液固比为 4:1 时,含油率为 12.9% 的老化油泥样品经一级清洗后油泥残油率降为 1.48%;经二级清洗后油泥残油率仅下降 0.1%。实验证明一级清洗较为经济、合理。

关键词:老化油泥;热化学清洗;表面活性剂

中图分类号:X741

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0159-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.032

Experimental study on thermochemical cleaning process for aged oily sludge in Tahe Oilfield

LIAO Chang-jun¹, CAO Fei-shu^{1,3}, DAI Shu-jian¹, ZHAO Zhi-yong¹,

LIANG Jia-yu¹, LU You-zhi^{1,2*}

(1. Guangxi Bossco Environmental Protection Technology Co., Ltd., Nanning 530007, China;

2. Nanning Branch, Guilin University of Technology, Nanning 530001, China;

3. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: To utilize the aged oil sludge, a new complex chemical cleaning agent composed of blended surfactant and blended alkali is discovered, and used to perform thermochemical washing experiments. Single factor variable method is employed to determine the effects of the ration of blended surfactant to blended alkali, temperature, the ratio of liquid to solid, mixing speed and cleaning time on the residual oil rate and the recovery amount of oil products. Technical parameters are optimized by orthogonalizing method. Results indicate that the content of residual oil in aged oily sludge decreases from 12.9% to 1.48% after the sludge has been cleaned for 30 min at 85℃ with an agitation speed of 200 r·min⁻¹ and a liquid-to-solid ratio of 1:4. The residual oil rate only reduces 0.1% by secondary cleaning, indicating that the first cleaning is more economic and reasonable.

Key words: aged oily sludge; thermochemical cleaning; surfactant

含油污泥产生于原油开采、储运和油品加工过程中,产出量大,含有的有毒有害物质成分复杂,严重危害产出区域周边生态环境及人类健康^[1]。同时油泥中含有大量的可燃物质,可以进行回收资源化利用。含油污泥的常规处理方法有固化法、焚烧法和填埋法等。传统方法存在大面积占用土地资源、能耗大且油品回收率低等缺点。新兴的热化学清洗法、萃取法、超热蒸汽喷射法、热解法和生物处理等技术具有更高的能源和环保效率^[2-5]。热化学清洗法主要是利用减小溶液的表面张力、改变油泥表面的润湿性和破坏油泥的刚性界面膜等机理完成油、水、泥的三相分离。目前国内外含油污泥热化学

清洗技术主要应用于含油量较高、乳化较轻的落地原油和油砂的原油回收处理。老化油泥主要产生于野外开采过程,很难进行及时处置。由于长期暴露于空气中,老化油泥具有油泥结合紧密、含油率低、油组分复杂等特点,表现出相对于新污染油泥更难分离处理的特征。张强等^[6]运用生物堆肥的方式对胜利油田老化油泥进行一年的堆肥实验,结果发现不同分子量的烃有较大降解差异,随着苯环数的增加降解率下降。塔河油田地处新疆塔里木盆地北部,有近 30 年的发展史,原油开采利用过程中产生的部分老化油泥堆积时间长达数年甚至 10 年以上,属于多年老化油泥。本文采用复配清洗剂对该油泥

收稿日期:2021-01-29;修回日期:2021-04-05

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2018YFC1801905);广西创新驱动发展专项资助项目(桂科 AA18118013)

作者简介:廖长君(1976-),男,博士,高级工程师,研究方向为污染土壤及地下水治理,1028128863@qq.com;卢友志(1988-),男,硕士,讲师,研究方向为污染土壤及地下水治理,通讯联系人,luyzmail@163.com。

进行热化学清洗实验,考察了清洗药剂配比、温度、时间等因素对残油率的影响,优化了相关参数,以期工业应用提供参考。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

老化油泥样品取自塔河油田,外观为黑色块状物,有浓厚的石油气味。含水率参照 GB/T 260—1977《石油产品水分测定法》测定,含油率参照 HJ 1051—2019《土壤石油类的测定-红外分光光度法》测定,固相含量 = 100% - 含水率 - 含油率。经测定,该样品含水率为 3.2%、含油率为 12.9%、固相含量为 83.9%。四氯乙烯等试剂均为市场采购分析纯。复配表面活性剂 QDY-9、混合碱 QDG-9,自制。

HH-4 数显恒温水浴锅、JJ-4A 六联电动搅拌机,常州普天仪器制造有限公司;101-1AB 电热鼓风干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司;OIL-460 型红外分光测油仪,北京华夏科创仪器股份有限公司;HY-2A 调速多用振荡器,常州金坛良友仪器有限公司。

1.2 清洗过程

称取 30 g 老化油泥样品于 500 mL 烧杯中,加入指定量的表面活性剂和混合碱后转入研钵,先加少量热水研磨油泥和药剂的混合物以降低油与泥之间的附着力,将研磨后的浆状混合物转入 500 mL 烧杯中,按一定液固比补充剩余热水。达到温度后,将烧杯置于水浴槽中在一定转速下开始清洗。清洗后,静置 30 min,刮去浮油烘干,取下层油泥烘干。烘干后,用四氯乙烯提取油泥中的油。根据式(1)计算油泥中的残油率^[7]。

$$\omega = \{\rho \times 100 / [D \times m \times (1 - f)]\} \times 0.1 \times 100\% \quad (1)$$

其中: ω 为残油率,%; m 为提取过程中所用油泥的质量,g; f 为原始油泥含水率,%; ρ 为红外测油仪测得四氯化碳中油的含量,mg/L; D 为稀释倍数。

2 结果与讨论

2.1 药剂添加量的影响

在温度 85℃、固液比 1:4、搅拌机转速 200 r/min、清洗时间 30 min 条件下,分别在固定 QDY-9 添加量为 5% 时,改变 QDG-9 添加量;固定 QDG-9 添加量为 9% 时,改变 QDY-9 添加量。药剂添加量和药剂复配对油泥残油率和回收量的影响如图 1 所示。

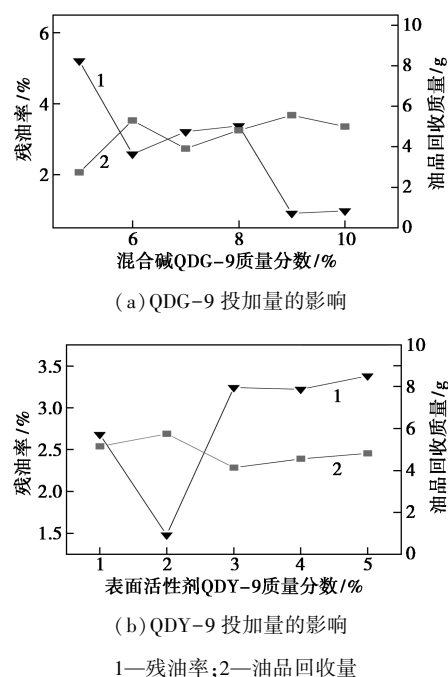


图 1 药剂投加量对残油率和油品回收量的影响

在 QDY-9 添加量为 5% 的条件下,QDG-9 添加量对油泥残油率和油品回收量的影响如图 1(a) 所示。由图 1(a) 可知,随着 QDG-9 添加量增加,残油率逐渐降低,回收油质量趋于逐渐升高,QDG-9 添加量达到 9% 后残油率趋于稳定。QDG-9 主要成分为硅酸钠,硅酸钠可以与石油中的某些极性基团(如胶质、沥青质)生成盐,使水溶性增加,而石油中的酸性物质(如环烷酸类)可以被皂化,形成的表面活性剂有利于油、泥分离;硅酸钠还可以降低表面活性剂的临界胶束浓度(CMC),CMC 越小越容易形成胶束^[8-11]。从油泥外观可以看出,当混合碱药剂用量达到 9% 时,热洗后油泥颜色更接近土黄色。

固定 QDG-9 质量分数为 9%,QDY-9 添加量对油泥残油率和油品回收量的影响如图 1(b) 所示。由图 1(b) 可知,随着 QDY-9 用量增加,残油率先降低后升高,回收油品量先升高后降低,当 QDY-9 添加量为 2% 时残油率最低,回收油品量最多。从油泥外观也可以看出,此时热洗后油泥颜色更接近土色。原因是 QDY-9 的主要成分为非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂,二者的除油本质不同^[12]。非离子表面活性剂质量分数低时可发生吸附,浓度增大时形成大量胶束导致溶液中游离表面活性剂分子数量下降,混合物黏度增加,不利于固相表面油脱落;对于阴离子表面活性剂,随其浓度增加阴离子基团负电荷发生排斥,药剂吸附量减少,影响含油污泥的分离效果。综上可知,清洗剂适宜的添加量为

9% QDG-9+2% QDY-9。

2.2 清洗温度对残油率和油品回收量的影响

在复配清洗剂9% QDG-9+2% QDY-9、固液比1:4、转速200 r/min、清洗时间30 min条件下,清洗温度对油泥残油率和油品回收量的影响如图2(a)所示。由图2(a)可知,温度在60~70℃时残油率相对较高,当温度超过70℃,随着温度升高,残油率逐渐降低,回收油品的质量也逐渐增大。由油泥外观可知,在60和70℃下清洗后油泥的颜色为灰褐色,在85和90℃下清洗后油泥的颜色已基本接近土色。温度较低时,含油污泥黏度较大,聚集能力强,药剂活性低,只能分离浅表油泥^[13];温度升高,黏度降低,油膜粘附能力减弱,油水密度差增大,洗脱出的油凝聚成油珠上浮,油水界面清晰,易于分离。此外,温度升高也提高了QDY-9的活性。而温度过高,水分蒸发较快降低了液固相接触面积,不利于油泥分离,底泥残油浓度增大,而且温度越高系统能耗越大^[14-16]。

2.3 液固比对残油率和油品回收量的影响

在复配清洗剂9% QDG-9+2% QDY-9、温度为85℃、转速200 r/min、清洗时间30 min条件下,液固比对油泥残油率和油品回收量的影响如图2(b)所示。由图2(b)可知,残油率随着液固比增大先减小后急剧增加再大幅减小。当液固比为4:1时残油率为1.48%,油品回收量也相对较多,此时清洗后油泥颜色最接近土黄色。液固比大于4:1后,随着液固比的增大,残油率先上升后降低。液固比较小时,药剂与油泥颗粒不能充分接触,导致清洗效率较低,同时加水量过少也不利于油与泥的分离,无法方便地取出下层泥沙^[17];液固比过大时,容易形成水包油型乳状液,分离的油组分不能完全上浮,同时吸附在土壤表面过量的表面活性剂使得分离出的油污被重新吸附到土壤表面,从而降低了含油污泥清洗效果^[18]。

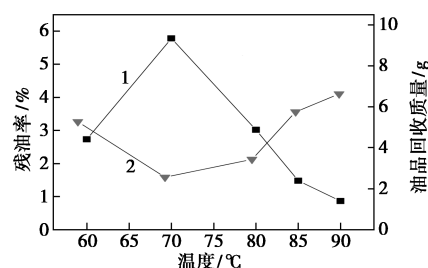
2.4 搅拌速率对残油率和油品回收量的影响

在复配清洗剂9% QDG-9+2% QDY-9、温度为85℃、液固比4:1、清洗时间30 min条件下,搅拌速率对油泥残油率和油品回收量的影响如图2(c)所示。由图2(c)可知,油泥的残油率随着搅拌器转速增加先降低后升高,200 r/min时达到最小值,当搅拌速率大于200 r/min时残油率变大。回收油品质量随着拌器转速增加先升高后基本维持稳定。由油泥外观可以看出,当搅拌器转速为200 r/min时,底

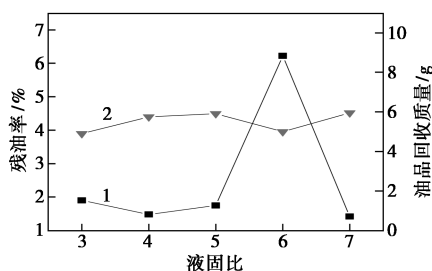
泥颜色最接近土色。清洗过程需要一定的搅拌速率才能使清洗剂和油泥混合均匀,充分地接触有利于残油率减小;但搅拌速率过大会增强油水乳化倾向,形成水包油型乳化液,影响清洗效果^[19-20]。

2.5 搅拌时间对残油率和油品回收量的影响

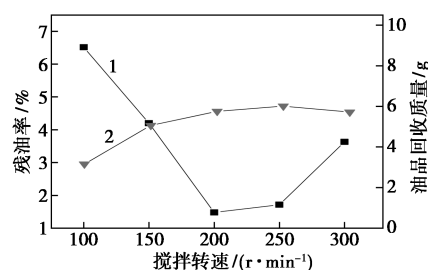
在复配清洗剂9% QDG-9+2% QDY-9、温度为85℃、液固比4:1、转速200 r/min条件下,清洗时间对油泥残油率和油品回收量的影响如图2(d)所示。由图2(d)可知,油泥的残油率随着时间的增长先下降后增加,回收油品质量逐渐增加后趋于稳定。由油泥外观可以看出,清洗后底泥颜色逐渐变浅,接近



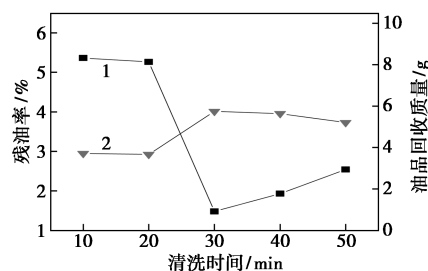
(a) 温度的影响



(b) 液固比的影响



(c) 搅拌速率的影响



(d) 清洗时间的影响

1—残油率;2—油品回收量

图2 工艺条件对油泥残油率和油品回收量的影响

土色。当时间达到 30 min 时,化学清洗剂与油泥基本混合均匀,清洗效率最高。搅拌时间短,化学清洗剂与污泥不能充分接触,难以达到良好的除油脱水效果^[21];而搅拌时间持续延长,脱油率下降,可能的原因是搅拌时间过长使老化油泥的黏度升高、流动性变差,导致乳化形成水包油型乳液,从而阻碍进一步的油水分离^[22]。

2.6 正交实验分析

为优化各项参数,用 9% QDG-9+2% QDY-9 复配清洗剂清洗油泥,以残油率为指标,对清洗温度、液固比、搅拌速率、清洗时间进行 $L_9(3^4)$ 正交实验。表 1 为正交实验因素水平表,表 2 为正交实验结果。极差分析说明各因素对清洗后残油率影响的大小关系为:温度>搅拌速率>液固比>清洗时间。因此在工程设计中,应优先考虑清洗温度对油泥清洗效率的影响。从各因素水平均值可见,各工艺因素最佳组合为清洗温度 90℃、液固比 4:1、搅拌速率 200 r/min、时间 30 min,此时残油率最低。按上述参数重复 3 次实验,测定残油率,结果为 $0.85\% \pm 0.12\%$ 。

表 1 正交实验因素水平表

水平	清洗温度/℃	液固比	搅拌速率/(r·min ⁻¹)	时间/min
	A	B	C	D
1	70	4:1	100	20
2	80	5:1	150	30
3	90	6:1	200	40

表 2 正交实验结果

编号	因素				残油率/ %
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	6.43
2	1	2	2	2	6.92
3	1	3	3	3	5.99
4	2	1	2	3	3.56
5	2	2	3	1	3.61
6	2	3	1	2	3.44
7	3	1	3	2	0.87
8	3	2	1	3	1.64
9	3	3	2	1	2.22
K_1	6.45	3.62	3.84	4.09	
K_2	3.54	4.06	4.23	3.74	
K_3	1.58	3.88	3.49	3.73	
R	4.87	0.44	0.74	0.36	

按照正交实验确定的最佳因素水平对老化油泥进行一级清洗,静置分层,再除油除水;按照相同条件对油泥进行二次清洗,残油率降至 0.75%,下降了 0.1% 左右。这可能是由于经过一级清洗后残油率已经较低,或所用清洗剂对残余污泥组分洗涤无效或者效果很差。所以,确定洗涤次数为 1 次。油泥经过一级热清洗前后的扫描电镜见图 3。热清洗前油泥表面较平滑,结构紧实,吸附的油分布满黏土表面,并与黏土聚集在一起难以分离;热清洗后的油泥结构松散,颗粒之间并没有聚集在一起,呈块状结构,并存在孔洞,无固定形态,表面不平滑。

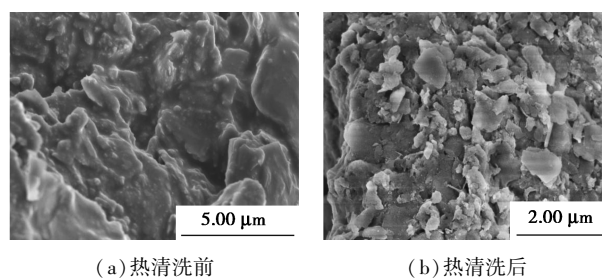


图 3 油泥热洗前后扫描电镜图

3 结论

(1)“混合表面活性剂+混碱”复配化学清洗剂热清洗多年老化油泥的方法基本可行。当复配剂量 9% QDG-9+2% QDY-9、清洗温度 85℃、搅拌速率 200 r/min、液固比 4:1、搅拌时间 30 min 时,油泥含油率从 12.9% 降至 1.48%。

(2)各因素对油泥残油率影响关系依次为:温度>搅拌速率>液固比>清洗时间,因此在工程应用中首先要选定适宜的清洗温度,并且控制搅拌速率。一级热清洗即可,不需二级清洗。

参考文献

- [1] 赵衡振,陈德珍,洪臻,等.含油污泥热解工艺及目标产物定位[J].石油学报(石油加工),2020,36(3):557-567.
- [2] 李颖,陈曦,李秀敏,等.化学热洗处理含油污泥工程应用[J].油气田环境保护,2018,28(1):14-16,60.
- [3] Gong Z, Liu C, Wang M, et al. Experimental study on catalytic pyrolysis of oil sludge under mild temperature [J]. Science of The Total Environment, 2020, 708:135-139.
- [4] 罗宽勇,韩冬云,曹祖宾.油泥与油砂尾砂共混萃取回收油泥油的工艺研究[J].石油炼制与化工,2017,48(10):66-70.
- [5] 刘雨烟.Fenton 试剂氧化处理油田污泥实验研究[J].石油化工应用,2017,36(8):120-125.
- [6] 张强,傅晓文,季蕾,等.生态堆技术修复老化油泥污染土壤[J].环境工程学报,2017,11(11):6142-6146.

(下转第 168 页)

- 研究[J].中国环境科学,2019,39(5):2021-2027.
- [9] Asfaram A, Ghardi M, Hajati S, *et al.* Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe₃O₄-nanoparticle-loaded activated carbon[J]. Ultrason Sonochem, 2017, 34: 1-12.
- [10] Asfaram A, Ghaedi M, Goudarzi A, *et al.* Response surface methodology approach for optimization of simultaneous dye and metal ion ultrasound-assisted adsorption onto Mn doped Fe₃O₄-NPs loaded on AC: Kinetic and isothermal studies[J]. Dalton Trans, 2015, 44(33): 14707-14723.
- [11] 王建丽, 鹿必阳, 杨俊杰. 铅柱撑蒙脱石对油酸钠的吸附试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2019, 39(2): 111-115.
- [12] Tripathi P, Srivastava V C, Kumar A. Optimization of an azo dye batch adsorption parameters using box-behnken design[J]. Desalination, 2009, 249(3): 1273-1279.
- [13] Asfaram A, Ghaedi M, Hajati S, *et al.* Rapid removal of auramine-O and methylene blue by ZnS:Cu nanoparticles loaded on activated carbon: A response surface methodology approach[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 53(7): 80-91.
- [14] 殷雪妍, 张艾, 刘亚男. 过氧化钙去除水中糖皮质激素的响应面分析[J]. 中国环境科学, 2018, 38(2): 608-615.
- [15] Khataee A, Sheydaei M, Hassani A, *et al.* Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO₂/montmorillonite nanocomposite[J]. Ultrason Sonochem, 2015, 22(1): 404-411.
- [16] 韦科陆, 唐艳葵, 童张法, 等. 微波辅助制备柱撑膨润土对刚果红的吸附性能[J]. 过程工程学报, 2010, 10(3): 503-507.
- [17] 孙志勇, 严彪, 王爱民, 等. 改性膨润土对刚果红的吸附动力学及热力学研究[J]. 硅酸盐通报, 2017, 4(36): 62-67.
- [18] Belachew N, Bekele G. Synergy of magnetite intercalated bentonite for enhanced adsorption of Congo red dye[J]. Silicon, 2020, 12(3): 603-612.
- [19] 汤睿, 张寒冰, 施华珍, 等. CTAB 改性磁性膨润土对刚果红和酸性大红的吸附[J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(3): 748-757.
- [20] Vimonses V, Jin B, Chow C W. Insight into removal kinetic and mechanisms of anionic dye by calcined clay materials and lime[J]. J Hazard Mater, 2010, 177(13): 420-427.
- [21] 王瑜, 孙鹏跃, 种响楠. 碳羟基磷灰石对模拟 CR 染料废水吸附性能的研究[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(4): 599-608.
- [22] 付秋平, 刘秋霞, 王洋, 等. 金属有机骨架材料 Cu-3(BTC)₂ 对 CR 的吸附[J]. 化工环保, 2019, 39(4): 471-475.
- [23] 罗彦伟. 超声波强化沸石分子筛离子交换吸附传质过程的研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2008.
- [24] 符剑刚, 贾阳, 李政, 等. 磁性生物炭负载 Mg-Fe 水滑石的制备及其吸附水中 Cd(II) 和 Ni(II) 的性能[J]. 化工环保, 2019, 39(5): 574-580.
- [25] 石家豪, 韩非, 邱磊, 等. 复合改性粉煤灰对磷的吸附性能[J]. 化工环保, 2020, 40(2): 74-79.
- [26] 王殊凡, 徐卫华, 刘云国, 等. 壳聚糖/改性平菇复合吸附剂对 Cr(VI) 的吸附特性[J]. 中国环境科学, 2019, 39(8): 3264-3270. ■

(上接第 162 页)

- [7] Chen Y, Hu S, Li J, *et al.* Improvement on combustible matter recovery in coal slime flotation with the addition of sodium silicate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 603. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125220.
- [8] 刘程. 表面活性剂应用大全(修订版)[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1997: 497-507.
- [9] Dey A, Sandre V, Marangoni D G, *et al.* Interaction between a non-steroidal anti-inflammatory drug (ibuprofen) and an anionic surfactant (AOT) and effects of salt (NaI) and hydrotrope (4-4-4)[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2018, 122(14): 3974-3987.
- [10] 肖楠, 朱玲, 王春雨, 等. 含油污泥化学清洗处理实验研究与工艺参数优化[J]. 环境工程学报, 2019, 13(5): 1202-1208.
- [11] Ramirez D, Collins C D. Maximisation of oil recovery from an oil-water separator sludge: Influence of type, concentration, and application ratio of surfactants[J]. Waste Management, 2018, 82: 100-110.
- [12] Chen G, Cheng C, Zhang J, *et al.* Synergistic effect of surfactant and alkali on the treatment of oil sludge[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 183. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106420.
- [13] 刘自强. 炼油厂含油污泥萃取分离实验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2016.
- [14] 杨飞飞, 回军, 李宝忠, 等. 热化学清洗法处理罐底油泥的研究[J]. 当代化工, 2014, 43(6): 890-892.
- [15] 荆国林, 霍维晶, 崔宝臣. 含油污泥中的原油回收[J]. 油气田地面工程, 2007, (12): 32, 42.
- [16] 刁潘, 刘静, 张永奎, 等. 阴离子/非离子表面活性剂体系洗涤含油污泥[J]. 化工进展, 2014, 33(10): 2753-2757.
- [17] 李建柱, 李晓鸥, 刘洁, 等. 水-剂-空气法处理油田油泥技术的研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(1): 62-66.
- [18] 肖楠, 朱玲, 王春雨, 等. 含油污泥化学清洗处理实验研究与工艺参数优化[J]. 环境工程学报, 2019, 13(5): 1202-1208.
- [19] 焦龙, 程超, 闫昕, 等. 表面活性剂-碱协同处理老化油泥工艺[J]. 油田化学, 2019, 36(3): 535-539.
- [20] 赵阳, 戴跃玲, 李晓鸥, 等. 热水洗法处理油田油泥技术的研究[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2011, 31(2): 14-16, 44.
- [21] Duan M, Wang X, Fang S, *et al.* Treatment of Daqing oily sludge by thermochemical cleaning method[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 554(5): 272-278.
- [22] 蒲跃琪, 于超, 李志良, 等. 鼠李糖脂强化热化学洗涤落地油泥研究[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2014, 33(6): 572-575. ■