

文章编号: 1005—8893 (2003) 01—0024—03

油田含油污泥处理工艺条件的研究^{*}

罗士平¹, 周国平¹, 张 齐²

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 含油污泥是油田的重要污染源, 含油污泥处理尤其是老化时间较长的含油污泥的处理尚无成熟的工艺。考察了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠和非离子表面活性剂聚氧乙烯月桂基醚的复配及碱的加入, 对老化时间长达半年的含油污泥脱油率的影响。实验表明: 搅拌温度 70 ℃、搅拌强度为 400 r/min、搅拌时间 40 min、十二烷基苯磺酸钠的质量分数为 0.01%, 聚氧乙烯月桂基醚的质量分数为 0.01% 时, 脱油率达 56.21%。

关键词: 含油污泥; 表面活性剂; 环境保护

中图分类号: X 741

文献标识码: A

油田含油污泥主要是指由于各种原因造成的落地原油与泥土形成的含油污泥, 以及油田正常生产中系统排出的含油泥砂。污泥暴露在环境中, 不仅造成了环境污染, 而且占用了日益减少的可耕地资源。油泥的成分相当复杂, 堆放时间越长, 处理难度越大^[1], 由于处理设备一次性投资较高, 经济效益较低, 国内外尚无较为成熟的工艺和设备。油泥既是生产中的废物, 又是可贵的二次资源, 如果对这些油泥进行有组织地收集, 并开发和研究出适当的方法回收原油, 那么, 不仅可以收回大量的资源, 还可以减轻环境污染。目前, 国内外处理油泥的主要方法有: 填埋法、含油污泥固化制造固体燃料、化学破乳回收原油法、生物处理法、溶剂萃取法等等^[2]。其中填埋封存、焚烧法, 会造成二次污染, 而生物处理法是今后发展的方向之一, 但选择合适的菌种及处理条件较难, 代价高, 而且仅对含油率较低的油泥有效。本实验研究对象是老化时间较长的落地原油与泥土形成的含油污泥, 采用通过表面活性剂复配的热化学方法进行原油回收。实验结果表明: 表面活性剂用量少, 原油回收率较高。

1 实验部分

1.1 试 剂

十二烷基苯磺酸钠 (以下简称 LAS), 上海第六试剂厂; 聚氧乙烯月桂基醚 (以下简称 POELE), 美国 Ubichem 公司; 无水 Na₂CO₃ (AR), 上海虹光化工厂; 三氯甲烷 (AR), 上海化学试剂公司。

1.2 仪 器

索氏萃取器, 上海振兴玻璃仪器厂; 水分测定器, 上海振兴玻璃仪器厂; HT-431 数字测速器, 日本 SOKKI 公司; JJ-3 六连电动搅拌器, 江苏金坛市恒丰仪器厂。

1.3 样品组成分析方法

含油污泥 (辽河油田, 堆放时间半年以上) 水分测定按石油产品水分测定法 GB260—77, 测得平均含水率为 12.60%; 含油率的测定按文献 [3], 即按四分法从样品中各取 3 份泥样, 每份准确称

* 收稿日期: 2002—10—15

基金资助: 江苏工业学院科技基金资助

作者简介: 罗士平 (1964—), 男, 江苏淮安人, 副教授, 从事物理化学教学与科研工作; 2—现在齐鲁石化公司工

量，放入烘箱中在一定温度下加热、烘干数小时至恒重，以除去其中的水分，然后将泥样倒入滤纸筒中，将其放在索氏提取器的渗滤器中，在 70 ℃水浴中用氯仿做溶剂回流 4 ~ 5 h，使每小时提取器的循环次数控制在 24 次。待渗滤器中的氯仿变为无色便停止加热，冷却 10 min。然后，蒸馏、回收氯仿，原油放置 10 h 后称量，利用差减法求出样品中的含油率，测得平均含油率为 25. 10 %。

2 结果与讨论

2. 1 搅拌温度的确定

从表 1 可以看出含油污泥的脱油率随搅拌温度的升高而升高，在 90 ℃时脱油率最高。这是因为温度升高，原油粘度降低，热膨胀使得油膜粘附能力减弱，在水洗中易于与泥砂分离。但是，考虑到在 90 ℃时水分蒸发较快，不利于搅拌，而且温度越高能耗越大，所以综合考虑认为 70 ℃的搅拌温度较为适宜。

表 1 不同搅拌温度对除油率的影响

	1 号样	2 号样	3 号样	4 号样
搅拌温度/℃	30	50	70	90
除油率，%	7. 93	17. 69	23. 19	27. 93

说明：搅拌时间为 40 min、搅拌强度为 400 r/min、固：液= 1：10。

2. 2 搅拌时间的确定

从表 2 可以看出含油污泥的脱油率随搅拌时间的增长而提高，当搅拌时间达到 60 min 时，脱油率最高。但是搅拌时间越长，能耗也越大，并且容易形成水包油（O/W）型乳状液，妨碍了油水进一步分离，故确定搅拌时间为 40 min。

表 2 搅拌时间对脱油率的影响

	1 号样	2 号样	3 号样
搅拌时间/min	20	40	60
除油率，%	17. 13	23. 47	25. 38

说明：搅拌温度为 70 ℃、搅拌强度为 400 r/min、固：液= 1：10。

2. 3 搅拌时固液比的确定

从表 3 可以看出脱油率与加入的水量成反比，当样品与水的质量比为 1：5 时，脱油率最高，但是此时由于水量较小，不利于搅拌，故确定样品与水的质量比为 1：10。

表 3 固液比对脱油率的影响

	1 号样	2 号样	3 号样	4 号样
固液比/（g/mL）	1：5	1：10	1：15	1：20
除油率，%	26. 69	23. 82	16. 25	6. 53

说明：搅拌时间为 40 min、搅拌温度为 70 ℃、搅拌强度为 400 r/min。

2. 4 搅拌强度的确定

从表 4 中可以看出含油污泥的脱油率随搅拌强度的增大而增大，但是，当搅拌强度过大时，油水混合易形成水包油（O/W）型乳状液，妨碍了油水进一步分离。当搅拌强度达到 400 r/min 时，脱油率最高，所以选择 400 r/min 的搅拌强度最为适宜。

表 4 搅拌强度对脱油率的影响

	1 号样	2 号样	3 号样	4 号样
搅拌强度/（r/min）	100	200	300	400
除油率，%	9. 80	12. 70	16. 81	22. 98

说明：搅拌时间为 40 min、搅拌温度为 70 ℃、固液比为 1：10。

2. 5 表面活性剂及电解质对脱油率的影响

表 5 考察了单一表面活性剂、单一表面活性剂加入电解质以及表面活性剂复配对脱油率的影响。

表 5 不同表面活性剂及电解质复配对脱油率的影响 %

	1 号样	2 号样	3 号样	4 号样	5 号样
LAS	0. 005	0. 01	0. 02	0. 03	0. 04
除油率	28. 450	39. 20	24. 62	7. 37	3. 27
POELE	0. 005	0. 01	0. 02	0. 03	0. 04
除油率	32. 830	43. 35	30. 68	12. 23	8. 33
LAS+ Na ₂ CO ₃	0. 005+	0. 01+	0. 02+	0. 03+	0. 04+
除油率	0. 12	0. 12	0. 12	0. 12	0. 12
除油率	32. 190	43. 70	27. 85	10. 36	5. 89
POELE+ Na ₂ CO ₃	0. 005+	0. 01+	0. 02+	0. 03+	0. 04+
除油率	0. 12	0. 12	0. 12	0. 12	0. 12
除油率	34. 460	45. 10	31. 87	14. 10	9. 60
POELE+ LAS	0. 005+	0. 01+	0. 02+	0. 03+	0. 04+
除油率	0. 01	0. 01	0. 01	0. 01	0. 01
除油率	48. 410	55. 86	42. 23	35. 02	23. 82

说明：搅拌温度为 70 ℃、搅拌时间为 40 min、搅拌强度为 400 r/min、固液比为 1：10。

表 5 表明：随着表面活性剂浓度的增加，脱油率先增加后减小，这是因为浓度大到一定时，对于阴离子表面活性剂而言，其阴离子基团的负电荷产生相互排斥，导致其吸附量减少；对于非离子表面活性剂而言，吸附分子之间排斥力随其距离靠近而增加，这也导致其吸附量减少，因而脱油率在质量分数为 0. 01 % 时达到最大。单一加入非离子表面活性剂聚氧乙烯月桂基醚 POELE 的脱油率比单一

加入阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 LAS 的脱油率要高, 而两者加入 0. 12%Na₂CO₃ 后, 脱油率都有所增加, 而后者即 Na₂CO₃ 与阴离子表面活性剂 LAS 复合使用的脱油率增幅大于前者。这是因为, 一方面加入 Na₂CO₃ 后会将原油中环烷酸类皂化成表面活性剂使活性增加, 另一方面由于它的加入, 压缩了表面活性剂的双电层厚度, 导致表面活性剂在水中的溶解度和 C. M. C 降低, 增加了吸附量和表面活性, 而且它对阴离子表面活性剂影响更显著, 因而对脱油更为有利。

而将阴离子表面活性剂 LAS 和非离子表面活性剂 POELE 进行复配, 脱油率更高, 这是因为非离子表面活性剂的加入, 使原来离子表面活性剂离子基团间斥力减弱, 另外, 聚氧乙烯链可吸附溶液中的钠离子而呈假阳离子性质, 与 LAS 离子基团间异性相吸, 在界面上会更加紧密地排列。

2. 6 正交实验

我们以原油回收率为实验指标, 采用正交实验法对搅拌温度、搅拌时间、表面活性剂的用量等影响因素进行进一步研究, 探讨各种实验条件之间的相互影响, 以便优化含油污泥处理技术条件, 结果见表 6。

从表 6 中可以看出, 4 个因素对原油回收率实验指标的影响大小顺序为: 非离子表面活性剂> 阴离子表面活性剂> 搅拌时间> 搅拌温度。各个因素较好的实验水平为: 搅拌温度 70 ℃、搅拌时间 40 min、阴离子表面活性剂的质量分数为 0. 01%, 非离子表面活性剂的质量分数为 0. 01%。

用上述条件进行验证实验, 脱油率为 56. 21%。

表 6 正交实验结果

序号	搅拌温度 / ℃	搅拌时间 / min	LAS 质量分 数/ (g/g)	POELE 质量分 数/ (g/g)	脱油率
1	50	20	0. 005%	0. 005%	44. 28
2	50	40	0. 010%	0. 010%	53. 62
3	50	60	0. 020%	0. 020%	34. 28
4	70	20	0. 010%	0. 020%	43. 17
5	70	40	0. 020%	0. 005%	50. 63
6	70	60	0. 005%	0. 010%	52. 86
7	90	20	0. 020%	0. 010%	39. 39
8	90	40	0. 005%	0. 020%	42. 93
9	90	60	0. 010%	0. 005%	49. 28
I	132. 18	126. 84	140. 07	144. 19	
II	146. 66	147. 18	146. 07	145. 87	
III	131. 60	136. 42	124. 30	120. 38	
R	15. 06	20. 34	21. 77	25. 49	

说明: 搅拌强度为 400 r/min、固液比为 1:10。

3 结 论

对于老化时间较长的含油污泥, 采取以下工艺参数时, 即搅拌强度为 400 r/min、搅拌时间为 40 min、搅拌温度为 70 ℃、水与污泥的质量比为 10:1、十二烷基苯磺酸钠 0. 01%、聚氧乙烯月桂基醚 0. 01%, 脱油效果较好, 水溶液可再添加药剂循环使用, 不会产生新的污染, 多次操作后泥土可达环保要求直接排放。

参考文献:

- [1] 常银环, 任红宇, 宋迎来. 油田含油泥砂的处理 [J]. 油气田地面工程, 1996, 15 (2): 33—34, 37.
- [2] 张秀霞, 耿春香, 冯成武. 溶剂萃取—蒸汽蒸馏法处理含油污泥 [J]. 上海环境科学, 2000, 19 (5): 228—229.
- [3] 谢重阁. 环境中石油污染物的分析技术 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1987. 72

Study on Process Conditions of Treatment of Petroleum—contaminated Soil

LUO Shi—ping, ZHOU Guo—ping, ZHANG Qi

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Soil contaminated with oil during crude production and transmission was an important pollution source. Until recently, there had been little matured process to treat soil contaminated with oil, especially which had exposed to air for a long time. Studies were carried out at the oil removal rate of oil—contaminated soil having long aging period by addition of complex anionic surfactant and non—ionic surfactant. The laboratory tests demonstrated that 56. 21% de—oiling rate of oil—contaminated soil, which piled up for a time more than a half year, was obtained under the condition of agitation temperature 70 ℃, agitation time 40 min, agitation speed 400 r/min, concentration of anionic surfactant and non—ionic surfactant 0. 01%, respectively.

Key words: petroleum—contaminated soil; surfactant; environmental protection