

# 不同类型清洗剂对含聚油泥清洗效果及界面性质的影响

王琦<sup>1</sup> 李美蓉<sup>1\*</sup> 祝威<sup>2</sup> 侯影飞<sup>2</sup> 孙方龙<sup>1</sup> 杨洲<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学(华东)理学院, 青岛 266580;

2. 胜利油田胜利勘察设计院有限责任公司, 东营 257000)

**摘要** 为解决聚驱采出液中产生的大量含聚油泥造成石油资源浪费和环境污染问题, 选用化学清洗法对含聚油泥进行处理。不同类型化学清洗剂对含聚油泥清洗效果的规律是: 无机型和非离子型清洗剂对含聚油泥清洗效果最好, 阴离子型清洗剂次之, 阳离子型清洗剂最差。优化了无机清洗剂  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和非离子型清洗剂 EL100 的脱油条件, 脱油率分别达到 91.12% 和 85.59%。不同类型清洗剂清洗含聚油泥的脱油率与油水界面性质具有明显的关联性, 即脱油率越高, 水相电导率越小, 油滴 Zeta 电位绝对值越小, 油滴中值粒径越大, 油水界面张力越小。

**关键词** 化学清洗法 含聚油泥 脱油率 界面性质

中图分类号 X705 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)05-1739-05

## Polymer sludge cleaning effects of different types of detergents and their influence on interfacial properties

Wang Qi<sup>1</sup> Li Meirong<sup>1</sup> Zhu Wei<sup>2</sup> Hou Yingfei<sup>2</sup> Sun Fanglong<sup>1</sup> Yang Zhou<sup>1</sup>

(1. College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266555, China;

2. Shengli Oilfield Shengli Engineering Consulting Co. Ltd., SLECC, Dongying 257000, China)

**Abstract** To solve the oily waste and environmental pollution problem caused by the sludge generated in polymer flooding produced fluid, chemical cleaning method was selected to deal with the polymer sludge. The law of cleaning effect of different types of detergents showed that the optimal detergents were inorganic and non-ionic detergents, followed by anionic detergents, the cationic detergents were the worst. After optimizing the cleaning conditions, the deoiling rate of ingredient  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  and ingredient EL100 could rise to 91.12% and 85.59%, respectively. There was obvious relevance between deoiling rate of different types of ingredients and the interfacial properties, that was the higher the deoiling rate, the lower the water phase conductivity, the smaller the Zeta potential value of oil droplets, the greater the median size of oil droplets, the lower the interfacial tension.

**Key words** chemical cleaning method; polymer sludge; deoiling rate; interfacial property

随着聚合物驱油在油田的广泛应用, 采出液中聚合物(HPAM)含量大幅度增加。采出液中的油、水、固体颗粒、聚丙烯酰胺 HPAM、水处理剂聚合氯化铝 PAC 和一些驱油及采出液处理过程中的表面活性剂相互作用, 形成了性质非常稳定的一类含聚油泥, 沉积在油罐底部。外排的油泥如果不加处理露天堆放, 会造成石油资源的浪费和环境污染, 因此, 研发出一种经济实用的方法对油泥进行无害化处理和污油回收, 不仅会回收大量的能源, 且能产生一定的经济效益<sup>[1]</sup>。目前, 对油泥进行处理的方法很多, 常用的有焚烧法、热解吸法、溶剂萃取法和生物处理技术等, 但由于焚烧法浪费能源且对环境污

染较大, 其他 3 种方法需要较高的技术和设备要求<sup>[2]</sup>, 因此, 本实验选用节能环保的化学清洗法对含聚油泥进行处理。

前人对化学清洗法处理普通油泥有较多的研究, 并取得较好的清洗效果, 但这些方法对于含聚油泥的处理效果并不理想。本实验主要针对含聚油泥特殊的稳定性, 考察不同类型化学清洗剂对于含聚油泥的清洗效果, 并通过界面性质的考察, 探究清洗剂类型与含聚油泥的作用机理。

收稿日期: 2010-09-21; 修订日期: 2011-04-14

作者简介: 王琦(1985~), 女, 硕士研究生, 主要从事油田化学方面的研究工作。E-mail: hcfwq2009@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: lmrong888@163.com

## 1 实验部分

### 1.1 样品性质

实验中所用的含聚油泥于2006年9月取于胜利油田孤六区块,颜色灰黑,粘稠状并伴有恶臭。经测试,含聚油泥密度为1.0056 g/mL,酸值0.25 mg KOH/g,其组成(质量分数)为:油12.13%,水84.07%,泥3.8%,HPAM含量149 mg/L,Al<sup>3+</sup>含量5 920 mg/L。

### 1.2 主要试剂

甲苯、石油醚(60~90℃)、NaOH,国药集团;不同类型的化学清洗剂,见表1。

### 1.3 实验仪器

JJ-2型增力电动搅拌器;202型可调恒温干燥箱;DDS-11A电导率仪;JS94H型微电泳仪;马尔文激光粒度仪(Malvern Mastersizer S)。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 含聚油泥组分测定方法

含水率=(含聚油泥中水的质量/含聚油泥质量)×100%,含聚油泥中水的质量用回流法(GB/T260-1977)测定出水体积换算得出;含泥率=(含聚油泥中固相质量/含聚油泥质量)×100%,含聚油泥中固相质量用甲苯抽提法测定;含油率=1-含水率-含泥率;HPAM含量测定:淀粉-碘化镉比色法<sup>[3]</sup>;Al<sup>3+</sup>含量测定:EDTA返滴定测Al<sup>3+</sup>。

#### 1.4.2 含聚油泥清洗实验

称取一定质量(*m*)的油泥于烧杯中,加入适量的水、清洗剂,将烧杯至于水浴锅中,在适合的pH值、温度、转速和时间等条件下用增力电动搅拌器进

行搅拌,作用完全后静置观察油水泥三相的分离情况。将上层的油除去,中间层连同剩下的泥转入恒重的烧杯中,烘干后称重,得烘干后剩余油泥质量(*m'*),根据脱油率计算公式可以计算出脱油率,以此表示清洗效果好坏。

$$\text{脱油率} = \frac{m' - m \times \text{含泥率}}{m \times \text{含油率}} \times 100\% \quad (1)$$

#### 1.4.3 界面性质测定项目及方法

(1) 电导率、油滴Zeta电位值和油滴中值粒径的测定

选择各类型中有代表性的清洗剂对含聚油泥进行清洗,放置后选取水层测定水相电导率、油滴Zeta电位值和油滴中值粒径。

(2) 界面张力测定

用甲苯提取含聚油泥中的原油,配制甲苯模型油,滴体积法<sup>[4]</sup>测定甲苯模型油与清洗剂溶液间的界面张力。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同类型清洗剂结构与清洗效果的关系

含聚油泥组成复杂,在油水泥中存在着多个界面。选用化学清洗法处理含聚油泥的关键在于利用清洗剂降低界面张力,破坏含聚油泥体系的稳定性<sup>[5]</sup>。不同清洗剂对于体系的作用性质不同,化学清洗法的关键在于选用合理正确的化学清洗剂。实验中选取了无机类和有机类(非离子型、阴离子型和阳离子型)的清洗剂,考察清洗剂结构与清洗效果的关系。清洗剂结构及对含聚油泥的处理效果如表1所示。

表1 不同类型清洗剂清洗油泥的脱油率

Table 1 Deoiling rates of different types of detergents

类型	分类	清洗剂	代表	脱油率(%)	
非离子型	醇酚类	脂肪醇聚氧乙烯醚	AEO-9	25.80	
		烷基酚聚氧乙烯醚	OP-10	0.30	
		蓖麻油聚氧乙烯醚	EL100	78.34	
		PO-EO-十八醇醚	SP169	69.08	
	酯类	山梨醇酐单硬脂酸酯	span80	1.28	
		胺类	四乙胺五胺-EO-PO	AE9901	75.83
		树脂类	酚醛胺树脂嵌段聚醚	TA1031	69.25
高分子类	树枝状高分子	SD-2	68.87		
阴离子型	磺酸盐	脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠	AES	29.92	
	羧酸盐	脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐	SS-264	28.95	
阳离子型	季铵盐	十六烷基三甲基溴化铵	CTAB	0.00	
	醚类	阳离子氯代聚醚	—	5.60	
无机型	—	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	—	87.84	

比较表 1 中选取的 13 种不同结构清洗剂的脱油率可看出,无机型清洗剂脱油率最高;非离子型清洗剂的脱油率较高;阴离子型清洗剂清洗后脱油率较低;阳离子型清洗剂使油水泥三相混为一相,清洗效果很差。在非离子型清洗剂中,醇酚类 SP169、胺类 AE9901、树脂类 TA1031 和树枝状高分子 SD-2 等清洗效果较好,这些清洗剂在结构上都属于长链结构,这说明长链结构对清洗含聚油泥较有优势。

## 2.2 清洗配方的优化实验

选择清洗效果较好的无机清洗剂  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和非离子清洗剂 EL100 分别作为配方一和配方二的主剂,对其清洗条件进行优化,以期能进一步提高脱油率。

### 2.2.1 配方一清洗条件优化

由于  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液显碱性,且前期实验发现碱性环境有利于油泥乳状液破乳,因此不需调节  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  清洗液的酸碱性。实验对清洗剂  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的浓度、清洗时间、清洗温度、水油比和搅拌速度进行优化。

通过对清洗条件进行优化实验,确定配方一的清洗条件为: $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的浓度为 3 000 mg/L,清洗时间 2 h,清洗温度 70℃, $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的水油比为 5:1,增力搅拌器的搅拌速度 300 r/min,此条件下脱油率可达 91.12%。

### 2.2.2 配方二清洗条件的优化

改变清洗剂后,由于水油比和搅拌速度对脱油率的影响不是很大,对配方二清洗条件的优化中沿用配方一中的水油比和搅拌速度,仅对清洗剂 EL100 的浓度、清洗时间、清洗温度和清洗体系的 pH 值进行条件实验,通过优化实验,确定配方二的清洗条件为:非离子清洗剂 EL100 浓度为 600 mg/L,清洗时间 1 h,清洗温度 70℃,清洗体系 pH = 9,水油比为 5:1,搅拌速度 300 r/min,此条件下脱油率可达 85.59%。

## 2.3 不同类型清洗剂对含聚油泥界面性质影响

实验中选择的清洗剂有清洗效果较好的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、EL100、SP169、AE9901 和 SD-2,清洗效果一般的 AES 和 AEO-9 和清洗效果较差的 CTAB 和 OP-10,从界面性质上说明清洗剂对含聚油泥的作用影响。

### 2.3.1 不同类型清洗剂对油泥处理后水相电导率的影响

电导率取决于电解质的本性与浓度以及介质的

介电常数,在相同的连续相中,则取决于电解质及其浓度<sup>[6]</sup>。在本文中,以蒸馏水为连续相(电导率为 0),则电导率的大小就取决于清洗剂、水中离子和固体颗粒的含量。油泥清洗效果越好,则水相越澄清,所含杂质越少,电导率越小。因此,可通过比较水相的电导率值大小来考察不同类型清洗剂对含聚油泥的作用效果,以研究不同类型清洗剂对含聚油泥的作用规律。

用一定量的清洗剂在清洗温度 70℃ 下清洗含聚油泥 2 h,静置 2 h 后,取其水相,分别考察不同类型非离子清洗剂和离子型清洗剂清洗含聚油泥后水相的电导率,结果如图 1 和图 2 所示。

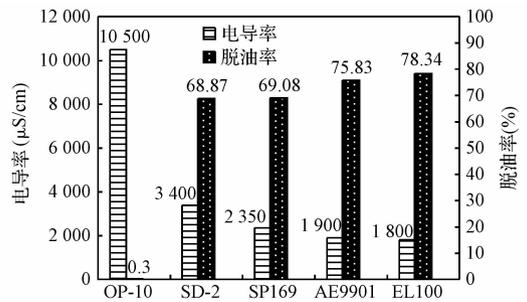


图 1 非离子型清洗剂对水相电导率的影响

Fig. 1 Non-ionic detergents affection on aqueous phase electric conductivity

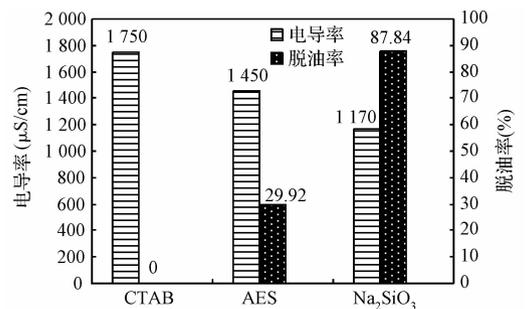


图 2 离子型清洗剂对水相电导率的影响

Fig. 2 Ionic detergents affection on aqueous phase electric conductivity

由图 1 和图 2 可知,经清洗剂作用后,脱油率越高,即处理效果越好,则水相就越干净,所含的杂质也就越少,导致电导率就越小。

### 2.3.2 不同类型清洗剂对油泥处理后水相油滴 Zeta 电位的影响

水包油乳状液以双电层稳定为主<sup>[7]</sup>,当 Zeta 电位的绝对值较大时,双电层对乳状液体系起主要稳定作用。油滴和泥土颗粒表面带有较多的负电

荷<sup>[8]</sup>,使各颗粒之间的静电斥力增强,不利于絮凝,从而增强了体系的稳定性,降低清洗剂对油泥体系的清洗效果。

用一定量的清洗剂在水浴温度 70℃ 下清洗含聚油泥 2 h,静置 2 h 后,分别取其水相,考察 CTAB、AES、SD-2、AE9901、EL100 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 6 种清洗剂清洗后水相的 Zeta 电位,结果如图 3 所示。

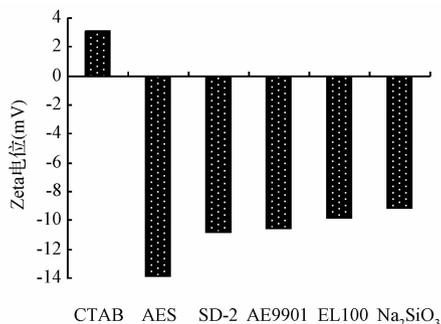


图3 不同类型清洗剂清洗油泥后水相油滴 Zeta 电位

Fig.3 Oil Zeta potential in aqueous phase of different types of detergents

由图 3 可知,经清洗剂作用后,油滴 Zeta 电位绝对值从小到大的顺序为: Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> < EL100 < AE9901 < SD-2 < AES;从表 2 中可知,经这 6 种清洗剂清洗后油泥的脱油率从大到小顺序为: Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> > EL100 > AE9901 > SD-2 > AES。两者顺序证明了油滴表面 Zeta 电位绝对值越高,油滴稳定性越强,脱油率越低的规律。

### 2.3.3 不同清洗剂对油泥处理后水相油滴粒径的影响

实验考察了 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、EL100、AES、AEO-9、OP-10 和 CTAB 等 6 种清洗剂清洗含聚油泥后水相的油滴中值粒径,结果如表 2 所示。

表 2 油滴中值粒径与脱油率关系  
Table 2 Relevance between  $D(V,0.5)$  and deoiling rate

清洗剂	中值粒径 $D(V,0.5)$ ( $\mu\text{m}$ )	脱油率 (%)
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	53.83	87.84
EL100	44.25	78.34
AES	38.36	29.92
AEO-9	24.52	25.80
OP-10	20.56	0.30
CTAB	43.19	0.00

由表 2 可知,当水中油滴的中值粒径  $D(V,0.5)$  较小时,将导致油滴上浮速度成倍下降<sup>[9]</sup>,使

得油滴在水中异常稳定,最终导致脱油率降低。

然而,阳离子清洗剂 CTAB 与上述规律有所不同,原因是 CTAB 对含聚油泥体系的作用机理与其它清洗剂不同:正电荷首先与油滴表面所带的负电荷中和,过量的正电荷重新聚集在油滴表面,使被大量离子包裹起来的油滴显示正电性。至于其 Zeta 电位绝对值较小,脱油率却不高的原因是 CTAB 与原油之间的界面张力很小,经测定为  $2.8 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$ ,在超低界面张力下,CTAB 与原油很容易乳化,形成稳定的乳状液<sup>[10]</sup>,这样就使小油滴包裹在水和泥当中,不容易分离出来。观察 CTAB 溶液对孤六含聚油泥清洗后状态,发现水层清晰,泥层颜色较深,说明大部分的油仍残留在泥相中没有被洗出来,因此虽然油滴表面 Zeta 电位的绝对值不大,但其清洗效果并不好。

### 2.3.4 不同类型清洗剂对油水界面张力的影响

实验考察了清洗效果不同的 5 种清洗剂 OP-10、AES、SP169、EL100 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 在 60℃ 下与 15% 的甲苯模型油的界面张力,结果如图 4 所示。

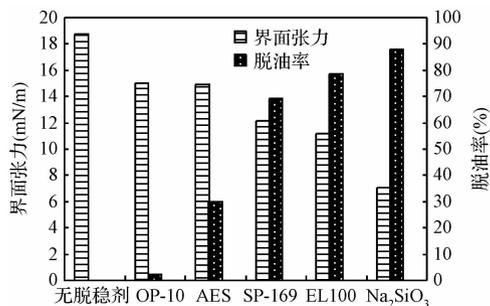


图4 不同清洗剂与油水界面张力的对应关系

Fig.4 Relevance between different types of detergents solution and water-oil interfacial tension

由图 4 可知,无清洗剂时,油水界面的界面张力值最大,加入清洗剂后,界面张力不同程度降低,将界面张力降低程度与脱油率对比后发现,界面张力降低的越多,越有利于体系稳定性的破坏,油水分离越容易<sup>[11]</sup>,相应脱油率越大。

## 3 结论

(1) 研究针对胜利油田采出液中产生的性质稳定的含聚油泥,选取了 13 种不同类型有代表性的化学清洗剂对其进行清洗,发现清洗剂类型与清洗效果有如下的规律:清洗效果最佳的是无机类和非离子型的清洗剂,阴离子型清洗剂的清洗效果一般,阳

离子型清洗剂起不到清洗作用。在非离子型清洗剂中,醇酚类 SP169、胺类 AE9901、树脂类 TA1031 和树枝状高分子 SD-2 等长链结构对清洗含聚油泥较有优势。

(2)优化清洗条件后,配方一清洗含聚油泥后脱油率可达 91.12%;配方二清洗含聚油泥后脱油率可达 85.59%。

(3)清洗剂对含聚油泥的清洗效果越好,则清洗后水相的电导率越小、油滴 Zeta 电位绝对值越低、油滴中值粒径越大、油水界面张力越小,这些指标从界面性质方面说明不同类型清洗剂清洗效果优劣的原因,因此,可用这些指标表征脱油效果。

## 参考文献

- [1] 黄松芝,刘真凯,赖晓雪. 孤东油田含油污泥现状及处理技术. 油气田环境保护, **2002**, 12(1):25-27  
Huang Songzhi, Liu Zhenkai, Lai Xiaoxue. The current status of oily sludge and its treatment technique in Gudong Oilfield. Environmental Protection of Oil & Gas Field, **2002**, 12(1):25-27 (in Chinese)
- [2] 孙俊祥. 热化学法清洗油泥过程中化学药剂及工艺条件研究. 大连:大连理工大学硕士学位论文, **2007**. 6-9  
Sun Junxiang. Research on the technological conditions and surfactants in oil sludge washing by thermochemical method. Dalian: Master Dissertation Dalian University of Technology, **2007**. 6-9 (in Chinese)
- [3] 张忠智,高玉格,卢晓刚,等. 显色法测定 HPAM 质量浓度的方法改进. 石油化工高等学校学报, **2007**, 20(1):28-34  
Zhang Zhongzhi, Gao Yuge, Lu Xiaogang, et al. Improvement of method determining mass concentration of HPAM by the starch-cadmium iodide. Journal of Petrochemical Universities, **2007**, 20(1):28-34 (in Chinese)
- [4] 张科,杜宗良,李瑞霞,等. 滴体积法测液-液界面张力. 四川大学学报, **2004**, 36(2):58-61  
Zhang Ke, Du Zongliang, Li Ruixia, et al. Drop volume technique measuring interfacial tension between two liquids. Journal of Sichuan University (Engineering Science Edition), **2004**, 36(2):58-61 (in Chinese)
- [5] 李一川,王栋,王宇,等. 热化学清洗法洗涤油泥一回收石油的工艺条件研究. 环境污染与防治, **2008**, 30(3):39-42  
Li Yichuan, Wang Dong, Wang Yu, et al. Study on process conditions of oil sludge washing and petroleum retrieval by thermochemical washing. Environmental Pollution & Control, **2008**, 30(3):39-42 (in Chinese)
- [6] 陈贻建,张志庆,苑世领,等. 电导率法研究煤油/水乳状液的稳定性. 山东大学学报(理学版), **2003**, 38(4):88-91  
Chen Yijian, Zhang Zhiqing, Yuan Shiling, et al. Study on the stability of kerosene-water emulsions with electrical conductance. Journal of Shandong University (Natural Science), **2003**, 38(4):88-91 (in Chinese)
- [7] 徐明进,李明远,彭勃,等. Zeta 电位和界面膜强度对水包油乳状液稳定性影响. 应用化学, **2007**, 24(6):623-627  
Xu Mingjin, Li Mingyuan, Peng Bo, et al. Effects of strength of interfacial film and Zeta potential on oil-in-water emulsion stability. Chinese Journal of Applied Chemistry, **2007**, 24(6):623-627 (in Chinese)
- [8] 罗伟,赵永鸿,林梅钦,等. 固体颗粒对油水界面性质及乳状液稳定性的影响. 应用化工, **2009**, 38(4):483-486  
Luo Wei, Zhao Yonghong, Lin Meiqin, et al. The influences of solid particles on oil-water interfacial properties and emulsion stability. Applied Chemical Industry, **2009**, 38(4):483-486 (in Chinese)
- [9] 卢磊. 油田聚合物驱采油污水处理药剂及工艺研究. 山东:山东大学硕士学位论文, **2008**. 50  
Lu Lei. Treatment of oily wastewater produced in polymer flooding using compound agents and combined process. Shandong: Master Dissertation Shandong University, **2008**. 50 (in Chinese)
- [10] 郭春萍,王颖,仲强,等. 三元复合体系油水界面张力与乳化程度关系研究. 中国成都:全国第16届有机和精细化工中间体学术交流会, **2010**. 138-141  
Guo Chunping, Wang Ying, Zhong Qiang, et al. Research of interfacial tension and emulsification performance relevance of ASP compound system. Zhongguo Chengdu: The 16<sup>th</sup> Symposium of Organic and Fine Chemical Industry Intermediates in China, **2010**. 138-141 (in Chinese)
- [11] 杜胜伟,陈振瑜,吕宇玲,等. 界面张力与乳状液稳定性试验研究. 油气田地面工程, **2003**, 22(4):63-64  
Du Shengwei, Chen Zhenyu, Lü Yuling, et al. Experimental study of interfacial tension and emulsion stability. Oil-gas Field Surface Engineering, **2003**, 22(4):63-64 (in Chinese)