

油田核桃壳滤料清洗剂的研发

郑 辉

(上海喜赫精细化工有限公司,上海 201620)

摘要:油田含油污水过滤一般采用价格低廉的核桃壳作为滤料,核桃壳滤料使用过程中空隙会被原油堵塞导致慢慢失效,需要通过化学清洗的方式将核桃壳表层及内部附着物清洗干净,恢复初始孔隙过滤状态继续使用。将PO嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)、磺酸盐(FMES)、螯合剂乙二胺二邻苯基乙酸钠(EDDHA-Na)、乳化剂辛基酚聚氧乙烯醚(OP-8)、工业乙醇作为核桃壳清洗剂的表面活性剂组分,并通过正交实验确定了五种原料最佳的比例为FMEE 8%、FMES 4%、OP-8 6%、EDDHA-Na 1%、工业乙醇 16%、水 65%,该比例复配制得核桃壳清洗剂用于污水处理站的过滤器清洗,用量为2.5%,清洗用水为常温水,清洗后的过滤器进出口流速明显提升,延长了核桃壳更换周期。

关键词:含油污水;过滤;核桃壳;化学清洗

中图分类号:TE357.12 文献标识码:A 文章编号:1673-5285(2022)12-0105-04

DOI:10.3969/j.issn.1673-5285.2022.12.024

The research of cleaner for walnut shell filtering materials

ZHENG Hui

(Shanghai Xihe Fine Chemical Co., Ltd., Shanghai 201620, China)

Abstract:The cheap walnut shell is generally used as filter material for oily sewage filtration, walnut shell filter material will be stained in the process of filtration, which will be ineffective slowly, so it is necessary to clean the walnut shell through chemical cleaning, in order to restore the initial filtration state. The walnut shell cleaning agent was prepared with PO block fatty acid methyl ester ethoxide(FMEE), sulfonate(FMES), chelating agent ethylenediamine dio-phenylacetic acid sodium(EDDHA-Na), emulsifier octylphenol polyoxyethylene ether(OP-8), ethanol the surfactant components. The best proportion of these five raw materials are FMEE 8%, FMES 4%, OP-8 6%, EDDHA-Na 1%, industrial ethanol 16%, water 65% through the orthogonal test determined. The dosage of this walnut shell cleaning agent for sewage station filter cleaning is 2.5%, cleaning water is room temperature water, the filter inlet and outlet flow rate increased significantly after cleaning, the replacement cycle of walnut shell prolonged.

Key words:oil waste water;filtration;walnut shell;chemical cleaning

* 收稿日期:2022-05-05

作者简介:郑辉(1986-),男,硕士,主要从事油田化学品的研发与应用工作。

目前国内大部分油田的开发程度已经到了中后期,开采出原油的含水率比较高,提炼过程中产生的污水量大增,特别是随着酸化、压裂、聚合物复合驱油等技术在原油生产中的应用,污水中的成分越来越多样化,大量原油、悬浮物出现在油田污水中,使污水过滤处理难度也越来越大。

目前针对油田污水处理普遍采取的工艺是先进行破乳沉降,待油水分离后再用污水过滤罐过滤进一步分离出污水中残留的原油和其他悬浮杂质^[1],其中过滤工艺主要以价格低廉的核桃壳颗粒作为过滤材料,通过核桃壳内部丰富的毛细孔径吸油纳污,截留水中的分散油滴和部分悬浮物,起到净化水质的作用。核桃壳经过长时间的运行大部分孔隙会被油污和杂质填满,逐渐失去过滤能力,需要及时更换新的核桃壳^[2]。为了减少核桃壳的更换频率,减少废弃核桃壳对环境的影响,需要提高核桃壳的重复利用率,这就需要用清洗剂对污染失效的核桃壳清洗,除掉附着在核桃壳表面以及内部的油污和悬浮物等杂质,使其恢复一定的过滤能力。

PO 嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)及其磺酸盐(FMES)泡沫低,低温条件对原油、沥青等黏稠物质乳化清洗能力强,特别是针对核桃壳内部微小孔隙的污垢有极佳的捕收能力^[3],本文以 FMEE 及 FMES 为主体原料,通过复配其他类型表面活性剂,获得适用于油田污水处理系统核桃壳滤料的清洗剂。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

试剂与材料:PO 嵌段脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)、磺酸盐(FMES)、乙二胺二邻苯基乙酸钠(EDDHA-Na)(工业级,上海喜赫精细化工有限公司);辛基酚聚氧乙烯醚(OP-8)(工业级,上海清奈实业有限公司);废弃核桃壳滤料(利津县采油污水处理厂);乙醇(工业级,上海焦化集团);石油醚(工业级,新疆天利高新化工股份有限公司)。

仪器:752 型紫外分光光度计(成都晶科实验设备有限公司);YG091 表面张力仪(莱州市电子仪器有限公司);OCMA-310 实验室小型烘箱(泰安奥恺威实验仪器仪表有限公司);电子天平 AB 104(上海凯德国际贸易有限公司);WSB-V 倾点测试仪(兰州三拓智能电子设备有限公司);自制水循环反冲洗设备。

1.2 测试方法

1.2.1 净洗率 将被污染的核桃壳滤料在 105 ℃烘干 6 h,准确称量质量为 m_1 ,置于反冲洗设备,常温水冲洗 30 min,静置 5 min,将上层液体倒出,取出清洗后的核桃壳,放入烘箱,105 ℃烘干 6 h,准确称量质量为 m_2 ,将烘干后的核桃壳用石油醚浸泡 6 h 并充分水洗,彻底洗净核桃壳,放入烘箱,105 ℃烘干 6 h,准确称量质量为 m_0 ,并计算净洗率:净洗率= $\frac{m_1-m_2}{m_1-m_0} \times 100\%$ 。

1.2.2 吸光度 将核桃壳清洗后静置 5 min,核桃壳完全沉降后取上层残液,用分光光度计在波长 420 nm 条件下测残液的吸光度,吸光度越大,表明上层残液颜色越深,洗下的污垢越多,清洗效果越好。

2 结果与讨论

2.1 正交实验因素水平的确定

在油田污水过滤过程中,核桃壳滤料积累的污垢主要为原油、聚合物压裂液以及沉积在核桃壳表面的碳酸钙、碳酸镁、硫化亚铁等硬垢^[4]。结合反冲洗设备的清洗特点,选择以 FMEE、FMES、EDDHA-Na、OP-8、工业乙醇作为滤料清洗剂的原料。其中 FMEE 能降低工作液表面张力,具有润湿力强,泡沫低的特点,分子链结构中有末端甲基和引入的环氧丙烷甲基,渗透性强,在核桃壳的吸附力较弱,能帮助工作液渗透入核桃壳内部^[5]。FMES 具有优异的分散性,有利于剥离核桃壳表面的各种无机盐沉淀和黏稠的原油,并能提高清洗工作液的耐久性^[6]。OP-8 乳化力强,有助于将原油乳化为 O/W 型水包油微乳液,加速 FMES 对污垢的剥离^[7]。EDDHA-Na 对金属离子有优异的螯合力,易于溶解沉积于核桃壳表面不溶于水的硫化亚铁等非水溶性沉积^[8]。工业乙醇价格相对便宜,对环境友好,既能起到抗冻剂作用,对原油和沥青也有很强的溶解作用。以 FMEE、FMES、OP-8、EDDHA-Na、工业乙醇为因素确定了正交实验因素水平见表 1,实验测试结果与极差分析见表 2。

表 1 正交实验因素水平表

水平	用量/(g·L ⁻¹)				
	(A) FMEE	(B) FMES	(C) OP-8	(D) EDDHA-Na	(E) 工业乙醇
1	1	1	1	0.5	2
2	2	2	2	1.0	4
3	3	3	3	1.5	6
4	4	4	4	2.0	8

表 2 正交实验结果

项目	(A)FMEE/(g·L ⁻¹)	(B)FMES/(g·L ⁻¹)	(C)OP-8/(g·L ⁻¹)	(D)EDDHA-Na/(g·L ⁻¹)	(E)工业乙醇/(g·L ⁻¹)	净洗率/%
1	1	1	1	0.5	2	52.25
2	1	2	2	1.0	4	66.80
3	1	3	3	1.5	6	69.31
4	1	4	4	2.0	8	74.35
5	2	1	2	1.5	8	79.82
6	2	2	1	2.0	6	78.55
7	2	3	4	0.5	4	77.29
8	2	4	3	1.0	2	74.55
9	3	1	3	2.0	4	73.09
10	3	2	4	1.5	2	72.57
11	3	3	1	1.0	8	75.57
12	3	4	2	0.5	6	75.82
13	4	1	4	1.0	6	71.75
14	4	2	3	0.5	8	80.81
15	4	3	2	2.0	2	73.56
16	4	4	1	1.5	4	77.08
K ₁	65.678	69.227	70.862	71.543	68.233	
K ₂	77.553	74.683	74.000	72.167	73.565	
K ₃	74.262	73.933	74.440	74.695	73.858	
K ₄	75.800	75.450	73.990	74.887	77.637	
R	11.875	6.223	3.578	3.344	9.404	

2.2 各因素对净洗率的影响

由表 2 可知,对净洗率的影响因素排序为 FMEE>工业乙醇>FMES>OP-8>EDDHA-Na。FMEE 为十六碳长碳链结构,与石油有相似的碳烃结构,根据相似相溶原理,FMEE 对原油有优异的增溶作用,在低温条件下更容易清洗核桃壳上附着的原油污垢,因此具有优异的除油除蜡性能,FMEE 对核桃壳的清洗影响最大。工业乙醇是一种性能优异的溶剂,特别是在低温条件下对原油、沥青以及高分子聚合物有很强的溶解能力,工业乙醇也有很好的润湿功能^[9],能迅速的浸润核桃壳的内部,有助于清洗剂渗透入核桃壳内部进行深层清洗,工业乙醇对净洗率的影响也较大。FMES 分散性能优异,对硬表面黏稠的污垢剥离效果明显,可以防止工作液中各种污垢再次沉积于核桃壳表面,提高了清洗的速度。OP-8 乳化力出众,可以将油污乳化成 O/W 型微乳液,转换为亲水的微颗粒并脱离硬表面转移至工作液中^[10]。EDDHA-Na 的螯合与分散性能优异,分子结构中含有 2 个配位体,可以与钙镁铁等金属离子形成稳

定的六元环状结构络合物,将紧贴在硬表面非水溶性的无机盐沉积分解破坏,EDDHA-Na 影响因素最小,主要原因是核桃壳表面的非水溶性的金属盐所占的比例较小。

通过正交实验分析,FMEE 与工业乙醇对净洗性能影响最明显,FMES 和 OP-8 影响次之,EDDHA-Na 的影响因素最小,根据影响因素的排序并参考表 2 中净洗率最高的 14 号实验,得到了最优的用量为 FMEE 4 g/L,FMES 2 g/L,OP-8 3 g/L,EDDHA-Na 0.5 g/L,工业乙醇 8 g/L。根据上述用量,将 FMEE、FMES、OP-8、EDDHA-Na、工业乙醇五种原料按照 8:4:6:1:16 复配制得核桃壳清洗剂的表面活性剂组分,得到清洗剂的配方(表 3)。

2.3 清洗剂的用量对净洗效果的影响

将表 3 配的清洗剂以不同的用量按照 1.2 清洗工艺用于核桃壳的清洗,通过分析清洗剂用量对净洗率和残液吸光度的影响,确定了适用于核桃壳反冲洗工艺的最佳用量(表 4)。

表 3 清洗剂配方

类别	名称	配比/%
表面活性剂	FMEE	8
表面活性剂	FMES	4
表面活性剂	OP-8	6
螯合剂	EDDHA-Na	1
溶剂	工业乙醇	16
其他	水	65

表 4 清洗剂用量对净洗率和残液吸光度影响

用量/(g·L ⁻¹)	净洗率/%	残液吸光度
5	32	0.07
10	38	0.09
15	55	0.22
20	62	0.23
25	87	0.26
30	91	0.26
35	92	0.27

由表 4 可知,随着清洗剂用量的提高,核桃壳的净洗率相应提升,当清洗剂用量超过 25 g/L 后,净洗率提升幅度变缓。残液吸光度的变化规律与净洗率近似,随着清洗剂用量的增加,残液吸光度逐渐增大,这说明残液的颜色越来越深,被洗下的污垢杂质浓度越来越大。最终将清洗剂的用量确定为 25 g/L,用量继续增加,净洗率几乎没有提高。

2.4 现场应用

将该核桃壳清洗剂用于现场联合水站的滤料清洗,对净化水罐的核桃壳滤料进行清洗作业,该联合站污水处理工艺采用两级沉降(油罐和沉降罐)+两级过滤(核桃壳过滤器和双滤料过滤器)对油污水进行处理,过滤器内核桃壳平均粒径 1.0 mm,核桃壳填料约 6 t,垫层为鹅卵石,总重约 8 t,核桃壳的更换周期约 12 个月。查看该污水站记录资料,一般更换滤料 3 个月后过滤压差逐渐升高,出口含油量逐步增加,使用 12 个月处理后污水含油 2.40 mg/L,悬浮物 1.70 mg/L,粒径中值 > 2.0 μm,已经不能满足回注水质要求。

根据 2.3 确定的最佳清洗剂用量,现场清洗工艺的清洗剂用量为 2.5%,常温水浸泡 24 h,打气并搅拌 30 min,常温水反洗,流量 100 m³/h,反洗后的核桃壳颜

色由乌黑色变为棕色,基本恢复至原始颜色,过滤器内筛管、搅拌桨、罐壁上基本无可见油污。根据站内测试结果,清洗后过滤器的出水口流速由 312 m³/h 提高至 378 m³/h,出水含油 0.140 mg/L,悬浮物 0.70 mg/L,粒径中值 < 1.0 μm,完全满足回注水质的要求。

3 结论

(1) FMEE 及 FMES 的碳链长,与原油有类似的碳链结构,对原油清洗能力强,低温条件下对核桃壳毛细管内部的油污有良好的捕收与剥离效果。

(2) 按照 FMEE 8%、FMES 4%、OP-8 6%、EDDHA-Na 1%、工业乙醇 16%、水 65% 的比例配制核桃壳清洗剂,并用于污水站的过滤器清洗,清洗剂用量 2.5%,清洗用水为常温水,清洗后过滤器的流速由 312 m³/h 提高至 378 m³/h,出水含油 0.140 mg/L,悬浮物 0.70 mg/L,粒径中值 < 1.0 μm,完全满足回注水质的标准。

参考文献:

- [1] 鲁瑜.基于热化学方法的核桃壳过滤器清洗技术及其应用[J].石油化工应用,2015,34(7):84-87.
- [2] 王立秋,董建宏,张继伟,等.海上油田生产水核桃壳过滤器滤料的清洗再生探究[J].石油化工应用,2019,38(3):49-53.
- [3] 唐安喜.低泡沫环氧丙烷封端 FMEE 的合成与性能研究[J].精细与专用化学品,2022,30(3):38-41.
- [4] 金荣煊,焦福斌,陈跃武,等.油田污水过滤罐含油污染滤料再生技术[J].油气田环境保护,2011,21(3):47-49.
- [5] 王琛,卢吉超.马来酸酐-丙烯酸共聚物/FMES 二元体系在皂洗中的应用[J].印染,2022,48(3):50-52.
- [6] 徐铭勋.脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磺酸盐的生产技术与应用[J].化学工业,2012,30(7):30-32.
- [7] 唐安喜.二元催化剂在脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 合成中的应用[J].中国洗涤用品工业,2022,(2):34-39.
- [8] 于兴凯,卫杰刚,左建民.乙二胺二邻苯基乙酸钠的合成以及在皂洗中的应用[J].染整技术,2012,34(9):35-38.
- [9] 智颖,黄文书,麦尔哈巴·艾合麦提,等.乙醇-超声清洗无核白葡萄干工艺研究[J].保鲜与加工,2020,20(1):97-102,108.
- [10] 王玉芝,彭刚,冯友建.辛基酚聚氧乙烯醚合成与应用[J].湖北化工,1992,9(3):47-49.