



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110760328 B

(45) 授权公告日 2022. 01. 25

(21) 申请号 201911041476.9

(22) 申请日 2019.10.30

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110760328 A

(43) 申请公布日 2020.02.07

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司胜利
油田分公司石油工程技术研究院

(72) 发明人 刘希明 田玉芹 宋清新 唐延彦
郭宏伟 史树彬 尹相文 陈玉丽
陈伟 王昊

(74) 专利代理机构 北京中政联科专利代理事务
所(普通合伙) 11489

代理人 郑久兴

(51) Int.Cl.
C10G 1/00 (2006.01)
C10G 1/04 (2006.01)
C02F 11/00 (2006.01)
C02F 103/10 (2006.01)
C02F 103/36 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 105154269 A, 2015.12.16
CN 103113009 A, 2013.05.22
CN 1909883 A, 2007.02.07

审查员 方正

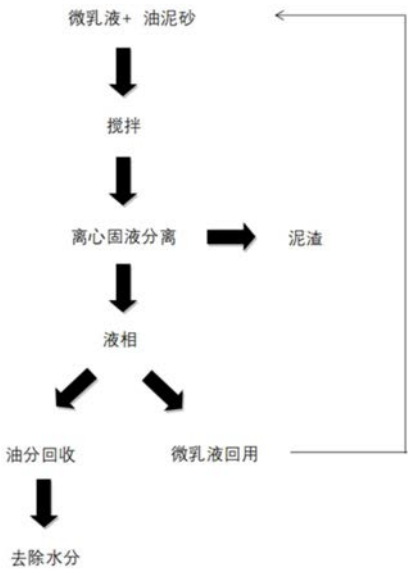
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

清洗油泥砂回收原油的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种清洗油泥砂的方法,其包括如下步骤:(1)将表面活性剂、油相、水相、无机盐、助表面活性剂混合制备成微乳液;(2)将步骤(1)中制备的微乳液与待清洗的油泥砂在容器中混合,并密封容器;(3)对步骤(2)中的混合物进行搅拌,以使微乳液洗脱油泥砂中的油;(4)将步骤(3)中洗涤后的混合物离心分离,以使固液相分离,得到脱除油分的泥砂和液相,其为微乳液和油分的混合物;(5)由步骤(4)中的分离的液相中分离出油分,得到使用过1次的微乳液;(6)将步骤(5)中得到的使用过1次的微乳液重复第(2)-(5)步;(7)合并步骤(5)中分离出的油分,并去除水分。



1. 一种清洗油泥砂的方法,其包括如下步骤:

- (1) 将表面活性剂、油相、水相、无机盐、助表面活性剂混合制备成微乳液;
- (2) 将步骤(1)中制备的微乳液与待清洗的油泥砂在容器中混合,并密封容器;
- (3) 对步骤(2)中的混合物进行搅拌,以使微乳液洗脱油泥砂中的油;
- (4) 将步骤(3)中洗涤后的混合物离心分离,以使固液相分离,得到脱除油分的泥砂和液相,其为微乳液和油分的混合物;
- (5) 由步骤(4)中的分离的液相中分离出油分,得到使用过1次的微乳液;
- (6) 将步骤(5)中得到的使用过1次的微乳液重复第(2)-(5)步;
- (7) 合并步骤(5)中分离出的油分,并去除水分;

其中所述微乳液为十二烷基苯磺酸钠/煤油/正丁醇/氯化钠/水混合成的水包油windsor I型微乳液;

其中煤油:水:正丁醇的体积比为10:10:0.8-1.5;

基于100mL水计,氯化钠为0.5-1.5g且十二烷基苯磺酸钠为2-6g。

2. 根据权利要求1所述的清洗油泥砂的方法,其中基于100mL水计,氯化钠为0.6-1.0g且十二烷基苯磺酸钠为2-6g。

3. 根据权利要求1所述的清洗油泥砂的方法,其中待清洗的油泥砂粒径分布在200-600微米范围内,其湿泥含油率大于15重量%,含水率在20%-60重量%范围内。

4. 根据权利要求1所述的清洗油泥砂的方法,其中在进行步骤(2)之前,将待清洗的油泥砂在70℃以上烘干,其干泥含油率大于20重量%。

5. 根据权利要求1所述的清洗油泥砂的方法,其中微乳液的用量为8-15ml微乳液/1g待清洗的油泥砂。

6. 根据权利要求1所述的清洗油泥砂的方法,其中步骤(3)中,搅拌转速为1000r/min,温度50℃-65℃,搅拌时间为2小时以上。

7. 根据权利要求1所述的清洗油泥砂的方法,其中步骤(4)中,离心转速为4000r/min,离心时间为10min以上。

8. 根据权利要求1所述的清洗油泥砂的方法,其中步骤(6)中,

回收的微乳液,在进行循环使用之前,添加新鲜微乳液以使得微乳液的用量为8-15ml微乳液/1g待清洗的油泥砂。

9. 根据权利要求1所述的清洗油泥砂的方法,其中步骤(7)中,合并的油分去除水分的方法,包括如下步骤:

S1,加入石油溶剂溶解,提高流动性,再通过装有干燥剂的装置去除水分;

S2,将石油溶剂通过闪蒸的方式去除,得到原油。

清洗油泥砂回收原油的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种清洗油泥砂回收原油的方法。

背景技术

[0002] 油泥砂主要来源于石油开采、储存和炼制加工过程,其中会有机械杂质、沙粒、泥土、重金属盐类以及沥青质等重油性组分,因比重大而自然沉降积累在储罐底部,形成又黑又稠的胶状物质层颗粒。油泥砂本身含有大量的原油,如果不进行妥善处理处置,不仅会造成巨大的原油损失,而且还会对周围的大气、水质和土壤造成严重的污染。油泥砂属于国家危险废物名录中的HW08类,无论从环保的角度还是资源回收利用的角度都需对油泥砂进行资源化、减量化和无害化处理。

[0003] 油泥砂的组成成分极其复杂,含有大量老化原油、蜡质、沥青质、胶体、固体悬浮物、细菌、盐类、酸性气体、腐蚀产物等,还包括生产过程中投加的大量凝聚剂、缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂等水处理剂。

[0004] 油泥砂的处理技术主要有油品分离法、溶剂萃取法、超临界流体萃取法、热水洗法、热解法、离心回收法、稀释回注法、生物处理法等。但普遍存在能耗高、二次污染、分离效果不好、处理后难以达标等问题。中国专利CN104876405A公开了一种清洗老化油泥的清洗方法,该方法在一定的温度、搅拌速度、搅拌时间、液固比、质量浓度条件下,采用生物表面活性剂鼠李糖脂、化学表面活性剂TX-100和助剂 $\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 复配制剂清洗老化油泥,然后静置,待油液固三相分层后进行分离。该方法成本高且其复配制剂不能重复使用。

[0005] 因此,仍需要开发用于清洗油泥砂回收原油的新方法。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种清洗油泥砂的方法,其包括如下步骤:

[0007] (1) 将表面活性剂、油相、水相、无机盐、助表面活性剂混合制备成微乳液;

[0008] (2) 将步骤(1)中制备的微乳液与待清洗的油泥砂在容器中混合,并密封容器;

[0009] (3) 对步骤(2)中的混合物进行搅拌,以使微乳液洗脱油泥砂中的油;

[0010] (4) 将步骤(3)中洗涤后的混合物离心分离,以使固液相分离,得到脱除油分的泥砂和液相,其为微乳液和油分的混合物;

[0011] (5) 由步骤(4)中的分离的液相中分离出油分,得到使用过1次的微乳液;

[0012] (6) 将步骤(5)中得到的使用过1次的微乳液重复第(2)-(5)步;

[0013] (7) 合并步骤(5)中分离出的油分,并去除水分。

[0014] 相比现有技术,本发明的方法具有如下有益效果:

[0015] (1) 将阴离子表面活性剂制成微乳液,对油泥砂进行清洗,微乳液利用其超低界面张力能降低泥砂颗粒与原油之间的粘附作用,可高效地脱除原油,在常温下,短时间内即可达到很高的脱油效率;(2) 通过微乳液法洗涤油泥砂,能很大程度上洗脱回收吸附于含油污泥表面的油相,能实现资源的高效回收;(3) 将洗涤过后的微乳液循环使用,能对油泥砂进

行进一步洗涤,在降低残油率的同时节约成本。

附图说明

[0016] 图1本发明方法的流程图

具体实施方式

[0017] 本发明提供了一种清洗油泥砂的方法,其包括如下步骤:

[0018] (1) 将表面活性剂、油相、水相、无机盐、助表面活性剂混合制备成微乳液;

[0019] (2) 将步骤(1)中制备的微乳液与待清洗的油泥砂在容器中混合,并密封容器;

[0020] (3) 对步骤(2)中的混合物进行搅拌,以使微乳液洗脱油泥砂中的油;

[0021] (4) 将步骤(3)中洗涤后的混合物离心分离,以使固液相分离,得到脱除油分的泥砂和液相,其为微乳液和油分的混合物;

[0022] (5) 由步骤(4)中的分离的液相中分离出油分,得到使用过1次的微乳液;

[0023] (6) 将步骤(5)中得到的使用过1次的微乳液重复第(2)-(5)步;

[0024] (7) 合并步骤(5)中分离出的油分,并去除水分。

[0025] 在一个优选的实施方案中,所述微乳液为十二烷基苯磺酸钠(SDBS)/煤油/正丁醇/氯化钠/水混合成的水包油winsor I型微乳液。水包油winsor I型微乳液,洗脱出的油分相在最顶部,适于回收洗涤出的油。

[0026] 所述微乳液中,煤油:水:正丁醇的体积比为10:10:0.8-1.5;氯化钠为0.5-1.5g,优选0.6-1.0g且SDBS为2-6g,优选3-5g,例如4g。

[0027] 本发明中,煤油为石油的200-310℃的馏分。

[0028] 在一个优选的实施方案中,待清洗的油泥砂粒径分布在200-600微米范围内,其湿泥含油率大于12重量%,优选大于15重量%,例如15-30重量%,含水率在20%-60%,优选20-35%范围内。

[0029] 在一个优选的实施方案中,在进行步骤(2)之前,将待清洗的油泥砂在70℃以上,例如80℃下烘干(水含量为0),其干泥含油率大于18%,优选大于20重量%,例如20-55重量%。

[0030] 在一个优选的实施方案中,微乳液的用量为8-15ml微乳液/1g待清洗的油泥砂,优选10-12ml微乳液/1g待清洗的油泥砂。

[0031] 在一个优选的实施方案中,步骤(3)中,搅拌转速为1000r/min,温度50℃-65℃,搅拌时间为2小时以上。例如,搅拌转速为1000r/min,温度50℃,搅拌时长3h,可以在节约能源的同时实现除油率最高。

[0032] 在一个优选的实施方案中,步骤(4)中,离心转速为4000r/min,离心时间为10min以上。选择所述固液分离条件,分离效果好的同时还能降低能耗。

[0033] 在一个优选的实施方案中,步骤(6)中,回收的微乳液,在进行循环使用之前,添加新鲜微乳液以使得微乳液的用量为8-15ml微乳液/1g待清洗的油泥砂。

[0034] 在一个优选的实施方案中,步骤(7)中,合并的油分去除水分的方法,包括如下步骤:

[0035] S1,加入石油溶剂溶解,提高流动性,再通过装有干燥剂的装置去除水分;

- [0036] S2,将石油溶剂通过闪蒸的方式去除,得到原油。
- [0037] 本发明中,石油溶剂可选自为本领域的常规溶剂,例如石油醚(60-90℃)、苯、甲苯或长链烷烃,例如正庚烷。干燥剂为本领域的常规吸水用干燥剂,例如无水硫酸钠。
- [0038] 在一个具体的实施方案中,本发明如下进行:
- [0039] (1)将表面活性剂、油相、水相、无机盐、助表面活性剂混合制备成微乳液;
- [0040] (2)将步骤(1)中制备的微乳液与待清洗的油泥砂在容器中混合,并密封容器;
- [0041] (3)对步骤(2)中的混合物进行搅拌,以使微乳液洗脱油泥砂中的油;
- [0042] (4)将步骤(3)中洗涤后的混合物离心分离,以使固液相分离,得到脱除油分的泥砂和液相,其为微乳液和油分的混合物;
- [0043] (5)由步骤(4)中的分离的液相中分离出油分,得到使用过1次的微乳液;
- [0044] (6)将步骤(5)中得到的使用过1次的微乳液重复第(2)-(5)步;
- [0045] (7)合并步骤(5)中分离出的油分,并去除水分。
- [0046] 进一步地,步骤1中制备的微乳液为十二烷基苯磺酸钠(SDBS)/煤油/正丁醇/氯化钠/水混合成的水包油winsorI型微乳液,油相在最顶部,适于回收洗涤出的油。
- [0047] 进一步地,步骤2中的油泥砂为粒径分布在200-600微米范围内,含油率大于15重量%,含水率在20%-60重量%范围内的油泥砂。
- [0048] 进一步地,步骤2中的油泥砂预先在80℃下烘干,避免油泥砂中的水分进入微乳液影响微乳体系的平衡。
- [0049] 进一步地,步骤2中微乳液与油泥砂的比例为10ml:1g。
- [0050] 进一步地,步骤2中密封是防止微乳液中的正丁醇挥发减少。
- [0051] 进一步地,步骤3中搅拌转速为1000r/min,温度50℃,搅拌时长3h,可以在节约能源的同时实现除油率最高。
- [0052] 进一步地,步骤4中离心转速为4000r/min,离心时间为10min,固液分离效果好的同时还能降低能耗,离心后将上层液相倒出。
- [0053] 进一步地,步骤5中分离上层液相中的油相是通过倒出的液相静置分层,使油分在最顶部,再将顶部油分抽出,剩下的即为使用过一次的微乳液。
- [0054] 进一步地,步骤6中微乳液回收量会不足,循环使用时要添加少量新鲜微乳液进行补充,保持微乳液与油泥砂的比例为10ml:1g。
- [0055] 进一步地,步骤7中收集起来的油分去除水分包括如下步骤:
- [0056] S1,加入石油溶剂溶解,提高流动性,再通过装有干燥剂的装置去除水分;
- [0057] S2,将石油溶剂通过闪蒸的方式去除,得到原油。
- [0058] 进一步地,步骤6中循环使用次数至多5次。
- [0059] 本发明中,虽然由于油泥砂来源不同,其性质不同(具体为油的轻重和老化程度不一样,含砂的粒径有差别,油在砂上的吸附程度也有差别),但是不囿于任何理论,本发明人发现油泥的含油率是影响本发明的方法的关键因素,本发明方法对于湿泥(即湿油泥砂原料)含油率大于12重量%,优选大于15重量%,例如15-30重量%,且干泥(即烘干后的湿油泥砂)含油率大于18%,优选大于20重量%,例如20-55重量%的油泥砂原料具有好的清洗效果。
- [0060] 在本发明中,若无相反说明,则操作在常温、常压条件进行。

[0061] 在本发明中,除非另外说明,否则所有比例、份数、百分数均以质量计。

[0062] 在本发明中,所用物质均为已知物质,可以购得或通过已知的方法合成。

[0063] 在本发明中,所用装置或设备均为所述领域已知的常规装置或设备,均可购得。

[0064] 实施例

[0065] 以下实施例中,如下表1所示,为待处理的湿油泥砂原料性质,其含水率为湿油泥砂中的含水率;湿泥含油率为未烘干前的湿油泥砂中油的重量百分比;含砂率是湿油泥砂中的含砂率,即湿油泥砂中含砂的重量百分比;干泥含油率指湿油泥砂烘干后的含油率;烘干后含水率可以视为0。

[0066] 表1

样品名称	油泥砂含水率 (重量%)	湿泥含油率 (重量%)	含砂率 (重量%)	干泥含油率 (重量%)
[0067] 孤岛一号	52.24	25.61	22.15	54.29
临盘	25.93	15.38	58.69	20.05
孤东二号	25.93	15.38	58.69	20.67

[0068] 实施例1

[0069] 将十二烷基苯磺酸钠(SDBS)/煤油/正丁醇/氯化钠/水混合,得到水包油winsor I型微乳液;其中煤油100mL、水100mL、氯化钠0.7g、正丁醇10mL和SDBS为4g;

[0070] 将步骤(1)中制备的微乳液与烘干的孤岛一号油泥砂按照10ml:1g的比例于容器中混合,密封容器;

[0071] 将步骤(2)中的混合物进行搅拌,搅拌转速为1000r/min,温度50℃,搅拌时长3h,使微乳液与油泥砂充分接触;

[0072] 将步骤(3)中搅拌完的混合物离心进行固液分离,离心转速为4000r/min,离心时间为10min,离心后将上层液相倒出;液相为微乳液和油分的混合物;

[0073] 将步骤(4)倒出的液相静置分层,使油分在最顶部,再将顶部油分抽出,剩下的即为使用过1次的微乳液;

[0074] 将步骤(5)得到的使用过1次的微乳液加入新的油泥砂中,添加少量新鲜微乳液使剂泥比为10ml:1g,密封后重复步骤(2)到(5)两次,即微乳液循环使用三次。

[0075] 将收集起来的油去除水分。

[0076] 所述的将收集起来的油去除水分包括如下步骤:

[0077] S1,向油中加入石油醚溶解,提高流动性,再通过装有无水硫酸钠的装置去除水分;

[0078] S2,将石油醚通过闪蒸的方式去除,得到原油。

[0079] 实施例2

[0080] 将十二烷基苯磺酸钠(SDBS)/煤油/正丁醇/氯化钠/水混合成,得到水包油winsor I型微乳液;其中煤油100mL、水100mL、氯化钠0.8g、正丁醇9mL和SDBS为4g;

[0081] 将步骤(1)中制备的微乳液与烘干的临盘油泥砂按照10ml:1g的比例于容器中混合,密封容器;

[0082] 将步骤(2)中的混合物进行搅拌,搅拌转速为1000r/min,温度50℃,搅拌时长3h,

使微乳液与油泥砂充分接触；

[0083] 将步骤(3)中搅拌完的混合物离心进行固液分离,离心转速为4000r/min,离心时间为10min,离心后将上层液相倒出;液相为微乳液和油分的混合物;

[0084] 将步骤(4)倒出的液相静置分层,使油分在最顶部,再将顶部油分抽出,剩下的即为使用过1次的微乳液;

[0085] 将步骤(5)得到的使用过1次的微乳液加入新的油泥砂中,添加少量新鲜微乳液使剂泥比为10ml:1g,密封后重复步骤(2)到(5)两次,即微乳液循环使用三次。

[0086] 将收集起来的油去除水分。

[0087] 所述的将收集起来的油去除水分包括如下步骤:

[0088] S1,向油中加入甲苯溶解,提高流动性,再通过装有无水硫酸钠的装置去除水分;

[0089] S2,将甲苯通过闪蒸的方式去除,得到原油。

[0090] 实施例3

[0091] 将十二烷基苯磺酸钠(SDBS)/煤油/正丁醇/氯化钠/水混合,得到水包油winsorI型微乳液;其中煤油100mL、水100mL、氯化钠0.9g、正丁醇12mL和SDBS为4.5g;

[0092] 将步骤(1)中制备的微乳液与烘干的孤东二号油泥砂按照10ml:1g的比例于容器中混合,密封容器;

[0093] 将步骤(2)中的混合物进行搅拌,搅拌转速为1000r/min,温度50℃,搅拌时长3h,使微乳液与油泥砂充分接触;

[0094] 将步骤(3)中搅拌完的混合物离心进行固液分离,离心转速为4000r/min,离心时间为10min,离心后将上层液相倒出;液相为微乳液和油分的混合物;

[0095] 将步骤(4)倒出的液相静置分层,使油分在最顶部,再将顶部油分抽出,剩下的即为使用过1次的微乳液;

[0096] 将步骤(5)得到的使用过1次的微乳液加入新的油泥砂中,添加少量新鲜微乳液使剂泥比为10ml:1g,密封后重复步骤(2)到(5)两次,即微乳液循环使用三次。

[0097] 将收集起来的油去除水分。

[0098] 所述的将收集起来的油去除水分包括如下步骤:

[0099] S1,向油中加入石油醚溶解,提高流动性,再通过装有无水硫酸钠的装置去除水分;

[0100] S2,将石油醚通过闪蒸的方式去除,得到原油。

[0101] 循环使用微乳液对新鲜油泥砂进行清洗的除油率如下表2所示:

[0102] 表2

微乳液使用 次数	实施例 1	实施例 2	实施例 3
1	78.10	95.94	98.63
2	75.44	57.11	73.29
3	67.88	68.05	93.60

[0104] 从表可以看出,本发明提供的处理方法可以有效地洗脱油泥砂中的油,循环使用

微乳液的同时除油率仍保持较高水平;实施例1和实施例2可以看出,微乳液使用第3次时,仍然有60%以上的除油率;实施例2和实施例3可以看出,微乳液一次洗油除油率最高可达到95%以上;实施例1、实施例2和实施例3可以看出,对于不同性质的油泥砂,这种循环使用微乳液的方法都能达到较高除油率,运行简单、节约资源、降低成本。

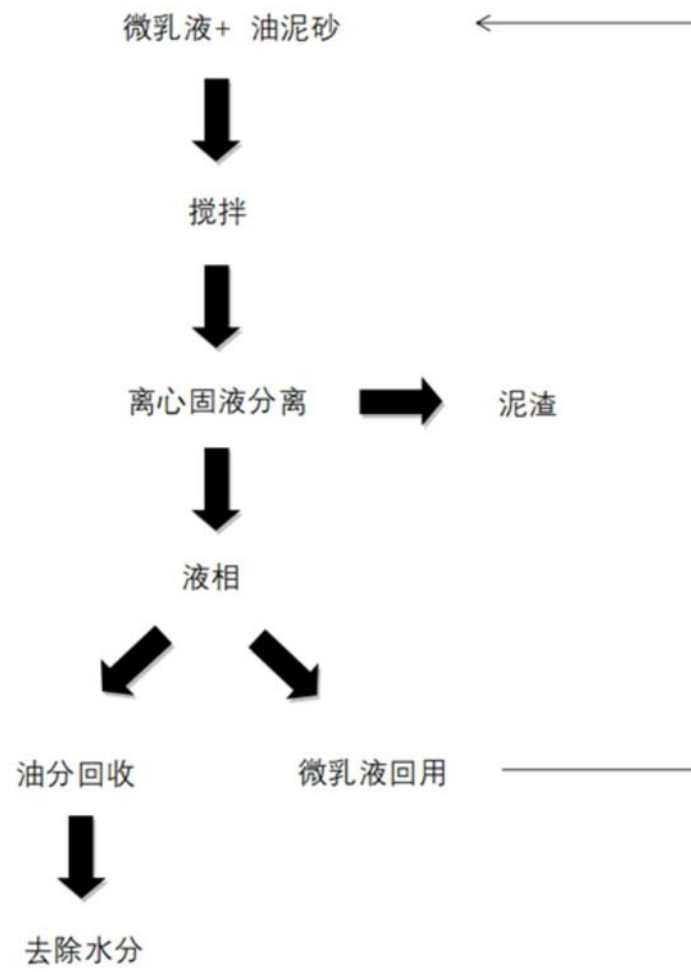


图1