



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103308552 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201310240115. 3

审查员 刘婷婷

(22) 申请日 2013. 06. 17

(73) 专利权人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38 号

(72) 发明人 黄群星 毛飞燕 韩旭 严建华
池涌 李晓东 蒋旭光 马增益
王飞 金余其 陆胜勇 薄拯

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公
司 33200

代理人 杜军

(51) Int. Cl.

G01N 25/20(2006. 01)

G01N 15/02(2006. 01)

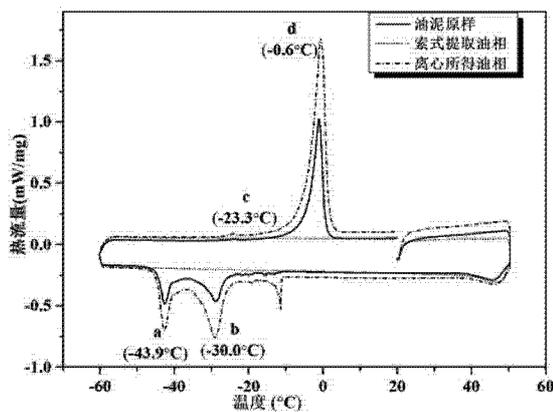
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54) 发明名称

一种含油污泥水分综合表征方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含油污泥水分综合表征方法, 现有的测量方法测试间长、效率低、操作复杂, 样品不可重复测试, 测量过程使用有毒有机化学溶剂; 本发明将一定重量的含油污泥样品直接平铺于实验容器底部; 通过 DSC 温度控制程序控制温度, 采用差示扫描量热法对含油污泥进行测量, 获得含油污泥中乳化水不同温度下结晶、融化的热流量; 根据 DSC 曲线, 定性判断含油污泥中乳化水的稳定性、含盐程度; 根据 DSC 曲线, 并结合公式定量计算含油污泥样品含水量、水滴粒径分布, 本发明能快速得到油泥稳定性、含水量、水滴粒径分布、含盐程度等信息, 且测试重复性好, 测试成本低。



1. 一种含油污泥水分综合表征方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

步骤一:将一定重量的含油污泥样品直接平铺于实验容器底部;

步骤二:通过 DSC 温度控制程序控制温度,先由室温升温至 50℃并恒温 5 分钟以保证油泥均匀平铺于坩埚并与坩埚保持良好接触。随后降温至 -60℃,使得油泥中水分在此温度范围内全部凝固。再升温至 20℃,使得油泥中凝固的分水在此温度范围内全部融化。升降温变化速率均为 5℃ /min;采用差示扫描量热法对含油污泥进行测量,获得含油污泥中乳化水不同温度下结晶、融化的热流量;

步骤三:根据 DSC 曲线,定性判断含油污泥中乳化水的稳定性、含盐程度;其中 DSC 曲线中乳化水结晶温度越低,含油污泥中乳化水越稳定;DSC 曲线升温过程中,-23℃出现盐水共晶熔融峰表示乳化水含盐,且峰值越大含盐量越大;

步骤四:根据 DSC 曲线,并结合公式定量计算含油污泥样品含水量、水滴粒径分布。

2. 根据权利要求 1 所述的一种含油污泥水分综合表征方法,其特征在于:所述的实验容器为铝制坩埚。

3. 根据权利要求 1 所述的一种含油污泥水分综合表征方法,其特征在于:所述的含油污泥样品含水量计算公式如下,

$$\text{含水量} = \int_{T_a}^{T_b} dQ/Q$$

其中,Q(J/g)代表乳化水的熔融焓值,取 $Q = 233 \text{ J/g}$, T_a , T_b 为升温过程中乳化水融化的起始与终止温度。

4. 根据权利要求 1 所述的一种含油污泥水分综合表征方法,其特征在于:所述的含油污泥中油水乳化液的粒径分布计算公式如下,

$$R_d = A \cdot \exp(T^*/C)$$

其中, R_d 为乳化水粒径, T^* 为降温过程中乳化水的结晶温度,其中 $A = 450$, $C = 9$ 。

一种含油污泥水分综合表征方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用差示扫描量热法综合表征油泥中乳化水的方法,尤其涉及一种含油污泥水分综合表征方法。

背景技术

[0002] 含油污泥(简称油泥)是石油生产的伴随品,是由水、石油烃类和固体泥沙等混合而成的一类具有回收利用价值的危险废弃物。随着常规石油供给的日益紧张,许多国家都进行了油泥资源化回收技术的研究。此外,油泥中含有大量碳氢化合物、重金属和持久性有机物等有毒有害物质,未经有效处理处置,极易对地下水、土壤等造成严重污染,直接威胁环境安全和公众健康。因此,对油泥有效的资源化利用可得到经济环境双收益。目前常规的处理油泥的方法包括:焚烧法、热水洗法、溶剂萃取法、化学破乳法和生物处理法等。

[0003] 油泥中含有水、盐类及细颗粒物,在形成过程中会受到剪切力与油相产生乳化作用,使水呈颗粒状分散到主体油相中形成十分稳定的 W/O 型原油乳化液,给油泥的破乳脱水以及后续的进一步加工炼制等环节带来了很大困难。现阶段,在破乳剂化学破乳基础上提出的破乳方法包括电场破乳、离心分离、微波辐射、超声波破乳、机械过滤等,其中油水乳化液中的水含量及水滴粒径分布是选用合适破乳脱水技术和获得较好处理效果的主要影响因素。同时油水乳化液中水滴粒径分布的变化也是衡量油水乳化液稳定性能的一种参数。因此快速、准确地测量油泥油水乳化液中不同粒径水的含量具有重要的意义。

[0004] 常见的油泥水分含量测定方法主要包括:蒸馏法、卡尔费休法、萃取法等,上述的几种方法存在一些问题与缺陷,即:1. 只能测得水分含量不能测得乳化液水滴粒径分布;2. 不能用于判定油泥油水乳化液稳定性;3. 测试间长、效率低、操作复杂,样品不可重复测试。4. 测量过程使用有毒有机化学溶剂。

[0005] 在油泥处理处置之前,首先要对样品进行各项参数的测量,特别是乳化水的性质,快速、全面的表征油泥水分的性质对进一步破乳回收油相有重要意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有水分测量技术的缺点和不足,提供一种综合表征油泥水分的方法。该测试方法能快速得到油泥稳定性、含水量、水滴粒径分布、含盐程度等信息,且测试重复性好,测试成本低,为油泥破乳脱水提供了数据支持。

[0007] 本发明的目的通过下述技术方案实现:一种含油污泥水分综合表征方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤一:将一定重量的含油污泥样品直接平铺于实验容器底部;

[0009] 步骤二:通过 DSC 温度控制程序控制温度,采用差示扫描量热法(DSC)对含油污泥进行测量,获得含油污泥中乳化水不同温度下结晶、融化的热流量(DSC 曲线);

[0010] 步骤三:根据 DSC 曲线,定性判断含油污泥中乳化水的稳定性、含盐程度;其中 DSC 曲线中乳化水结晶温度越低,含油污泥中乳化水越稳定。DSC 曲线升温过程中,-23℃左右

出现盐水共晶熔融峰表示乳化水含盐,且峰值越大含盐量越大。

[0011] 步骤四:根据 DSC 曲线,并结合公式定量计算含油污泥样品含水量、水滴粒径分布;

[0012] 所述的实验容器为铝制坩埚;

[0013] 所述的 DSC 温度控制程序为:先由室温升温至 50℃ 并恒温 5 分钟,随后降温至 -60℃,再升温至 20℃。升降温变化速率均为 5℃ /min;

[0014] 所述的含油污泥样品含水量计算公式如下,

[0015]

$$\text{含水量} = \int_{T_a}^{T_b} dq / \rho$$

[0016] 其中, q (J/g) 代表乳化水的熔融焓值,取 $q = 233$ J/g, T_a , T_b 为升温过程中乳化水融化的起始与终止温度。

[0017] 所述,含油污泥中油水乳化液的粒径分布计算公式如下,

[0018]

$$R_d = A \cdot \exp(T^*/C)$$

[0019] 其中, R_d 为乳化水粒径, T^* 为降温过程中乳化水的结晶温度,其中 $A=450$, $C=9$ 。

[0020] 本发明与现有的技术相比:本发明能快速得到油泥稳定性、含水量、水滴粒径分布、含盐程度等信息,且测试重复性好,测试成本低,为油泥破乳脱水提供了数据支持。

附图说明

[0021] 图 1 为油泥样品原样、索式提取油相及离心所得油相的 DSC 谱图;

[0022] 图 2 为油泥样品原样及离心所得油相水滴粒径分布图。

具体实施方式

[0023] 为使本发明的目的、内容和优点更加清楚,下面将结合实施例对本发明实施方式作进一步地详细描述。

[0024] 本发明提出利用差示扫描量热技术 (DSC) 表征油泥水分。通过测试油泥中乳化水冷凝过程或升温溶解过程中温度和热焓值的变化,定量化计算出油泥含水量和水滴粒径分布。定性判断油泥乳化程度、稳定性及含盐水平,为油泥破乳脱水技术选择提供依据。表征油泥水分方法包括下列步骤:

[0025] 步骤一:将 10mg 左右的含油污泥样品直接平铺于铝制坩埚底部;

[0026] 步骤二:在程序控制温度下,采用差示扫描量热法 (DSC) 对含油污泥进行测量,获得油泥中乳化水不同温度下结晶、融化的热流量 (DSC 曲线), DSC 温度控制程序为:先由室温升温至 50℃ 并恒温 5 分钟以保证油泥均匀平铺于坩埚并与坩埚保持良好接触。随后降温至 -60℃,使得油泥中水分在此温度范围内全部凝固。再升温至 20℃,使得油泥中凝固的分水在此温度范围内全部融化。升降温变化速率均为 5℃ /min;

[0027] 步骤三:根据 DSC 曲线,定性判断油泥中乳化水的稳定性、含盐程度。DSC 曲线中乳化水结晶温度越低,油泥中乳化水越稳定。DSC 曲线升温过程中, -23℃ 左右出现盐水共晶熔融峰表示乳化水含盐,且峰值越大含盐量越大;

[0028] 步骤四：根据 DSC 曲线，并结合公式定量计算油泥样品含水量、水滴粒径分布。含油污泥样品含水量计算公式如下，其中， Q (J/g) 代表乳化水的熔融焓值，本方法取 $Q = 233$ J/g, T_a , T_b 为升温过程中乳化水融化的起始与终止温度。

[0029]

$$\text{含水量} = \int_{T_a}^{T_b} dQ / Q$$

[0030] 含油污泥中油水乳化液的粒径分布计算公式如下，其中， R_d 为乳化水粒径， T^* 为降温过程中乳化水的结晶温度，本方法中 $A=450$, $C=9$ 。

[0031]

$$R_d = A \cdot \exp(T^*/C)$$

[0032] 实施例：

[0033] 称取 9.3261g 油泥样品于铝制坩埚内，盖好坩埚盖。将待测试样品坩埚与参比坩埚放入差示扫描量热仪中，按照本发明设计的温度控制参数设定温度程序。开始测试过程。测试过程结束得到 DSC 曲线。

[0034] 为更加详细说明本发明的实用性，将油泥样品经石油醚 (60-90℃) 索式提取萃取至不含水得到油相。油相按照原样相同步骤测试。测试结束得到 DSC 曲线。

[0035] 为更加详细说明本发明的实用性，将油泥样品经 2500 rpm/min 离心 20 分钟，得到上层油相。油相按照油泥原样相同步骤测试。测试结束得到 DSC 曲线。

[0036] 油泥样品原样、索式提取油相及离心所得油相的 DSC 谱图见附图 1。

[0037] 根据 DSC 曲线，可定性判断油泥中乳化水的稳定性、含盐程度。油泥样品乳化严重，乳化水的结晶温度峰在 -30℃ 和 -44℃ 左右，油泥中乳化水稳定，离心不易破坏乳化水滴。DSC 曲线升温过程中，-23℃ 左右出现盐水共晶熔融峰表示乳化水含盐，且峰值越大含盐量越大。

[0038] 根据 DSC 曲线，并结合公式，定量计算油泥样品含水量。熔融峰面积积分值及计算得到的含水量。样品还经过了蒸馏法水分测量 (ASTM D95-05)。测量数据见下表。

[0039]

	油泥原样	索提油相	离心油相
熔融峰面积 / J·g ⁻¹	40.0	0	70.6
DSC 计算含水量 / wt%	17.17	0	30.30
蒸馏法测量含水量 / wt%	16.30	0	29.70

[0040] 每个样品经本发明测试时间约为 50 分钟，比蒸馏法测水分大大节约了时间。由结果可见，本发明方法可得到有效的水分含量数据。

[0041] 图 2 是利用本发明方法中粒径计算公式得到的样品原样和离心得到的油相的水滴粒径分布图。

[0042] 由以上实施例可以看出，本发明在程序控制温度下，采用差示扫描量热法 (DSC) 对含油污泥进行测量，获得油泥中乳化水不同温度下结晶、融化的热流量 (DSC 曲线)，结合公式计算出总含水量及不同粒径水滴分布情况。并可通过进一步多样品谱图对比，对比分析油泥稳定性、含盐程度等信息。分析结果可以用于指导油泥破乳回收油相技术选择。

[0043] 以上实施方式仅用于说明本发明，而并非对本发明的限制，有关技术领域的普通技术人员，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，还可以做出各种变化和变型，因此所有

等同的技术方案也属于本发明的范畴,本发明的专利保护范围应由权利要求限定。

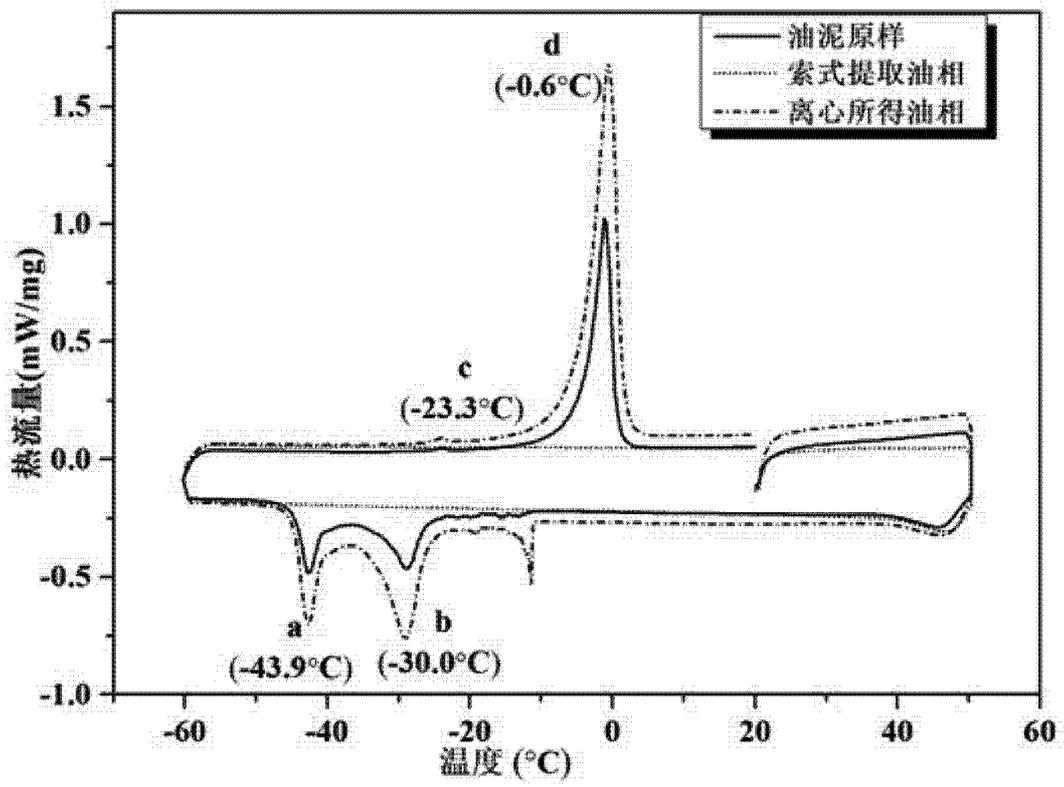


图 1

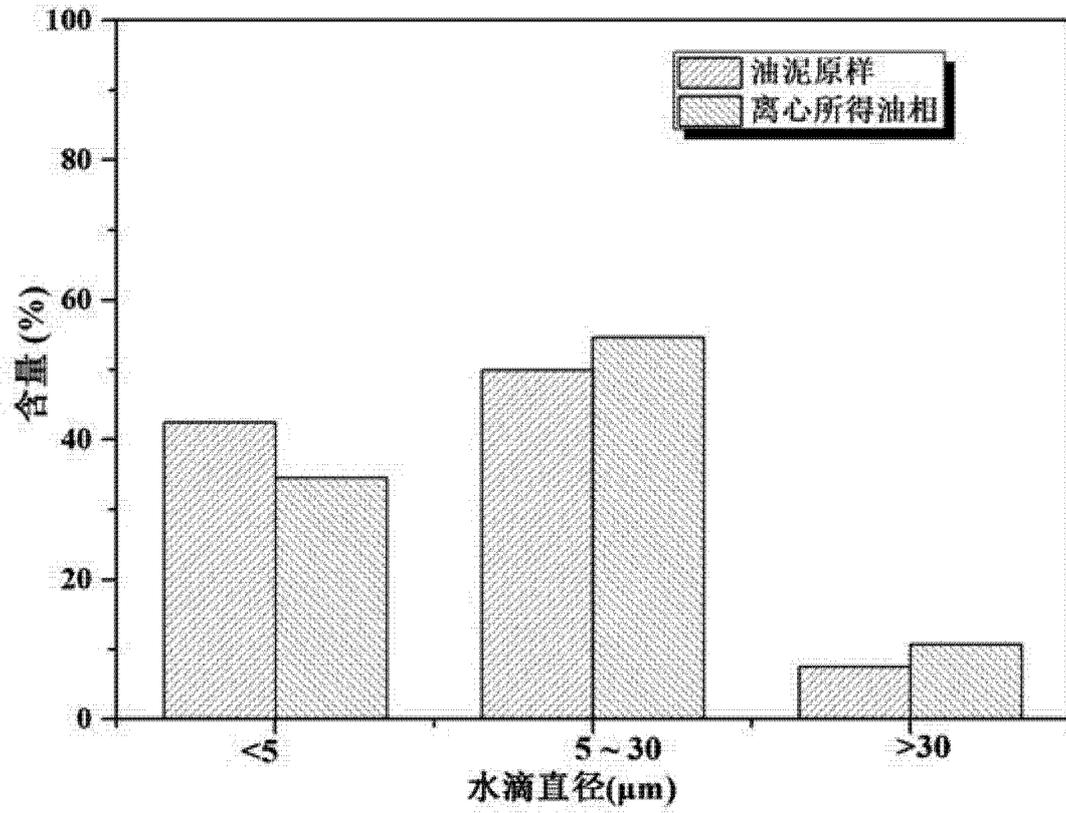


图 2