Advances in Analytical Chemistry 分析化学进展, 2017, 7(2), 87-91
Published Online May 2017 in Hans. http://www.hanspub.org/journal/aac
https://doi.org/10.12677/aac.2017.72012

Hans汉斯

Cleaning Effect Test and Environmental Property Analysis of Cleaning Agent for Oil Sludge of Tank Bottom

Haifeng Guo[1], Mingchun Lin[2], Yunfeng Zhao[1], Yi Zhang[3], Yikun Zhang[4], Bo Liu[4], Jianwei Zhou[1], Fajie Yang[1]

[1]PetroChina Pipeline R&D Center·National Engineering Laboratory of Transportation Safety of Oil & Gas Pipeline, Langfang Hebei
[2]PetroChina Pipeline Company, Production Department, Langfang Hebei
[3]PetroChina Pipeline Company, Operation Preparatory Group of Jingzheng Pipeline, Langfang Hebei
[4]PetroChina Pipeline Company, Changqing Branch Company, Yinchuan Ningxia
Email: kjguohf@petrochina.com.cn

Received: Apr. 16th, 2017; accepted: May 9th, 2017; published: May 12th, 2017

Abstract

The process of heat assistant mechanical cleaning of tank bottom has problems, such as a low cleaning efficiency, decreasing the quality of recovered oil and influencing biological safety and environmental protection. An environmental protection type cleaning agent for oil sludge was prepared to solve these problems. The paraffin dissolution speed, the environmental protection property and the experimental cleaning effects was tested, respectively. The results indicate that: the prepared oil sludge cleaning agent has an excellent cleaning effect with a paraffin dissolution speed of 0.035 g/min, a good biological safety with an EC_{50} number of 2.01×10^4 mg/L and a green environmental protection with a BOD/COD_{Cr} value of 0.3 and a trace content of heavy metals. The oil sludge cleaning agent can increase the efficiency of mechanical cleaning using 60˚C hot water by 25% and improve the quality of recovered oil at the same time.

Keywords

Sludge Cleaning Agent, Cleaning Effect, Paraffin Dissolution Speed, Biological Safety, Green Environmental Protection

储油罐底油泥清洗剂效果测试与环保性分析

郭海峰[1]，林明春[2]，赵云峰[1]，张　一[3]，张祎坤[4]，刘　波[4]，周建伟[1]，杨法杰[1]

[1]中国石油管道科技研究中心·油气管道输送安全国家工程实验室，河北　廊坊
[2]中国石油管道公司生产处，河北　廊坊

文章引用: 郭海峰, 林明春, 赵云峰, 张一, 张祎坤, 刘波, 周建伟, 杨法杰. 储油罐底油泥清洗剂效果测试与环保性分析[J]. 分析化学进展, 2017, 7(2): 87-91. https://doi.org/10.12677/aac.2017.72012

[3]中国石油管道公司锦郑管道运行筹备组，河北 廊坊
[4]中国石油管道公司长庆输油气分公司，宁夏 银川
Email: kjguohf@petrochina.com.cn

收稿日期：2017年4月16日；录用日期：2017年5月9日；发布日期：2017年5月12日

摘 要

为了解决储油罐底油泥热辅助机械清洗存在的清洗效率低、影响回收油品质和安全环保等问题，研制了环保型储油罐底油泥清洗剂。对研制的清洗剂分别进行了溶蜡速率测试、环保性检测和室内清洗效果分析，结果表明：研制的储油罐底油泥清洗剂，溶蜡速率可达0.035 g/min，发光细菌数EC_{50}可达2.01×10^4 mg/L，BOD/COD_{Cr}比值可达0.3，重金属含量远低于标准安全值，具有良好的清洗效果、生物安全和绿色环保性，可增加回收油品质的同时提高60℃热水机械清洗效率25%以上。

关键词

油泥清洗剂，清洗效果，溶蜡速率，生物安全，绿色环保

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

随着我国石油消费量的逐年增加，战略石油储备关系国家石油安全，为保障石油资源安全和国民经济正常发展，国家逐步建立了庞大的石油储备体系。石油在储运过程中，油品中的无机物及沥青质、石蜡等重油性组份在其重力作用下自然沉降，并积累在原油储罐底部，形成又黑又稠的胶状油泥，并占据了很大的储存空间[1]-[7]。另外根据国家油罐修理规定，储罐大修间隔期限为 5~7 年[8] [9]，并且在检修[10]或更换储油品种之前必须清洗。

目前常用的有加热循环法、热水循环法、溶解油机械清洗法等，均采用的是加热油或热水的方式进行机械清洗[7]。但是目前这些借助热能的机械清洗方式存在几个问题：1) 用热水辅助的机械清洗产生的二次油品质受影响，不适合出售或深加工；2) 用热油辅助的机械清洗方式需要大量加热的轻质溶剂油，轻质溶剂油溶蜡速率较慢，清洗过程相对较长、停罐时间较长、增加生产成本，同时清洗末期还是存在热水辅助清洗的问题；3) 热水和热油辅助机械清洗之后的渣泥含油率较高，影响环保和安全问题；4) 过长时间加热会使油泥中的轻质烃分离出来，石蜡晶体结构发生改变、沥青质更加聚集，形成永久性难以清除的石蜡、沥青、杂质混合层。本文采用植物提取物为主要原料配制形成了储油罐油泥清洗剂，对室内清洗效果及环保性能进行了研究与分析。

2. 实验部分

2.1. 环保型储油罐底油泥清洗剂的配制

称取 1~10 g 的磷酸酯(A，张家港雅瑞化工有限公司)、30 g~50 g 的月桂烯(B，吉水县德邦天然香料

有限公司)、20 g~40 g 的 α-蒎烯(C，吉水县德邦天然香料有限公司)、10 g~20 g 低分子量聚 α 烯烃(PAO10、PAO16，上海孚科狮化工科技有限公司)。在室温搅拌条件下，将磷酸酯慢慢加入装有月桂烯的烧杯中，形成均匀混合液，向混合液中先后加入 α-蒎烯和聚 α 烯烃，混合均匀后形成环保储油罐底油泥清洗剂。

2.2. 溶蜡速率测试

按照标准 SY/T 6300-2009 的测试方法进行测试[11]。储油罐中油泥的主要成分为石蜡、沥青质，我国原油组成中含蜡量高，溶蜡速率较大程度上可反应油泥清洗剂效果。

2.3. 环保性测试

按照标准 SY/T6788-2010 中的测试方法进行测试[12]。生物毒性测试使用的是 DXY-2 型生物毒性测试仪，生物降解性(BOD/COD_{Cr} 比值)使用的仪器是 XMT-152C 生化培养箱，重金属(铅、镉、铬、砷)含量在 Agilent 7700e 电感耦合等离子体质谱仪上测试、而重金属汞含量使用 DMA-80 全自动测汞仪进行测试。生物毒性表征指标为发光菌落数 EC_{50}(mg/L)大于 20,000 为无生物毒性，生物降解性(BOD/COD_{Cr} 比值)大于 0.05 属于易生物降解，铅、镉、铬、砷、汞最高允许浓度分别是 20、1000、1000、75、15 mg/kg。

2.4. 油泥清洗效果室内测试

参照文献[13]进行室内测试，取两份 50 克储油罐底油泥样品分别放入两个 1000 ml 烧杯中，再按照 8:1 的液固质量比加入不同清洗液，之后将烧杯放入数显恒温水浴锅，设定目标温度 60℃后开始加热，待加热到所需温度后向烧杯中插入搅拌仪，按 250 r/min 的搅拌频率搅拌 60 min。清洗后，提升搅拌仪，静止 30 分钟，倒出烧杯内溶液、将上层油相进行回收，剩余泥渣滤纸过滤得到两份清洗后的油泥，将其中称重待用(一次清洗后油泥)，另一份重复一次清洗过程进行二次清洗，得到二次清洗后油泥、称重。之后将两份清洗后油泥放入干燥箱内在 105℃下干燥 4 小时。待完全干燥后，泥渣再次称重，在 600℃下烘焙 1 小时，最终剩余泥渣固体称重。

残油率计算公式[13]：

$$R = 1 - \frac{M3}{M1} - \frac{M1 - M2}{M1} \times 100\% = \frac{M2 - M3}{M1} \times 100\%$$

式中，R 是残油率(wt.%)，M1 是清洗后油泥质量，M2 是 105℃干燥后油泥质量，M3 是 600℃烘焙后剩余固体质量。残油率可以直接反应清洗效果的好坏。

3. 结果与讨论

3.1. 溶蜡速率

表 1 为不同成份配比清洗剂的溶蜡速率，其中 5 g 磷酸酯、50 g 月桂烯、30 g 的 α-蒎烯及 15 g 聚 α 烯烃 PAO10 混合配制成的 YN-1 储油罐底油泥清洗剂溶蜡速率最大，达到 0.035 g/min。其他配比清洗剂 YN-2 (10 g A、50 g B、20 g C、20 g PAO10)、YN-3 (10 g A、45 g B、30 g C、15 g PAO16)、YN-4 (5 g A、40 g B、40 g C、15 g PAO16)、YN-5 (10 g A、30 g B、40 g C、20 g PAO16)的溶蜡速率也均大于标准 SY/T 6300-2009 中的 0.016 g/min。

3.2. 环保性

选取溶蜡速率最高的 YN-1 清洗剂分别进行生物毒性、生物降解性和重金属含量的测试，结果如表 2 所示。生物毒性发光细菌为 2.01×10^4 mg/L，属于无生物毒性。生物降解性 BOD/COD_{Cr} 比值为 0.3，属

Table 1. The speed of paraffin dissolution for cleaning agent with different composition
表 1. 不同配比清洗剂溶蜡速率表

清洗剂	溶蜡速率(g/min)	SY/T 6300-2009 规定值(g/min)
YN-1	0.035	
YN-2	0.033	
YN-3	0.025	0.016
YN-4	0.032	
YN-5	0.024	

Table 2. The results of the environmental performances of YN-1 cleaning agent for oil sludge of tank bottom
表 2. YN-1 储油罐底油泥清洗剂环保性指标测试结果

项目参数		检测结果	参照标准
生物毒性 EC_{50} (mg/L)		2.01×10^4	≥20,000，无生物毒性
生物降解性 BOD/COD_{Cr} 比值		0.3	≥0.05，易生物降解
重金属含量	镉(mg/kg)	1.25	≤20
	铅(mg/kg)	2.25	≤1000
	铬(mg/kg)	2.75	≤1000
	砷(mg/kg)	3.00	≤75
	汞(mg/kg)	1.00	≤15

于易生物降解。重金属含量，镉 1.25 mg/kg、铅 2.25 mg/kg、铬 2.75 mg/kg、砷 3.00 mg/kg、汞 1.00 mg/kg，远低于最高允许浓度。月桂烯和 α-蒎烯为植物提取物，清洗剂的主要成份，所以 YN-1 储油罐底油泥清洗剂为生物安全、绿色环保的化学清洗剂。

3.3. 室内清洗效果

通过测试清洗后剩余残渣的残油率来表征不同清洗剂室内清洗效果。表 3 为在相同条件下不同清洗剂对储油罐底油泥室内清洗的效果。60℃热水清洗油泥 60 min 残油率为 30.8%，而加入 5 wt.%储油罐油泥清洗剂的残油率为 23.1%，一次清洗效率提高 25%；二次清洗，热水清洗的残油率为 18.73%，加入 5 wt.%清洗剂的残油率为 9.65%，二次清洗效率提高 48.5%；而加入 5 wt.%国外 HCDI 公司的清洗剂，一次清洗残油率为 22.7%、效率提高 26.3%，二次清洗残油率为 9.38%、效率提高 49.9%。研制的储油罐油泥清洗剂 YN-1 与国外产品性能基本相当，可以显著提高油泥热水清洗的效率，而通过二次清洗后残油率为 9.38%换算 YN-1 清洗后的油回收率为 90.62%。

4. 结论

1) 研制的环保型储油罐底油泥清洗剂，发光细菌数 EC_{50} 为 2.01×10^4 mg/L、无生物毒性，BOD/COD_{Cr} 比值为 0.3、易生物降解，重金属含量远低于标准安全值，生物安全、绿色环保。

2) YN-1 储油罐底油泥清洗剂溶蜡速率达 0.035 g/min。对比于 60℃热水清洗，YN-1 清洗剂，一次清洗效率可提高 25%，二次清洗效率提高 48.5%，二次清洗后油回收率可达 90.62%，与国外同类产品性能相当。

Table 3. The experimental cleaning effects of different cleaning agents on the same condition
表 3. 相同条件下不同清洗剂对储油罐底油泥室内清洗的效果表

清洗剂类型	一次清洗残渣残油率(%)	二次清洗残渣残油率(%)	一次清洗效率提高(%)	二次清洗效率提高(%)
60℃热水	30.80	18.73	——	——
YN-1	23.10	9.65	25.00	26.30
HCDI	22.70	9.38	48.50	49.90

备注：HCDI 为美国 HCDI 公司的 HCDI 清洗剂。

3) 在储油罐热水清洗时，加入油泥量 5~10 wt.%的 YN-1 清洗剂，可提高回收油的品质、减少罐底油泥再次沉积量。

基金项目

中国石油管道公司课题“储油罐油泥清洗剂研制”，项目编号 20150307；国家重点专项“油气长输管道及储运设施检验评价与安全保障技术”，项目编号 2016YFC0802100。

参考文献 (References)

[1] 巴胜富, 薛胜雄, 李沅龙, 等. 储罐油泥清洗与分离技术优化及应用[J]. 管道技术与设备, 2016(1): 37-39.

[2] 姜亦坚. 油田罐底油泥热化学处理工艺技术[J]. 化学工程师, 2014(7): 36-37, 46.

[3] 杨飞飞, 回军, 李宝忠, 等. 热化学清洗法处理罐底油泥的研究[J]. 当代化工, 2014, 43(6): 890-892.

[4] 王琦, 李美蓉, 祝威, 等. 不同类型清洗剂对含聚油泥清洗效果及界面性质的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(5): 1739-1743.

[5] 徐如良. 工业油罐喷射清洗、底泥生成机理及其资源化研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2004: 1-15, 111- 119.

[6] 曾宏德. 油泥清洗工艺中的药剂化学研究[D]. [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2006: 1-19.

[7] 林海英. 油泥清洗耦合油品回收的化学强化技术研究[D]. [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2005: 1-18.

[8] 王广辉, 刘泽年, 刘志海, 等. 立式圆筒形钢制焊接油罐操作维护修理规程: SY/T 5921-2011[S]. 北京: 石油工业出版社, 2011: 7.

[9] 鲁飞, 庞雷, 张的, 等. 三维旋转喷枪射流分析及机械和控制研究[J]. 流体机械, 2014, 42(1): 47-50.

[10] 康叶伟, 崔琳, 孙万磊, 等. 储油罐底板机器人在线检测技术的适应性[J]. 油气储运, 2016, 35(10): 1087-1091.

[11] 潘广平, 杨学军, 邢志青, 等. 采油用清、防蜡技术条件: SY/T 6300-2009[S]. 北京: 石油工业出版社, 2010: 3.

[12] 李秀珍, 李巨峰, 李斌莲, 等. 水溶性油田化学剂环境保护技术评价方法: SY/T6788-2010[S]. 北京: 石油工业出版社, 2010: 10.

[13] 马金鞍. 热化学清洗与溶剂萃取法处理页岩油泥[D]. [硕士学位论文]. 吉林: 东北电力大学, 2015: 28-29.

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：http://www.hanspub.org/Submission.aspx
期刊邮箱：aac@hanspub.org