

原油储罐沉积物的降黏剂评价及降黏机理研究

环境工程2102班：刘志恒 指导教师：秦芳玲 论文类型：毕业论文

摘要：在对原油储罐罐底沉积物组成和性质研究的基础上，有针对性地筛选出适用于不同罐底油泥的化学降黏剂，并对其降黏工艺条件进行优化研究，以期形成适用于不同原油储罐油泥沉积物的化学降黏工艺方法与技术参数，并结合罐底油泥的理化性质和分子动力学模拟，研究油泥内部之间、油泥与化学降黏剂分子之间的相互作用及其扩散行为和微观结构变化特征，探索化学降黏剂对油泥中的降黏作用机理。

关键词：罐底油泥；化学降黏剂；分子模拟

1 研究背景

原油储罐罐底油泥具有黏度大、黏结性强、乳化程度高、成分复杂和自然沉降慢等特性，长期积累占用储罐有效容积，影响储罐储存效率，甚至会导致储罐内部设备和底板的腐蚀。目前国内针对大型储油罐内罐底油泥的清理，普遍采用机械清洗技术。化学清洗技术是向机械清洗的介质中添加化学药剂，利用其对油泥的溶解、乳化和分散等作用机制，提高储油罐内油泥的流动性或降低其黏度。根据储罐油泥的特性，选择合适的化学清洗药剂是确定化学清洗工艺技术的关键。本研究针对我国西部地区3种典型原油储罐罐底油泥开展高效化学降黏剂的优选，通过分子模拟以验证实验结果，并对各药剂的作用机理进行探索，以期为原油储罐沉积物的化学清洗技术药剂的优选提供研究基础和理论支持。

2 发展现状

原油储罐罐底沉积油泥是一种复杂的多相混合物，其油泥中的胶质、沥青质、石油类碳氢化合物和其中的无机固体颗粒之间在氢键、 π - π 堆积、静电力、金属络合物和侧链长度等因素影响下形成较大聚集体，导致罐底油泥的高黏度特性。

化学降黏剂主要通过其分子中的强极性基团与胶质、沥青质分子中的极性基团相互作用来降低黏度。同时基于相似相溶的原理，化学降黏剂能够溶解胶质和沥青质的聚集体，从而减少这些聚集体的数量，缩小粒子体积，最终达到降低黏度的目的。化学降黏技术的作用效果受油泥体系物理化学性质、药剂分子特性及工艺参数的协同影响。化学降黏技术的相关研究及实际应用，最早可追溯至加拿大与委内瑞拉两国。发展至今，该技术已日臻完善，在国内外均取得成功实践，降黏率最高可突破99%。

分子模拟技术以分子力学方法为核心计算手段，以分子作为最小计算单元，通过构建包含键合作用（键长、键角、二面角）和非键合作用（范德华力、静电力）

的势能函数体系来精确描述分子间相互作用，并获得系统的分子运动轨迹。分子动力学模拟化学降黏剂对罐底油泥的降黏机理研究中，通过模拟研究药剂与沥青质、胶质及其它油相分子的动力学过程，揭示沥青质的堆积与聚集机制，从而反映出化学降黏剂在含有沥青质和胶质的油泥中的降黏作用。

3 相关分析

3.1 材料与方法

3.1.1 原油储罐沉积物（油泥）的来源

原油储罐罐底油泥来自新疆鄯善、甘肃兰州和新疆阿拉善等地的原油储罐，分别编号为 SS、LZ 和 ALS。鄯善（SS）罐底油泥为黑色、质地较为均匀的呈流状油泥；LZ 罐底油泥为黑色且不均匀的黏稠膏状固态油泥；ALS 储罐罐底油泥则为黑色均匀的不流动膏状油泥，并伴随有强烈的原油气味。

3.1.2 仪器设备与药剂

实验所用的主要仪器与设备有恒温水浴锅、分析天平、电子天平、数显恒温磁力搅拌电热套、NDJ-8s 旋转粘度计、电热鼓风干燥箱、JJ-1 精密增力电动搅拌器、电动可调速搅拌器和马弗炉。主要的实验药剂有硅酸钠、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酰胺（尿素）、氢氧化钠、焦磷酸钾、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)、壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10)、曲拉通（Triton X-100）和十六烷基三甲基溴化铵胶等。

3.1.3 罐底油泥组分的测定

采用索氏提取-重量法对各罐底油泥样品的含油率进行测定；采用重量法测定罐底油泥含水率；罐底油泥主要是由油、水、固三相组成，油泥含固率根据油泥的含水率和含油率通过差量法进行计算；对油泥的原油族组分，包括饱和烃、芳香烃、胶质和沥青质主要依据《岩石中可溶有机物及原油族组分分析》（SY/T 5119-2016）中的层析柱法进行测定。

3.1.4 罐底油泥的化学降黏工艺研究

在搅拌温度为 20℃、搅拌时间为 0.5 h 和搅拌速率为 100 rpm 条件下，研究在油泥与稀油固液比分别为 1.5:1、1:1 和 1:1.5 时，不同稀油固液比稀油对油泥表观黏度的影响，确定出稀油改善油泥的适宜固液比；采用不同的化学降黏剂对各罐底油泥进行降黏处理，以优选出对不同罐底油泥具有良好降黏效果的化学降黏剂；以稀油为溶剂，分别研究各化学降黏剂质量体积浓度（0.05%、0.15%、0.2%和 0.4%）对各罐底油泥流动状况和表观黏度的影响，确定出具有良好降黏效果的化学降黏剂添加浓度；根据单因素试验结果，采用 $L_9(3^4)$ 正交实验分别优化 SS、ALS 和 LZ 油泥的化学降黏工艺条件。

3.1.5 罐底泥化学降黏机理的分子动力学模拟研究

采用分子动力学模拟从分子层面揭示化学降黏剂对原油储罐油泥中重质烃类的溶解动力学机制。研究过程为首先构建油泥主要组分的分子模型，再建立包含不同化学降黏剂稀油体系的模拟体系，通过分子动力学模拟计算各体系在不同油泥中的关键参数—扩散系数，定量分析溶剂分子与油泥组分间的相互作用能，以验证实验研究结果，从而揭示各化学降黏剂的作用机理。

3.2 结果与分析

3.2.1 不同原油储罐罐底油泥的理化性质分析

三种原油储罐油泥（SS、ALS、LZ）的三相组成含量间存在一定的差异，其中含油量为 66.29%-74.75%（LZ>ALS>SS）、含水率为 18.67%-28.84%（ALS>SS>LZ）和含固率为 3.65%-8.67%（SS>LZ>ALS）；油泥的密度较大，为 1.05-1.26g/cm³；油泥中原油的族组分为：饱和烃>芳香烃>胶质>沥青质，其中 ALS 油泥饱和烃含量最高。三种油泥的胶质和沥青质含量均高于常规油泥，这些重质组分通过极性基团（-OH、-COOH 等）的氢键作用形成稳定胶体结构，是导致油泥高黏度、低流动性的主要原因。

3.2.2 罐底油泥化学降黏剂的优化实验

以稀油作为清洗介质，3 种罐底油泥的表观黏度均随油泥/稀油的体积比（即固液比）的降低而显著下降；不同油泥在相同固液比条件下的稀释降黏效果不同，在相同固液比条件下，油泥表观黏度降低幅度高低的顺序为：SS > ALS > LZ，对 SS 油泥在固液比 1:1 时表观黏度即可降至 163.54mPa·s，而 LZ 和 ALS 油泥在 1:1.5 时黏度仍高达 331.54mPa·s 和 308.19mPa·s。降低油泥/稀油的固液比可改善流动性，但会显著增加稀油用量。

以表观黏度为指标，采用单因素实验确定出适宜于不同罐底油泥的降黏效果较好的化学降黏剂，其中对 SS 油泥降黏效果好的化学降黏剂为 OP-10 和 BS-12，对 ALS 油泥降黏效果好的化学降黏剂分别为 OP-10、SDBS 和 BS-12，对 LZ 油泥降黏效果好的化学降黏剂分别为 OP-10、Triton X-100、CTAB。0.05%~0.1%OP-10 对 3 种油泥具有良好的降黏和溶解能力，可使各油泥的表观黏度≤200 mPa·s；Triton X-100、OP-10 和十六烷基三甲基溴化铵在质量浓度为 0.05%时均可使 LZ 油泥具有良好的降黏效果。

采用 L₉(3⁴)正交实验分别对考察固液比、不同化学降黏剂及其加量对 SS、LZ 和 ALS 油泥表观黏度的影响。SS 油泥在固液比为 1:1、OP-10 浓度为 0.15%和 BS-12 浓度为 0.2%时可使 SS 表观黏度最低降至 43.76 mPa·s；ALS 油泥在固液比为 1:1.5、OP-10 浓度为 0.3%、SDBS 浓度为 0.2%和 BS-12 浓度为 0.1%时可使 ALS 表观黏度最低降至 43.85 mPa·s；LZ 油泥在固液比为 1:1.5、OP-10 浓度为 0.2%、Triton X-100

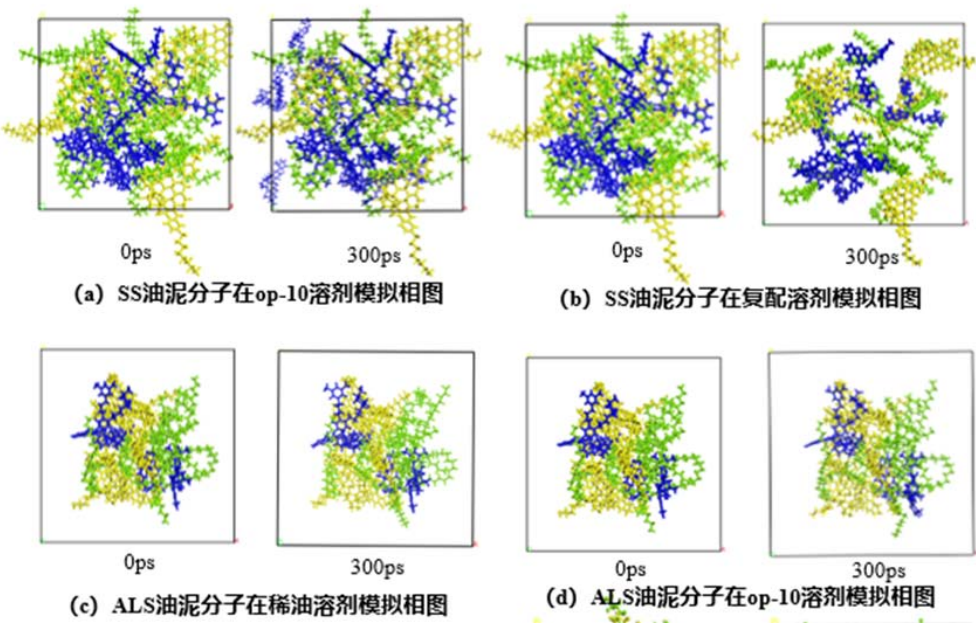
浓度为 0.05%和 CTAB 浓度为 0.15%时可使 LZ 表观黏度最低降至 58.67mPa·s。

3.2.3 泥溶解机理的分子动力学研究

对不同油泥分子在稀油、OP-10 和复配溶剂进行分子动力学模拟，并计算出各油泥团簇在不同溶剂中的自扩散系数。结果表明，在稀油中，油泥分子的均方位移最小，表明油泥分子的在稀油中的扩散能力最弱，溶解速度较慢。各化学降黏剂在各油泥分子中扩散系数大小的排序为：复配>OP-10>稀油（表 1）。在复配体系中，油泥分子的均方位移最大，说明油泥分子在复配溶剂体系中扩散能力较强，溶解速度较快（见图 1）。同溶剂优选实验中的黏度大小规律基本一致，表明扩散作用在油泥溶解中起主导作用，同时也验证了油泥分子体系模型的正确性。

表 3-1 不同溶剂体系中油泥分子的扩散系数

油泥类型	溶剂	扩散系数/（10-6 cm2/s）
SS	稀油	0.86
	OP-10	1.55
	复配体系	3.14
ALS	稀油	0.75
	OP-10	1.38
	复配体系	3.15
LZ	稀油	0.80
	OP-10	1.61
	复配体系	3.23



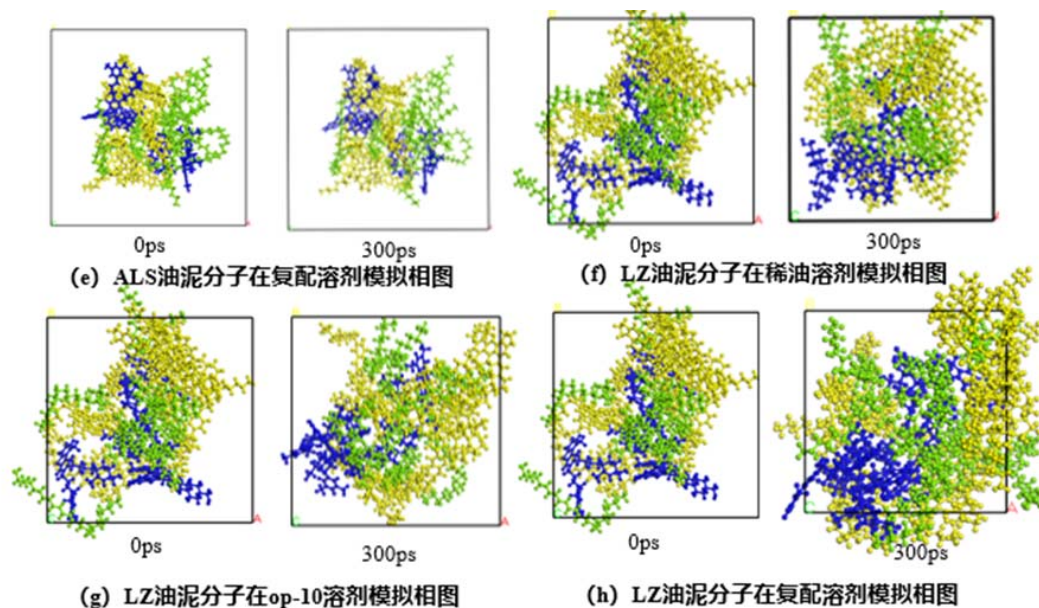


图1 油泥分子在稀油和不同溶剂中模拟相图

4 研究结论及对策建议

4.1 研究结论

3种罐底油泥在常温下的黏度均较大，油泥的原油中各族组分含量均表现为：饱和烃>芳香烃>胶质>沥青质，其中各油泥的饱和烃和芳香烃含量均无显著差异；采用单因素和 $L_9(3^4)$ 正交实验分别对各油泥的化学降黏剂进行优选和降黏条件优化，确定出的各药剂复配和降黏条件分别为：对SS油泥为固液比1:1、0.15%OP-10和0.2%BS-12；对ALS油泥为固液比1:1.5、0.3%OP-10、0.2%SDBS和0.1%BS-12；LZ油泥为固液比1:1.5、0.2%OP-10、0.05%Triton X-100和0.15%CTAB浓度；分子模拟显示，复配溶剂中油泥分子自扩散系数大于OP-10和稀油，均方位移最大，表明其扩散能力强、溶解速度更快，验证了复配体系的降黏优势。

4.2 对策建议

原油储罐罐底油泥的化学清洗技术具有耗能低、耗时短，并且可能以合理的成本清洗大量的油泥，而根据储罐油泥的特性及储罐清洗工艺，选择合适的化学清洗剂是其关键，但化学清洗对工艺技术参数，如使用浓度、固液比、清洗温度和时间等具有一定的要求。本研究对罐底油泥化学清洗降黏药剂的筛选和清洗工艺条件优化和效果评价，并结合分子动力学模拟探讨降黏过程中油泥组分与药剂的相互作用机理，对深入探索化学降黏剂再原油储罐清洗中的应用可提供一定的实验依据。同时本研究仍有一些问题亟待解决，如工艺条件中包括清洗时间、温度和药剂复配的相互作用等需要进一步进行深入研究。后续需要采用多尺度研究方法，结合分子动力学模拟、原位表征技术和流变学分析，深入探讨和阐明降黏过程中油泥组分与药剂的相互作用机理。