

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2020.205



开放科学(资源服务)标识码(OSID):



超声波预处理炼油厂浮渣油泥试验研究

于鑫娅¹, 吴凌云¹, 邢献杰², 姜巧², 彭明国¹, 张文艺¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 中国石油化工股份有限公司金陵分公司, 南京 210033)

摘要:针对炼油厂浮渣油泥(简称“浮渣油泥”)含有大量油污、成分复杂且较难处理等问题,采用超声波法对中国石化南京金陵分公司炼油厂产生的浮渣油泥进行预处理试验,通过 $L_{16}(4^4)$ 正交试验法分析超声功率、超声温度、超声时间、超声频次对浮渣油泥除油率的影响,利用SPSS 25.0进行误差分析,并运用单因素试验细化正交试验影响因素,通过红外光谱法、扫描电镜、能谱分析等手段表征超声前后油泥物性的变化特征。结果表明:超声波法工艺参数影响的大小顺序为超声功率<超声时间<超声温度<超声频次,当超声功率60 W、超声时间10 min、超声温度60 °C、超声频次3次时,其对浮渣油泥中的石油类物质去除率可达31.13%;红外光谱显示,超声处理后,浮渣油泥对应峰发生了明显改变,表现为芳烃、烷烃、烯烃类物质等均有减少,说明其中的石油烃长链被破坏;超声后萃取出的油类物质中烷烃类物质减少,醇类物质增多,可能是烷烃的一个氢基被羟基代替,生成对应的醇,相比烷烃,醇更容易被微生物降解;由扫描电镜可见,经超声波处理后,浮渣油泥颗粒间空隙增加、黏性变小、质地变松散。超声波法对浮渣油泥中油类物质的去除机制是:通过机械效应、空化作用及热效应破坏浮渣油泥中的石油烃长链,降低浮渣油泥颗粒间的黏度,增加颗粒间的空隙率,促使油、泥、水三相分离,使其中的油类物质分解、析出,从而降低浮渣油泥中石油类物质的含量。能谱分析(EDS)表明,超声后的油泥中C、O元素占比未明显减少,说明超声热效应并没有发生明显的气态氧化反应。超声波法预处理浮渣油泥是一种物化方法,不用外加化学药剂,处理方法简单,可作为浮渣油泥微生物法深度处理的预处理手段。

关键词:超声预处理;浮渣油泥;正交试验;单因素;红外光谱

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章** 2096-6717(2022)03-0186-09

Experimental study on ultrasonic pretreatment of scum sludge in the oil refinery

YU Xinya¹, WU Lingyun¹, XING Xianjie², JIANG Qiao², PENG Mingguo¹, ZHANG Wenyi¹

(1. College of Environmental and Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, P. R. China;

2. China Petroleum and Chemical Corporation Jinling Branch, Nanjing 210033, P. R. China)

Abstract: Given the problems of oil refinery slag sludge containing a large amount of dirty oil, complex composition, and challenging to deal with, the pretreatment test of slag sludge produced by oil refinery of

收稿日期:2020-07-27

基金项目:中国石油化工股份有限公司科技计划(318024-5)

作者简介:于鑫娅(1996-),女,主要从事环境工程研究,E-mail:1192508923@qq.com。

张文艺(通信作者),男,博士,教授,E-mail:zhangwenyi888@sina.com。

Received:2020-07-27

Foundation item: Science and Technology Project of Sinopec Corporation(No. 318024-5)

Author brief: YU Xinya (1996-), main research interest: environmental engineering, E-mail: 1192508923@qq.com.

ZHANG Wenyi (corresponding author), PhD, professor, E-mail: zhangwenyi888@sina.com.

Sinopec Jinling Branch was used by ultrasonic means. The influence of ultrasonic power, ultrasonic temperature, ultrasonic time, and ultrasonic frequency on the decontamination rate of slag sludge was analyzed by $L_{16}(4^4)$ orthogonal test method. Error analysis was carried out by SPSS 25.0, and the orthogonal experimental results were refined by using the single-factor test. The characteristics of sludge change before and after ultrasound were characterized by infrared spectroscopy, scanning electron mirror, energy spectrum analysis, and so on. The results are as follows: The orthogonal test showed that the influencing order of factors was ultrasonic power < ultrasonic time < ultrasonic temperature < ultrasonic frequency. When the ultrasonic power was 60 W, ultrasonic time was 10 min, the ultrasonic temperature was 60 °C, and ultrasonic frequency was 3 times, the removal rate of petroleum substances could reach 31.13%. The infrared spectrum showed that the corresponding peak of scum oil sludge after ultrasonic treatment was significantly changed, showing that aromatics, alkanes, olefins, and other substances were decreased, indicating that the long chain of petroleum hydrocarbon was destroyed. After ultrasonic extraction, the alkanes in the extracted oil decreased and the alcohols increased, which may be that one of the hydrogen groups of alkanes was replaced by hydroxyl group to produce corresponding alcohol. Compared with alkanes, alcohols were more easily degraded by microorganisms. Scanning electron microscope (SEM) analysis showed that after ultrasonic treatment, the gap between the particles increased, the viscosity decreased, and the texture became loose. The mechanism of petroleum hydrocarbon in scum oil sludge by the ultrasonic method was as follows: through mechanical effect, cavitation effect and thermal effect, the long chain of petroleum hydrocarbon in scum oil sludge was destroyed, the viscosity between particles was reduced, the voids between particles were increased, the three-phase separation of oil, mud and water was promoted, and the petroleum hydrocarbon was decomposed and separated, thus reducing the content of petroleum substances in scum oil sludge. Energy dispersive spectrum analysis (EDS) showed that the proportion of carbon and oxygen elements in the oil sludge after ultrasound did not significantly decrease, indicating that the ultrasonic thermal effect did not occur obvious gaseous oxidation reaction. As a result, the ultrasonic method is a physical method, with no additional chemical drug, and the treatment method is simple. It can be used as a composite treatment process pretreatment means.

Keywords: ultrasonic pretreatment; slag sludge; orthogonal test; single-factor; infrared spectrum

浮渣油泥是炼油厂污水净化阶段中浮选池在投加絮凝剂后经空气浮选后产生的浮选渣,是石油化工“三泥”污染物之一,不仅含有大量油污,还包含重金属、硫化物、沥青质、胶体以及其他病菌和寄生虫等^[1],若处理不当,浮渣油泥将对土壤、地表水和地下水环境造成严重污染。

目前,针对浮渣油泥的处理,运用最多且较成熟的技术是机械脱水法、焚烧法、生物处理法(填埋),除此之外,还有离心法、热脱附法、溶剂萃取法、超声波处理法,中国许多学者针对超声波、微波、表面活性剂、生物降解等多种处理技术合理结合的问题做了大量研究,其中,超声波处理技术是一种最有应用前景的含油污泥预处理技术^[2-3]。王永平等^[4]研究表明,超声波可强化热洗处理工艺,同时结合气浮、离心技术,可将含油污泥中的含油量降至2%以下,达到资源化再利用规定的含油标准;王誉霖^[5]采用超声波技术作为生化处理含油污泥的前处理,污泥

COD去除率提高了85.7%,除油率提高了近66.7%;Gao等^[6]研究表明,超声波辅助常规清洗,含油污泥除油率可提高14.7%,添加表面活性剂可再提高20%~30%;胡馨^[7]研究发现,超声波基于其对油泥的空化、机械、热效应作用,改变了油-水界面、固体颗粒、水相媒介性质,降低了原油黏度,使原油脱离固体颗粒,从而达到油、泥分离。

笔者运用超声波法对炼油厂浮渣油泥进行超声预处理,考察超声功率、超声时间、超声温度及超声频次等工艺参数对浮渣油泥中石油类物质的去除效果,通过红外光谱法、扫描电镜、能谱分析等手段表征超声前后油泥物性变化的特征,探讨超声波法对炼油厂浮渣油泥中石油类物质的去除机制。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

试验所用含油污泥来自中国石化金陵分公司炼

油厂的浮渣油泥(FZ),其理化指标为:含水率 57.14%,含油量 165.9 g/kg(脱水后的油泥含油量为 387.10 g/kg),含渣率 26.27%,pH 值 8.13,外观为黑色黏稠状固体,无流动性,表面有明显油光。

试验药剂:四氯化碳、石油醚、溴化钾。

试验仪器:电子分析天平、XYJ-A 台式离心机、SB-5200D 超声波清洗机、DHG-9620A 鼓风干燥箱、Nicolet370 型傅里叶变换红外光谱仪。

1.2 试验装置

试验装置主要由电源、超声波清洗机、200 mL 烧杯组成,装置示意图见图 1。

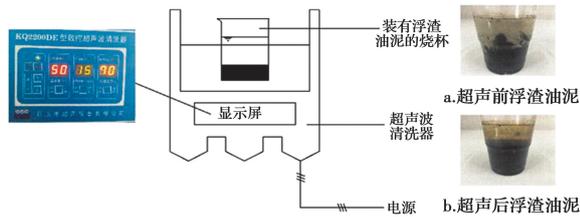


图 1 装置示意图

Fig. 1 Device diagram

1.3 试验方法

1.3.1 浮渣油泥含油量测定方法 采用超声-紫外法^[8]测定浮渣油泥中石油类物质的含量。

标准曲线方程的确定:油标准溶液是用原油配制成的含油量为 1.0 mg/mL 的石油醚溶液。用分光光度计扫描油标准溶液在 190~400 nm 波长范围内的吸光度,得到原油的最大吸收波长为 265 nm。在 25 mL 比色管中分别加入 0.2、0.5、1.0、1.2、1.5、2.0 mg 原油标准溶液,稀释至刻度处,于波长 265 nm 处测定吸光度,得到标准曲线方程。

含油量的测定:称取 3 g 干燥浮渣油泥于 50 mL 离心管中,加入 20 mL 四氯化碳,经超声、离心后收集提取液,重复 2 次,收集的提取液于 60 °C 水浴锅内蒸发掉溶剂后,用石油醚溶解并定容于 25 mL 比色管中,在 265 nm 处测其吸光度值,经标准曲线方程计算得到含油量。

1.3.2 超声波处理浮渣油泥方法及因素选定 超声波处理浮渣油泥试验:取 20 g 浮渣油泥于烧杯中,加入 100 mL 水,固液比为 1:5,将烧杯放入超声波清洗器中超声若干分钟后,静置去除上层含油液相,将烧杯放入干燥箱 70 °C 烘干至恒重,测定其含油量。

空白对比试验:取 20 g 浮渣油泥于烧杯中,加入 100 mL 水,固液比为 1:5,将烧杯直接放入水浴

锅内,50 °C 水浴 1 h,静置去除上层含油液相,将烧杯放入干燥箱 70 °C 烘干至恒重,测定其含油量。

正交试验设计:选择 $L_{16}(4^4)$ 正交试验表(表 1)安排试验(表 2)^[9-10]。以石油类物质去除率为考察指标,超声波频率为 40 kHz,考察因素 A、B、C、D 分别为超声功率、超声时间、超声温度和超声频次,每个因素设置 4 个水平,进行 4 因素 4 水平正交试验^[11]。

表 1 $L_{16}(4^4)$ 正交试验因素水平表

Table 1 Factor level table of $L_{16}(4^4)$ orthogonal test

水平	功率 A/W	时间 B/min	温度 C/°C	频次 D
1	40	10	30	1
2	60	20	40	2
3	80	30	50	3
4	100	40	60	4

表 2 正交试验

Table 2 Orthogonal test

因素	排列顺序	超声功率/W	超声时间/min	超声温度/°C	超声频次	去除率(FZ)/%
1	$A_1 B_1 C_1 D_1$	40	10	30	1	18.60
2	$A_2 B_2 C_2 D_2$	60	20	40	2	22.20
3	$A_3 B_3 C_3 D_3$	80	30	50	3	24.16
4	$A_4 B_4 C_4 D_4$	100	40	60	4	30.44
5	$A_1 B_2 C_3 D_4$	40	20	50	4	20.91
6	$A_2 B_1 C_4 D_3$	60	10	60	3	31.13
7	$A_3 B_4 C_1 D_2$	80	40	30	2	20.13
8	$A_4 B_3 C_2 D_1$	100	30	40	1	13.98
9	$A_1 B_3 C_4 D_2$	40	30	60	2	24.50
10	$A_2 B_4 C_3 D_1$	60	40	50	1	14.90
11	$A_3 B_1 C_2 D_4$	80	10	40	4	26.34
12	$A_4 B_2 C_1 D_3$	100	20	30	3	19.90
13	$A_1 B_4 C_2 D_3$	40	40	40	3	22.70
14	$A_2 B_3 C_1 D_4$	60	30	30	4	19.85
15	$A_3 B_2 C_4 D_1$	80	20	60	1	15.68
16	$A_4 B_1 C_3 D_2$	100	10	50	2	19.72
K_{1j}		86.71	95.79	78.48	63.16	
K_{2j}		88.08	78.69	85.22	86.55	
K_{3j}		86.31	82.49	79.69	97.89	
K_{4j}		84.04	88.17	101.75	97.54	
R_j		4.04	17.08	23.28	34.72	

注:31.13%是正交试验得到的最高去除率。

1.3.3 超声波处理浮渣油泥效果与评价方法 以

浮渣油泥石油类物质的去除率作为评价标准,计算式为

$$\eta = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_1 为试验前浮渣油泥的含油量, g/kg; W_2 为经过超声处理后的浮渣油泥含油量, g/kg。

1.3.4 表征方法 傅里叶变换红外光谱:采用美国 Nicolet370 型傅里叶变换红外光谱仪对超声前后浮渣油泥及其萃取出的油类物质的结构及化学键进行分析,扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

扫描电镜(SEM):委托恺时浦(上海)检测技术有限公司对超声前后的浮渣油泥进行电镜扫描。

能谱分析(EDS):委托恺时浦(上海)检测技术有限公司对超声前后的浮渣油泥进行能谱分析。

1.3.5 能耗分析 单位能耗指对每单位浮渣油泥进行超声波处理所需要消耗的能量,计算式为

$$E_{in} = \frac{P \cdot t}{M} \quad (2)$$

式中: E_{in} 为超声单位能耗, kJ/kg; P 为超声波输入功率, kW; T 为超声波辐射时间, s; M 为浮渣油泥样品质量, kg。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果与分析

不同因素及水平下的正交试验结果见表 2。每组试验重复 3 次。

空白对照组:无超声, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴 1 h 后,石油类物质去除率为 3.56%。

表 2 中, K_{ij} 表示第 j 个因素下第 i 水平的去除率之和; $R_j = \max(K_{ij}) - \min(K_{ij})$, 表示分析极差。由表 2 可知,由于正交试验的考察条件跨度大,不同因素水平下进行的超声波处理浮渣油泥试验结果存在较大差异,根据试验结果得出最优配比为:超声功率 60 W、超声时间 10 min、超声温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、超声频次 3 次。

利用 SPSS 25.0 对 $L_{16}(4^4)$ 正交试验结果进行方差分析^[12],主体间效应的检验结果见表 3。因素 A、B、C、D 的主效应显著性分别为 0.980、0.474、0.261、0.104,其中超声功率的影响最不显著;由 III 类平方和比较可知,因素的影响顺序由大到小排列为 $D > C > B > A$,即按照超声频次、超声温度、超声时间、超声功率的顺序由强至弱影响超声波处理浮渣油泥的能力。

表 3 主体间效应的检验

Table 3 Tests of intersubject effects

源	III类平方和	自由度	均方	组方差	显著性
修正模型	328.823*	12	27.403	2.149	0.288
截距	7 445.101	1	7 445.101	583.969	0.000
超声功率 A	2.111	3	0.704	0.055	0.980
超声时间 B	41.496	3	13.832	1.085	0.474
超声温度 C	86.178	3	28.726	2.253	0.261
超声频次 D	199.047	3	66.349	5.204	0.104
误差	38.247	3	12.749		
总计	7812.180	16			
修正后总计	367.079	15			

注: * 为 $R^2=0.896$ (调整后 $R^2=0.479$),因变量为石油类物质去除率。

确定超声条件对去除率的影响强弱后,利用 SPSS 25.0 软件进一步计算各因素的估计值^[13],结果见表 4。表 4 中平均值越大,水平与变量间的相关性越强,以此得到各因素最优水平:超声功率 60 W、超声时间 10 min、超声温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 、超声频次 3 次。

表 4 各因素的平均值

Table 4 The average of the factors

因素	水平	平均值	标准 误差	95%置信区间	
				上限	下限
超声功 率/W	40	21.677	1.785	15.996	27.359
	60	22.020	1.785	16.338	27.702
	80	21.577	1.785	15.896	27.259
	100	21.010	1.785	15.328	26.692
超声 时间/min	10	23.947	1.785	18.266	29.629
	20	19.672	1.785	13.991	25.354
	30	20.622	1.785	14.941	26.304
	40	22.042	1.785	16.361	27.724
超声 温度/ $^\circ\text{C}$	30	19.620	1.785	13.938	25.302
	40	21.305	1.785	15.623	26.987
	50	19.922	1.785	14.241	25.604
	60	25.437	1.785	19.756	31.119
超声 频次	1	15.790	1.785	10.108	21.472
	2	21.637	1.785	15.956	27.319
	3	24.472	1.785	18.791	30.154
	4	24.385	1.785	18.703	30.067

2.2 单因素结果分析

由于正交试验每个因素只选取了 4 个水平,共

进行了 16 组试验,水平选取的数值不够细化,因此,正交试验得到的最优试验组仍需经过进一步优化。

因石油类物质的去除率必然随着超声频次的增加而增大,单因素试验均在超声频次为 1 次的水平下进行,以缩短试验时间,并可减少含油废水的产生。

2.2.1 超声温度对石油类物质去除率的影响 在超声功率 60 W、超声时间 10 min、超声频次 1 次的条件下,不同超声温度下石油类物质去除率见图 2。

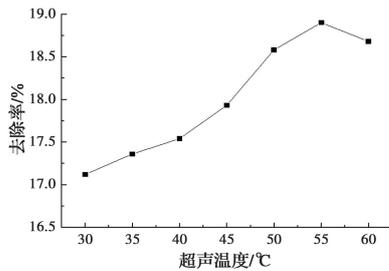


图 2 不同超声温度下的石油类物质去除率

Fig. 2 Removal rate of petroleum substances at different ultrasonic temperatures

由图 2 可知,温度从 30 °C 提升至 55 °C,石油类物质的去除效果有明显提高,与 55 °C 时相比,60 °C 下的去除率有些许下降,这是由于随着温度的升高,浮渣油泥中的石油黏度下降,石油与泥渣之间的吸附能力下降,油更容易从泥渣表面脱出;同时,超声波的空化作用也与温度有关,在温度较低的情况下,空化作用不强,油泥之间的粘附力不易破坏,温度升高,空化作用加强,油污越容易脱出,但温度过高时,作用力下降,不仅不利于油污脱出,还会造成能源浪费。

2.2.2 超声时间对石油类物质去除率的影响 在超声功率 60 W、超声温度 55 °C、超声频次 1 次的条件下,不同超声时间下石油类物质去除率见图 3。

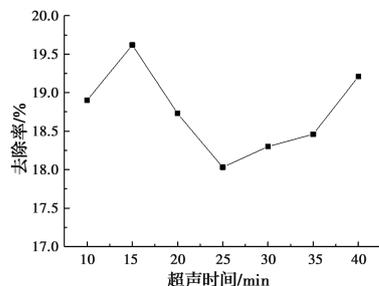


图 3 不同超声时间下的石油类物质去除率

Fig. 3 Removal rate of petroleum substances under different ultrasonic time

由图 3 可知,超声时间为 15 min 时达到最佳除油效果,这是由于附着于油泥表面的石油类物质首

先被脱出;超声达到一定时间后,污泥黏度下降,油包水、水包油结构破坏,油污脱出,15 min 时去除率达到最大值;随着时间的延长,油泥内部结构破坏,污泥颗粒变小,对已脱出的油进行反吸附^[14],从而降低了去除率;在超声时间超过 25 min 后,超声波清洗器的转换器输入的总能量增大到一定程度,对油与泥渣间的剥离程度加强,石油类物质再次脱出,去除率有所上升,40 min 时的石油类物质去除率与 15 min 时相近。

2.2.3 超声功率对石油类物质去除率的影响 在超声时间 15 min、超声温度 55 °C、超声频次 1 次的条件下,不同超声功率下石油类物质去除率见图 4。

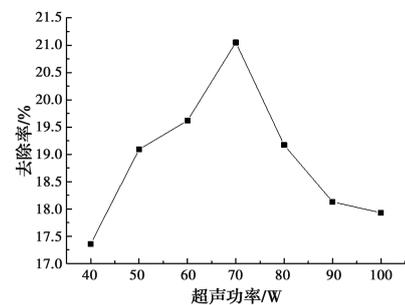


图 4 不同超声功率下的石油类物质去除率

Fig. 4 Removal rate of petroleum substances under different ultrasonic power

由图 4 可知,随着超声功率的上升,石油类物质的去除率先增大,于 70 W 时达到最高值后又下降,其中,50 W 时增长幅度最大。这是由于随着超声功率增强,输入能量增大,空化能力加强,浮渣油泥黏度下降,去除率上升。功率过大会导致浮渣油泥内部结构破坏,污泥颗粒变小,对已脱出的油进行反吸附,从而降低了去除率。

2.2.4 超声频次对石油类物质去除率的影响 在超声功率 70 W、超声时间 15 min、超声温度 55 °C 的条件下,不同超声频次下石油类物质去除率见图 5。

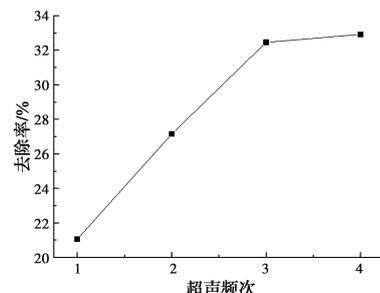


图 5 不同超声频次下的石油类物质去除率

Fig. 5 Removal rate of petroleum substances under different ultrasonic frequency

由图 5 可知,超声频次越多,石油类物质的去除率越高。在超声频次达到 3 时,超声所能去除的油污基本达到最大值,超声 4 次时的去除率未明显增大,因此,适宜的超声频次为 3。

综上,正交试验得到的各因素最优水平为超声温度 60 ℃、超声时间 10 min、超声功率 60 W、超声频次 3 次。通过单因素影响试验细化后,得到超声波处理浮渣油泥的最佳试验组合为超声温度 55 ℃、超声时间 15 min、超声功率 70 W、超声频次 3 次。在此条件下进行试验,石油类物质去除率为 32.46%,提高了 1.33%,脱水后浮渣油泥的含油量为 261.45 g/kg。

2.3 超声前后油泥及油类物质的红外光谱分析

将超声前后的浮渣油泥与萃取出的油类物质冷冻干燥后,取 1~2 mg 与溴化钾一起研磨成细粉末,整个过程样品需保持干燥。经压片机压成片后,通过傅里叶变换红外光谱仪进行扫描,超声前后浮渣油泥及油类物质的红外光谱图见图 6 和图 7。

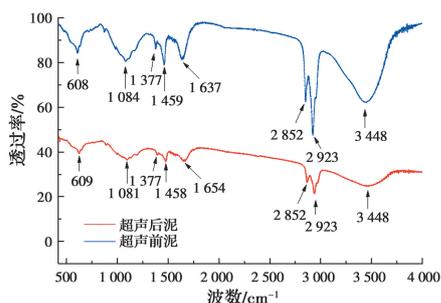


图 6 超声前后浮渣油泥红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectrogram of slag sludge before and after ultrasound

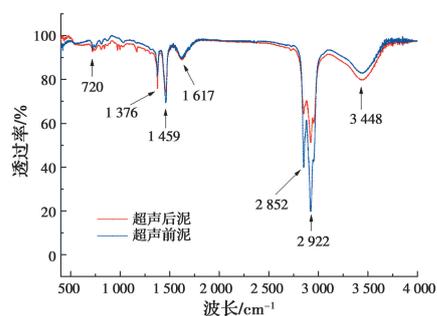


图 7 超声前后油类物质红外光谱图

Fig. 7 Infrared spectrogram of oily substances before and after ultrasound

由图 6 可知,超声前浮渣油泥的红外光谱图中 608、609 cm^{-1} 处的峰归因于芳烃的 C—H 弯曲振动,表明油泥中含有芳烃类物质;1 081、1 084 cm^{-1} 处的峰归因于醇的 C—O 伸缩振动,表明油泥中含

有醇类物质;1 377、1 458、1 459 cm^{-1} 处的峰归因于—CH₃弯曲振动,表明油泥中含有甲基类物质;1 637、1 654 cm^{-1} 处的峰归因于 C=C 伸缩振动,表明油泥中含有非对称烯烃类物质;2 852、2 923 cm^{-1} 处的峰归因于—CH₂—对称伸缩振动、—CH₂—反对称伸缩振动,表明油泥中含有烷烃类物质,且占较大比重;3 448 cm^{-1} 处的峰归因于 O—H 伸缩振动,表明油泥中存在醇类物质,且浓度较大^[15-16]。通过浮渣油泥超声前后的红外光谱图发现,超声后浮渣油泥对应峰发生了明显改变,芳烃、醇类、烷烃、烯烃类物质等均有减少,表明其中的石油烃长链被破坏。

由图 7 可知,超声后萃取出的油类物质中烷烃类物质减少,醇类物质增多,可能是烷烃的一个氢基被羟基代替,生成对应的醇,相比烷烃,醇更容易被微生物降解,因此,超声波对于油泥中油类物质的破坏效果明显,适合作为预处理手段应用在微生物深度处理之前。

2.4 扫描电镜与能谱分析

超声前后浮渣油泥扫描电镜图如图 8、图 9 所示,能谱分析如图 10、图 11 所示。

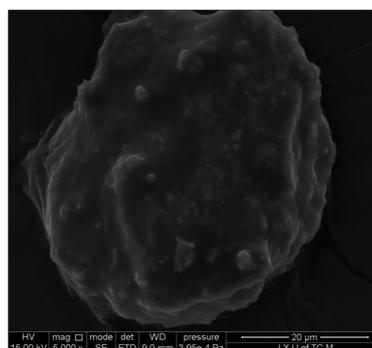


图 8 超声前浮渣油泥扫描电镜图(5 000×)

Fig. 8 Scanning electron microscopy image of sludge before ultrasound(5 000×)

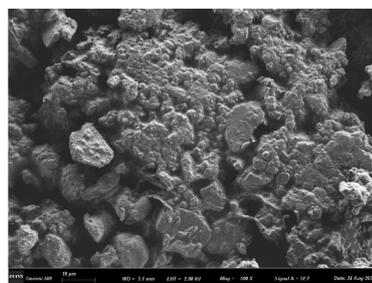


图 9 超声后浮渣油泥扫描电镜图(5 000×)

Fig. 9 Scanning electron microscopy image of sludge after ultrasound(5 000×)

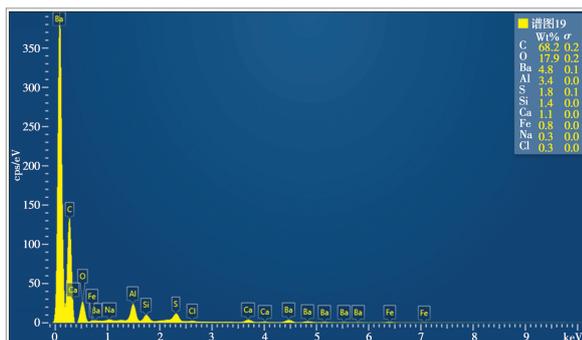


图 10 超声前浮渣油泥 EDS 能谱分析

Fig. 10 EDS energy spectrum analysis of scum sludge before ultrasonic

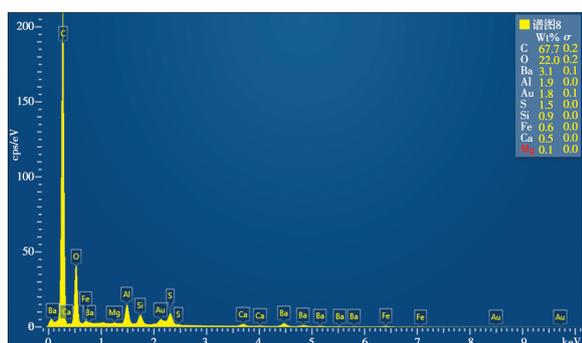


图 11 超声后浮渣油泥能谱分析图

Fig. 11 Energy spectrum analysis image of scum sludge after ultrasound

由扫描电镜图可知,超声前浮渣油泥质地高度紧密,颗粒物黏合在一起;经超声处理后,浮渣油泥中油类物质减少,紧密黏合状态被打破,颗粒物间空隙增多,黏性变小,质地变松散。由能谱分析图可知,未处理浮渣油泥中以石油为主的碳源所占比例最大,C 的质量比占到 68.2%,其次是 O,占到 17.9%,Al、Ba、Si 分别占 6.0%、4.8%、1.8%,S、Fe、Ca、Cl、Na 等有少量分布;超声波处理后 C 的质量比占到 67.7%,其次是 O,占到 22.0%,Al、Ba、Si 所占比例分别为 1.9%、3.1%、0.9%,S、Fe、Ca、Mg、Na 等有少量分布,可见超声波处理前后浮渣油泥各元素占比相差不大。超声波热效应产生的高温并没有发生明显的气态氧化反应,C、O 元素占比未见明显减少。

2.5 能耗分析

试验结果表明,当超声温度 55℃、超声时间 15 min、超声功率 70 W、超声频次 3 次时,油类物质去除效果最佳。在此条件下,超声波清洗器的单位能耗 $E_{in} = (70 \text{ W} \times 15 \times 60 \text{ s} \times 3) / (20 \times 10^{-3} \text{ kg}) =$

$9.45 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$ 。

2.6 超声波预处理浮渣油泥中的石油类物质作用机制分析

超声波的机械效应、空化作用、热效应是使石油类物质从浮渣油泥中脱出的主要原因,在整个超声过程中无化学药品的添加,属于物理作用,无二次污染^[17-18]。其作用机制包括:

1)机械效应。超声波导致的高频机械振荡传播至浮渣油泥中,促成液体的乳化、凝胶的液化和固体的分散,从而导致油、泥、水三相分离^[6],由图 1 可看出,浮渣油泥经过超声波处理后出现明显的三相分离现象,且固体也较之前更明显地分散在水相中。

2)空化作用。超声波导致的高频机械振荡使水相产生大量小气泡,同时又随周围介质的振动不断运动、长大或突然破灭^[19],破灭时周围水相突然冲入气泡,产生高温、高压,破坏石油烃长链,降低浮渣油泥颗粒物间的黏度,增加颗粒间的空隙率,使其易于分离。空化强度不宜过高,否则油类物质同样会被空化作用分散而反吸附回油泥中,由图 4 可知,超声脱油的最佳功率为 70 W,过高的功率会导致反吸附现象。

3)热效应。浮渣油泥因超声波的高频率会产生热效应,产生的热量会降低原油黏度,提高渗透速率^[20]。能谱分析显示,油泥中的 C、O 元素占比未见明显减少,说明此热效应并没有发生明显的气态氧化反应。

3 结论

1)正交试验结果表明,超声波对浮渣油泥中石油类物质去除率的影响因素排序为:超声频次>超声温度>超声时间>超声功率,最佳条件为超声功率 60 W、超声时间 10 min、超声温度 60℃、超声频次 3 次,石油类物质去除率达 31.13%;单因素影响试验优化后,得到最佳的工艺组合参数为超声温度 55℃、超声时间 15 min、超声功率 70 W、超声频次 3 次,在此工艺条件下,含油量从 387.10 g/kg 降至 261.45 g/kg,石油类物质去除率为 32.46%。

2)红外光谱显示,超声后的浮渣油泥对应峰的光谱强度下降,芳烃、醇类、烷烃、烯烃类物质等均有所减少,表明其中的石油烃长链被破坏。超声后萃取出的油类物质中烷烃类物质减少,醇类物质增多,可能是烷烃的一个氢基被羟基代替,生成对应的醇,

相比烷烃,醇更容易被微生物降解。扫描电镜和能谱分析结果显示,经超声波处理后,浮渣油泥颗粒间空隙增加、黏度下降,质地由紧密状态变为松散。

3)超声波法对浮渣油泥中油类物质的去除机制是:通过机械效应、空化作用及热效应破坏石油烃长链,降低浮渣油泥颗粒间黏度,增加颗粒间的空隙率,促使油、泥、水三相分离,使其中的油类物质分解、析出,从而达到去除浮渣油泥中石油类物质的目的。因此,超声波法预处理浮渣油泥是一种物化方法,不用外加化学药剂,处理方法简单,可作为浮渣油泥微生物法深度处理的预处理手段。

参考文献:

- [1] HU G J, LI J B, ZENG G M. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 261: 470-490.
- [2] 李现瑾. 超声波-生物电解池耦合降解剩余污泥效能及机制研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
LI X J. Effectiveness and mechanism of combining ultrasound and microbial electrolytic cells to degrade excess sludge [D]. Shenyang: Northeastern University, 2017. (in Chinese)
- [3] 陈皖, 张凤娥, 武发鑫, 等. 改性壳聚糖/超声耦合改善含油浮渣的脱水性能[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(1): 92-95.
CHEN W, ZHANG F E, WU F X, et al. Enhancement of oily scum dewaterability by combined modified chitosan/ultrasonic process [J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(1): 92-95. (in Chinese)
- [4] 王永平, 宗廷贵, 张雷. 含油污泥超声强化热洗处理工艺研究 [J]. *石油化工应用*, 2016, 35(10): 145-148, 153.
WANG Y P, ZONG T G, ZHANG L. Study on ultrasonic intensified heating cleaning technique for oily sludge [J]. *Petrochemical Industry Application*, 2016, 35(10): 145-148, 153. (in Chinese)
- [5] 王誉霖. 超声波预处理-生物降解复合工艺处理含油污泥[J]. *环境科学与管理*, 2011, 36(8): 108-110, 113.
WANG Y L. Treatment of oily sludge by ultrasound and biodegrading complex technique [J]. *Environmental Science and Management*, 2011, 36(8): 108-110, 113. (in Chinese)
- [6] GAO Y X, DING R, CHEN X, et al. Ultrasonic washing for oily sludge treatment in pilot scale [J]. *Ultrasonics*, 2018, 90: 1-4.
- [7] 胡馨. 不同黏土矿物质对超声处理含油污泥影响的机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
HU X. Study on the mechanism of effects of different clay minerals on the ultrasonic treatment of oil sludge [D]. Xuzhou, Jiangsu: China University of Mining and Technology, 2014. (in Chinese)
- [8] 李纪云, 李丽, 冯成武. 超声-紫外法测定土壤中石油类物质含量[J]. *石油大学学报(自然科学版)*, 1999, 23(6): 3-5.
LI J Y, LI L, FENG C W. Determination of oil content in soil by ultraviolet-visible spectrophotometric method and supersonic extraction [J]. *Journal of the University of Petroleum, China*, 1999, 23(6): 3-5. (in Chinese)
- [9] 耿战辉, 马秀玲, 王飞, 等. 冷加工即食棒配方的SPSS正交设计优化[J]. *计算机与应用化学*, 2014, 31(3): 353-356.
GENG Z H, MA X L, WANG F, et al. Optimization by orthogonal array design on the formula of cold processing bar [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2014, 31(3): 353-356. (in Chinese)
- [10] 李建鹏, 陶进转, 陈冰. 蔗糖酶水解蔗糖的正交试验与SPSS分析[J]. *化学研究与应用*, 2019, 31(10): 1807-1811.
LI J P, TAO J Z, CHEN B. Orthogonal test and SPSS analysis of sucrose hydrolysis by sucrase [J]. *Chemical Research and Application*, 2019, 31(10): 1807-1811. (in Chinese)
- [11] 张晓丹, 高满仓, 高路军, 等. 超声波处理含油污泥室内实验分析[J]. *石油石化节能*, 2019, 9(1): 5-8, 7.
ZHANG X D, GAO M C, GAO L J, et al. Laboratory test analysis of ultrasonic treatment of oily sludge [J]. *Energy Conservation in Petroleum & Petrochemical Industry*, 2019, 9(1): 5-8, 7. (in Chinese)
- [12] 王政, 魏莉. 利用SPSS软件实现药理学实验中正交设计的方差分析[J]. *数理医药学杂志*, 2014, 27(1): 99-102.
WANG Z, WEI L. Using SPSS software achieve pharmacy experiment orthogonal design's variance analysis [J]. *Journal of Mathematical Medicine*, 2014, 27(1): 99-102. (in Chinese)
- [13] 杨国明, 金吉海, 陈松, 等. SPSS软件优化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物改性沥青制备工艺[J]. *石化技术与应用*, 2019, 37(6): 387-390.

- YANG G M, JIN J H, CHEN S, et al. Optimization of styrene-butadiene-styrene block copolymer modified asphalts preparation process with SPSS software [J]. *Petrochemical Technology & Application*, 2019, 37(6): 387-390. (in Chinese)
- [14] MENG Y H, ZHAO C C, LIU Q Y, et al. Research on oily sludge treatment by solvent extraction [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 641/642: 156-159.
- [15] PATOWARY R, PATOWARY K, KALITA M C, et al. Application of biosurfactant for enhancement of bioremediation process of crude oil contaminated soil [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 129: 50-60.
- [16] 段漓童, 刘正猛. 红外光谱图的分区[J]. *华北煤炭医学院学报*, 2006, 8(3): 336-337.
- DUAN L T, LIU Z M. The partition of the infrared spectrograph [J]. *Journal of North China Coal Medical College*, 2006, 8(3): 336-337. (in Chinese)
- [17] 毕延超. 超声波石油钻采含油污泥处理技术试验研究 [J]. *低碳世界*, 2019(3): 16-17.
- BI Y C. The experimental study of oil-bearing sludge treatment technology for ultrasonic oil drilling [J]. *Low Carbon World*, 2019(3): 16-17. (in Chinese)
- [18] 李帅. 大庆油田含油污泥超声波预处理-厌氧产甲烷的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- LI S. Research on the pretreatment of Daqing oilfield sludge by ultrasound combined with anerboic methane processing [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015. (in Chinese)
- [19] KRISHNASAMY S, DEEKSHA A, GOVINDARAJ D, et al. Treatment of petroleum oil spill sludge using the combined ultrasound and Fenton oxidation process [J]. *Ultrasonics sonochemistry*, 2019, 51: 340-349.
- [20] SU B, HUANG L, LI S, et al. Chemical-microwave-ultrasonic compound conditioning treatment of highly-emulsified oily sludge in gas fields [J]. *Natural Gas Industry B*, 2019, 6(4): 412-418.

(编辑 黄廷)