

SDBS 协同热化学清洗法对钻井油泥的深度脱油研究

doi:10.20269/j.cnki.1674-7100.2025.6003

洪孝挺 张雪钢 解贵云

浙江理工大学
化学与化工学院
浙江 杭州 310018

摘要: 针对钻井油泥中油、水相与固体颗粒高度混杂所形成的稳定油-水-固体乳化体系, 进而导致的油水分离困难、脱油处理难度大等问题, 以高含油率的钻井油泥为研究对象, 以 Na_2CO_3 溶液和乙醇作为助剂, 采用十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 协同热化学洗法, 通过系统调控液固比、搅拌时间、加热温度和表面活性剂浓度等参数, 筛选出最佳脱油条件。结果表明, 在液固比为 3:1、搅拌时间为 60 min、温度为 70 °C、0.8%SDBS 的条件下, 钻井油泥残油率由 11.3% 降至 1.7%。处理后钻井油泥外观由黑褐色黏稠块状转变为褐色松散粉末或小颗粒, 平均粒径由 4.8 μm 降至 1.3 μm , 水接触角由 109° 降低至 85°, Zeta 电位由 -41.3 mV 提升至 -22.5 mV, 生物毒性仅为原始钻井油泥的 29.8%。以上分析表明, SDBS 协同热化学清洗法不仅有效破坏了油膜结构, 降低了乳化体系的稳定性与界面张力, 同时, 调节了颗粒表面电荷分布, 削弱了颗粒之间的吸附和团聚作用, 从而显著提升了脱油效率并降低了生物毒性。该方法为钻井油泥及包装废水中油-水-固体乳化体系的破乳与油相去除提供了理论依据和技术支撑。

关键词: SDBS; 热化学清洗; 钻井油泥; 乳化体系; 脱油

中图分类号: TE992.3

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2025)06-0019-10

引文格式: 洪孝挺, 张雪钢, 解贵云. SDBS 协同热化学清洗法对钻井油泥的深度脱油研究 [J]. 包装学报, 2025, 16(6): 19-28.

1 研究背景

现代包装材料中增塑剂、防水涂层及润滑剂等油性添加剂的广泛应用, 致使包装废弃物在高温条件、长时间储存或与水体接触时常会产生油滴迁移, 形成油-水-固体混合体系^[1]。其中油、水相和固体颗粒高度混杂形成复杂的三相界面结构, 极大地增加了脱油处理的难度。该特性与钻井油泥高度相似,

都因乳化膜、界面张力及颗粒表面电荷等因素而阻碍油水分离^[2]。海上钻井平台产生的钻井油泥, 主要是钻井液在循环使用过程中与地层岩屑、压裂返排液及原油相互混合浓缩而成复杂混合物^[3]。这类钻井油泥往往具有含水率高、含油率高、黏度大以及有机污染物含量高等特点^[4-5]。

目前, 钻井油泥的处理方法众多, 如超声波处理、热解法、溶剂萃取法、微波辐射法和热化学清洗法

收稿日期: 2025-09-09

作者简介: 洪孝挺, 男, 副研究员, 主要从事危废低温干化减量化研究, E-mail: hongxt@zstu.edu.cn

等^[6-7]。超声波处理通过搅拌、碰撞、空化等作用破坏油水界面膜，实现高效破乳和分离，但其效果受条件影响较大，且成本高^[8]。热解法是在高温下分解有机物，再经冷凝后回收液态油，虽然能回收高品质液体产品，但能耗高且易造成二次污染^[9]。溶剂萃取法通过溶剂与污泥混合实现组分分离，优点是简便高效，但消耗高且可能产生二次污染^[10]。微波辐射法能够提供快速均匀加热，且操作简便，但能耗较高，工业化应用面临挑战^[11]。热化学清洗法是通过引入表面活性剂等助剂破坏油水乳化结构，降低油、水与固体界面张力，进而实现脱油的一种方法^[12]。该方法不仅脱油效率高，还能在较温和的条件下运行。热化学清洗法的清洗效率主要与钻井油泥的性质、清洗液种类及用量、温度、搅拌强度、搅拌时间、pH、无机盐等因素有关^[13]。余兰兰等^[14]采用热化学清洗法处理大庆油田钻井油泥，在热洗温度为50℃、pH=8的条件下，以140 r/min的转速搅拌30 min，重复操作2次，发现钻井油泥的脱油率达到82.83%。Lu Z. Y. 等^[15]采用热化学清洗法处理胜利油田含聚合物油泥，通过实验筛选发现，Na₂SiO₃、聚氧丙烯聚氧乙烯丙二醇醚（SP169）和鼠李糖脂组合清洗效果最佳，当三者比例为10:1:0.5时，70℃、400 r/min搅拌60 min条件下，原油回收率可达98%。虽然热化学清洗法在含油污泥脱油方面表现出较高效率，但其仍存在二次污染风险等问题。此外，不同来源油泥的组成差异使清洗体系的适用性受限。

为提升脱油过程的界面调控能力与环境可持续性，引入具有更高界面活性和稳定性的阴离子表面活性剂体系，如十二烷基苯磺酸钠（SDBS），成为一种可行的改进方向。相较于传统有机溶剂或强酸碱类处理剂，SDBS作为一种阴离子表面活性剂，在钻井油泥脱油处理中具有一定的环保优势。一方面，SDBS具备良好的可生物降解性，在自然环境中可通过微生物作用逐步降解为无害物质，并且其毒性相对较低，在低浓度下对人体和环境的危害小，操作更为安全^[16]。另一方面，SDBS配合中低温热处理即可实现高效脱油，避免了高温条件带来的能源消耗和二次污染风险，体现出较好的环境友好性与应用潜力。此外，碱性无机盐（如Na₂CO₃）可皂化钻井油泥中的酸性物质，使原油更容易溶解于清洗液中；同时，根据相似相溶原理，乙醇可以作为助剂进一步增强脱油效果^[17]。

基于此，本研究以Na₂CO₃溶液和乙醇作为助剂，通过SDBS与热化学协同工艺对钻井油泥进行深度脱油，探究液固比、搅拌时间、加热温度和表面活性剂浓度等参数对除油率的影响；通过SEM、Zeta电位、粒径、水接触角、FTIR等表征分析，协同验证了清洗过程中颗粒结构、界面性质及组分变化的全过程。

2 实验部分

2.1 实验试剂

乙醇、氢氧化钠（NaOH），分析纯，杭州高晶精细化工有限公司。无水碳酸钠（Na₂CO₃）、SDBS，分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司。硅酸镁吸附剂（MgSiO₃），分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司。石油醚，分析纯，常熟市鸿盛精细化工有限公司。

2.2 实验方法与仪器

2.2.1 实验方法

首先，称取50 g钻井油泥于烧杯中，按一定比例加入一定浓度的表面活性剂（SDBS）、2%的Na₂CO₃溶液及清洗液（乙醇与水的体积比为1:4），搅拌一定时间，然后，在一定温度下用水浴锅加热。待加热结束后冷却至室温进行过滤，置于鼓风干燥箱中80℃干燥4 h，最后，将烘干后的钻井油泥研磨均匀测定其残油率，依据其残油率来判断清洗性能。

2.2.2 实验仪器

电动搅拌器，JJ-160W型，金坛区西城新瑞仪器厂；恒温水浴锅，HH-1型，上海力辰邦西仪器科技有限公司；电热恒温鼓风干燥箱，DHG-9070A型，上海精宏实验设备有限公司；紫外可见分光光谱仪，UV-2600型，日本岛津有限公司。

2.3 含油率及生物毒性的测定

2.3.1 含油率

根据标准CJ/T 221—2023《城镇污泥标准检验方法》进行含油率的测定，具体步骤如下。

1) 准确称取(20.0±0.5)g钻井油泥样品于烧杯中，加入浓盐酸酸化至pH=2.0，投加适量的水合硫酸镁吸水。搅拌成糊状后均匀涂布于烧杯内壁，静置15.0~30 min至固化，取出研磨成粉末。用石油醚预洗的滤纸包裹粉末（纸包高度低于索氏提取器虹吸管顶端1.0~1.5 cm），置于提取筒中备用。

2) 量取100 mL石油醚，倒入索氏提取筒至1/2

体积处(液面低于虹吸管顶端1.0~1.5 cm), 剩余倒入蒸发瓶。调节水浴至65 °C恒温, 持续抽提时间不低于6.5 h(至滤纸检测无油迹)。萃取液用石油醚定容至100 mL, 待测。

3) 校准曲线制作。分别吸取油标准溶液(0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 13.0 mL)于25 mL比色管中, 用石油醚稀释定容至标线。利用10 mm石英比色皿, 在225 nm波长处, 以石油醚为空白参比液调节仪器零点, 绘制校准曲线。

4) 比色测定。准确吸取1~5 mL待测萃取液于25 mL比色管中, 再用石油醚定容至25 mL, 以石油醚为空白参比液调节仪器零点, 进行比色测定, 从校准曲线求得被测溶液的浓度。

5) 含水率的测定。取500 mL烧杯一个, 称重记为 m_1 ; 称取钻井油泥样品若干, 记为 m_2 ; 将称取的钻井油泥装入烧杯置于鼓风干燥箱中, 在40 °C下干燥20 h后取出称重, 记为 m_3 。含水率(f)的计算公式为

$$f = \frac{m_1 + m_2 - m_3}{m_2} \quad (1)$$

6) 污泥中矿物油的含量(ω , mg/g), 计算公式为

$$\omega = \frac{\rho \times V \times V_2}{m \times (1-f) \times V_1 \times 10^3}, \quad (2)$$

式中: ρ 为被测液中矿物油质量浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$; V 为萃取液定容的体积, mL; V_2 为比色时溶液定容的体积, mL; m 为污泥质量, g; f 为污泥含水率; V_1 为吸取萃取液的体积, mL。

2.3.2 生物毒性

根据标准SY/T 6788—2020《水溶性油田化学剂环境保护技术评价方法》对处理前后钻井油泥的生物毒性进行测定。

2.4 表征与测试

2.4.1 扫描电子显微镜分析

选用德国蔡司公司生产的GeminiSEM 500型的场发射扫描电子显微镜, 分析原始钻井油泥样本的表面形貌、尺寸等特征。

2.4.2 X射线衍射分析

采用德国布鲁克公司生产的D8型衍射分析仪, 对处理前的钻井油泥样品进行X射线衍射分析, 以研究其晶体结构。结合专业分析软件MDI jade 9.0对收集到的样品晶相数据进行深入分析, 从而精确解析

样品的晶体相及结构特征。

2.4.3 粒径分析

采用日本HORIBA集团生产的SZ-100V2型纳米粒度及Zeta电位分析仪, 精确分析并对比处理前后钻井油泥颗粒的粒径分布变化。

2.4.4 水接触角分析

采用中国承德鼎盛试验机检测设备有限公司生产的JY-82C型接触角测量仪, 测定处理前后钻井油泥的接触角, 以评估其表面润湿性的变化趋势。

2.4.5 Zeta电位分析

选用德国Brookhaven公司生产的PALS型Zeta电位分析仪, 分析处理前后钻井油泥颗粒表面的电荷特性。通过对比处理前后钻井油泥的Zeta电位值变化趋势, 分析污泥颗粒的稳定性差异。

2.4.6 傅里叶红外光谱分析

采用美国Thermo Fisher Scientific公司生产的FTIR-CCR1型红外光谱仪, 检测波长范围为400~4000 cm^{-1} , 精确分析并对比处理前后钻井油泥中油分的特征官能团变化。

3 结果与讨论

3.1 含油率分析

本研究所使用的钻井油泥来自舟山海气田, 钻井油泥呈深褐色至黑色, 有明显原油聚集凝结物。随机选取了块状钻井油泥样品约50 kg, 采样后密封置于低温阴凉处保存。通过2.3节中实验方法, 测得该钻井油泥的含油率约为11.3%。

3.2 XRD分析

图1为原始钻井油泥的XRD图谱。

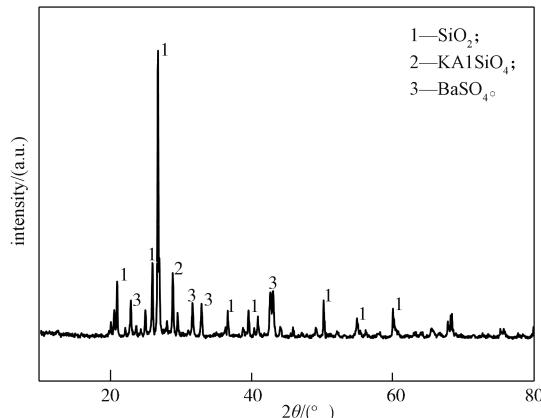


图1 原始钻井油泥的XRD谱图

Fig. 1 XRD spectrum of original drilling sludge

由图 1 可知, 在 2θ 分别为 26.6° 、 36.5° 、 50° 和 68° 附近存在一系列强衍射峰, 对应于石英 (SiO_2) 的四面体结构或其他硅酸盐矿物; KAlSiO_4 的存在表明钻井油泥中还含有一定量的黏土衍生的铝硅酸盐成分, 可能来自钻井过程中添加的辅助材料或地层本身; 在 2θ 为 23° 、 28° 和 38° 等位置观察到 BaSO_4 的衍射峰, 表明该样品中含有重晶石。综上所述, 原始钻井油泥主要由硅酸盐、铝硅酸盐和硫酸盐等无机矿物组成。

3.3 钻井油泥清洗条件优化

3.3.1 液固比

为探究液固比对钻井油泥除油率的影响, 在质量分数 2% Na_2CO_3 溶液、搅拌时间 30 min、温度 80 $^\circ\text{C}$ 、添加 0.6% SDBS 的条件下, 改变不同液固比 (1:1、2:1、3:1、4:1) 进行实验, 结果如图 2 所示。

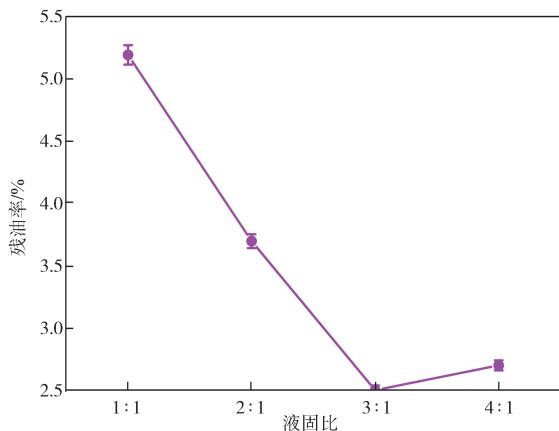


图 2 不同液固比对钻井油泥残油率的影响

Fig. 2 Effects of different mass ratio of liquid to solid on the residual oil content of drilling sludge

由图 2 可知, 液固比从 1:1 提高到 2:1 时, 钻井油泥残油率由 5.2% 下降至 3.7%; 继续提高至 3:1 时, 钻井油泥的残油率进一步下降至 2.5%; 但是, 随着液固比继续提高到 4:1 时, 残油率略升至 2.7%。这是因为: 一方面, 清洗液相对量增加可降低钻井油泥的黏度, 清洗液中的乙醇也可以通过相似相溶作用溶解部分油分; 另一方面, 活性组分 SDBS 分子的浓度同步上升, SDBS 在水相中形成更多的胶束, 能够有效溶解并包裹游离油滴, 并且大幅降低了油水界面张力, 促进油滴之间的相互聚集, 从而加快油水分离过程^[18]。同时, Na_2CO_3 溶液提高了钻井油泥乳化体系的离子强度, 并通过皂化作用将部分油脂转化为可溶性皂盐, 进一步强化油滴脱附^[19]。然而,

当液固比超过 3:1 时, 体系中 SDBS 与碳酸根离子的有效浓度反而因稀释效应而下降, 从而导致 SDBS 的表面活性作用无法充分发挥, 界面吸附层变薄, 乳化膜的破裂效率下降。上述结果表明, 液固比为 3:1 时能够在活性剂与碱剂浓度以及清洗液用量之间取得最佳平衡, 实现最高效的脱油效果。

3.3.2 搅拌时间

在质量分数为 2% 的 Na_2CO_3 溶液、液固比为 3:1、温度为 80 $^\circ\text{C}$ 、添加 0.6% SDBS 的条件下, 将搅拌时间分别设为 15, 30, 45, 60, 75 min, 系统考察了搅拌时间对钻井油泥清洗效果的影响, 结果如图 3 所示。

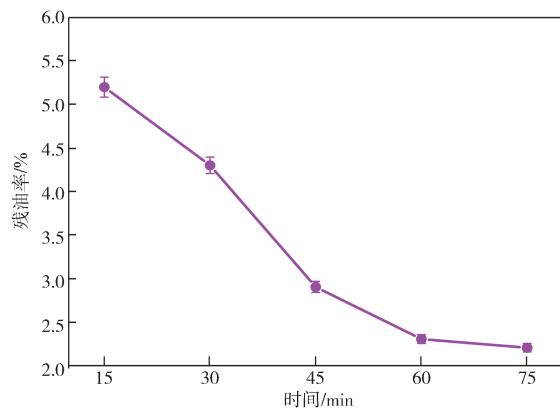


图 3 不同搅拌时间对钻井油泥残油率的影响

Fig. 3 Effects of different stirring time on residual oil rate of drilling sludge

由图 3 可以看出, 当搅拌时间从 15 min 增加至 30 min 时, 残油率由 5.2% 快速下降至 4.3%, 继续增加至 45 min 时, 残油率达到最低值 2.9%。当搅拌时间继续延长至 60, 75 min 时, 残油率仅降至 2.3% 及 2.2%, 清洗效果趋于平稳。这是因为: 首先, 适当的搅拌时间有助于强化剪切力和界面扰动, 促使 SDBS 在油–水界面快速扩散与定向排列, 增强对油膜结构的破坏作用, 有利于油滴的释放与迁移。其次, 足够的搅拌时间能够提高液相中活性组分与钻井油泥颗粒的接触效率, 促进界面反应的充分进行, 使油滴从颗粒表面脱附并进入水相, 显著降低残油率^[20]。当反应和剪切作用达到动力学平衡后, 延长搅拌时间对脱油效果的提升有限。综上所述, 选择 60 min 作为最佳搅拌时间。

3.3.3 温度

在钻井油泥的脱油处理中, 温度是影响钻井油泥破乳和降低乳化体系稳定性的重要工艺参数之一^[21]。

为明确温度对钻井油泥出油率的具体影响, 在质量分数为 2% 的 Na_2CO_3 溶液、液固比为 3:1、搅拌时间为 60 min、添加 0.6% SDBS 的条件下, 系统考察不同加热温度 (40, 50, 60, 70, 80 ℃) 对除油率的影响, 结果如图 4 所示。

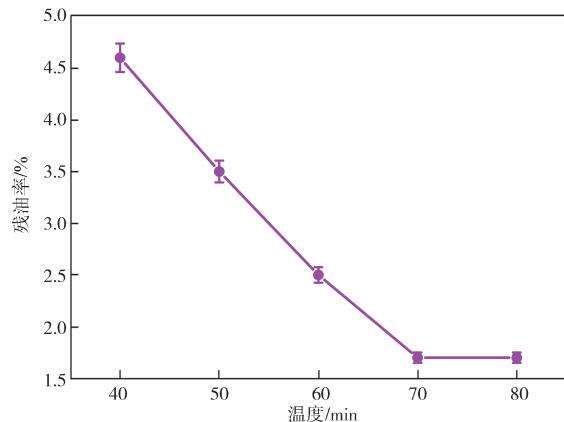


图 4 不同处理温度对钻井油泥残油率的影响

Fig. 4 Effects of different treatment temperatures on residual oil rate of drilling sludge

由图 4 可知, 随着加热温度由 40 ℃逐步升高至 70 ℃时, 钻井油泥的残油率由 4.6% 迅速下降至 1.7%, 而在 80 ℃时残油率则变化不大, 表明温度对破乳脱油具有显著促进作用。这是因为: 升高温度能够有效降低油相黏度, 改善其流动性, 使油相更容易从钻井油泥颗粒表面解吸并进入液相, 从而提高油相的脱附效率; 同时, 适量的升温可以加速 SDBS 分子向油水界面的扩散与吸附, 进一步降低界面张力, 降低钻井油泥乳化体系的稳定性; 此外, 温度提升还可加快 Na_2CO_3 的皂化反应速率, 使碱性助剂与钻井油泥中酸性或极性有机物的反应加剧, 生成具有更强界面活性的物质, 进一步加速油膜的破裂过程, 削弱油滴与固体颗粒的结合力^[22-23]。当加热温度达到 70 ℃时, 破乳作用基本达到峰值, 残油率降至最低; 继续升温至 80 ℃则未能带来进一步脱油增益, 表明破乳效率已接近平衡。综上所述, 选择 70 ℃作为最佳温度, 既可以保证高效破乳, 也可以避免额外能耗, 节约成本。

3.3.4 SDBS 浓度

SDBS 用量的增加可进一步降低油水界面张力, 降低钻井油泥乳化体系的稳定性, 加强除油效果^[24]。在前期已优化液固比、搅拌时间和温度等工艺参数的基础上, 本研究在质量分数为 2% 的

Na_2CO_3 溶液、液固比为 3:1、搅拌时间为 60 min、加热温度为 70 ℃的条件下, 调整 SDBS 质量分数分别为 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0%, 系统考察表面活性剂 SDBS 浓度对钻井油泥脱油效率的影响, 结果如图 5 所示。

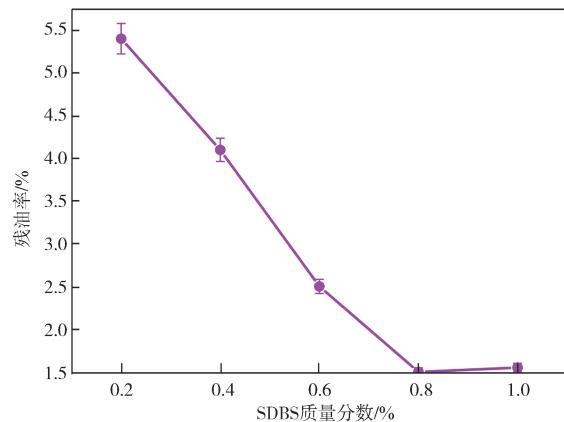


图 5 不同 SDBS 浓度对钻井油泥残油率的影响

Fig. 5 Effects of different SDBS concentrations on the residual oil rate of drilling sludge

由图 5 可知, 随着 SDBS 质量分数从 0.2% 增加至 1.0%, 残油率呈显著下降趋势, 由 0.2% SDBS 时的 5.4% 大幅降低至 0.8% SDBS 时的 1.5%。这是因为: SDBS 作为阴离子型表面活性剂, 其分子结构中同时具有疏水性的烷基链与亲水性的磺酸基团, 在油水界面处能够有效的定向排列, 降低界面张力, 从而破坏原有稳定的乳化结构, 促进油水分离, 实现更高效的脱油效果。当 SDBS 质量分数达到 1.0% 时, 残油率变化不大。这是因为: 体系中活性组分过量, 界面吸附达到饱和, 影响油滴聚集与释放。因此, 选择 SDBS 质量分数为 0.8% 作为最佳浓度, 能够在保持高效破乳的条件下避免过多使用化学试剂造成二次污染等问题。

3.4 钻井油泥处理前后表征

3.4.1 外观对比

图 6 为钻井油泥处理前后的外观变化。由图 6a 可以看出, 未经任何处理的原始钻井油泥呈黑褐色黏稠状, 油相紧密包裹于固相颗粒表面, 整体不易分散。图 6b 是在液固比为 3:1、搅拌时间为 60 min、0.8% SDBS、70 ℃的条件下处理后的钻井油泥, 表现为褐色松散粉末或小颗粒状, 表面无明显油膜, 这一外观变化直观反映了 SDBS 与热化学协同作用下钻井油泥脱油的高效性。

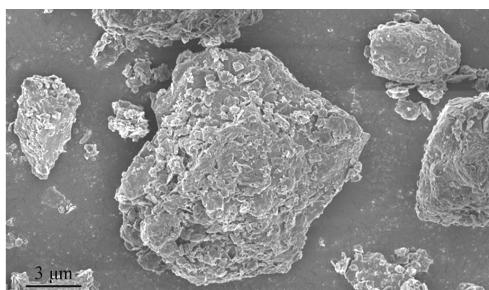


a) 原始钻井油泥 b) 处理后钻井油泥
图 6 钻井油泥处理前后的外观对比

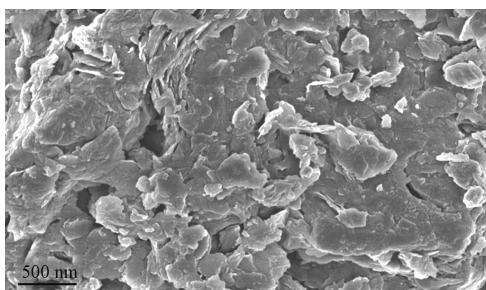
Fig. 6 The appearance comparison of drilling sludge before and after treatment

3.4.2 SEM

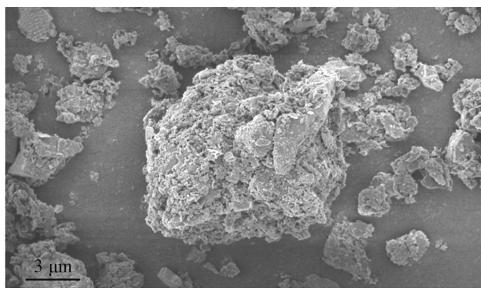
通过 SEM 观察处理前后钻井油泥的微观形貌特征，结果如图 7 所示。由图 7a 可知，原始钻井油泥整体呈现大小不一的块状或颗粒簇，颗粒形态粗糙且边缘不规则。由图 7b 可知，原始钻井油泥表面呈现出平滑且致密的结构，颗粒之间聚集在一起，这表明钻井油泥中的油分主要附着在颗粒的外部，形成了紧密的油层，致使钻井油泥呈现较为均匀且稳定的黏稠状态^[19]。由图 7c~d 可知，处理后的钻井油泥表面不再光滑而是变得更加粗糙，并且表面出现更多孔隙，这些微观形貌的变化得益于钻井油泥中油分的脱除。在处理前，钻井油泥中的油相填充于颗粒间隙或包覆在颗粒表面，形成了较为致密、光滑的结构；而随着 SDBS 的引入及热洗的协同作用，油膜结构被破坏，油分随液相脱除，暴露其固相的表面结构，颗粒表面粗糙度增加。



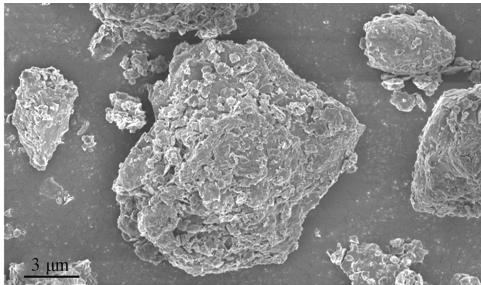
a) 3 k 倍数下原始钻井油泥



b) 20 k 倍数下原始钻井油泥



c) 3 k 倍数下处理后钻井油泥



d) 20 k 倍数下处理后钻井油泥

图 7 处理前后钻井油泥的 SEM 图

Fig. 7 SEM Images of drilling sludge before and after treatment

3.4.3 粒径

图 8 为钻井油泥处理前后平均粒径的变化情况。

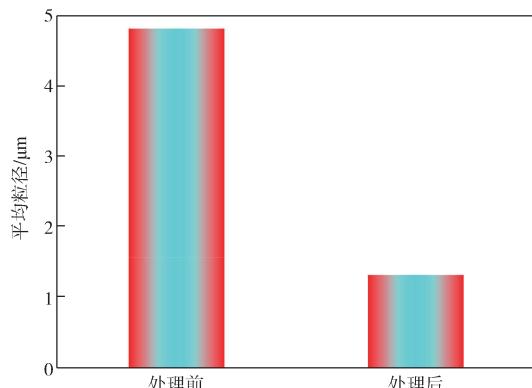


图 8 处理前后钻井油泥的平均粒径

Fig. 8 Average particle size of drilling sludge before and after treatment

由图 8 可知，原始钻井油泥的平均粒径约为 4.8 μm ，显著大于经过处理后钻井油泥的平均粒径。这是因为：首先，原始钻井油泥的黏度较高，导致颗粒之间的相互作用较强；其次，钻井油泥表面通常被一层油膜覆盖，这层油膜赋予了钻井油泥强烈的疏水性，使得水分难以渗透，导致钻井油泥颗粒容易发生聚集和团聚，从而形成了较大的颗粒尺寸。然而，经过处理后，钻井油泥的平均粒径显著减小至 1.3

μm 。这一结果表明, SDBS 热洗处理有效地破坏了油膜结构, 减少了钻井油泥颗粒之间的相互吸附和团聚作用, 促进了颗粒的分散。表面活性剂的作用降低了钻井油泥颗粒的表面张力, 使得原本聚集的颗粒变得更加松散, 粒径显著缩小^[25]。

3.4.4 水接触角

钻井油泥乳化体系具有高度稳定性, 主要是因为钻井油泥内部存在如石油烃、沥青质等组分, 这些组分在水滴表面形成保护膜^[26]。水接触角作为衡量钻井油泥表面亲水性变化的关键参数, 能够直观反映乳化体系失稳后的界面变化。处理前后钻井油泥的水接触角如图 9 所示。

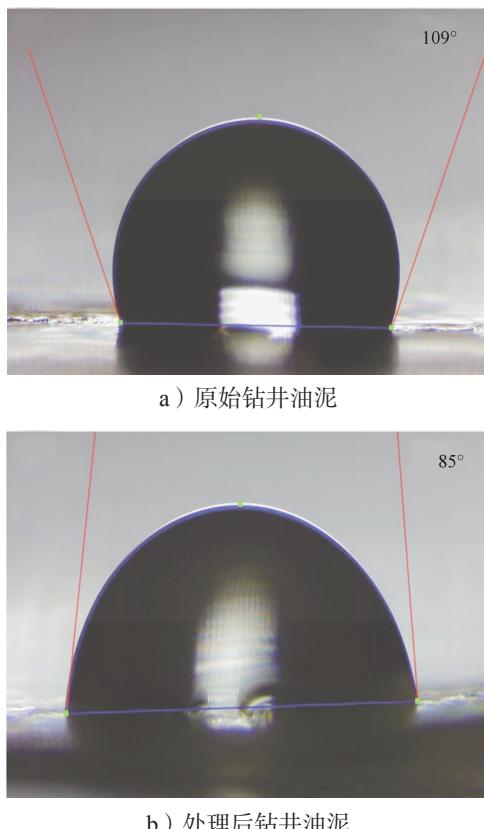


图 9 处理前后钻井油泥的水接触角

Fig. 9 Water contact angles of drilling sludge before and after treatment

由图 9 可知, 原始钻井油泥的水接触角为 109° , 这表明钻井油泥表面具有显著的疏水性。这是由于钻井油泥表面覆盖着一层油膜, 这层油膜使得水分难以与钻井油泥接触或渗透, 使得钻井油泥颗粒表面处于高度疏水状态。经过处理后的钻井油泥水接触角降低至 85° , 这表明钻井油泥表面开始发生显著变化, 疏水性逐渐减弱, 表面开始向亲水性转变。

这是由于 SDBS 协同热化学清洗钻井油泥, 通过改变钻井油泥乳化体系的界面张力, 促使体系外层的油膜破裂, 进而使分散油滴聚集, 以达到深度脱油的效果。

3.4.5 Zeta 电位

Zeta 电位是评价分散体系稳定性的重要参数, 它反映了颗粒之间相互排斥或相互吸引作用力的强度, 是表征钻井油泥乳化体系稳定性的关键因素。钻井油泥体系中不仅包含分散的油滴和水相, 还包含大量固体颗粒, 其表面电位主要由这些固体颗粒与油滴所携带的电荷共同决定。通常, 钻井油泥颗粒表面由于油滴附着会带有负电荷, 形成相互排斥的静电力, 从而使得颗粒在一定程度上保持相对的稳定性, 进而形成较为稳定的油包水乳化体系, 这种稳定的乳化体系成为钻井油泥脱油过程中最主要的阻碍因素^[27-28]。图 10 展示了处理前后钻井油泥的 Zeta 电位变化情况。

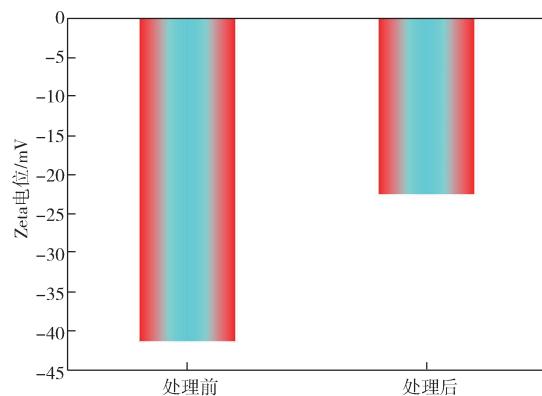


图 10 处理前后钻井油泥的 Zeta 电位

Fig. 10 Zeta potential of drilling sludge before and after treatment

由图 10 可知, 通过 SDBS 热洗处理后, 钻井油泥固体颗粒的 Zeta 电位从 -41.3 mV 降低至 -22.5 mV 。这一变化表明, 处理后钻井油泥颗粒表面的电荷明显减少, 可能是因为处理过程中去除了某些带电的污染物质(如油脂或有机物质), 从而导致颗粒表面电荷的变化。钻井油泥颗粒表面 Zeta 电位的降低意味着颗粒间原本因油滴带负电而产生的静电排斥作用被削弱, 从而降低了乳化体系的稳定性, 同时也有利于油滴间的相互接触与聚集, 有效促进了钻井油泥的深层脱油过程^[28]。

3.4.6 傅里叶红外光谱

为了分析处理前后钻井油泥官能团的变化, 对样品进行了红外光谱分析, 结果如图 11 所示。

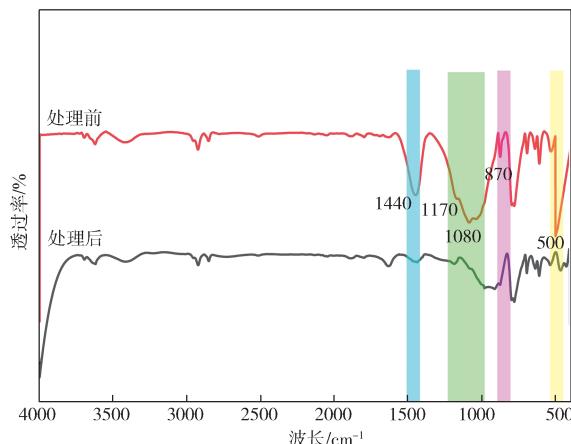


图 11 处理前后钻井油泥的傅里叶红外光谱图
Fig. 11 FTIR spectra of drilling sludge before and after treatment

由图 11 可知, 1440 cm^{-1} 处为烷烃中 C—H 键的弯曲振动峰, 该峰呈现显著减弱的趋势, 表明脂肪族烃已被 SDBS 乳化, 并随清洗液有效去除; $1080\sim1170\text{ cm}^{-1}$ 处宽的吸收峰是由 C—O—C 及 C—O 键的伸缩振动引起的, 该峰大幅度减弱, 说明钻井油泥颗粒表面的有机物及残留油相得到有效去除; 870 cm^{-1} 处的吸收峰为芳香族 C—H 键的面外伸缩振动峰, 该峰的消失进一步佐证了芳香胶质组分的彻底脱附^[29]。 500 cm^{-1} 处的尖锐吸收峰则为 Si—O—Si、Al—O 及 Fe—O 的弯曲振动峰, 该峰虽有明显减弱, 却未完全消失, 表明 SDBS 协同热化学清洗过程带走了部分附着的盐类^[30]。

3.4.7 生物毒性

为研究钻井油泥的生物相容性, 通过测定半数效应浓度 (EC_{50}) 评估处理前后钻井油泥的生物毒性, 结果如表 1 所示。

表 1 处理前后钻井油泥的生物毒性

Table 1 Biological toxicity of drilling sludge before and after treatment

样品名称	$\text{EC}_{50}/(10^5\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$
原始钻井油泥	2.0
处理后钻井油泥	6.7

由表 1 可知, 原始钻井油泥的 EC_{50} 为 $2.0 \times 10^5\text{ mg/L}$, 而处理后钻井油泥的 EC_{50} 提高至 $6.7 \times 10^5\text{ mg/L}$ 。 EC_{50} 值的增大意味着钻井油泥中需要更高浓度才能对生物产生同等的抑制或致死效应, 反映出处理后样品对生物的毒性显著降低, 仅为原始钻井油泥的 29.8%。该结果表明, 所采用的清洗与脱油工艺

不仅有效去除了钻井油泥中的油相, 降低了含油率, 而且还改善了泥渣的环境安全性, 为后续钻井油泥的资源化利用提供了重要的生物安全依据。

4 结语

本研究针对高含油率的钻井油泥, 以 Na_2CO_3 溶液和乙醇作为助剂, 采用阴离子表面活性剂 SDBS 协同热洗法对其进行脱油处理, 系统调控液固比、搅拌时间、温度、SDBS 的浓度等工艺参数, 探究最佳处理条件, 得到以下结论。

1) 在液固比为 3:1、搅拌时间为 60 min、温度为 70 °C、SDBS 质量分数为 0.8% 的条件下, 可以将钻井油泥的残油率从原始 11.3% 降低至 1.7%。

2) 钻井油泥的外观从原始黑褐色黏稠状转变为褐色松散粉末或小颗粒状, 处理后钻井油泥颗粒的平均粒径由原始的 $4.8\text{ }\mu\text{m}$ 降至 $1.3\text{ }\mu\text{m}$, 水接触角由 109° 降至 85° , Zeta 电位从 -41.3 mV 提升至 -22.5 mV , 生物毒性仅为原始钻井油泥的 29.8%。这表明 SDBS 协同热化学清洗法有效破坏了油膜结构并降低了油水界面张力, 进而改变了钻井油泥颗粒表面电荷分布, 减少了颗粒之间的相互吸附和团聚作用, 促进了颗粒分散并降低了平均粒径, 从而实现了钻井油泥的高效脱油, 以及显著提高了生物相容性。

本研究基于 SDBS 协同热化学清洗脱油工艺, 不仅为钻井油泥的深度脱油处理提供了有效技术途径, 同时, 也可为包装材料中油性添加剂析出后形成的乳化废液高效处理提供技术借鉴, 有望拓展至包装回收废液的资源化治理, 具有良好的工程推广前景与交叉应用价值。

参考文献:

- [1] 刘 辉. 蜂石改性 PVA 基水溶胶带的制备及性能研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2021.
- [2] 康定宇, 林 海, 牛东坡, 等. 含油污泥特性及处理技术研究进展 [J]. 中国环境科学, 2023, 43(8): 4106–4120.
- [3] 陈红硕. 高黏罐底油泥分质提油工艺研究 [J]. 油气田环境保护, 2024, 34(5): 13–18.
- [4] LIU J, ZHANG Y X, PENG K M, et al. A Review of the Interfacial Stability Mechanism of Aging Oily Sludge: Heavy Components, Inorganic Particles, and Their Synergism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,

- 415: 125624.
- [5] LI J T, LIN F W, LI K, et al. A Critical Review on Energy Recovery and Non-Hazardous Disposal of Oily Sludge from Petroleum Industry by Pyrolysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 406: 124706.
- [6] TAHERI A, TAHERI A, FATHIVAND A A, et al. Risk Assessment of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in the Hydrocarbon Sludge Extracted from the South Pars Gas Field in Iran[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 125: 102–120.
- [7] LIN Z H, XU F S, WANG L L, et al. Characterization of Oil Component and Solid Particle of Oily Sludge Treated by Surfactant-Assisted Ultrasonication[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 34: 53–60.
- [8] LIN F W, ZHENG F, LI J T, et al. Catalytic Pyrolysis of Oily Sludge with Iron-Containing Waste for Production of High-Quality Oil and H₂-Rich Gas[J]. Fuel, 2022, 326: 124995.
- [9] MU B, ZHU W, SUN J P, et al. Enhancement of Dewatering from Oily Sludge by Addition of Alcohols as Cosolvents with Dimethyl Ether[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 304: 122339.
- [10] AL-DOURY M M I. Treatment of Oily Sludge Using Solvent Extraction[J]. Petroleum Science and Technology, 2019, 37(2): 190–196.
- [11] XIE Q L, CHEN Z, ZHOU Y Q, et al. Efficient Treatment of Oily Sludge via Fast Microwave-Assisted Pyrolysis, Followed by Thermal Plasma Vitrification[J]. Molecules, 2023, 28(10): 4036.
- [12] 罗冰冰, 黄祖浩. 热洗法工艺处理含油污泥研究 [J]. 云南化工, 2018, 45(8): 66–67.
- [13] JAFARINEJAD S. Solid-Waste Management in the Petroleum Industry[M]//Petroleum Waste Treatment and Pollution Control. Amsterdam: Elsevier, 2017: 269–345.
- [14] 余兰兰, 宋 健, 郑 凯, 等. 有机阳离子絮凝剂的制备及用于含油污泥脱油效果研究 [J]. 化工进展, 2014, 33(5): 1285–1289, 1305.
- [15] LU Z Y, LIU W, BAO M T, et al. Oil Recovery from Polymer-Containing Oil Sludge in Oilfield by Thermochemical Cleaning Treatment[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 611: 125887.
- [16] 邓秀琴, 王洪国. 辽河油田高含油污泥的热化学清洗脱油研究 [J]. 应用化工, 2024, 53(11): 2600–2603.
- [17] 冯宪明, 周金喜, 王邻睦, 等. 含油污泥热化学清洗剂研究进展 [J]. 辽宁石油化工大学学报, 2023, 43(5): 7–13.
- [18] BI H F, MULLIGAN C N, LEE K, et al. Preparation, Characteristics, and Performance of the Microemulsion System in the Removal of Oil from Beach Sand[J]. Marine Pollution Bulletin, 2023, 193: 115234.
- [19] ANARAKDIM K, MATOS M, CAMBIELLA A, et al. Effect of Temperature on the Heat Treatment to Recover Green Solvent from Emulsion Liquid Membranes Used in the Extraction of Cr(VI)[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2020, 158: 108178.
- [20] 余兆平. 破乳 – 絮凝法处理机械加工清洗废水工艺研究 [J]. 福建轻纺, 2022(11): 15–21.
- [21] ADEWUNMI A A, KAMAL M S, HUSSAIN S M S. Nonionic Demulsifier for Smart Demulsification of Crude Oil Emulsion at Room and Moderate Temperatures[J]. ACS Omega, 2024, 9(49): 48405–48415.
- [22] JIN Y Q, ZHENG X Y, CHU X L, et al. Oil Recovery from Oil Sludge Through Combined Ultrasound and Thermochemical Cleaning Treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(27): 9213–9217.
- [23] LI X B, LIU J T, XIAO Y Q, et al. Modification Technology for Separation of Oily Sludge[J]. Journal of Central South University, 2011, 18(2): 367–373.
- [24] 张大山, 陈慧娴, 毛林强, 等. 碱性无机盐 – 表面活性剂协同处理炼化油泥 [J]. 化工进展, 2022, 41(1): 468–475.
- [25] WANG G Y, WANG L, LI L H, et al. Oil Diffusion Mathematical Model in Oily Sludge Particle Under Supercritical Water Environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 443: 130348.
- [26] MAHMOUD A, OLIVIER J, VAXELAIRE J, et al. Electro-Dewatering of Wastewater Sludge: Influence of the Operating Conditions and Their Interactions Effects[J]. Water Research, 2011, 45(9): 2795–2810.
- [27] ALLAMIN I A, HALMI M I E, YASID N A, et al. Rhizodegradation of Petroleum Oily Sludge-Contaminated Soil Using Cajanus Cajan Increases the Diversity of Soil Microbial Community[J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 4094.
- [28] TANG Q Y, XING J X, SUN Z Q, et al. Enhancing the Dewaterability of Oily Cold Rolling Mill Sludge Using Quicklime as a Conditioning Agent[J]. ACS Omega, 2022, 7(48): 44278–44286.
- [29] LUO X M, GONG H Y, HE Z L, et al. Research on Mechanism and Characteristics of Oil Recovery from Oily Sludge in Ultrasonic Fields[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123137.

- [30] XU G Y, CAI X H, WANG L, et al. Thermogravimetric-Infrared Analysis and Performance Optimization of Co-Pyrolysis of Oily Sludge and Rice Husks[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(64): 27437–27451.
- (责任编辑: 李玉华)

Research on Deep Oil Removal from Drilling Sludge Using SDBS-Assisted Thermochemical Cleaning

HONG Xiaoting, ZHANG Xuegang, XIE Guiyun

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To address the challenge posed by the highly stable oil-water-solid emulsified structure formed by the intimate mixing of oil, water, and solid particles in drilling sludge, which makes oil-water separation and oil removal difficult, the high oil-content drilling sludge was employed as the research object. A synergistic thermochemical washing process was developed using sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) as the surfactant, assisted by Na_2CO_3 solution and ethanol. By systematically optimizing key parameters, including the liquid-to-solid ratio, stirring time, heating temperature, and surfactant concentration, the optimal oil removal conditions were determined. The results revealed that, under the conditions of a liquid-to-solid ratio of 3 : 1, a stirring time of 60 min, heating temperature of 70 °C, and 0.8% SDBS, the residual oil content of the sludge decreased from 11.3% to 1.7%. After treatment, the appearance of the oily sludge transformed from a dark brown viscous mass to a loose brown powder or fine granules. The average particle size decreased from 4.8 μm to 1.3 μm , the water contact angle decreased from 109 ° to 85 °, the Zeta potential increased from -41.3 mV to -22.5 mV, and the biological toxicity dropped to only 29.8% of that of the untreated sludge. These findings demonstrate that the SDBS-assisted thermo-chemical washing process effectively disrupts the oil film structure, reduces the stability and interfacial tension of the emulsified system, and modifies the surface charge distribution of the particles, thereby weakening their adsorption and aggregation. As a result, the oil removal efficiency is significantly enhanced, and the biological toxicity is substantially reduced. This method provides both theoretical and technical support for the demulsification and oil-phase removal of oil-water-solid emulsified systems in drilling oily sludge and related washing wastewater.

Keywords: SDBS; thermochemical cleaning; drilling sludge; emulsion system; oil removal