

节能减排

油田污泥填料在橡胶中的应用研究

何浩¹, 王爱军¹, 范山鹰², 曹军¹, 张志庆¹, 王继平³(1. 新疆时代石油工程有限公司, 新疆 克拉玛依 834000; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143;
3. 塔里木油田公司规划处, 新疆 库尔勒 841000)

摘要: 将油田污泥制成填料, 探讨其在橡胶中的应用。结果表明, 油田污泥填料具有补强和增容双重作用。与轻质碳酸钙相比, 油田污泥填料的NR和SBR胶料的混炼加工性能好, 硫化胶的拉伸强度和撕裂强度高, 回弹性好。油田污泥填料可替代轻质碳酸钙用于橡胶制品中。

关键词: 油田污泥填料; 轻质碳酸钙; NR; SBR

油田污泥是石油开采过程中油田污水处理的副产物, 即在原油脱除的污水处理过程中, 为提高水处理和防腐效果, 在污水中加入了大量的钙、镁、锌、钠、钾等离子化合物(碱性), 从而产生了大量的含油污泥。这些污泥成分复杂, 且不同油田的污泥成分不同, 但其主要成分为碳酸钙, 其它成分为其它无机盐、粘土及原油等。

含油污泥的大量产生成为油田较难解决的环保问题。目前国内外含油污泥的处理方法主要有: 自然干化法、浓缩干化法、机械脱水法、高温处理法、溶剂萃取处理法、生物处理法、焚烧法等, 这些方法各有优缺点, 但大多数方法的主要目的是降低污泥含水量、减小污泥体积, 以便于运输和最终处置, 而没有从变害为利、综合利用等方面考虑彻底解决含油污泥造成的环境污染问题。

本工作对新疆油田污泥进行处理, 制备成橡胶填料, 以达到废物利用的目的。现将研究情况介绍如下。

1 实验

1.1 原材料

油田污泥, 新疆时代石油工程有限公司提供; 其它原材料均为橡胶工业常用原材料。

1.2 油田污泥填料制备

新疆油田污泥呈大小不一的带油泥团, 并较潮湿。油田污泥填料的制备工艺为: 室内风干→

湿法粉碎→湿法筛选→除残渣→120℃干燥2h→粉碎→过200目筛→油田污泥填料。

1.3 配方

基本试验配方: NR(1[#]胶烟片) 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 促进剂 1.2, 硫黄 2.3, 油田污泥填料或轻质碳酸钙 100。

应用试验配方: NR(1[#]胶烟片)或SBR 100, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 促进剂 1.7, 硫黄 2, 软化剂 10, 防老剂 3, 高岭土 20, 油田污泥填料或轻质碳酸钙 80。

1.4 胶料混炼及硫化

胶料混炼按常规工艺在开炼机上进行, 加料顺序为: 生胶、活化剂、防老剂、促进剂、填料、软化剂和硫化剂, 胶料混炼均匀后下片。

胶料硫化在平板硫化机上进行。

1.5 仪器设备

开炼机, 平板硫化机, 门尼粘度计, 硫化仪, 硬度计, 电子拉力试验机, 热空气老化箱。

1.6 性能测试

胶料各项性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2.1 油田污泥填料主要成分

为考察油田污泥填料的组成和均质性, 对油田污泥进行了6个平行样检测, 结果列于表1。

由表1数据得出, 油田污泥填料主要成分是

表 1 油田污泥填料的主要成分

项 目	试样编号					
	1	2	3	4	5	6
pH 值	7.3	7.0	6.9	7.7	6.7	7.0
钙含量/ %	13.82	14.88	14.31	13.96	13.78	13.65
锌含量/ %	4.42	3.73	3.96	3.95	3.72	3.80
镁含量/ %	0.60	0.53	0.58	0.57	0.56	0.56
油含量/ %	12.16	11.53	12.62	12.85	12.58	11.87

碳酸钙, 占污泥的 35% ~ 40%, 锌盐含量也较高, 原油占污泥的 12% 左右。另外的试验测得, 油田污泥的灰分为 50% 左右。综合得出, 油田污泥填料是一种粒度小于 200 目的含有碳酸钙、原油、锌盐、镁盐等的固体混合物, 均质性较好。

2.2 油田污泥填料填充的胶料性能

将油田污泥填料与轻质碳酸钙分别加入相同配方胶料中, 通过比较胶料性能, 可评价油田污泥填料在橡胶中的应用效果。

2.2.1 基本配方胶料

1. 混炼工艺性能。按照基本配方, 将油田污泥填料和轻质碳酸钙分别加入胶料中。从胶料混炼过程可以看出, 与轻质碳酸钙相比, 油田污泥填料不飞扬、易分散, 胶料吃料快, 即油田污泥填料的混炼加工性能较轻质碳酸钙好。

2. 门尼粘度和焦烧时间。基本配方混炼胶的门尼粘度和门尼焦烧时间如表 2 所示。从表 2 可以看出, 油田污泥填料混炼胶的门尼粘度比轻质碳酸钙混炼胶稍低, 门尼焦烧时间略长, 硫化速度相同。

表 2 基本配方混炼胶的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	填料 I	填料 II
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	34	36
门尼焦烧时间(120 °C)/ min		
t_5	5	4
t_{35}	7	6
$t_{35} - t_5$	2	2

注: 填料 I 和 II 分别为油田污泥填料和轻质碳酸钙。

3. 硫化特性。基本配方胶料的硫化特性如表 3 所示。从表 3 可以看出, 油田污泥填料胶料的转矩较轻质碳酸钙胶料小, 正硫化时间 t_{90} 较轻质碳酸钙胶料略长。

4. 硫化胶性能。基本配方硫化胶(硫化条件 143 °C× 15 min)物理性能见表 4。从表 4 可以看出, 与轻质碳酸钙硫化胶相比, 油田污泥填料硫化胶的硬度和 300% 定伸应力低, 拉伸强度和拉断伸长率大。总的说来, 对基本配方而言, 油田污泥

表 3 基本配方胶料的硫化特性

项 目	填料 I	填料 II
$M_L/(N \cdot m)$	0.56	0.95
$M_H/(N \cdot m)$	1.60	2.80
t_{10}/min	1.25	0.68
t_{50}/min	2.35	1.68
t_{90}/min	5.88	4.10

注: 同表 2。

表 4 基本配方硫化胶的物理性能

项 目	填料 I	填料 II
邵尔 A 型硬度/度	52	65
300% 定伸应力/ MPa	4.38	5.68
拉伸强度/ MPa	17.0	14.9
拉断伸长率/ %	583	481
拉断永久变形/ %	30	— ¹⁾

注: 1) 试样崩断; 其余注同表 1。

填料硫化胶的性能比轻质碳酸钙硫化胶好。

2.2.2 应用配方胶料

1. 混炼工艺性能。按照应用配方, 将油田污泥填料和轻质碳酸钙分别加入胶料中。从胶料混炼过程可以看出, 与基本配方胶料混炼相同, 油田污泥填料不飞扬、易分散, 胶料吃料快、混炼时间短, 混炼工艺性能优于轻质碳酸钙。

2. 门尼粘度和门尼焦烧时间。应用配方混炼胶门尼粘度和门尼焦烧时间如表 5 所示。从表 5 可以看出, 与轻质碳酸钙 NR 混炼胶相比, 油田污泥填料 NR 混炼胶的门尼粘度、门尼焦烧时间和硫化速度相近; 油田污泥填料 SBR 混炼胶的硫化速度较慢。

表 5 应用配方混炼胶的门尼粘度和门尼焦烧时间

项 目	NR 胶料		SBR 胶料	
	填料 I	填料 II	填料 I	填料 II
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	42	43	36	38
门尼焦烧时间(120 °C)/ min				
t_5	16	18	33	36
t_{35}	20	21	48	44
$t_{35} - t_5$	4	3	15	8

注: 同表 2。

3. 硫化特性。应用配方胶料的硫化特性如表 6 所示。从表 6 可以看出, 与轻质碳酸钙胶料相比, 油田污泥填料胶料的最大转矩略小; 正硫化时间 t_{90} 较长, 这与用门尼焦烧时间差 ($t_{35} - t_5$) 表征的硫化速度结果一致, 这可能是油田污泥填料含有延迟硫化作用的物质的缘故, 但可通过调整配方, 如改变促进剂品种和用量等调节硫化速度。

表 6 应用配方混炼胶的硫化特性

项 目	NR 胶料		SBR 胶料	
	填料	填料II	填料	填料II
$M_H/(N \cdot m)$	0.330	0.260	0.365	0.430
$M_L/(N \cdot m)$	1.250	1.375	1.430	1.455
t_{10}/min	4.05	4.17	6.60	7.43
t_{50}/min	5.77	5.20	11.95	10.77
t_{90}/min	10.10	7.37	19.17	16.52

注: 同表 2。

4. 硫化胶性能。应用配方硫化胶性能见表 7。从表 7 可以看出, 与轻质碳酸钙硫化胶相比, 油田污泥填料硫化胶的硬度、定伸应力略低, 拉伸强度和拉断伸长率、撕裂强度、拉断永久变形和回弹值较大。油田污泥填料硫化胶硬度低和拉断永久变形较大的主要原因是油田污泥填料中含有原油, 这些弱点可通过调节配方来克服, 如在 NR 胶料中减少或不加软化剂等。油田污泥填料硫化胶拉伸强度和撕裂强度较高的主要原因一是油田污泥填料分散性好, 二是油田污泥填料中含有较多有利于提高补强性的锌盐。

从表 7 可以看出, 100℃×48 h 热空气老化后, 油田污泥填料硫化胶的硬度变化、拉伸强度变化率和拉断伸长率变化率均较大, 这主要是因为油田污泥填料中含有少量铁、锰等金属元素, 通过调整胶料配方, 如增强防护体系的配合, 可以提

表 7 应用配方混炼胶的硫化胶物理性能

项 目	NR 胶料		SBR 胶料	
	填料	填料II	填料	填料II
硫化时间(143℃)/min	15	15	25	25
邵尔 A 型硬度/度	51	55	52	54
100%定伸应力/MPa	1.53	1.78	0.93	1.27
300%定伸应力/MPa	4.12	4.14	1.49	1.78
拉伸强度/MPa	17.0	13.8	8.1	4.5
拉断伸长率/%	637	563	874	644
拉断永久变形/%	28	27	35	20
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	37	31	20	18
回弹值/%	67	66	52	47
100℃×48 h 老化后				
邵尔 A 型硬度变化/度	+3	+1	-2	-1
拉伸强度变化率/%	-24	-21	-47	-20
拉断伸长率变化率/%	-23	-19	-54	-37

注: 同表 2。

高硫化胶耐热老化性能。

2.3 油田污泥填料用量对硫化胶性能的影响

油田污泥填料用量对 NR 硫化胶性能的影响见表 8(硫化条件为 143℃×15 min)。从表 8 可以看出, 油田污泥填料具有一定的补强和增容双重作用, 在用量为 120 份时, 硫化胶的拉伸强度仍达到 15 MPa; 随着油田污泥填料用量增大, 硫化胶的硬度增大, 拉伸强度、拉断伸长率、撕裂强度和回弹值均呈下降趋势。因此, 要根据橡胶制品使用条件, 确定适当的油田污泥填料用量。

表 8 油田污泥填料用量对硫化胶性能的影响

项 目	油田污泥填料用量/份				
	40	60	80	100	120
邵尔 A 型硬度/度	48	50	50	51	53
100%定伸应力/MPa	1.43	1.53	1.66	1.55	1.70
300%定伸应力/MPa	4.59	4.51	4.64	4.32	4.88
拉伸强度/MPa	25.5	21.4	20.1	17.1	15.0
拉断伸长率/%	630	615	619	594	545
拉断永久变形/%	29	29	32	35	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	38	37	39	36	34
回弹值/%	74	73	74	66	68

3 结论

- 1. 用新疆油田污泥制成的橡胶填料为碳酸钙、原油、锌盐和镁盐等的混合物, 均质性好。
- 2. 在基本配方胶料试验中, 油田污泥填料胶料的性能与轻质碳酸钙胶料性能相当或略好。
- 3. 在应用配方胶料试验中, 与轻质碳酸钙相比, 油田污泥填料的混炼加工性能较好, 硫化胶拉

- 伸强度、撕裂强度较高, 回弹性较好, 但胶料硫化速度略慢。
- 4. 油田污泥填料具有补强和增容双重作用, 既能降低胶料成本又能提高胶料性能。另外, 由于油田污泥填料的含油量较高, 因此可适当减小胶料中软化剂用量。
- 5. 油田污泥填料可替代轻质碳酸钙用于橡胶制品中。油田污泥填料的应用有利于减少原油生产造成的环境污染。