

稠油污泥资源化处理技术研究进展*

王 倩¹ 屈撑囤¹ 秦芳玲¹ 刘光全² 刘 鹏²

(1. 西安石油大学陕西省油气田环境污染控制与储层保护重点实验室; 2. 中国石油集团安全环保技术研究院)

摘 要 石油开采和加工过程会产生大量的含油污泥,其成分复杂、稳定性高、处理难度大,已成为影响石油生产的主要污染因素,因此找出合理的含油污泥资源化处理技术十分必要。文章综述了稠油污泥的处理方法和不同油田针对其污泥采用的工艺流程,着重介绍了热解处理的原理和试验方法,并且对含油污泥处理技术未来的发展方向做出展望。

关键词 稠油污泥; 处理技术; 热解

中图分类号: X383 文献标识码: A 文章编号: 1005-3158(2013)04-0065-05

0 引 言

含油污泥是伴随着石油生产而产生的一种主要污染源,组成包括油、悬浮颗粒、水及少量采油过程使用的各类化学剂。含油污泥的颗粒表面有一层或多层吸附水,通常带负电,因此含油污泥中颗粒之间产生的排斥力,阻碍了颗粒间相互聚集,从而形成一种极稳定的悬浮乳状胶体^[1-5]。含油污泥含水率较高且变化大(40%~98%)、固含量较低(2%~40%),同时含有一定的油(有分散油、浮油、溶解油、乳化油等),导致含油污泥黏度高、脱水困难。《国家危险废物名录》中规定含油污泥属于“HW08 废矿物油”类^[6-7],因此,石油化工行业急需对含油污泥进行资源化处理。

1 稠油污泥的来源及分类

稠油含油污泥主要来自以下几个方面:①稠油开采产生的含油污泥:主要来自污水处理过程中产生的含油污泥,包括投加净水剂产生的絮体、管道和设备的腐蚀产物、微生物残体等。②稠油集输过程产生含油污泥:主要来源于联合站、转接站的各种大罐沉降底泥以及在运输过程中管线腐蚀破裂产生的落地污泥等。稠油污泥按照来源与特性通常划分为以下四类^[8-9]。

1.1 落地油泥

在油井修井作业中,部分稠油喷出或被作业工具如油管、泵、抽油杆等携带至井场地面,原油渗入土壤

和其它固体物质结合在一起,形成落地油泥。

1.2 大罐沉降油泥

油水分离后的稠油在油罐中储存时,重质有机质组分、泥沙等在油罐底部沉降,积累成深黑浓稠的胶状物质层,形成大罐沉降污泥,其通常占储罐容量的1%^[10]。

1.3 气浮或絮凝处理产生的污泥

稠油污水净化处理过程中,采取溶气气浮方式或絮凝沉降方式处理。通过加入气浮处理或絮凝剂,使污水中的悬浮颗粒、油等与污水分离并形成污泥。这类污泥的含水率高达98%。

1.4 除硅污泥

污水中的二氧化硅进入锅炉之后形成硅垢,影响锅炉安全运行。为排除二氧化硅的影响,通常将污水的pH值调整到9.0左右,使二氧化硅转化为偏硅酸根,再通过钙—镁除硅药剂与其进行反应,达到除去二氧化硅的目的。除硅过程一般会生成大量的除硅污泥。其含水率高达95%以上,主要组分为偏硅酸镁、偏硅酸钙等,还有2%左右的油。

2 稠油污泥处理方法

2.1 热洗法

热洗法是在加入一定药剂和加热的条件下,将含油污泥在搅拌状况下加入到一定浓度的表面活性剂溶液中,利用表面活性剂的乳化、分散性质,将含油污泥中的油脱附出来的处理方法。该法是美国联邦环

* 基金项目:陕西省科技统筹创新工程计划项目(2012KTZB03-02-02),中国石油低碳关键技术研究(2011E-24-07)。

王倩,西安石油大学化学化工学院在读硕士研究生,主要从事油气田环境保护领域的研究工作。通信地址:西安市雁塔区电子二路东段18号西安石油大学化学化工学院,710065

保署处理含油污泥时推荐的优先采用的方法。

2004年,规模为 $25\text{ m}^3/\text{d}$ 的热洗处理装置在新疆油田九区建成,采用热化学洗涤法将含油污泥中的油、泥、水进行三相分离,回收含油污泥中约85%的油品。此装置的主要设备有进料斗、搅拌机、混合反应器、加热锅炉、固液分离池等。但经过该装置处理后的干泥含油量超过了GB 42842—1984《农用污泥中污染物控制标准》的含油标准($3\ 000\text{ mg}/\text{kg}$)^[11],其大规模应用受到一定限制。此法适用于乳化较轻、含油量较高的落地原油以及油砂回收处理工艺,易于管理,运行成本相对较低。

2.2 热解法

热解法是国外一种广泛应用于高凝固点原油形成的含油污泥资源化处理的工艺方法,具有回收油品好、对环境污染小等优点。该法的原理是在催化剂作用和绝氧高温条件下,含油污泥中的油组分经过蒸馏、热分解等过程进行转化、分离和回收^[1-3]。通过热解过程,污泥被转变成三种相态物质:气相组分有甲烷、二氧化碳等;液相主要是较低凝固点原油和水;固相为残炭和无机矿物质。热解法有效的遏制了残渣焚烧时二噁英的生成,减轻了大气污染,处理彻底,减量减容效果好,回收方式灵活,资源回收率高,因此在含油污泥处理领域备受关注^[12]。热解处理技术原理见图1。

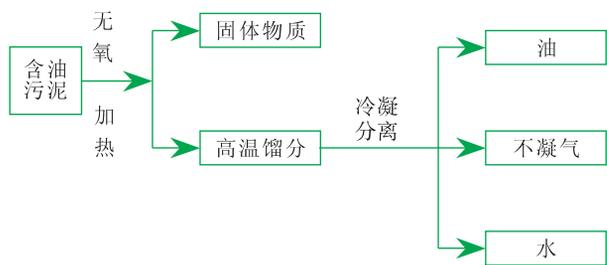


图1 含油污泥热解工艺原理示意

第一套污泥低温热解制油工业化装置于1999年8月在澳大利亚成功运行。此后,国外炼油厂研发了多种热解工艺^[13-15],其中包括HEUER等研发的低温热解冷凝工艺。KREBS和何晶晶^[9-10]等对污水处理的污泥进行了低温热解研究,通过间歇操作,对相关参数进行了优化。乔里利用Term Tech热解工艺和锅炉废热,形成了含油泥饼干燥的专利技术。邵立明等研发出流态化热解技术,并且广泛应用于废轮胎、煤炭、废弃塑料、城市垃圾的热解处理。

2.3 萃取+生物处理法

萃取法是利用“相似相溶”原理,以有机溶剂为萃

取剂,回收含油污泥中原油的方法。萃取法具有回收效率高、处理后污泥含油量低的特征,但因处理过程用到轻质油而存在安全风险,其应用受到一定的限制。

含油污泥的生物处理法主要是利用微生物将含油污泥中的石油烃类降解使其无害化的处理方式,具有成本低、易于操作、二次污染小、不会导致污染物的二次转移、能够最大限度地降低污染物浓度的特征。但是生物处理技术存在石油降解菌的筛选和菌种培养困难、温度对菌群影响大、占地面积大、处理周期长、对高含油量污泥的处理效果较差等不足。

“萃取+生物处理法”是将油泥在除油系统中通过搅拌与有机溶剂混合、分离(萃取)后,利用蒸馏装置把上层混合油的溶剂和原油分离开,回收原油,溶剂循环使用,在下层含少量混合油的泥砂中加入优选的菌种和外加辅料进行生物降解处理^[17-18]。该法结合了萃取法与生物处理法的优点,取长补短,因此是含油污泥有效的处理技术之一。

2.4 固化法

屈撑国^[14]利用污泥煅烧后质轻、孔隙发育的特征,将含油污泥煅烧、研磨后,与水泥、砂、水按一定比例混合,制得高强度混凝土构件,其抗压强度 $\geq 50\text{ MPa}$ 、抗折强度 $\geq 6.0\text{ MPa}$ 、塌落度 $\leq 5\text{ mm}$ 。该构件在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水中浸泡72 h后,经检测浸出液的COD、重金属离子含量均低于GB 8978—1996《污水综合排放标准》。

2.5 生物浮选法

生物浮选法是利用微生物分解有机物时产生气体和表面张力改变的特征,将含油污泥中的大部分油分离出来并将其回收的方法。李大平^[15]等采用800 mL的三角瓶,在其上部开一个出液口,将一根玻璃管插入瓶底作进液口,在恒温水槽内保持温度恒定,进液口和出液口用流量为 $3.5\text{ L}/\text{min}$ 的小型循环水泵连接并形成闭路。水泵在一定温度下启动进行瓶内瓶外循环搅拌,通过酵母菌发酵后产生的气体把原油带至液面,实现含油污泥中原油的回收。利用实验决定生物浮选装置的最佳运行参数,在这种条件下除油率可达到95%以上。

2.6 湿式氧化法

湿式氧化法是有机物在高温高压下,通过氧化剂氧化,形成水、二氧化碳和其它小分子有机物,达到消除污染物的方法。崔世彬^[16]等利用湿式氧化法处理大庆油田公司某炼厂高凝固点含油污泥。该法的操

作条件较为苛刻、能耗较大,因此只适用于含油污泥的预处理。

2.7 超声波处理法

在液体介质中传播的超声波会产生热效应、声光效应、空化效应等,其空化作用外加表面活性剂的洗涤作用,可明显提高含油污泥的脱油率。杨志刚^[17]等探索了超声作用在含油污泥除油效果中的影响、超声场中油的解吸平衡、超声对于污泥颗粒表面性质的影响、超声作用在含油污泥对于回收原油性质的影响以及在超声作用下含油污泥的除油机理。在超声波处理技术方面,超声波的频率、声强、处理温度、辐照时间及泥砂粒径等因素都会对破乳脱油效率造成影响。

2.8 冷冻熔融法

冷冻熔融法是在常温或者低温下,利用化学和物理作用将含油污泥油水之间的热动力学稳定结构打破,使油水快速分离。Guohua Chen^[19]等利用冻融法进行了含油污泥的油水分离实验,实验结果得出,40℃时的破乳效果最好。D. S. Jean 等人的实验结果得出,原油回收率达50%以上。

3 国内含油污泥处理的主要工艺流程

由于含油污泥的成分和物理性质的差别较大,因此要根据不同地方的含油污泥的性质、组成和特点,设计出适合的处理工艺。

3.1 吉林油田污泥处理

吉林油田每年的含油污泥量达到 $5 \times 10^4 \text{ m}^3$,为解决油泥回收处理技术,开发出有效处理污泥的工艺流程—加热搅拌沉降分离技术。将含油污泥送入落

地油泥储存池并进行分拣,预先分离直径大于50 mm的固体和异物,然后进入一次搅拌池。在池中用蒸汽进行加热并加入破乳剂,实现油水与固体颗粒的初步分离。分离出的油水混合物排至贮油池,剩下的含油污泥排入二次搅拌池再次进行化学分离,分离出的残渣晾晒后用来制砖。其工艺流程见图2。

该工艺目前已经在扶余油田油泥处理工程中成功应用。该工程每处理 1 m^3 的油泥需要约215.98元,而 1 m^3 的油泥可以分离出0.15 t原油,油泥的相对密度按1.5计,含油率按12%计,原油价格按照2360元/t,则可实现利润138.02元,如果每年处理含油污泥7000 m^3 ,则利润可达96.61万元,如此计算6a就能收回成本。自从该工程建成投产之后,不仅净化了环境,还带来了一定的经济效益。

3.2 河南油田含油污泥处理

河南油田对原有的污泥晾晒—堆放—填埋工艺进行改进,选择了焚烧法彻底处理含油污泥技术。以不改变燃煤锅炉工况为前提,通过添加助燃剂,对污泥中石油类物质进行燃烧利用,热量进行回收,并利用烟气处理系统处理废气,以达到GB 16297—1996《大气污染物综合排放标准》。这种处理方式可以实现含油污泥的资源化处理,消除二次污染,其工艺流程见图3。

上述工艺将处理后的含油污泥和煤搅拌混匀燃烧可以达到燃煤锅炉的参数要求,符合生产的所需使用条件,能够节约约5%~9%的燃煤,燃烧时释放出的二氧化硫和氮氧化物的浓度都大幅降低。经燃烧后固体废物浸出液的检测得出,硫化物、COD、石油类均达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准。

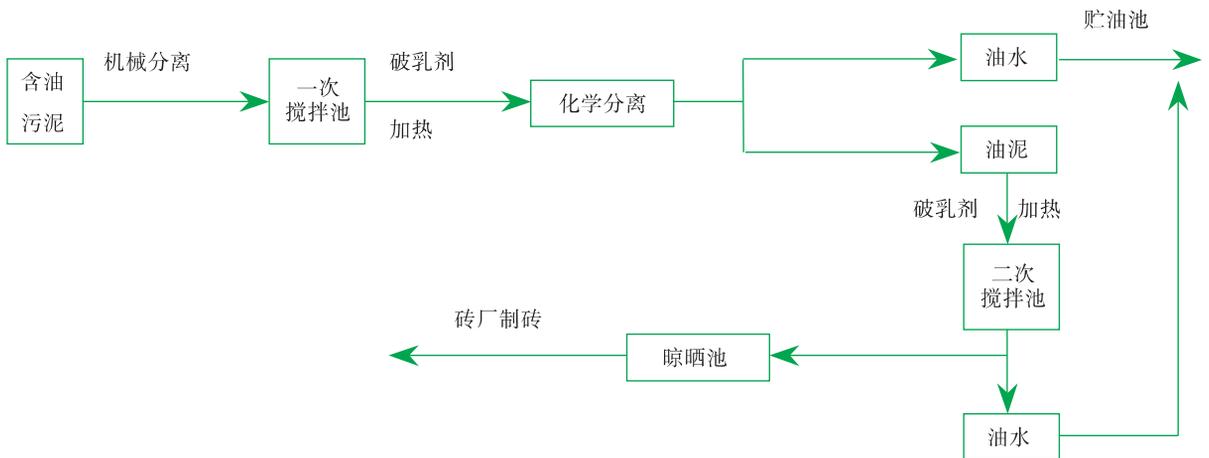


图2 吉林油田含油污泥处理工艺流程

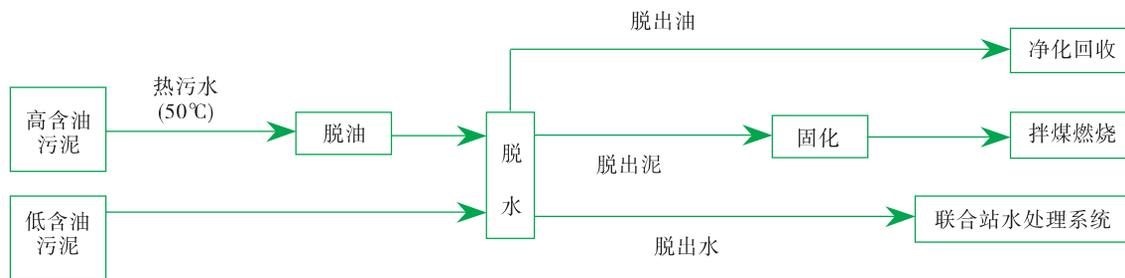


图3 河南油田含油污泥处理工艺流程

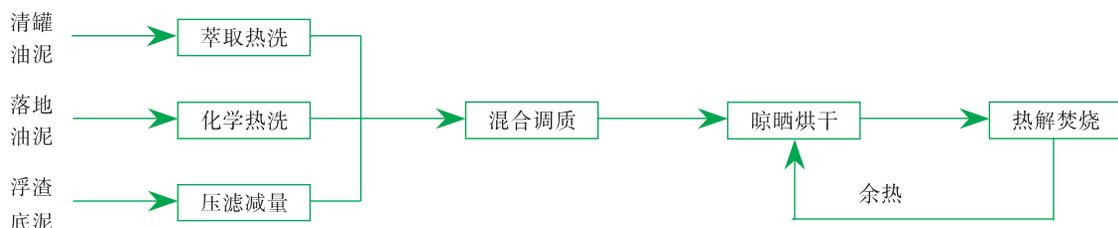


图4 辽河油田稠油污泥处理工艺总流程

3.3 辽河油田稠油污泥处理

辽河油田利用稠油污水和其热能开发出清罐油泥萃取热洗离心分离工艺、落地油泥热洗浮选三相分离工艺、浮渣底泥减量工艺和剩余残渣干化、热解焚烧工艺,总工艺流程见图4。

稠油污泥处理厂于2007年建成投产,对各种稠油污泥的年处理量为50 000 t,年节约燃煤约4 000 t,回收油约2 000 t,对石油类减排超过2 000 t,COD约为6 000 t。

对清罐油泥采取溶剂萃取及稠油污水热洗离心分离工艺进行处理,之后的泥砂中含油量低于2%,能回收65%的热能和90%的油。

对落地油泥采取化学热洗工艺进行减量化处理和资源回收,处理后的泥砂中含油量低于3%,油回收率大于82%。

用油泥焚烧产生的余热烘干浮渣底泥和预处理后的油泥残渣(含水率低于70%),能降低含水率至15%,有利于燃烧。

排出的烟气达到GB 16297-1996《大气污染物综合排放标准》新污染源二级标准,排出的污水达到DB 21-60-89《辽宁省污水与废气排放标准》二级新扩改标准,排出的废渣达到DB 21-777-94《辽宁省工业固体废物污染控制标准》^[5]

4 稠油污泥处理发展方向

随着人们环境保护意识的日益增强和环境法规的日趋严格和完善,含油污泥的“减量化、无害化、资源化”处理技术的发展将是必然的趋势。油田含油污

泥的资源化处理技术也会越来越受到社会的高度关注。

目前首要考虑的问题是如何研制开发含油污泥处理系统,对各种处理技术和工艺进行优化,走自动化、一体化、环保化之路,从而实现油田的可持续发展。针对现在的处理技术对原料适用性较低以及各种处理方法之间的缺陷等问题,可以考虑在未来的处理技术中将两种或多种技术相互结合使用,来弥补单一处理技术的缺点,找到更经济合理的处理方法。总而言之,含油污泥处理技术及工艺应向着成本低、效益高、工艺流程简单、节能环保的方向发展,实现含油污泥的资源化处理以及油田的可持续发展^[20-23]。

5 结论

◆ 含油污泥成分复杂,不同来源的含油污泥,有着较大的性质差异。应根据含油污泥的性质和特点,进行对比筛选和综合考虑,也可以适当的将各种技术结合起来,取长补短,实现含油污泥的资源化利用。

◆ 热解技术由于其处置彻底、二次污染少、减量减容效果好、回收方式灵活、资源回收率高等优势,在稠油污泥处理领域受到广泛关注并将成为含油污泥资源化的重要技术。

参考文献

[1] Lu Tz H, Romeiro G, Damasceno R N. Low Temperature Conversion of Some Brazilian Municipal and Industrial Sludge[J]. Bio-resource Technology, 2000, 74(2):103-107.

[2] 何浩,王爱军.新疆油田含油污泥特性研究[J].油气田

- 环境保护, 2009, 19(3):31-35.
- [3] 周建军, 吴春笃. 大港油田含油污泥热解处理实验研究[J]. 环境污染与防治, 2007, 29(10):759-762.
- [4] 徐如良, 王乐勤, 李江云, 等. 原油储存沉降规律及罐底污泥形成机理研究[J]. 油气储运, 2004, 23(2):46-52.
- [5] 萨依绕, 李慧敏. 新疆油田含油污泥处理技术与应用[J]. 油气田环境保护, 2009, 19(2):11-13.
- [6] 徐强. 污泥处理处置技术及装置[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [7] 刘鹏, 王万福. 含油污泥热解工艺技术方案研究[J]. 油气田环境保护, 2010, 20(2):10-13.
- [8] 张立峰, 吕荣湖. 剩余活性污泥的热化学处理技术[J]. 化工环保, 2003, 23(3):146-149.
- [9] 邵立明, 何品晶, 李建国. 污水厂污泥低温热解过程能量平衡分析[J]. 上海环境科学, 1996, 15(6):19-21.
- [10] 何品晶, 顾国维, 邵立明, 等. 污水污泥低温热解处理技术研究[J]. 中国环境科学, 1996, 16(4):254-257.
- [11] Alrishamian R. Two on Site Treatment Methods Reduce Sludge Waste Quantities [J]. Oil & Gas, 1992, 90(44):51-56.
- [12] 陈家伟, 孙晓兰, 王毓仁. 国外炼厂污泥无害化处理实践和发展方向[J]. 石油化工环境保护, 1997(1):33-39.
- [13] 张小平. 固体废物污染控制工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [14] 张宁生, 屈撑囤. 一种除硅污泥用作制备高强度混凝土方法, ZL 200510105806.8.
- [15] 李大平, 何晓红, 田崇民. 生物浮选法处理含油污泥[J]. 环境工程, 2006, 24(1):58-60.
- [16] 崔世彬, 栾明明. 湿式氧化法处理炼油厂含油污泥研究[J]. 广东化工, 2011, 38(10):42-43.
- [17] 杨志刚, 张宁生, 屈撑囤. 超声波对固体颗粒表面性质的影响[J]. 西安石油大学学报, 2005(6):53-55.
- [18] 贾贤补, 周利坤, 任卫国. 含油污泥处理技术研究进展[J]. 过滤与分离, 2012, 22(3):7-11.
- [19] Guohua Chen, Gaohong He. Separation of Water and Oil from Water-in-oil Emulsion by Freeze/thaw Method[J]. Separation and Purification Technology, 2003, 31(11):83-89.
- [20] D. S. Jean, D. J. Lee. Separation of Oil Sludge by Freezing/Thawing [J]. Wat. Res, 1999, 33(7):1756-1759.
- [21] 孙大奎. 油田含油污泥处理工艺技术研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2010, 7(3):251-252.
- [22] 宋启辉, 仝坤, 谢加才, 等. 稠油污泥的综合处理[J]. 2010, 20(4):20-23.
- [23] 孙先长, 罗云. 含油污泥处理技术现状与展望[J]. 中国资源综合利用, 2009, 27(9):16-18.

(收稿日期 2013-03-29)

(编辑 李娟)

中国“碳卫星”大气二氧化碳浓度反演算法取得进展

中国全球二氧化碳监测科学实验卫星(碳卫星, TanSat)是依托于“十二五”国家高技术研究发展计划地球观测与导航技术领域“全球二氧化碳监测科学实验卫星与示范”重大项目和中国科学院“应对气候变化的碳收支认证及相关问题”战略先导科技专项, 由国家科技部和中国科学院共同资助, 是继2009年日本GOSAT卫星、2014年美国OCO-2卫星后世界第三颗温室气体监测卫星, 计划于2015年发射。碳卫星主要用于全球大气二氧化碳混合比(XCO_2)的高精度观测和全球碳排放监测。

中国科学院大气物理研究所刘毅研究员课题组负责承担碳卫星反演算法的研发工作。近期, 利用日本GOSAT卫星实测光谱数据, 对碳卫星反演算法进行了反演实验, 并使用不同纬度TCCON地面观测对反演结果进行验证。结果表明, XCO_2 反演值与中纬度TCCON值误差较小, 90%的反演误差小于4 ppm(1%), 与日本、美国反演算法的精度相当; 同时, XCO_2 反演结果也表现出南、北半球碳浓度的季节变化特征。

碳卫星 XCO_2 反演算法是中国科学院大气物理研究所刘毅研究员课题组针对中国碳卫星搭载的高光谱分辨短波红外二氧化碳探测仪自主研发的 XCO_2 高精度反演算法, 反演测试实验的初步成功具有明确的科学和工程意义, 为未来碳卫星的高精度 XCO_2 数据获取和短波红外 XCO_2 反演算法的改进提供了理论和实验依据。

(摘编自 中国科学院网 2013-07-19)