含油污泥处理新技术及研究方向

肖峰[1]，马文杰[2] ，李小龙[2]，李凤娟[2]，贺煜峰[2]，曹智鹏[2]，刘庆月[2]

(1、中海油能源发展股份有限公司安全环保分公司 天津 300450，2、中海石油环保服务（天津）有限公司 天津 300452）

摘要：石油开采和加工过程中产生的大量含油污泥，对油田生产和生态环境产生极大危害。本文针对目前含油污泥的处理现状，对当前国内外含油污泥处理的常规方法和几种新型处理技术进行了介绍，新技术包括超声联用技术、化学-生物联合处理技术。目前尚没有任何一种技术可以理想的处理所有类型含油污泥，文章最后提出了多种处理技术联用是将来油泥处理的研究方向。

关键词：含油污泥；焚烧；调质-机械分离；联合处理；资源化

1. 引言

石油在上游的勘探开发、油气集输、污水处理、罐底清洗和下游的石油炼制过程中，都会产生大量的含油污泥，目前我国每年产生的含油污泥总量达到500余万t[1]。



图1 含油污泥的主要来源

含油污泥组成成份异常复杂，不仅含有油砂，固体悬浮物、大量的老化原油、盐类、腐蚀产物及细菌等，还含有生产过程中加入的各种化学药剂。含油污泥的比阻为一般污泥的40倍，其可压缩性系数为一般污泥20倍，属于一种难过滤性污泥[2]，非常不容易将油、水、泥的三相分离。

含油污泥已经被列入《国家危险废物目录》中的含油废物类，针对危险废物，国家相继出台和制定了《危险物填埋污染控制标准》（GB18598-2 001）以及《危险废物焚烧污染控制标准》（GB18484-2001）等相关标准,《国家清洁生产促进法》和《固体废物环境污染防治法》也要求对含油污泥进行无害化处理。在《农用污泥中污染物控制标准》中，要求污泥中存在的矿物油含油量最大不得超过3000mg/kg。因此，无论是从保护环境还是维持企业正常生产的角度，都必须对含油污泥进行无害化和资源化处理[3]。

**2 含油污泥常规处理技术**

2.1 含油污泥固化技术

固化技术指采用物理或者化学方法，实现含油污泥的固化，或者将其包容在惰性固化基质，减少其对于环境危害的处理技术。

含油污泥固化实验表明，含油污泥、固化剂、促凝剂的比例为4:1:0.01时，通常在1天内即可达到一定的强度，3天后基本较硬，10天后达到最大硬度；含油污泥固化后，矿化度下降了46%，含油量从未固化时的40000mg/L降至0.4mg/L，硫化物含量仅为0.4mg/L，将固化产物作为建筑材料和进行填埋都可满足环保要求[4]。

这种方法适用于采油污泥或者盐类物质含量较高的含油污泥的处理，对于含油量相对较低的污泥，可以优先考虑采用此技术。但固化后的污泥堆放占用了大量土地面积，而且加入的有机固化剂可能对环境带来二次污染。因此，需要将固化后的污泥进行资源化再利用，才能从根本上解决污染问题。

2.2 焚烧处理技术

我国炼油厂通常采用焚烧技术处理含油污泥。法国、德国等国家的石化企业将焚烧后的灰渣用于修路或者进行填埋，焚烧过程中产生的热量用于供热发电[5]。

在对含油污泥进行焚烧处理前，首先需要经过脱水处理，将含油污泥送入到污泥浓缩罐中，在50-60℃的环境中，投加一定量絮凝剂，经搅拌、沉淀后，进行分层切水处理。经浓缩预处理之后的含油污泥，需要再经过脱水、干燥等工艺，制作成泥饼输送到焚烧炉中，在800-850℃的高温环境下焚烧30min以上，最后对剩余的灰渣进行处理。

在马弗炉中进行的含油污泥焚烧实验表明，干化后的含油污泥经过喷射天然气可进行彻底的焚烧，焚烧炉内的温度、通风情况以及是否搅拌对含油污泥在焚烧炉内的停留时间有较大影响，含水率对停留时间的影响不大[6]。

焚烧处理技术的适应能力强，减量化效果显著，几乎可以对有害物质进行彻底清除。但该方法成本和操作费用较高，含油污泥中的大量含油物质被浪费，焚烧过程中产生的热量不能被充分利用，且焚烧产生的SO2、CO及粉尘会对空气产生了二次污染, 需要一些辅助设备来处理二次污染，设备费用高，能耗高等。

2.3 含油污泥调质－机械分离技术

调质－机械分离技术是一种比较成熟的含油污泥处理技术，油的回收率较高。机械脱水主要技术有真空过滤、加压过滤、滚压过滤和离心过滤，其原理是在过滤介质两面产生压差，使固体颗粒被截留而水分通过。浓缩、化学调节（即调质）、脱水是含油污泥处理系统的三个主要环节[7]。目前国内主要使用板框压滤机和带式过滤机，而国外最广泛使用的是带式压滤机和卧式螺旋卸料沉降离心机。带式压滤机在使用中取得较好的脱水效果[8]，调质污泥依次经过重力区、楔形区、中压区和高压区，先在重力区脱除一部分水，然后在楔形区脱去大部分水，之后进入中压区和高压区脱除油和水，最后将脱水后的泥饼外运。

大庆油田采油四厂建设的杏北含油污泥处理站采用了调质-离心处理工艺。其中从德国HILLER公司全套引进的离心处理装置是目前国内含油污泥处理体系自动化程度较高的装置。处理后的污泥能满足黑龙江省地方标准《油田含油污泥综合利用污染控制标准(DB23/T1413—2010)》要求的含油量小于2%的标准，可用于铺设油田井场和通井路等。

2.4 低温热解技术

低温热解技术是指在缺氧、较低温度的条件下,含油污泥转变为固、液、气三相的过程。气相为甲烷、二氧化碳等；液相以常温燃油、水为主；固相为无机矿物质与残炭。其显著特点是有利于污泥中能源物质的回收利用和无机矿物的再生利用。王万福,杜卫东等人[9]通过含油污泥热解处理室内实验，测定了回收油气的组成、热解残渣含碳量和Al2O3含量；对热解残渣沥青的吸附性能和再生处理的絮凝性能进行了测试分析；开展了水平回转炉用于含油污泥热解处理的现场中试评价。结果表明，含油污泥热解处理具有较好的油气回收和残渣再生利用价值。

**3含油污泥处理的新工艺**

3.1超声联用处理技术

超声波处理技术是指含油污泥在超声波的辐射下，污油在声空化作用下，从固体颗粒表面脱附的过程。声空化作用可以产生强大的射流,射流的速度可达到400km/h。污泥在高冲击波作用下，分解为颗粒状，污油就从污泥颗粒的表面脱离。王新强、杨志钢等人[10]在试验室里用超声处理含油污泥。结果表明：超声空化状态对含油污泥的除油效果有很大影响,最佳除油的空化状态为弱空化状态；通过正交实验得出超声处理含油污泥的最佳条件为：超声频率40kHz、功率50W、作用时间20min、作用温度50℃,在该条件下，含油污泥除油率达90%以上。

就目前处理技术来看，超声波技术有着独特的处理特点，再与其他常规技术相结合的联合处理方法，具有广阔的发展前景，对油泥无害化处理有着深远的意义，例如：超声波辅助热化学清洗技术、超声清洗与臭氧降解联用、超声波协助热解处理等。JIN等［11］采用超声波与热化学清洗联用技术处理油泥，结果表明，联用技术使得油泥中含油率由43.13％ 降至1.01%， 原油回收率高达99.32%，油层中剩余固含量仅为0.53％，与常规热化学清洗相比，技术联用使得原油回收率提高了17.65％。杜杰,张帆等人[12]采用“热化学洗涤-超声波分离”工艺对含油污泥进行处理。含油污泥的含油率从处理前的48.9% 降到处理后的2.0%, 除油率达到95.9%，除油效果较好。

3.2化学-生物联合处理法

国内外研究表明：化学氧化-生物联合处理可以有效地降解污染物。开展化学-生物联合处理法研究，利用化学处理法和生物处理法各自的优势，是一种成本相对低廉的含油固废处理方法。

2001年美国新泽西州立大学采用芬顿氧化+生物降解处理多环芳烃，去除率最高达96.7%。2013年西班牙格拉纳达大学采用芬顿氧化+生物降解处理含油率为2%的泥土，实验规模为1m3，降解率最高可达58%。何焕杰等[13]利用常温清洗一微生物联合处理技术经过对4口井的油基钻屑进行放大试验，结果表明：油相回收率超过85％，清洗后废渣总石油烃含量小于2％，再经生物深度处理30天后，废渣中总石油烃含量降至0．3％以下，均达到相关标准的要求。2010年中国石油大学开展了一项实验，采用芬顿氧化可以将3.2%含油率降至2.1%，经过后续2.5个月的生物处理，降解至0.5%。2012年华东交通大学开展了一项实验，采用芬顿氧化+生物降解的方式，3.8%含油率5个月降解至0.4%。2010年西安建筑科技大学采用芬顿氧化+生物降解的方式，0.5%含油率4周降解至0.04%。堆肥技术能有效的去除含油污泥中的石油类物质，堆肥体系添加高效石油降解菌能显著促进系统中石油类物质降解 [14]。

赵虎仁等人[15] 采用“热化学洗涤+生物处理”工艺对炼油厂含油污泥进行处理, 研究发现,洗涤剂OST-11效果最好,污油回收率可以达到92.2%,再经好氧生物处理后,石油类去除率可达95%。

该方法的优点是处理效果好,缺点是化学试剂消耗量大,成本较高,若与微生物处理技术相结合,处理周期长。以后的研究方向将是研发高效的化学试剂，培养和驯化高效降解石油烃的微生物菌剂[16]、优化操作条件和缩短处理周期。

**研究方向**

随着环境保护要求的不断提高和含油污泥处理技术的不断深入，单独选用一种处理技术来处理,很难处理达标。因此,在实际应用过程中, 结合各油田含油污泥来源、组成及性质的特点，将多种处理工艺有机结合是未来技术发展的必然趋势，如热化学洗涤技术+超声波处理技术、热化学洗涤技术+生物处理技术、超声波处理技术+植物修复技术等。

参考文献

[1] 周高华，方善如，张剑鸣，等．含油污泥脱水设备与技术[J]．化工机械，2003，30(5):306-311．

[2] 胡华龙，韩梅，黄秉禾，等．利用石化污泥生产新型除油吸附剂的实验研究[J]．交通环保，2001，22(4):12．

[3] 李建，柱李，晓鸥，封瑞江，刘洁，李东胜.油泥及其处理工艺发展现状[J]. 炼油技术与工程,2009,12()39:1-4.

[4] 党娟华，李利民，罗跃，等．含油污泥无害化处理技术研究[J]．油气田环境保护，2004，14(3):31-32．

[5] Reis R C．An Overview of the Environmental Issues Facing the Upstream Petroleum Industry[C].Society of Petroleum Engineers．SPE Annual Technical Conference and Exhibition，Houston，Texas，1993:57．

[6] 刘小娟，刘静，张宁生．油气田污泥无害化处理途径探讨[J]．油气田环境保护，2004，14(2):32-35．

[7] 中国化工防止污染技术协会．化工废水处理技术[M]．北京:化学工业出版社，2000．

[8] 李杰，赵永祥，周珍发．用带式压滤机处理含油污泥[J]．化工环保，2002，22(3):176-179．

[9] 王万福,杜卫东,何银花,等.含油污泥热解处理与利用研究[J].石油规划设计, 2008,19(6):24 -27.

[10] 王新强,杨志钢,谢娟.超声处理含油污泥除油实验研究[J].石油与天然气化工,2006,35(3):239 -241 .

［11］Jin Yu qi，ZHENG Xiao yuan，CHU Xiao liang．Oil recovery from oil sludge through combined ultrasound and thermochemical cleaning treatme[J].Industrial and Engineering Chemistry Research,2012,51(27):9213-9217

[12] 杜杰, 张帆, 徐建蓉, 等.热化学洗涤-超声波分离技术处理油田含油污泥[ J] .油气田环境保护, 2008 , 19(1):9 -10 .

[13] 何焕杰，单海霞，马雅雅，马金，位华，王中华．油基钻屑-常温清洗一微生物联合处理技术 [J]．天然气工业，2016，(5):122-155．

[14] 张滨．油基钻屑-常温清洗一微生物联合处理技术 [J]．化学工程与装备，2009，(11):180-182．

[15] 赵虎仁, 苏燕京, 叶艳, 等.石油炼厂含油污泥无害化处理初步研究[ J] .石油与天然气化工, 2003 , 32(6):396 -398 .

[16] C UNNINGHAM S D, ANDERSON T A , SCHWAB A P , eta1 .Phytoremediation of soils contaminated with organi cpollutants[J] .Advances in Agronomy , 1996, 56(1):55 -114 .