

Summary of oily sludge treatment Technology at Home and abroad

Shiyi GUO

Shanghai Electric Power Plant Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Shanghai, 201600

Abstract

Oily sludge is a valuable secondary resource. The utilization of oily sludge can not only produce economic benefits, but also produce enormous environmental and social benefits. According to the composition of oily sludge, the existing technology is introduced and compared in this paper.

Key words

Oil-containing Sludge, Resource Utilization

DOI:10.18686/xdhg.v1i2.400

国内外含油污泥处理技术综述

郭士义

上海电气电站环保工程有限公司, 上海, 201600

摘 要

含油污泥是宝贵的二次资源, 对含油污泥进行资源利用, 不仅可产生经济效益, 而且能产生巨大的环境效益和社会效益。本文针对含油污泥的不同成分组成, 对现有的技术进行了介绍比较。

关键词

含油污泥; 资源化

1. 引言

炼油污水处理场的隔油池、浮选池和生化处理系统会产生大量污泥^[1]。这些污泥经混合后脱水, 形成含水率在 80% 左右的泥饼, 外运填埋处置。该泥饼含油率为 5%~20%, 且含有多种重金属以及硫化物、苯系物、酚类等, 散发恶臭气味。

在《国家危险废物名录》中, 该类污泥被归类为 HW08 废矿物油类危险废物。我国每年产生约 500 万 t 含水率在 80% 左右的含油污泥, 目前含油污泥主要采用填埋法处置, 填埋量极大, 增加了土壤、地下水污染风险。

《土壤污染防治行动计划》国发〔2016〕31 号要求, 严格强化未污染土壤保护, 严控新增土壤污染; 加强污染源监管, 做好土壤污染预防工作。根据上述要求, 今后对新建危险废物填埋场的审批、管理更加严格, 企业采用填埋处置含油污泥的难度、成本都将增大, 因此对脱水后的含油污泥进行无害化处理, 降低企业危废处

理成本是非常必要的。

2. 含油污泥处理难点

炼油厂含油污泥与市政污水处理场产生的污泥有本质区别。从安全及防治恶臭污染的角度考虑, 含油污泥处理过程中存在以下难点^[2]:

(1) 成分复杂。含油污泥一般都含有大量老化原油、蜡质、沥青质、胶体、固体悬浮物、细菌、盐类、酸性气体、腐蚀产物等, 还包括生产过程中投加的凝聚剂、缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂等。这些药剂随含油污泥进入污泥池, 部分被带入污水处理系统, 在系统内形成恶性循环。与国外相比, 我国含油污泥中除含有大量油污和其他可燃物质外, 大部分含油污泥的含水率、油、盐及其他有害杂质成分都较高。

(2) 脱水难度大。含油污泥是性质十分稳定的悬浮乳化物, 属于多相体系且充分乳化, 黏度大, 不易脱水。

(3)臭味大。含油污泥中含有硫化物、氨、硫醇、硫醚等恶臭污染物,在处理过程中易散发,产生二次污染。
(4)含有易燃易爆物质。含油污泥中的大量挥发性烃类物质易与空气混合形成爆炸性气体,因此在选择处理工艺时需考虑防爆问题。

3.含油污泥处理技术

3.1 安全填埋

含油污泥的传统处理方法是将污泥脱水后,形成含水率为 80%左右的泥饼,外运至危险废物填埋场进行安全填埋。目前国内大部分炼油厂无自建的危险废物填埋场,产生的含油污泥外委有资质的危废处理单位进行处理,费用一般在 3 000 元/t,成本较高^[3]。

为降低处理成本,可采用污泥干化+安全填埋的方式处理含油污泥,即采用如超热蒸汽喷射、涡轮干燥、

桨叶式干化、低温真空脱水干化等技术,将含水率 80%的污泥干化为含水率在 30%左右的污泥,干化后的污泥质量为原脱水污泥质量的 28.5%左右,大幅降低了含油污泥的外运处理量,降低了处理成本,同时延长了危险废物填埋场的运行周期。

3.2 焚烧

含油污泥焚烧处理是指焚化燃烧污泥使之分解并无害化的过程。含油污泥焚烧炉的建设和运行必须满足《危险废物焚烧污染控制标准》GB18484—2001 的相关要求。目前应用较为广泛的污泥焚烧炉型有回转窑焚烧炉、机械炉排焚烧炉、流化床焚烧炉、耙式多层(多段)焚烧炉等。下面重点介绍回转窑污泥焚烧。

含油污泥回转窑焚烧工艺流程:污泥储存输送单元—焚烧单元(回转窑+二燃室)—余热利用单元—尾气处理单元。焚烧单元结构见图 1。

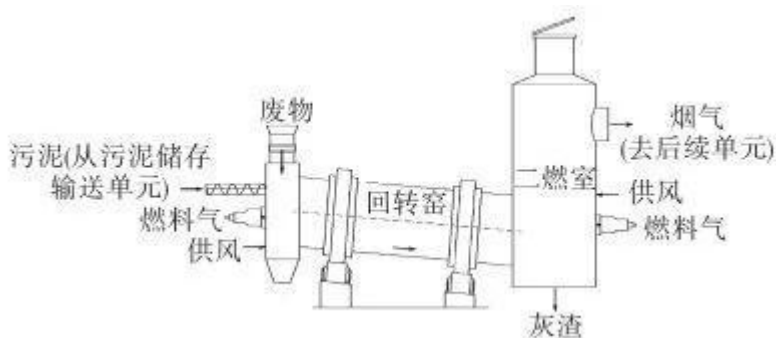


图 1 回转窑污泥焚烧炉工艺

中国石油华北石化公司、四川石化公司均采用回转窑污泥焚烧工艺处理含油污泥,运行效果良好。

3.3 延迟焦化装置协同处理技术原理

将含油污泥送入炼油厂延迟焦化装置,利用装置焦化过程的废弃热量,使含油污泥中的有机组分裂解变为焦化气,固体物质被石油焦捕获沉积在石油焦上,从而解决炼厂含油污泥处理的难题。采用延迟焦化装置协同处理含油污泥,对产品石油焦的灰分指标有影响,但控制合适的污泥注入量,能够保证石油焦质量合格。在国内处理含油污泥的焦化装置中,油泥的掺混比例最高为 2.75%,最低仅为 0.26%。

3.4 工艺流程

延迟焦化装置的处理方式是在焦炭塔大吹汽结束

后,先按正常小给水进行操作,待确认水进入焦炭塔后开含油污泥进料泵进行含油污泥处理工作,当确定含油污泥注入焦炭塔后,控制含油污泥流量和给水流量。约 1 h 后,逐步开大冷焦水泵,关闭含油污泥注入阀,停含油污泥进料泵,停止处理。具体流程见图 2。

3.5 工程实施案例

中国石化有 17 套、中国石油有 1 套延迟焦化装置处理含油污泥,运行效果良好,在资源化处理含油污泥的情况下,未对延迟焦化装置运行造成影响,产品石油焦灰分变化不明显。

4.热萃取技术原理

萃取是利用液体中各组分在溶剂(即萃取剂)中溶解度的差异分离液体混合物的方法^[4]。含油污泥主要是

油、泥和水组成的充分乳化的混合物。根据“相似相溶”原理,选择合适的有机溶剂作萃取剂,与含油污泥充分混和发生相间传质后,可将油从泥、水中萃取到萃取剂

中。然后萃取相(油和萃取剂组成的混和物)与萃余相(水相)因密度差而彼此分层,从而达到分离目的。

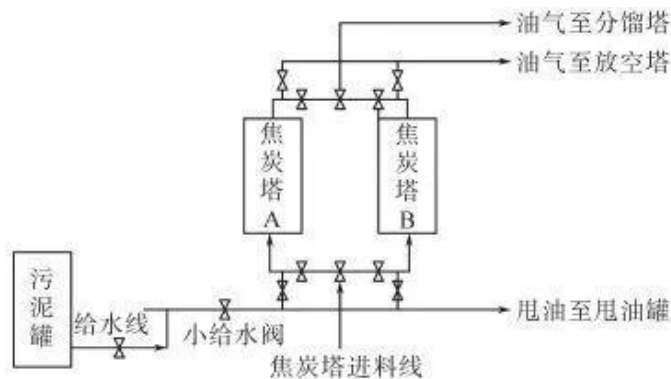


图 2 延迟焦化装置处理含油污泥工艺

5. 工艺流程

热萃取主要用于处理机械预脱水后的含油污泥,含油污泥的含水率以 70%~85%为宜。热萃取处理含油污泥的工艺流程见图 3。采用炼厂 180~300 °C 的馏分油作为萃取油,以低压蒸汽为热源,按一定比例将萃取油和含油污泥混合,在强制循环条件下用低压蒸汽加热萃取

油和含油污泥的混合物。随着混合物温度的升高,物料开始破乳和脱水,水和部分轻组分从塔顶分出,油和固体物随萃取油被送至沉降罐分离。脱出水送污水场处理,回收油在热萃取含油污泥处理系统内循环利用,沉降罐底部的固体物可直接送焦化装置或循环流化床锅炉处理,也可经脱油干燥后送电厂综合利用。

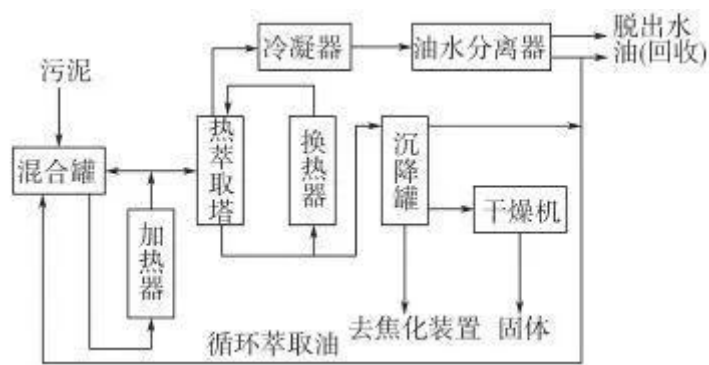


图 3 热萃取处理含油污泥工艺

6. 工程实施案例

中国石化洛阳分公司进行了热萃取工业应用。该企业含油污泥处理能力为 1 m³/h,含油污泥首先经过沉降浓缩预脱水和离心机预脱水,预脱水后的含油泥饼含水率为 70%,含油率为 15%,含固率为 8%~15%。经热萃取处理后脱出水的 COD<1 500 mg/L,送污水场处理。产生的固体物为粉状或湿粉状,干燥程度可以控制,深度干燥时固体物类似飞灰,热值为 1 910 kJ/kg;轻度干

燥时固体物类似湿粉,热值为 18 000 kJ/kg。装置正常运转时可从每吨含油污泥中回收油 110~140 kg,固体物产量为预脱水后含油泥饼质量的 10%~20%。该工艺实现了含油污泥的无害化处理和资源化利用,已在中国石化多家炼厂得到应用。

7. 湿式氧化

在高温(125~320 °C)和高压(0.5~10 MPa)条件下,用空气或过氧化氢或纯度较高的氧作氧化剂,按照湿式燃

烧原理可降解有机污染物。其中用空气作氧化剂的技术又称为湿式空气氧化法。

污水处理场产生的含油污泥经浓缩后被直接送往湿式氧化反应器内, 在 250 ℃、5 MPa 条件下不断通入纯氧, 通过加热燃烧进行氧化反应。固体残渣通过沉淀池与水分离, 并经过压滤机脱水, 最后成为饼状的固体

废弃物。处理后的废水被送往污水处理场的水处理单元进行生化处理。另外, 该工艺还配备有热量回收装置, 在热量交换器内加热污泥并冷却出水, 反应器内消耗的热量被重复回收利用, 并继续维持反应器内所需的温度和压强。相关工艺流程见图 4。

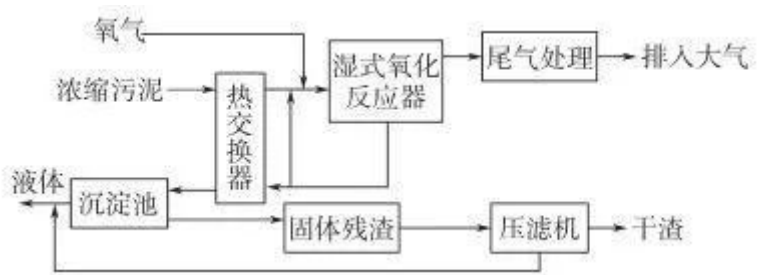


图 4 湿式氧化法处理含油污泥工艺

8. 工程实施案例

2005 年法国图卢兹 Epernay- Mardeuil 污水厂建成并运行处理能力为 4 m³/h 的湿式氧化法污泥处理装置, 处理后污泥分解为废水、尾气和固体残渣。经测定发现, 废水中的 COD 去除率达 80% 以上, 固体残渣中的总有机碳 < 5% 且悬浮固体减少 75% 以上。

9. 超临界水氧化

9.1 技术原理

超临界水氧化技术(SCWO)是 20 世纪 50 年代中期提出的一种能彻底破坏有机污染物结构的新型氧化技术。水超越临界点(>374 ℃、>22.1 MPa)后性质发生变化, 转变为非极性溶剂, 很多有机物和低密度气体包括 O₂ 可以与超临界水完全混合, 此时有机污染物和 O₂

在超临界水中完全混合。超临界水黏度很低, 反应物在超临界水中扩散性能良好, 反应迅速且彻底。例如当温度为 450~600 ℃ 时, 很多有机物能快速(0.1~100 s)、高效地(≥99.9%)被完全氧化, 其中的碳和氢氧化为二氧化碳和水, 含氮化合物水解为氨继而转化为氮气, 剩余物质主要为无机盐。

9.2 工艺流程

SCWO 处理污泥基本工艺流程见图 5。污泥和氧化剂(空气、氧气、双氧水等)分别通过高压泵打入预热器, 使污泥和氧化剂加热达到超临界温度, 然后进入 SCWO 反应器, 通过氧化反应后, 污泥被彻底氧化分解。出反应器的流体经冷却、减压处理后, 经过气液分离器将反应产生的气体和液体分别排出或收集进行分析检测。

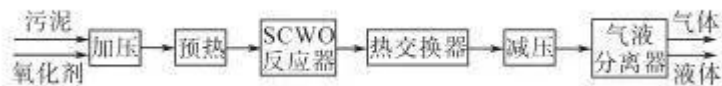


图 5 SCWO 处理含油污泥工艺

9.3 工程实施案例

2001 年瑞典 Chematur Engineering AB 公司建成了 1 套 SCWO 商业装置, 用于处理固体质量分数为 15% 的城市污泥, 其处理量为 7 m³/h。

2015 年河北廊坊龙河工业园区建成并投运 240 t/d 超临界水氧化处理污泥工业化装置, 处理后彻底分解了污泥中的有机质, 杀灭有害病菌, 稳定重金属成分, 可实现污泥的减量化、无害化和资源化。

10. 污泥炭化技术

10.1 技术原理

污泥炭化技术是将污泥在炭化机中进行无氧或微氧条件下的“干馏”, 使污泥中的水分蒸发出来, 同时又最大限度地保留了污泥中炭值的过程。

10.2 工艺流程

含水率在 80% 左右的含油污泥干化至含水率 30%

左右, 进入炭化装置。炭化后的炭化物经冷却器冷却后排出, 生成的炭化物含水率 $<1\%$ 、含油率 $<0.3\%$ 。炭化过程中产生的裂解油可回收利用, 产生的高温废气用于

干化装置。干化装置产生的废气经处理后达标排放。工艺流程见图 6。

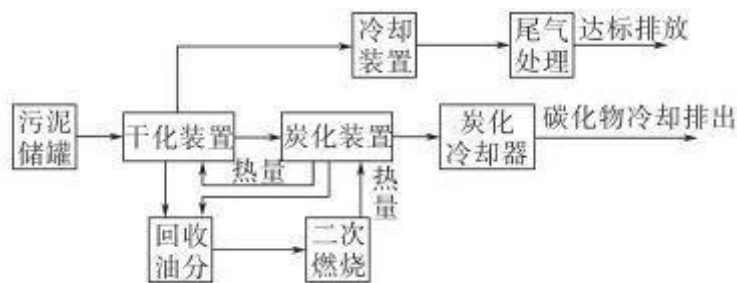


图 6 含油污泥炭化技术工艺流程

10.3 工程实施案例

中国石油吉林石化公司建成 3 600 t/a 现场试验装置, 中国海洋石油公司某海上钻井平台建成 10 000 t/a 海上油基钻屑的无害化处理工程, 运行效果良好, 处理

后炭化物含油率 $<0.3\%$, 实现了无害化处理。

11. 含油污泥处理技术比较

上述含油污泥技术都有一定的工程应用, 但均有优缺点, 如表 1 所示。

表 1 含油污泥处理技术比较

技术	处理效果	优点	缺点	运行成本	占地面积	技术成熟度
安全填埋	污染转移	工艺简单	污染转移, 可能污染地下水	较高	大	成熟
焚烧	好	无害化程度高, 燃烧产生的热能可实现综合利用	二次污染, 残渣仍为危险废物; 一般需补充燃料	高	小	成熟
延迟焦化协同处理	好	资源化利用	仅能处理部分污泥; 造成大气污染	低	小	成熟
萃取	较好	资源化利用, 适于高浓度含油污泥处理	工艺复杂, 处理后残渣仍为危险废物; 萃取剂有损失	较高	较小	较成熟
湿式氧化	较好	污泥停留时间短, 反应快; 有机物氧化分解较完全, 出水易生化	设备材质要求高、易结垢, 影响长周期稳定运行; 产生废水污染物浓度较高	较高	小	较成熟
超临界水氧化	好	有机污染物去除率高, 且无臭味产生; 反应最终产物主要为无机物, 运行过程中无废气排放	设备材质要求高、易发生结垢, 影响长周期稳定运行	高	小	较成熟
炭化	好	无害化程度高, 可资源化利用	需预干化, 系统复杂; 尾气二次燃烧易造成NO _x 排放	较低	较小	成熟

12. 总结

含油污泥虽然对环境有危害, 但是同时它也是宝贵的二次资源, 如不进行处理而随意排放也是对资源的巨大浪费。对含油污泥, 进行有组织的收集, 并开发研究出经济实用的方法进行无害化处理和油污回收, 不仅可回收大量的能源, 产生一定的经济效益, 而且能减轻污

染, 产生巨大的环境效益和社会效益。

参考文献

- [1] 安祥, 单宁. 国内外含油污泥处理技术发展现状[J]. 化学工程与装备, 2015(9):168-170.
- [2] 刘小兵, 汪益宁, 王维琦, et al. 含油污泥处理技术现状及发展趋势[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2016,

36(11):111-112.

[3] 岳海鹏, 李松. 油田含油污泥处理技术的发展现状、探讨及展望[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(4).

[4] 魏彦林, 杨志刚, 马天奇, et al. 延长油田含油污泥处理技术研究与应用[J]. 应用化工, 2017(6).