

含油污泥资源化综合处理

崔 仙

山东大明环保工程技术有限公司 山东枣庄 277500

摘 要: 含油污泥的处理一直是油田面临的环境问题。含油污泥中还有很大部分的待回收利用能源。本文从政策、技术两个方面对含油污泥进行了研究, 从不同地方取了不同含量的含油污泥, 从间接热脱附、微生物法、化学氧化法三种技术进行了处理实验以及工业应用案例或工艺放大介绍, 同时对各种处理方式进行了对比, 对于含油量较高的落地油泥可使用间接热脱附进行无害化处理, 含油量较低的含油污泥可采用微生物法及化学法记性处理。

关键词: 含油污泥; 微生物; 热脱附; 化学氧化

Comprehensive treatment of oily sludge recycling

Xian Cui

Shandong Zaozhuang Tengzhou City, Shandong Daming Environmental Protection Engineering Technology Co., Ltd. 277500

Abstract: The treatment of oily sludge has always been an environmental problem for oil fields. There large much of the oily sludge to be recycled. This paper from the policy, technical two aspects of oily sludge, take different content of oily sludge from different places, from indirect heat stripping, microbial method, chemical oxidation three technology treatment experiments and industrial application cases or process amplification, and compare various treatment, for high oil content of ground mud can use indirect heat stripping harmless treatment, low oil sludge can use microbial method and chemical method.

Keywords: containing oily mud; microorganisms; thermal stripping; chemical oxidation

1 引言

据文献统计, 我国石油行业每年产生的落地油泥不低于70万t。如果不及时进行处理, 进入环境对人类健康会产生巨大危害^[1]。而且根据国家目前颁布的政策, 以及油田的油泥砂及钻井固废治理相关精神, 要推进含油污染土壤的治理, 鼓励引进土壤修复企业原地处理污染土壤, 减少管理程序, 利于企业解决环境管理问题^[2-4]。且从国家目前新颁布的《2021版建设项目环境影响评价分类管理名录》中可知, 国家已经取消了土壤修复项目的环评审批要求, 程序上更加精简易于操作。

本文针对含油污泥从政策、技术角度对含油污泥的减量化、资源化进行了介绍, 以为油田历史堆置油泥和每年不断新增的油泥处理提供理论依据。

2 政策分析

2.1 含油污泥危害

油泥体积庞大, 若不加以处理直接排放, 不但占用

大量耕地, 而且会对周围土壤、水体、空气都将造成污染。露天存放的油泥遇火燃烧, 伴有硫等有毒气体产生, 不仅会对空气带来严重的污染, 而且会对周边居民打健康造成很大的威胁。

含油污泥的环境污染性强, 具有如下特点:

- (a) 影响土壤通透性、威胁动植物生存;
- (b) 重金属含量高, 易造成集聚效应;
- (c) 含油芳香烃类剧毒物质;
- (d) 环境残留时间长, 需快速修复治理。

2.2 处理标准

作为石油开采过程中的废弃物, 石油污染土壤毒性高, 数量多, 严重制约油田企业的可持续发展, 受到世界各国的高度关注。《国家危险废物名录2019征求意见稿》中提出关于含油污泥豁免条款, 提出利用过程不按危险废物管理。但是国家正式颁布的《国家危险废物名录2021》中取消了关于含油污泥的豁免条款。这说明关于含油污泥的处理还是一个比较敏感和

谨慎的问题。

对于含油污泥的处理标准,国家也没有出台统一的标准,但是自2010年以来,国家越来越重视石油石化行业含油污泥等固体废物的治理和资源化利用问题,不同行业及地区陆续出台了与含油污泥相关的标准规范,用于指导含油污泥的处理处置。黑龙江、新疆、陕西三个省份出台了含油污泥处理标准以及后续利用政策,2021年国家也颁布了《危险废物环境管理指南陆上石油天然气开采》,对于含油污泥的处理利用也具有指导意义。

根据相关的处理标准,按照严谨与可行性原则,对于落地油泥及清罐含油污泥的污染比较单一,主要为石油烃污染,为给后续处理管理提供依据,以井场为例,根据我国2019颁布的《建设用地土壤污染风险评估技术导则》(HJ25.3-2019)计算了井场中含油污泥的处理标准。通过采用中国科学院南京土壤研究所编制的污染场地健康与环境风险评估软件(HERA++)计算了井场土壤石油烃的风险控制值为10800mg/kg。根据国家《建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600—2018),土壤中石油烃(C10-C40)在第二类用地(非敏感用地)的风险筛选值为4500mg/kg,风险管制值为9000mg/kg。

3 含油污泥处理技术

国外现阶段应用较多并且比较成功的是采用物理法、化学法(离心分离加化学药剂处理)相结合,即调质—机械脱水工艺,该技术比较成熟。我们以取了一些含油污泥,进行了相关实验,对各种处理方法进行了探索。

3.1 间接热脱附法处理油泥实验

我们取了不同含油量的含油污泥。针对所有油泥进行了热脱附实验,判断了热脱附处理油泥的可行性。首先我们对取得三个油泥样品进行分析,分析原料含水率、含油率、干基热值及热重分析(TG)等基本物性参数;在原料特性分析基础之上,在500℃(5h)条件下进行热解模拟实验。

对原料的性质进行初步判断后,对物料的性质进行了分析。经分析原料性质如下表所示。

表1 原料性质

样品	含水率%	含油率%	含固率%
1#	33.07	25.91	41.02
2#	25.7	12.21	62.09

取约200g的1#、2#样品分别在无氧条件下500℃加热5h,降温后通过分析原料的热解减量率。

从实验结果可知,样品热解比较彻底,1#样品热解固渣杂质较少呈粉状,2#样品热解固渣含有大量块状杂质。1#样品冷凝液出现明显的油水分离,2#样品冷凝液为乳浊液,油含量较少。样品热解后数据见表2。由此可知,经热解脱附后,固相中含油量降至3‰以下,达到《农用污泥污染物控制标准》GB4284-2018的标准,且冷凝液上层浮油可进行回收利用。

表2 样品热解脱附后数据分析

	减量率%	冷凝液占比%	含油率‰
1#	64.69	13.9	0.9
2#	38.25	6.14	0.6

根据前期实验室小试实验可知,间接热脱附法处理含油20左右的含油污泥可将固相中含油量降至9‰以下。这不仅可是实现含油污泥中石油的资源化回收,而且还能做到最终无害化处置。油田可用于自行处置含油污泥,这对于油田的减量化具有重要意义,且部分油田也以用于现场含油污泥的处置,将含油污泥现场进行无害化处置之后用于井场通井铺路。

3.2 微生物处理油泥实验

因油泥中含油量的不均匀性,本实验采用多点采样法,从待处理油泥中选择多个样品获得混合样,进行油泥组成分析。根据分析,本实验处理油泥的平均含油量在3%左右。

选择一种粉状的商业制剂作为本实验所用的烃降解菌,调理剂选择了比较便于获得的秸秆,使用风干猪粪作为厩肥。堆肥实验命名为实验样A,堆肥容器为一个150L、底面积为50cm的塑料桶。实验前先将油泥混合均匀,按重量80kg油泥+2kg调理剂+2.5kg厩肥+适量菌剂添加厩肥、秸秆和菌剂开展生物堆修复实验。在实验样A靠近上部三分之一处和靠近下部三分之一处分别伸入通气管,通气管上设置一排小气孔,气孔外部用细密的钢丝网进行覆盖保护,防止气孔堵塞。

对应着实验样A,设置一组对照样B,对照样与实验样采用相同的加料比例进行配比。对照样使用5kg油泥进行实验,使用底部直接约为15cm的塑料盆作为堆肥容器。设置对照组的目的是检验不同堆置高度对堆体温度继而堆肥效果的影响。

同样的,为避免油泥中污染物分布不均匀,采取多点取样混合法对两组处理进行采样,分别于堆肥的0d、30d、60d、90d和120d采样。每次取样50g,将采集到的样品研磨后过60目筛,测含油量,测定结果见表3。

表3 不同处理下含油量变化

处理天数	实验 A/%	对照 B/%
0	2.5	3.0
30	3.1	2.4
60	2.8	1.8
90	1.7	1.6
120	0.8	1.1

经过堆肥处理了120d后,实验样A的含油量从2.5%降到了0.8%,石油烃降解率为68%;而对照样B中油泥的含油量降低至1.1%,降解率为63%,石油烃含量均降至2%以下,可以看出不同堆置高度对微生物降解石油烃效率影响不大。本实验所用的油泥为胜利油田某区块的落地油泥,因储存时间较长,其中的轻质组分已经基本挥发殆尽。因此,可证明在实验过程中,油泥中的减少石油烃基本全部为微生物降解所致。

3.3 化学法处理含油污泥

我们对含油量在10.91%的含油污泥进行添加不同化学氧化剂进行氧化,测定石油烃降解效果。

我们分别取200g左右的含油污泥放入烧杯中,分别添加10%的过硫酸盐+氢氧化钠、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 氧化剂并进行搅拌均匀,1-2天进行搅拌一次,第10天进行取样检测其含油率。

表5 含油污泥处理效果

样品	氧化剂	含油率%	降解效率%
1#	过硫酸钠+氢氧化钠	2.7	75.1
2#	H_2O_2	3.3	70.2
3#	$KMnO_4$	4.5	59.1

有实验结果可知,过硫酸钠+氢氧化钠、 H_2O_2 、 $KMnO_4$ 可有效去除场地中的石油烃污染物。添加不同化学氧化剂后氧化剂对石油烃的降解效率为过硫酸钠+氢氧化钠 $> H_2O_2 > KMnO_4$ 。但是由于氧化药剂与有机物反应,其副产物或助剂对部分改变土壤的理化性质。

4 结论

含油污泥的处理一直是油田面临的环境问题。含油污泥中还有很大部分的待回收利用能源。本文从政策、技术两个方面对含油污泥进行了研究,从不同地方取了不同含量的含油污泥,从间接热脱附、微生物法、化学氧化法三种技术进行研究,并对这三种方法进行了对比:。

(1)含油污泥目前没有国标对其处理进行相关要求,含油污泥由于污染源较为单一,所以可以按照GB36600-2018建设用地质量标准将含油污泥处理到9000mg/kg以下即可用于井场铺路。

(2)热脱附法可将石油烃10-25%含量的含油污泥经500℃加热5h后降至3%左右,实现无害化,且加热挥发气体经冷凝后可实现原油的回收利用;微生物法对含油污泥中石油烃经过120d可降解达到68%,最终石油烃含量降至0.8%;化学法可将10%左右的含油污泥经加入化学氧化剂快速氧化后含油量降至2%以下,其中氧化剂对石油烃氧化效果为过硫酸钠+氢氧化钠 $> H_2O_2 > KMnO_4$ 。

(3)对于含油量较高的落地油泥可使用间接热脱附进行无害化处理,含油量较低的含油污泥可采用微生物法及化学法进行处理。

参考文献:

- [1]梁宏宝,张全娟,陈洪涛,等.含油污泥联合处理技术的应用现状与展望[J].环境工程技术学报,2020,10(1):118-125.
- [2]任硕仪,管硕,史军,等.国内外含油污泥处理现状与建议[J].油气田环境保护,2019,29(4):4-7.
- [3]陈彦云,雷虎林,曹秋娥.油田含油污泥处理技术[J].化工设计通讯,2018,44(9):199.
- [4]陈思,刘天恩,杨丽红,等.含油污泥资源化处理新技术研究现状与展望[J].应用化工,2018,47(11):2509-2513.