

陕北含油污泥处理热解析及高级氧化工艺对比分析

曹巍 李娟
陕西省环境调查评估中心
DOI:10.32629/eep.v2i4.195

[摘 要] 在石油开采、原油储运等过程中，产生大量的含油污泥，含油污泥的减量化、资源化、无害化处置已迫在眉睫，本文通过对含油污泥热解析及高级氧化处理工艺过程及产排污情况进行分析比较，为含油污泥处置趋于更为环境友好提供参考。

[关键词] 含油污泥；热解析；高级氧化

陕北延安和榆林两地是我国重要的原油开采、石油炼制加工和新型能源化工区，以上工业生产活动中会产生大量的污油泥，主要来源于油田开采过程，主要包括以下 3 种：一是钻井、压裂、酸化、修井、事故等石油开采过程产生的含油污泥（落地油泥），此类污泥具有含油量高、粘度大、颗粒细、乳化严重脱水困难等特点，它不仅影响外输原油质量，还导致注水水质和外排污水难以达标；二是石油集输、石油加工过程在储存原油、成品油时，油箱中的少量机械杂质、沙粒、泥土、重金属盐类以及石蜡和沥青质等重质组分的非均质性导致在油罐底部形成粘稠状沉积即罐底油泥；三是炼油厂污水处理场的污油泥主要来源于隔油池底泥、选池浮渣、原油罐底泥“三泥”。随着陕北煤化工企业的兴起，煤气化、煤制油、煤制烯烃、煤焦油加氢等工艺产生的固体有机物危险废物即第四类污油泥。

陕北延安与榆林地区目前主要有中国石油长庆油田分公司与延长集团两大采炼油企业，初步估算年产原油近 2500 万吨，产生各类污油泥约 50 万吨/年。污油泥已被列入《国家危险废物目录》中的 HW08 废矿物油与含矿物油废物类，油泥的临时储存不仅占用土地，若不慎流失扩散，油泥中的石油烃类污染物会迁移到土壤和地下水中，进入生态环境，造成难以修复治理的环境污染破坏。我省于 2016 年出台了《含油污泥处置利用控制限值》（DB61/T-2016）地方性标准（见表 1），对于含油污泥经处理后应达到的指标要求及最终处置去向均有了明确要求。因此，无论是从环境保护，维护正常生产还是从提高能源利用率的角度出发，都必须对污油泥进行减量化、无害化、资源化处理。

项目	限值要求	
	铺设油田井场、等级公路时	用做工业生产原料时
pH 值	6~9	6~10
石油类含量	≤10mg/g（1%）	≤20mg/g（2%）
含水率	≤40%	60%

本文通过对含油污泥热解析处理工艺及含油污泥高级氧化处理工艺进行对比分析，为含油污泥处置趋于更为环境友好提供参考。

1 含油污泥热解析工艺：

含油污泥热解析处理工艺参考长庆某含油污泥处理项目，是通过对液相污油泥均质调和后离心分离，液相管输联合站，固相与来料中固相含油污泥上料进入 TPS 撬装热解析装置，运行温度 500~550℃，分为两个阶段，I 蒸发阶段：温度低于 450℃时，低沸点的轻质烃从含油污泥中挥发出来；II 平行/顺序反应阶段：当温度超过 450℃时，重质油开始裂解，500℃左右分子会由于热活化而生成自由基，发生一系列自由基反应，一方面向着生成小分子烃类的裂解方向进行，最终将含油污泥中重质组分转化为轻质组分，进而将其中挥发有机物组分进行回收，从而降低含油污泥中有机物的含量。处理后的油泥尾渣固体含油率（TPH）<1%，含水率 20%，满足《含油污泥处置利用控制限值》（DB61/T-2016）相关要求外送综合利用。工艺流程见图 1，处理后油泥尾渣含油级含水率检测结果见表 2。

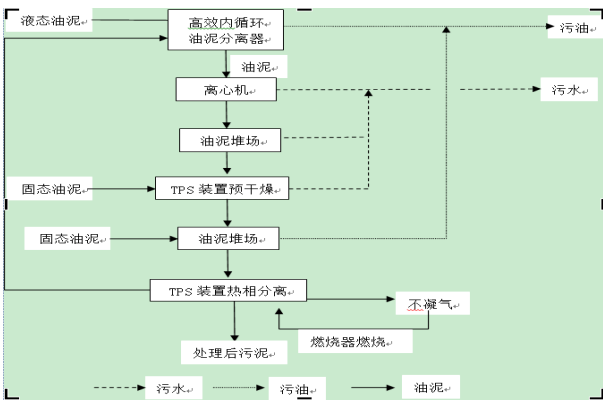


图 1 热解析工艺流程图

项目	pH值	石油类含量	含水率
尾渣检测结果	8.9	0.0355mg/g (0.355%)	20%

2 含油污泥高级氧化工艺

含油污泥高级氧化深度处理技术参考长庆某含油污泥处理，是通过高级氧化剂所产生的羟基自由基使油泥中大分子难降解有机物氧化成低毒或无毒的小分子物质，甚至直接降解成二氧化碳和水的含油污泥处理方法。

工艺过程简介：各种性状含油污泥拉运至处理站，卸料在原料池，原料池设置格栅及破袋预处理装置，破袋及格栅筛上物均作为危险废物外委处置；进入油泥池的含油污泥通过自然静置沉降，上层浮油通过溢流槽进入油污池，最终管输至联合站；下层油污泥通过螺旋输送机送入油污泥预处理装置，进入转鼓分离装置，通过 85℃的回掺热水自动冲洗加热，通过筛网分选出直径>20mm 杂物，与原料池上方格栅筛上杂物一起交由有资质单位处置。过滤液经筛网后进入曝气沉砂装置去除沙砾，装置底部的水平螺杆和斜置螺杆把 >5mm 的颗粒提升后进入高级氧化段处理。油泥水通过曝气沉砂装置溢流进入调质罐进行加药调质，增强油和泥的脱附，满足离心机处理需要。离心装置将固液相进行分离后，固相进入暂存场暂存，后续进入高级氧化工段，液相通过油水分离器分离出的水进入水室，分离出的水中含油可降至 2%以下，进入回掺水罐，多余部分送联合站处理；分离出的含水油通过管道送至联合站处理。高级氧化工段将调质离心处理后的含油污泥进行深度氧化处理，通过高级氧化剂所产生的羟基自由基，氧化分解所有的有机物质、生物体，最终降解为 CO₂、H₂O 和微量无机盐。高级氧化处置后污泥通过离心分离处理，分离水返回工段利用，最终油泥尾渣固体含油率约≤1.6%，含水率≤46.4%，满足《含油污泥处置利用控制限值》（DB61/T-2016）相关要求外送综合利用。高级氧化工艺流程见图 2，实测处理效果见表 3。

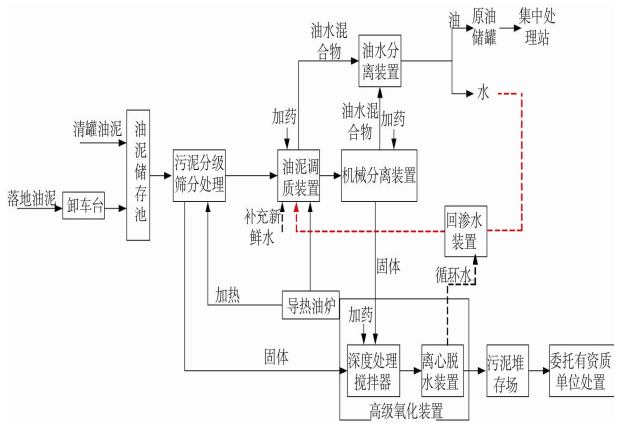


图 2 高级氧化处理工艺流程图

表 3 高级氧化工艺处理后油泥成分分析结果

项目		pH值	含水率	石油类含量
调质离心处理后	第一批次	8.22	9.32%	2.6%
	第二批次	7.98	16.11%	3.6%
	第三批次	8.23	17.02%	1.98%
高级氧化处理后	第一批次	8.23	10.0%	1.8%
	第二批次	8.17	8.8%	1.5%
	第三批次	8.18	16.86%	1.4%

3 工艺对比见表 4

表 4 工艺对比表

项目	热解析	高级氧化	对比分析情况
污染物产排情况（项目含油废水均通过管道输送至联合站进行处理后回注且噪声源及影响方式类似，故而对对比分析仅针对气相污染源进行对比分析）	无组织排放：涉及原料油泥池、离心中间渣、油泥尾渣暂存场所非甲烷总烃、氨及硫化氢的排放； 有组织排放：工艺加热炉及 TPS 热解炉燃烧废气，涉及少量 SO ₂ 、NO _x 及烟尘的排放（SO ₂ 排放量约：6.4×10 ³ t/吨污泥、NO _x 排放量约 4.1×10 ³ t/吨污泥），其中 TPS 热解炉还涉及二噁英的排放。	无组织排放：涉及原料油泥池、离心中间渣、油泥尾渣暂存场所非甲烷总烃、氨及硫化氢的排放； 有组织排放：工艺加热炉及采暖燃烧油田伴生气，涉及少量 SO ₂ 、NO _x 及烟尘的排放（SO ₂ 排放量约：8.1×10 ³ t/吨污泥、NO _x 排放量约 1.03×10 ³ t/吨污泥）。	热解析工艺较高级氧化工艺伴生气用量高，主要为 TPS 热解炉燃料使用，导致热解析工艺污染物排放量大于高级氧化工艺，且存在特征污染物二噁英的排放。
含油污泥处置工程投资（元/吨）	4167	3324	热解析工艺较高级氧化工艺吨污泥处理设施投资高 843 元/吨。
含油污泥处置费用（元/吨）	845	512	热解析处理工艺吨污泥处理成本较高级氧化工艺高约 39.4%。
油泥尾渣对标情况	固体含油率约(TPH)<1%，含水率 20%	固体含油率约(TPH)=1.6%，含水率=46.4%	热解析工艺较高级氧化工艺处理的尾渣含油及含水率更低，无害化效果更好。

4 总结

调查比对的两种工艺处理污泥，从污染物产排情况及处置费用方面，高级氧化技术均优于热解析技术，但热解析技术处理污泥尾渣有害物质含量更低，无害化程度更好，更适宜对油泥尾渣处理要求较高的区域，应根据区域环境保护要求及区域环境情况选择更为合理的处置方式。

【参考文献】

[1]陕西省质量技术监督局.《含油污泥处置利用控制限值》（DB61/T-2016）2016[S].2016:4.
[2]陈彩成,李青青,王旌,等.滩涂石油污染高级氧化修复技术[J].环境工程学报,2016,10(05):2700-2706.
[3]孙晓雷.油田含油污泥处理技术研究[D].东北石油大学,2010,(05):79.