

塔河油田含油污泥低温热解研究

胡志勇

(中石化西南石油工程有限公司油田工程服务分公司)

摘 要 为实现塔河油田含油污泥资源化利用及无害化处置而开展实验,以热解残渣的矿物油值为依据对热解过程进行评价,同时考察了热解工艺的油品回收问题,对比分析了回收油和原油的物化性质,确定了塔河油田含油污泥热解的最佳工艺条件为:热解温度 500℃,热解时间 30 min,此时残渣中矿物油最低值 1 764.89 mg/kg,油品回收率 62.3%,回收油品质显著改善,热解残渣矿物油含量符合 GB 4284—84《农用污泥中污染物控制标准》要求。

关键词 塔河油田; 含油污泥; 含油钻屑; 低温热解

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2015.03.003

文章编号: 1005-3158(2015)03-0009-03

0 引 言

含油污泥是油田生产过程中的主要污染源之一,塔河油田含油污泥产生途径包括钻井过程中钻遇油气层产生的废钻井液,非常规钻井过程中油基钻井液和混油泥钻井液产生的含油钻屑,修井过程产生的含油废物,油气集输过程产生的罐底油泥,含油污水处理产生的含油浮渣或沉渣,集输管线穿孔原油落地形成的油泥等,因其具有极强的污染性被列入《国家危险废物名录》HW08 号,按照环保法律规定必须进行合理处置,避免环境污染^[1]。

塔河油田原油以中质和重质油为主,沥青质、胶质含量高,密度大,黏度大^[2],含油污泥中固体杂质以粉沙和极细沙为主,经有机溶剂清洗后的固体杂质中 80% 通过 200 目(孔径 75 μm)标准筛,原油和固体杂质结合形成的含油污泥体系稳定,通过热化学清洗、离心、气浮等分离技术难以实现油和固体杂质的高效剥离,从 2008 年起塔河油田开展的含油污泥回注地层和热水洗处理工艺均未成功,选用对进料性质选择性小的热处理工艺更适合区域特征,而常用的热处理技术包括焚烧和热解处理两类,相比较而言热解技术能回收绝大部分油气资源,产生的不凝气可回用于系统加热过程,因此大气污染物排放少,更加环保。本文研究塔河油田含油污泥的特性,不同参数条件下含油污泥的热解情况,进行热解回收油及样品所含原油性质的对比分析,对热解残渣进行浸出液污染物浓度分析,通过实验确定塔河油田含油污泥低温热解处理

最佳工艺参数。

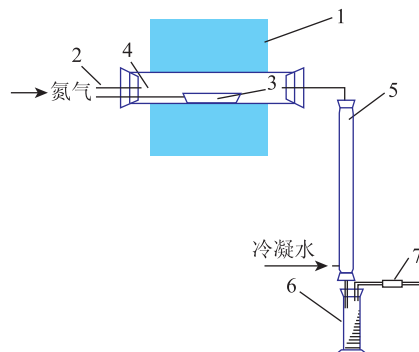
1 实 验

1.1 样 品

样品取自塔河油田某废液处理站油泥堆放池,油泥主要为联合站清罐油泥和输油管线刺漏抢险作业回收油泥的混合样,采样时采集了堆放池中不同位置不同深度样品并进行充分混合。

1.2 方 法

实验过程中,每次取油泥样品 80 g 置于石英舟中,以 SG-GL1200 真空管式炉为热解装置,在氮气氛围下进行热解,氮气流量控制为 120 mL/min,以直形冷凝管为冷凝装置回收凝析油,装置如图 1 所示,红外分光光度法测定热解后剩余残渣中矿物油浓度,油品回收率及残渣浸出液中污染物浓度。



1—管式电炉;2—氮气源;3—石英舟;4—反应管;5—直形冷凝管;
6—具塞量筒;7—干燥管。

图 1 含油污泥低温热解装置示意

1.3 分析测试

1.3.1 原料及油品理化性质分析方法

含油污泥样品的含油率测定采用索式抽提-重量法测定,样品含水率采用 GB/T 8929—2006《原油水含量的测定 蒸馏法》测定,样品含固率采用差量法计算,样品密度、黏度、沥青质、胶质测定分别按照 GB/T 1884—2000《原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)》、GB/T 265—1988《石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法》、SY/T 7550—2004《原油中蜡、胶质、沥青质含量测定法》进行测定。

1.3.2 残渣中矿物油含量分析方法

热解残渣中矿物油含量测定方法应用红外分光光度法测定,取 10 g 残渣和 10 g 于 300℃加热 2 h 的无水硫酸钠混匀后置 100 mL 具塞比色管中,加入 20 mL 环保专用四氯化碳于水浴中超声萃取 15 min,过滤用 50 mL 容量瓶收集滤液,重复萃取一次,合并两次萃取滤液,定容到 50 mL^[3],采用 OIL480 型红外分光测油仪(北京华夏科创仪器技术有限公司)测定矿物油含量。

1.3.3 残渣浸出液污染物浓度分析方法

按照 HJ 557—2010《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》称取热解后剩余残渣 100 g 制备浸出液,按照中国环境科学出版社《水和废水监测分析方法(第四版)》刊载的方法测定浸出液的 pH 值、石油类、化学需氧量、六价铬、总铬、砷、汞、铅、镉等污染物浓度。

2 结果与讨论

2.1 样品预处理及性质分析

混合样采集于西北油田分公司某废液处理站污泥存放池,混合样品含水率 43%,成流体状态,为了避免受热过程油泥飞溅,进行脱水预处理。取样品 5 kg 平铺于渗滤干化床表面进行渗滤脱水,干化床构造为底部铺粒径 10 mm 卵石层,层厚 30 cm,表面铺粒径 1~2 mm 石英砂层,层厚 30 cm,样品经过 72 h 脱水,当油泥中存在的游离水基本下渗后,收集上层干油泥进行实验。

2.2 热解参数的筛选

2.2.1 温度对热解残渣中矿物油含量及油品回收率的影响

含油污泥低温热解过程中油类物质发生的反应包括挥发、部分重组分裂化分解或碳化三种形式,其

中挥发过程为物理过程,全翠等^[4]进行油泥热解的热重分析表明油泥热解最佳温度为 823 K,宋薇等^[5]应用热重-傅里叶变换红外光谱联用仪进行了含油污泥热解特性研究,结果表明油泥热解矿物油反应阶段为 180~600℃,依次是轻质油挥发(180~370℃)、重组分热解(370~500℃)和半焦碳化(500~600℃),董喜贵等^[6]对国内外多种原油中提取的沥青质进行热解-热重分析,表明 400~520℃是沥青质热解失重的主要温度范围,因此本文选择 350,400,450,500,550,600℃6 个热解温度,样品热解时间 30 min。温度对热解过程的影响见表 1。

表 1 温度对热解过程的影响

温度/ ℃	热解残渣矿物油 含量/(mg/kg)	热解油产 生量/mL	热解除 油率/%	油品回 收率/%
350	10 376.27	2.8	28.9	22.6
400	6 378.99	5.3	56.3	42.9
450	3 948.64	6.6	72.9	53.4
500	1 800.04	7.9	87.7	63.9
550	567.87	8.2	96.1	66.3
600	51.60	6.4	99.6	51.8

由表 1 可知,热解残渣的矿物油值随热解温度增加而降低,热解除油率随温度升高而增加,当热解温度高于 500℃后变化幅度减小,热解除油率最高达 99.6%,热解残渣的矿物油值低至 51.60 mg/kg。随着热解温度的增加,热解油的回收率逐步增加,说明随着温度增加重质组分的热裂化加强,但是当温度增加到 550℃时,热解油产生量反而下降,可能因为高温加剧了热裂化反应时分子链发生断裂的程度,产生气态小分子的量增加,从而导致油品回收率的下降,温度 500℃时热解后残渣中矿物油含量 1 800.04 mg/kg,小于 GB 4284—84《农用污泥中污染物控制标准》矿物油最高容许含量 3 000 mg/kg 的标准,考虑到节能、提高油品回收率及减少设备制造成本等多方面因素,选择 500℃作为塔河油田含油污泥热解最佳温度。

2.2.2 时间对热解残渣矿物油含量及热解油收率的影响

以 500℃作为油泥热解的温度,热解时间分别为 10,30,50,70 min 时,各项数据如表 2 所示。

由表 2 可知,随着热解时间的延长,热解残渣矿物油值快速降低,热解时间为 30 min 时达到 GB 4284—84《农用污泥中污染物控制标准》中矿物油含

表 2 时间对热解过程的影响

时间/ min	热解残渣矿物油 含量/(mg/kg)	热解油产 生量/mL	热解除 油率/%	油品回 收率/%
10	8 087.46	4.1	44.6	33.2
30	1 764.89	7.7	87.9	62.3
50	24.76	8.1	99.8	65.5
70	25.12	8.1	99.8	65.5

量 $\leq 3\,000\text{ mg/kg}$ 的要求,其后降低幅度减小,50 min 时趋于稳定,实验过程发现热解残渣的颜色在 30~50 min 的范围内从黑褐色变为泥土色,但是考虑到处置过程的经济性,以保证稳定达标为前提,因此选择 30 min 作为热解最佳时间。

2.3 最佳条件下热解产生的凝析油分析

选取从样品中经过索式抽提、蒸馏后的原油和在 500℃,30 min 条件下回收的热解油进行对比分析,原油与热解油性质对比见表 3。由表 3 可知,热解油相对提取原油的密度和黏度分别降低 10.9%和 82%,热解油中不含沥青质和胶质等组分,热解油质量好,回收利用价值高。

表 3 原油与热解油性质对比

介质	密度/ (g/cm ³)	黏度/ (mPa·s)	沥青质 含量/%	胶质 含量/%
提取原油	0.943	221.79	12.80	13.10
热解油	0.84	39.81	0.00	0.00

2.4 最佳条件下热解残渣浸出液分析

对最佳条件下油泥热解后的残渣进行浸出液检测,结果见表 4。各污染物指标均达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准的要求。

表 4 热解残渣浸出液污染物浓度 mg/L

项目	检测值	标准值*	项目	检测值	标准值*
COD _{Cr}	49	≤ 100	pH	8.16	6~9
石油类	0.21	≤ 5	六价铬	0.035	≤ 0.5
总铬	0.035	≤ 1.5	砷	ND	≤ 0.5
汞	0.001 77	≤ 0.05	铅	0.34	≤ 1.0
镉	0.02	≤ 0.1			

* GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准

3 结 论

◆ 塔河油田含油污泥热解最佳工艺条件是:热解温度 500℃,热解时间 30 min,此时热解残渣中矿物油含量小于 GB 4284—84《农用污泥中污染物控制标准》矿物油最高容许含量 3 000 mg/kg 的标准。

◆ 热解油品质较好,密度和黏度均显著下降,重组分含量显著减少,相对热化学清洗回收的原油其中杂质含量低;最佳工艺条件下,热解过程油的回收效率达到 62.3%,热解过程产生的不凝气可用于热解过程的供热。

◆ 热解产生残渣的浸出液主要污染物浓度小于 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准的要求。

参 考 文 献

[1] 高红星.塔河油田含油污泥无害化处理及综合利用技术[J].安全、健康和环境,2011,11(7):29-31.
[2] 朱维.塔河油田油泥砂化学热洗+气浮分离技术研究[J].安全、健康和环境,2012,12(10):30-33.
[3] 冯新长.超声波萃取-红外分光光度法测定土壤中石油类[J].环境监测管理与技术,2014(2):45-47.
[4] 全翠,李爱民,高宁博,等.采用热解方法回收油泥中原油[J].石油学报(石油加工),2010,26(5):742-746.
[5] 宋薇,刘建国,聂永丰.含油污泥的热解热性研究[J].燃料化学学报,2008,36(3):286-230.
[6] 董喜贵,雷群芳,俞庆森.石油沥青质的热解动力学研究[J].浙江大学学报(理学版),2004,31(6):652-656.

(收稿日期 2014-10-31)
(编辑 王蕊)

广 告 索 引

前视红外光电科技(上海)有限公司
诺维信生物公司
北京神州卓越石油科技有限公司
投稿要求
久吾高科-油田回注水净化技术

封 二
后 插 一
后 插 二
封 三
封 底