

酸调质—氧化降解法提高含油污泥的沉降性能

吴丽蓉 罗 兆 杨建强 刘 伟 伊利亚尔 阿丽娅

(中国石油新疆油田公司工程技术研究院)

摘 要 文章以新疆油田采油二厂含油污泥为研究对象,对影响其沉降性能的因素进行分析,认为原油和地层黏土矿物在水系中相同的电负性有助于含油污泥稳定,松散的聚合物是含油污泥体积变大的主要原因,可通过酸调质—氧化降解方式提高含油污泥的沉降性能,减小体积。实验结果表明:通过盐酸调质和二氧化氯的氧化降解,含油污泥 1.5 h 的沉降比由 5.2% 提高到了 70.1%,同时能回收一定的原油。

关键词 含油污泥; 沉降性能; 酸调质; 氧化

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2015.04.006

文章编号:1005-3158(2015)04-0019-03

0 引 言

含油污泥乳化严重,采用自然沉降的方法不能实现油、水、泥的三相分离^[1]。“十五”期间,各油田根据中国石油污泥处理“减量化”的总体部署,积极引进“含油污泥—污泥浓缩—压滤机脱水”处理工艺,成功将含油污泥含水由 98%~99% 降至约 70%^[2]。油田压滤机的实际应用调查情况表明,大部分压滤机基本处于停运状态,主要由于需要人工费时清理滤布上黏附的含油污泥,因此目前仅以离心脱水为主要的减量方式。含油污泥含油量减少,絮凝后脱水会变得更加容易^[3]。而实际上油田在对含油污泥离心脱水处理前,并未进行有效的回收油技术处理,仅收取污水处理后的表面浮油,难以达到含油污泥减量化需求,同时含油污泥中的油资源未能进行回收,造成资源浪费。

本研究结合油田减量化实际情况,对油田污水处理产生含油污泥的主要组分进行研究,认为可通过酸调质和氧化降解等方式,有效改善含油污泥的沉降性能,提高离心脱水效率,保障压滤机的正常运行。

1 含油污泥沉降性能影响因素研究

油田污水处理产生的含油污泥成分复杂,其固相颗粒粒度小,且能与水、油形成稳定的乳状体系^[4-5],常采用混凝剂等聚合物以网捕方式聚集成团而沉降,因而污水处理产生含油污泥的固相中,除地层胶结物外,混凝剂、聚合物等也是主要组成之一。本文以新疆油田采油二厂污水处理罐底含油污泥为研究对象,分析含油污泥组成对沉降性能影响,通过化学调质方式,快速降低能耗并有效提高含油污泥沉降性能。

1.1 高分子聚合物

新疆油田采油二厂并未全面实施聚合物驱,目前大部分主力产区仍以水驱为主要开采方式,因此取样含油污泥中的高分子聚合物并非由聚驱产生。水处理药剂聚合物已完全沉淀在含油污泥中,但由于絮体结构较为密实,其在水中形态已为蜷曲态,较为紧密,同时结合取样含油污泥沉降性能来看,静置半天后能析出体积约 5%~10% 清水,因此认为水处理高分子药剂对含油污泥的沉降性能影响不大。据研究资料表明,胞外聚合物 EPS(Extracellular Polymeric Substances)是影响含油污泥沉降的主要因素,EPS 不利于污泥的沉降^[6]。EPS 是一定环境条件下由微生物(主要是细菌)分泌于体外的一些高分子聚合物^[3]。它们可分为紧密黏附的胞外聚合物 TB 和松散附着的胞外聚合物 LB 两部分^[7]。

根据王红武等^[7]的研究表明,LB 仅占总 EPS 的 0.6%~13.5%,但 LB 在 TB 的外层,结构松散,密度小,具有流变特性。LB 中主要有机组分为多糖和蛋白质,有机组分浓度增加时絮体间质的黏度增大,同时因多糖的亲水性比蛋白质强,多糖浓度增大导致 LB 中滞留水分增多,使絮体与水更难分离,因而沉降性能变差。TB 虽占总 EPS 的 90% 左右,但处于内层,各种大分子排列紧密且与细胞壁结合牢固,与 LB 相比含水较少,密度大,体积小,流变性小,其含量变化对污泥絮体体积以及沉降性能影响不大。但是据 Wilen 的报道^[8],TB 含量变化可引起污泥表面电负性变化,当电负性足够大时,会由于絮体间的斥力导致沉降性能恶化。

吴丽蓉,2007 年毕业于长江大学化学与环境工程学院应用化学专业,硕士,现在中国石油新疆油田公司工程技术研究院从事环保工作。通信地址:新疆克拉玛依市胜利路 87 号新疆油田公司工程技术研究院安全环保节能研究中心,834000

由于油田污水富含硫酸盐还原菌、铁细菌等,故推测含油污泥中也应富含这些细菌。根据站内现场取样及进行室内酸处理时,有浓烈的臭鸡蛋气味,说明取样含油污泥富含微生物,因此确定含油污泥中EPS的LB是导致该采样含油污泥含水高、体积大的主要原因。由于含油污泥体系的电负性,EPS的TB对电负性也有相应的贡献,可加剧含油污泥沉降性能恶化。

1.2 矿物颗粒组成

对大庆油田采油厂含油污泥中的泥土矿物组成通过X射线衍射分析法测试,结果表明,污泥中主要矿物组成是伊利石和高岭土,均为地层胶结黏土矿物,见表1。其成分含量与采油二厂油田普通天然岩石中胶结物矿物组成一致,推断采出污泥的主要矿物组成是经注入水或注入聚合物溶液冲刷、脱落而被带出地面的油藏岩石胶结物,同时颗粒细小,泥土占总数比例较大。

表1 大庆油田含油污泥中泥土矿物组成 %

样品	伊利石	高岭土	伊利石+蒙脱石	绿泥石+蒙脱石
样品一	20.3	71.2	5.9	2.6
样品二	21.7	68.5	6.8	3.0
样品三	23.1	70.2	5.1	1.6

所采样的新疆油田采油二厂以水驱为主、聚合驱为辅,至今已生产了60多年,因此可同理推测,经长时间的生产,新疆油田含油污泥中的泥土矿物也为油藏胶结物。黏土矿物是铝、铁、镁的层状结构硅酸盐矿物,其优异的离子交换性能、黏土-水系统特点决定了含油污泥的稳定性。

1.2.1 离子交换性能

黏土具有优异的离子交换性能,在水溶液中,水分子极易进入黏土分子层间。在阳离子交换上,高价金属离子被水中其它低价阳离子所替换,因此黏土在水体系中呈电负性。水中油珠也为电负性,两者相互排斥,不利于油珠聚并,但有利于含油污泥的稳定。

1.2.2 黏土-水系统特点

黏土矿物中的水以吸附水、层间水和结构水的形式存在。结构水只有在高温下结构被破坏才能失去,吸附水和层间水则为低温水。由于水合作用,一层或多层油水附于固体颗粒表面,更增加了颗粒相互聚集的障碍。

1.3 原油组分

李凡修等^[3]通过添加絮凝剂处理油田含油污泥,发现当含油由11%降至5%时,污泥比阻可由 3×10^{12} m/kg降至低于 0.5×10^{12} m/kg,说明含油量是

影响含油污泥比阻的重要参数,高效的除油技术是改善污泥过滤性能的重要途径。

王琦^[4]对胜利油田孤六站含聚油泥的原油四组分测定发现,与一般外输油相比,该含聚油泥含沥青质、胶质较多。由于沥青质有许多极性基团,吸附在油水界面上形成刚性界面膜,一方面对原油乳状液起稳定作用,另一方面也阻止了油滴聚结。

2 酸调质—氧化降解的理论可行性研究

陈英文等^[9]利用Fenton氧化破解含油污泥有效提高了污泥沉降性,改善了污泥的脱水性,利于污泥的减量化与资源化。王嘉麟等^[1]研究发现,无机酸化学剂对含油污泥的破乳效果最好,沉降1 h出水率达20%,沉降21 h,出水率高达81.4%,比以4 000 r/min转速离心30 min的含油污泥出水率高。由此可说明对新疆油田某采油厂含油污泥可采用酸调质—氧化降解方式,通过破乳除油和降解高分子聚合物改变含油污泥稳定性,提高沉降性能,并结合站内脱水设施,实现该站含油污泥的减量化。

2.1 酸调质—氧化降解机理

处理方式为首选定无机酸调质含油污泥,然后再进行氧化降解,理由如下:

①酸能溶解污泥无机絮凝助沉剂,减少泥含量,并有助于有机高分子的水解;②酸是长效的黏土膨胀抑制剂,抑制污泥中的黏土矿物膨胀,减少黏土矿物层间水分子;③酸作为电解质能改变污染物表面电荷性质,含油污泥中油珠、膨胀的黏土矿物、絮体均呈负电性,同性相互间的排斥力使胶体处于稳定态。加入酸后,油珠电性改变,黏土矿物的双电层被压缩,有助于油水破乳、黏土脱水,破坏油、水、固三相稳定体系。

无机酸调质能使含油污泥破乳,抑制黏土矿物膨胀,改变矿物表面电性,促进固液分离,油珠聚并。经酸处理后的含油污泥,因固相含油减少,使得聚合物易于裸露于水体,有利于氧化剂有效降解聚合物,能更显著提高沉降性能。

2.2 化学调质的选择

本研究选用除 H_2SO_4 以外的一种无机酸盐酸,因 H_2SO_4 不仅增加含油污泥中的硫含量,易于助长硫酸盐还原菌的滋生,还可能因为絮凝剂中含有钙类等重金属增加无机硫酸盐类的沉淀量。

对于氧化剂,本研究摒弃了以往研究中所使用的Fenton试剂,选择使用固体二氧化氯,理由为:

①Fenton试剂中使用的双氧水是油田明令禁止使用的危险品,在使用过程中由于接触紫外光极易分

解造成爆炸等事故;②二氧化氯是一种强氧化剂,能与很多无机物、有机物发生反应,同时还能消灭硫酸盐还原菌等微生物,减少含油污泥处理过程中恶臭的发生。

3 实验方法及结果分析

取新疆油田某采油厂污水处理产生含油污泥 3 份,于编号分别为 1,2,3 的 3 个量筒中,1 号含油污泥量为 102 mL;2,3 号均为 100 mL,其中 2 号中加入 2 mL 盐酸;3 号先加入 1 mL 盐酸,再加入 2 g 固体二氧化氯,维持体系中二氧化氯浓度在 0.35% 左右;观察三者在同一时间内的沉降比。调质处理前后含油污泥的沉降比见表 2。

表 2 调质处理前后含油污泥的沉降比 %

样品编号	1 h 沉降比	1.5 h 沉降比
1	5.2	5.2
2	14.1	22.8
3	47.7	70.1

从沉降 1 h 和 1.5 h 的结果看出,含油污泥颜色逐渐变浅,液相体积逐渐增大,说明酸调质—氧化降解能有效改善含油污泥的沉降脱水性能,减少原油含量。随着反应时间的增加,2,3 号含油污泥的沉降比不断增加,尤其是 3 号含油污泥的沉降比增加明显,而 1 号自然沉降性能 1 h 和 1.5 h 变化不大。

在实验过程中发现 2,3 号均有气体冒出,说明酸和氧化剂都溶蚀含油污泥中无机物,本质上减少了体积量,使得 2,3 号由原始的 102 mL 减少至 98,95 mL,减量化较为明显。

从实验的表观上看,2,3 号油、水、泥三相分层明显,2 号中约有 2 mL 破乳聚并的原油,3 号含油污泥颜色被还原为原有的黏土颜色。特别是 3 号固相中已没有油类物,仅为泥砂等物质,不再具有黏滞性。对于使用板框压滤机脱水而言,可以避免含油污泥直接压滤导致滤布网眼黏糊,人工清理费时等缺点。

2 号含油污泥由于较为疏松,轻击量筒壁含油污泥会飘至已沉降出的清水中;3 号含油污泥在盐酸和二氧化氯的协同作用下,聚合物降解,即使较大力度叩击管壁,泥状物也不会飘起。说明聚合物的存在使含油污泥变得疏松,降解聚合物有利于固相密度增大。此外随着放置时间的增加,3 号固相中气体会逐步溢出,其固相体积会进一步减少,说明二氧化氯的氧化降解反应还在持续,因此可酌减固体二氧化氯加量。

4 结 论

高分子聚合物、地层黏土矿物以及原油是含油污

泥稳定的主要因素,原油和地层黏土矿物在水系中相同的电负性对含油污泥稳定性有一定的贡献,体系中松散的聚合物是含油污泥体积变大的主要原因。

酸调质可改善含油污泥的稳定性,有利于提高含油污泥中油资源的回收率,同时还能溶蚀含油污泥中的一部分无机物,在一定程度上提高沉降性能。二氧化氯能有效氧化降解含油污泥中松散的聚合物,提高沉降性能。酸调质—氧化降解处理含油污泥,其沉降性能由原来的 5.2% 提高到 70.1%,效果显著。

含油污泥调质处理时,建议先进行酸调质,回收一定油资源后,再进行二氧化氯氧化处理,有利于氧化剂对聚合物的高效降解,能更显著提高含油污泥的沉降性能。

以往的化学调质处理,仅采用本研究中的单一处理方式或与其它絮凝方式相结合,絮凝处理含油污泥虽然有助于减少含水,但增加了含油污泥的固相含量,减量化意义不大,同时也增加了后期处理难度。本研究中的复合调质方式不仅没有给含油污泥带来额外的固相物质,而且溶蚀降解了部分固相物。

参 考 文 献

- [1] 王嘉麟,吴芳云,吕荣湖.从含油污泥中回收油技术的研究[J].油气田环境保护,1996,6(3):3-5.
- [2] 李冰,谢卫红,朱景义.中国石油油田含油污泥处理现状[J].石油规划设计,2009,20(4):18-20.
- [3] 李凡修,辛焰,陈武.含油污泥脱水性能试验[J].环境污染与防治,2001(3):105-106.
- [4] 王琦.油田含聚油泥稳定机理研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2011.
- [5] 黄戊生,常文兴.从含油污泥中回收原油[J].环境保护科学,2001(2):7-8.
- [6] 周健,龙腾锐,苗利利.胞外聚合物 EPS 对活性污泥沉降性能的影响研究[J].环境科学学报,2004,24(4):613-618.
- [7] 王红武,李晓岩,赵庆祥.胞外聚合物对活性污泥沉降和絮凝性能的影响研究[J].中国安全科学学报,2003,13(9):31-34.
- [8] Wilen B M, Bo Jin, Paul Lant. The Influence of Key Chemical Constituents in Activated Sludge on Surface and Flocculating Properties[J]. Water Research., 2003, 37(9):2127-2139.
- [9] 陈英文,刘明庆,惠祖刚,等.Fenton 氧化破解剩余污泥的实验研究[J].环境工程学报,2011(2):409-413.

(收稿日期 2014-06-24)

(编辑 王蕊)