

辽河油田油泥处理现场实验进展及处置思路*

宋启辉¹ 仝坤^{2,3} 刘杰¹ 曾魏¹

(1. 中国石油辽河石油勘探局; 2. 石油石化污染控制与处理国家重点实验室;
3. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司)

摘 要 辽河油田含油污泥主要为稠油污泥,原油重质化严重、油水密度差小、泥质微细化,处理难度大。针对现有油泥处理设备老化、处理能力和处理效果下降的问题开展了大量的现场实验研究,主要有化学水洗、热解焚烧、生物降解、固相土壤修复、非蒸发干燥技术等。通过对实验的总结,针对实验存在的问题提出了推行清洁化生产、实施分类储存、多工艺结合、使用绿色环境友好型材料、残渣资源化利用等处理处置思路。

关键词 稠油污泥; 化学水洗; 热解焚烧; 生物降解; 生物修复

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2018.03.007

文章编号: 1005-3158(2018)03-0020-04

0 引 言

辽河油田油泥规范化处理开始于 2000 年,陆续建成了曙光油泥处理厂、锦采油泥处理厂、欢采油泥处理厂、冷家油泥处理厂等,主要工艺为落地油泥的化学热洗和清罐油泥的燃料化^[1],规模一般在 1 万 t/a 以下。2006 年华油实业公司建成浮渣底泥焚烧处理项目,2007 年建成落地油泥清洗和清罐油泥萃取工艺,处理能力为 5 万 t/a,2008 年取得 HW08 的危险废物经营许可证^[2]。另一家具有油泥处理资质的单位为地方企业,业务始于 2007 年,处理能力 6 万 t/a,工艺为分拣+研磨均质+离心+高压压滤+热干化+燃料,主要处理浮渣底泥和清罐油泥。两个油泥处理厂基本解决了当时油泥的处理。随着油田生产开发步入精细化,污水回用锅炉、污水外排处理等生产工艺产生大量的浮渣和底泥需要处理,同时国家对环境保护力度的加大和标准的提高^[3]也促使油田对油泥进行无害化处理,现有处理设施能力、处理后残渣均已达不到要求,急需扩建并提高处理水平,为此辽河油田开展了大量现场实验研究。

1 辽河油田油泥现场实验进展

1.1 辽河油田油泥概述

辽河油田含油污泥主要分为落地油泥、清罐油泥和浮渣底泥三类^[4],其中落地油泥约占 17%、清罐油泥(油田集输脱水和污水系统)约占 22%、浮渣

底泥(污水处理系统产生的)约占 61%,另有多年积存的上述三种油泥混合储存而大幅增加处理难度的混合油泥。清罐油泥和浮渣底泥为原油开采过程中随采出液由地层携带至地面的原生细泥质油泥,占比高达 83%。辽河油田稠油油泥约占总油泥量的 75%。

由于开发方式的改变,增加了稠油污泥处理难度,主要问题有:①油泥颗粒微细化。辽河稠油开发方式主要为蒸汽吞吐、蒸汽驱、SAGD 等以蒸汽热力为主的方式,稠油开采中需要注入高温、高压的蒸汽,蒸汽温度高达 250~300 ℃,压力高达 15~20 MPa,如此高温高压蒸汽对地层冲刷使矿物质部分随采出液一起被提升至地面,这部分矿物质经过高温高压冲刷、机械冲压等作用使颗粒微细化,经测试,水厂罐底泥和浮渣底泥 $D_{50} < 21 \mu\text{m}$, $D_{100} \mu\text{m}$ 以下微粒占比 85% 以上,对原化学水洗废水沉降的底泥、水厂罐底泥、水厂气浮浮渣进行粒径分析表明油泥粒径在 85 μm 的比例为:水洗沉降底泥为 57%、水厂罐底泥为 90%、气浮浮渣为 86%。矿物微粒成分多为以蒙脱石为主的黏土矿物(占比为 40%~70%),这些黏土矿物微粒比表面大,与稠油和水结合牢固,很难分离。②加入大量的化学药剂使细泥质乳化严重,状态稳定。辽河油田稠油开发和采出液处理过程中需要加入大量的化学药剂,仅以曙光采油厂和特种油开发公司为例,每年加药量近 4 万 t(2012 年统计数据),大量的化学药剂有相当一部分残存在油泥中,

* 基金项目: 中国石油天然气集团公司资助项目(2016E-1205)。

宋启辉, 1992 年毕业于天津大学工商管理专业, 硕士, 现在中国石油辽河石油勘探局从事油气田环境保护工作。通信地址: 辽宁省盘锦市兴隆台区石油大街 88 号, 124010

与稠油、矿物微粒、水等结合成稳定的复杂乳化悬浮体系,加剧了处理难度。③稠油密度大,油水泥密度差小,分离难。辽河油田稠油胶质、沥青质含量高,总含量接近60%,沥青质含量达20%以上,GC-MS检测到的是孕甾烷、重排甾烷和降藿烷系列化合物,稠油密度在0.96~0.99 g/mL之间,部分稠油密度甚至大于1 g/mL,特别是挥发了轻质组分的稠油密度更高^[5],油水密度差小,分离困难。如此重质组分与细泥质微粒结合,使常规的分离技术效果和经济性大大降低,同时稠油中环烷酸盐、胶质和沥青质是天然的活性剂,阻碍了原油的回收^[6]。④落地油泥和混合油泥污染物种类多,粒径变化大,需破碎、均质和分选预处理。油泥中含有大量的塑料布、编织袋、棉纱等软性物料,也含有螺丝、螺栓、建筑垃圾等硬质物料,种类多达十几种,大块物料直径在几十厘米到几米不等^[7]。如此复杂的物料和稠油相黏附,分类、分拣困难,影响工艺稳定运行。

1.2 开展的中试实验研究

辽河油田在油泥处理方面进行了多种工艺的探索,主要有化学水洗分离技术、热解焚烧技术、生物降解技术、固相土壤修复技术及GE-ADT(非蒸发干燥技术)等五类技术。

1.2.1 化学水洗分离技术

化学水洗分离技术工艺流程见图1。

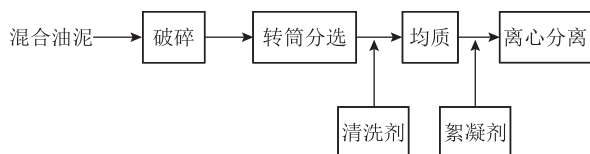


图1 化学水洗分离技术工艺流程

实验开展4个月,共处理油泥2 939 m³,药剂加量约5%,处理后产生大块杂质、污泥、砂石等三种物料,产生砂石量较少(用泵抽提进料,物料经循环的污水冲搅,砂石下沉,抽取中上部流态物料),残渣含油率为4.6%,环保公司自测含油(干基)为10%~20%。鉴于上述处理效果不佳,对工艺进行了改进,增加了二级离心分离和微纳米氧化,实验进行两个月,共处理油泥1 000 m³,残渣含油率达到了2%以下的指标要求。还开展了三级清洗、萃取+清洗组合和超声波强化处理等研究。

化学水洗分离技术的问题:一是处理后污泥含油依然较高,总含油量达到≤2%较难,除非加大药剂加量(药剂加量在3%~5%),延长工艺链(清洗离心工艺

需要2级以上);二是处理后油泥残存较多的化学药剂,存在二次污染;处理后污水COD较高,给后续外排处理带来一定的压力;清洗后油泥中残存的重质石油组分(胶质、沥青质)、多环芳烃PAHs、化学药剂对环境的影响尚没有明确的评价。三是分离出的污油含泥、含水高,品质差,油水分离效果不好;分离出的污水含泥、含油较高。在对油品进行精制和对污水进行处理中,还会产生大量的浮渣油泥需要处理。

1.2.2 热解、焚烧技术

热解工艺流程见图2。

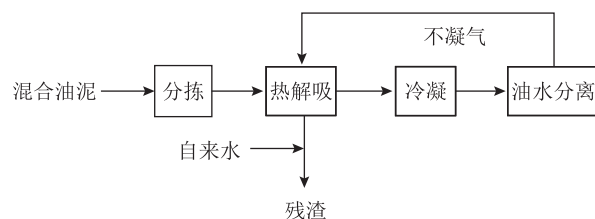


图2 热解工艺流程

实验开展处理油泥为清洗沉降污泥,为间歇处理,处理能力为0.1~0.2 t/h,解吸温度500℃,处理后残渣干基含油为0.86%。还开展了催化热解技术,催化热解温度≥1 100℃,石油类完全矿化,利用催化热解烟气对物料进行烘干预处理,烘干温度≤300℃;超高温富氧燃烧技术,焚烧温度1 300~1 400℃,残渣琉璃体化,残余有害物质封存。无焰燃烧,烟气不需处理;高低温热解吸技术、热干馏处理技术、低温干馏等技术;探讨了浓缩调理压滤-水泥窑协同处置技术,该技术适宜处理均质的细泥质油泥,采用独特的调理药剂(脱模),超高压压滤机,压滤后含水40%~50%,然后送水泥窑协同处置。

热解、焚烧技术存在的问题:①辽河油田稠油油泥物料复杂、含水高、稠油重质组分含量高,热解、焚烧处理技术处理难度大,处理成本较高,工艺控制困难(结焦、失温),处理后残渣仍为危废^[8],最终去向不明确。根据稠油油泥分离出原油模拟蒸馏结果,热解加热至550℃时仍有约30%重质油分存在残渣中,解吸后残渣中的重质成分是否完全惰化而不具有环境危害目前还没有科学的评估。②焚烧烟气需要无害化处理,热解处理过程中会产生恶臭VOCs和矿物油,需要脱臭处理。

1.2.3 生物降解

生物降解工艺流程见图3。

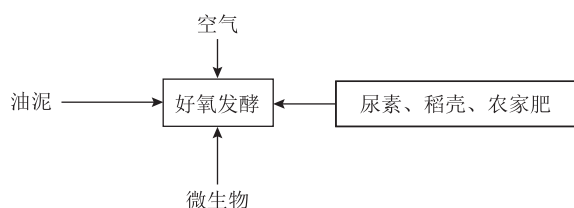


图3 生物降解工艺流程

进行了两批次实验,共处理约 30 t 油泥,处理前油泥含油(绝干)约 38%,处理后物料(掺混有稻壳等物料)含水含油约 15%,降解时间 40~60 d,物料温度(降解产温)60℃以上,处理后油泥含油率没有达到 0.3%。

生物降解技术的问题:生物处理技术只能处理经过预处理且含油率降低到一定程度的污泥(一般要求含油小于 5%,含油很难达到预定的 0.3% 的处理目标),处理周期长,并受制于东北特定季节的低温天气而效果受限。该类技术只能是其它技术的辅助处理技术或升级技术的选项。对于重质组分高的辽河稠油油泥生物降解率会远低于稀油油泥,这也限制了生物降解技术在稠油油泥处理上的应用。

1.2.4 固相土壤修复技术

2017 年 9 月进行现场实验,处理水洗底泥约 10 t,加入 20% 土壤修复剂,处理后含油率去除 50%。

固相土壤修复技术的问题:对进料油泥含油量有限制,一般要求含油不高于 5%,实验中需加入大量的土壤修复剂,处理后石油类且去除率仅为 50%。

1.2.5 非蒸发干燥技术(ADT 处理技术)

非蒸发干燥技术工艺流程见图 4。

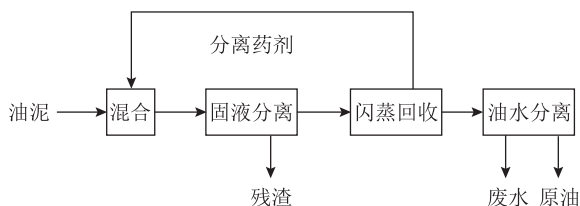


图4 非蒸发干燥技术工艺流程

该技术针对辽河油田稠油细泥质油泥(水洗底泥、浮渣、清罐油泥、水洗老化污水)进行了现场实验,实验取得了较好的成果,是处理稠油细泥质油泥的新技术,减量化效果明显,显著提升了分离油品品质。该技术为纯物理分离过程,过程温和,不需要较高温,不存在化学药剂的二次污染问题。

存在的问题:该技术使用的药剂为易燃易爆常温气态化学品,有一定的安全风险。

2 处置思路

2.1 推行清洁化生产,实现源头减量

首先要从源头控制油泥的产生量,推行清洁化作业,杜绝生活垃圾、工业垃圾混入,清理过程中没有被污染的砂土、土壤,低浓度含油污泥($\leq 5\%$)禁止混入;对含砂量高的清罐油泥实施机械化清洗直接将残渣含油率降低至 2% 以下用于铺通井路或垫井场;减少稠油污水处理中化学药剂的添加,减少浮渣底泥的产生。

2.2 实施分类储存、实现分质处理

不同类型的油泥要分开收集、分开运输和分类储存,不宜混合储存,并且要尽量缩短储存周期,减少轻质组分的挥发;不同类型的油泥要采用适宜的技术处理,如落地油泥宜采用破乳—化学热洗工艺将颗粒状无机质、有机质分离实现大幅减量,然后再采用热解、焚烧等工艺对粒状有机质、细泥质含油污泥进行深度处理,还可采用非蒸发干燥技术、生物降解工艺处理细泥质含油污泥;清罐油泥和干化后的浮渣底泥宜采用非蒸发干燥技术处理将含油降至 2% 以下。高浓度含油污泥需尽可能回收原油,低浓度污染土壤宜采用生物修复处理。

2.3 多种工艺结合,减少或杜绝二次污染

化学清洗中会产生大量的含油废水、含泥油污和细泥质含油污泥,如 5 万 t 油泥处理会产生约 1.5 万 t 含泥油污和 3 万 t 含泥污水,这些油污和污水精制处理还会产生约 0.6 万 t 浮渣;含泥油污和细泥质油泥可与清罐油泥、浮渣底泥采用非蒸发干燥技术处理,清洗过程中产生的 VOCs 可收集送入热解、焚烧炉中焚毁。

2.4 优选物理法,使用绿色环保型材料

尽可能采用物理法处理,如采用萃取法,减少化学药剂的引入,避免产生新的污染或增加污水、油污的处理成本;采用化学处理尽可能采用可降解、环境友好型表面活性剂,或降低使用量。

2.5 残渣应资源化利用,减少废物排放

清洗处理分离的低含油粒状无机质($\leq 2\%$),宜用于铺通井路或垫井场^[9-10],热解和焚烧处理的残渣仍为危废^[8],可制备免烧砖或砌块,浮渣底泥处理后的残渣可制备吸附剂、污水处理用滤料,处理中产生的废水经初步絮凝、过滤处理后回用,减少废水排放和节能节水。

3 结束语

辽河油田的油泥为高难处理稠油污泥,开展的化学水洗、热解焚烧、生物降解和非蒸发干燥技术等表明单一技术均不能实现达标处理,需多种工艺组合,对扩建项目的建设提出了推行清洁化生产,实现源头减量;实施分类储存、实现分质处理;多种工艺结合,减少或杜绝二次污染;多种工艺结合,减少或杜绝二次污染和残渣应资源化利用,减少废物排放等处置思路。

参考文献

- [1] 谢水祥,陈勉,蒋官澄,等.含油污泥燃料化处理剂研制及其作用机理研究[J].环境工程学报,2011,5(6):1351-1357.
- [2] 宋启辉,全坤,谢加才,等.稠油污泥的综合处理[J].油气田环境保护,2010,20(4):20-23.
- [3] 中华人民共和国环境保护部.废矿物油回收利用污染控制技术规范:HJ 607—2011[S].北京:中国环境科学出版社,2011.
- [4] 全坤,籍国东.从稠油罐底泥中回收矿物油[J].化工环

保,2008,28(5):447-450.

- [5] 王童,全坤,王东,等.稠油污泥处理技术研究进展[J].油气田环境保护,2016,26(2):52-55.
- [6] KIRAN S K, ACOSTA E J, MORAN K. Evaluating the hydrophilic-lipophilic nature of asphaltenic oils and naphthenic amphiphiles using microemulsion models[J]. Journal of colloid and interface science, 2009, 336(1): 304-313.
- [7] 王琦,全坤.辽河油田稠油泥砂综合处理工艺的研究[J].油气田环境保护,2009,19(4):13-16.
- [8] 环境保护部.国家危险废物名录:部令 第39号[S].北京:环境保护部,2016.
- [9] 邓皓,黄山红,刘光全,等.陆上石油天然气开采含油污泥处理处置及污染控制技术规范:SY/T 7300—2016[S].北京:国家能源局,2016.
- [10] 邓皓,黄山红,刘光全,等.陆上石油天然气开采含油污泥资源化综合利用及污染控制技术要求:SY/T 7301—2016[S].北京:国家能源局,2016.

(收稿日期 2018-05-21)

(编辑 王蕊)

(上接第17页)

用。同时多渠道、多方位引进国内外先进的处置工艺,开展现场试验,进行工艺比选,组织现场推广,争取利用最少的投资、最适用的处置工艺,实现油泥油土的源头控制。

4.3 承担社会责任是实现环境、社会可持续发展的需要

企业来自社会,必将回归于社会,社会的发展离不开企业的发展。国有企业要增强社会责任意识,积极履行社会责任,成为依法经营、诚实守信的表率,节约资源、保护环境的表率,以人为本、构建和谐企业的表率,努力成为国家经济的栋梁和全社会企业的榜样。作为国企,只有主动承担社会责任,才能有力推动企业与社会、环境的协调统一发展,实现环境、社会的可持续发展。

参考文献

- [1] 舒政,郑川江,叶仲斌,等.油田含油污泥调剖技术研究进展[J].应用化工,2012,41(7):1232-1235.
- [2] 黄玲,高荔,党博,等.油田含油污泥产生途径及处理方法[J].油气田地面工程,2010,29(2):75-76.
- [3] 马洪福.新型环保修井作业配套装置的研制及应用[J].油气井测试,2011,20(3):64-65.
- [4] 黄克军.绿色环保修井技术及工具在现场施工中的应用和推广[J].内蒙古石油化工,2010(12):95-98.
- [5] 王占玲,金雪超,曲作明.低成本含油污泥深部调剖技术[J].油气田环境保护,2017,27(2):18-20.

(收稿日期 2018-01-08)

(编辑 郎延红)