

调理吸附稳定法处理低含油沉积物*

王田丽 桂召龙 韩霞 李瑶瑶

(中石化节能环保工程科技有限公司)

摘 要 通过吸附、分散、固定等协同作用,可将沉积物中的有机物、重金属等污染物转化为不易溶解、不易迁移的状态。针对含油量 $<5\%$ 、含水量 $<60\%$ 的低含油、低含水污水池沉积物,调理吸附稳定技术可实现大规模、快速的处理。应用该技术处理孤岛某污水池底沉积物约 $8\times 10^3\text{ m}^3$,药剂投加量为沉积物质量的 10% ,强化养护时间 $\geq 3\text{ d}$,处理后沉积物含油量 $<2\%$,浸出液的氨氮、pH 值及石油类达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准,COD 去除率约 80% 。

关键词 含油沉积物; 调理; 吸附; 稳定

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.05.011

文章编号:1005-3158(2019)05-0042-04

0 引 言

原油生产过程中,原油沉降及采出水净化处理等环节,会产生富含矿物油的沉积物,主要由沙粒、泥土、沉积絮体、原油、微生物等混合形成。根据《国家危险废物名录》(2016 版),该沉积物属于危险废物,若不合理处置,对环境危害较大。

针对含油沉积物的处理,主要处理工艺为化学清洗、热解析、热脱附、生物修复等^[1]。胜利油田孤岛某污水池底部部分沉积物,属于低含油、低含水污泥,由于处理工期紧,采用以上处理工艺存在一定局限性。综合考虑各类技术的特点、能耗及现场实际情况,采用调理吸附稳定工艺对污水池部分低含油、低含水沉积物进行处理。

1 沉积物性质及处理要求

孤岛某污水池底部沉积物含油量为 $4\%\sim 30\%$,含水量为 $40\%\sim 80\%$,随沉积深度增加,含水量和含油量均呈增加趋势,而表层至 -0.5 m 范围内的沉积物含油量 $<5\%$ 、含水量 $<60\%$,属于低含油、低含水污泥,具体数据见表 1。

表层往下 0.5 m 范围内沉积物浸出液检测结果见表 2,重金属含量均在控制指标范围内,主要超标物质为 COD、石油类、氨氮等,超标主要原因是沉积物中矿物油含量超标。

依据沉积物性质分析结果,沉积物处理的重点是降低矿物油含量。项目执行 SY/T 7301—2016《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

表 1 不同深度沉积物含水量和含油量分析结果

序号	取样层位/m	含油量/%	含水量/%
1	0(表层)	4.5	43.1
2	— 0.3	4.9	55.6
3	— 0.5	4.6	56.7
4	— 0.7	8.7	65.6
5	— 1.0	12.1	70.1
6	— 1.3	16.3	72.3
7	— 1.5	15.4	75.8
8	— 1.7	25.8	76.6
9	— 2.0	20.5	80.1
10	— 2.2	34.5	82.3
11	— 2.5	28.3	81.4

表 2 表层以下 0.5 m 范围内沉积物浸出液检测结果

名称	检测值	标准值*
pH 值	1.82~4.27	6~9
石油类/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	214.6	10
氨氮/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	45.6	15
COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	843.7	100
汞/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0~0.04	0.05
镉/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0~0.12	0.1
六价铬/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0~0.38	0.5
砷/($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.01~0.47	0.5
铅/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0~0.94	1.0
镍/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.04~1.00	1.0

* GB 8978—1996《污水综合排放标准》。

技术要求》,要求处理后的沉积物固相中含油量低于 2% ,处理后含油污泥可用于铺设井场的材料等。

* 基金项目:《酸化压裂废液环境保护与综合利用工程示范》,项目号:2016ZX050040005-003。

王田丽,2004 年毕业于烟台大学应用化学专业,高级工程师,现在中石化节能环保工程科技有限公司从事废液、固废处理研究工作。通信地址:山东省东营市济南路 49 号中石化节能环保工程科技有限公司,257026。E-mail:18554627287@163.com。

2 处理技术的选择

由表 1 数据得知,污水池底泥含油量随沉积深度不同呈现差异化。参照 HJ 607—2011《废矿物油回收利用污染控制技术规范》规定,含油量>5%污泥处理时需要考虑矿物油的回收,因此含油量大于 5%的高含油污泥一般采取热解或清洗等处理方法,回收其中的矿物油,或采取焚烧处理方式,利用其热值。而含油量小于 5%的低含油污泥一般采取固化、生物修复等方法,固定或分解矿物油,达到降低污染的目的。

孤岛某污水池上层沉积物含油量<5%,不适合采取清洗、焚烧处理工艺;沉积物含有较多石子等杂质,颗粒粒径大,不适合调剖处理工艺;项目要求处理后的沉积物固相中含油量低于 2%,不宜采用处理成本高的热解等深度除油工艺。不同处理技术的适应性选择见表 3。

从沉积物性质出发,比较适合采用稳定化和生物修复的处理方式,但综合考虑项目处理工期的要求,最终选择采用处理量大、处理效率高的稳定化处理技术。

表 3 不同处理技术的适应性选择

工艺	优点	缺点	适应性
调剖技术	减小环境污染的同时,实现污泥资源化利用,具有环保和增产的双重功效。	受制于含油污泥性质及油藏要求。	沉积物粒径较大,含水量低,不适合调剖。
焚烧技术	适用范围广、污染物处理彻底。	易造成二次污染、资源化利用率低、投资大、成本和操作费用较高。	低含油污泥热值低,焚烧处理成本高;不推荐此法。
热解技术	适用范围广,减容效果好、处理彻底、环保性能高、自动化程度高。	设备投资相对较大,对污泥进料要求高。	沉积物含油低,综合处理成本高;装置处理量较低;不推荐此法。
清洗技术	工艺流程简单,易实现,可操作性强,安全性高,可回收油。	原油回收不够彻底、对乳化严重的污泥适应性较差。	沉积物含水量低,清洗过程补充水资源,后期又需要再次脱水,造成资源能源浪费;不推荐此法。
稳定化技术	药剂与机械作用实现污染物快速固定,能耗低,操作简单,处理效率高。	适用于污染物含量低的污泥的处理,对污染物有选择性。	适合孤岛某污水池上层沉积物处理。
生物修复技术	利用生物降解有机物,作用持久,能耗低。	环境敏感,选择菌种较困难,周期长,对环烷烃、芳烃类处理效果差,对高含油污泥难适应等。	处理周期长,不适合短期处理;不推荐此法。

3 调理吸附稳定药剂

项目采用的稳定化处理技术是通过投加调理吸附稳定药剂,通过物理化学作用,将沉积物中的有机物、重金属等污染物转化为不易溶解、不易迁移的状态。药剂主要成分包括分散剂、吸附剂、支撑剂、增效剂等,其中分散剂为氧化钙、氢氧化钙、氧化镁或氢氧化镁等,吸附剂为粉煤灰、硅藻土等,支撑剂为工业水泥等,增效剂为硅酸钠等。分散剂作用是提高含油污泥的松散性,增加含油污泥孔隙度,利于药剂接触到有机物,提高对有机物的吸附效率。吸附剂为比表面积大的多孔介质,具有较强的吸附性,其中的活性组分 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃ 等在一定碱性条件下溶出,起到电中和、吸附架桥作用,将有机物吸附于形成的网链中,强化吸附效果。支撑剂及增效剂主要起到改变含油污泥颗粒结构,胶结和填充骨架空隙,提升有害物质的吸附固定强度的作用^[2-6]。

在含油沉积物处理过程中,药剂与含油沉积物中的原油组分充分接触,通过复杂的物理化学过程,将原油组分包裹在骨架结构中,转化为不易溶解、不易迁移的状态。

调理吸附稳定的效果主要与药剂的投加量和后期养护时间相关,针对孤岛某污水池底部沉积物,进行了药剂投加量和养护时间的室内评价实验,确定最佳药剂加量和后期养护时间。

3.1 投加量的优化

室温(20℃)下,取 10 份含油量为 4%~5%,含水量为 50%的孤岛某污水池底部沉积物 200 g 于 500 mL 烧杯中,加入调理吸附稳定药剂,加入量为沉积物质量分数的 2%,4%,6%,8%,10%,12%,14%,16%,18%,20%,搅拌混合均匀后平铺于滤纸上,置于室内放置 3 d,3 d 后取样检测其含油量。理论上加大调理吸附稳定剂的加量可以提高处理对象的稳定效果,但药剂中含有碱性物质,会使处理后沉积物的 pH 值偏高,若 pH 值过高,作为铺设井场的材料时会增加浸出液 pH 值超标的风险。由于处理对象中含油量一定,一定量药剂即可实现对原油的吸附和固定,过多的药剂造成浪费,且会导致处理后产物增量显著。室内实验表明,针对孤岛某污水池沉积物,投加质量比 10%的药剂,即可将沉积物中的含油量稳定处理至<2%,达到指标要求。此时浸出液 pH 值

为 9.8, 低于 GB 8978—1996《污水综合排放标准》pH 值 < 10 的指标, 不会影响处理沉积物后续应用过程 pH 值指标的控制。

沉积物含油量与药剂加量的关系曲线见图 1。

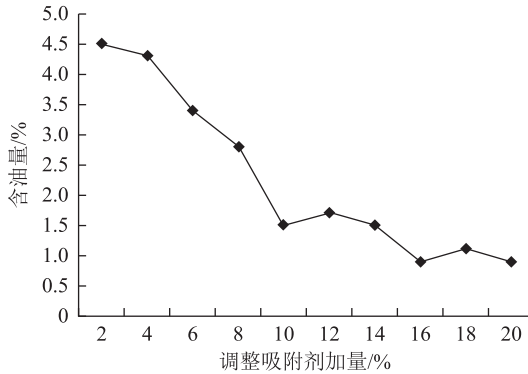


图 1 沉积物含油量与药剂加量的关系曲线

3.2 养护时间的优化

室温(20℃)下, 取 10 份含油量为 4%~5%, 含水量为 50% 的孤岛某污水池底部沉积物 200 g 于 500 mL 烧杯中, 分别加入质量分数 10% 的调理吸附稳定药剂, 搅拌混合均匀后平铺于滤纸上, 置于室内分别 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 d, 检测养护后的含油量。药剂与沉积物混合后, 会发生吸附、水化、凝胶等一系列反应, 通过一定时间的养护, 可提高吸附稳定强度。针对孤岛某污水池沉积物, 养护时间 3 d 基本达到稳定状态, 3 d 后含油量基本不变, 说明有机组分的吸附固定已达到稳定状态, 剩余时间主要是水分的蒸发过程。

沉积物含油量、含水量与养护时间的关系曲线见图 2。

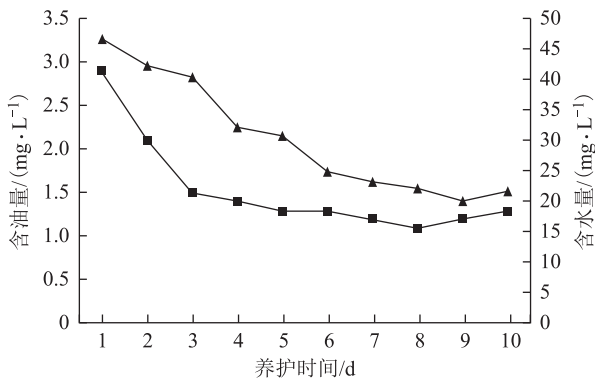


图 2 沉积物含油量、含水量与养护时间的关系曲线

4 处理工艺

调理吸附稳定处理工艺分为三段, 第一段为预处理段, 将沉积物进行破碎筛分, 剔除石块等垃圾; 第二段为调理吸附稳定段, 投加调理吸附稳定药剂; 第三

段为强化养护段, 稳定吸附固定效果。

调理吸附稳定处理工艺流程见图 3。

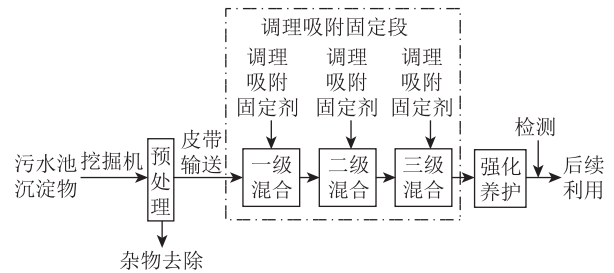


图 3 调理吸附稳定处理工艺流程

预处理段通过抓斗机将污水池内沉积物输送至筛分机, 去除塑料布、树枝、石块等杂物, 防止后续处理过程对搅拌机械的伤害。同时通过预处理还可以实现大块沉积物的均匀分散, 提高后续药剂混合效率。

预处理后的沉积物通过皮带输送机进入调理吸附稳定段。为强化药剂与沉积物的作用效果, 调理吸附稳定段采用逐级加药的方式, 设置三级混合工艺, 混合设备为双卧轴搅拌设备。预处理后沉积物首先进入一级混合, 药剂加量为总药剂加量的 50%, 混合停留 3 min 后进入二级混合, 二级混合药剂加量为总药剂加量的 30%, 混合停留 3 min 后进入三级混合, 三级混合药剂加量为总药剂加量的 20%, 混合停留 3 min。混合设备电脑控制, 自动计量计时, 自动添加药剂, 自动卸料。

加药处理后的沉积物自然堆放至防渗处理后的场地, 堆放养护至少 3 d, 堆放过程每天用带破碎筛分铲斗的挖掘机进行翻堆、破碎, 进一步增强混合吸附稳定效果。养护过程如遇雨天, 需要将处理后的沉积物用防雨布覆盖, 做好防雨措施。

调理吸附稳定处理主要设备及参数见表 4。

表 4 主要处理设备及参数

名称	内容	用途	数量
长臂挖掘机	PC450-7 深坑型加长臂, 臂长 30~50 m, 配套 ALLU 型筛分破碎铲。	沉积物的挖掘、转移和破碎。	2 台
滚筒筛	孔径 200 m, 处理量 20~30 m ³ /h, 功率 5 kW。	预处理。	2 套
皮带输送机	100 t/h, 带宽 650 mm, 输送长度 50 m, 功率 40 kW。	将预处理后的沉积物输送至混合搅拌段。	1 套
混合搅拌设备	3 段式混合设备, 配加药斗和自控。	调理吸附稳定剂的投加、搅拌、混合。	1 套
单斗装载机	斗容: 2.7~4.5 m ³ 。	沉积物的转移。	2 台

5 处理效果分析

2017年10—11月应用调理吸附稳定处理工艺,处理了孤岛某污水池底表层至以下0.5 m范围内沉积物约 $8 \times 10^3 \text{ m}^3$,处理用时40 d。实施过程中,调理吸附稳定剂投加量为沉积物质量的10%,强化养护时间 $\geq 3 \text{ d}$,养护期间均为晴天,气候干燥。

处理前沉积物平均含水54.9%,处理后平均含水42.1%,综合含水量降低和药剂的引入,处理后沉积物总增重为-48 kg/t,纯固相增重100 kg/t,增容率约为15%。处理后沉积物含水量降低主要是因为调理分散处理过程,药剂将结合紧密的沉积物结构打散,呈多孔、渗透性强状态,易于水分脱除,且养护期间气候干燥,沉积物干燥效果较好,导致沉积物总质量降低。

在现场实施过程中,委托第三方检测机构现场跟踪取样检测,含油量检测曲线见图4。

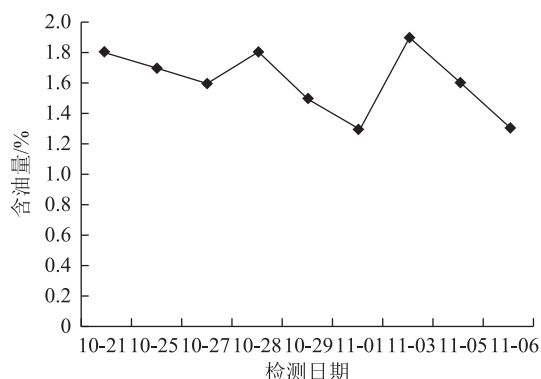


图4 处理后沉积物含油量检测曲线

处理后沉积物含油量检测结果均 $< 2\%$,达到SY/T 7301—2016《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》。处理后沉积物浸出液部分指标检测结果见表5。

表5 处理后沉积物浸出液部分指标检测结果

监测指标	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	pH 值	石油类/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
检测值	168.9	8.5	9.5	13.5
标准值*	100	6~9	10	15

* GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。

处理后沉积物浸出液的氨氮、pH值及石油类指标均达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》要求,

COD指标虽未达到一级标准 100 mg/L 的要求,但与原始值 843.7 mg/L 相比,COD去除率约80%,后期沉积物做成路基土等,经过养护COD值会进一步降低。

6 经济效益

处理成本主要包括药剂费、检测费、设备租赁费、人工成本、防护膜等材料费等,综合处理成本约580元/t。

7 结论

在含油沉积物中加入调理吸附稳定药剂,通过吸附、分散、固定等协同作用,可将沉积物中的有机物等污染物转化为不易溶解、不易迁移的状态。针对含油量 $< 5\%$ 、含水量 $< 60\%$ 的低含油、低含水含油污泥,调理吸附稳定技术可实现其大规模、快速处理,处理后固相中含油量 $< 2\%$,达到SY/T 7301—2016《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》的指标要求。

应用该技术40 d内处理孤岛某污水池底沉积物约 $8 \times 10^3 \text{ m}^3$,药剂投加量为沉积物质量的10%,强化养护时间 $\geq 3 \text{ d}$,处理后沉积物含油量 $< 2\%$,结果达到SY/T 7301—2016《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》,浸出液的氨氮、pH值及石油类指标均达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》要求,COD去除率80%。

参考文献

- [1] 郭鹏,庄建全,纪艳娟,等.油田含油污泥特点与处理技术[J].精细石油化工进展,2015,17(3):27-31.
- [2] 程磊,于衍真,索宁,等.粉煤灰在污泥调理中的应用进展[J].中国资源综合利用,2013,31(4):37-39.
- [3] 蒋波,傅佳骏,蔡伟民,等.污泥化学调理研究现状[J].上海化工,2007,32(1):4-7.
- [4] 吴波,隋肃,杨中喜,等.油田污泥固化机理研究[J].国外建材科技,2004,25(4):118-120.
- [5] 周立详.固体废物处理处置与资源化[M].北京:中国农业出版社,2007:179-194.
- [6] 严伟嘉,孙永军,冯丽颖,等.污泥调理技术研究进展[J].土木建筑与环境工程,2015(37):42-45.

(收稿日期 2019-04-02)

(编辑 王薇)