

炼化含油污泥处理中试研究

宋志敏¹, 吕子威¹, 温福¹, 郭晓培², 苏介浦², 李阳^{2*}

(1. 中国石化中科(广东)炼化有限公司, 广东 湛江 524000;

2. 中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249)

摘要:采用“热碱洗-沉降-电催化-分离-压滤-干化”组合工艺设计了处理能力为 200 L/h 的炼化污水场含油污泥处理中试装置, 30 d 的现场连续运行实验结果表明, 在碱洗 pH 10、温度 70℃、电催化反应初始氯离子质量浓度 9 g/L、电解电流密度 400 A/m² 时, 油泥干基含油率从处理前的 27.22% 降低至处理后的 7.43%; 油泥残渣经压滤和干化, 含水率从处理前的 98% 降低至处理后的 22.9%, 油泥体积减量率达到 97.59%; 处理综合成本较当前装置降低 52.5 元/t 油泥, 环境效益和经济效益显著。

关键词:含油污泥; 电催化; 除油脱水; 减量化

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0350-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.070

A pilot-scale study on treatment of oily sludge from refinery

SONG Zhi-min¹, LV Zi-wei¹, WEN Fu¹, GUO Xiao-pei², SU Jie-pu², LI Yang^{2*}

(1. Zhongke (Guangdong) Refinery & Petrochemical Company Limited, Sinopec Corp., Zhanjiang 524000, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

Abstract: It is of great significance to help refinery to solve the problems such as poor treatment effect and high cost in treating with oily sludge. Using the combined process of “thermokalite washing-sedimentation-electrocatalysis-separation-pressure filtration-drying”, a 200 L·h⁻¹ pilot plant for dealing with oily sludge from wastewater treatment plant in refinery is designed. It is shown through a 30-day spot continuous operation experiment that the dry mud oil content of oily sludge can be reduced from 27.22% to 7.43% when the alkaline washing pH is 10, the alkaline washing temperature is at 70℃, the initial chloride ion concentration is 9 g·L⁻¹ and the current density is 400 A·m⁻². After pressure filtration and drying treatment, the water content of sludge residue decreases from 98% to 22.9%, and the volume reduction rate of sludge reaches 97.59%. Compared with the current unit, the comprehensive treatment cost declines by CNY 52.5 per ton sludge, showing a remarkable environmental and economic benefit.

Key words: oily sludge; electrocatalysis; degreasing and dehydration; reduction

炼化污水处理过程产生的含油污泥通常包含有污水调节罐和隔油池底泥、浮渣以及混合处理的生化剩余活性污泥。由于油泥产生量大、成分复杂, 不仅有毒有害的多环芳烃、苯系及酚系有机化合物多, 还含有大量重金属和无机盐类^[1-2], 细小的油泥颗粒与石油类、水以及生物菌混合在一起形成非常稳定的乳状液, 很难分离和处理^[3-4], 已成为企业当前的环保瓶颈。《国家危险废物名录》(2021 版) 进一步将石油炼制过程中含油废水气浮、沉淀等处理产生的浮油、浮渣和污泥(不包括生化处理的剩余污泥)列为 HW08 类危险废物(代码为 251-003-08)。名录中虽未包括生化剩余活性污泥, 但在实际处理过程中, 大多数企业仍将其按危废处置, 以应对日趋严格的环保要求^[5]。当前采用的脱水-干化-外委

方法, 虽然解决了一些问题, 但减量效果有限, 油泥残留量仍然很大, 企业不但要为此付出高昂的外委费用, 而且承担污染环境的风险实质上并未降低。因此, 迫切需要开发处理效果好、运行成本低的油泥处理和处置技术。采用“热碱洗-沉降-电催化-分离-脱水-干化”组合工艺对油泥进行处理, 中试结果表明, 处理效果好、运行成本低。

1 油泥来源、性质及处理工艺

1.1 含油污泥来源与性质

南方某大型炼化企业污水处理场运行过程产生的罐底泥、浮渣以及剩余活性污泥, 每年产量约 25 550 m³, 具体情况见表 1。从表 1 可以看出, 底泥、浮渣和剩余污泥产量分别为 15、25 和 30 m³/d,

收稿日期: 2022-02-07; 修回日期: 2022-04-06

基金项目: 中国石油化工股份有限公司合同项目(CLY19101)

作者简介: 宋志敏(1987-), 男, 本科, 工程师, 研究方向为炼油水处理, songzhm.zjdx@sinopec.com; 李阳(1992-), 男, 博士生, 研究方向为“三废”治理及资源化, 通讯联系人, yang16hb@163.com。

底泥量最少,剩余污泥量最大;3种污泥的含水率分别为 94.76%~96.42%、98.27%~98.96% 和 99.08%~99.54%,剩余污泥含水率最高;含油率分别为 1.35%~1.88%、0.42%~0.83% 和 15~45 mg/L,底泥含油率最高,剩余污泥基本不含油。研究和实践结果表明,由于这些污泥的成分十分复杂,处理难度大,特别是含油较高的底泥和浮渣,当前的处理技术效果总体上都不好,且成本较高。

表 1 含油污泥产量与性质

项目	底泥	浮渣	剩余污泥
产量/($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	15	25	30
含水率/%	94.76~96.42	98.27~98.96	99.08~99.54
油含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	13 500~18 800	4 200~8 300	15~45

1.2 处理工艺

该企业油泥当前采用“酸破乳-碱中和-重力浓缩-机械脱水-蒸汽干化”组合工艺进行处理,日常运行中存在破乳效果差、干化困难等问题,导致处理后的污泥含水率仍然较高、残留量偏大、外委费用高,给企业带来较大的环保压力与经济负担。针对这些不足,在小试研究基础上,形成了如图 1 所示的含油污泥处理组合工艺,并以此组合工艺设计了一套处理能力 200 L/h 的含油污泥处理中试装置。

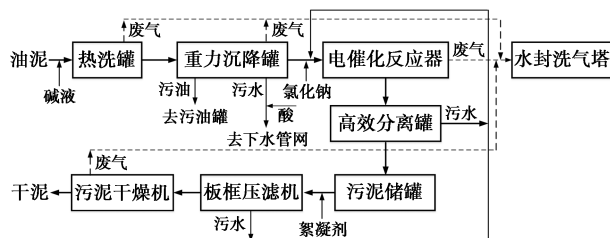


图 1 炼化含油污泥处理与资源化技术工艺流程图

底泥和浮渣混合后进入热碱洗罐,通过蒸汽加热降低油泥黏度,促进碱与油泥中的石油酸反应生成石油酸盐,以此削弱油泥中油-水界面膜强度,大大降低油泥乳化液的稳定性^[6-7];破乳脱稳后的油泥进入重力沉降罐进行油、水、固三相分离,最上层污油定期排至污油罐回收和资源化利用,中上层污水经酸调节至中性排入下水管线,下层泥水混合物进入电催化工段处理;在进入电催化工段时加入一定量的氯化钠,补充泥水混合物电催化所需的电解质,石油烃与在电催化工段产生的具有强氧化活性的氯(Cl_2 、 ClO^- 、 HClO)进行高级氧化反应,发生降解^[8-9],改善污泥的脱水性能^[10];经过电催化处理

的污泥进入高效分离器,上层含氯离子的水相循环至电催化反应器重复利用,下层浓缩污泥进入污泥储罐;当储罐中浓缩污泥积累至一定量后,利用阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)的电中和、吸附架桥作用形成体积较大的絮体^[11],进行压滤脱水,脱出的污水也循环至电催化反应器,泥饼在污泥干燥机中以适量氮气作为载气进一步脱水,得到的干化污泥收集后外委处理。整个处理过程中产生的废气进入水封洗气塔净化处理后排进废气收集装置。

1.3 主要设备参数

200 L/h 含油污泥处理中试装置主要设备参数见表 2。其中,电催化反应器电极组由 9 块阴极板及 8 块阳极板交替、等间距、平行排列,有效面积为 3 m^2 ,阳极为析氯型 $\text{Ti}/\text{RuO}_2-\text{IrO}_2$,阴极为钛板,极板间距为 2 cm;反应器底部安装布气管线,通过鼓入氮气既能使含油污泥充分混合,也能保证设备安全运行。

表 2 主要处理设备参数

名称	型号、规格	数量
热洗罐	200 L, $\Phi 425 \text{ mm} \times 1500 \text{ mm}$	1
重力沉降罐	800 L, $\Phi 800 \text{ mm} \times 2100 \text{ mm}$	1
电催化反应器	1000 L, $\Phi 1000 \text{ mm} \times 2000 \text{ mm}$	1
高效分离罐	700 L, $\Phi 720 \text{ mm} \times 2100 \text{ mm}$	1
板框压滤机	过滤面积 5 m^2 , 板框尺寸 $500 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$	1
污泥干燥机	换热面积 2.5 m^2 , 有效容积 0.15 m^3	1

2 工艺参数优化与处理效果

2.1 热碱洗工艺参数优化

热碱洗可以达到破乳除油效果,减轻后续电催化反应器处理负荷。中试装置在调试过程中,改变热洗罐中碱洗温度与碱洗 pH,通过分析重力沉降罐出泥中干基含油率的变化确定最佳热碱洗条件,结果见表 3。由表 3 可知,热碱洗 pH 越大、温度越高,

表 3 热碱洗除油效果

操作条件	干基含油率/%		
	1	2	3
油泥原样	26.88	27.32	27.45
碱洗 pH 9, 碱洗温度 70°C	20.33	20.58	20.96
碱洗 pH 10, 碱洗温度 70°C	19.15	19.36	19.67
碱洗 pH 11, 碱洗温度 70°C	18.79	18.96	19.12
碱洗 pH 10, 碱洗温度 80°C	18.67	18.79	19.24
碱洗 pH 10, 碱洗温度 60°C	19.33	19.98	20.18

除油效果越好。但当碱洗温度超过 70℃、碱洗 pH 大于 10 后,油泥干基含油率降低幅度明显变小。从运行成本、装置防腐以及安全性考虑,确定最佳碱洗 pH 为 10、碱洗温度为 70℃,此条件下预处理后油泥干基含油率从 27.22% 降至 19.39%。

2.2 电催化工艺参数优化

2.2.1 初始氯离子浓度

电催化反应过程中,电流密度设置为 300 A/m²,含油污泥在反应器中的停留时间 5 h,通过投加氯化钠控制体系中初始氯离子质量浓度分别为 3、6、9、12、15 g/L,中试装置连续运行时间均为 20 h,采样 3 次分析干基含油率,结果取平均值,如图 2(a) 所示。由图 2(a) 可知,随着初始氯离子质量浓度的提高,处理后污泥干基含油率不断降低,但下降幅度逐渐变小。当初始氯离子质量浓度由 6 g/L 增加至 9 g/L 时,干基含油率下降 2.48%,继续提升氯离子质量浓度至 12 g/L 时,干基含油率仅下降 0.93%。因此,中试装置运行时可以适当投加氯化钠以保证降解效果,但同时也要考虑运行成本以及可能存在的二次污染问题,最终确定初始氯离子质量浓度为 9 g/L。

2.2.2 电流密度

当初始氯离子质量浓度为 9 g/L,电催化的电流密度分别设置为 200、300、400、500 A/m²,装置连续运行仍为 20 h,采样 3 次分析干基含油率,结果取平均值,如图 2(b) 所示。由图 2(b) 可见,随着电流密度增加,产生的强氧化性物质增多,处理后干基含

油率不断降低,但下降幅度逐渐变小。当电流密度由 300 A/m² 提升至 400 A/m² 时,干基含油率由 9.08% 降低至 7.43%,效率提升最明显。但电流密度过大也会带来析氧副反应增多、热损耗增加以及电极使用寿命显著降低等弊端^[12-13]。因此,最佳电流密度选择为 400 A/m²。

2.3 脱水与干化

污泥脱水采用压滤和热干化方法,其中压滤选择结构简单、生产能力弹性大、泥饼含固率高、能适应各种污泥脱水的板框压滤机^[14]。板框压滤机每天运行 8 h,每批次操作时间为 2 h,污泥进料压力为 0.6 MPa;采用分子量为 1 400 万的 CPAM 作为调理剂,投加量约为 0.2 kg/t 沉降污泥。污泥经过调理和压滤,脱水泥饼平均含水率约为 65%;热干化选择热量利用率高、能耗低以及设备体积相对较小的桨叶式污泥干燥机^[15],干燥机每天运行 2 h,以 1 MPa、180℃ 蒸汽作为热源,氮气(约为干化排出蒸汽体积的 10%)为载气,干化后污泥平均含水率约为 25%。当干化污泥含水率过低时,不仅污泥体积不会再明显减小,反而蒸汽消耗量明显增加,而且还会因粉尘问题影响生产运行、输送,给企业带来安全隐患。因此,需要合理控制干化条件,保证干化污泥含水率在 20%~30% 之间。

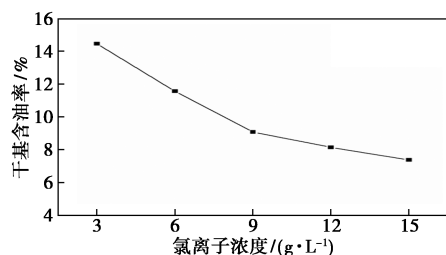
2.4 污泥性质变化

2.4.1 含油变化

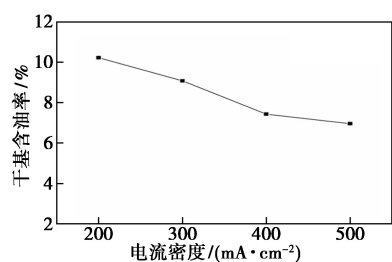
含油污泥经热碱洗、电催化除油处理后,污泥由黑色变为土黄色,各取 50 mL 含油污泥原样、电催化出泥样于量筒中静置 1 h,分析相关指标,结果见表 4。由表 4 可知,经过除油,污泥黏度降低 57.5%,沉降性能提升 225%。说明经过处理后,含油污泥稳定的悬浮乳状体系被破坏,污泥黏度显著下降,泥水分离效果相比含油污泥原样明显提高;而且处理后泥样静置上层水中油含量并未升高,同时下层泥干基油含量去除率达到 72.7%,表明电催化将含油污泥中的石油烃类等有机物彻底氧化成 CO₂ 和 H₂O,或其他小分子类有机物^[16],而不是转移至水相,能真正起到除油作用。

表 4 处理前后污泥性质变化

样品	污泥黏度/ (mPa·s)	上层水 体积/mL	上层水中油含量/ (mg·L ⁻¹)	下层泥干基 含油率/%
处理前	32.0	7.5	62.5	27.22
处理后	13.6	24.5	40.0	7.43



(a) 氯离子质量浓度对含油率的影响



(b) 电流密度对含油率的影响

图 2 电催化氧化条件的影响

2.4.2 各工段脱水效果

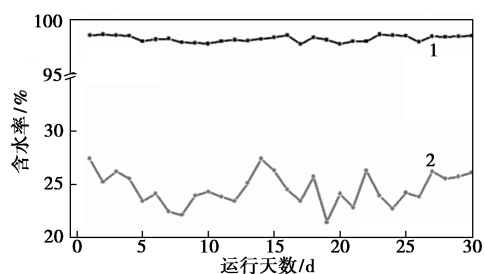
在各工段优化操作条件下,中试装置各工段处理后泥样含水率及其体积变化情况如表5所示。由表5可知,污泥脱水主要在压滤、干化工段,占总脱水量的96.6%;当含水率大于95%时,污泥体积随含水率的降低降幅显著,如重力沉降后含水率仅降低0.69%,污泥体积能缩减至原样的72.9%;高效分离含水率降低1.89%,体积能缩减至原样的41.9%;经压滤和干化后,污泥含水率降至22.9%,体积缩减至原样的2.41%,总体减量化十分显著。这些结果表明,含油污泥经过电催化,石油烃类等有机物含量降低后使污泥的脱水性能得到大大改善。

表5 各装置出泥含水率与体积变化

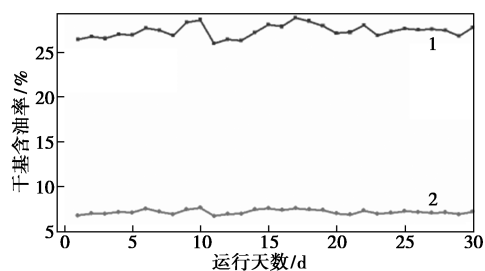
	原样	沉降	分离	压滤	干化
含水率/%	98.14	97.45	95.56	65.15	22.90
体积/%	100.00	72.90	41.90	5.33	2.41

2.5 连续运行的处理效果

中试装置调试稳定后连续运行30 d,每日分析含油污泥处理前后含水率与干基含油率变化,如图3所示。由图3可知,中试装置在连续运行过程中,油泥含水率在97.85%~98.76%之间,干基油泥含油率在25.99%~28.86%之间波动。经过中试装置处理后,干化残渣含水率稳定在20%~30%,干基残



(a) 含水率变化



(b) 含油率变化

1—处理前;2—处理后

图3 连续运行时油泥性质变化

渣含油率小于8%,显示出装置对含油污泥良好的除油和脱水效果,且运行稳定。

3 效益分析

中试装置连续运行30 d,共处理油泥148.4 t,运行成本主要包括:热洗罐中碱和蒸汽消耗;重力沉降罐排水少量酸中和;电催化反应器中氮气消耗、工业盐损失补充与电源降温时循环水损失;压滤机中有机絮凝剂消耗;干燥机中蒸汽与氮气消耗;各装置电耗。每日记录运行条件及公用工程消耗,具体见表6。从表6可知,含油污泥处理成本为75.44元/t油泥,其中电费和蒸汽费用占比最大,分别占总成本的54.8%和31.4%。

表6 装置运行成本统计

项目	总消耗量	实际单耗	单价/ (元·t ⁻¹)	吨耗/ (元·t ⁻¹ 油泥)
新鲜水	9.4 t	63.34 kg/t	4.08	0.26
循环水	2.5 t	16.85 kg/t	0.60	0.01
电	133301 kW·h	89.83 kW·h/t	0.46 元/(kW·h)	41.32
工业片碱	178.1 kg	1.20 kg/t	2700	4.80
78%硫酸	29.7 kg	0.20 kg/t	900	0.18
工业盐	311.6 kg	2.10 kg/t	700	1.47
絮凝剂	17.5 kg	117.92 g/t	16560	1.95
1.0 MPa 蒸汽	16.8 t	113.20 kg/t	209.2	23.68
0.6 MPa 氮气	506.5 m ³	3.41 m ³ /t	0.52 元/m ³	1.77
合计				75.44

该企业当前采用“酸破乳-碱中和-重力浓缩-机械脱水-蒸汽干化”组合工艺建成的工业化装置每年处理含油污泥25 550 t,运行成本约为67.83元/t油泥,干化后残渣含水率60%,每年外委的油泥量1 042.2 t,综合处理费用为333.44万元(外委费按照3 200元/t油泥计)。如果采用本研究开发的“热碱洗-沉降-电催化-分离-脱水-干化”组合工艺,运行成本为75.44元/t油泥,干化残渣含水率20%~30%,每年需要外委的油泥量562.1 t,较当前工艺减少480.17 t,节省外委费172.16万元。扣除增加的运行成本19.44万元,每年可为企业节省134.21万元的油泥处理费用,经济效益及环境效益显著。

4 结论

(1) 炼化污水处理场产生的底泥和浮渣混合含

油污泥经热碱洗和电催化工段处理,油泥的脱水性能得到了显著改善,脱水干化残渣含水率从当前工艺的 60%降低到 20%~30%。

(2) 采用“热碱洗-沉降-电催化-分离-脱水-干化”组合工艺建成的中试装置运行稳定,在优化工艺条件下,对含水率 97.85%~98.76%、干基油泥含油率 25.99%~28.86%的底泥和浮渣混合油泥进行处理后,干化残渣含水率降至 20%~30%,干基残渣含油率小于 8%,体积减量率 97.59%。

(3) 经中试装置处理的含油污泥,油泥残留量较当前“酸破乳-碱中和-重力浓缩-机械脱水-蒸汽干化”组合工艺装置的油泥处理量减少 46.1%。

(4) 中试装置处理含油污泥单位运行成本 75.44 元/t 油泥,较当前采用的组合工艺综合成本(运行成本+外委费)降低 52.5 元/t 油泥。

参考文献

- [1] 徐斌. 炼油污水处理场油泥干化处理技术应用[J]. 石油石化绿色低碳, 2020, 5(5): 38-41.
- [2] 袁培珠. 石化企业“三泥”处理和综合利用[J]. 石油化工安全环保技术, 2013, 29(2): 48-51.
- [3] 于振民, 关宏讯. 炼油污水三泥脱水装置调试运行[J]. 环境工程, 2012, 30(S2): 76-78.
- [4] 仝坤, 李慧敏, 姜忠民, 等. 高含水油泥调质脱稳技术研究进展——物理法[J]. 工业水处理, 2020, 40(6): 13-17.
- [5] 米鹏涛. 油泥干化技术在炼油厂污水处理场中的应用[J]. 石油石化绿色低碳, 2020, 5(6): 36-39.
- [6] 谢志勤, 尹必跃, 张淮浩. 碱酸预处理高含渣油污的破乳机制研究[J]. 油田化学, 2017, 34(3): 538-542.
- [7] 张楠, 王宇晶, 刘涉江, 等. 含油污泥化学热洗技术研究现状与进展[J]. 化工进展, 2021, 40(3): 1276-1283.
- [8] Zeng H B, Tian S C, Liu H F, et al. Photo-assisted electrolytic de-complexation of Cu-EDTA and Cu recovery enhanced by H₂O₂ and electro-generated active chlorine [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 301: 371-379.
- [9] Portet-Koltalo F, Benamar A, Duclairoir-Poc C, et al. Application of biosurfactants and periodic voltage gradient for enhanced electrokinetic remediation of metals and PAHs in dredged marine sediments [J]. Chemosphere, 2015, 125: 1-8.
- [10] 汤文文, 林子增. 含油污泥电化学处理技术研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(6): 1658-1662, 1666.
- [11] 江岩, 程浩, 杨岳, 等. 炼油厂含油污泥无害化处理工艺研究[J]. 石化技术与应用, 2010, 28(5): 419-422.
- [12] Garcia-Segura S, Keller J, Brillas E, et al. Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 283: 551-557.
- [13] 边婷婷, 李阳, 王储, 等. 船舶含油废水电化学氧化预处理研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 103-106.
- [14] 袁华为. 板框压滤机在自来水厂污泥脱水中的应用[J]. 净水技术, 2016, 35(3): 126-128.
- [15] 张立宏, 刘凯, 赵侣璇, 等. 桨叶式干燥机干化含油污泥工艺研究[J]. 工业安全与环保, 2017, 43(2): 87-89.
- [16] 陈鲁川. 电化学高级氧化技术降解高含盐炼化废水中难降解有机物[D]. 杭州: 浙江大学, 2019. ■

索尔维扩大 Amodel® PPA 产能

近期,索尔维宣布其位于美国乔治亚州奥古斯塔市生产基地的 Amodel® PPA(聚邻苯二甲酰胺)树脂产能将提升 15%。新增产能通过生产工艺的改进将减少二氧化碳排放量。

Amodel® PPA 是索尔维全球材料事业部中最具战略性的产品线之一。作为金属替代解决方案,这款产品应用于汽车行业中的历史已经长达 30 年,在该行业中发挥着至关重要的作用。如今,随着汽车行业逐步走入电气化时代, Amodel® PPA 产品线在纯电动车(BEV)、电动马达、电子电力与电池技术等领域中的应用范围也逐渐扩大。

索尔维对于 Amodel® PPA 树脂的持续投资充分印

证了公司致力于推动 PPA 市场发展以及汽车行业向电动汽车过渡的坚定承诺。近日,公司推出了两项全新的产品系列, Amodel® PPA Supreme 和 Amodel® PPA BIOS,助力应对电动马达、电子电力与电池技术等领域极具挑战性的需求。

自 2013 年以来,位于奥古斯塔市的生产基地在改进可持续性方面已经取得了重要进展,该工厂的全球变暖潜值(GWP)降低了 30%。如今,该生产基地使用的电力 100%来自于可再生能源,在减少碳足迹方面迈出了重要的一步。此外,与 2018 年相比,该工厂的耗水量和“非可持续”废弃物的排放量也分别降低了 15%和 30%。

(赵艳燕)