

海上含油废物处理研究进展

宋瀚轩¹, 郭继香^{1*}, 郑连杰¹, 叶艳², 张世岭³, 王健⁴

(1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249;

3. 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 北京 100000;

4. 中石油长城钻探工程有限公司工程技术研究院, 辽宁 盘锦 124010)

摘要: 海洋油气资源开采造成的环境污染问题日益严重, 其中含油废物的处理是难点。目前对海上含油废物的处理依然是采用传统的焚烧法、回注法、固化法、热处理法、生物法等, 但传统法的能耗大、作业周期长。针对海上特殊的工作环境, 传统处理法不能满足当前高效绿色的环保要求及“3R”原则, 所以超声处理法、环保新材料处理法和含油废物作为原料生产活性炭法等新型的处理方法应运而生。

关键词: 海上含油废物; 环境; 纳米材料

中图分类号: TE992.3; X741

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)08-0104-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.021

Advances in treatment of oil-containing wastes in offshore

SONG Han-xuan¹, GUO Ji-xiang^{1*}, ZHENG Lian-jie¹, YE Yan², ZHANG Shi-ling³, WANG Jian⁴

(1. The Unconventional Oil and Gas Institute, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

2. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

3. China National Petroleum Corporation Engineering Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100000, China;

4. Engineering Technology Research Institute, PetroChina Great Wall Drilling Engineering Co., Ltd., Panjin 124010, China)

Abstract: In recent years, the exploitation of offshore oil and gas resources has caused increasingly serious environmental pollution problems, of which oily wastes are difficult to treat. Currently, traditional methods such as incineration, re-injection, solidification, thermal treatment and biological methods are still used to treat with oil-containing wastes in offshore. However, these traditional methods need high energy consumption and long operating cycles, and do not meet the current high efficiency and green environmental requirements and the “3R” principle for the special working environment in offshore. Therefore, there emerge new treatment methods such as ultrasonic treatment, new environmentally friendly materials treatment and using oily wastes to produce activated carbon.

Key words: oily wastes in offshore; environment; nano magnetic material

石油作为我国主要的能源支柱之一, 近年来, 随着国民经济增长和社会飞速发展^[1-2], 石油的消耗量在逐年提升, 石油能源的消耗已经占据到我国总能源消耗的 1/5^[3], 为此, 国家能源局提出“加大油气勘探开发力度”的要求, 海洋油气开采也逐渐扩大开发脚步, 但随之而来的环境污染问题也日益严重。由于海上油气特殊的开采条件, 加大了处理的难度, 所以要在传统的处理方法上进行相应的技术革命, 使得海上含油作业废物的处理更加高效、环保。

目前, 海上含油作业废物的处理既包含传统方法的应用, 也有新技术的投放。传统技术大多数需要地面作业环境, 这样就大大加大了处理成本以及运行的周期。而且由于海上环境有自己的环保标准, 所以需要针对海上含油作业废物处理拟定自己的方案。

1 海上油气开采环保法律法规

1.1 国际海洋环保法律法规

在国际油气勘探的开发标准体系(如 ISO、API)

收稿日期: 2022-09-03; 修回日期: 2023-06-05

基金项目: 中国石油天然气集团有限公司科学研究与技术开发项目(2021ZG10)

作者简介: 宋瀚轩(1997-), 男, 博士生, 研究方向为油田化学, 1185041519@qq.com; 郭继香(1965-), 女, 博士, 研究员, 研究方向为油田化学、胶体与界面化学, 通讯联系人, guojx002@163.com。

中,有许多与排放标准相关的单一标准,以及相应的环境保护标准。例如美国石油学会环境影响评价标准中的具体环保标准约 15%,污染控制标准约 20%。而国外垃圾处理一直坚持减量化原则,这在环境保护的法律法规中得到了体现。例如,1996年,欧盟将这一理念体现在批准工业建设的法律法规中,即 IPPC 指令^[4]。所有的建设都必须得到政府的批准,其基础是最佳可行的技术,即施工过程中

最好的环境保护和改善。

世界上大多数国家,如美国、英国、加拿大等,对油气勘探开发过程中产生的废物排放都有严格的环境影响评价标准。该含油废物排放标准主要是根据各国处理废物能力的基础上制定的,具有显著的行业性和区域性的特点。部分工艺技术的要求明确,易于实施^[5]。表 1 为各国关于含油废物的法律法规及排放标准。

表 1 含油废物排放标准

国家	法律法规	排放要求 W
美国	《油污法》、《溢油责任和环保法》、《清洁水法》、《外大陆架石油、天然气、硫矿物勘探规章》	LC ₅₀ ≤ 30000 mg/L
加拿大	《加拿大海洋法》、《加拿大海运法》、《加拿大环境保护法》、《北极水域污染防治法》	干钻屑含油量 ≤ 30%
英国 挪威	《防止石油污染法》、《商船油污防治法》、《海洋倾废法》	油类 LC ₅₀ > 1000 mg/kg, 油基钻屑 LC ₅₀ (96 h) > 1000 mg/kg 钻屑含油量 < 10% (干重)
日本	《1990 年国际油污防备、反应与合作公约》、《日本国家油污防备反应应急计划》、《海上防污防灾法》、《石油综合企业与其他石油设施防灾法》	

1.2 我国海洋环保法律法规

由于海洋作业的特殊环境与保护要求,我国也出台了一系列有关海洋油气开发保护法:GB 18420.1—2001《海洋石油勘探开发污染物生物毒性分级》、GB/T 18420.2—2001《海洋石油勘探开发污染物生物毒性检验方法》、GB 18421—2001《海洋生物质量》、GB 18668—2002《海洋沉积物质量》、GB4919—2008《海洋石油勘探开发污染物排放浓度限值》等^[6-9]。

根据《中华人民共和国海洋环境保护法释义:第五十一条》^[10]中规定海洋石油钻井船、钻井平台和采油平台的含油污水和油性混合物,必须经过处理达标后排放;残油、废油必须予以回收,不得排入海。经回收处理后排放的,含油量不得超过国家规定的标准,其中钻井液和钻屑净化处理后,需要达到《海洋石油勘探开发污染物排放浓度限值》的一级标准。如表 2 所示。

表 2 GB 4914—2008《海洋石油勘探开发污染物排放浓度限值》

污染物类型	污染参数	等级	排放要求/限值
水基钻井液和水基钻井液钻屑	含油量	一级	除渤海不得排放,其他一级海区要求含油量 ≤ 1%
		二级	≤ 3%
		三级	≤ 8%
	Hg(重晶石中最大值)	一级、二级和三级	≤ 1 mg/kg
	Cd(重晶石中最大值)	一级、二级和三级	≤ 3 mg/kg
非水基钻井液和非水基钻井液钻屑	含油量	一级	除渤海不得排放,其他一级海区要求含油量 ≤ 1%
		二级	≤ 3%
		三级	≤ 8%
	Hg(重晶石中最大值)	一级、二级和三级	≤ 1 mg/kg
	Cd(重晶石中最大值)	一级、二级和三级	≤ 3 mg/kg

固化物浸出液指标需要满足《海洋石油勘探开发污染物生物毒性》的一级标准,如表 3 所示。

针对我国国情,在加大油气勘探开发力度的同

时,需要严格按照当前海洋法律法规对海洋含油作业废物进行处理。海洋处理和地面处理差异较大,所以需要学者们进一步探索。

表 3 GB 18420.1—2009《海洋石油勘探开发污染物生物毒性—第一部分:分级》

项目	海域等级	生物毒性容许值/(mg·L ⁻¹)
基液	一级	15000
	二级	10000
钻井液	一级	30000

2 传统处理方法

2.1 回注调剖法

回注调剖技术是利用含油作业废物及含油污泥与地层配伍性的一种技术,将含油污泥进行处理后,加入分散剂、悬浮剂、乳化剂等化学药剂形成悬浮乳溶液,向注水井注入,用于注水井的调剖,以达到降水增油的目的。在许多中原地区使用了本方法,例如张洋^[11]在孤岛油田(疏松砂岩油藏)采用含油污泥冻胶进行调剖堵水,封堵率最高可达到 98%,取得了很好的封堵效果;马艳青^[12]在长庆油田也采用了改性后的含油污泥进行调剖封堵,采用聚丙烯酰胺、十二烷基苯磺酸钠溶液等对含油污泥进行了调质,封堵率达到了 99.40%,取得了很好的封堵效果,并且有效处理了含油污泥的环境隐患。陈文娟等^[13]探究了海上油田含油污泥对污泥-聚合物混合液性能的影响,当含油污泥浓度小于 300 mg/L 时,注入调剖性能可以不受影响。但因实施环境受限,目前大多只在陆上油田进行了应用。此外回注调剖法容易造成二次污染,这在环境要求极高的海洋开发中难以推广开来。

2.2 焚烧法

焚烧法是含油废物处理中处理彻底、减容减量效果最好的方法之一,也一直沿用至今,图 1 为焚烧法工艺流程图。随着环保要求的逐渐提高,焚烧法的弊端也逐渐显露,如焚烧尾气的处理、焚烧残渣的排放、焚烧过程中存在的安全隐患等。宋相等^[14]采用干化焚烧技术对污泥进行处理,工艺过程中对污泥离心脱水进行浓缩处理,基于涡轮技术进行污泥干化,回转窑进行焚烧处理,处理产物远低于限值,满足排放。黄刚等^[15]对于伊拉克南部米桑省 Hawizeh 湿地的含油污泥焚烧处理进行了探究。通过分级回转窑加热对含油污泥进行焚烧处理,通过急冷、酸气处理、除尘等一系列尾气处理装置进行尾气的无害化处理,最终达到排放标准要求。焚烧法有着处理量大、周期短等优势;但是也存在着附加值利用率低、尾气处理复杂等缺点,其焚烧设备庞大、

污水排放要求严格,在海洋平台搭建困难,所以只能通过集中运送到陆地进行处理,这样又增加了处理费用。

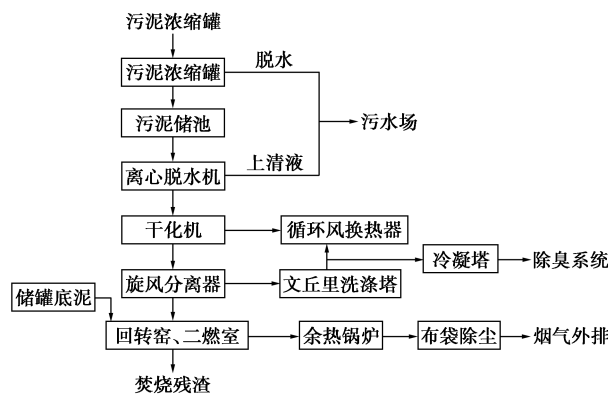
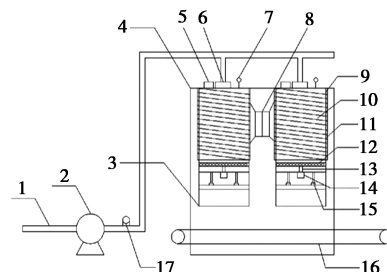


图 1 干化-焚烧联合处理工艺

2.3 高效热处理法

通过非焚烧的加热方法,可以对含油污泥进行高效加热,利用油气不同沸点进行分离,并对其进行冷凝回收。Lv 等^[16]采用微波加热对含油污泥进行处理。当微波在 700 W、55℃ 时破乳效率达到 67.4%,与常规加热(55℃)相比,油泥的破乳效率提高了 25.3%,充分证明了微波加热是一种高效、低消耗的破乳方法。Júnior 等^[17]通过微波加热和干燥技术修复钻井中的含油钻屑,分析了温度、比热能和水的初始含量对油层和人工受油污染的钻屑干燥过程的影响,得出微波加热具有高效处理的性能。赵会军等^[18]在基于电磁加热的基础上设计了一种处理含油污泥的中频电磁感应加热装置,装置示意图如图 2 所示,该加热装置通过电磁法进行加热,提高了加热效率,使得含油污泥进行了高效的热处理。越来越多的高效加热方法应用在了含油污泥的处理当中,在提高热传导效率的同时,也提高了含油污泥



1—输送管路;2—污泥泵;3—出口口;4—加热箱体;
5—油气回收装置;6—进料口;7—温度传感器;8—中频加热电源;9—保温隔热层;10—电磁感应线圈;11—加热腔体;
12—粉碎刀头;13—传动轴;14—电机;15—液压升降装置;
16—传送带;17—质量流量计

图 2 中频电磁感应加热装置

的处理效率。这种方法在海洋平台可以适用,但由于其本身的安全问题没有得到解决,所以工艺并没有推广开来。

2.4 萃取法

采用不同溶质在溶剂中溶解度的差异原理,对作业废物中的油相进行萃取回收,达到油水与固相残渣的分离。萃取法具有高效、处理彻底等优势。Mohit 等^[19]在近期针对萃取法进行了探究,通过溶剂共混萃取法对含油污泥进行了萃取探究实验,有效分离了含油污泥中的油组分,但是回收溶剂、进行溶剂与油分的提炼仍然需要后续的处理。Zhu 等^[20]在溶剂中添加了等离子液体,使得油的回收率提高了约 15%,达到了高效萃取的目的。结果表明,这种 IL 增强溶剂萃取与非辅助溶剂萃取方法相比,是一种从油性污泥中回收油的更有效的方法,具有更高的采油率和更低的有机溶剂消耗。萃取法可以有效地回收油组分,但是相对萃取剂的消耗量也是巨大的,所以萃取法的经济实用性并不好。

2.5 化学清洗法

化学清洗法包括碱溶液清洗、表面活性剂破乳,以及最近兴起的纳米乳液清洗除油技术。刘旭等^[21]采用自主研发的清洗剂对含油废物进行分阶段清洗,研究了固液比、搅拌速度、搅拌时间、加热温度等工艺技术参数对化学清洗效果的影响,最后优选的结果使得绝干泥含油率 $\leq 1\%$ 。Duan 等^[22]采用 IFT 方法选用碳酸钠、脂肪醇乙氧基化物(AEO-9)、鼠李糖脂的复配溶液作为清洗剂对大庆油田产生的含油废物进行化学清洗处理。得到当清洗剂质量分数为 2%,清洗剂水溶液/污泥比为 3:1,清洗时间为 40 min,清洗温度为 50℃时,清洗后固体中的含油质量分数减少到不足 1%,符合我国对于含油废物排放的要求。随着纳米乳液发展,其应用越来越广泛,其中 Ye 等^[23]将其用在了含油废物的清洗过程中,由于纳米乳液有着超低的界面张力,能够减小颗粒表面的接触角和毛细作用力,实验结果表明,纳米乳液清洗工艺处理后的岩屑除油率达到 95.7%。随着清洗剂种类的增多,化学清洗法也在逐渐开始大规模应用。

2.6 生物处理法

生物处理技术是指微生物通过自身新陈代谢作用,将含油污泥中的石油烃类进行同化降解,将其逐步矿化,转变为无害物排放,最终消除污染。Sunita 等^[24]采用生物增强的方法处理油性污泥,在 56 d 内使含油废物降解了(82.13±1.21)%。使用结果

表明,HUBC 可用于修复油性污泥污染的土壤。这项研究为农业应用提供了一种值得注意的方法。张传涛等^[25]通过混合菌剂强化堆肥法处理含油污泥的试验对石油烃中正构烷烃、藿烷、甾烷降解规律进行分析。结果表明,7%的油泥经微生物强化堆肥处理,在 49 d 降解率可以达到 85%以上。生物处理是自然本质过程的强化,对环境友好,处理费用低,效果好,操作和设计也简单。但微生物的筛选比较困难,对高含油污泥的处理效果不是很好,处理周期也较长。目前含油污泥的生物处理技术主要有地耕法、堆肥法和生物反应器法。其中,地耕法和堆肥法需占用大量土地,而生物反应器法虽然相对省地,但有废渣排出。

3 新技术的发展与应用

在国内外学者的不断探索下,基于原先技术的不断改进,越来越多的新型环保技术工艺不断得到了发展,在海洋环境方面也得到了应用。

3.1 超声处理法

Luo 等^[26]在超声破乳方面进行了探究,确定油性污泥采油效率的声学参数和运行条件。在此基础上,分析了油泥的超声分解机理。结果表明,超声引起的冲击波等效应会破坏沥青质和固体颗粒之间的氢键,从而促进从油性污泥中回收油。由于超声设备搭建较为容易,占地面积小,并且处理周期短,如果处理后可以满足排放要求,就可以在海洋平台上推广应用。

3.2 新材料在处理海洋含油废物中的应用

海洋环保法的规范与含油作业废物处理难度的加大,亟需一种高效低能的处理方法。新材料的高速发展给含油废物处理带来了新应用,越来越多的学者由传统处理方法转向了新材料的研发与应用。相较化学法,新材料化学添加剂少,对环境造成的二次污染小。并且二次回收性能不会发生改变,同时又具有化学试剂的高效率,所以是当前研究的热门。当前,许多的新材料得到了应用,如同济大学^[27]发现的磁性纳米材料可以加速絮凝水分离,提高破乳效率;Xu 等^[28]采用改性的碳纳米管进行破乳实验,发现碳纳米管可以高效破乳。新材料的应用可以缩短处理周期,有效地解决海洋平台的堆积问题。

3.3 含油废物作为原料生产活性炭

结合当前“节能减排,变废为宝”的思想,含油钻屑及含油废物作为原料生产环保材料也成为当前的一大热点。Ali 等^[29]针对含油污泥热解产生活性

炭进行探究,研究产生的生物炭的结构特征和电化学性质,为含油污泥的高附加值利用提供了理论依据。对海上含油作业废物提供了指导性思想,拓宽了处理路径。

4 结论与技术展望

针对海上含油作业废物以及开采运输过程中产生的含油污泥进行了处理方法的探讨;对现有的处理方法和前沿技术进行了总结;对国内外海洋环境法律法规进行了总结;对海上平台处理集中点搭建困难、排放环境限制等问题进行了考虑,提出以下结论。

(1)海上含油废物处理要符合排放法律法规,要进行高效、彻底、环保的处理。

(2)结合当前所有的处理方法,进行联合工艺设计,如超声法-热化学、清洗复合、电化学-生物法,实现物理、化学、生物多方位结合,提高海上含油作业废物的处理效率。

(3)对含油作业废物进行分析,如结合方式、微观结构、组成、毒性等,给新处理方法提供支持。

(4)采取高效的随钻处理工艺,达到减量化要求,减少堆积,满足海洋排放标准。

参考文献

- [1] 许萍,杨晶.2018年中国能源产业回顾及2019年展望[J].石油科技论坛,2019,(1):8-19.
- [2] 李继峰,刘明.中国能源发展:改革开放四十年回顾与未来三十年展望[J].发展研究,2019,391(3):50-55.
- [3] Wang Zhoujie, Li Songyan, Jin Zhijun, *et al.* Oil and gas pathway to net-zero: Review and outlook [J]. *Energy Strategy Reviews*, 2023, 45: 101048.
- [4] Sun Pyo Kim. The UN convention on the law of the sea and new fisheries agreements in north East Asia [J]. *Marine Policy*, 2003, 27(2): 97-109.
- [5] Frank Maes. The international legal framework for marine spatial planning [J]. *Marine Policy*, 2008, 32(5): 797-810.
- [6] 佚名.油气进口量创纪录凸显能源安全问题 油企加大国内油气勘探开发力度[J].国际石油经济,2019,27(1):23-24.
- [7] GB 4914—2008.海洋石油勘探开发污染物排放浓度限值现行[S].
- [8] 崔红梅.我国海洋石油开发环境保护法律制度研究[D].成都:西南石油大学,2018.
- [9] 欧阳振远.海上石油钻探油污损害法律适用的对比分析[J].比较法研究,2012,(6):102-121.
- [10] 中华人民共和国海洋环境保护法[J].中国海洋法学评论,2017,(2):275-288.
- [11] 张洋.含油污泥资源化利用技术[J].化学工程与装备,2020,(6):282-284.
- [12] 马艳青.长庆油田含油污泥调剖剂的制备及性能研究[D].北京:中国石油大学,2017.
- [13] 陈文娟,靖波,胡科,等.海上油田含油污泥对污泥-聚合物混合液性能的影响[J].化工环保,2017,37(2):227-231.
- [14] 宋相和,纪怡璞.干化-焚烧联运技术在含油污泥处理中的应用[J].安全、健康和环境,2020,20(6):22-26.
- [15] 黄刚,陈明燕,李广超.伊拉克某油田含油污泥高温焚烧处理工艺[J].石油和化工设备,2018,21(7):88-90.
- [16] Lv Xu, Song Zhanlong, Yu Jun, *et al.* Study on the demulsification of refinery oily sludge enhanced by microwave irradiation [J]. *Fuel*, 2020, 279: 118-417.
- [17] Júnior Irineu Petri, Martins André Leibsohn, Ataíde Carlos H, *et al.* Microwave drying remediation of petroleum-contaminated drill cuttings [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 196(1): 659-665.
- [18] 赵会军,杨草来,吕孝飞,等.一种改进的处理含油污泥的中频电磁感应加热装置:CN109956641A[P].2019-07-02.
- [19] Mohit M A, Ghazban F, Omidvar B. Optimization of influential parameters of hydrocarbon recovery from waste oily sludge by solvent extraction using solvent blend [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2020, 192(6): 407.
- [20] Zhu Lingfu, Lin Zuhong, Tan Jie, *et al.* Application of hydrophobic ionic liquid [Bmmim][PF6] in solvent extraction for oily sludge [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, (28): 2294-2300.
- [21] 刘旭,李玉善.稠油区块含油污泥化学清洗方法研究[J].环境保护与循环经济,2020,40(1):24-28.
- [22] Duan Ming, Wang Xiaodong, Fang Shenwen, *et al.* Treatment of Daqing Oily Sludge by Thermochemical Cleaning Method [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 554(5): 272-278.
- [23] Ye Yan, Li Jiayue, Zhang Qingwen, *et al.* Nanoemulsion for oil-contaminated oil-based drill cuttings removal in lab [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(29): 18734-18740.
- [24] Sunita Varjani, Ashok Pandey, Vivek N. Upasani. Oilfield waste treatment using novel hydrocarbon utilizing bacterial consortium—A microcosm approach [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 745: 141043.
- [25] 张传涛,张璐,徐开慧,等.含油污泥石油烃在生物强化堆肥处理中降解特性研究[J].环境科学研究,2020,33(10):2378-2387.
- [26] Luo Xiaoming, Gong Haiyang, He Ziling, *et al.* Research on mechanism and characteristics of oil recovery from oily sludge in ultrasonic fields [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123137.
- [27] Nanotechnology-Nanoparticles. Findings from Tongji University Reveals New Findings on Nanoparticles (Acceleration of Floc-water Separation and Floc Reduction With Magnetic Nanoparticles During Demulsification of Complex Waste Cutting Emulsions) [J]. *Nanotechnology Weekly*, 2020, 49(13): 224-226.
- [28] Xu Haiyan, Jia Weihong, Ren Sili, *et al.* Magnetically responsive multi-wall carbon nanotubes as recyclable demulsifier for oil removal from crude oil-in-water emulsion with different pH levels [J]. *Carbon*, 2019, 145: 229-239.
- [29] Ali Zaker, Zhi Chen, An efficient superhydrophobic sludge-based activated char sponge for oil/water separation [J]. *Bioresource Technology Reports*, 2023, 21: 1013733. ■