

# 含油污泥多元无害化处理试验研究

梅洛洛, 王炳人, 徐周云, 洪祥议, 邵游凯, 刘巍, 欧阳凯, 王仁鹏

(中国石油大学(华东)储运与建筑工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘要:**提出了一种新型含油污泥处理技术<sup>[1-2]</sup>。通过实验确定了化学前处理最佳处理温度及 pH, 砂水比 $[m(\text{砂}):m(\text{水})]$ 越小, 处理效果越好, 最佳砂水比为 1:9; 生物处理中最佳降解速率出现在 50~60 h 处, 最大降解速率约为 70%; 处理后污泥作为调剖剂回注或进行烧结处理, 实现了含油污泥的减量化、资源化及无害化处理。

**关键词:**含油污泥; 生化处理; 降解速率; 调剖回注

**中图分类号:**TE991.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)11-0103-03

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.024

## Multiple and harmless treatment of oily sludge

MEI Luo-luo, WANG Bing-ren, XU Zhou-yun, HONG Xiang-yi, SHAO You-kai,

LIU Wei, OU Yang-kai, WANG Ren-peng

(College of Pipeline and Civil Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

**Abstract:** A novel oily sludge treatment technology is proposed. The optimum chemical pre-treatment temperature and pH are determined through experiments. Smaller ratio of sand and water leads to better treatment effect. Biological treatment occurs in 50-60 hours and the best degradation rate at the maximum degradation rate is about 70%. After the rejection or baking treatment of treated sludge as profile agent, the reduction, recycling and safe disposal of oily sludge can be achieved.

**Key words:** oily sludge; biochemical treatment; degradation rate; profile reinjection

目前,我国石油石化行业平均每年产生 80 万 t 罐底泥、池底泥<sup>[1-3]</sup>。含油污泥中含有大量苯系物、酚类、萘、蒽等有恶臭的有毒物质。如果不加以处理直接排放,不仅严重污染环境,而且造成资源的浪费。

目前,国外比较成熟的含油污泥处理方法主要有萃取法、离心分离法、干燥焚烧法、生物处理法等方法<sup>[4]</sup>。其中,生物处理法是目前处理效果及经济效益良好的一种处理手段,通过筛选菌种对含油污泥进行高效降解,其难点是菌种的培育<sup>[5-6]</sup>。

针对含油污泥物性复杂的特点,笔者提出一种新方法——含油污泥的多元无害化处理技术,该方法综合多种单一含油污泥处理方法,充分做到污泥处理的减量化、资源化、无害化。该方法既回收了污泥残油,又使残留的污泥得到了生态处理和利用,杜绝了焚烧、坑埋等处理方法的二次污染<sup>[7]</sup>。

## 1 设计方案

### 1.1 化学前处理

#### 1.1.1 含油污泥成分分析

根据油田含油污泥组成复杂的特点,对不同组分的分析采用不同的方法,含油量分析采用淋浸法,含水量分析采用蒸馏法。根据以上的方法简单测量

胜利油田孤东采油厂含油污泥的油、水、泥沙的比例分别为 50.1%、2% 和 47.9%

为了更好地回收污泥中的原油,利用芳烃化合物色-质谱图测量了污泥中原油中烃类化合物的组成,如表 1 所示。

表 1 含油污泥中原油组分(质量分数) %			%
烷烃	芳烃	非烃	沥青质
41.01	21.35	25.84	4.75

由表 1 中可以看出,含油污泥中的原油轻质烷烃的比例较大,有很大的经济价值。

#### 1.1.2 含油污泥的化学前处理

含油污泥的化学前处理就是利用汽油或其他有机溶剂在添加部分表面活性剂的基础上对含油泥砂反复进行冲洗,直到清洗到泥砂达到预定的标准,然后将泥砂和有机溶剂进行分离。将含有原油的有机溶剂进行加热蒸馏,提取原油的同时回收有机溶剂重新利用。进行含油污泥化学前处理的目的是回收多数的原油,降低含油量,方便下步含油污泥的处理。

由于化学前处理过程中加有表面活性剂,为了达到最佳的处理效果,实验过程中测定了化学前处理的最适宜温度和最佳 pH,如图 1 所示。

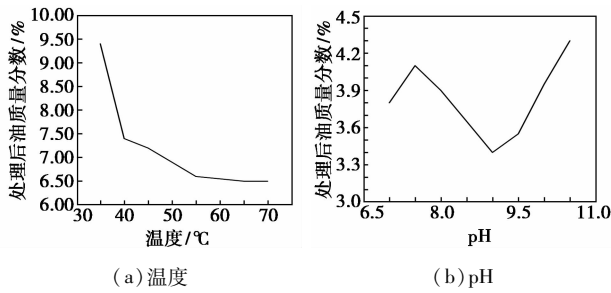


图 1 不同操作条件下化学前处理效果

由图 1 可以看出,随着温度的升高,经化学前处理后污泥残余量急剧下降,当温度超过 50℃ 时,下降趋势明显减缓,最佳处理温度约为 65℃;污泥残余量随 pH 增加呈现出先增后减再增趋势,最适宜处理 pH 在 9 附近。

在含有污泥的化学前处理过程中,砂水质量比的大小对其处理效果也有明显影响。试验中,取油泥 5.4 kg,均分为 9 份,选取 9 组不同砂水质量比,分别为 1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9、1:10,补水量均为 400 mL,采用淋浸萃取法测定处理后污泥含油量,结果如图 2 所示。

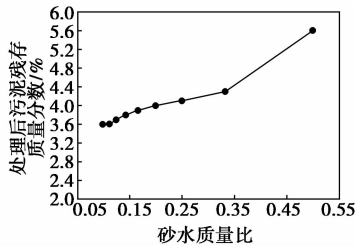


图 2 不同砂水质量比条件下化学前处理效果

由图 2 可以看出,随着砂水质量比的逐渐增大,处理后原油残存量越大,即砂水质量比越小,处理效果越好,最佳砂水质量比为 1:9。其内在原因为化学用水量越大,淋浸萃取过程中有利于泥砂与原油分层。

根据多次实验结果,含油污泥经化学前处理后,含油量在 3.6%~4% 之间,不符合国家规定的排放标准。化学前处理室内处理效果对比如图 3 所示。

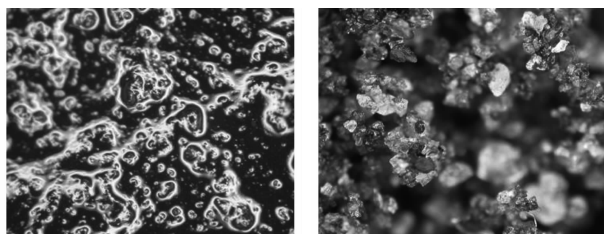


图 3 含油污泥化学处理前后对比

### 1.2 生物处理

生物处理方法就是通过人工筛选细菌,利用细菌的代谢活动,分散剥离或者降解泥砂中的原油,从而实现含油污泥处理的技术<sup>[8]</sup>。

#### 1.2.1 菌种筛选

为了能在短时间内筛选出高效降解石油污染物菌种,结合现有的实验条件,从一开始就从长期被原油污染的土壤进行筛选,然后用原油培养基进行驯化优化,不断增强其降解石油污染物性能。具体采用的筛选过程如图 4 所示。

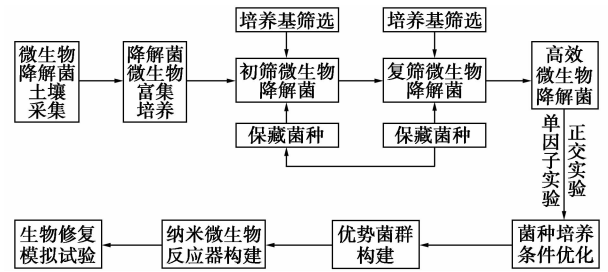


图 4 菌种筛选流程

#### 1.2.2 菌种复筛

菌种复筛即选取对目标物质有较高降解率的菌株进行后续实验。为了强化所分离菌株对石油污染物的降解能力,对所筛选出的单一菌株进行以某种石油烃类为唯一碳源的降解性能研究。由于菌种降解石油具有选择性,则首先需要对上述所筛菌株进行进一步驯化与优化。

经过菌种筛选、分离和纯化,共筛选出降解原油的细菌 89 株。通过比较培养体系前后原油含量的变化,复筛得出 17 株原油降解率在 50% 以上的单一菌种,可用于降解性能实验研究,其中 13 株菌种 7 d 原油降解比较明显,降解率达到 65% 以上;其中的 6 株菌种 7 d 原油降解率超过 80%。如表 2 所示。

表 2 单一菌种对石油污染物的降解效果

菌种类型	A	B	C	D	E	F	G
降解率/%	86	71	88	67	82	90	77
菌种类型	H	I	J	K	L	M	
降解率/%	94	81	73	89	74	63	

#### 1.2.3 含油污泥生物处理室内试验

测定微生物的数量有多种不同的方法,本实验中采用比浊法测定。由于细菌悬液的浓度与光密度(OD 值)成正比,因此可利用分光光度计测定菌悬液的光密度来推知菌液的浓度。

将筛选出的 2 株单一菌种 H 和 F 由斜面接入各自的葡萄糖发酵培养基中,摇床培养 24 h,按

10% 的接种量接种到无机盐培养基,在 30℃、160 r/min 条件下摇床培养,将经过室内化学前处理的低含油污泥放在图 5 所示的简易实验装置中,进行含油污泥生物处理对比实验。每隔 10 h 取样 1 次,用 721 可见分光光度计测定菌体量  $OD_{600\text{nm}}$  值,UV-2100 测定吸光度  $A$ ,获得菌株生长与石油降解率的关系。其  $OD_{600}$  值和降解率与时间的关系分别如图 6 所示。

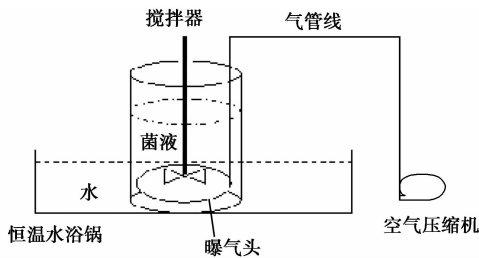


图 5 生物处理室内实验简易装置

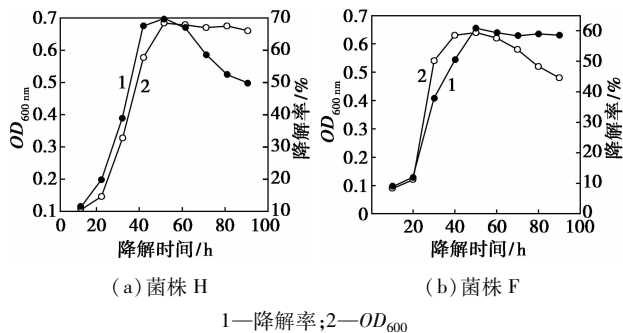


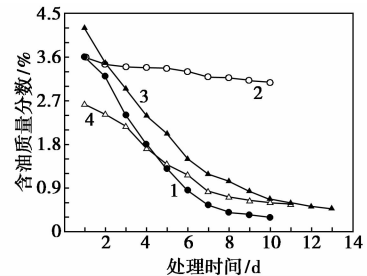
图 6 高效石油降解菌的生长及降解曲线

由图 6 可以看出,菌株 H 和菌株 F 的生长规律类似,在死亡期之前他们的生长趋势和对石油的降解过程是同步的,表明该菌能利用石油生长并对石油有较好的降解作用。在最初的 20 h,菌株处于适应期,生长极其缓慢,对石油降解也较弱;在 20 ~ 50 h 期间,菌株处于对数生长期,菌株利用石油合成自身生长所需要的营养物质,菌体量增加较快,对石油降解作用加强;50 ~ 60 h 菌株的生长和对石油的降解均达到最佳状态,处于最稳定生长阶段;然后在接下来的时间里  $OD$  值几乎不变,说明菌种经历减数增长长期后开始进入内源呼吸阶段。在 60 h 之后,菌株开始进入衰退状态,对石油的降解极其缓慢,此时培养时间的增加对石油的降解效果影响不明显。

综上所述,在 60 h 内达到如此高的降解效果 (70% 以上),说明菌种对石油的降解能力非常强。另外在降解过程中,2 株菌在后几天降解过程中出现了明显的菌胶团,呈现出乳白色的小团粒,使得周围液体反倒变得较为澄清,这也是其  $OD_{600\text{nm}}$  值下降的原因之一。

#### 1.2.4 含油污泥多元无害化处理现场试验

在室内实验成功以后,利用孤东采油厂现场油泥(主要有高含油、低含油和落地油泥)进行了现场试验,试验结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出,生物处理对于初始含油质量分数高的污泥处理效果最好,在较短的周期内即达到了国家规定的排放标准。而对于地含油污泥及落地油泥,相应处理周期较长。



1—高含油污泥;2—落地油泥;3—低含油污泥;4—空白处理

图 7 不同类型含油污泥处理后含油量变化曲线

### 1.3 含油污泥生化处理技术经济可行性分析

含油污泥生化处理经济分析如表 3 所示。

表 3 含油污泥生化处理经济分析 元/t

类别	化学前处理成本		生物处理成本				其他成本
	药剂费	水电费	菌种费	激活剂	水电费	电费	
数目	33	7	2.5	12	15	7.2	10.3
分类成本	42.5		54.5				10
总成本	107						

假定每吨含油污泥中的含油量为 45%,则经过生化处理后可以回收其中 95% 的原油,当前的油价为 3 700 元/t,则回收的原油可以收入 1 631.7 元,扣除含油污泥生化处理技术的成本 107 元,总计处理每吨含油污泥的收入是 1524.7 元。

#### 1.4 含油污泥调剖回注

污泥调剖是利用采出水中的含油污泥与地层有良好配伍性,以含油污泥为基本原料,采用化学处理方法,加入适量的添加剂,悬浮其中的固体颗粒,延长悬浮时间,增加注入深度,有效地提高封堵强度,并使油组份分散均匀,形成均一、稳定的乳状液,从而进行调剖的方法<sup>[9]</sup>。经过化学前处理的含油污泥达不到排放国家标准,尤其是初始含油量较低的污泥进行生物处理周期较长,成本相对较高。应用于油田调剖,不仅解决了含油污泥处理问题,同时经过化学前处理的污泥,由于含油量明显下降,与油田注水井周围地层的含油量相当,因此进行调剖时地层有更好的配伍性,调剖效果相对于常规调剖方法有明显的提高<sup>[10]</sup>。

(下转第 107 页)

有限公司生产;赖氨酸二异氰酸酯(LDI),阿法埃莎化学有限公司生产;1,4-丁二醇(BDO),北京化工厂生产;二月桂酸二丁基锡, Sigma 公司生产;2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱(MPC),南京乐天然研究所生产;三-(2-氨基乙基)胺(TAEA),Alfa 公司生产,试剂均为分析纯。

EQUINOX 55 型傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司生产;Varian INOVA-400 核磁共振仪,美国 Varian 生产;NDJ-8S 数字显示黏度计,上海沪粤明科学仪器有限公司生产;WD4005 型电子万能试验机,中国科学院长春科新公司试验仪器研究所生产;Quanta 600FEG 型场发射扫描电镜,美国 FEI 公司生产。

## 1.2 聚碳酸酯基聚氨酯的合成

采用溶液预聚体法合成聚碳酸酯基聚氨酯:在氮气保护下,加一定量聚碳酸酯二元醇(PCDL)到四口烧瓶中,待反应温度升到 92℃,真空下脱水 1 h;体系温度降至 80℃后,加一定量的 LDI 和催化剂二月桂酸二丁基锡,持续反应 2 h,停止加热,待生成的聚合物温度降至 65℃,向体系中加入扩链剂 1,4-丁二醇进行扩链反应,保持反应 1.5 h 后终止加热,强力搅拌下采用去离子水对聚氨酯进行乳化处理,再向反应液中加入碱调节 pH,继续搅拌,待合成的产品呈均相乳液,真空干燥 24 h 待用。合成产物 PCU 结构式如图 1 所示。

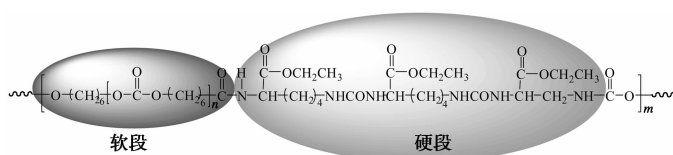


图 1 聚碳酸酯基聚氨酯的结构简式

## 1.3 聚碳酸酯基聚氨酯(PCU)膜表面仿生改性

### 1.3.1 PCU 膜表面接枝氨基

采用四氟乙烯板将乳液制成 1 mm 厚的均匀胶膜,真空干燥至恒重,将制备好的 PCU 薄膜裁剪成一定规格。将一定量的 PCU 薄膜以及 LDI 溶于无水甲苯中,加入一定量催化剂二月桂酸二丁基锡,50℃搅拌反应 3~4 h。反应结束后,用无水甲苯反复冲洗薄膜以除去未反应的 LDI 以及催化剂,将薄膜室温下真空干燥至恒重。然后在烧瓶中加入一定量活化后的 PCU 膜及 TAEA 溶于无水甲苯中,30℃下恒温反应 24 h,将反应后的薄膜同样用无水甲苯反复冲洗后真空干燥至恒重。

### 1.3.2 PCU 膜表面迈克尔加成接枝 MPC

称取一定量的 MPC 溶解于无水乙醇中,放入几片制备的表面氨基化的 PCU 膜,40℃下恒温反应 2 d,反应后的膜用无水乙醇淋洗 3 次,40℃下真空干燥至恒重。聚碳酸酯聚氨酯表面接枝 MPC 的反应过程如图 2 所示。

(上接第 105 页)

## 2 结论

(1)通过试验研究对比确定了化学前处理最佳处理温度及 pH 分别为 65℃和 9,砂水质量比越小,处理效果越好,最佳砂水质量比在 1:9 附近取得。

(2)通过测定菌体量 OD600 nm 值,得出生物处理中,在最初的 20 h,菌株处于适应期,生长极其缓慢,对石油降解也较弱;在 20~50 h 期间,菌株处于对数生长期,菌株利用石油合成自身生长所需要的营养物质,菌体量增加较快,对石油降解作用加强;50~60 h 菌株的生长和对石油的降解均达到最佳状态,最优降解速率约为 70%。

(3)经济性分析对比表明,生化处理含油污泥具有很好的经济可行性。

## 参考文献

[1] 杨双春,刘国斌,张金辉,等.国内外含油污泥处理技术研究进

展[J].现代化工,2012,32(11):36-41.

[2] 邓波,桂召龙.草桥油田污泥资源化的研究[J].油气田地面工程,2004,23(1):15-19.

[3] 赵丽华,李季.中原油田污泥固化处理[J].安全与环境工程,2012,11(4):245-249.

[4] 刘子龙,王荣莎.含油污泥资源化技术的研究及应用[J].石油天然气学报,2006,28(4):36-39.

[5] 李科,胡荣.含油污泥开发应用技术研究[J].武汉理工大学学报,2011,23(10):145-151.

[6] Tahhan R A, Abu-Ateih R Y. Biodegradation of petroleum industry oily-sludge using Jordanian oil refinery contaminated soil[J]. International Bio deterioration & Biodegradation, 2009, 63(8):1054-1060.

[7] 赵金献.油田污泥处置技术[J].油气田地面工程,2003,22(4):46-49.

[8] 彭鹤威,阎光绪,刘晓春,等.原油降解菌的分离及其降解能力[J].化工进展,2008,27(4):531-534.

[9] 胡雪滨,邓卫东,肖文.含油污泥调剖剂的研制与应用[J].油田化学,2004,21(3):251-254.

[10] Chu C P, Lee D J. Centrifugation of polyelectrolyte flocculated clay slurry[J]. Separation Science And Technology, 2002, 37(3):591-605. ■