

超临界水氧化处理含油污泥研究

荆国林^{1,2}, 霍维晶¹, 崔宝臣¹

(1. 大庆石油学院化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:用超临界水氧化法处理模拟含油污泥和实际含油污泥, 结果表明实际含油污泥的处理效果要好于模拟含油污泥, 在反应温度 440℃、反应停留时间 10 min、反应压力 24 MPa、氧化剂双氧水用量为理论值的 5 倍, 含油污泥原油去除率可达 98.4%。在相同条件下模拟含油污泥的去除率为 93.15%。

关键词:超临界水氧化; 含油污泥; 去除率; 污泥处理

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)01-0053-03

Study on supercritical water oxidation of petroleum sludge

JING Guo-lin^{1,2}, HUO Wei-jing¹, CUI Bao-chen¹

(1. Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China;

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: The simulated oily sludge and real petroleum oily sludge are treated by the supercritical water oxidation. The experimental results show that the oil removal rate of petroleum oily sludge can reach 98.4% when the reaction temperature is 440℃ with 10 min of residence time, under 24 MPa of reaction pressure, and 5 times of hydrogen peroxide theoretical amount. At the same conditions the oil removal rate of the simulated one is 93.15%.

Key words: supercritical water oxidation; oily sludge; removal; sludge treatment

含油污泥是石油生产的“伴生品”, 也是石油生产的主要污染源之一, 主要由油井产出液中含油的大量泥砂在沉降罐中沉积而成。目前处理含油污泥主要是生物处理法^[1-2], 或者制成公路原料^[3]、补充燃料^[3]、固化材料^[3]、工业制陶原料^[4]等。将超临界水氧化法(SCWO)^[5-6]用于处理各种有毒化学物质、造纸污水、城市污水、人类代谢废物和生物污泥的研究已经取得成功^[7-11]。目前一些欧美发达国家对 SCWO 进行有机污染处理应用研究已达到了中试规模^[12], 我国在这方面的研究大多处于实验阶段^[13]。笔者以 SCWO 处理含油污泥, 实验对模拟含油污泥及实际油田产生的含油污泥进行研究, 考察用超临界水氧化法处理含油污泥的可行性。

1 实验部分

含油污泥超临界水氧化反应的实验研究主要是考察反应温度、反应压力、反应停留时间、氧化剂浓度等实验参数对含油污泥降解率的影响, 寻求最佳的操作条件。实验所用的含油污泥来自大庆某采油厂, 经分析组成为含油 42.8%、含水 55.4%、泥沙

1.8%。模拟的含油污泥由原油、水和泥沙组成, 含量与实际污泥相同, 以便对比研究。

装置为自行设计的高温高压超临界流体间歇反应系统, 包括加热器、反应器、分离器等主要设备。实验前用氮气对系统进行吹扫, 排出装置内的空气, 氧化剂选用 H₂O₂, 反应器中装有含油污泥, 反应压力和温度分别由压力表和热电偶测量。整套系统不需要高压泵的自增压系统, 可以通过控制向反应器中加水量及加热温度的不同来控制反应器的压力, 仅在注入 H₂O₂ 时使用了压力泵。装置采用 1Cr18Ni9Ti 制造, 反应器的容积为 600 mL。

稀释后的污泥和 SCWO 反应收集液的 COD 采用 GB 11914-89 重铬酸钾法来测定。反应后的气相产物和液相产物用气相色谱进行分析。SCWO 体系中加入氧化剂量一般为理论需求量的倍数^[14-15], 实验中双氧水对理论需求量的倍数用 n 表示(以下简称倍量)。

2 结果与分析

2.1 模拟含油污泥处理结果

图 1(a)是初始含油污泥质量浓度为 2.5 g/L、

收稿日期: 2007-10-07

基金项目: 中国石油天然气集团公司中青年创新基金(05E7050); 哈尔滨工业大学博士后启动基金

作者简介: 荆国林(1969-), 男, 博士, 副教授, 主要从事环境工程方面研究, 0459-6503502, jglhgd@163.com。

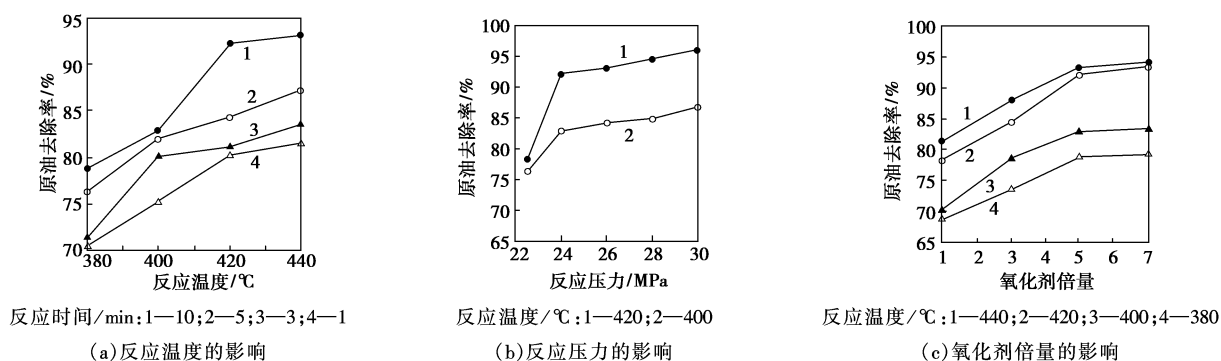


图 1 反应温度、反应压力和氧化剂对模拟污泥原油去除率的影响

过氧化氢的倍量为 5、压力 24 MPa 时,反应温度及停留时间对模拟含油污泥中原油去除率的影响。随着温度升高、停留时间延长,原油的去除率都呈增加的趋势。与反应停留时间相比,温度对原油去除更敏感。温度较低时(400℃左右)原油的去除率较低,但温度低时去除率增加的趋势要比温度高时明显。含油污泥原油去除的合适温度为 420 ~ 440℃,反应时间控制在 10 min 左右比较适宜。

图 1(b)是初始含油污泥质量分数为 2.5 g/L、过氧化氢的倍量为 5、反应时间为 10 min 时,反应压力对含油污泥原油去除率的影响。可看出原油去除率随着反应压力的增加均有增加趋势。当压力超过 24 MPa 时,原油去除率呈平缓上升趋势。故反应压力控制在 24 ~ 30 MPa 比较适宜。

图 1(c)是初始含油污泥质量浓度为 2.5 g/L、反应压力 24 MPa、反应时间 5 min 时,氧化剂的倍量对含油污泥原油去除率的影响。随实际 H₂O₂ 量与理论需求量之比的增加,含油污泥原油去除率增加,当

H₂O₂ 的倍量超过 3 后,含油污泥原油去除率增加呈平缓趋势。实际 H₂O₂ 的倍量为 3 ~ 7 比较适宜。

2.2 实际含油污泥处理结果

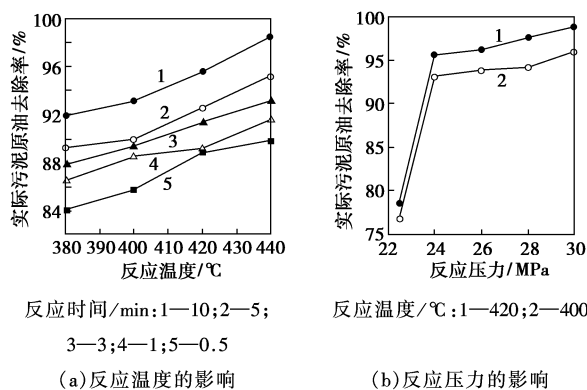


图 2 反应温度和反应压力对实际污泥原油去除率的影响

图 2 是反应温度和反应压力对实际含油污泥原油去除率的影响,同时也可看出反应停留时间对实际含油污泥原油去除率的影响。实际含油污泥原油

(上接第 52 页)

3 结语

分析显示,进水 C/P 比是影响 UniFed SBR 工艺中磷去除效率的重要因素。当进水 C/N 比为 6、充水比为 33% 时,33 为 C/P 比的临界值,当 C/P 比 ≥ 33 时,P 可以 100% 完全去除,出水中检测不到 PO₄³⁻ 浓度;而当 C/P 比 < 33 时,P 的去除率随 C/P 比的下降而线性降低。进水 C/P 比对 UniFed SBR 工艺 TN 的去除影响较小,对 COD 的去除没有影响。

参考文献

[1] 赵晨红,彭永臻.新型 UniFed SBR 生物除磷脱氮工艺[J].中国给水排水,2006,22(12):14-17.
 [2] Keller J, Watts S, Battye-Smith W, et al. Full-scale demonstration of bio-

logical nutrient removal in a single tank SBR process[J]. Wat Sci Tech, 2001,43(3):355-362.
 [3] Janssen P M. Operating experience on two full-scale plants, retrofitted for biological phosphorus removal nutrient removal from wastewaters[M]. Pennsylvania: Technomic Publishing Company Inc., 1992.
 [4] Andrew J S, David J. Enhanced biological phosphorus removal from wastewater by biomass with different phosphorus contents: Part I. Experimental results and comparison with metabolic models[J]. Wat Environ Res, 2003,75(6):485-498.
 [5] Randall C W, Barnard J L, David H S. Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal[M]. Pennsylvania: Technomic Publishing Company Inc., 1992.
 [6] 王晓莲,王淑莹,彭永臻.进水 C/P 比对 A₂O 工艺性能的影响[J].化工学报,2005,56(9):1765-1770.
 [7] 赵晨红,彭永臻,乔燕曦,等.空气堰排水 UniFed SBR 工艺的微机自动控制研究[J].中国给水排水,2007,23(3):14-18.
 [8] 赵晨红,彭永臻,石枫华,等.UniFed SBR 工艺除磷脱氮机理研究[J].环境工程学报,2007,1(9):1-5. ■

去除率的变化规律与模拟含油污泥原油去除率的变化规律相同,含油污泥原油去除率随反应温度升高、反应停留时间延长和反应压力增加而提高,最佳操作条件与处理模拟含油污泥相同。

2.3 模拟含油污泥与实际含油污泥对比

笔者从反应温度、反应停留时间、反应压力和氧化剂剂量几个方面考察了反应初始条件对原油去除率的影响。结果显示,在相同反应条件下实际含油污泥的原油去除率要高于模拟含油污泥。在反应停留时间为 10 min、反应温度为 440℃、反应压力 24 MPa、双氧水倍量为 5 时,模拟含油污泥的原油去除率为 93.15%,而实际含油污泥的原油去除率可以达到 98.4%。

造成实际含油污泥去除率要比模拟含油污泥好的原因有多方面。首先实际含油污泥从原油开采到后期污水处理过程中加入了大量化学试剂,里面含有原油、细菌、盐类、腐蚀产物、凝聚剂、缓蚀剂、阻垢剂、杀菌剂等水处理药剂,所以实际含油污泥的成分比模拟含油污泥成分复杂,有些化学试剂更易降解,更易被氧化。此外,模拟含油污泥时泥沙用的是地表泥沙,而实际油田中的含油污泥中的泥沙经能谱分析,主要成分是黏土,其谱图见图 3。实际含油污泥中泥沙主要成分为 Al、Si、Ca,根据采油含油污泥的形成过程,水与地层岩石的接触过程中,岩石中的黏土矿物会发生膨胀,形成固体悬浮物,在采油过程中随油、水一起采出地面,这些黏土矿物是由硅铝酸盐组成的,在沉降罐中沉降。硅铝酸盐的存在可以促进含油污泥中原油的氧化降解,在体系中可起到催化剂的作用^[16]。

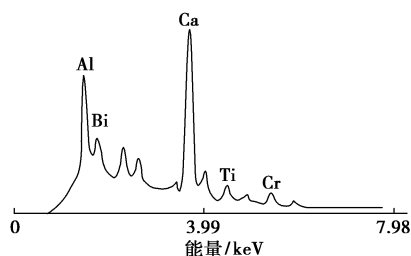


图 3 能谱分析图

3 结语

实验结果表明用超临界水氧化法处理含油污泥是可行的,处理效果也很好。与其他方法相比,超临界水氧化法处理油田含油污泥处理效果好,去除率可达 98.4%。目前有许多从含油污泥回收原油的方法,与超临界水氧化法结合使用,可以实现含油污

泥资源化、无害化。该方法是目前国内比较新的油田含油污泥处理技术,此方法成熟后可以彻底解决油田含油污泥难处理的问题。可以提高资源的利用率,减少工业废物的产生与排放,具有广泛的工业应用前景。

参考文献

- [1] Kriipalu M, Marques M, Nammari D R, *et al.* Bio-treatment of oil sludge: The contribution of amendment material to the content of target contaminants, and biodegradation dynamics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148(3): 616 - 622.
- [2] Ayotamuno M J, Okparanma R N, Nweneka E K, *et al.* Bio-remediation of a sludge containing hydrocarbons[J]. *Applied Energy*, 2007, 84(9): 936 - 943.
- [3] AL-Futaisi A, Jamrah A, Yaghi B, *et al.* Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141(3): 557 - 564.
- [4] Monteiro S N, Vieira C M F, Ribeiro M M, *et al.* Red ceramic industrial products incorporated with oily wastes[J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21(11): 2007 - 2011.
- [5] Cocero M J, Alonso E, Sanz M T, *et al.* Supercritical water oxidation process energetically self-sufficient operation[J]. *J Supercrit Fluids*, 2002, 24(1): 37 - 46.
- [6] Cocero M J, Alonso E, Sanz M T, *et al.* Comparative study of air and oxygen as oxidant agents for supercritical water oxidation[C]//Proceedings of the 8th Meeting on Supercritical Fluids, Chemical Reactivity and Material Processing in Supercritical Fluids. Bordeaux, 2002(Tome 2): 695 - 702.
- [7] Veriansyah B, Kin Jae-Duck. Supercritical water oxidation for the destruction of toxic organic wastewaters: A review[J]. *J Environmental Sciences*, 2007, 19(5): 513 - 522.
- [8] Söğüt O Ö, Akgün M. Treatment of textile wastewater by SCWO in tube reactor. *J Supercrit Fluids*, 2007, 43(1): 106 - 111.
- [9] Svanström M, Fröling M, Modell M, *et al.* Environmental assessment of supercritical water oxidation of sewage sludge[J]. *J Resources, Conservation and Recycling*, 2004, 41(4): 321 - 338.
- [10] Savage P E. Organic chemical reactions in wupercritical water[J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99: 603 - 628.
- [11] Mizuno T, Coto M, Kodama A, *et al.* Supercritical water oxidation of a model municipal solid waste[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 2807 - 2810.
- [12] Holmber K. Natural surfactants[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001, 6: 148 - 159.
- [13] 李庆忠, 张忠智, 王洪君, 等. 一株降解煤油的兼性厌氧菌的分离与鉴定[J]. *微生物学通报*, 2002, 19(2): 34 - 37.
- [14] Kritzer P, Dinjus E. An assessment of supercritical water oxidation (SCWO). Existing problems, possible solutions and new reactor concepts[J]. *Chem Eng J* 2001, 83(3): 207 - 214.
- [15] Casal V, Schmidt H. SUWOX-a facility for the destruction of chlorinated hydrocarbons[J]. *J Supercrit Fluids*, 1998, 13(1/2/3): 269 - 276.
- [16] 朱妙琴. 柱撑粘土结构、性能及应用综述[J]. *浙江教育学院学报*, 2004, 11(6): 60 - 65. ■