含油污泥流化悬浮焚烧技术及污染物排放

万志鹏, 马玉峰

(中国石化集团胜利发电厂, 山东 东营 257087)

摘要:为了实现含油污泥的低成本、规模化、资源化、无害化处理,胜利油田采用流化-悬浮焚烧锅炉处理含油污泥,使焚烧污染物排放达标。介绍了流化-悬浮焚烧锅炉处理的工艺流程,分析了焚烧技术,焚烧污染物 SO_2 、 NO_x 排放量,二噁英污染物排放量,烟气中粉尘排放量,焚烧余热利用的技术特点。对含油污泥焚烧后的灰渣易燃性和灰渣毒性进行了分析,并对焚烧灰渣再利用进行了论述。含油污泥流化焚烧处理系统实现了环保与资源综合利用的双重效果,项目建成后减少了含油污泥对胜利油田的环保治理压力,累计处理含油污泥 26 万 t,产生了良好的环保效益与社会效益。

关键词:含油污泥;焚烧;流化床锅炉;水煤浆;资源化利用;灰渣利用

中图分类号:TE992.3 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2015)01-0121-04

Oily sludge fluidization-suspension incineration technology and pollutant emission analysis

WAN Zhipeng, MA Yufeng

(Shengli Power Plant, SINOPEC, Dongying 257087, China)

Abstract: In order to utilize the oily sludge comprehensively at low cost, the technology of fluidization suspension combustion boiler was adopted to treat oily sludge in Shengli oil field. The paper introduced the technological process of the boiler, investigated the incineration technology, determined the emissions of dioxin, dust in flue gas, SO_2 , NO_x , researched the waste heat utilization characteristics as well as the inflammability and toxicity of ash. Since the fluidization suspension combustion boiler was built, it has treated the oily sludge 2.6×10^5 tons, the environmental and social benefits were significant.

Key words: oily sludge; incineration; fluidized bed; coal water slurry; resource utilization; ash utilization

0 引 言

石油勘探开发行业,每年产生近百万吨的油泥、油砂^[1]。含油污泥主要产生在油田开采和炼油过程,按来源可分为 3 种类型:①油田开采过程中,原油渗入地面土壤,形成油泥称为落地油泥;②各种储油罐自然沉降中产生的油泥称为罐底泥;③“炼油厂三泥”,包括隔油池底泥、溶气浮选浮渣和剩余活性污泥等。含油污泥内含有烷烃、环烷烃、芳香烃、胶质、沥青质及石蜡等物质,其物质组成与原油基本相同,若直接与自然环境接触,会对土壤、水体和植被造成较大污染^[2],同时也意味着石油资源的浪

费。《国家危险废物目录》将含油污泥列入编号为 HW08 的含油废物类。无论是从环境保护和回收能源的角度出发,还是从国家法律法规要求的角度考虑,科学、有效地解决含油污泥处理难题对石油行业的可持续发展具有重要意义。

1 胜利油田含油污泥物性

由于来源不同,含油污泥的组分、性质也不尽相同。沉降罐的油泥黏稠,含油较多,乳化严重,颗粒细密,杂质少,呈明显的、分布均匀的油泥状态;油罐底泥含油多,杂质以砂石和泥为主;落地油泥中含有大颗粒砂石,含油分布不均,原油、泥砂组分比例变

收稿日期:2014-06-05;责任编辑:孙淑君 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2015.01.028

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAC24B00)

作者简介:万志鹏(1977—),男,湖北仙桃人,工程师,主要从事热能工程设计与科研工作。E-mail:wanzp1234@163.com

引用格式:万志鹏,马玉峰.含油污泥流化悬浮焚烧技术及污染物排放[J].洁净煤技术,2015,21(1):121-124.

WAN Zhipeng, MA Yufeng. Oily sludge fluidization-suspension incineration technology and pollutant emission analysis[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(1): 121-124.

化较大。

尽管各种含油污泥的组分、性质不同,但从含油污泥的物质构成看,国内各油田产生的含油污泥主要构成都是由原油、泥砂和水混合构成。表1是胜利油田不同来源含油污泥的物质组成。

表1 胜利油田含油污泥检测结果

来源	含油率/%	含泥砂率/%	含水率/%
孤岛采油厂	14.4	52.3	33.3
现河采油厂	2.35	69.75	27.9

石油来自于地下深处的不同岩层,据统计,石油中含有59种微量元素,其中金属元素45种,包括Hg、Cd、Pb、Cr、As等生物毒性显著并对环境产生污染的重金属。国家针对重金属的生物毒性会对环境和农田造成的破坏,出台了GB 42842—1984《农用污泥中污染物控制标准》和GB 15618—1995《土壤环境质量标准》,控制和减少重金属的排放对自然环境的危害。含油污泥中的重金属一部分来自油矿岩层,另一部分来自地表土壤。表2是胜利油田含油污泥有害重金属含量的检测结果。

表2 胜利油田含油污泥金属离子分析

项目	检测结果/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	GB 42842—1984 中 性碱性土壤($\text{pH} \geq 6.5$)
镉及其化合物(以Cd计)	0.34	20
汞及其化合物(以Hg计)	0.029	15
铅及其化合物(以Pb计)	22.6	1000
铬及其化合物(以Cr计)	77	3000
砷及其化合物(以As计)	7.38	75
铜及其化合物(以Cu计)	29	500
锌及其化合物(以Zn计)	158	1000
镍及其化合物(以Ni计)	33	200

注:含油污泥样品经脱水处理,含水35%

从表2可看出,胜利油田含油污泥中重金属含量非常低。以汞为例,含油污泥中汞含量为0.029 mg/kg,远低于任德贻等^[3]计算我国煤炭中汞的平均值0.188 mg/kg。含油污泥的检测数据,除矿物油外,全部符合《农用污泥中污染物控制标准》的要求。

2 含油污泥流化焚烧处理技术

2.1 焚烧技术特点

含油污泥的处理以减量化、资源化、无害化为原则。目前,处理方式主要有固化焚烧法、分离法、生

物降解法、回注法、掩埋法等,这些方式都存在着处理成本高、二次污染、操作复杂、不具备大规模工业化生产条件等弊端^[4-7]。

胜利油田采用循环流化-悬浮焚烧技术对含油污泥进行无害化处理,此法克服了传统焚烧方式中焚烧不彻底、耗能大、需干化、造粒预处理、存在二次污染、成本较高等问题,系统操作简单、处置能力强、成本低,实现了规模化、工业化处置含油污泥。

含油污泥流化焚烧处理系统流程如图1所示。

图1 含油污泥流化焚烧处理流程

此系统较强的含油污泥处理能力主要体现在:

- 1) 适应能力强。含油污泥来料无论干、湿、黏、稀,只需进行简单的过滤处理,将直径大于12 cm的块状异物去除,便能通过本系统中的输送泵及炉前粒化给料装置进入焚烧炉内,直接进行焚烧处理。
- 2) 可适应含油污泥热值的大幅度波动。鉴于含油污泥热值不稳定、含水量较大等因素,本系统采用以“水煤浆流化-悬浮燃烧技术^[8]”为基础的异密度循环流化床^[9]锅炉作为专用焚烧锅炉。锅炉以水煤浆作为伴烧燃料,在炉内稳定燃烧的基础上,投入含油污泥进行焚烧处理。水煤浆燃料系统简单、可靠且反应迅速,保证了含油污泥的热值大幅度波动时锅炉的燃烧稳定性,维持含油污泥焚烧锅炉的连续、稳定运行。
- 3) 焚烧处理量大。本焚烧系统,可处理含油污泥7 t/h,单台锅炉年处理量可达5万t,实现了规模化环保处理,规模效应显著。

2.2 焚烧污染物SO₂、NO_x排放量

试验台研究表明^[10],部分含油污泥在流化床内燃烧具有自脱硫能力,在不需要添加石灰石的情况下可保证较低的SO₂排放水平。对于含硫较高的含油污泥,可通过在线烟气检测实时检测SO₂的排放浓度,适当地在炉内加入石灰石,进行炉内脱硫。

采用流化床锅炉焚烧含油污泥的过程中NO_x排放浓度较低,其原因为:①流化床的低温燃烧(850~1000℃)特性减少了热力型NO_x的形成;②元素分析表明,油污泥中N元素含量较低,使燃料型NO_x生

成量较少。

2.3 二噁英污染物排放量

二噁英是危险废弃物及垃圾焚烧过程中必须检测的项目。研究表明二噁英在 300 °C 左右开始生成,700 °C 时开始由生成转向分解,当 800 °C 左右在炉膛中停留时间达到 2 s 时,二噁英的分解率达到 99% 以上^[11]。含油污泥流化焚烧锅炉中运行温度控制在 850~1000 °C,烟气在炉膛内停留时间在 2.9 s 以上,可以使生成的二噁英充分分解。

经检测,本锅炉尾部烟气中的二噁英含量为 0.125 TEQng/m³,低于《危险废物焚烧污染控制标准》中 0.5 TEQng/m³ 的限值。

2.4 烟气中粉尘排放量

烟气处理系统采用两级除尘器。第一级惯性除尘器通过撞击方式去除大颗粒飞灰,去除率为 40%~60%,第二级采用布袋除尘器,其对较为细小的飞灰过滤效果较好,系统整体除尘效率达到 99.95% 以上。烟尘的实测排放质量浓度为 34 mg/m³,低于《危险废物焚烧污染控制标准》中 65 mg/m³ 的限值。

2.5 焚烧余热利用

焚烧含油污泥产生的余热通过焚烧锅炉加热电厂提供的软化水,经焚烧炉加热后的高品质蒸汽再经过蒸汽管道送回电厂的辅助用汽联箱综合利用,不需额外的化学制水设备,其余热利用流程简洁、清晰、损失小,余热利用率达到 90%。

3 含油污泥流化焚烧灰渣物性

3.1 含油污泥焚烧后的灰渣易燃性

含油污泥是石油与砂土的混合物,可认为是石油中混入了大量的砂土,进入炉膛燃烧与石油燃烧基本相同,仅是含水、含灰量大比例增加。通过在移动床反应器系统的试验研究,含油污泥中的有机物质在 380~530 °C 时,大部分已经热解析出,在 530~750 °C 时,完全燃烬^[10]。对原油(产地四川)热解试验得到的热解温度在 350~600 °C,600 °C 时原油完全热解成甲烷、氢气和残炭^[12]。通过对比上述 2 个试验,含油污泥的热解性能与原油一致,热解温度基本相同。

含油污泥焚烧采用的异密度循环流化床锅炉燃烧技术是一种在炉内使高速运动的烟气与其所携带的湍流扰动极强的固体颗粒密切接触,并具有大量颗粒返混的流态化燃烧反应过程^[13];同时炉膛顶部的分离装置将绝大部分高温固体颗粒捕集并送回床

内密相区再次参与燃烧过程,反复循环地组织燃烧^[14]。含油污泥悬浮流化焚烧炉如图 2 所示。

图 2 含油污泥悬浮流化焚烧炉

通过在 850~950 °C 远高于试验燃烬温度(750 °C)的高温燃烧下,可确保含油污泥中的矿物油全部燃烧。经过循环流化床高温燃烧后,含油污泥焚烧去除率达 99.99%,含油污泥中的可燃物质基本燃烬,含油污泥焚烧后产物飞灰、灰渣中的含碳量是伴烧水煤浆中焦炭未完全燃烬所致^[3],物性与燃煤灰渣接近,因此不存在爆炸性,同时也说明其不具备易燃性。

3.2 含油污泥焚烧后的灰渣毒性

通过含油污泥热解试验的分析可知,有机物质在 500 °C 时已全部燃烬,飞灰、灰渣中不含有机物质,因此不存在有机质的毒性问题。

根据国家对危险废物浸出毒性鉴别要求,检出物中有一项含量超过国家标准值,即定为危险废物。表 3 为灰渣浸出液毒性值与国家标准值比较。

表 3 检测灰渣的浸出毒性值与浸出毒性标准值对比 mg/L

危害成分	浸出液中危害成分浓度限值	飞灰浸出液中危害成分浓度	灰渣浸出液中危害成分浓度
钡	100	1.32	0.91
铍	0.02	<0.01	<0.01
镉	1	<0.005	<0.005
铬	15	<0.02	<0.02
铅	5	<0.02	<0.02
汞	0.1	<0.00005	0.00012
砷	5	0.0006	<0.0003
硒	1	0.0035	<0.0005
六价铬	5	<0.004	<0.004
氟化物	100	6.0	0.65
氰化物	5	<0.004	<0.004

通过分析表 3 中数据,飞灰、灰渣中重金属元素远低于国家《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》规定的标准值。

综上所述,按照《国家危险废物鉴别技术规范》

要求进行各项鉴别后,可以看出飞灰、灰渣不具备危险废物定义中的易燃性、反应性、腐蚀性、感染性特征,不含有机物质,残留物为无机物,主要污染物是微量的重金属元素。通过检测数据表明,其浸出毒性物质含量均低于国家标准值。对胜利油田含油污泥焚烧产生的飞灰、灰渣的危险特性鉴别分析研究,为含油污泥流化焚烧后的灰渣作为一般固废进行管理提供了理论依据。

4 焚烧灰渣再利用

焚烧法处理污泥速度快,不需长期储存和远距离运输,可就地焚烧,长期被国外大多数油田、炼油厂采用。目前法国、德国、日本的石化企业焚烧灰渣用于修路、填埋及制成砌砖,辽河油田兴建了一座焚烧法处理含油污泥处理站,处理后固体废物用于制造砌块砖及铺路^[15]。胜利油田含油污泥流化焚烧产生的残渣主要是油泥本身和煤燃烧后产生的灰渣,其中有机物质全部燃尽,剩余为原油和煤燃烧后的无机盐分等。经测试,焚烧后灰渣按照小于6%的掺加量掺入水泥生产原料中进行水泥生产,制成的水泥各项性能符合国家标准。同时灰渣可作为粉煤灰混合材料用于制砖、建筑原材料及铺路等。

5 结 论

1)胜利油田产含油污泥是一种石油与砂土的混合物,其物性单一。含油污泥流化焚烧处理技术在无害化处理含油污泥的同时,回收含油污泥中的石油类物质热量,实现含油污泥综合利用,符合国家对危险废物的污染防治技术政策。

2)采用流化焚烧技术处理含油污泥产生的污染物较少,含油污泥焚烧后的灰渣特性与燃煤锅炉的灰渣特性相当,可进行铺路、造砖、制水泥等,实现了含油污泥的快速、高效、低成本、规模化、环保处置。含油污泥流化焚烧处理系统实现了环保与资源综合利用的双重效果,项目建成后大大减少了含油污泥对胜利油田的环保治理压力,累计处理含油污泥26万t,产生了良好的环保效益与社会效益。

参考文献:

[1] 赵东风,赵朝成,路 帅.焦化法处理含油污泥工艺流程研究[J].环境科学研究,2000,13(2):55-57.
 [2] 刘晓娟,刘 静,张宁生.油气田污泥无害化处理途径探讨[J].油气田环境保护,2004,14(2):32-35.
 [3] 任德贻,赵峰华,代世峰,等.煤的微量元素地球化学[M].北

京:北京科学技术出版社,2006:268-279.

[4] 刘玉丽.油田含油污泥焚烧处理技术及设备研究[J].石油与天然气化工,2005,34(5):426-428.
 [5] 刘子龙,王蓉莎,姚日远.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):136-138.
 [6] 廖广志,石 梅,李 蔚,等.以部分水解聚丙烯酰胺和原油为营养源的微生物筛选及性能评价[J].石油学报,2003,24(6):59-63.
 [7] 李彦超,李爱芬,陈 勇,等.含油污泥无害资源化处理技术研究[J].油气田环境保护,2008,18(2):25-28.
 [8] 姜秀民,马玉峰,崔志刚,等.水煤浆流化悬浮高效洁净燃烧技术研究与应用[J].化学工程,2006,34(1):62-65.
 [9] 李晓东,黄国权,李爱民,等.异重流化床垃圾焚烧技术的试验研究[J].动力工程,1998,18(6):21-25.
 [10] 刘建国.油污泥的流化床焚烧处理方法及其燃烧机理[D].上海:上海交通大学,2008.
 [11] 周莉莉,冯家满,赵由才.固体废物焚烧过程中二噁英控制技术研究进展[J].能源与环境,2006(5):54-57.
 [12] 王涵宇,杨天宇.原油热解成气模拟实验[J].天然气工业,1982(3):28-33.
 [13] 姜秀民.油污泥的异密度循环流化床燃烧处理方法:中国,CN200410089304.6[P].2005-06-08.
 [14] 姜秀民.组合式高温旋风分离器:中国,CN96121228.4[P].1998-05-20.
 [15] 陈忠习,魏 利.油田含油污泥处理技术及工艺应用研究[M].北京:北京科学技术出版社,2012.

(上接第111页)

[49] 闫德民.北京首云铁矿尾矿库生态恢复的植被特征分析[D].北京:北京林业大学,2013.
 [50] 李 涛.赤泥堆场生态修复技术评价体系的研究[D].南昌:南昌大学,2013.
 [51] 马建军.黄土高原丘陵沟壑区露天煤矿生态恢复及其生态效应研究[D].呼和浩特:内蒙古农业大学,2007.
 [52] 范亚辉.煤矸石废弃地植被恢复效应研究[D].兰州:西北农林科技大学,2012.
 [53] 许明祥.黄土丘陵区生态恢复过程中土壤质量演变及调控[D].兰州:西北农林科技大学,2003.
 [54] 闫 晗.露天煤矿排土场土壤微生物生态特征及土壤质量评价[D].阜新:辽宁工程技术大学,2011.
 [55] 余 地.基于GIS技术和AHP法的煤矿区土地复垦综合效益评价[D].太原:山西农业大学,2013.
 [56] 周富春,金 旺,孙 阳.矿山环境治理效益评价方法及实证分析[J].环境工程,2013,31(1):85-86.
 [57] 王巧妮.采煤塌陷地复垦模式综合效益评价与对策研究[D].南京:南京林业大学,2008.
 [58] 史江涛,张爱国.山西省汾阳市龙山煤矿土地复垦效益分析[J].太原师范学院学报:自然科学版,2013,12(3):138-141.
 [59] 刘永光.北京山区关停废弃矿山人工恢复效果及评价研究[D].北京:北京林业大学,2011.