



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103693824 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201210366416. 6

C10L 5/46(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 09. 28

(71) 申请人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号中国石油大厦

(72) 发明人 巫树锋 刘发强 赵保全 刘光利
任立鹏 梁宝锋 李常青 杨岳
江岩 王军 贾媛媛 何琳 张媛
文善雄 荣树茂 周霞

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有限公司 11013

代理人 张茵

(51) Int. Cl.

C02F 11/00(2006. 01)

C02F 11/12(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种含油污泥的深度萃取焦化处理工艺

(57) 摘要

本发明涉及一种含油污泥的处理工艺,特别适用于炼油厂污水处理过程中产生的含油污泥。本发明是将经过离心脱水后的含油污泥通过物理压榨的方法,破坏含油污泥中水、油、固稳定体系,压榨后所生成的物料进行溶剂萃取处理,对萃取后的物料进行固液分离,分离出的液相送入延迟焦化装置,分离干化后的固相经过与燃料煤的掺混燃烧后可作为农用污泥使用,过程中生成的废水经过生化处理后达标排放。本发明的主要特点在于,污泥处理工艺流程短,能耗低、萃取效果好,操作条件温和,油泥处理效果好,设备运行维护简单。

1. 一种含油污泥的处理工艺,其特征在于步骤如下:

(1) 将机械脱水后的含油污泥送入压榨设备,在温度为 $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$, 压力为 $20 \sim 30\text{MPa}$ 下进行压榨,压榨时间为 $20 \sim 50\text{min}$,生成的泥饼的含水率降至 $15\% \sim 25\%$,压榨过程中产生的废水送入废水处理装置,达标处理后排放;

(2) 压榨后生成的泥饼在 $10 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 下与萃取剂混合进行萃取 $10 \sim 30\text{min}$,萃取剂与泥饼的质量比为 $(30 \sim 1) : 1$;

(3) 待萃取结束后,将固液混合物送入固液分离器,分离出的液相送入延迟焦化装置作为原料;分离出的固相进入旋转蒸发器,在温度为 $110 \sim 188^{\circ}\text{C}$, 压力为 $20 \sim 100\text{KPa}$ 下蒸发 $60 \sim 85\text{min}$ 后得到最终固体废渣;

(4) 将得到的固体残渣与燃料煤掺混作为燃料使用;

所述的萃取剂为混合溶剂,以萃取剂的总体积为 100% 计,所述的萃取剂含有:

主剂:沸程为 $110 \sim 135^{\circ}\text{C}$ 的馏分油,占 $85\% \sim 100\%$ (v/v);

副剂:沸程为 $140 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 的馏分油,占 $0 \sim 15\%$ (v/v);

助剂:沸程为 $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的馏分油,占 $0 \sim 5\%$ (v/v)。

2. 如权利要求 1 所述的处理工艺,其特征在于所述的馏分油为石脑油或轻质油。

3. 如权利要求 1 所述的处理工艺,其特征在于步骤(1)中含油污泥压榨温度为 $10 \sim 45^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的处理工艺,其特征在于步骤(1)中压榨压力为 $23 \sim 28\text{MPa}$ 。

5. 如权利要求 1 所述的处理工艺,其特征在于所述的含油污泥萃取过程中萃取温度为 $25 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 。

6. 如权利要求 1 所述的处理工艺,其特征在于所述的萃取剂与压榨后含油污泥物料的质量比为 $(15 \sim 2) : 1$ 。

一种含油污泥的深度萃取焦化处理工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含油污泥的处理工艺,特别是炼油厂、炼油污水处理厂产生的含油污泥经过深度萃取后进行焦化处理的工艺。

背景技术

[0002] 炼化企业在石油炼制和废水处理过程中产生大量的含油污泥,它们主要来自隔油池、浮选池、剩余活性污泥、原油脱水罐、储油罐和污油罐等。这些污泥成分复杂,属于较稳定的多相体系,且混合充分,黏度较大,固相难以彻底沉降,含油污泥处理困难。目前,我国石油化工行业中,平均每年约产生 80 万吨含油污泥。随着企业生产装置规模的不断扩大,相应的废渣排放总量及种类也在逐步地增加,使得企业排污总量和污染治理费用也呈现上升的趋势。近年,随着国家环保法规标准要求的不断提高,环保执法力度不断加大,生产过程中所生成固体废弃物的污染控制与资源化利用,已成为困扰石油和石油加工行业的难题。新修订的《固体废物污染环境防治法》对固体废物防治提出了更加严格的要求。如未经过处理的含油污泥排放收费标准为 1000 元 / 吨。固废的处理与利用已被列为建设节约性社会的重要工作内容。

[0003] 随着国民经济的发展和对环境保护的重视,越来越多的机构开展了对含油污泥处理的研究。但多数技术因处理成本高、工艺流程长、操作复杂、处理效果不理想或其他多方面的原因,含油污泥的处理技术,难以得到推广应用形成工业化生产。目前,含油污泥多数采用露天堆放或填埋方式处理,这些污泥中一般含有烃类、苯系物、酚类和萘类等物质,并伴随恶臭和毒性,若直接和自然环境接触,会对土壤、水体和植被造成较大污染,同时也意味着石油资源的浪费。

[0004] CN1488591A 提出了一种含油污泥的处理方法,将含油污泥进行机械脱水,然后与萃取剂混合并预热,混合均质后进行热萃取 - 脱水处理,然后进行固液分离,液相进入焦化装置,固相作为燃料。该技术中,含油污泥在萃取之前只经过机械脱水,脱水的程度低,脱水后含油污泥中油 - 水 - 固仍然是稳定体系,萃取不彻底,萃取后的残渣需要燃烧才能达到无害化的要求,且萃取需要的温度高 (100~150℃),处理过程能耗较大。

[0005] US4666585 提出一种将含油污泥送入焦化装置进行处理的技术路线,将焦化馏分油与含油污泥搅拌、混合制成油浆,进入焦化装置。该过程会引入较多的水分和灰分,影响焦化装置的正常操作,且会限制焦化装置的处理量。该技术仅适用于产品焦为燃料焦的生产装置,不适用于产品焦为电极焦的生产装置。

[0006] US4994169 提出对含油污泥进行预脱水处理,然后进焦化的处理方法。将来自石油加工过程中产生的含油污泥首先经过滤网过滤,然后经搅拌将大块污泥粉碎后与焦化的馏分油混合,增加物料的流动性以便于输送。为较少水分对焦化装置的影响,采用减压 (50~250mmHg) 至常压的多级蒸发系统 (4 级) 除去水分,脱水后污泥送入焦化塔顶或塔底,进行焦化处理。该技术将过多的固体残渣进入焦化装置,将会影响焦炭的挥发分和灰分指标、影响石油焦的质量。特别是对于生产高质量石油焦的企业,该技术的使用受到限制。

发明内容

[0007] 为了克服现有技术的适用面,本发明的目的在于提供一种可以充分利用含油污泥中有价值成分,且回收的成分便于适用于各类焦化装置,且对焦化产品质量无不良影响,设备投资少、工艺流程短的含油污泥处理方法。

[0008] 经过大量的试验发现,含油污泥经过机械脱水后,其中仍然含有大量的水分(一般在 80%左右),大部分水分是以空隙水、毛细水、吸附水和结合水等多种形式存在,且这些水分与油和固体形成非常稳定的乳化状态,采用萃取法处理,一般需要较高的温度(100 ~ 150℃),且萃取不易进行彻底,且溶剂在工艺中的损失率较高;若对机械脱水后的含油污泥首先采用干化法处理,脱出污泥中的水,破坏其中油-水-固所形成的稳定体系,然后采用萃取处理,这样萃取更彻底,萃取需要的温度更温和(10 ~ 70℃),也减少了溶剂的损失浪费。但是目前用作含油污泥萃取溶剂的原料主要有轻质煤焦油、石油醚、石脑油、轻质油、苯、甲苯、丁酮等工业产品或宽沸程组合溶剂,虽然可以达到一定的萃取效果,但萃后的固体渣的含油率仍较高,达不到一般固体废弃物的标准,并且萃取溶剂在工艺流转过程中会有较大量的损失,一般损失量可达 6%以上,这样就影响了含油污泥萃取技术的经济性能,暂缓了这项技术的推广应用。同时,若污泥经高温干化,则需要较多的能量消耗(若将含油污泥的含水率由 80%降低到 40%,每吨污泥需要蒸发掉 0.67 吨水),并且干化过程中生成一定量的尾气也需要达标处理,而物理压榨干化的方法可以使含油污泥的含水率降到 15 ~ 25%,相对能耗较低。

[0009] 基于上述发现,本发明提出了含油污泥的一种处理工艺,步骤如下:

[0010] (1)将机械脱水后的含油污泥送入压榨设备,在温度为 0 ~ 80℃,优选 10 ~ 45℃,压力为 20 ~ 30MPa,优选 23 ~ 28MPa 下进行压榨,压榨时间为 20 ~ 50min,通过压榨过程可以破坏含油污泥中油-水-固所形成的稳定体系;压榨过程中产生的废水送入废水处理装置,达标处理后排放;

[0011] (2)压榨后生成的泥饼在 10 ~ 70℃下与萃取剂混合进行萃取 10 ~ 30min,萃取剂与泥饼的质量比为(30 ~ 1):1;

[0012] (3)待萃取结束后,将固液混合物送入固液分离器,分离出的液相送入延迟焦化装置作为原料;分离出的固相进入旋转蒸发器,在温度为 110 ~ 188℃,压力为 20 ~ 100kpa(绝压)下蒸发 60 ~ 85min 后得到最终固体废渣;

[0013] (4)将得到的固体残渣与燃料煤按质量比 1:(20 ~ 300)掺混,优选 1:(50 ~ 100),做燃料使用。

[0014] 适宜的干化工艺条件和萃取剂选择也是含油污泥处理技术的关键。

[0015] 本发明含油污泥处理过程中优选的操作范围如下:含油污泥压榨温度 10 ~ 45℃,压榨后的含油污泥料在萃取前含水率为 15 ~ 20%,物料萃取过程中萃取温度为 25 ~ 75℃,萃取剂与压榨后的含油污泥料的质量比为(15 ~ 2):1。

[0016] 本发明所述的萃取溶剂为混合溶剂,由主剂 A(85 ~ 100% (v/v)),副剂 B(0 ~ 15% (v/v))和助剂 C(0 ~ 5% (v/v))组成,其中主剂为沸程为 115 ~ 135℃的馏分油,副剂 B 为沸程为 140 ~ 150℃的馏分油,助剂 C 为沸程为 80 ~ 100℃的馏分油。

[0017] 本发明采用的较高的压榨压力,进而达到泥饼的含水率降到 15 ~ 25%,有利于在

较低温度下达到好的萃取效果。泥饼中大量水的存在导致含油污泥中水-油-固稳定体系在较低温度下很难通过萃取分离油相。在较高的压榨压力下,使泥饼中的水分含量降到合适的范围,有利于低温下的萃取,也有利于后续焦化步骤降低强度。

[0018] 本发明所述的馏分油为石脑油、轻质油。

[0019] 本发明所述主剂组成和性质与含油污泥中的废油有较大的相似性,并且沸程为 115 ~ 135℃的馏分油对含油污泥中低沸程的废油和部分高沸程的废油有较好的溶解性,对含油污泥中的复杂油类化合物有好的兼容性。

[0020] 本发明同时也使用沸程为 140 ~ 150℃的馏分油作为副剂来协调主溶剂的溶解性,使对高沸程的废油有更好的兼容性。

[0021] 本发明同时也使用少量的沸程为 80 ~ 100℃的馏分油作为助剂来实现调整主溶剂的目的,少量低沸程的助剂 C 可以增加萃取过程中的液液交换效应。

[0022] 其中,本发明所述,将污泥压榨后送入萃取罐,萃取罐上部安装有搅拌器,萃取剂进入萃取罐内,启动搅拌器进行搅拌混合萃取,物料混合均匀后停止搅拌,将混合物料送入离心分离器,分离出的液体进入焦化装置。对焦块的萃取可采用釜式间歇也可采用塔式连续操作。

[0023] 本发明所述的含油污泥包括油田与炼化企业所产生的含油污泥。

[0024] 本发明所述的固液分离采用沉降分离或离心分离。

[0025] 本发明无需萃取剂回收设施,萃取剂通过延迟装置回收,简化了含油污泥处理工艺,节省污泥处理装置的投资费用。

[0026] 本发明中经萃取后的固相进入旋转蒸发器,蒸发后的最终固体废渣按照 GB5085.3-2007 鉴别标准和 GB5086.2-1997 及 GB/T1555 毒物鉴别方法进行实验分析。分析结果表明最终固体残渣能够达到“一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准”(GB18599-2001)的规定,可直接填埋处理。

[0027] 本发明中将最终固体废渣与燃料煤掺混后作燃料使用,减少了微量有机物残留的影响,燃烧后混合残渣可直接作为农用污泥使用。

[0028] 本发明采用“压榨脱水-萃取-焦化”的处理工艺。其优点在于:①将含油污泥压榨脱水后,破坏了含油污泥中“油-水-固”所形成的稳定体系,更有利于萃取的进行,采用适合本体系的混合溶剂,萃取能力更强。②含油污泥经过压榨脱水后,大大降低了含油污泥的体积和质量,减轻了后续处理的负荷;③将含油污泥脱水后,大大减少了含油污泥中因水分对焦化装置的影响,适用于各类萃取装置;④经过萃取分离,由于固体物质不进入焦化装置,采用焦化装置处理含油污泥不会增加石油焦的灰分;⑤实现了含油污泥中油分的深度回收和利用。

[0029] 本发明含油污泥处理流程短,工艺简单,含油污泥干化操作能耗低;萃取温度低,减少了能量消耗,操作费用和设备投资低,含油污泥处理效果显著。萃取的次数少,萃取效果好,减少了设备数量和装置建设投资,同时萃取后所生成残渣经燃烧后可作为农用污泥使用,实现含油污泥的无害化、资源化处理。

具体实施方式

[0030] 以下实施例是对本发明的具体说明,所用萃取剂均按照本体系调配。经萃取后最

终固体废渣按照 GB5085.3-2007 鉴别标准。实施例和对比例所述的“% (v/v)”指体积百分含量,“%”为质量百分含量。

[0031] 含油污泥中含水率的测定按照 GB/T 212-2001 所述方法进行。

[0032] 含油污泥中含油率测定,按照 GB/T 6504-2008 所述方法进行。

[0033] 实施例 1:

[0034] 萃取溶剂配方为:萃取溶剂主剂选用沸程石脑油 110~135℃沸程的馏分油,占 95%;副剂选用沸程为 140~150℃的馏分油,占 4%;助剂沸程为 80~100℃的馏分油,占 1%,组成复合萃取剂。某炼油污水处理厂产生的含油污泥经过机械脱水后,含水率为 76.6wt%,油含量为 17.6%,固含量为 5.1%。将污泥送入压榨机,压榨温度为 25℃,压力为 28MPa,压榨 30min 后,生成泥饼的含水率为 18.6%,含油 59.6%,其与复合萃取溶剂按 1:10 混合萃取 30min (温度为 30℃),待萃取结束后,将固液混合物送入离心分离器,分离出的液相送入焦化装置,萃取剂及萃取出的油经过延迟焦化装置回收,固相进入旋转蒸发器,在温度为 160℃,压力为 100kpa (绝压)下蒸发 65min 后得到最终固体废渣与燃料煤按质量比 1:100 掺混后作燃料使用。该处理方法的溶剂损失率为 1.2%,萃取干化后生成的残渣含油小于 0.3%,再经与燃料煤掺混燃烧后的残渣即可达到农用污泥标准。

[0035] 对比例 1:

[0036] 萃取溶剂配方为:萃取溶剂主剂选用沸程石脑油 110~135℃沸程的馏分油,占 95%;副剂选用沸程为 140~150℃的馏分油,占 4%;助剂沸程为 80~100℃的馏分油,占 1%,组成复合萃取剂。某炼油污水处理厂产生的含油污泥经过离心甩干后,含水率为 76.6wt%,油含量为 17.6%,固含量为 5.1%。不经过压榨直接与复合萃取溶剂按 1:10 混合萃取 30min (温度为 30℃),待萃取结束后,将固液混合物送入离心分离器后,分离出的液相送入焦化装置,固相进入浆叶式污泥干燥机,在温度为 160℃,压力为 100kpa (绝压)下蒸发 65min 后得到最终固体废渣,该残渣油含量为 23.2%,不能一般固废直接处理。

[0037] 实施例 2:

[0038] 萃取溶剂配方为:萃取溶剂主剂选用沸程石脑油 110~135℃沸程的馏分油,占 90%;副剂选用沸程为 140~150℃的馏分油,占 8%;助剂沸程为 80~100℃的馏分油,占 2%,组成复合萃取剂。某炼油污水处理厂产生的含油污泥经过机械脱水后,含水率为 79.5wt%,油含量为 16.7%,固含量为 4.7%。该污泥经过压榨后(压榨温度为 25℃,压力为 26MPa,压榨 20min,生成泥饼的含水率为 23.4%,含油 52.6%,其与复合萃取溶剂按 1:8 混合萃取(温度为 70℃,时间 15min),待萃取结束后,将固液混合物送入离心分离器,分离出的液相送入焦化装置,固相进入旋转窑炉蒸发器,在温度为 160℃,压力为 60kpa (绝压)下蒸发 72min 后得到最终固体废渣与燃料煤按质量比 1:100 掺混后作燃料使用。该处理方法的溶剂损失率为 1.4%,萃取干化后生成的残渣含油小于 0.3%,再经与燃料煤掺混燃烧后的残渣即可达到农用污泥标准。

[0039] 对比例 2:

[0040] 某炼油污水处理厂产生的含油污泥经过机械脱水后,含水率为 77.5wt%,油含量为 16.7%,固含量为 4.7%。该污泥经过压榨后(压榨温度为 25℃,压力为 20MPa,压榨 10min)生成泥饼的含水率为 35.6%,含油 47.6%,其与轻质石脑油按质量比 1:8 混合萃取(温度为 70℃,时间 15min),待萃取结束后,将固液混合物送入离心分离器,分离出的液相送入

焦化装置,固相进入旋转窑炉蒸发器,在温度为 150℃,压力为 60kpa (绝压)下干化 72min 后生成焦块。该处理方法的溶剂损失率为 3.2%,最终生成的残渣渣含油 2.3%,不能作为一般固体废弃物直接处理。

[0041] 实施例 3:

[0042] 萃取溶剂配方为:萃取溶剂主剂选用沸程石脑油 110~135℃沸程的馏分油,占 92%;副剂选用沸程为 140~150℃的馏分油,占 8%;组成复合萃取剂。某炼油污水处理厂产生的含油污泥经过机械脱水后,含水率为 79.5wt%,油含量为 16.7%,固含量为 4.7%。该污泥经过压榨后(压榨温度为 25℃,压力为 29MPa,压榨 40min)生成泥饼的含水率为 16.2%,含油 59.8%,其与复合萃取溶剂按 1:20 混合萃取(温度为 25℃,时间 30min),待萃取结束后,将固液混合物送入离心分离器,分离出的液相送入焦化装置,固相进入旋转窑炉蒸发器,在温度为 160℃,压力为 60kpa (绝压)下蒸发 72min 后得到最终固体废渣与燃料煤按质量比 1:100 掺混后作燃料使用。该处理方法的溶剂损失率为 1.1%,萃取干化后生成的残渣渣含油小于 0.3%,再经与燃料煤掺混燃烧后的残渣即可达到农用污泥标准。

[0043] 对比例 3:

[0044] 某炼油污水处理厂产生的含油污泥经过机械脱水后,含水率为 79.5wt%,油含量为 16.7%,固含量为 4.7%。该污泥经过压榨后(压榨温度为 25℃,压力为 29MPa,压榨 40min)生成泥饼的含水率为 16.2%,含油 59.8%,其与煤油按质量比 1:20 混合萃取(温度为 25℃,时间 30min),待萃取结束后,将固液混合物送入离心分离器,分离出的液相送入焦化装置,固相进入旋转窑炉蒸发器,固相进入旋转式蒸汽蒸发器,在温度为 185℃,压力为 60kpa (绝压)下蒸发 80min 后得到最终固体废渣与燃料煤按质量比 1:200 掺混后作燃料使用,分析结果表明:该处理方法的溶剂损失率为 1.2%,最终生成的残渣含油量 0.5%,接近一般固体废弃物含油量上限,这种废渣与燃料煤掺混燃烧过程中黑烟较大,不利于应用。

[0045] 实施例 4:

[0046] 萃取溶剂配方为:萃取溶剂只选用主剂,主剂为沸程石脑油 110~135℃沸程的馏分油;副剂和助剂含量为 0。某炼油污水处理厂产生的含油污泥经过机械脱水后,含水率为 76.6wt%,油含量为 17.6%,固含量为 5.1%。将污泥送入压榨机,压榨温度为 25℃,压力为 28MPa,压榨 30min 后,生成泥饼的含水率为 18.6%,含油 59.6%,其与复合萃取溶剂按 1:15 混合萃取 30min (温度为 30℃),待萃取结束后,将固液混合物送入离心分离器,分离出的液相送入焦化装置,萃取剂及萃取出的油经过延迟焦化装置回收,固相进入旋转蒸发器,在温度为 160℃,压力为 100kpa (绝压)下蒸发 65min 后得到最终固体废渣与燃料煤按质量比 1:100 掺混后作燃料使用。该处理方法的溶剂损失率为 1.1%,萃取干化后生成的残渣含油小于 0.3%,再经与燃料煤掺混燃烧后的残渣即可达到农用污泥标准。

[0047] 对比例 4:

[0048] 萃取溶剂配方与实施例 4 相同。某炼油污水处理厂产生的含油污泥经过离心甩干后,含水率为 76.6wt%,油含量为 17.6%,固含量为 5.1%。不经过压榨直接与复合萃取溶剂按 1:15 混合萃取 30min(温度为 30℃),待萃取结束后,将固液混合物送入离心分离器后,分离出的液相送入焦化装置,固相进入浆叶式污泥干燥机,在温度为 160℃,压力为 100kpa (绝压)下蒸发 65min 后得到最终固体废渣,该残渣油含量为 20.1%,不能一般固废直接处理。