

试验研究

含硫气田采气污泥无害化处理技术研究

王海洋

(中石化天然气工程项目管理部安全环保处, 北京 100011)

摘要:含硫气田在天然气开采、管道批处理、气田污水处理过程中,由于高压气流携带井底岩屑、单质硫析出、工艺添加的化学药剂反应产生沉淀物等因素,会产生一些成分复杂、有恶臭气味的固态物质,统称为采气污泥,影响生产安全和工艺参数调配,需要及时清理并无害化处置。结合固废减量化、无害化、资源化的处置原则,立足于企业自行处置的目的,本文就含硫气田采气污泥特性以及无害化处理的方法进行研究,对处理效果进行了分析,对废物综合利用进行了有益的尝试,为今后含硫气田污泥处理提供了一条可借鉴的思路。

关键词:含硫气田;采气污泥;无害化;废物利用

中图分类号:X705

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2014)04-0034-04

STUDY ON HARMLESS TREATMENT TECHNOLOGY OF SLUDGE IN HIGH SULFUR GAS FIELD

WANG Hai-yang

(1. Sinopec Natural Gas Project Management Department of Safety and Environmental Protection Services, Beijing 100011)

Abstract: A number of solid substance with complex components is produced in nature gas extraction, pipeline batch process and wastewater treatment due to the borehole bottom cuttings carried along by high pressure airflow, the sulfur separation, the precipitate produced by chemical agents and so on, which is collectively called gas producing sludge need to be cleared up and harmless treatment. In this paper, the properties and harmless treatment methods of sludge in high sulfur gas field were investigated, the treating effects were discussed to make a positive attempt in the comprehensive utilization of the solid wastes and provide a reference in the sludge treatment of high sulfur gas field.

Key Words: High sulfur gas field; Gas producing sludge; Harmless treatment; Utilization of waste

1 概述

某气田是国内发现的最大的整装海相气田,具有储量丰度高、硫化氢及二氧化碳含量高、地层压力高和气藏埋藏深“三高一深”的特点。气田主体的集输工艺采用全湿气加热保温混输工艺。井口天然气先进入集气站,经加热、节流、计量后外输,采用“加热保温+注缓蚀剂”工艺经集气支线进

入集气干线,然后输送至集气总站分水,生产污水输送至污水站处理后回注地层,含硫天然气则管输至天然气净化厂进行净化。

气田投产以来产生了大量的采气污泥,不及时处理会对工艺装置运行安全造成危害,也会对污水处理指标造成影响。清理淤泥会占用大量的场地,同时也会对环境造成污染。目前国内外处理采气污泥的一般方法有:焚烧法、生物处理法、溶剂萃取法、化学破乳法、固液分离法等^[1],需要从中筛选出一种技术成熟、处置工艺简单、既环保经济又可

收稿日期:2013-06-18

作者简介:王海洋(1976-),男,山东荣成人,毕业于中国石油大学(华东),从事油田相关环境保护及安全工作满17年。

资源利用的无害化处理方式,来消除污泥的危害。

2 采气污泥现状调查

2.1 污泥的来源与危害

采气污泥主要指高压气流携带的少量井底岩屑、粉尘、单质硫颗粒物;压力变化导致单质硫颗粒析出,在集气站容器、设备、管线中沉积物以及工艺要求添加溶硫剂后的反应产物;集输管道在清管批处理过程中,清管球将管内壁硫化铁粉末、缓蚀剂涂膜带入管线末端的堆积物;在污水站污水处理时添加的复合碱、除硫剂、杀菌剂、缓蚀阻垢剂、混凝剂、絮凝剂等药剂的反应产物。这些固体物质混合后成分复杂,伴有恶臭等刺激性气味,主要来源于天然气开采、天然气集输、采气污水处理过程。

污泥的局部堆积会造成在管线节流处、变径处、排污管线、阀门和计量仪表处堵塞,造成设备损坏,影响工艺生产安全和准确计量;在分离器内沉积,降低了设备分离效果;在集输管道内留存,加速管道腐蚀;在污水处理流程中沉积,增加了水质处理成本,影响回注水水质达标,罐体清污频率高,安全环保风险大^[2]。

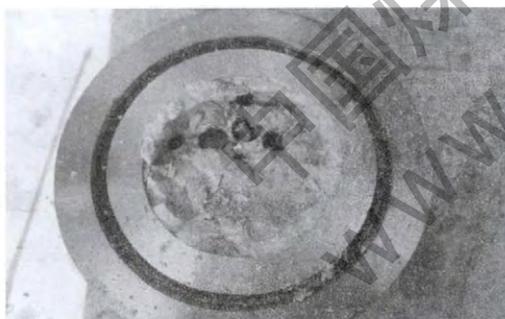


图1 被单质硫堵塞的整流器

图1为集气站场检修清洗计量仪表前直管段整流器的照片,整流器已被单质硫几乎完全堵塞,影响到了计量仪表的准确计量。

2.2 污泥产生量

自主体区块2009年10月投产以来,从天然气开采、集输、污水处理过程共清理出污泥514t,年均产生量129t,折算平均1口井年产污泥3.65t,到周边区块全部投产后,预计今后每年将产生污泥183t。

2.3 污泥处理现状

污水处理站原设计有专门的污泥处理设施,用板框压滤机压滤后,装车集中处理。但是由于缓

蚀剂涂膜批处理工艺的特殊要求,造成污泥含水量较高,板框压滤机的滤布非常容易堵塞,泥饼中水分含量高,泥饼压滤效果差,污泥处理设施已停止使用。为了减缓污泥对水处理装置的影响,对污水处理系统进行了改造,增加了3个污水预处理沉降池和一个污油回收装置,将大部分污泥和油污通过沉降留在污水池中,以减少对后续处理装置运行的影响。同时,定期组织对污水处理系统进行清淤,提升水处理装置的运行效率,提高水处理指标。

从污水处理系统中清出的采气污泥,采用临时存放在预制的钢制敞口罐内用防渗布密封的措施,防止溶解的硫化氢气体逸出,但是占用了较大的场地空间,又对安全环保生产造成影响。

3 采气污泥无害化处理方案研究

3.1 方案设计

3.1.1 基本思路

符合国家环境保护法律法规的相关要求,消除或减小采气污泥对环境的影响;研究采用目前国内成熟、实用的处理工艺,稳定可靠地达到治理目标要求;探索废物利用,避免二次污染;技术路线简单可靠,操作管理方便,投资少、运行费用低。

3.1.2 方案选择

通过调研和成熟经验借鉴,确定先将污泥进行预处理,然后送水泥厂窑炉焚烧,再作为水泥的添加辅料制成水泥。这一技术较为成熟,且已经过地方环保部门的环评审批。按照这一思路,开展了技术研究试验。

3.2 实验室分析

3.2.1 现场取样分析

从污泥存储罐中采集了污泥样品进行化验分析。分析结果见表1。

表1 污泥成分

	S ²⁻ /(mg/kg)	pH	硫醇/(mg/kg)	二硫化碳/(mg/kg)	水分/%
指标	1.251×10 ⁴	5.8	181.2	93.7	15.2
方法	碘量法	酸度计	电位滴定法	GB/T14680-93 二乙胺分光光度法	称量法

从分析结果来看,采气污泥成分复杂,主要含有硫化氢、硫醇、二硫化碳、硫化钠等多种物质,气味刺激伴有恶臭,人短暂接触有不适感。

3.2.2 预处理试验

(1) 碱液抽提:用2%NaOH溶液至少两次洗

涤、沉降,分离上清液,该步骤主要分离污泥中硫化氢、硫化钠及其他亚硫酸盐等。洗涤液采用絮凝、沉降和氧化进行无害化处理。

(2)溶剂萃取:用95%乙醇对污泥搅拌分离,溶剂回收利用,残留物另作他用。该步骤主要处理污泥中硫醇,硫醇和硫酚都有强烈的臭味,硫醇在空气中的浓度达到500亿分之一时,即可闻到臭味。所以必须采用有机溶剂对其抽提,尽量减少其含量。

(3)催化氧化:经上述处理后的污泥中仍含有少量 S^{2-} 、 $R-SH$ 等物质,必须对污泥进行氧化,使低价硫氧化成单质硫或 SO_4^{2-} ,从而降低其气味和危害性。氧化过程是一个较慢的反应,需要添加催化剂进行催化反应。

(4)吸附吸收:催化氧化后的污泥仍会残留 S^{2-} 、 $R-SH$,尽管浓度可能在百万分之几,仍然会产生刺激难闻的气味,需要加入吸附剂对残留气味进行吸附。经此处理后的污泥在较近距离(20 cm左右)已感觉不到令人恶心刺激的气味,可以进入固化处理阶段。

3.2.3 深度处理试验

(1)固化处理:将固化材料加入预处理后的污泥中,机械固化后待转运处理。

(2)高温焚烧:污泥经固化处理后,进入粉碎系统破碎成粉末,再与一定比例的原煤(优质高热值、低含硫煤)混合后进入成球系统形成颗粒物,然后进入高温箱式电炉在 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焚烧,出渣达到了水泥辅料要求。

(3)建筑材料:经上述工艺处理后的污泥焚烧渣可作为制作水泥的辅料使用。处理后样品指标检测见表2:

表2 处理后污泥成分指标

	$S^{2-}/(\text{mg}/\text{kg})$	pH	硫醇 $/(\text{mg}/\text{kg})$	水分 $/\%$
指标	0.0152	7.2	0.0190	5.12
方法	碘量法	酸度计	电位滴定法	称量法

(4)污泥处理效果比对,如图2所示:

以上两张图片分别是实验室处理前后污泥对比,从试验的结果看,此方法技术上可行,处置措施合理、数据指标符合规范要求,经济投入上也较少,废物能够循环利用,并且安全环保无害。

(5)废液处理:处理1 kg污泥样品同时产生新的废液450 ml,对废液采用深度氧化,使其中有机

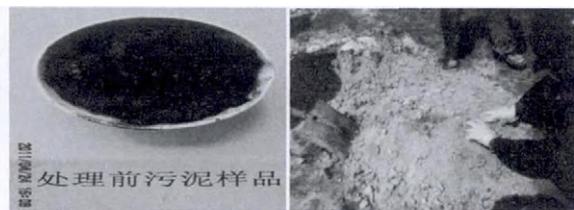
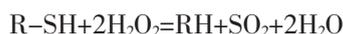
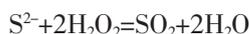


图2 污泥处理前后对比照片

成分氧化降解,有机胺转化为氨或无机铵盐。涉及的化学反应如下:



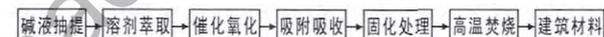
处理后的水样 COD_{Cr} 低于100 mg/L,无色无臭,透明,pH值为中性。

3.3 污泥无害化处置工艺流程及参数确定

通过试验分析,确定了处理工艺和处理剂最佳用量。

3.3.1 无害化处置工艺流程

通过实验室小试和中试,确定采气污泥无害化治理流程如下:



3.3.2 无害化处置步骤

(1)碱液抽提:在搅拌罐中,加入污泥,充分混匀,使碱液与泥浆充分接触,保证污泥中的 S^{2-} 充分溶解于水中,然后静置沉降,分离上清液,分离液另外存放处理,此步骤至少重复2~3次。

(2)溶剂萃取:第一次加入质量比10:2的95%工业乙醇,在搅拌罐中,充分搅拌,沉降分离溶剂加入反应釜中蒸馏回收溶剂,残留物作他用。第二次按质量比10:1.5加入乙醇,第三次加入质量比10:1的乙醇,乙醇中加入助溶剂。

(3)催化氧化:在处理后的污泥中加入0.56%的催化剂,在搅拌情况下再缓慢加入过硫酸钾,由于氧化过程是一个较剧烈的放热过程,此时应监控反应温度 $t\leq 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(4)吸附吸收:当温度降至室温后,加入活性炭及0.5%锌盐,充分混匀,放置1 hr后继续搅拌混合,至无明显恶臭气味止。

(5)固化处理:其中污泥与固化材料按比例(1:0.3)充分搅拌,使其松散不结块。

3.3.3 烧结工艺流程

经前期处理得到的固废粉粒进入粉碎系统粉碎,再与一定比例的原煤(优质高热值、低含硫煤)

