

# 天然气净化厂含甲醇污泥固化处理研究

宋绍富<sup>1\*</sup>, 魏强<sup>1</sup>, 陈旭<sup>2</sup>, 朱冬立<sup>3</sup>, 高帅<sup>3</sup>

(1. 西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065; 2. 中石化华北油气分公司石油工程技术研究院, 河南 郑州 450001; 3. 中石化华北油气分公司采气一厂, 河南 郑州 450006)

**摘要:**采用硅酸盐水泥作为固化剂,对天然气净化厂含油、含甲醇污泥进行固化处理,探讨了固化时间与固化配方对固化物抗压强度的影响,测定了固化物浸出液 COD 的释放速率。研究表明,当固化剂/污泥 = 1.15 时,并加入质量分数 2% 添加剂后,固化物的抗压强度达到 6.76 MPa,72 h 浸取液的 COD 值为 35.2 mg/L,达到国家污水排放标准,可以满足安全填埋或者堆放的要求。

**关键词:**含醇污泥;固化;抗压强度;浸出液

中图分类号:X741

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)03-0150-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.03.038

## Solidification treatment of methanol-containing oil sludge from natural gas purification plant

SONG Shao-fu<sup>1\*</sup>, WEI Qiang<sup>1</sup>, CHEN Xu<sup>2</sup>, ZHU Dong-li<sup>3</sup>, GAO Shuai<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2. Petro-Engineering Research Institute of North Branch Sinopec, Zhengzhou 450001, China;

3. The First Gas Production Plant of North Branch Sinopec, Zhengzhou 450006, China)

**Abstract:** Oily sludge containing methanol and crude oil from natural gas purification plant is solidified with Portland cement. The effects of curing time and material composition on the compressive strength of the solidified block are investigated. The COD value of the liquid extracted from the solidified block is also measured. The results show that the compressive strength of solidified block can reach 6.76 MPa with a cement/sludge ratio of 1.15 and 2% of additives. The COD value of 72 h leaching solution is 35.2 mg/L, which can meet the national standards for sewage effluent and also meet the safety discharge or stacking requirements.

**Key words:** oil sludge containing methanol; solidification; compressive strength; leaching solution

在天然气开采过程中,为了抑制天然气水合物的生成,需要自采气井口注入一定量抑制剂。甲醇水溶性好,抑制效果明显,经常被用作天然气水合物抑制剂。由于甲醇和水互溶,会在天然气净化过程中分离出来,产生大量含油、含甲醇污水<sup>[1]</sup>。此类污水处理过程中需要回收原油与甲醇,投加了大量水处理剂,当油、水、固三相分离后,产生大量含油、含甲醇污泥。这些污泥组成复杂,散发出强烈的刺激性气味,严重危害操作人员的身体健康<sup>[2]</sup>。露天堆放的污泥,日晒雨淋,其中一部分污染物会迁移到大气、地表水及周边环境中,造成二次污染。目前,国内外各油田处理含油污泥的方法主要有焚烧、卫生填埋、生物处理、热化学洗涤、焦化处理、低温热解、固化处理等<sup>[3-6]</sup>。相对于普通含油污泥,天然气净化厂产生的含油污泥富含甲醇,环境危害更大,气田一般采取高温焚烧的方法去除甲醇及其他有机物,焚烧后产生的废渣也需要妥善处理。

本工作借鉴油田处理含油污泥的经验,采用先焚烧再固化的方法处理含醇污泥,探讨了固化时间、固化剂用量及添加剂对固化物抗压强度及浸出液 COD 释放速率的影响,为天然气净化厂含油、含甲醇污泥无害化处理提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

仪器:COD 测定仪、抗压应力测定仪、紫外分光光度计、气相色谱仪、恒温振荡器、茂福炉、分析天平等。

试剂:石油醚(分析纯)、COD 测定消解显色剂、固化剂(硅酸盐水泥)、石灰、河砂、聚酯类添加剂等,均为工业品。

### 1.2 实验方法

#### (1) 污泥性质测定

污泥含油量、含水量及浸出液测定、毒性检测分

收稿日期:2015-09-10

基金项目:陕西省科技统筹创新工程计划项目(2012KTCCG01-11);国家科技重大专项(2011ZX05045)

作者简介:宋绍富(1974-),男,博士,副教授,主要从事油气田环境污染治理与储层保护方面的研究,通讯联系人,029-88382701,shfsong@xysu.edu.cn。

别依据 GB/T 260—1977、GB 5086.2—1997、GB 5085.3—2007。

## (2) 固化配方研究

称取一定量含醇污泥,分别加入固化剂、石灰、河砂、添加剂与水,拌和均匀,置于固化模具中成型,固化后脱模,养护数天后检测固化块抗压强度及其浸取液的 COD,优选固化配方。

## 2 结果与讨论

### 2.1 含醇污泥组分分析

大牛地气田天然气净化厂含醇污水经过絮凝、沉降,残渣经板框压滤脱水,得到黄褐色、块状含醇污泥。污泥具有一定黏性,散发着刺激性恶臭,其中各组分的含量(质量分数)分别为:甲醇 6.4%,油 3.1%,水 62.6%,甲醇与油含量严重超标。取含醇污泥 20 g 置于具塞容器中,加入 200 mL 蒸馏水,密封浸渍 3 d 后检测浸出液主要成分,结果如表 1 所示。

表 1 污泥浸出液组分测定

项目	COD	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	9112	4298.7	813.6	127.2	0.05	0.1

从表 1 结果可知,污泥浸出液中 COD 含量高达 9 112 mg/L,表明污泥中甲醇、凝析油类有机污染物很容易扩散,直接固化阻止其迁移比较困难,实验研究过程中,先将湿泥置于茂福炉中 600℃ 焙烧 1 h,再对烧后污泥进行固化处理。

### 2.2 含醇污泥固化

污泥固化工艺如图 1 所示,将焙烧后的泥渣与固化剂、河砂、石灰、添加剂按一定比例混合,加水拌和均匀,制成 10 cm × 10 cm × 5 cm 的固化物,养护数天后检测其抗压强度与浸出液 COD 的释放速率。

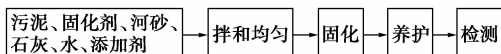


图 1 污泥固化工艺

#### 2.2.1 固化时间对固化物抗压强度的影响

将焙烧后的含醇污泥与固化剂以一定比例混合固化(污泥:固化剂:河砂:石灰 = 1:1.15:1:0.15),养护一段时间后测其相应的抗压强度。其抗压强度随固化时间的变化趋势如图 2 所示,固化物的抗压强度随固化时间的延长逐渐增大,在固化前期固化物抗压强度增幅较大,固化 7 d 后抗压强度达到 3.76 MPa,14 d 后抗压强度增加至 4.62 MPa。此

后,固化物抗压强度随固化时间缓慢增加,28 d 后抗压强度增加不明显,35 d 时达到 5.78 MPa。这主要是因为含油污泥的固化过程为水泥的水化过程,在水化初期以凝结的网状结构为主,其抗压强度增加较明显,在固化后期硅酸盐水化凝结作用逐渐稳定<sup>[7-8]</sup>。因此在利用硅酸盐水泥对污泥进行固化时,强度检测应在 28 d 之后。

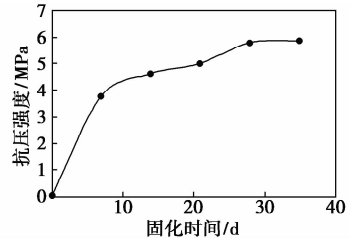


图 2 固化时间对抗压强度的影响

#### 2.2.2 固化剂用量对固化物抗压强度的影响

取焙烧后的含醇污泥与固化剂以不同比例混合搅拌固化、成型、养护 28 d 后测其抗压强度。其结果如表 2 所示(污泥:河砂:石灰 = 1:1:0.15)。

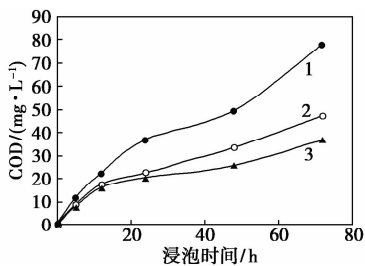
表 2 固化剂/污泥比对固化物强度的影响

固化剂/污泥	0.75	1.15	1.55
抗压强度/MPa	3.92	5.78	6.23

由表 2 可知,随着固化剂用量的增加,固化物的抗压强度逐渐增加。当固化剂/污泥比增加至 1.55 时,抗压强度达到 6.23 MPa,满足一般建筑物的强度要求。这主要是由于固化剂中的矿物与水发生水化反应,形成凝胶体,凝胶体逐渐硬化,形成一个骨架与污泥黏结为一个稳定的整体,因此固化剂的含量越大其抗压强度也越大<sup>[9]</sup>。

#### 2.2.3 固化剂用量对 COD 释放速率的影响

将制备好的固化物与水按 1:10 的比例浸泡于蒸馏水中,测其浸出液的 COD 值。如图 4 所示,随着浸泡时间延长,浸渍液中 COD 值逐渐增加。在最初 12 h 内,使用不同固化剂用量制得的固化物,其浸出液 COD 值均急剧增加,污染物的释放速率相差不大,这是因为此阶段浸出物主要来自于固化物表面。12 h 后,浸出液 COD 值的增幅减缓,而且随着固化剂用量的增加,COD 释放速率明显下降,因此这一阶段浸出的物质主要来源于固化物内部,由于被固化剂紧紧“包裹”,难以析出。即使是固化剂用量最低的固化物(固化剂/污泥 = 0.75),其 72 h 后浸出液 COD 值也只有 77.4 mg/L,低于污水综合排放标准(GB 8978—1996)一级排放要求的 100 mg/L。

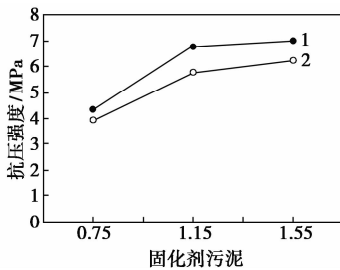


1—固化剂/污泥 = 0.75; 2—固化剂/污泥 = 1.15;  
3—固化剂/污泥 = 1.55

图3 固化物 COD 释放速率

#### 2.2.4 添加剂对固化物抗压强度的影响

按前述方法,固化剂/污泥的比例分别为 0.75、1.15、1.55,再按污泥质量的 2% 加入聚酯类添加剂,进行固化,养护 28 d 后测其抗压强度,并与未使用添加剂的固化块进行抗压强度对比,结果如图 4 所示。



1—有添加剂;2—无添加剂

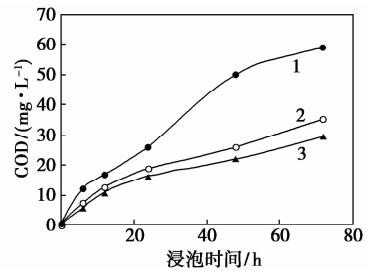
图4 添加剂对固化物抗压强度的影响

从图 4 结果可知,使用添加剂可以增大固化物的抗压强度。当固化剂/污泥 = 0.75 时,加入添加剂后固化物抗压强度由 3.92 MPa 增加到 4.31 MPa,增加了 10.0%。当固化剂/污泥 = 1.15 时,加入添加剂后固化物抗压强度由 5.78 MPa 增加到 6.76 MPa,增加了 17.0%。当固化剂/污泥 = 1.55 时,加入添加剂后抗压强度由 6.23 MPa 增加到 7.33 MPa,增加了 17.6%。比较添加剂的强化作用,当固化剂/污泥 = 1.15 时,使用添加剂后固化物的强度增幅与经济性比较适宜。

#### 2.2.5 添加剂对 COD 释放速率的影响

将使用质量分数 2% 添加剂的固化物与水按 1:10 的比例浸泡于水中,测定浸泡液的 COD 值,其结果如图 5 所示。由图 5 结果可知,随着固化剂用量的增加,COD 的释放速率明显减缓。比较图 3 与图 5 固化物 COD 释放速率可知,在不同固化剂用量下,使用添加剂后,固化物浸出液的 COD 值均明显下降,表明添加剂对固化物中有害物质的释放具有

“抑制”作用,且随着固化剂用量增加,添加剂的抑制效果愈显著。



1—固化剂/污泥 = 0.75; 2—固化剂/污泥 = 1.15;  
3—固化剂/污泥 = 1.55

图5 含添加剂的固化物 COD 浸出速率

### 3 结论

(1)天然气净化厂污水处理过程中产生的污泥含有大量高污染性的凝析油、甲醇类易挥发物质,不宜直接固化,需要 600℃ 以上高温焙烧 1 h,消除大部分污染物后再进一步固化,减小其环境危害性。

(2)在固化时随着固化剂用量的增加,固化物强度增大。考虑到经济成本,当固化剂/污泥 = 1.15 时,固化物抗压强度达到 5.78 MPa,72 h 浸出液的 COD 为 77.4 mg/L。当使用质量分数 2% 添加剂后,固化物抗压强度增加至 6.76 MPa,72 h 浸出液的 COD 降至 35.2 mg/L,符合污水综合排放标准的要求,也可以满足安全填埋或堆放的要求,或作为普通建筑材料。

### 参考文献

- [1] 李勇.长庆气田含甲醇污水处理工艺技术[J].天然气工业,2003,23(4):112-115.
- [2] 代林军.气田含醇污水处理技术研究[D].西安:西安石油大学,2006:1-2.
- [3] 姜勇,赵朝成,赵东风.含油污泥特点及处理方法[J].油气田环境保护,2005,15(4):38-41.
- [4] 王雪莲.探析污泥处理技术在我国的应用前景[J].环境科学与管理,2007,32(4):102-104.
- [5] 陈明燕,刘政,王晓东,等.含油污泥无害化及资源化处理新技术及发展方向[J].石油与天然气化工,2011,40(3):313-317.
- [6] 王万福,杜卫东,何银华,等.含油污泥热解处理与利用研究[J].石油规划设计,2008,19(6):24-27.
- [7] 战玉柱,高洪阁,张大松,等.低含油污泥固化处理技术研究[J].油气田环境保护,2010,20(1):20-23.
- [8] 屈撑园,王新强,陈杰谿.含油污泥固化处理技术研究[J].石油炼制与化工,2006,37(2):67-69.
- [9] 马振珠,岳汉威,宋晓岚.水泥水化过程的机理/测试及影响因素[J].长沙大学学报,2009,23(2):43-46. ■