

塔里木油田钻完井液环保处理技术研究*

朱金智¹ 叶艳² 李家学¹ 张馨文² 冯觉勇¹

(1. 中国石油塔里木油田分公司油气工程研究院; 2. 中国石油大学(北京))

摘 要 文章分别对水基磺化钻完井液和高密度柴油基钻完井液的环保处理技术进行了研究评价,对高温氧化、化学絮凝+机械脱水、生物修复等三类环保处理技术及工艺进行的研究表明,对水基磺化钻完井液产生的作业废物,3种方法中高温氧化处理技术处理效果稳定,COD去除率最高;化学絮凝+机械脱水工艺对COD去除效果不理想;生物处理工艺处理效果不能达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》的二级标准,不适合于塔里木油田气候环境。对于油基钻完井液产生的作业废物,基于萃取脱附的LRET脱附技术处理后固相含油量小于1%,回收油全部回用作为配置油基钻井液的基油,处理效果稳定,处理后含油钻屑的含油量小于1%,达到DB 23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》要求。

关键词 钻完井废物; 环保处理; 高温氧化; 化学絮凝; LRET脱附

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2017.06.003

文章编号:1005-3158(2017)06-0008-06

0 引 言

随着国家对环境管理日益重视和严格,2013年6月19日《最高人民法院、最高人民检察院关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释》,环境污染规定了14项“严重污染环境行为”及5种“有毒物质”,环境污染行为范围扩展,废钻井液、含油污泥等已被列入管理范围,污染问责风险增加。2014年4月24日,全国人大常委会第八次会议审议通过了新《中华人民共和国环境保护法》,并于2015年1月1日实施,被称为“史上最严环保法”环境污染入罪门槛降低。

塔里木油田根据GB 15618—2008《土壤环境质量标准》、HJ 350—2007《展览会用地土壤环境质量评价标准(暂行)》、GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准浸出毒性鉴别》、GB 5085.6—2007《危险废物鉴别标准毒性物质含量鉴别》、GB 8978—1996《污水综合排放标准》等国家现行标准,确立了油田的监测指标,根据指标的监测值评价判定不同井区适用的钻完井环保处理技术^[1-2]。

1 钻完井液环保处理方法

目前国内外对于水基/油基钻完井液的基本处理方法主要有蒸发干化类、固化类、化学清洗类、高温氧化类^[3-11],详情见表1。

2 塔里木油田钻完井液的组成

塔里木油田钻完井液主要由钻井液、钻屑、生产废水、完井液、修井液及压井液等废液组成,分为水基钻完井液和废油基钻完井液。

2.1 水基钻完井液

废水基钻完井液组成复杂,一般呈碱性,pH值在8.5~12,有的可达13以上,一般呈黏稠流体或半流体状,具有颗粒小、极差不大、黏度大、含水率高(约在30%~90%),固体含量高,不易脱水等特性。废水基钻完井液主要污染物有:①固体颗粒,主要是黏土和膨润土颗粒;②石油类,主要是钻进油层时带入的原油、油基钻井液中的油相以及有机类的添加剂;③重金属,主要来源于钻完井液的添加剂和地层;④有机质及其分解产物;⑤无机盐,主要是盐水钻井液或者地层水中的无机盐类物质。

2.2 油基钻完井液

油基钻完井液主要由基础油、水、有机土、加重剂等添加剂配制,含有各种油类,如柴油、煤焦油、合成油、矿物油、原油等,还含有加重材料中的重晶石、重金属离子等,这些都是含油废物的主要环境污染物。含油废物含油率一般在10%~40%,含水率一般在10%~20%,其中还含有大量的苯系物、酚类、萘、蒽等具有恶臭气味的有毒成分,组成复杂,一般包括水包

*基金项目:中石油科技创新基金“页岩气作业含油废物低能深度脱附机理及处理技术研究”(项目编号2015D-5006-0306);国家自然科学基金创新研究群体项目(项目编号51521063);塔里木油田项目“钻完井废弃物环保处理技术调研及方案优选”(项目编号201015110022)。

朱金智,1989年毕业于中国石油大学(华东)炼制系应用化学专业,高级工程师,现在中国石油塔里木油田分公司油气工程研究院从事钻完井工作液研究及油田环境保护工作。通信地址:新疆维吾尔自治区库尔勒市石化大道26号,841000

表1 钻完井废物的环保处理方法

类型	处理方法	技术特点	优点	缺点
废水基钻完井液及岩屑	循环使用法	将钻完井液循环利用	是一种污染物减量化的处理手段	重复利用受技术和经济限制,适用范围窄
	固液简单分离法	利用一个固液分离设备,将废物分离成固体和液相分别排放	工艺流程简单,操作方便,使用无毒钻完井液处理	对于环境要求严格地区,分离后的固相和液相需要进行后续处理,使用范围窄
	固化法	加入固化剂、将废物固化	工艺简单,成本低,固化后的材料还可以作为建筑材料	固化产物稳定性和强度难于保证
	MTC法	加入物质,将废钻井液转换为水泥浆	用于固井方面有独特优势	筛选配方工作量大,适用于对固井质量要求不高的场合
	土地耕作法	将废物与土壤混合,逐渐消除其毒性	操作简单,利用土壤自净能力	需要较大的操作场地,生物降解慢
	回注法	直接将废弃液体等注入地下	彻底消除地面污染物	地层要求严格,投资高,回注时需要处理
废油基钻完井液及岩屑	化学破乳法	加入化学破乳剂,实现油、水、固相分离	设备简单、能耗低、条件温和	破乳剂不具备普适性,破乳剂选择很关键
	生物修复	加入生物菌种,实现废物降解	环保、处置彻底	用时长,筛选菌种困难
	热蒸馏(汽提)	加热,使油相等物质蒸馏分离	具有普适性,能够大规模使用	能耗高,设备投资高
	溶剂萃取	加入溶剂、将油相物质萃取出来	油污资源化、溶剂可重复利用	溶剂易挥发、处理效果与溶剂选择很大关系
	超临界液体萃取	在超临界条件下,实现萃取	油回收率很高,萃取剂循环利用	流程复杂、投资成本高

油(O/W),油包水(W/O)以及大量的悬浮固体,黏度大,固相难以彻底沉降。

2.3 废钻屑

钻屑本身是来自地层的惰性固体,主要是小块的石头、黏土、页岩和沙子等,然而排放的钻屑上会黏附一定量的钻井液。

2.4 生产废水

生产废水的性质与注入地层的水有很大的关系,一般来说,这些钻完井废水相大多pH值偏高,多在8.5~9.0;悬浮物浓度高,多在2000~2500mg/L以上,含油量高。

3 塔里木油田钻完井废物环保处理技术

根据塔里木油田井位分布情况及地层地表条件,其油气田绝大多数处于水资源缺乏地区,地表、地下水矿化度非常高,地层水中氯离子含量高达6万~15万mg/L,钻完井液体系复杂,且油气资源面积广大,油气层深,储藏面积大,不够集中。从单井处置方法来看,废物存放时间长,废水产生量大,且排废水中氯离子对生态环境影响较大;而异地集中处理也存在运输费用高、处理成本及环境污染风险大等问题。目

前塔里木油田现用水基钻完井液环保处理技术主要集中在化学絮凝+机械脱水处理、高温氧化处理、生物处理这3种环保处理技术,其中化学絮凝+机械脱水处理工艺应用井达70%以上;油基钻完井液主要采用LRET脱附及资源化利用处理技术。

3.1 水基钻完井液环保处理技术

3.1.1 高温氧化处理工艺

高温氧化工艺主要是以一定量的过剩空气量与被处理的有机废物在高温炉内进行氧化燃烧反应,使有毒有害物质在高温下氧化、热解^[5-7],如图1所示。

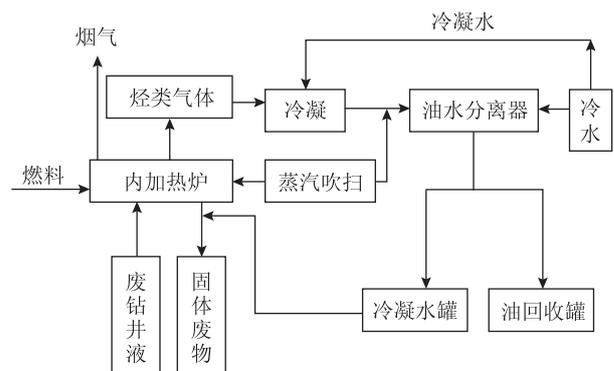


图1 高温氧化工艺流程

①塔里木应用井 1[#]-高温氧化热解技术

塔里木应用井 1[#] 磺化钻完井液中有有机化合物等有毒有害物质分子结构在 850~1 000 ℃ 高温环境下氧化、热解,达到无害化处置;高温氧化产生的废气在二燃室焚烧、急冷、活性炭喷射吸附、脉冲布袋除尘、喷淋喷雾洗涤等技术工艺处理后达标。

经高温氧化处理后,固相全分解,各项监测指标满足 DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》,水浸监测二项污染色度和 COD 两项指标满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准;二次污染物废气各项监测指标均达到相关控制标准要求;含水率、石油类、COD 等有机类污染物去除率依次为 99.88%,98.24%,99.2%,见表 2。

表 2 应用井 1[#] 水基钻完井液全分解与水浸监测结果

项目	类别	参照标准	处理前	处理后
全分解监测值/ (mg/kg)	汞	0.8 ^①	0.4	0.012
	镉	3 ^①	1.07	0.275
	铅	375 ^①	34.9	27.9
	锌	600 ^①	244	104
	铜	150 ^①	97.6	33.1
	砷	40 ^①	81.5	17.1
	铬	300 ^①	77.0	208
	镍	150 ^①	23.6	103
	含水率/%	≤40 ^①	11.33	0.014
	石油类/%	≤1 ^①	0.454	0.008
水浸监测值/ (mg/L)	色度	80(无量纲) ^②	200 倍	16 倍
	COD	150 ^②	314	2.5

①DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》。

②GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准。

②塔里木应用井 2[#]-高温氧化热解技术

该井磺化钻完井液作业废物高温氧化工艺流程:钻完井液—传输系统—收集箱—进料腔—自动加料装置—一级烘干炉—脱水干化—高温深度氧化炉(800~900 ℃)—热氧化—固相物料进入急冷装置冷却出料—传输带送至堆放点。除尘方式:旋风除尘—布袋除尘—喷淋。采用燃料:煤,单段式煤气炉,直径 1.8 m。设计实验规模 3~5 t/h,耗煤 400~700 kg/h。

经高温氧化处理后固相全分解各项监测指标满足 DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》控制要求,水浸监测二项污染物指标达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级排放标准,含水率、石油类、COD 等有机类污染物去除率依次为 99.96%,99.80%,99.89%。

3.1.2 生物处理工艺

生物处理工艺是针对废钻井液中有害成分,选育

出具有高效降解转化能力的微生物复合菌群,通过在钻完井液中的生长繁殖,经过复杂的生物、化学过程,对有害成分(石油烃类或有机物)进行降解、转化为 CO₂ 和 H₂O 的过程,达到脱毒、脱胶、脱盐碱、脱水的目的^[11-12]。

①塔里木应用井 3[#]-生物处理

a. 对钻完井液池的周边环境、物理、化学性质进行评估,确定人员机械设备最佳组合、施工组织安排、固体菌剂种类用量。

b. 用特殊设备向池中均匀加入微生物菌剂、特殊营养液、稳定剂等。

c. 用专业搅拌设备将菌剂和钻完井液搅拌均匀。

d. 按油田管理施工方案要求填埋并平整井场。

e. 经过 40~60 d 后完成对钻完井液的处理。

经生物处理后固相全分解监测指标满足 DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》,水浸监测二项污染物指标色度超出 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级排放标准,石油类、COD 等有机类污染物去除率依次为 90.95%,70.6%,重金属离子去除效果不明显,如表 3 所示。

②塔里木应用井 4[#]-生物处理

该井 4[#] 生物处理工艺流程:样品分析+高效降减菌剂开发+固废预处理+生物堆处理;处理后全分解各监测指标均满足 DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》;处理后水浸二项污染物监测指标中 COD 去除率为 43.19%,但超过 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级排放标准值 150 mg/L;重金属离子去除效果不明显,监测结果见表 3。

表 3 应用井 4[#] 水基钻完井液全分解与水浸监测结果

项目	类别	参照标准	处理前	处理后
全分解监测值/ (mg/kg)	汞	0.8 ^①	0.15	0.18
	镉	3 ^①	0.339	1.45
	铅	375 ^①	未检出	未检出
	锌	600 ^①	86.7	92.4
	铜	150 ^①	30.8	26.2
	砷	40 ^①	21.8	19.1
	铬	300 ^①	274	110
	镍	150 ^①	8.1	12.1
	含水率/%	≤40 ^①	23.48	25.21
	石油类/%	≤2 ^①	0.233	0.277
水浸监测值/ (mg/L)	色度	80(无量纲) ^②	640 倍	8 倍
	COD	150 ^②	984	559

①DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》。

②GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准值。

3.1.3 化学絮凝处理工艺

该套工艺主要分为以下两部分^[13-16]:

调质—机械脱水技术:污泥流化预处理—分选调质(加热、加药、搅拌等)—筛除较大杂质和浮渣—三相分离,分离出水循环利用,处理后固相固化。

专用化学配方处理技术:专用药剂、水和含油污泥混合—油、水、固在分离罐中完成主要三相分离—加热和机械高速离心,水、油、细微颗粒分离,分离出水循环利用或外排,处理后固相堆放或固化。

一般工艺流程如图2所示,转换前把钻完井液利用可拆卸池单独收集,进入调质罐加药后泵入压滤装置进行脱水固液分离,振动筛粗处理,固相晾晒后用于铺垫井场,液相重新回到可拆卸池中循环使用。转换后的钻完井液,振动筛固相进入三混反应装置,加入各种药剂,在搅拌状态下通过化学反应进行环保处理,搅拌后送至指定地点堆放。

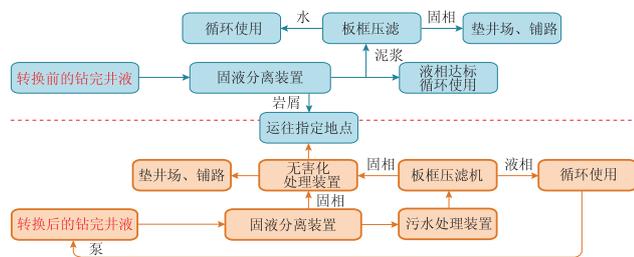


图2 化学絮凝工艺流程

①塔里木应用井5[#]-化学清洗+气浮+离心分离处理

塔里木应用井5[#]处理工艺:挖掘机进料—碾压机一级清洗罐(加药搅拌,锅炉加温,刮油器除去表层浮油)—二级清洗罐—三级清洗罐—固液分离。处理后COD超过GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级排放标准。该工艺对石油类污染物有一定的去除效果,去除率为49.21%,对COD、重金属离子去除效果不明显,如表4所示。

②塔里木应用井6[#]-化学絮凝+氧化处理

塔里木应用井6[#]废弃钻完井液采用“流化—调质离心—气浮—氧化—超滤—反渗透”处理工艺;水处理工艺为:水—气浮—除油—氧化—超滤—双膜处理反渗透,水循环使用。通过该工艺处理后全分解评估指标除锌外,重金属及含水率等指标均满足DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》污染控制标准要求;但COD超过GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准,固废中COD污染物去除率为75.62%,对重金属离子去除效果不明显。

表4 应用井5[#]水基钻完井液全分解与水浸监测结果

项目	类别	参照标准	处理前	处理后
全分解监测值/(mg/kg)	汞	0.8 ^①	0.21	0.26
	镉	3 ^①	1.17	0.819
	铅	375 ^①	/	/
	锌	600 ^①	348	241
	铜	150 ^①	51.8	19.2
	砷	40 ^①	47.9	32.5
	铬	300 ^①	54.5	56.3
	镍	150 ^①	15.4	17.5
	含水率/%	≤40 ^①	35.4	27.52
	石油类/%	≤2 ^①	1.51	0.767
水浸监测值/(mg/L)	色度	80(无量纲) ^②	640倍	16倍
	COD	150 ^②	712	1800

①DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》。

②GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准值。

另外,塔里木应用井7[#]采用化学絮凝+固化处理工艺,经处理后COD去除率为84.76%,重金属离子去除效果不明显。

③塔里木应用井8[#]-化学+搅拌清洗+固液分离处理

塔里木应用井8[#]的处理由固体废物和废水处理两部分组成,固体废物处理“化学+搅拌清洗+固液分离”,废水处理“分离+气浮+絮凝+沉降+臭氧催化氧化+精滤”^[17-19]。在该工艺下水浸评估结果显示,处理前所测色度、COD两项污染物指标超过GB 8978—1996《污水综合排放标准》的二级标准;处理后色度超过控制标准。水处理装置监测指标重金属及含水率等均满足DB 23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》。该工艺对固废中含水率、COD污染物有一定的去除效果,去除率依次为54.4%,90.89%。

3.2 油基钻完井液废物环保处理技术

3.2.1 LRET脱附及资源化利用处理技术

LRET技术是基于三级物理分离的综合回收技术,该技术首先利用变频多效离心专有装备与工艺系统回收昂贵的油基钻完井液,并得到低含油固相(含油率小于10%)^[20-24];然后利用专有溶剂浸取工艺和专有特殊装备技术实现固液分离,回收低含油固相吸附的柴油,同时通过相变循环系统实现溶剂循环;浸取处理后固相含油率<2%,达到DB 23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》中含油

适合油田气候、环境。

③油基钻完井液处理技术较为成熟的为高温热解析和 LRET 分离—脱附—回用技术,目前油田所用 LRET 技术处理效果稳定,回收油基钻完井液有利于资源化利用。

参考文献

- [1] 姜学斌,员伟征,刘宇.浅议钻井液对环境危害的应对思路[J].化工时刊,2011,25(6):45-48.
- [2] 谢建文,易绍金.钻井废物的环境安全处理方法[J].国外油气科技,1993(1):66-68.
- [3] 赵雄虎,王凤春.废弃钻井液处理研究进展[J].钻井液与完井液,2004,21(2):43-48.
- [4] 赵吉平,任中启,刘爱军,等.废弃钻井物的二次利用和无害化处理[J].石油钻探技术,2003,31(1):37-39.
- [5] 杨明杰,梁万林,金庆荣,等.钻井废泥浆综合治理技术研究[J].矿物岩石,2003,23(1):109-112.
- [6] 王东,冯定,张兆康.海上油田废弃钻井液的毒性评价及无害化处理技术研究进展[J].环境科学与管理,2011,36(6):78-83.
- [7] 胡小刚,康涛,柴占文,等.国外钻井岩屑处理技术与国内应用研制分析[J].石油机械,2009,37(9):159-161.
- [8] 曲晓红,严新新.非水基钻井液污染钻屑的处理——提高环境和安全标准[J].国外油田工程,2010,26(6):60-62.
- [9] 张太亮,黄志宇,莫军,等.油气井低密度钻井废液的无害化处理技术研究[J].天然气工业,2006,26(11):90-92.
- [10] 朱墨,张进,赵雄虎.废钻井液无害化处理的室内研究[J].钻井液与完井液,1995,12(3):8-14.
- [11] 刘娉婷,黄志宇,邓皓,等.废弃油基钻井液无害化处理技术与工艺进展[J].油气田环境保护,2012,22(6):57-60.
- [12] 马放,冯玉杰,任南琪.环境生物技术[M].北京:化学工业出版社,2003:26-29.
- [13] 宋明全,蔡利山,刘四海.钻井废浆液固化剂 HB-1 的研制与应用[J].石油钻探技术,2001,29(3):53-55.
- [14] 肖遥,王蓉莎,李凡修,等.钻井污水絮凝处理实验研究[J].石油与天然气化工,2000,29(6):323-326.
- [15] 刘怡,熊亚,朱锡海.氧化絮凝复合床水处理技术的应用[J].云南环境科学,2000(增):145-147.
- [16] 侯曼玲,卫艳新,盛利元,等.无机高分子絮凝剂混凝吸附性能的比较研究[J].工业水处理,2003,23(11):47-49.
- [17] 刘宇程,徐俊忠,袁建梅,等.废弃油基钻井液热化学破乳-离心分离实验[J].环境工程学报,2013,7(6):2333-2339.
- [18] 谢水祥,蒋官澄,陈勉,等.利用化学强化分离-无害化技术处理废弃油基钻井液[J].环境工程学报,2011,5(2):425-430.
- [19] 张博廉,操卫平,赵继伟,等.油基钻井岩屑处理技术展望[J].当代化工,2014,43(12):2603-2605.
- [20] 李学庆,杨金荣,尹志亮,等.油基钻井液含油钻屑无害化处理工艺技术[J].钻井液与完井液,2013,30(4):81-83.
- [21] MRAYYAN B, BATTIKHI M N. Biodegradation of total organic carbons(TOC) in Jordanian petroleum sludge[J]. Journal of hazardous materials, 2005, 120(1-3):127.
- [22] PIERCE D A, WOOD B, GADDIS C. Lessons learned from treating 500000 Tons of oil-based drill cuttings on five continents [C]//IADC/SPE Drilling Conference, 21-23 February 2006, Miami, Florida, USA.
- [23] MURRAY A J, KAPILA M, FERRARI G, et al. Friction-based thermal desorption technology: kashagan development project meets environmental compliance in drill-cuttings treatment and disposal [C]//SPE Annual technical conference and exhibition, 21-24 September 2008, Denver, Colorado, USA.
- [24] VIDRIO CAC, VAZQUEZ D C. Process for converting well drill cuttings into raw materials for the production of cement, and cement compositions obtained therefrom [P]. United States Patent:6361596. 2002-03-26.

(收稿日期 2017-05-09)

(编辑 王蕊)

(上接第7页)

- [31] 俞元春,陈静,朱剑禾.红外光度法测定土壤中总萃取物、石油类、动植物油及其准确度之方法研究[J].中国环境监测,2003,19(6):6-8.
- [32] 杨慧娟,刘五星,骆永明,等.气相色谱-质谱法分段测定土壤中的可提取总石油烃[J].土壤,2014(1):134-138.
- [33] 程建安.紫外分光法测定土壤中的石油污染物[D].山东大学,2012:6.
- [34] 王平安,齐芳芳,陈亚楠.土壤中油含量测定及不确定度分析[J].广东化工,2016,43(23):106-107.
- [35] 杨慧娟.土壤中石油烃分段测定方法及根际促生菌强化植物修复研究[D].南京师范大学,2013:3.
- [36] 张欢燕,王臻,周守毅.环境中总石油烃的气相色谱分析测定[J].环境监控与预警,2013,5(2):24-27.
- [37] 王洪春.土壤中石油类污染物分析方法研究[D].西安石油大学,2011:13.
- [38] 黄龙,陈勇,韩春元,等.红外法测定土壤中石油烃的改进研究[J].中国环境监测,2011,27(6):30-32.
- [39] 方敦,罗泽娇.土壤—水悬浊液体系全量置入红外光度法测定土壤中的总石油烃[J].地质科技情报,2011,30(4):108-114.

(收稿日期 2017-08-29)

(编辑 王蕊)