化学清洗法处理磺化水基钻井液

张克江[1,2] 马江平[2,3] 钱 壁[2] 王 颖[2,3] 邹雨竹[2] 王静峥[2]

(1. 成都医学院公共卫生系;2. 成都科衡环保技术有限公司;3. 新疆师范大学化学化工学院)

摘 要 文章以化学清洗法为主要处理手段,其中以破稳剂、清洗剂和重金属离子固化剂为主要药剂进行处理。现场工程实践结果表明:当破稳剂浓度为 50 g/L、清洗剂浓度为 5%、重金属离子固化剂浓度为 20%时,磺化水基钻井液经此工艺处理后可达到 DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》及 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》二级标准的要求。

关键词 水基钻井液; 破稳剂; 清洗剂; 重金属离子固化剂; COD; 色度

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2017.06.009 **文章编号:** 1005-3158(2017)06-0032-04

0 引 言

磺化体系的水基钻井液主要成分包括黏土、增黏剂、降黏剂、降滤失剂、加重剂、水相。由于钻井液中引入聚合物、三璜体系(包括磺化褐煤树脂 SMC,磺化烤胶 SMK 及磺化酚醛树脂 SMP),从而提高了其抗高温抗盐性能。磺化体系水基钻井液在水中呈胶体状态,有机物可以很好的溶解其中。但三磺体系水基钻井液对生态环境具有一定危害,其不仅具有一般水基钻井液污染特性外,还具有浸出液 COD 值高、色度大、重金属离子含量高等特点。

1 水基钻井液处理方法

在水基钻井液中,危害环境的主要成分是有机物类、无机盐类、某些重金属离子(如汞、砷、铬、镉、铅等)及一些配浆和加重材料中的杂质。一般 1 开及 2 开中上期,水基钻井液中的污染物的各项指标符合 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级排放标准及 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》二级标准的要求,但 2 开中后期以后,土壤中的个别重金属及浸出液的各项污染物指标均超出上述国家标准的规定。

井上固控系统出来的钻井液一般先经过回收系统(振动筛-离心机)回收部分钻井液,振动筛和离心机出来的固相经收集后再进行无害化处理。对于水基钻井液的处理,传统工艺采用储存在泥浆池中,经自然蒸发、沉积、干化后填埋或经简单的脱水、固化后填埋的方法。传统工艺虽然流程简单、成本低,但当遇到雨季时,水基钻井液中的有害物质随雨水外溢流入农田、河流,渗入地表,对土壤、地下水造成污染,对当地的自然环境造成严重的破坏[1-2]。各种常规水基钻井液处理方法的优缺点见表 1。

表 1 常规处理方法的优缺点对比

方法	优点	缺点
就地处理[3]	添加剂简单、毒性低、污染程度低,易于操作	只适用于常规水基钻井液的处理,适用范围小
注入地层[4-5]	节省成本,易于操作	地层渗透性差、对地下水层存在隐患
回填处理[3]	处理费用低,因泥浆与水分开处理,对周边环境的影响较小	只适用于含盐量较少的水基钻井液,适用范围小
破胶处理[6-7]	改变钻井液中有机物的分子形态,降低有机物活性,为固化处理提供条件	针对不同的钻井液体系需加入不同类型的破胶剂,成本较高
固化处理[3]	材料价格低廉,使用范围广,适用于普通钻井液的处理	技术单一,处于逐渐被淘汰的地位,钻井液中的有害物质会逐渐渗入地下,对地下水及土壤造成破坏

因此需要研发一种经济性强、适用性高的针对磺化体系水基钻井液的处理方法,来解决目前油气开采过程中产生的大量磺化水基钻井液所带来的环境污染问题。

本文介绍了一种化学清洗法对三磺体系水基钻井液中重金属离子及产生的废水中 COD、色度的处理试验,考察了破稳剂浓度、清洗剂浓度、重金属离子固化剂浓度等因素对处理效果的影响,确定了最优的

张克江,2009 年毕业于加拿大卡尔加里大学土木工程系,现任成都医学院公共卫生系教授及成都科衡环保技术有限公司总经理/总工程师。通信地址:四川省成都市高新区萃华路 89 号成都国际科技节能大厦写字楼 A 座 3407 室,610041

投加浓度。

2 试　验

2.1 仪器及药品

FA2004N 电子天平(上海菁海仪器有限公司);100 W 直流电机(金坛市医疗仪器厂);70-1 型远红外线干燥箱(上海申光仪器仪表有限公司);KA-1000 型离心机(太原仪城实验室设备有限公司);三口圆底烧瓶(500 mL)。

KH-101 破稳剂(成都科衡环保技术有限公司);KH-202 清洗剂(成都科衡环保技术有限公司);KH-301 重金属离子固化剂(成都科衡环保技术有限公司);KH-402 有机物降解剂(成都科衡环保技术有限公司);聚合氯化铝;聚丙烯酰胺。

2.2 试验方法

取水基钻井液 200 g 于三口圆底烧瓶,加入 100 mL 水,在直流搅拌机的搅拌下(转速 180 r/min)加入 2%的破稳剂 50 mL,5%的清洗剂 50 mL,反应 60 min 后将上层液体回收待处理;底部岩屑用清水反复清洗直至出水清澈后,将岩屑放入烘箱进行烘干;冲洗水与上层回收液体混合进行离心处理脱泥,泥样进行固化处理,经离心机脱出的水样进行水处理。

2.3 磺化水基钻井液中各组分含量

磺化水基钻井液中各组分含量如表 2 所示。

表 2　各组分含量

序号	项目	结果
1	含水率/%	32.5
2	岩屑含量/%	30.9
3	泥土含量/%	33.6
4	含盐量/(mg/L)	7 467
5	COD/(mg/L)	18 725

2.4 试验结果分析

水基钻井液经过处理后分为两层:上部水层和底部泥沙层。上部水层经过处理后可回用,底部泥沙层用清水反复冲洗,将泥水与岩屑分离;岩屑进入干燥箱干燥;冲洗水与上层出水混合后经离心机分离出水与泥土,分离出水经过处理后回用;泥土经重金属离子固化进行固化处理。

2.4.1 破稳剂浓度对出水量的影响

在其他试验条件不变的情况下,考察不同的破稳剂浓度对出水量的影响,考察浓度分别为 30,40,50,60,70,80 g/L。图 1 为破稳剂浓度对出水量的影响,可以看出当破稳剂浓度为 50～70 g/L 时,中间层厚度基本维持在(164±3)mm,出于对成本的考虑,选择破稳剂浓度为 50 g/L。

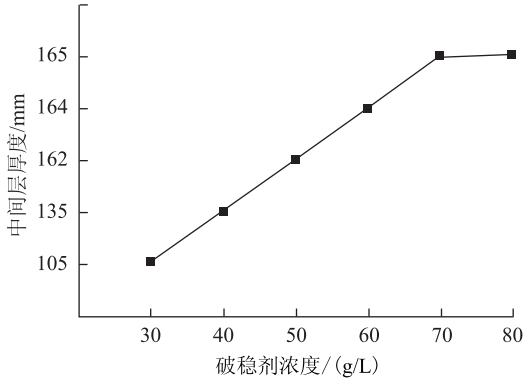


图 1　破稳剂浓度对出水量的影响

2.4.2 清洗剂浓度对清洗率的影响

保持其他试验条件不变,考察不同的清洗剂浓度对出水中 COD 含量的影响,考察浓度分别为 2%,3%,5%,7%,9%,10%。清洗剂浓度对清洗率的影响见图 2。从图 2 可以看出当清洗剂浓度为 5%～10%时,清洗率基本维持不变,出于成本考虑,选择清洗剂浓度为 5%时最合适。

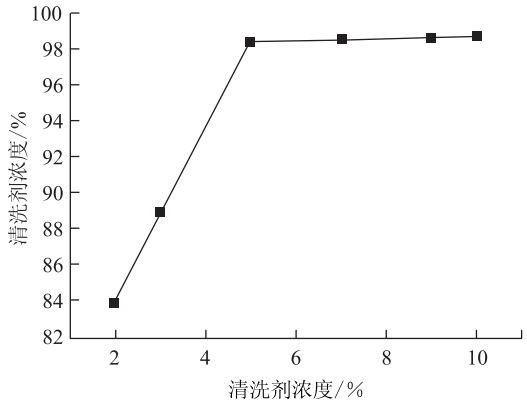


图 2　清洗剂浓度对清洗率的影响

2.4.3 重金属离子固化剂浓度对固化效果的影响

固化剂作用是对经过离心机离心处理后的泥土中的重金属进行固定,阻止其在环境中迁移、扩散等过程,从而降低重金属的毒害程度。通过对离心机离心处理后的泥土进行浸出试验,对浸出液重金属含量进行检测。按照试验方法其他条件不变,考察不同浓度的重金属离子固化剂对各重金属离子的去除率的影响,考察浓度分别为 5%,10%,20%(见表 3)。通过表 3 可看出,随着固化剂添加量的增加,浸出液没有超出 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒

性鉴别》标准，重金属离子固化剂浓度为 20%时对重金属的去除效果较好。

表 3 不同浓度的重金属离子固化剂对各重金属离子的去除率

序号	固化剂投加量/%	六价铬/(mg/L)	总铬/(mg/L)	铜/(mg/L)	锌/(mg/L)	镉/(mg/L)
1	0	0.085	0.26	1.59	16.2	0.082
2	5	0.080	0.21	1.49	11.00	0.082
3	10	0.051	0.122 5	0.788 5	5.161	0.062
4	20	—	0.033	0.087	0.23	—

2.4.4 废水处理

磺化水基钻井液的处理过程中会产生大量的混合型废水。这些废水中含有大量的药剂及少量泥沙，不能直接回用。若外排会对周边环境造成不可逆转的破坏，因此必须对其进行处理。

因废水中含有大量的有机物，需先在水中加入强氧化剂，将有机物降解为无毒的无机物后再加入絮凝剂和助凝剂进行絮凝沉降处理。处理后的出水需要检测 pH 值、浊度、色度、COD，达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级排放标准。

按照试验方法其他条件不变，考察不同的有机物降解剂浓度对出水中 COD 去除率的影响，考察浓度分别为 2%，4%，6%，8%，10%，12%。降解剂浓度对 COD 去除率的影响见图 3。从图 3 可以看出当降解剂浓度为 8%～12%时，去除率基本维持不变，出于成本考虑，选择降解剂浓度为 8%时最合适。

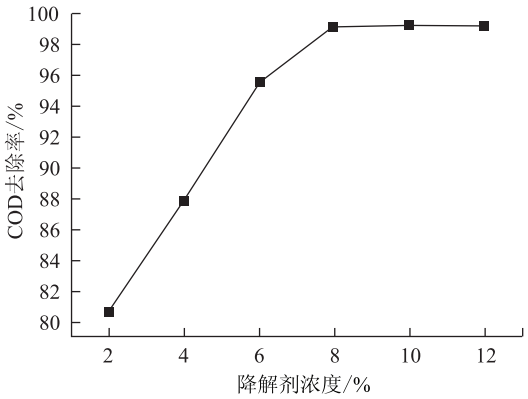


图 3 降解剂浓度对 COD 去除率的影响

按照试验方法其他条件不变，考察不同的絮凝及助凝剂浓度对出水色度及浊度的影响，考察浓度分别为 100＋1，200＋2，300＋4，400＋6，500＋8，600＋10（PAC＋PAM 的投加量，单位为 mg/L）。从表 4 可看出当 PAC＋PAM 的投加量为（500＋8），（600＋10）mg/L 时，色度及浊度的变化基本维持不变。出于成本考虑，选择 PAC＋PAM 的投加量为（500＋8）mg/L 时最合适。

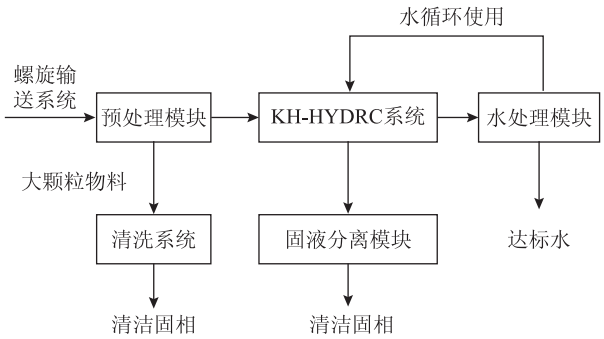
表 4 絮凝及助凝对色度、浊度的影响

序号	药剂种类	药剂投加量/(mg/L)	色度/倍	浊度/NTU
1	PAC＋PAM	/	2 800	超范围
2	PAC＋PAM	100＋1	2 000	567.78
3	PAC＋PAM	200＋2	1 200	234.65
4	PAC＋PAM	300＋4	300	53.23
5	PAC＋PAM	400＋6	100	15.89
6	PAC＋PAM	500＋8	70	8.97
7	PAC＋PAM	600＋10	70	8.78

在废水处理过程中，氧化剂的加入使 COD 由 18 725 mg/L 降至 148.78 mg/L，去除率高达 99.20%；降解后的废水中随着絮凝剂与助凝剂的加入，色度由 2 800 倍降至 70 倍，去除率为 97.5%；浊度由超量程范围无法检出降至 8.78，去除率为 95%以上，达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准。

3 工程实践

采用上述条件对西北某油田泥浆池中储存的磺化水基钻井液进行现场处理，采用“化学清洗-机械脱水”工艺。泥浆池的钻井液经振动筛分离后，液相及细小颗粒进入反应罐，加水及化学清洗剂进行充分的搅拌反应，后进入三相分离器，分离后的固相进入清洗系统，清洗后达标。液相进入水处理系统经深度处理后回用，工艺流程见图 4。



注：KH-HYDRC 系统为钻井液反应、清洗系统。

图 4 工艺流程

第三方检测结果见表 5。

由表 5 可见，清洗后达到 DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》。

表 5　工程样品检测结果

序号	检测项目	数值	标准*	备注
1	pH 值	8.76	6～9	浸出液
2	COD/(mg/L)	385	<500	浸出液
3	石油类/(μg/mL)	5.05	<10	浸出液
4	砷/(mg/kg)	10.3	75	固相
5	铬/(mg/kg)	25.6	1 000	固相
6	镉/(mg/kg)	0.422	20	固相
7	汞/(mg/kg)	0.65	15	固相
8	铅/(mg/kg)	5.69	1 000	固相
9	铜/(mg/kg)	209	500	固相
10	锌/(mg/kg)	165	1 000	固相
11	镍/(mg/kg)	20.3	200	固相

* DB23/T1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》。

4　结　论

①破稳剂浓度为 50～70 g/L 时,中间层厚度基本维持在 160 mm,出于对成本的考虑,选择破稳剂浓度为 50 g/L。

②清洗剂浓度为 5%～10%时,清洗率基本维持不变,出于成本考虑,选择清洗剂浓度为 5%时最合适。

③重金属离子固化剂的浓度为 20%时对重金属的去除效果较好,可达到 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》标准。

④有机物降解剂的浓度为 8%时,降解率高达到 99.13%,达到 DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》,且为后续处理提供良好条件。

⑤絮凝剂及助凝剂的投加量为(500+8)mg/L 时,对废水的处理效果较好,色度、浊度的去除率分别为 97.5%及 95%以上,符合 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级排放标准要求。

⑥在上述选定条件下对西北某油田泥浆池中储存的磺化水基钻井液进行现场处理,处理后的固相经第三方检测后满足 DB23/T 1413—2010《油田含油污泥综合利用污染控制标准》要求。

参 考 文 献

[1] 杨明杰,梁万林,金庆荣.钻井废泥浆综合治理技术研究[J].矿物岩石,2003,23(3):109-112.

[2] 李娟.钻井泥浆对环境的污染[J].油气田环境保护,1992(1):24-27.

[3] 何瑞兵.水基废弃钻井液无害化处理研究[D].成都:西南石油学院,2002:6-104.

[4] SIREVAG G,BALE A.An important method for grinding and reinjecting of drill cuttings[C].SPE/IADC Drilling Conference,Amsterdam,1993.

[5] LOUVIERE R J,REDDOCH J A.Onsite disposal of rig-generated waste via slurrification and annular injection[J].Gynecologic oncology,1993,69(69):169-171.

[6] 黄振东.废弃钻井液脱稳处理技术中破胶剂的研究[J].湖南农机,2009,36(3):22-24.

[7] 赵俊,肖科,杨开良,等.破胶固化工艺处理钻井废物的应用研究[J].油气田环境保护,2013,23(5):72-74.

(收稿日期　2017-06-07)
(编辑　王 蕊)

(上接第 28 页)

参 考 文 献

[1] 中华人民共和国环境保护部办公厅.关于印发《石化行业 VOCs 污染源排查工作指南》及《石化企业泄漏检测与修复工作指南》的通知:环办[2015]104 号[EB/OL].(2015-11-18)[2017-01-06].http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201511/t20151124_317577.htm.

[2] 庄思源,沙莎,郭森,等.石化化工 VOCs 污染源控制的对策建议[J].环境影响评价,2014(1):18-19.

[3] 袁晓华.石油化工无组织排放挥发性有机物的控制及处理技术综述[J].石油化工安全环保技术,2010,26(2):32-35.

[4] 栾志强,郝郑平,王喜芹.工业固定源 VOCs 治理技术分析评估[J].环境科学,2011,32(12):3476-3485.

[5] 区瑞锟,陈砺,严宗诚,等.低温等离子体—催化协同降解挥发性有机废气[J].环境科学与技术,2011,34(1):79-84.

[6] 郭兵兵,刘忠生,王新,等.石化企业 VOCs 治理技术的发展及应用[J].石油化工安全环保技术,2015,31(4):1-7.

[7] 李长英,陈明功,盛楠,等.挥发性有机物处理技术的特点与发展[J].化工进展,2016,35(3):917-925.

(收稿日期　2017-07-07)
(编辑　郎延红)