

涪陵页岩气田油基岩屑安全处置与利用实践*

梅绪东^{1,2} 廖新睿³ 王朝强^{1,2} 张春^{1,2} 王丹^{1,2} 徐峰淋^{1,2} 张思兰^{1,2}

(1. 重庆市涪陵页岩气环保研发与技术服务中心; 2. 重庆市页岩气开发环境保护工程技术研究中心;
3. 中国海洋大学环境科学与工程学院)

摘 要 结合涪陵页岩气田油基岩屑理化性质, 调研分析了目前各气田油基岩屑处置利用方案, 开展了涪陵页岩气田油基岩屑安全处置及利用的研究与实践, 分析了涪陵页岩气田热馏炉和回转窑热脱附设备运行工艺。实践表明: 热馏炉设备处理能力可达 40~50 m³/d, 但炉内易结焦, 设备检修率为每月 5~8 d; 回转窑设备单炉处理能力为 10 m³/d, 能耗高, 对原料的适应性广; 回收的矿物油用于配制油基钻井液, 脱油后灰渣的含油率均低于 2%, 送至水泥窑协同处置。涪陵页岩气田通过热馏炉和回转窑的协同作业, 有利于油基岩屑的安全处置与资源化利用。

关键词 涪陵; 页岩气; 环境保护; 油基岩屑; 热脱附

DOI: 10.3969/j.issn.1005-3158.2019.02.008

文章编号: 1005-3158(2019)02-0028-05

0 引 言

高效开发页岩气是保障我国能源安全、优化能源结构的重大战略需求。中国页岩气资源丰富, 可采资源量居世界第一, 是全球第三个实现商业化开采的国家。页岩地层黏土含量高, 遇水易发生水化膨胀, 在进入页岩气目的层前需采用强抑制性、能够满足水敏性地层的油气层保护需要的油基钻井液, 由此产生油基岩屑。页岩气田开发钻井数量多、水平段长, 油基岩屑产生量大。根据《国家危险废物名录》(环境保护部令第 39 号), 油基岩屑被列为危险废物, 含有矿物油、有毒有害有机物等, 处理处置不当, 对生态环境危害大。我国对页岩气钻井过程中产生的油基岩屑的安全处置与利用高度重视, 开展了大量的研究探索^[1-7], 初步形成了适合于我国实际的油基岩屑回收利用方案。

目前, 我国页岩气开发主要集中在涪陵、长宁-威远、云南昭通、延安陆相示范区等 4 个国家级示范区。其中, 长宁-威远示范区开展了 LRET(溶剂萃取)技术和热解析技术的实践^[8], 取得了较好的效果, 但对油基岩屑安全处置与利用进行系统总结和梳理的报道很少。涪陵页岩气示范区是目前为止规模最大、首个实现大规模商业化开发的整装海相页岩气田, 自 2013 年初开始大规模开发以来, 开展了油基岩屑的安全处置与利用技术攻关及实践, 极大地推动了页岩气开采行业油基岩屑的处置利用。为此, 通过深入总

结分析该气田油基岩屑的安全处置与利用实践及取得的成效和经验, 以期为其他区块的页岩气田油基岩屑安全处置与利用提供有益借鉴。

1 油基岩屑处置利用技术现状

1.1 油基岩屑理化性质

研究样品取自涪陵页岩气田, 具有如下特点: 呈黑色黏稠糊状液相体系, 黏度大, 固相难以彻底沉降。其基本性质含油率采用索氏提取-红外测油仪测定、含水率采用蒸馏法测定、含渣率为 800 ℃ 的灼烧残渣质量分数^[9], 所有含量均以质量分数表示, 得出含油率 15%~20%、无机灰分含量在 73% 左右、含水率 5%~10%。采用 GB/T 15555.12—1995《固体废物腐蚀性测定 玻璃电极法》测得 pH 值为 8.8, 呈弱碱性, 主要是油基钻井液中的盐水和地层的无机盐类。采用红外(IR)与气相色谱-质谱(GC/MS)联合测试其有机物, 得出有机物主要包括烃类、非烃类、胶质和沥青质三大类, 烃类包括烷烃类、芳烃类两大类, 主要是烷烃类, 含量达 73%; 非烃类主要包括脂肪酸甲酯、硬脂酸盐等, 沥青质与胶质主要为含 S/N 等杂原子的环状化合物。采用微波消解法和浸泡法对重金属含量进行测定, 得出油基岩屑浸出液中重金属含量均低于 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准-浸出毒性鉴别》中的标准限值; 对照 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》, 重

* 基金项目: 重庆市科委项目(cstc2017shmsA90012)。

梅绪东, 2015 年毕业于重庆大学采矿工程专业, 现在重庆市涪陵页岩气环保研发与技术服务中心从事环保技术研究工作。通信地址: 重庆市涪陵区太白大道 3 号, 408000。E-mail: 759573157@qq.com。

金属有检出,未超过农用地土壤风险管控值。可以看出:有机物、重金属和碱性盐是油基岩屑的污染物,油基岩屑矿物油含量高,属于危险废物,若未得到有效处理处置,其中的有机物、重金属和碱性盐将逐步迁移至水体、土壤和大气中,将对环境造成二次污染。因此,如何实现油基岩屑的安全处置与利用是页岩气

开发环境保护的重点、难点问题。

1.2 油基岩屑处置利用现状

油基岩屑中矿物油含量在 10% 以上,具备废物和资源的双重属性。目前,国内外各大油气田采用的油基岩屑处置利用方案包括:离心分离+焚烧、热脱附、溶剂萃取,优缺点见表 1。

表 1 油基岩屑回收利用方案优缺点

处置利用方案	优缺点
离心分离+焚烧	国家有关于危险废物焚烧的污染控制标准规范,但不能回收矿物油资源,处置成本高。
溶剂萃取	没有污染控制标准规范,二次污染控制难度大;同时萃取剂昂贵,要经过多次循环萃取过程,油分离效果才比较理想,而且萃取溶剂也不能很好地回收,处理成本高。
热脱附	没有污染控制标准规范,二次污染控制难度大;具有稳定可靠、处置彻底、减量减容效果好、能源回收率高等特点,处理成本合理,是目前应用最广泛和最成熟的油基岩屑处置方案。

1)离心分离+焚烧方案。内江瑞丰环保科技有限公司在四川内江采用离心分离+焚烧处置方式对内江地区页岩气井中产生的油基岩屑进行处置,首先利用甩干机进行预处理分离,将油基岩屑的含油率降低至 5%,分离出的矿物油送有危险废物处理资质的单位进行处置,剩余岩屑进入自建的回转窑焚烧炉进行完全燃烧,消除有毒有害物质,焚烧残渣送水泥厂利用。中石化华东油气分公司在南川区块采用离心分离后直接送有危险废物处理资质的水泥窑协同处置,水泥窑的高温环境使油基岩屑中的有害有机物被彻底分解和破坏,挥发性金属被熟料捕获吸附,无机物成为水泥熟料^[10]。

2)溶剂萃取方案。四川长宁页岩气开采区采用 LRET 技术对长宁地区的油基岩屑进行处置^[8],将萃取剂加入油基岩屑中,经搅拌和离心后,大部分有机物和油从岩屑中被萃取剂抽提出来,回收矿物油;然后再将回收的萃取液进行蒸馏,把溶剂分离出来循环利用。对含有大量残余重油的泥渣需进行二次萃取。经过萃取后的含油岩屑再经蒸馏处理,能有效地脱除含油岩屑中的重油,该方案油回收率达到 98%,处理后岩屑油含量低于 1%。

3)热脱附方案。四川威远页岩气开采区采用热脱附工艺对威远区块的油基岩屑进行处置^[8],油基岩屑进行预处理后输送到热处理单元,在绝氧条件下加热到使烃类有机物挥发温度,并保持一定的停留时间直至油气挥发完全,挥发后的油气进入回收分离单元进行冷凝,油气经冷凝器冷凝至 40℃ 以下,实现油、水、气的三相分离。涪陵页岩气田通过几年的探索和实践,采用热脱附方案进行处置。

2 涪陵页岩气田油基岩屑热脱附处理

涪陵页岩气国家级示范区采用热脱附工艺方案对油基岩屑进行处置利用,分离出的矿物油回收利用,冷凝废水经处理后回用于配制压裂液,灰渣进入水泥窑处置利用,实现了油基岩屑的安全处置与资源化利用。

2.1 热脱附设备

热脱附工艺流程如图 1 所示。油基岩屑通过进料系统进入热脱附主体反应器,通过间接加热的方式将油基岩屑加热至目标温度 400~420℃(高于柴油终馏点,低于裂化温度),油基岩屑中矿物油与水充分受热挥发^[11-12]。水、油蒸气经收集管道进入冷凝单元,采用间接水冷的方式冷却至液相,并在分离罐中完成油、水两相分离。不凝气经管道收集进入清洗罐洗涤后,进入燃烧器与天然气混合燃烧。脱油后的灰渣经多级冷凝至常温,排入储渣池暂存。

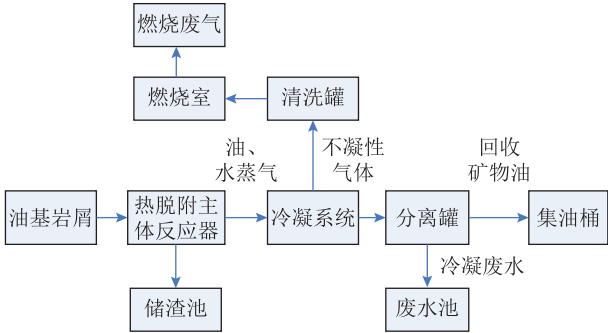


图 1 热脱附工艺流程

涪陵页岩气田油基岩屑热脱附设备有两种,一种是热馏炉,另一种是回砖窑。两者都主要包括进料系统、热脱附反应系统、冷凝收集系统、出渣系统和控制

系统,其中热脱附反应系统为热处理设备的核心。工 艺特点见表 2。

表 2 两种热脱附设备工艺特点

热脱附设备	工艺特点
热馏炉	连续进料,处理能力较强,可达 40~50 m ³ /d,处理周期短,约 30 min 即可实现整个热脱附过程。但对油基岩屑进料要求高,原料适应性窄(不能含有杂质)、设备检修率较高,检修率为每月 5~8 d;处置后含油率波动大,整个系统庞大、复杂,操作和管理难度大。
回转窑	具有原料适应性广和抗波动能力强的优势,可以处置热馏炉不能处理的其他含油废物;操作和管理较简单。序批式处理,处理能力较低,单炉处理能力为 10 m ³ /d,反复加热-冷却造成了大量的热量损失,能耗相对较高。

1)热馏炉

通过刮板机将油基岩屑从贮存池传输至振动筛除掉大颗粒物质,通过布料器进入热馏炉。热馏炉内设置 4 组共 16 个辐射管,共设 4 层均匀分布,热馏炉内设上下两条链板传送带,油基岩屑通过布料器均匀摊布在链板上,在辐射管的高温辐射下实现热脱附过程。传送带长 8 m,宽 2.5 m,由置于炉体外的调频电机驱动。油基岩屑在热馏炉链板带动作用由一端向另一端移动,完成加热过程。炉内上下两组链板机既可采取同速运转也可采取差速运转的方式,以调节岩屑在链板上的布料厚度及在炉内的停留时间。热脱附过程中通过辐射管来控制热馏炉各部分温度,炉内上部温度控制在 400 ℃左右,中部温度维持在 380 ℃左右,下部温度维持在 360 ℃左右,油基岩屑在炉内停留时间约为 30 min。挥发出的油、水蒸气经管道进入急冷塔经冷却水喷淋降温后形成油水混合物,之后进入油水分离罐,在分离罐中分离柴油和废水,不凝气在急冷塔内经水环真空泵送至脱水罐,再经分液罐后送至燃烧池燃烧。脱油后的油基岩屑灰渣经链板输送至热馏炉出渣口,经螺旋输送机输送至炉外,采用间接水冷方式将灰渣冷却至 60 ℃,再经螺旋输送机传输至贮渣池。

2)回转窑

通过送料设备将油基岩屑从贮存池铲运至回转窑,通过燃烧室内天然气燃烧加热,回转窑外壁为油基岩屑热脱附供热,回转窑以 3~5 r/min 转动,油基岩屑在回转窑内不停翻转并与回转窑内壁有效接触,在传热面发生固-液传热与固-固传热,在热脱附过程中矿物油与水受热蒸发。将油基岩屑加热至目标温度 420 ℃,并在目标温度下停留约 5 h,使油基岩屑中矿物油与水充分脱附。水、油蒸气通过管道进入冷凝单元,通过管式换热器将油气冷凝成液态,形成水、油混合相,混合液进入油水分离罐静置并实现水、油分

离。热脱附过程产生的不凝气通过分离罐进入燃烧室与天然气混合燃烧。脱油后的油基灰渣在回转窑内喷淋冷却至常温后卸料进入灰渣贮存池。

2.2 回收矿物油分析

油基岩屑经热脱附过程回收的矿物油呈黑色或棕色液体状,通过对回收矿物油配制的油基钻井液与原柴油基钻井液进行对比分析,结果表明:利用回收的矿物油配制的油基钻井液与原 0[#] 柴油配制的油基钻井液性能相当,流变性与乳化性能均较好^[13](见表 3),可用于配制油基钻井液,实现了资源回收。

表 3 回收矿物油配制油基钻井液性能参数

钻井液 种类	状态	塑性 黏度/ (mPa·s)	动切 力/ Pa	动塑比/ (Pa·s) (mPa·s) ⁻¹	破乳 电压/ V	φ ₆ / φ ₃
新钻井 液(0 [#] 柴油)	热滚前	40.7	13.5	0.331 7	642	3/2
	热滚后	45.5	17.5	0.384 6	750	7/6
热脱附 回收矿 物油钻 井液	热滚前	43.5	14.2	0.326 4	685	4/3
	热滚后	45.6	17.3	0.379 4	775	7/6

注:试验条件为 120 ℃热滚 16 h,50 ℃测试流变性;高温高压失水测试条件为 70 ℃、30 min、3.445 MPa。

2.3 灰渣的无害化处理与资源化利用

油基岩屑热脱附后灰渣呈灰黑色粉末状,含油率不高于 2%,通过委托具有危险废物检测资质的单位对脱油后灰渣危险特性分析,结果表明:对照 GB 5085.1~3,6—2007《危险废物鉴别标准》中的鉴别标准值^[14],油基岩屑经过热脱附后灰渣腐蚀性、易燃性、反应性、浸出毒性、毒性物质含量、急性毒性均不具有危险特性,结果见表 4。灰渣的天然放射性核素参照 GB 6566—2001《建筑材料放射性核素限量》,计算得出灰渣的内照射指数 $I_{Ra} \leq 1.0$,外照射指数 $I_r \leq$

1.0,可用于建材途径的处置利用,结果见表 5。

表 4 油基岩屑脱油灰渣危险特性检测结果

检测项目	参考标准	结果
易燃性	GB 5085.4—2007	不具有易燃性。
反应性	GB 5085.5—2007	不具有反应性。
腐蚀性	GB 5085.1—2007	pH 值均在 2.5~12.5,腐蚀性速率<6.35 mm/a,不具有腐蚀性。
浸出毒性	GB 5085.3—2007	均小于 GB 5085.3—2007 表 1 中所列的相应浓度限值,不具有浸出毒性。
毒性物质含量	GB 5085.6—2007	主要指标苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、二苯并(a,h)蒽 4 个的致癌性物质含量均小于标准限值 0.1%,致突变性物质苯并[a]芘小于标准限值 0.1%,不具有毒性。
急性毒性	GB 5085.2—2007	口服毒性半数致死量 LD ₅₀ > 200 mg/kg 体重,不具有急性毒性。

表 5 油基岩屑脱油灰渣天然放射性核素检测结果

样品	检测项目/(Bq·kg ⁻¹)			内照射 指数 I _{Ra}	外照射 指数 I _r
	Th ²³²	Ra ²²⁶	K ⁴⁰		
1 [#]	26.4	97.7	412	0.488 5	0.463 9
2 [#]	23.4	88.1	369	0.440 5	0.416 0
3 [#]	24.9	72.7	392	0.363 5	0.385 6

采用 XRD(X 射线衍射)对油基灰渣成分进行分析,得出:油基岩屑灰渣的无机矿物组分主要是以 SiO₂、CaO、Al₂O₃ 为主,其含量分别为 55.44%,7.20%,7.83%,可用于配制混凝土、砖及水泥窑协同处置利用。结果见图 2。

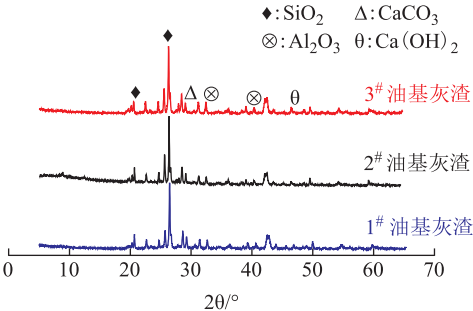


图 2 油基岩屑灰渣 XRD 图谱

由于涪陵页岩气田钻井数量多,由此产生的油基岩屑灰渣量大,用于配制混凝土和制砖的消耗量非常有限,结合涪陵页岩气田周边实际,探索将油基岩屑灰渣送水泥窑协同处置利用^[15-16],通过重庆太富环保科技有限公司水泥窑协同处置利用试验结果表明:按照 HJ 662—2013《水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范》设计投加量,从窑尾高温段入窑,随生料进窑处置,油基岩屑灰渣所含的有机物在水泥窑内燃烧分解,无机矿物组分煅烧后成为熟料,得到与标准熟料基本一致的水泥熟料,结果见表 6。该途径消耗量大,处置利用量约 200 t/d。目前,涪陵页岩气田油基岩屑热脱附灰渣均送往气田周边水泥窑协同处置设施进行处置利用,实现了油基岩屑灰渣中污染成分无害化、有效成分资源化。

表 6 油基岩屑热脱附灰渣所烧制熟料与水泥厂熟料对比 %

样品	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
标准熟料	68.93	20.19	3.74	1.22	3.11	1.03	0.67	0.26
油基灰渣 烧制熟料	70.51	19.38	3.18	0.41	3.96	1.07	0.20	0.15

3 结论与建议

3.1 结论

1)涪陵页岩气国家级示范区通过探索和实践,采用热脱附工艺对油基岩屑进行处置利用,分析了热馏炉和回转窑热脱附设备运行工艺特点,实践表明:热馏炉设备处理能力大、设备检修率高,原料适应性窄;回转窑设备处理能力低,能耗高,对原料的适应性广。涪陵页岩气田通过热馏炉和回转窑热脱附设备的协同作业,实现了油基岩屑的安全处置与利用。

2)通过对热脱附后回收的矿物油分析表明:利用回收矿物油作为基油配制油基钻井液与原 0[#]柴油配制的油基钻井液性能相当,流变性与乳化性能均较好,可用于配制油基钻井液。

3)脱油后灰渣的含油率均低于 2%,危险特性检测分析显示:易燃性、反应性、腐蚀性、浸出毒性、毒性物质含量、急性毒性均不具有或低于 GB 5085.1~3,6—2007《危险废物鉴别标准》中的鉴别标准值,放射性满足 GB 6566—2010《建筑材料放射性核素限量》要求。脱油后灰渣进入水泥窑协同处置利用,实现了无害化处理和资源化综合利用。

3.2 存在的问题及建议

1)按照 GB 5085.7—2007《危险废物鉴别标准 通则》规定,油基岩屑经热脱附脱油处理后产生的灰渣仍属于危险废物,重庆、四川环保行政主管部门亦是按照危险废物进行管理。企业的处置成本高,严重制约了其安全处置利用。

2)修订的 GB 5085.7《危险废物鉴别标准 通则(征求意见稿)》规定:“具有毒性、感染性等一种或一种以上危险特性的危险废物利用过程产生的废物经鉴别不再具有危险特性的,不属于危险废物”,但正式发布稿是否有变动还未知,同时发布时间也不明确。建议在国家修订的通则出台前,采取环境风险评价的方式对该灰渣进行风险评估,在确保环境安全的前提下,降低油基岩屑脱油灰渣的处置利用费用,实现经济效益与环境效益的双赢。

参考文献

- [1] 宰艳玲,聂军.油基钻屑三相离心机研制与应用[J].石油矿场机械,2018,47(2):68-71.
- [2] 白鹤,武卫锋,翁良宇,等.化学清洗处理高含油率油基钻屑的研究[J].天然气与石油,2018,36(3):76-80.
- [3] 孙根行,符丹,王丽芳,等.热洗法处理页岩气开采油基钻屑工艺研究[J].现代化工,2017,37(3):104-107.
- [4] 何敏,张思兰,王丹,等.油基钻屑热解处理技术[J].环境科学导刊,2017,36(增刊):57-60.
- [5] 周素林,刘萧枫.页岩气油基钻屑热解处理技术研究和应用[J].油气田环境保护,2017,27(5):33-37.
- [6] 黄维巍,周泽军,何勇,等.页岩气开发油基钻屑真空热解资源化处理[J].环境工程学报,2017,11(8):4783-4788.
- [7] 侯影飞,齐升东,游海鹏,等.微波处理油基钻屑脱油效果及特性研究[J].石油学报(石油加工),2017,33(6):1113-1119.
- [8] 朱冬昌,付永强,马杰,等.长宁、威远页岩气开发国家示范区油基岩屑处理实践分析[J].石油与天然气化工,2016,45(2):62-66.
- [9] 陈则良,陈忠,陈乔,等.典型页岩气油基钻屑的组成分析及危害评价[J].环境工程,2017,35(8):125-129.
- [10] 钱炜,杨海蓉,刘宏立,等.油基岩屑无害化处理技术研究[J].环境科学与管理,2018,43(2):121-125.
- [11] 孙静文,刘光全,张明栋,等.油基钻屑电磁加热脱附可行性及参数优化[J].天然气工业,2017,37(2):103-111.
- [12] 郭文辉,孟祥海,肖超,等.热脱附技术处理油基钻屑实验研究[J].油气田环境保护,2018,28(4):38-41.
- [13] 何敏,张思兰,张春,等.钻井与热脱附过程对油基泥浆中矿物油组分变化的影响[J].环境工程技术学报,2018,8(3):290-296.
- [14] 肖超,方基奎,岳勇,等.非常规油气开发含油钻屑危险性分析[J].油气田环境保护,2018,28(4):11-13.
- [15] 李国兵,单锋,贡铁军.含油污泥水泥窑协同处置的技术与实践[J].水泥工程,2018(3):27-30.
- [16] 邓皓,王蓉沙,唐跃辉,等.水泥窑协同处置含油污泥[J].环境工程学报,2014,8(11):4949-4954.

(收稿日期 2018-12-11)

(编辑 王薇)

广告索引

石油石化污染物控制与处理国家重点实验室

《油气田环境保护》征订单

“石油与环保”摄影作品征集

“环境监测·环境评价”主题征文活动通知

投稿要求

封二 前插一 前插二

后插一

后插二

封三

封底