

钻井废水处理技术及展望

陈 琼¹ 赵长征² 梁 宏¹

(1. 西南石油大学化学化工学院; 2. 四川省彭州市环境监测站)

摘 要 文章针对钻井废水的污染特点, 综述了 6 种常用的钻井废水处理方法, 对各种处理方法的技术优势和不足进行了分析, 并提出钻井废水处理的发展方向是采用多种技术相结合。

关键词 钻井废水 处理技术 展望

0 引 言

随着钻井工艺的不断进步和钻井区域的不断扩大, 钻井废水的排放量也越来越大, 钻井废水主要来源于^[1]①废钻井液的散落; ②储油罐、机械设备的油料散落; ③岩屑冲洗、钻井设备冲洗; ④钻井过程中的酸化和固井作业产生的大量废水; ⑤钻井事故(特别是井喷)产生的大量废水; ⑥天然降雨以及生活废水排入废液池等。钻井废水中的主要污染物是钻井泥浆、油类及泥砂, 泥砂一般都能在废液池中很快沉降下来, 在废水中较稳定存在的则是由粘土、钻屑、加重材料、化学添加剂、无机盐、油组成的多相稳定悬浮液, pH 值较高, 污染环境的有害成分为油类、盐类、杀菌剂、某些化学添加剂、重金属(如汞、铜、铬、镉、锌、铅等)、高分子有机化合物生物降解之后产生的低分子有机化合物和碱性物质。

因此, 研究钻井废水的处理方法, 减少或消除钻井废水对环境的污染, 对于油田环境保护具有极为重要的意义, 下面介绍几种比较典型的处理方法。

1 混凝(絮凝)法

混凝(也称絮凝)是通过添加化学药剂改变胶体颗粒的表面特性, 使分散的胶体颗粒聚集形成大颗粒物而沉淀(或上浮)。该方法具有工艺简单、效率高、费用较低等优点, 在废水治理方面应用广泛。通过絮凝可有效脱除 80%~95% 的悬浮物质和 65%~95% 的胶体物质, 对降低水中 COD_{Cr} 值有重要作用。絮凝可把水中 90% 以上的微生物与病毒一并转入污泥, 使后续消毒、杀菌更加容易。

混凝(絮凝)法是目前普遍采用的钻井废水处理

方法。混凝作用的机理主要有: 电性中和/吸附、吸附架桥、卷扫絮凝等作用。钻井废水中的物质主要以悬浮物、胶体和溶解物的形式存在, 一般悬浮物和胶体颗粒带有负电荷, 导致颗粒间相互排斥, 使小颗粒不能聚成大颗粒沉降下来。絮凝剂主要功能是通过中和废液中颗粒物表面的负电荷, 减少颗粒间的静电排斥力, 从而使颗粒脱稳, 得以互相吸引而凝聚成大的絮体, 并在助凝剂的协助下, 桥连成网状的絮凝体沉降下来。混凝(絮凝)法可以去除部分可溶性有机物和无机物, 降低废液的浊度和色度。

高效能的絮凝沉降作用, 关键在于恰当地选择和投加性能优良的絮凝剂。根据组成絮凝剂的化学成分, 可将絮凝剂分为无机絮凝剂、有机絮凝剂、复合絮凝剂、微生物絮凝剂四大类。目前使用较多的无机高分子絮凝剂为聚合氯化铝(PAC)和聚合硫酸铁(PFS), 我国大部分炼油厂使用 PAC 作为含油废水絮凝处理药剂。在 PAC、PFS 的基础上, 一系列改性产品应运而生, 如郑怀礼^[2]等研究了采用制备的聚磷氯化铝(PPAC)和聚磷硫酸铁(PFPS)处理南阳油田稠油废水, 浊度去除率达 99.5%, 除油率达 99% 以上, 其处理费用低于 PAC 和 PFS。絮凝剂的复配可以充分发挥各自的特点, 相互之间的协同效应可以提高絮凝剂的使用效果、减少用量并扩大使用范围, 如周凤山^[3]等采用 Al(OH)₃、Fe-Mg 络合剂、HCl、NaOH 制备成一种多金属核无机高分子聚合物絮凝剂 FMA, 用于处理中偏碱性的含油废水, 效果较好。

由于钻井废水的产生具有污染源分散、点多面广、水质成分复杂多变、间歇性排放等特点, 所以井场一般采用废水池将废水先收集起来, 收集到一定量

后进行现场处理,油田对钻井废水采取的治理工艺主要是多级隔油和絮凝沉降,处理装置一般采用流动的间歇处理设备,即先用隔油池除去废水中的浮油,然后废水进入沉砂池,经一次沉降去除大的悬浮物,再用泵升至间歇处理装置,进行絮凝沉降,处理后的水回用或者外排。对于那些很稳定的钻井废水,仅用隔油-混凝方法处理,难以达到排放标准,特别是 COD_{Cr} 值,需进行深度处理达标后才能排放。

2 固化法

固化^[4]是用物理-化学方法将有害废物掺和并包容在密实的惰性基材中,使其稳定化的一种过程。其中固化所用的惰性材料叫固化剂,有害废物经过固化处理所形成的固化产物为固化体。固化法主要用来处理放射性废物、有毒有害废物,如电镀污泥、砷渣、汞渣、氰渣、铬渣和镉渣等^[5]。

该方法是向钻井废水中加入固化剂,使其转化为泥浆或胶结强度很大的固体,就地填埋或作为建筑材料,消除其中的金属离子和有机物对水体、土壤和生态环境的影响和危害,是一种比较可靠的治理钻井废水的好方法,特别是对于治理难度较大的 COD_{Cr} 、pH值和总铬污染较为有效。适用的钻井液体系主要为膨润土型、部分水解聚丙烯酰胺、木质素磺酸铬、油基钻井液等。

固化法处理钻井废水的基本原理是基于钻井废水中含有一定量的固相(如钻井泥浆),加入一定数量的化学添加剂(固化剂),与钻井泥浆发生一系列复杂的物理、化学变化,形成具有一定强度、稳定的抗水固体,从而将钻井废水中的有害成份(如重金属、高聚物和油类等)封闭、包裹在该固化体中,就地填埋或再利用。固化法可以降低钻井废液中有物质的渗透性,防止重金属、高聚物和油类等有害成分向环境扩散和迁移,而且利于土壤的再耕作。

常用的固化剂有无机和有机两大类^[1]。前者使用方便,原料价廉易得,固结、解毒效果好,稳定周期长,抗生物降解,水溶性低及水渗透性较低,固化物机械强度高,对高固相含量废物的处理效果好;缺点是固化剂用量大,处理后的体积增加较大,适用范围较窄,主要有水泥、砂、石灰、石膏、水玻璃、炉渣、磷石膏、双过磷酸钙、氯化钙、硫酸铝和无定型硅粉等;后者具有适用范围广、适合多种类型泥浆的处理、固化有机废物效果好的优点,但成本高、易降解、固

化强度低;主要有聚乙烯醇、甘油、环氧乙烷、聚丙烯酰胺凝胶体、聚丁二烯、氨基甲酸乙酯聚合物、脲醛树脂、热固性树脂如沥青、聚乙烯等。无论是无机还是有机固化剂,单独使用一种固化剂,往往效果不理想。通常可以将几种固化剂配合使用,固化强度、固化时间及固化后浸出液的环境指标均可达到较满意的处理效果。万里平等^[6]采用普通硅酸盐水泥和生石灰作固化基材处理南阳油田井下作业污水,使废水中的重金属和 COD_{Cr} 值得到很大程度的降低。川西油气田钻井污水及废钻井液固化处理技术自2002年开始全面推广应用以来,已累计处理钻井废水 $7 \times 10^3 \text{ m}^3$ 左右,经济效益显著,固化体浸出液经当地环境监测站检验均合格^[7]。

3 氧化法

氧化法是通过化学氧化作用使废水中的无机物和有机物氧化分解,从而降低废水中的BOD和 COD_{Cr} 值,使废水中的有害物质无害化。通常采用的氧化剂主要有臭氧、次氯酸钠、漂白粉、双氧水等。

臭氧(O_3)的氧化还原电位很高,氧化能力强,反应速度较快,在低浓度下也可进行,并且具有在水中不会产生持久性残留,无二次污染的特点。但当以空气作为气源产生臭氧时,臭氧在水中的浓度较低,易导致其它副产物的出现,其中最受关注的是羰基化合物中的醛类(如甲醛、乙醛),这些物质具有急性毒性和慢性毒性,并且具有一定的致癌、致畸、致突性^[8]。另外臭氧发生器的成本相对较高,处理耗电量大,设备维修费用较高,不宜单独使用。Wang等^[9]利用臭氧氧化法提高钻井废水的可生化性,从而提高了钻井废水生物法处理的效果。张红岩等^[10]采用混凝-臭氧氧化法处理三磺泥浆体系钻井废水,当 $\text{pH}=12.5$ 、氧化时间为5 min时, COD_{Cr} 的去除率达81.2%;混凝-臭氧氧化法两步反应的 COD_{Cr} 总去除率为95.7%, $\text{COD}_{\text{Cr}} < 100 \text{ mg/L}$,出水无色。

次氯酸钠具有较强的氧化性,可以氧化分解废水中的污染物。杜国勇^[11]利用电解处理含氯高的气田水来产生次氯酸钠,当 NaClO 浓度在7.2 g/L以上时, COD_{Cr} 的去除率为85%。但 NaClO 在使用和储存过程中易挥发和衰减,氧化效率很低。此外,漂白粉(次氯酸钙)也是水处理中常见的氧化剂,但它与次氯酸钠一样会引入新的污染物——氯离子。

双氧水与 Fe^{2+} 一起构成Fenton试剂,能有效地对

钻井废水进行氧化处理,且不会产生二次污染,是目前研究的重点。该方法具有以下优点:产生的 $\cdot\text{OH}$ 可迅速降解多种有机物,提高废水的可生化降解性; H_2O_2 可以提供一部分溶解氧;铁的来源丰富,体系价格低,处理费用低。郑力军等^[12]采用Fenton试剂催化氧化法深度处理油田钻井废水,当 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (摩尔比)=9、 $\text{pH}=3$ 、反应时间为90 min时,废水 COD_{Cr} 的去除率达92.6%。周厚安等^[8]认为,Fenton试剂催化氧化工艺可彻底解决高浓度钻井废水处理中 COD_{Cr} 、色度超标的问题,尤其适用于钻井中后期,使用磺化钻井液或聚磺钻井液时产生的钻井废水的处理。

氧化法在处理钻井废水时具有氧化能力强、反应快、去除效率高,处理装置占地面积小等优点,但技术条件苛刻、投资高、反应器复杂,无法满足大规模处理石油工业废水的要求,而且特定条件下的中间产物和氧化产物对环境的危害更大。该项技术和生物处理、化学技术的有机结合,将是今后的一个重要发展方向。

4 生物法

生物处理法就是利用微生物的新陈代谢作用,使废水中溶解的胶体状态的有机污染物降解并转化为无害的物质得以净化。随着微生物反应动力学基础理论的深入研究和工程经验的积累,生化处理技术在有毒、有害废水的治理中得到了越来越广泛的应用。

生物法处理钻井废水的关键是要确定钻井废水的可生化性,因此单纯采用生物法处理钻井废水往往还达不到要求,为了提高处理效果,通常利用生物法、物理法及化学法等相结合的方式。钻井废水首先经过物理化学法处理,使废水的浊度降低,并去除绝大部分 COD_{Cr} 等主要污染物,再采用生物法处理。微生物在降解废水中有机污染物的过程中,好氧性的生物降解伴随着 O_2 的消耗和 CO_2 的生成。因此,通过测定呼吸代谢过程中的 O_2 或 CO_2 含量的变化(或变化速度),就可以判断某种污染物(或废水)的可生化性。目前,废水好氧生物氧化可生化性评价方法主要有:水质指标评定法、生化呼吸线法、相对耗氧速率法及 CO_2 生成量测定法。

霍丹群^[13]等通过经筛选、驯化和诱变得到可高效降解钻井废水中石油烃的微生物菌株YY-12,用其处理川东钻探公司的钻井废水,氮、磷的加入量分别为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 100 mg/L和 KH_2PO_4 60 mg/L。在 $30^\circ\text{C}\sim 36^\circ\text{C}$ 、

接种量 15%、 $\text{pH}=6\sim 8$ 的条件下处理 72 h后,可使其中的石油烃含量由 805.6 mg/L 下降到 17.6 mg/L。汪严明等^[14]从在油田现场采集的土壤生物样品中筛选了 2 株能够降解废水中部分有机质的酵母菌,利用酵母菌的混和菌种在 $\text{pH}=4.0$ 的条件下处理钻井废水,其 TOC 去除率为 40.5%,略高于经过驯化的活性污泥处理系统。

生物法处理钻井废水成本低、效果好、不会造成二次污染,已越来越受到人们的重视,但相关技术的研究还只处于初始阶段。随着海洋石油勘探和开发,大量的废钻井液及其有机添加剂不可避免地会进入海洋,污染海水。所以在开发利用海洋石油资源的同时,积极开展有机物添加剂生物降解性的研究,不但有利于海洋环境的保护,也可在海洋石油勘探开发过程中,为选择环保性能好的有机物添加剂提供理论依据^[15]。

5 回收再利用法

随着勘探开发的需要,定向井、丛式井占钻井施工的比例增加,钻井液材料消耗量增加,对钻井液的性能要求也越来越高,回收废钻井液对降低钻井成本、提高经济效益意义重大^[16],主要措施如下:

◆ 用机械法将钻井废水转化成干料再利用 该方法采用钻井液回收处理装置,将废钻井液干燥固化处理后可制成钻井液干粉制剂,该制剂水化后虽然不能恢复原有的性质,但仍可以作为加重剂使用;缺点是燃料耗量大,处理费用高。

◆ 老井废钻井液的回用 该方法是在完井后,将产生的废钻井液运至附近的另一井位(两井井深、结构大体相同,所需钻井液类型相同),加入一些处理剂调节钻井液性能,达到设计要求后,继续使用,大大降低了钻井液的消耗量,同时也减少了对环境的污染;此法简单易行,无需进行中转处理,回收成本低,是一条降低钻井液成本、防止环境污染的有效途径,经济效益、工程效益、环境效益都比较显著,适合近距离、具备陆路运输条件的井与井之间采用。

◆ 老井钻井液用于新井压井液 通过转运罐车将高密度的完井钻井液转运到储备站,根据情况和需要再转到现场利用。

6 膜分离法

膜分离是利用膜对混合物中不同组分的选择渗

透作用的差异,以外界能量或化学位差为推动力,对双组分或多组分混合的气体或液体进行分离、分级、提纯和富集的方法。膜分离过程的推动力主要是浓度梯度、电势梯度及压力梯度。膜分离技术既能对废水进行有效地净化,高效去除污染物,又能回收一些有用物质,同时还具有节能、无相变、安全性高、生物稳定性好、设备简单、操作方便等特点,因此在工业废水处理中得到了广泛的应用,并显示了广阔的发展前景。常用的膜分离技术有微滤(MF)、超滤(UF)、反渗透(RO)和纳滤(NF),其中超滤应用较多。

当前的研究和实践表明,膜分离法^[17]在油水分离领域具有强大的发展潜力。根据膜本身结构的特点,选择适宜的膜过程和膜组件,可一次性去除水体中100 μm 以下的油珠。对分散油和乳化油乃至溶解油的适应性均很强,去除率大于90%,且无二次污染,整个过程无相变,且膜组件结构简单,流程短,设备能耗低。

膜分离法分离效率高、能耗低,是一种新型高效处理油田钻井废水的方法。但是膜分离技术由于浓差极化和膜污染等问题的存在,导致运行中渗透通量随运行时间的延长而下降,同时膜的价格较贵,更换频率较快,导致处理成本较高,阻碍了膜分离技术更大规模的工业应用,科研人员正在进一步开展相关技术的研究工作。

7 结束语

针对钻井废水成分复杂、稳定性强、无机物含量高、可生化性差,单独采用某一种处理方法很难达到处理要求的特点,通常采用多种处理方法相结合的方式进行治理,并且通过实验研究改进和提高现有的治理技术,使钻井废水处理朝着低污染、低成本、易操作、高效率方向发展。如李金秀等^[18]把化学混凝与膜分离、化学混凝与活性炭吸附结合起来进行了研究,通过化学混凝可去除水中大量的悬浮物和具有胶体性质的大分子物质;而膜分离和活性炭吸附作为深度处理,可以去除小分子物质。周厚安^[8]等采用化学混凝与催化氧化工艺结合处理钻井废水,效果也很显著。

参考文献

[1] 于怀清. 废弃钻井泥浆及钻井废水化学处理研究. 硕士学位论文, 2004. 4:3~22

- [2] 郑怀礼. 含磷复合絮凝剂的应用研究. 水处理技术, 2001, 27(5):274~276
- [3] 周凤山, 赵明方. FMA 污水絮凝剂的研究与应用. 油田化学, 2000, 17(3):256~259
- [4] 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, 3:43~48
- [5] 龙安厚, 孙玉学. 废钻井液无害化处理概况[J]. 西部探矿工程, 2003, 82(3):165~168
- [6] 万里平, 孟英峰, 赵立志. 井下作业污水固化处理及对环境的影响分析. 石油矿场机械, 2004, 33(4):49~52
- [7] 张军, 汪建军, 袁海, 罗健生. 川西油气田钻井污水及废泥浆固化处理技术. 天然气工业, 2005, 5(11):94~96
- [8] 周厚安, 谢晓驿. 化学混凝—催化氧化法处理钻井污水[J]. 油气田环境保护, 1998, 8(1):39~43
- [9] Wang Y M, Yang M, Zhang J, et.al. Improvement of Biodegradability of Oil Field Drilling Wastewater Using Ozone [J]. Ozone: Sci. Eng., 2004, 26:309~315
- [10] 张红岩, 吕荣湖, 郭绍辉. 混凝—臭氧氧化法处理三磺泥浆体系钻井废水. 过程工程学报, 2007, 7(4):718~722
- [11] 杜国勇. 次氯酸钠氧化去除气田水中COD研究. 石油与天然气化工, 2003, 32(3):185~186
- [12] 郑力军, 罗跃, 王志龙. 钻井污水深度处理实验研究. 精细石油化工进展, 2007, 8(5):46~49
- [13] 霍丹群, 秦力等. 生物法处理含油钻井废水的影响因素研究. 环境工程学报, 2007, 1(6):56~59
- [14] 汪严明, 杨敏, 郑少奎. 利用酵母菌处理油田废水的研究[J]. 环境科学, 2002, 23(5):72~75
- [15] 柏红梅. 海洋钻井液有机物添加剂生物降解性实验研究. 石油钻探技术, 2003, 30(5):77~79
- [16] Ozumba C T and Benebo T E T. Waste Recycling Initiatives in an Exploration Company in Nigeria. SPE 73841
- [17] 李海波, 胡筱敏, 罗茜. 含油废水的膜处理技术[J]. 过滤与分离, 2000, 10(4):10~14
- [18] 李金秀, Goran Nasser 等. 油田钻井废水的物化组合处理技术[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(4):19~28

(收稿日期 2007-10-09)

(编辑 许 晔)

保护环境

热爱家园

人人有责