

塔里木油田钻井废物处理技术研究^{*}

魏云峰 于涛 陈晨 张磊 王琴 罗金辉

(中国石油塔里木油田分公司)

摘 要 为实现钻井废物随钻即时处理,采用钻井废物处理技术。研究对钻井废物实验取样,将废物分离成岩屑、泥饼和水,对泥浆中的固体通过水洗、絮凝分离和化学反应处理,泥浆中的有害物质成分和氯离子被析出后,再用真空吸附脱水制成泥饼,同时将水循环利用。根据实验数据对本底值以及处理前后的数据进行对比分析,验证了该技术在塔里木油田的适用性。

关键词 钻井废物;不落地;达标处理;适用性

中图分类号:TE992.3

文献标识码:A

文章编号:1005-3158(2012)02-0039-06

0 引 言

钻井废物由钻井废泥浆、钻井废水以及钻屑等组成,具有 COD_{Cr}、BOD、油类、固体悬浮物和重金属离子含量高、含水率变化大(30%~90%)且脱水难等复杂性和多变性特点,是目前油气田的污染源之一。钻井废物直接排放会影响作物生长的营养环境及其品质,长期堆积经雨水沥滤渗入地下,会对周边的土壤、植被、地表水和地下水造成严重污染^[1-2]。

传统的钻井泥浆处理方法基本都存在经济效益与环境效益不能两全的问题。钻井废物不落地达标处理技术则可实现钻井废物随钻即时处理,经处理后的水供井队循环使用,污油回收利用,实现经济环境效益双赢。

1 钻井废物来源及处理技术工艺

1.1 钻井废物来源

采用 A 井作为实验井,该井设计井深 6 845 m,一开采用膨润土聚合物体系,二开上部采用的钻井液体系为聚合物体系,下部采用聚磺体系,三开采用磺化防塌钻井液体系,钻井废物总量约 4 000 m³。

1.2 技术工艺流程

钻井废物不落地达标处理技术的工艺流程是将废物经过稀释—絮凝—分离成岩屑、泥饼和水,对泥浆中的固体物通过水洗、絮凝分离和化学反应处理,使岩屑和泥饼达到排放要求,泥浆中的有害物质成分和氯离子被析出后,再用真空吸附脱水制成泥饼,同时将水循环利用。

1.3 研究监测方案

1.3.1 取样频次

根据 A 井地层结构及钻井液变化情况确定取样频次:一开、二开前期、二开后期以及三开各取样一次;取对比样即井场附近原土壤和井场用水水源井样各一次。该区域无常年地表水体分布,水环境现状调查仅对地下水进行取样分析。A 井现场实验取样频次及类别如下:一开取样井深为 530 m。二开前期取样井深为 4 500 m;二开后期取样井深为 6 100 m,三开取样井深为 6 820 m。对钻井泥浆、筛下岩屑、处理后泥饼、处理前进水各井深取样 1 个,对 6 110 m 和 6 820 m 井深处理后出水各取样 1 次。对 A 井周边土壤取样 2 个,水源井取样 1 个。

1.3.2 监测指标及监测项目

监测指标根据地层结构分布情况、泥浆体系种类分析结果,对照 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准—浸出毒性鉴别标准》和 GB 8978—1996《污水综合排放标准》、GB 15618—1995《土壤环境质量标准》中的指标要求,经综合分析后确定。

◆ 钻井泥浆、岩屑 钻井泥浆采用浸出液及全分解方法(干样)进行分析,岩屑采用全分解方法(干样)进行分析。

◆ 泥饼 采用硫酸硝酸浸出法以及水浸法对其浸出液进行分析。

◆ 装置进、出废水水质 采用《水环境水质监测质量保证手册》、《水和废水监测分析方法》进行分析。

◆ 土壤环境质量 采用土壤常规监测方法进行分析。

^{*}2011 年中国石油塔里木油田分公司科技项目:塔里木油田钻井清洁生产技术体系研究(971011060015)

魏云峰,1989 年毕业于大庆石油学院地质专业,高级工程师,现任中国石油塔里木油田分公司安全环保处处长,新疆库尔勒市 78 号信箱,841000

表 1 土壤环境质量的监测结果

mg/kg

	项目	pH 值	镉	汞	砷	铜	铅	铬	锌	镍	石油类	盐分	铍	钡	六价铬
1# 剖面	8~20 cm	7.6	4.54	0.253	9.5	36.31	6.50	155.49	63.05	25.87	59.6	710 200	1.4	405	0.33
	50 cm	7.78	4.94	0.126	9.2	22.73	5.92	73.55	58.22	29.43	61.8	36 240	1.5	378	0.13
	100 cm	7.55	4.54	0.273	10.2	23.76	9.968	99.35	60.09	31.12	33.5	31 120	1.6	392	0.26
2# 剖面	表层	7.99	3.74	0.111	6.3	13.70	4.32	138.06	37.30	17.02	42.5	384 800	1.0	248	0.95
	10 cm	7.78	4.54	0.128	8.6	18.74	8.23	80.0	60.09	25.89	35.8	101 400	1.4	337	0.48
	50 cm	7.75	4.14	0.066	8.6	19.58	7.08	157.42	51.36	31.12	34.0	28 060	1.5	374	0.13
	100 cm	7.64	4.54	0.072	9.0	27.11	7.53	105.8	64.14	34.75	39.1	30 440	1.7	426	0.31
标准*		>7.5	0.6	1.0	25	100	350	250	300	60					

* GB 15618—1995《土壤环境质量标准》二级。

表 2 地下水水质监测结果

序号	项目	标准值*	监测值
1	pH	5.5~6.5, 8.5~9	6.95
2	色(度)	≤25	0
3	高锰酸盐指数	≤10	2.392
4	石油类/(mg/L)	≤0.05	<0.05
5	硫化物/(mg/L)	≤0.2	0.02
6	挥发酚/(mg/L)	≤0.01	0.002L
7	氰化物/(mg/L)	≤0.1	0.002
8	氯化物/(mg/L)	≤350	1 3230
9	硫酸盐/(mg/L)	≤350	2 406
10	溶解性总固体/(mg/L)	≤2 000	2 790
11	汞/(mg/L)	≤0.001	0.004
12	镉/(mg/L)	≤0.01	0.05L
13	铅/(mg/L)	≤0.1	0.004
14	锌/(mg/L)	≤5.0	0.030
15	铜/(mg/L)	≤1.5	0.05L
16	砷/(mg/L)	≤0.05	0.012
17	总铬/(mg/L)	≤0.1	0.045
18	六价铬/(mg/L)	≤0.1	0.004L
19	镍/(mg/L)	≤0.1	0.046
20	铍/(mg/L)	≤0.001	<0.001
21	钡/(mg/L)	≤4.0	0.02

* GB/T 14848—93《地下水质量标准》中Ⅳ类标准;L 为最低检出限。

◆ 地下水环境质量 采用《水环境水质监测质量保

证手册》、《水和废水监测分析方法》进行分析。

2 现场实验监测结果

- ◆ 土壤、地下水环境质量的监测结果见表 1、表 2。
- ◆ 钻井泥浆原液及干样全分解法分析结果见表 3。
- ◆ 岩屑中各类污染物含量(全分解法)分析结果见表 4。
- ◆ 装置处理后泥饼硫酸硝酸法及水浸法对浸出液分析,结果分别见表 5、表 6。
- ◆ 处理装置废水进水、出水浓度监测结果见表 7。

3 现场监测结果分析

3.1 土壤、地下水环境背景值分析

由表 1 可知,A 井所在区域土壤本底中各项监测指标以及镉等重金属类污染物含量均不同程度地超过 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》中二级标准,系由天然地质环境及气候条件所致;铜、铅等一些重金属类污染物本底含量较低,能满足 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》中二级标准。

由表 2 可知,A 井区地下水监测指标中溶解性总固体、硫酸盐、氯化物、汞等指标高于 GB/T14848—93《地下水环境质量标准》中Ⅳ类标准,系由当地天然地质环境所致;其它监测指标虽有检出,但满足 GB/T14848—93《地下水质量标准》地下水相应的质量标准要求。

3.2 钻井泥浆、岩屑中污染物监测结果分析

3.2.1 钻井泥浆中各类污染物监测结果分析

由表 3 可知,不同时段排放的钻井泥浆原液中汞、镉、铅、锌、铜、砷、总铬、镍、铍等重金属类污染物及色度、COD_{Cr}、石油类、挥发酚、pH 等浓度大都超过 GB8978—1996《污水综合排放标准》二级标准,其中

表 3 钻井泥浆原样及干样中的含量监测结果

序号	类别	标准* (二级)/ (mg/L)	标准** (二级)/ (mg/kg)	钻井泥浆原样及干样中的含量监测值							
				一开		二开 (前期)		二开 (后期)		三开	
				钻井泥浆 液含量/ (mg/L)	干样中 的含量/ (mg/kg)	钻井泥浆 液含量/ (mg/L)	干样中 的含量/ (mg/kg)	钻井泥浆 液含量/ (mg/L)	干样中 的含量/ (mg/kg)	钻井泥浆 液含量/ (mg/L)	干样中 的含量/ (mg/kg)
1	汞(以总汞计)	0.05	1.0	0.099	0.020	0.157	0.062	0.232	0.088	0.242	0.110
2	镉(以总镉计)	0.1	0.6	3.74	0.742	5.33	2.101	6.93	2.622	10.51	4.764
3	铅(以总铅计)	1.0	350	7.61	1.509	7.896	3.112	40.76	15.432	180.27	81.712
4	锌(以总锌计)	5.0	300	8.32	1.650	69.13	27.246	181.07	68.554	234.39	106.244
5	铜(以总铜计)	1.0	100	2.3	0.456	23.3	9.183	65.20	24.685	88.10	39.934
6	砷(以总砷计)	0.5	25	10.7	2.122	50.6	19.943	62.2	23.549	35.7	16.182
7	总铬	1.5	250	86.45	17.142	117.1	46.153	86.45	39.186	354.71	134.294
8	镍(以总镍计)	1.0	60	6.38	1.265	48.94	19.289	43.17	19.568	47.63	18.033
9	铍	0.005		1.8	0.357	1.8	0.709	1.4	0.530	1.8	0.816
10	钡(以总钡计)			1440	285.54	702	276.68	1210	458.11	1980	897.49
11	六价铬/(mg/L)	0.5			0.055						0.051
12	氯化物/(mg/L)				1 723		2 285		2 099		1 959
13	COD _{Cr} /(mg/L)	150			27		168		1 386		4 100
14	挥发酚/(mg/L)	0.5			0.25		4.046		5.183		
15	石油类/(mg/L)	10			0.61		2.51		561		222
16	pH	6~9			9.22		9.82		11.8		10.95
17	色度(稀释倍数)	80			250		3 000		20 000		25 000

注:序号 11~17 的指标为水浸后的浓度值,氯化物、COD_{Cr}、六价铬、挥发酚均按 1:4 比例,8 h 浸出液浓度;* GB 8978—1996《污水综合排放标准》;** GB 15618—1995《土壤环境质量标准》。

表 4 岩屑中各类污染物含量监测结果

mg/kg

序号	类别	标准* (二级)/ (mg/L)	标准** (二级)/ (mg/kg)	岩屑中各类污染物(全分解法)监测值			
				一开	二开(前期)	二开(后期)	三开
1	汞(以总汞计)		1.0	0.256	0.170	0.546	0.301
2	镉(以总镉计)		0.6	2.95	4.540	3.340	11.50
3	铅(以总铅计)		350	10.504	6.212	10.510	45.54
4	锌(以总锌计)		300	46.38	83.32	36.390	225.20
5	铜(以总铜计)		100	18.74	45.11	26.28	85.30
6	砷(以总砷计)		25	15.1	18.5	9.5	43.9
7	总铬		250	234.84	257.42	676.78	348.4
8	镍(以总镍计)		60	27.66	49.830	43.620	29.430
9	铍			1.8	2.4	1.1	0.7
10	钡(以总钡计)			686	4 040	3 360	4 540
11	六价铬	0.5		0.181		1.6	1.9
12	氰化物	0.5			0.004L	0.004L	0.004L
13	氯化物			411.64	430.38	370.02	444.24
14	COD _{Cr}	150		8.48	87.84	740	812.94

注:六价铬、氰化物、氯化物、COD_{Cr}均按 1:10 比例,8h 浸出液浓度值。* GB 8978—1996《污水综合排放标准》;** GB 15618—1995《土壤环境质量标准》。

表 5 泥饼硫酸硝酸浸出液监测结果

mg/L

序号	类别	标准* (二级)	标准**	泥饼硫酸硝酸浸出液浓度			
				一开	二开(前期)	二开(后期)	三开
1	汞(以总汞计)	0.05	0.1	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5
2	镉(以总镉计)	0.1	1	0.021 5	0.002	0.069	0.069
3	铅(以总铅计)	1.0	5	0.016 7	0.017	0.084	0.045
4	锌(以总锌计)	5.0	100	0.077	0.061 4	0.071	0.267
5	铜(以总铜计)	1.0	100	0.068	0.01	0.054	0.101
6	砷(以总砷计)	0.5	5	0.001	0.002	0.007	0.017
7	总铬	1.5	15	0.284	0.671	0.671	0.607
8	镍(以总镍计)	1.0	5	0.028 4	0.046	0.153	0.153
9	铍(以总铍计)	0.005	0.02	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
10	钡(以总钡计)		100	0.13	0.12	0.10	0.1
11	氰化物	0.5	5	0.002	0.007	0.015	0.006

* GB 8978—1996《污水综合排放标准》;** GB 5085. 3—2007《危险废物鉴别-浸出毒物标准》。

表 6 泥饼水浸法浸出液监测结果

mg/L

序号	类别	标准* (二级)	标准**	泥饼水浸法浸出液浓度			
				一开	二开(前期)	二开(后期)	三开
1	pH	6~9		7.76	8.11	7.68	8.41
2	色度(稀释倍数)	80		1.0	4.0	5.0	6.0
3	COD _{Cr}	150		7.2	95.2	93.70	77.38
4	石油类	10		0.32	1.78	1.77	7.76
5	挥发酚	0.5				0.014	0.010
6	氰化物	0.5	5	0.003	0.004	0.005	0.007
7	氯化物			662.08	468.36	592.94	348.30
8	汞(以总汞计)	0.05	0.1	<0.000 5	<0.000 5	<0.000 5	0.000 5
9	镉(以总镉计)	0.1	1	0.05L	0.010	0.010	0.034
10	铅(以总铅计)	1.0	5	0.004	0.2L	0.022	0.038
11	锌(以总锌计)	5.0	100	0.005	0.012	0.046	0.062
12	铜(以总铜计)	1.0	100	0.05L	0.101	0.003	0.079
13	砷(以总砷计)	0.5	5	0.002	0.002	0.002	0.003
14	总铬	1.5	15	0.155	0.090	0.03L	0.219
15	六价铬	0.5	5	0.047	0.040	0.004L	0.004
16	镍(以总镍计)	1.0	5	0.188	0.01L	0.082	0.046
17	铍(以总铍计)	0.005	0.02	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
18	钡(以总钡计)		100	0.06	0.10	0.15	0.31

* GB 8978—1996《污水综合排放标准》;** GB 5085. 3—2007《危险废物鉴别-浸出毒物标准》。

表 7 处理装置进水、出水浓度监测结果

mg/L

序号	类别	标准* (二级)	装置进水浓度			装置出水浓度		
			一开	二开 (前期)	二开 (后期)	三开	二开 (后期)	三开
1	pH	6~9	8.37	8.97	8.94	9.64	7.59	7.24
2	色度(稀释倍数)	80	9	14	13	17	4	7
3	COD _{Cr}	150			773.5	814.96	137	122
4	石油类	10			<0.05	0.45	<0.05	1.32
5	硫化物	1.0	0.03	0.006	0.05	0.014	0.03	<0.005
6	挥发酚	0.5	0.102		0.196	0.735	0.106	0.165
7	氰化物	0.5	<0.004	<0.001	0.002	0.017	0.002	0.006
8	氯化物		9 968	18 940	23 200	26 180	461	535
9	汞	0.05	<0.000 5	<0.000 2	0.004	<0.000 5	0.007	<0.000 5
10	镉	0.1	0.065	0.181	0.153	0.296	0.069	0.088
11	铅	1.0	0.066	0.053	0.021	0.084	0.018	0.078
12	锌	5.0	0.220	0.222	1.141	1.379	0.378	0.324
13	铜	1.0	0.043	0.091	0.08	0.072	0.05	0.059
14	砷	0.5	<0.001	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
15	总铬	1.5	0.077	0.239	0.142	0.303	0.045	0.045
16	六价铬	0.5			0.148	0.078	0.031	0.031
17	镍	1.0	0.153	0.543	0.418	0.826	0.064	0.348
18	铍	0.005	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
19	钡		0.34	0.34	0.42	0.50	0.26	0.11
20	苯并[a]芘(ug/L)							0.004

* GB 8978—1996《污水综合排放标准》。

二开后期、三开超标严重;泥浆干样全分解分析结果中镉、砷、总铬大都超过 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》二级标准限值,其中镉(所有时段)、砷(二开、三开)、总铬(三开)超标倍数较大。其它指标如:铅、锌、铜、砷、铍等虽有检出,但大都未超标。钡浓度随钻井深度逐渐增加。

从泥浆配方来看,一开泥浆体系以膨润土聚合物体系为主,主要成分为膨润土、烧碱及大小分子聚合物,基本无污染,一开泥浆原液成分中镉、铅、砷、总铬、镍、铍等重金属未超过 GB 8978—1996《污水综合排放标准》;二开前期基本为聚合物体系,污染程度较轻,到后期因聚磺体系及各类助剂的加入,污染程度加大;三开采用磺化防塌钻井液体系,污染程度较高。钻井废物成分随钻井深度及泥浆加药配方的变化,所

含重金属类、有机污染物逐渐增大,色度增强。

3.2.2 岩屑中各类污染物监测结果分析

由表 4 可知,不同钻井时段排放的岩屑干样中汞(二开)、镉、砷(三开)、总铬等重金属类污染物均超过 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》二级标准,其它重金属类污染物虽有检出,但其干样全分解结果均未超标,钡类污染物随钻井深度的加大,呈逐渐增加趋势;岩屑浸出液中 COD_{Cr} 污染物(二开后期、三开)超过 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级标准。

3.3 装置处理后泥饼干样、浸出液污染物达标效果分析

根据国家 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别—浸出毒性标准》要求,固体废物毒性浸出方法要求采用硫酸硝酸浸出法,使固体废物中的毒性能有效的浸

出。考虑到新疆塔里木油田地区土壤、水等自然环境基本属于碱性环境,为了模拟自然降水条件下固体废物毒性的浸出,同时也为了更好地对一些盐类组分、 COD_{Cr} 、色度、石油类、挥发酚等污染物进行对比分析,本次现场实验采用硫酸硝酸浸出法及水浸法二种浸出方法,以便能更加全面的对泥饼中各类污染物的达标处理情况进行分析。

由表 5、表 6 可知,泥饼在水浸、酸浸条件下的浸出液中各类污染物均能满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级标准及国家 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别—浸出毒性标准》要求,对于聚合物体系、聚磺体系及磺化防塌体系的钻井液均能显示出良好的处理效果。总体来看,泥饼中各类重金属污染物、盐类组分、挥发酚、 COD_{Cr} 、石油类等污染物经装置处理后的泥饼,无论是酸性条件或水浸条件下的污染物均能满足相应的标准要求,对环境的污染风险影响大大削减。

3.4 装置对钻井废水处理效果分析

由表 7 可知,装置进水中 COD_{Cr} 、氯化物组分含量较高,均超过 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级标准,且超标倍数较大,镉在钻井二开以后水样中其浓度值也均超过 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级标准,其它重金属类污染物虽有检出,但均未超标。

氯化物组分含量高,除与钻井泥浆中所加的无机盐类材料有关外,与天然地层结构中氯化物高有很大的关系; COD_{Cr} 及镉类污染物超标除与天然地层结构中物质组分有关外,与钻井二开后期以后钻井泥浆材料中所填加的聚磺、磺化体系药剂有很大关系,这也是造成钻井泥浆废水 COD_{Cr} 、镉类污染物浓度高、色

度高的主要原因。

由表 7 可知,对于上述类型钻井废水,通过复合过滤、精密过滤、二段式反渗透相结合的工艺除去水中的氯离子和其它化学物质,使装置处理后废水中各类污染物指标均达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级标准。

4 结 论

通过对处理前后污染物浓度监测结果的分析,泥浆和岩屑中携带的污染物均得到有效处理,并满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》中二级标准及 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别—浸出毒性标准》要求,且实现钻井过程中产生的废水回收再利用,削减了钻井废物对井场周围环境的污染风险隐患。钻井废物不落地达标处理技术符合塔里木油田钻井废物处理实际需要,能够良好推进油田钻井清洁生产进程。

参 考 文 献

- [1] 毕道金,凌生弼,屈玉成,等.废钻井液对环境影响分析及处理方法[J].油气田环境保护,2002,10(3):27-29.
- [2] 鄢捷年.钻井液工艺学[M].北京:石油工业出版社,2003.
- [3] Bassam H. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis [J]. Journal of Hazardous Materials, 1992(5):42-43.
- [4] Allantine G. Collision of slightly deformable[J]. Oil & Gas, 1987, 85(6):36-37.
- [5] 林仲,李雪凝.油田废弃钻井泥浆处理技术研究进展[J].广州化工,2010,38(5):47-48.

(收稿日期 2012-03-27)

(编辑 李娟)

二氧化碳当量

人们在谈论温室气体时,会提到二氧化碳当量。那么,什么是二氧化碳当量呢?

二氧化碳当量是指一种用作比较不同温室气体排放的度量单位,各种不同温室效应气体对地球温室效应的贡献度皆有所不同。为了统一度量整体温室效应的结果,又因为二氧化碳是人类活动产生温室效应的主要气体,因此,规定以二氧化碳当量为度量温室效应的基本单位。一种气体的二氧化碳当量是通过把这一气体的吨数乘以其全球变暖潜能值(GWP)后得出的(这种方法可把不同温室气体的效应标准化)。

之所以有二氧化碳当量这样的计量方式,是为了构造一个合理的框架以便对减排各种温室气体所获得的相对利益进行定量。二氧化碳是最重要的温室气体,但也存在一些比如甲烷、一氧化二氮等别的温室气体。这些“非二氧化碳”气体的综合影响相当巨大,再加上空气污染形成烟雾带来的升温,非二氧化碳气体的暖化效应大体上与二氧化碳相当。下表是几种温室气体的全球变暖潜能值。

由此可见,减少 1 吨甲烷排放就相当于减少了 25 吨二氧化碳排放,即 1 吨甲烷的二氧化碳当量是 25 吨;而 1 吨一氧化二氮的二氧化碳当量就是 298 吨。遏制全球变暖需要长达数十年的努力,科学家和政策制定者有时候会将这些非二氧化碳气体减排看作是“容易实现的目标”。

(摘编自 中华人民共和国环境保护部网 2012-03-20)