

废弃油基钻井液无害化处理技术与工艺进展

刘婷婷^{1,2} 黄志宇¹ 邓皓² 王蓉沙² 谢水祥²

(1. 西南石油大学; 2. 中国石油安全环保技术研究院)

摘 要 文章分析了近几年国内外废弃油基钻井液处理技术的研究进展,重点介绍了热解吸技术、摩擦热解吸技术、超临界流体萃取技术、化学反应-强化分离+无害化处理技术、超声波与化学破乳剂相结合技术以及除油剂-闪蒸回收技术等。分别对其处理废弃油基钻井液的作用原理、主要过程、处理效率及技术优缺点进行阐述,并对各种技术的优缺点进行了比较。

关键词 废弃油基钻井液; 处理技术; 进展

中图分类号: TE992.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2012)06-0057-04

0 引 言

油基钻井液因其良好的润滑性、抑制性和热稳定性而得到越来越广泛的应用,但同时也产生了大量的废弃油基钻井液。而废弃油基钻井液成分复杂,一般都含有重金属、酸、碱、高分子化合物以及大量的油和钻屑,这些物质通常难以通过环境中微生物自然降解,如不能妥善处理,会对人、畜和环境造成危害^[1]。如果能够对其中的基础油进行回收、处理和重新利用,将取得一定的经济效益。

随着石油环保受到越来越多的重视,许多国家纷纷制定有关法律法规,对海上钻井作业物排放进行了非常严格的限制^[2-3]。集中填埋、原位固化或井眼回注等传统处理方法,无法从根本上实现废弃油基钻井液的无害化处理,也不能对其中的有用资源进行再次利用,无法满足现阶段的技术要求。在环境效益、经济效益和法律的驱动下,工业和学术界在废弃油基钻井液处理技术上进行了大量的研究。文章详细分析了近几年国内外废弃油基钻井液处理技术的研究进展,并重点介绍了应用前景较好的几种处理技术。

1 废弃油基钻井液处理技术研究进展

废弃油基钻井液是一种由油、水、沥青等有机固体颗粒、钻屑等无机固体颗粒、高分子化合物、其它杂质等构成的乳状物质,其处理的主要目标是实现废弃物无害化处理和基础油的回收再利用,最重要的技术指标是处理后废弃物中的含油量和油回收效率。其处理过程可大致分为四个步骤:

◆ **破乳** 用化学剂、声波、机械力或加热等方法破坏废弃油基钻井液中的乳液状态,实现油水分层或蒸发脱离固相。

◆ **三相分离** 用离心、絮凝、萃取或蒸发冷凝等方法实现油水固三相分离。

◆ **净化** 分别对各相的物质进行净化,使其洁净度达到可回用或直接排海的程度。

◆ **回用** 根据净化程度选择各物质的回用方式。

部分处理技术可实现破乳、三相分离同步完成。

总体上来看,废弃油基钻井液处理技术研究是一项系统性的研究工作。其主体是油的脱除,即破乳分离,以它为基础来完成整体的处理流程和设备制造。因此破乳和分离方法的研究是废弃油基泥浆处理技术研究的关键,也是该研究的重点。

1.1 国外研究进展

国外对废弃油基钻井液处理的研究开始较早,初期比较有代表性的处理技术有固化法、坑内密封填埋法、注入安全地层或环形空间法等^[4],这些方法均能有效处理废弃油基钻井液,但并未从根本上消除环境污染的隐患,且对可利用资源造成了浪费。从 90 年代开始,热解吸技术因其高效、稳定、可回收油资源等优势逐步取代了部分传统工艺技术,成为目前国际上应用较广的废弃油基钻井液处理技术。很多著名的石油公司纷纷投产热解吸工艺来处理废弃油基钻井液,如英国石油公司、英国阿莫科石油生产公司、美国哈里伯顿石油公司、康菲石油公司、法国勃兰特公司、意大利石油总公司、壳牌等。但同时,热解吸技术也表现出设备体积大、热量消耗高等缺陷。因此,对热

解吸技术的改进成为一个新的研究方向,最典型的研究成果为美国哈里伯顿(Halliburton)的研究人员提出的摩擦热解吸技术。相对于传统的热解吸技术,该技术改变了系统产热方式,减小了设备体积、降低了能耗。此外,加拿大阿尔伯特大学研究的超临界 CO_2 萃取技术也具有较高的油回收率、在该领域有一定的代表性。

1.1.1 热解吸技术

热解吸技术的基本原理是通过对废弃油基钻井液进行加热,使液态的水和油蒸发,从而降低废弃物中的油含量,蒸发后的基油可以通过冷凝收集,进行再利用。热解吸技术的研究开始于 20 世纪 90 年代,英国阿莫科(Amoco)石油生产公司率先研制出应用高温热处理就地处理废弃油基钻井液含油钻屑的方法^[5]。该方法是将含油钻屑放入圆柱形的旋转蒸馏装置中,加热至大部分液体的蒸发点,使油水蒸发并进行冷凝收集,剩余的钻屑含油量可减少到直接排海的标准。应用该技术处理一口典型井的钻屑总成本约为 33 万美元。废弃油基钻井液的热解吸技术已经发展得较为成熟,可处理油水比 80/20 的废弃油基钻井液,主体热解吸设备要求密闭、控温、控氧,处理后废弃物中含油率小于 1%。该技术有处理效果好、运行稳定等优点。但因热解吸需要较高的系统温度,故而在存在能耗大、现场操作风险高、控制系统庞大等缺点。据统计,每处理 1t 的油基钻屑需要消耗 $(1 \sim 1.5) \times 10^9 \text{ J}$ 的热能。

应用热解吸技术处理废弃油基钻井液有很多实际案例,例如:哈里伯顿石油公司 1996 年在达拉斯投入使用的小型解吸塔已平稳运行至今,处理后的废弃物中含油率小于 1%^[6];1999 年英国石油公司在哥伦比亚的热解吸工程初次运行,迄今已处理 13.6 万 t 钻屑,回收基础油 1.4 万 t;2002 年组建于埃及的废弃油基钻井液热解吸设备在完成 5 万 t 的处理量后运往阿尔及利亚继续运行;2003 年在玻利维亚以及 2004 年在尼日利亚也均有热解吸项目投入运行^[7-8]。

1.1.2 摩擦热解吸技术

传统的热解吸技术工艺通常采用线圈加热,需要很大的加热面积,使得系统体积庞大,也耗费了大量热能。为了解决这些问题,哈里伯顿的 A. J. Murray 等人开发了摩擦热解吸系统,取得了良好的效果^[9]。在该系统中,热量来源于激烈搅动过程中物质间的摩擦力。主系统工作流程是将废弃油基钻井液放入带有叶片的旋转装置中,转子快速转动使物质间摩擦产生热量,当温度升高到 260~300℃ 时,油相和水相的

物质挥发,同时得到干燥、清洁的固体。经检验,冷凝回收的油基本恢复了基础油的品质,可以进行再利用。该技术被意大利石油总公司(AGIP)确定为最佳可利用技术并已投产应用于哈萨克斯坦黑海东海岸的 Koshken 地区。这个工程预期每年能够处理 5 万 t 油基钻井液,处理后的废弃物中含油量低于 1%。

摩擦热解吸技术改进了传统技术的产热方式,设备体积有所减小;系统中高速机械剪切作用力和内部热能的结合促进了水相和油相的挥发,降低了过程温度;强烈的搅拌也打碎了固体颗粒,减小了油的扩散距离,使油的脱除时间减少。从环境角度看,该技术可以很大程度上还原废弃油基钻井液中的油,回收的油可用于配制新的钻井液,处理后的固体颗粒可以作为工业产品的填充材料。它还最大程度上恢复了油相,使还原后的油和处理后的清洁固体均可再次利用。但该技术的核心设备——提供激烈搅拌致使待处理物摩擦热解的反应器制造或购买的成本较高。

1.1.3 超临界流体萃取技术

超临界流体是介于气液之间的一种既非气态又非液态的物态,它具有类似气体的较强穿透力和类似于液体的较大密度和溶解度,是一种十分理想的萃取剂。生产实际中通常选择临界条件较容易达到的溶剂作为超临界流体,如 CO_2 、丙烷等。超临界流体萃取技术在废弃油基钻井液中的应用以超临界 CO_2 萃取技术为主。超临界 CO_2 萃取技术的基本方法是将废弃油基钻井液与超临界流体混合,将油萃取到超临界流体中,经减压后析出,溶剂可再用于萃取,而萃取出的油也可回收利用。

应用超临界 CO_2 萃取技术处理废弃油基钻井液的效果较好、优势显著:除油率 98.9%^[10-11];对有效成分的破坏少,回收油的品质较好;油分等通过降低压力即可析出,不需要反复萃取,提高了工作效率;萃取溶剂可循环使用,节约了处理成本; CO_2 在使用过程中稳定、无毒、不燃烧,环境友好程度高。但该技术的操作条件(压力 14.5 MPa、温度 40℃)要求较高,带来一定的能耗和危险性,且该技术在废弃油基钻井液处理上的应用缺乏足够的现场应用案例,同时高压设备的运行管理也存在一定风险,技术细节还有待进一步研究。

针对超临界 CO_2 萃取技术操作条件较高的问题,2005 年又研制出了用液化气替代 CO_2 气体的方法。液化气萃取技术与超临界 CO_2 萃取技术十分相似,但只要室温条件下施加较小压力即可实现,操作条件要

温和得多。

1.2 国内研究进展

我国对废弃油基钻井液处理技术的研究起步较晚,主要研究成果出现在 2000 年以后。起初的处理技术主要局限于集中填埋、原位固化或井眼回注等方法,应用这些方法不仅难以保证其安全性,也浪费了废弃油基钻井液中含有的大量柴油资源。2007 年中国石油天然气集团公司环境工程技术中心提出了化学热洗-析油-离心的处理工艺^[12],很大程度上提高了资源利用率,是国内在该研究方向上的一个突破性的进展。现阶段国内普遍采用的处理技术以化学破乳-离心分离的模式为主,研究方向也大多倾向于研制新型破乳清油剂。比较有代表性的工艺有:化学反应-强化分离+无害化处理技术、超声波与化学破乳剂相结合技术和除油剂-闪蒸回收技术。

1.2.1 化学反应-强化分离+无害化处理技术

化学反应-强化分离+无害化处理技术^[13-14]是谢水祥等人在许毓的化学热洗-析油-离心处理工艺和处理药剂研究的基础上提出来的废弃油基钻井液处理新工艺。该技术处理废弃油基钻井液的过程包括两个部分:化学反应-强化分离和泥渣的无害化处理。化学反应-强化分离技术的基本原理是破乳洗涤,基础是破乳洗涤剂(清油剂)的研制。无害化处理的原理是通过中和黏土颗粒表面的负电荷来降低泥渣的稳定性,进而固化泥渣使其中的有害成分得到控制。使用的化学药剂包括无害化处理剂、凝结剂、促凝剂和吸附剂。该方法已在国内某油田的多个地点进行了实验,除油率 90% 以上。回收油基本达到 GB 252—2000《轻柴油》规定的-10 号轻柴油技术要求。固化处理后的泥渣浸出液的主要固化物检测项目均低于 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准限值。该技术设备简单、能耗低,是国内领先的处理工艺。但针对不同组成的废弃油基钻井液,清油剂的效果是否存在普遍适应性还缺乏准确资料,且泥渣中的有害成分只是固化在其中,在酸雨淋洗或环境改变时依然有析出的可能,并未彻底排除环境污染的隐患。

1.2.2 超声波与化学破乳剂相结合技术

超声波与化学破乳剂相结合(声化法)技术^[15]是于 2008 年由王嘉麟等人提出的新型处理方法。其重点是应用超声波使废弃油基钻井液实现破乳脱水,并以少量化学破乳剂协助从而提高处理率。超声波破乳脱水的机理是基于油、水等粒子物理性质的不同,在超声波的作用下,油、水等粒子各自集聚,促使乳状

结构破坏,加快油水分离。该方法在处理辽河油田废弃油基钻井液时效果显著,该样品的含油率为 5.04%~6.24%,反应条件为:WY-2 型破乳剂 150 mg/L、温度 60℃、超声处理时间 3 min,除油率 77.8%。除油后的泥浆通过絮凝使泥、水两相分离,实验条件 pH 6~7、PAM 30 mg/L 时,出水 COD 降至 100 mg/L,透光率达到 90%。应用超声波结合化学法处理废弃油基钻井液的技术比较新颖,能有效回收钻井液中的油分。但该技术还不成熟,实验中所处理的废弃油基钻井液含油率较低,且产生超声波的设备能耗较高、体积较大。

1.2.3 除油剂-闪蒸回收技术

长江大学的魏平方等人于 2005 年提出了除油剂-闪蒸回收技术。主要方法为先向废弃油基钻井液中加入除油剂脱除其中的油,通过闪蒸或分馏方式回收除油剂,再向脱除的油中加入除盐剂脱除油中的盐^[16]。脱盐机理是:向油中加入与其所含盐类具有相同离子的易溶电解质,使盐类电离平衡逆向移动,再次生成析出盐类物质,实现油类物质的脱盐提纯。在实验条件为:待处理物含油 396 g/L、LPE-2040 除油剂 54.4 mg/L、静置 15 min 时,除油率为 53.4%,脱盐后盐类乳化油体积比达 0.13。除油剂-闪蒸回收技术还处于发展初期,虽然除油率不高,但该方法可有效脱除油中的盐,且可通过闪蒸技术回收除油剂用于下一次脱油,技术装置和工艺参数有进一步改进的空间。

2 技术比较

油基钻井液处理技术对比见表 1。表 1 对现阶段废弃油基钻井液的主要处理工艺进行了比较。从总体上看,国内主要处理技术通常具有成本低、占地小等优势,但处理效果较差、环境友好度较弱、对不同钻井液的适应性不强;国外主要处理技术的处理效果较好、适应性强,但能耗较高、设备的投入成本也较高。

3 结束语

◆ 现阶段国外应用前景较好的废弃油基钻井液处理技术主要有热解吸技术、摩擦热解吸技术以及超临界流体萃取技术。

◆ 目前国内比较有代表性处理技术主要有:化学反应/强化分离+无害化处理技术、超声波与化学破乳剂相结合技术和除油剂-闪蒸回收技术。其中较领先的化学反应-强化分离+无害化处理技术除油率可达 90%,而很多国外的处理工艺除油率超过 99%。

表 1 油基钻井液处理技术对比

处理技术	除油率/ %	优 势	不 足	现场 应用
热解吸技术	99	高效、稳定、适应性强、油品质高	高温、高能耗、占地大	有
基于摩擦的热解吸技术	99	高效、稳定、油品质高、占地较少	能耗较高、设备投入高	有
超临界 CO ₂ 萃取技术	98.9	油品质高、萃取剂可回用、环境友好度高	高压、设备投入高、占地大	无
化学反应-强化分离+无害化处理	90	设备简单、能耗低、成本低	适应性差、环境友好度较差	有
超声波+化学破乳剂	77.8	适应性较强、处理成本较低	只适用含油率较低的钻井液	无
除油剂-闪蒸回收技术	53.4	有效脱盐、设备简单、除油剂可回用	适应性差、处理效果较差	无

◆ 油基钻井液处理仍是我国钻井液技术的一个短板,高效处理剂的研制及配套处理装备的开发将是我国未来废弃油基钻井液处理技术的重要研究方向之一。

◆ 微生物处理钻井固体废物较其他技术具有明显技术优势,选育石油烃降解菌及进行其制备工艺研究,也将成为废弃油基钻井液处理技术的研究重点。

参 考 文 献

[1] 刘寿军.非开挖定向钻穿越钻井液净化与回收装置的研制[J].石油机械,2006,34(1):58-60.

[2] Bland, R. G. Toxicixy of drilling fluid using photobacteria and mysid shrimp bioassays [J]. SPE, 16689, 1987.

[3] 向兴金,易绍金,戴向东,等.海上钻井废弃物排放的法规和对策[J].油气田环境保护,1998,6(3):31-35.

[4] Garry R. Barnes. On-site Treatment of Oily Drilling Waste in Remote Areas[J]. SPE 88487.

[5] Young, G. A. etal. Thermal Drill Cuttings Treatment with Weir System[J]. SPE, 21939, 1991.

[6] Simon Seaton, Ron Morris, Jack Blonquist, et al. Analysis of Drilling Fluid Base Oil Recovered from Drilling Waste by Thermal Desorption[J]. San Antonio, Texas, 2006.

[7] D. Pierce, C. Gaddis, B. Wood. Lessons Learned From Treating 500,000 Tons of Oil-based Drill Cuttings on Five Continents[J]. IADC/SPE Drilling Conference held in Miami, U. S. A. , 2006.

[8] Ralph L. Stephenson, Simon Seaton, Robert McCharen, et al. Thermal Desorption of Oil from Oil-

Based Drilling Fluids Cuttings: Processes and Technologies[J]. Asia Pacific Oil and Gas, 2004.

[9] A.J. Murray, M. Kapila, G. Ferrari, et al. Friction-Based Thermal Desorption Technology: Kashagan Development Project Meets Envionmental Compliance in Drill-Cuttings Treatment and Disposal[J]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Denver, U. S. A. , 2008.

[10] C.G.Street, S. E. GuiGard. Treatment of Oil-Based Drilling Waste Using Supercritical Carbon Dioxide[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology. 2009, 48(6): 26-29.

[11] Glenn Antle, P. Gover, J. O. Pruett. Integrated Waste Management: Successful Implementations of Thermal Phase Separation Technology for Oil- and Synthetic-Based Cuttings and Drilling Fluid Waste[J]. SPE, 80595. 2003.

[12] 许毓,史永照,邵奎政,等.废油基钻井液处理及油回收技术研究[J].油气田环境保护,2007,17(3):8-12.

[13] 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): 25-30.

[14] 谢水祥,蒋官澄,陈勉,等.废弃油基钻井液资源回收与无害化处置[J].环境科学研究,2011,24(5):541-547.

[15] 王嘉麟,闫光绪,郭绍辉,等.废弃油基钻井液处理方法研究[J].环境工程,2008,26(4):10-13.

[16] 魏平方,王春宏,姜林林,等.废油基钻井液除油实验研究[J].钻井液与完井液,2005,22(1):12-18.

(收稿日期 2012-07-03)
(编辑 李 娟)