

脱水法在川西废钻井液处理中的应用

罗荣川

(中石化西南石油工程有限公司油田工程服务分公司)

摘 要 介绍川西地区废钻井液的特点,简述目前废钻井液的处理现状,评析固化法、坑内密封处理法等现有处理技术特点。通过理论和实验探讨脱水法处理废钻井液的可行性,添加絮凝剂后,在离心速度 4 000 r/min、离心时间 7 min 条件下,可实现对 COD、石油类和 pH 值达标处理。文章最后对脱水法处理废钻井液技术进行了展望。

关键词 川西; 废钻井液处理; 脱水法; COD; 石油类

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2015.03.004

文章编号: 1005-3158(2015)03-0012-03

0 引 言

废钻井液是在石油、天然气的开采、钻修井过程中产生的由黏土、加重材料、各种化学处理剂、污水、污油及钻屑组成的多相悬浮体系,其特点是:①呈碱性,pH 值一般为 8.8~12,部分达到 13 以上;②固相颗粒微小,95%以上小于 200 目,泥浆呈流体状、黏度大、含水率高(50%~90%)^[1];③COD 高,包含大量钻井添加剂,川西地区泥浆浸出液 COD(化学需氧量)在 1 000~3 000 mg/L;④渗出液色度高,呈黑色或黑褐色;⑤石油类含量较高,油基废钻井液含油量甚至达到 10%以上,川西地区一般为水基泥浆,石油类含量稍低,约为 60~180 mg/L;⑥含盐量较高,部分含微量重金属盐^[2]。川西地区蕴含丰富的天然气资源,同时川西地区也是四川主要粮食产区,天然气井分布于田地之间,废钻井液管理不当会对当地环境造成严重污染,给粮食生产带来危害,因此废钻井液达标处理极其重要。

1 处理现状

1.1 固化法

目前,废钻井液的主流处理技术是固化法。向废钻井液中加入水泥、氯化镁、氯化钙、粉煤灰、高炉矿渣、磷渣、水玻璃、生石灰、硫酸亚铁等药剂,通过固结、络合、吸附、包埋等作用将废钻井液中产生 COD 的物质及重金属盐类固定在土壤中,从而实现达标处理^[3-6]。固化法施工简便,处理能力强,故广泛应用于现场施工中。但该法有以下缺点:①固化处理时废钻井液中污染物质并不能真正去除,只是被暂时固定在

土壤中,污染物质通过土壤中的微生物缓慢降解,其过程十分漫长,分解过程中污染物可能随水流缓慢释放到环境中;②处理成本高,药剂耗费大;③固化主剂多呈碱性,钻井液本身也呈碱性,所以处理后泥饼 pH 值高且不易调整,调低 pH 值还可能影响固化效果,这些问题限制了该技术的进一步发展。

1.2 坑内密封处理法

坑内密封处理法是将废钻井液在做好防渗的坑中自然蒸发干,打水泥盖顶后密封回填,恢复地貌。该法防渗层一般为两层有机土加中间衬垫塑料膜衬层,能用于高浓度废钻井液的处理,但是该法钻井废物一直存在,不能实现永久无害化^[7]。

1.3 其它泥浆处理方法

其它处理方法诸如回注地层法、焚烧法、土地耕作法等,只是在学术上广泛研究,存在现场操作性差或目前技术不成熟等问题,工程应用实例很少。

2 脱水法处理废钻井液的技术可行性分析

2.1 废钻井液中主要污染物质的性质

钻井液中产生 COD 的物质主要来源于有机类钻井添加剂,这些添加剂基本是可溶、易溶或在水中具有较好分散性的物质。资料表明,全部的降滤失剂、增黏剂、降黏剂及絮凝剂类物质均包含丰富的极性基团,如磺酸基、酰胺基、氨基、羟基等,从而表现出水溶性。而消泡剂、发泡剂、乳化剂及解卡剂等中除了部分非极性的大分子物质外,绝大部分也是水溶性的^[8-9]。钻井液中的重金属盐类在一定 pH 值及氧化

还原性条件下也表现出水溶性^[2]。

2.2 钻井液中水的特性及脱水法处理废钻井液时涉及的作用力

钻井液体系中包含自由水、毛细水、配位水和结晶水。自由水存在于固相颗粒之间,同泥浆固相颗粒之间作用力很弱,容易实现固液分离。毛细水存在于固体物料自身的裂缝或间隙中,因为钻井液中固态颗粒也具有极性,所以其同钻井液固相颗粒间存在弱作用力,使得该类水不易分离。配位水和结晶水存在于颗粒内部,形成相应化学键,水分子同钻井液中固态颗粒存在较强的作用力,这类水不能通过离心、压滤、抽滤等手段去除。脱水法处理钻井液主要是将钻井液中表面水及部分毛细水分离脱出^[10-11],本文定义此分离出的水为脱出水。同时废钻井液体系中存在一系列作用力,包括水分子与泥浆中固态颗粒间的作用力,污染物分子及颗粒同水分子间的作用力,污染物分子及颗粒同泥浆中固态颗粒间的作用力。

2.3 脱水法应用于废钻井液处理的可行性

废钻井液中大部分污染物质有溶解性,即水分子同大部分污染物分子及颗粒间存在吸引力作用,那么进行废钻井液脱水处理时,如果该力能够克服污染物分子及颗粒与废钻井液中固态颗粒间吸引力,那么该部分污染物质就随着脱出水离开钻井液体系,从而降低了钻井液中有害物质的浓度。

3 钻井液脱水达标处理实验

3.1 设备与药品

◆ 设备 搅拌器、离心机(金坛大地自动化仪器厂,800型电动离心机),pH计(成都世纪方舟科技有限公司,PHS-3C+酸度计),红外分光测油仪(北京华夏科创仪器技术有限公司,OIL480型红外分光测油仪)。

◆ 药品 FeCl_3 、 CaCl_2 、PAM、 FeSO_4 、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 、 MgCl_2 、PAC、粉煤灰,药品均为工业应用级别。

3.2 数据分析方法

COD采用重铬酸钾法(GB 11914—89)测定,pH值采用玻璃电极法(GB 6920—86)测定,泥饼浸出液应用水平振荡法(GB 5086.2—1997)制备,石油类采用红外分光光度法(GB/T 16488—1996)测定,含水率为体系含水质量占体系总质量的百分比。

3.3 实验原浆特征

实验用废钻井液样品取自中国石化集团石油工程西南有限公司油田工程服务分公司西南环保中心

袁家固废处理厂泥浆池。该混合泥浆为水基泥浆,密度 1.54 g/cm^3 ,泥浆浸出液 COD_{Cr} $2\,560.14 \text{ mg/L}$,石油类 28.24 mg/L ,pH值 10.53。

3.4 离心时间及离心速度的确定

为了确定合适的离心时间,分别取 20 mL 添加 2%三氯化铁的废钻井液,在 3 500 r/min 转速下,离心 1,4,7,10,15 min,测量离心出的上清液量,测量数据如图 1 所示,当离心达到 7 min 后,离心脱出水随时间变化缓慢,所以选择离心时间为 7 min。

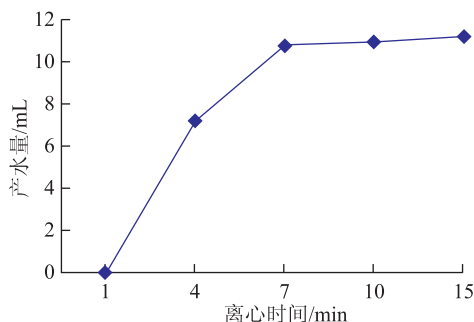


图1 离心时间与产水量关系

为了确定合适的离心速度,分别取 20 mL 添加 2%三氯化铁的废钻井液,在 1 500,2 000,3 000,3 500,4 000 r/min 转速下离心 7 min,测量离心出的上清液量,测量数据如图 2 所示,当离心机转速达到离心机最大转速 4 000 r/min 时,产水量仍然呈现上升趋势,所以选择离心速度为 4 000 r/min。

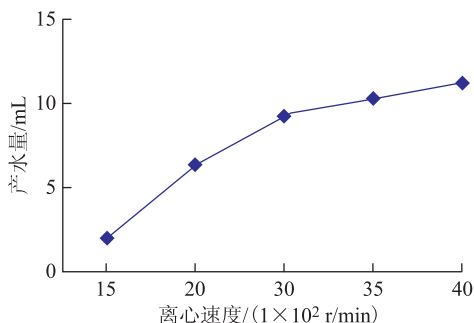


图2 离心速度与产水量关系

3.5 离心实验效果分析

◆ 将废钻井液不做任何处理直接进行离心操作,以 4 000 r/min 速度离心 7 min,结果表明固液分离不充分,不能形成上清液,因此必须向废钻井液体系中添加絮凝剂及滤水剂,以增强泥水的分离效果。

◆ 向废钻井液中添加不同量的 FeCl_3 、 CaCl_2 、PAM、 FeSO_4 、 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 、 MgCl_2 、PAC 等絮凝剂后,以 4 000 r/min 速度离心 7 min 条件进行离心脱水实验,实验数据见表 1。

表1 废钻井液离心脱水处理实验数据

序号	加药情况和标准	泥饼				压滤出水	
		COD _{Cr} /(mg/L)	石油类/(mg/L)	pH 值	含水率/%	COD _{Cr} /(mg/L)	pH 值
1	2% FeCl ₃	173.23	5.09	8.26	32.8	3 520.00	10.54
2	2% CaCl ₂	124.24	4.28	8.38	33.5	3 943.2	10.59
3	2% CaCl ₂ + 1% PAM	124.98	4.61	8.24	33.3	3 943.2	10.63
4	1% CaCl ₂ + 5% PAM	132.84	4.53	8.42	33.7	4 036.20	10.62
5	1.5% FeSO ₄	241.60	6.98	8.19	34.2	4 880	10.48
6	1.5% NH ₄ Al(SO ₄) ₂	132.12	3.99	8.39	33.5	3 620	10.51
7	1% MgCl ₂	103.13	4.12	8.25	33.4	6 100	10.53
8	2% CaCl ₂ + 1% PAM + 等钻井液体积水	83.1	2.37	7.29	34.0	2 685.12	9.28
9	GB 8978—1996 一级标准	100	5	6~9	—	—	—
10	GB 8978—1996 二级标准	150	10	6~9	—	—	—

表1数据表明:废钻井液中添加一定量絮凝剂可有效凝聚微小泥浆颗粒,增强固相沉降性能,大大改善废钻井液离心分离的脱水性能,使废钻井液分层明显,上部为低悬浮物的液体层,下部是较为致密的泥饼层;相同的离心脱水条件,离心分离后泥饼含水率相近。表1数据也表明大部分配方可以使废钻井液体系的COD_{Cr}降到200 mg/L以下,当添加1% MgCl₂处理剂时COD_{Cr}去除率达到96.0%,所有配方平均去除率均90%以上,除序号1和5配方外,COD_{Cr}浓度均可达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准的要求,部分达到一级标准;石油类去除率为75.3%~85.4%,浓度均可达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准,部分达到一级标准;pH值均达到一级标准的要求。

4 技术展望

从理论及实验分析看,脱水法处理废钻井液是行之有效的,而且该法可推广到一般的固体废物处理领域,处理包括COD、重金属盐、氨氮等污染物质。预计在未来几年里这项技术将成为废钻井液的主流处理手段。钻井液脱稳技术研究主要包括两个方面的内容:一是脱稳技术及脱水添加剂的开发,一般水基废钻井液体系容易破稳并实现固液分离,而油基废钻井液及三磺体系泥浆的破稳需要进一步研究,COD_{Cr}去除率同污染物质的溶出呈现正相关,开发增强无害物质溶出的配方是提高处理效果的有效方法。二是废钻井液脱水设备的研制与改进,因为废钻井液存在颗粒小,体系黏度大等特点,要实现废钻井液处理的

高产量、高脱水率、操作自动化比较困难,针对废钻井液特性对现有脱水工艺进行改造或开发新型脱水设备至关重要。

参考文献

- [1] 冯士明. 油气钻井废泥浆的再利用和回收研究[J]. 天津建材, 1998(3): 37-39.
- [2] 孙金蓉. 钻井泥浆中重金属离子对环境的污染[J]. 油气田环境保护, 1993, 3(2): 56-62.
- [3] 朱墨, 张进, 赵雄虎. 废钻井泥浆无害化处理室内研究[J]. 钻井液与完井液, 1995, 12(3): 8-13.
- [4] 贺吉安. 钻屑、钻井液固化处理及堆放环境的影响分析[J]. 油气田环境保护, 2002, 12(3): 37-40.
- [5] 隆威, 李立. 废泥浆净化于固结方法的实验研究[J]. 探矿工程, 1994(6): 36-38.
- [6] Jin Xuezhi, Lu Ning. A Research on Universal Fluid Cementing Technique[J]. Natural Gas Industry, 1998, 18(3): 52-53.
- [7] 吴新国, 吴新民, 屈撑囤. 废钻井液处理技术及其发展方向[J]. 化工环保, 1997, 17(2): 79-83.
- [8] 王中华. 油田化学品[M]. 北京: 中国石化出版社, 2001.
- [9] 佟曼丽. 油田化学[M]. 东营: 石油大学出版社, 1996.
- [10] 朱剑波. 带式压滤机脱水性能优化设计研究[D]. 北京: 机械科学研究院, 2002.
- [11] 赵扬. 滤饼微观结构与压榨过滤理论的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2006.

(收稿日期 2014-10-28)

(编辑 石津铭)