海上油田含油钻屑热解处理实验*

马蒸钊[1,2] 谢江浩[1] 曹兴涛[1] 刘 涛[3]

(1. 中海石油环保服务(天津)有限公司;2. 天津大学管理与经济学部;3. 中海油节能环保服务有限公司)

摘 要 基于搭建的热解实验平台开展相关实验研究,分别进行了加热温度与停留时间对含油钻屑热解产物的影响实验,总结了其影响规律。结果表明:随着加热温度升高、停留时间延长,均可使固相与液相产物的颜色加深;与此同时温度升高,H_2的产生率逐渐增加;CO_2的释放呈现单峰形式,随着反应的进行,释放速率先增大后减小;温度在 350 ℃以下时,CO_2的产生量几乎为零,含油钻屑只发生初级的脱氢反应;当反应终温较低时,停留时间对 H_2、CO_2的产率与固、液两相产物回收率的影响较小。

关键词 含油钻屑; 热解; 固相产物; 液相产物; 温度; 停留时间

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2018.06.003 **文章编号:** 1005-3158(2018)06-0009-06

0 引 言

含油钻屑是在钻采过程中产生的由矿物油、化学药剂、水及固体等复杂组分构成的有机危险废物。鉴于含油钻屑种类、性质及作业环境的差异,采取的处理措施也不尽相同,目前国内外含油钻屑处理方法主要有调质-机械分离技术[1]、热处理技术[2]、有机溶剂萃取技术、生物处理技术等[3-8]。含油钻屑热化学处理技术是化学处理技术的一种,具有一定的发展前景。热化学处理技术主要包括焚烧、热解、直接液化、焦化和熔融几种。

热解技术最早应用于煤和木材的干馏,随后被用于石油热裂解工艺,近年来逐渐将热解工艺应用于含油固废的处理处置中。含油固废热解是在绝氧条件下,加热到一定温度,使烃类有机物蒸馏、热解分解。同时存在蒸馏与热解,最终使得含油钻屑转变为固、液、气三相。热解技术具有处理效果彻底、污染小、可实现油资源回收利用等优点。因此,本研究采用热解工艺处理处置含油钻屑,可有效降低钻屑中污染物,文章分析工艺参数对热解产物影响规律。

1 实验部分

1.1 实验装置及仪器

热解反应炉装置见图 1。采用电阻丝加热,反应室中内置螺旋输送器,能够实现螺旋推进运动。与目前国内常用的热解中试装置结构类似,实验结果具有参考价值。

图 1 热解反应炉装置

V20S 水分测定仪(METTLER TOLEDO);SXT-06 索式提取仪(上海平轩科学仪器有限公司);SDTGA 5000a 工业分析仪(湖南三德科技发展有限公司);Vario EL 元素分析仪(Elementar);SRS-3400X 射线荧光光谱仪(Bruker);490 Micro GC 气相色谱仪(Agilent Technologies);MRU 95/3CD 烟气分析仪(MRU)。

1.2 含油钻屑理化性质分析

实验所采用的钻屑取自中海油海上平台。海上钻井过程中,使用的是白油基钻井液,以 5 号白油为

*基金项目:天津市科技计划项目(16YFXTSF00500);天津市科技计划项目(17YFZCSF01120);天津市企业博士后创新项目择优资助协议(TJQYBSH2017023)。

马蒸钊,2015 年毕业于大连理工大学环境工程专业,博士,现在中海石油环保服务(天津)有限公司从事含油固废资源化处理技术研究工作。通信地址:天津市滨海新区经济技术开发区泰华路 75 号天威国际园 3 号楼 4 层,300457。E-mail:nhpazhao@126.com。

基油，通过对增黏剂、表面活性剂、碳酸钙、氧化钙、降滤失剂等进行优选，形成了无黏土全油基低密度钻井完井液[1]。含油钻屑工业分析如下：水分 3.36%，挥发分 13.67%，残碳 5.14%，灰分 77.83%（均为质量百分比，下同）。专用工业白油的石蜡烃含量为 47.9%，环烷烃含量高，为 50.2%，芳烃含量低，生物毒性低，其稠环芳烃含量为 0.8%[9]；含油钻屑中 O、Ba、Si、Fe、Al、Ca、Mg 元素百分比分别为 62.30%，13.22%，11.14%，4.37%，2.96%，1.36%，0.78%，其他为 3.87%。通过元素分析可知，含油钻屑含有的主要元素为 O、Ba、Si。

取样过程中将样品充分搅拌均匀，移取一定量的样品，将样品打入卡尔费休水分仪反应池中，待反应结束后，输入样品质量，仪器会自动计算出样品的水分含量，多次实验测定，并取平均值。烘干后称重测得含固率。依据含固率、含水率计算出含油率，含油钻屑基本组成如下：含水率 3.36%，含油率 12.375%，含固率 84.265%。

2 实验分析

2.1 热重分析

原始物料热重分析见图 2。

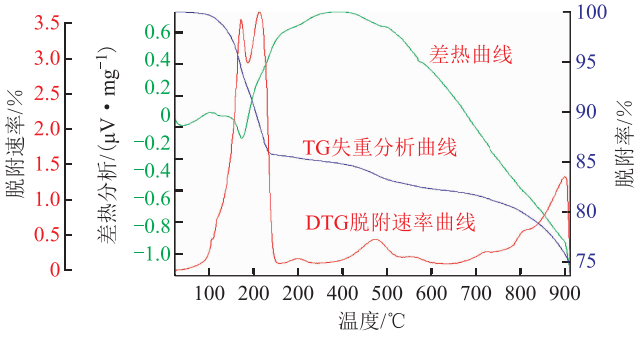


图 2 原始物料热脱附 TG 与 DTG 曲线

图 2 中，蓝色线表示 TG 曲线，红色线表示 DTG 曲线。0～100 ℃温度区间，TG 曲线有小幅度滑坡，部分水与有机物挥发。100～250 ℃温度区间，TG 曲线大幅下滑，同时对应的 DTG 曲线出现两个陡峰，表明大量水与轻质油脱附出来。250～800 ℃温度区间，TG 曲线缓慢下滑，主要是焦炭与物料中的氧原子发生反应。800 ℃以上温度区间，TG 曲线较大下滑，同时 DTG 再次出现陡峰，推测发生碳酸盐的分解[10]。

2.2 温度及停留时间对热解残渣影响规律

随着反应温度的升高，海上含油钻屑热脱附固相产物的颜色发生了明显变化，具体见图 3。随着加热温度升高、停留时间延长，均使得固相残渣的颜色加深。与此同时，固相产物的质量回收率随着温度的升高而下降，停留时间的增加对其固相产物回收率影响效果不是十分明显，具体见图 4。

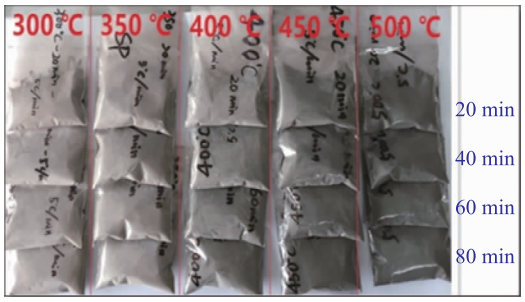


图 3 不同条件下固相产物颜色对比

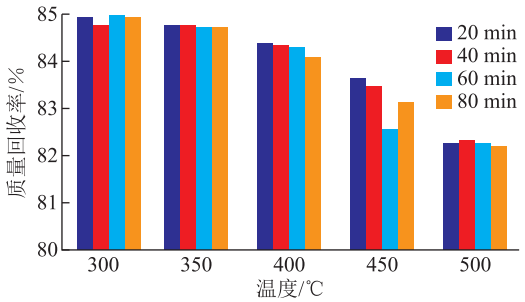


图 4 不同条件下固相产物的质量回收率

由图 4 可知，当加热温度高于 350 ℃，热解残渣会发生进一步裂解反应，固相回收率逐渐降低，出现残炭，使得颜色加深，与郑莹莹[10-11]实验结果相似。石蜡烃与环烷烃经过脱氢缩聚，生成多环芳烃，随着温度升高，经进一步脱氢缩合后产生焦炭。

在不同反应温度、不同时间下，测定最终得到的海上含油钻屑固相产物含油率，结果见表 1。

表 1 海上含油钻屑固相产物含油率 %

温度/℃	不同温度不同时间的测定结果			
	20 min	40 min	60 min	80 min
300	0.84	0.73	0.53	0.22
350	0.75	0.67	0.33	0.26
400	0.82	0.81	0.71	0.25
450	0.69	0.44	0.32	0.22
500	0.35	0.23	0.19	0.11

由表 1 可以看出：随着温度升高和停留时间的增加，处理后固相产物含油率基本上呈下降趋势。通过

不同反应温度和停留时间的研究,残渣最低含油率可达到 0.11%。

2.3 不同热解条件下热解油性质分析

随着反应温度的升高,海上含油钻屑热脱附液相产物的颜色也发生了明显的变化,具体见图 5。

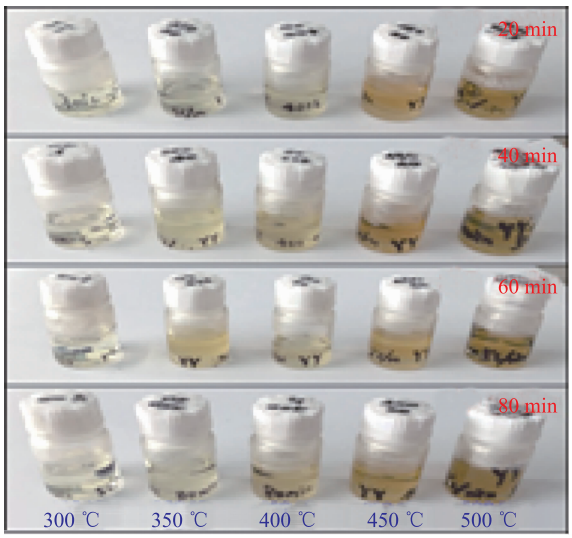


图 5　液相产物颜色变化情况

通过实验可进一步证明,当温度高于 350 ℃时,固相发生裂解,部分残炭溶于液相中,使得颜色加深。同时温度的升高及停留时间的增加对其液相产物质量回收率影响效果不是十分明显,结果见图 6。

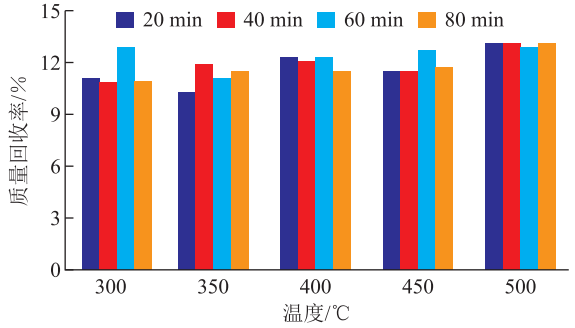


图 6　不同条件下液相产物的质量回收率

对 350 ℃下得到的热解油进行油品指标分析,并进行了常压蒸馏特性分析,结果见表 2。

由表 2 可知,热解油的初馏点较高,为 252.0 ℃,馏程为 252.0～305.0 ℃。芳烃含量为 7.2%,苯胺点为 67.6 ℃,可知热解油品基本上以链烷烃和环烷烃为主。通过油品分析可知,热解油性质与柴油相似,基本上可以用于回配油基钻井液,实现资源的回收利用。

表 2　海上含油钻屑热脱附油品指标分析

序号	测试项目		测试方法	测试数据
1	密度(25 ℃)/(kg·m^{-3})		GB/T 1884—2000 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)	821.2
2	倾点/℃		GB/T 3535—2006 石油产品倾点测定法	−24
3	闪点(闭口)/℃		GB/T 261—2008 闪点的测定 宾斯基-马丁闭口杯法	108.0
4	运动黏度(20 ℃)/(mm^2·s^{-1})		GB/T 265—1988 石油产品运动黏度测定法和动力黏度计算法	5.379
5	苯胺点/℃		GB/T 262—2010 石油产品和烃类溶剂苯胺点和混合苯胺点测定法	67.6
6	馏程	初馏点/℃	GB/T 6536—2010 石油产品常压蒸馏特性测定法	252.0
		5%馏出温度/℃		259.0
		90%馏出温度/℃		293.0
		95%馏出温度/℃		300.0
		终馏点/℃		305.0
7	芳烃含量/%(质量分数)		SH/T 0606—2005 中间馏分烃类组成测定法(质谱法)	7.2

2.4 热脱附气体产物分析

实验前用氮气吹扫热解炉中的空气成分,以保持无氧环境。在实验过程中,对热解后的不凝气进行实时在线监测,仅检测到两种气体产物——H_2 和 CO_2。240 ℃时开始检测到 H_2 组分,260 ℃时开始检测到 CO_2 组分,二者量均比较小。典型不凝气色谱分析谱图见图 7。由图 7 可知,在保留时间为 0.269 min 时,产物为 CO_2,相对含量为 0.031;在保留时间为 0.408 min 时,产物为 H_2,相对含量为 0.035。

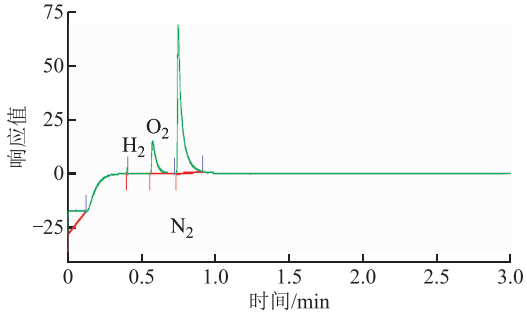
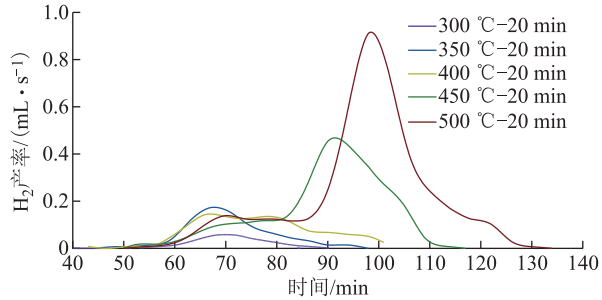
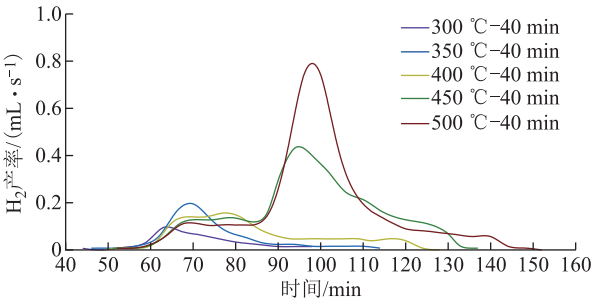


图 7　不凝气色谱分析

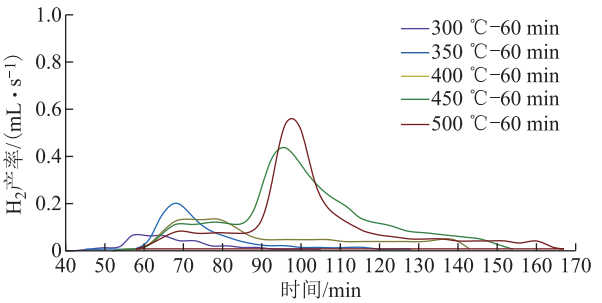
相同停留时间下温度对 H_2 产率的影响见图 8。



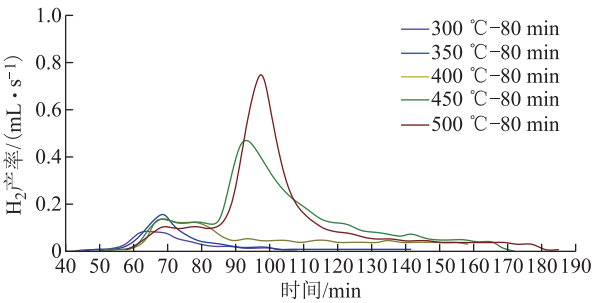
(a) 停留时间为20 min



(b) 停留时间为40 min



(c) 停留时间为60 min

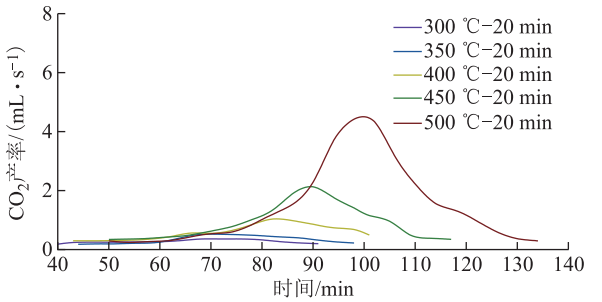


(d) 停留时间为80 min

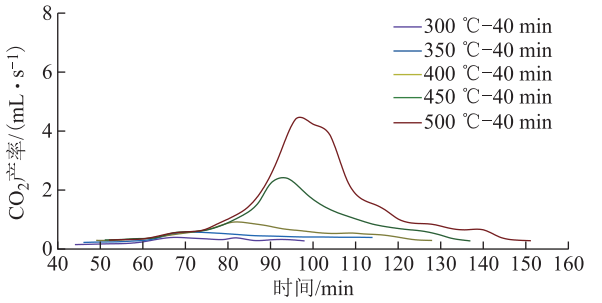
图 8 相同停留时间下温度对 H_2 产率的影响

由图 8 可知，在相同的停留时间下，随着温度升高，H_2 的含量逐渐增加。H_2 释放特性比较复杂：在 400 ℃以下时，会呈现一个极值；而当温度高于 400 ℃后，H_2 的释放有一个肩部或较长时间内有较低的释放量，随后会呈现一个较大峰值。从 H_2 动力学看，热解 H_2 的析出可以分为两个不同的过程：加热温度较低过程是缓慢生成阶段，是因为大分子裂解，H_2 的析出可能是由裂解生成的自由基之间缩聚产生；温度进一步增加时，H_2 才开始大量析出，这一阶段是由热解后期缩聚反应产生的，液相回收产物中的芳烃含量也逐渐增大，这一过程伴随着 H_2 的释放。

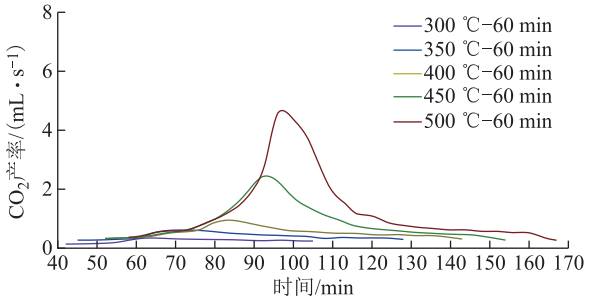
相同停留时间下温度对 CO_2 产率的影响见图 9。



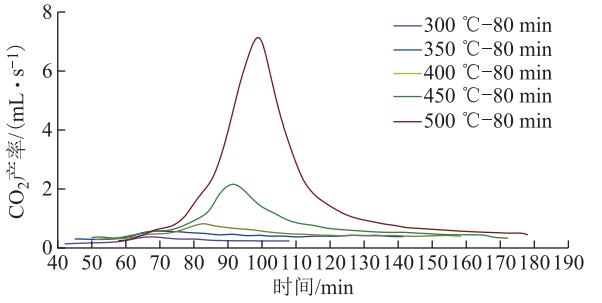
(a) 停留时间为20 min



(b) 停留时间为40 min



(c) 停留时间为60 min



(d) 停留时间为80 min

图 9 相同停留时间下温度对 CO_2 产率的影响

由图 9 可知，CO_2 产生主要是由于含油钻屑中有机物羧基组分的分解[12-13]，350 ℃以下 CO_2 的产生几乎为零，可以表明 350 ℃温度条件下，含油钻屑只是发生热

脱附过程，并未发生裂解。CO_2 的释放呈现单峰形式，随着反应的进行，气体释放速率先增大后减小。

相同温度下停留时间对 H_2 产率的影响见图 10。

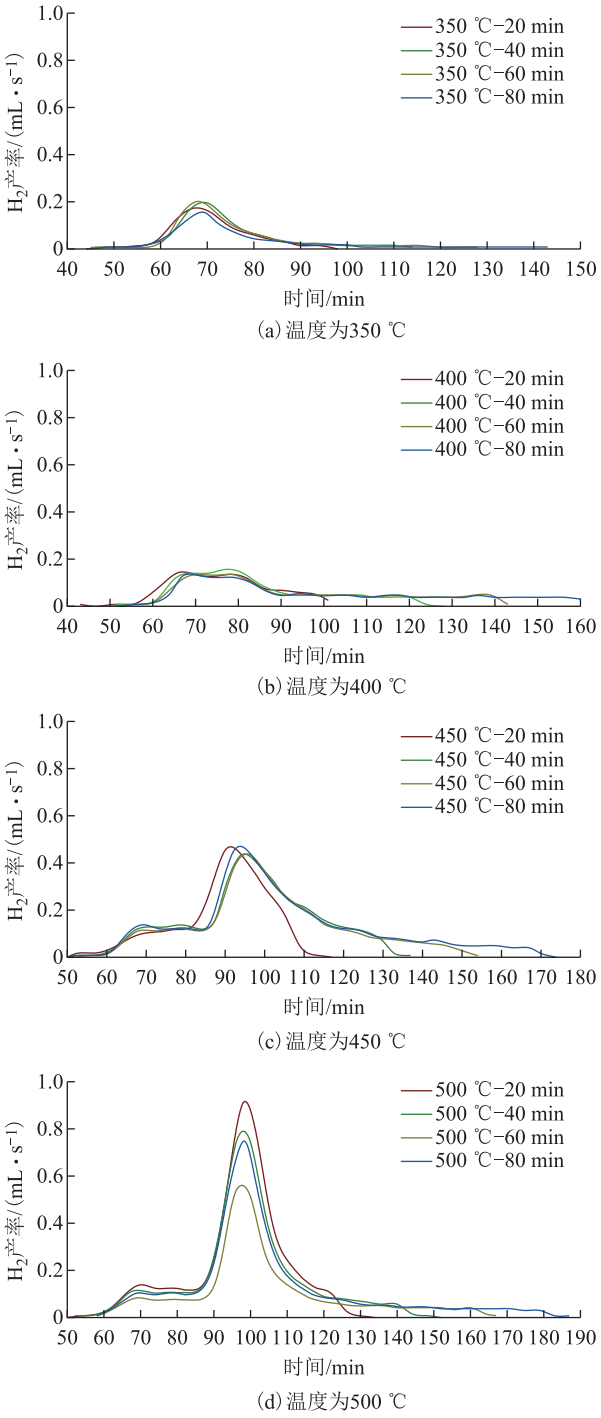


图 10　相同温度下停留时间对 H_2 产率的影响

如图 10 所示，当反应终温较低时，停留时间对 H_2 的产率影响不大。当终温为 500 ℃时，可以看出停留时间对 H_2 的产率影响比较复杂，主要是由于脱氢反应是可逆的，随着停留时间增长，H_2 的产率降低，当进一步延长停留时间后，H_2 的产率又逐渐升高。主要是由热解过程复杂性决定的，气体产物的组分不仅受挥发组分分解、焦油的二次裂解、残碳及有机物气化的影响，也是中间产物相互作用，发生均质及非均质反应的结果[14]。

相同温度下停留时间对 CO_2 产率的影响见图 11。

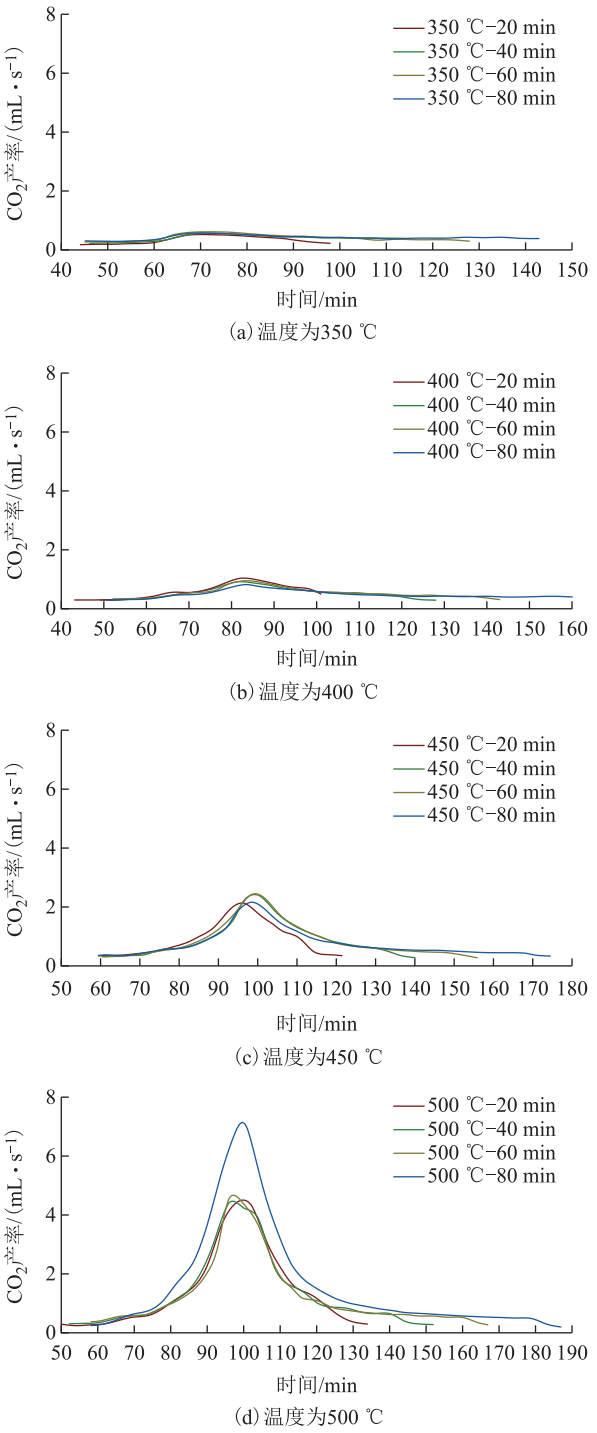


图 11　相同温度下停留时间对 CO_2 产率的影响

由图 11 可知，在低温条件下，停留时间对 CO_2 产率的影响较小。当终温为 500 ℃时，随着停留时间的延长，CO_2 产率逐渐增大。

3 结 论

1）随着加热温度升高、停留时间延长，固相残渣的颜色逐渐加深。与此同时，固相产物的质量回收率随着温度的升高而下降，停留时间的增加对其固相产物回收率影响效果不是十分明显，当加热温度高于 350 ℃，热解残渣发生进一步裂解反应，固相产物回收率逐渐降低，出现残炭，产物颜色加深。

2）随着反应温度的升高，海上含油钻屑的热脱附液相产物的颜色也发生了明显变化。当温度高于 350 ℃时，有机物发生裂解，部分残炭溶于液相中，颜色加深。同时温度的升高及停留时间的增加对其液相产物质量回收率影响效果不是十分明显，热解油基本上可以用于回配油基钻井液。

3）在相同的停留时间下，随着温度升高，H_2 的含量逐渐增加。H_2 的释放特性比较复杂：在 400 ℃以下时，会呈现一个极值，而当温度高于 400 ℃以后，H_2 的释放有一个肩部或较长时间内有较低的释放量，随后会呈现一个较大峰值；热解 H_2 的析出可以分为两个不同的过程：加热温度较低为缓慢生成阶段，H_2 的析出可能是由裂解生成的自由基之间缩聚产生；温度进一步增加时，这一阶段是由热解后期缩聚反应产生的。

4）CO_2 的释放呈现单峰形式，随着反应的进行，释放速率先增大后减小。350 ℃以下 CO_2 的产生几乎为零，350 ℃温度条件下，含油钻屑只发生热脱附过程。

5）当反应终温较低时，停留时间对 H_2 与 CO_2 的产率影响较小。当终温为 500 ℃时，停留时间对 H_2 的产率影响比较复杂，主要是由于脱氢反应是可逆的，随着停留时间增长，H_2 的产率降低，当进一步延长停留时间后，H_2 的产率又逐渐升高。当终温为 500 ℃时，随着停留时间的延长，CO_2 产率逐渐增大。

参 考 文 献

[1] 邓皓，刘子龙，王蓉沙，等. 含油污泥资源化利用技术研究[J]. 油气田环境保护，2007(1)：27-30.

[2] 王晓东，李玉善，田敬. 含油污泥间接热解吸处理后的再利用[J]. 油气田环境保护，2015，25(6)：46-49.

[3] 李颖，陈曦，李秀敏，等. 化学热洗处理含油污泥工程应用[J]. 油气田环境保护，2018，28(1)：14-16.

[4] NELSON O，CARLOS N，LUCIA C F，et al. Thermochemical process to remove sludge from storage tanks [J]. Society of petroleum engineers，2009，4(3)：97-102.

[5] AHMED I，KHALID F，SUBDH K，et al. Alteration of sewage sludge biomass into oil-like products by hydrous pyrolysis methods [J]. Fuel，2013，103(1)：970-979.

[6] SHILPI V，BASHESHWAR P. Pretreatment of petrochemical wastewater by coagulation and flocculation and the sludge characteristics[J]. Journal of hazardous materials，2010，178(1-3)：1055-1064.

[7] 任鹏，李照林，杨虎，等. 微生物处理含油污泥工艺研究[J]. 油气田环境保护，2017，27(4)：15-17.

[8] 刘发强，曲天煜，张媛. 炼油厂含油污泥处理技术进展[J]. 工业水处理，2017，12(37)：1-5.

[9] 郭广军，张克华，刘晓玲，等. 钻井油基泥浆专用工业白油的研制与应用[J]. 润滑与密封，2011，36(6)：114-116.

[10] 王擎，闫宇赫，贾春霞，等. 甘肃油页岩红外光谱分析及热解特性[J]. 化工进展，2014，33(7)：1730-1734.

[11] 郑莹莹. 污泥热解气液两相产物成分分析及影响因素研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨工业大学，2013：20-21.

[12] 王擎，谢卓颖，贾春霞，等. 桦甸油页岩热解过程中气体析出特性[J]. 化工进展，2017，36(12)：4416-4422.

[13] 贾相如，金保升，李睿. 温度污水污泥流化床热解油成分影响的 GC-MS 分析[J]. 热能动力工程，2009(5)：656-660.

[14] 熊思江，章北平，冯振鹏，等. 湿污泥热解制取富氢燃气影响因素研究[J]. 环境科学学报，2010，30(5)：996-1001.

（收稿日期 2018-09-18）

（编辑 王 薇）