

页岩气油基钻屑真空热解工艺优化试验

熊德明^{1,2} 廖 朋³ 刘 璞^{1,2} 王朝强^{1,2}

(1. 重庆市页岩气开发环境保护工程技术研究中心; 2. 重庆市涪陵页岩气环保研发与技术服务中心;

3. 长江师范学院)

摘 要 涪陵页岩气田油基钻屑热解技术具有油回收率高、稳定可靠、安全环保的优点,针对其存在能耗高、易结焦、回收油品质量低等工程实际问题,在充分调研现场热解炉式连续回收处理设备的基础上,自制了热解模拟试验装置。通过研究单因素对热解效果的影响,优选了油基钻屑热解参数,试验表明:热解终温、停留时间、升温速率、真空度对油基钻屑热解效果均有影响,其中热解温度是影响油基钻屑热解效果的主要因素;其次正交试验筛选出了油基钻屑热解最佳运行条件,当热解温度为 400℃,停留时间为 50 min,升温速率为 30℃/min,真空度为 0.1 MPa,试验未发现结焦现象,处理后的油基钻屑残渣含油率为 0.29%,满足 GB 4284—2018《农用污泥污染物控制标准》农用地标准(含油率小于 0.30%);热解矿物油测试分析表明热解前后矿物油的组分分布基本一致,以烷烃类(60%以上)和芳烃类(约占 10%)为主,属典型油基钻屑中总石油烃类分布,热解试验并未破坏基础油组分,回收矿物油的品质较高。

关键词 页岩气; 油基钻屑; 真空热解; 正交试验; 参数优化

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2020.06.005

文章编号:1005-3158(2020)06-0017-05

0 引 言

在页岩气开发过程中,为了冷却钻头、稳定井壁和保护页岩储层,在进入页岩气层时需采用油基钻井液进行钻井,从而产生了大量的油基钻屑^[1]。这些油基钻屑除含有石油类、重金属和碱性盐等毒性物质外,还含有油基钻井液中添加的各种有机乳化剂、加重剂和絮凝剂等毒性物质^[2-3];油基钻屑已被列入《国家危险废物名录》(2016 年版),编号 HW08。废油基钻屑若长期堆放在井场附近,将对周围环境造成污染。因此,油基钻屑需要采用固化法、微生物法^[4-5]、溶剂萃取法^[6-8]、焚烧法^[9-10]、热解法^[11]等工艺处理,以达到减量化、回收矿物油资源的目的。涪陵页岩气田经过几年的试验与实践,发现热脱附技术具有油回收率高、稳定可靠、安全环保的优点,但也存在能耗高、易结焦、回收油品质量低等实际问题。本研究在充分调研现场热解炉式连续回收处理设备的基础上,自制了热解模拟试验装置,研究在真空及不同热解条件下油基钻屑的热解特性,探讨了各主要因素对热脱附处理效果的影响,优化各热解工艺参数,为解决油基钻屑热解能耗高、回收油品质量低等工程实际问题提供理论依据。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

废油基钻屑为黑色黏稠糊状固-液相体系;其成分复杂,主要包括页岩碎屑、矿物油、水、沥青、乳化剂等;黏度大,固相难以彻底沉降。本次试验样品主要来自于涪陵页岩气田 1[#]、2[#]、7[#] 油基钻屑处理点,pH 值为 8.7~9.05,含水率为 5.21%~10.65%,含油率为 15.72%~20.48%,含渣率为 72.18%~74.31%,样品油基钻屑基本理化性质见表 1。

表 1 样品油基钻屑基本理化性质

物理性质	样品 1	样品 2	样品 3	均值
pH 值	9.05	8.75	8.70	8.83
含水率/%	8.97	10.65	5.21	8.28
含油率/%	18.85	15.72	20.48	18.35
含渣率/%	72.18	73.63	74.31	73.37

试验所用主要试剂包括四氯化碳(分析纯),烧碱,石油醚(分析纯,沸点 60~90℃)。

1.2 试验装置

油基钻屑热脱附试验装置由加热装置、馏分气体

熊德明,2015 年毕业于中国科学院地质与地球物理研究所地球化学专业,博士,高级工程师,现在重庆市页岩气开发环境保护工程技术研究中心从事油气地球化学、注气提高采收率和油气田开发环境保护等方面的研究工作。通信地址:重庆市涪陵区新城区太白大道 3 号重庆市涪陵页岩气环保研发与技术服务中心,408000。E-mail:xiongdeming2004@126.com。

冷凝装置、产物收集装置组成,其中加热试验装置包括管式加热炉、压力控制系统和温度控制系统3部分;馏分冷凝装置由冷凝管等冷却系统组成,对热解产物进行冷却;产物收集装置由导气管、收集瓶、碱洗瓶、干燥管、真空泵、气袋等组成,收集液体产物和气体产物,热脱附试验装置示意图1。

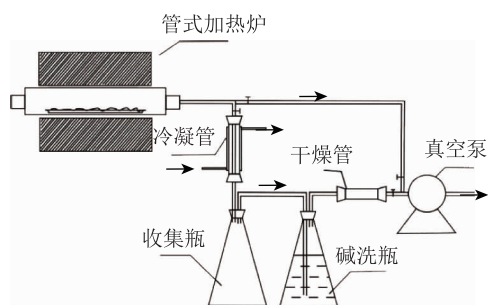


图1 热脱附试验装置示意

1.3 试验方法

通过现场调研和文献调研可知,在涪陵页岩气工区,油基钻井液采用的基质为0#柴油,柴油干点约为370℃,即要实现油基钻屑中的柴油和钻屑分离,真空热解炉的终温需要在370℃左右。因此在室内试验设计过程中,根据柴油的性质,热解终温设定为300,350,400,450,500℃;热解终温时间设置为20,35,50,65,80 min,升温速率设定为10,20,30℃/min,单次试验样品量为100 g,真空度为0.1 MPa,以期达到最大限度回收脱附矿物油和节能的目的。

本次试验主要采用索氏提取-红外测油仪测定油基钻屑和残渣的石油类物质含量。所使用的红外分光测油仪测定的石油类物质含量分为4类:重度污染(10~2 500 mg/L)、轻度污染(0.2~640 mg/L)、江河等地面水(0.08~2.50 mg/L)、地下水和自来水(0.002~0.60 mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 油基钻屑热脱附效果分析

2.1.1 热解终温的影响

残渣含油率与加热温度的关系曲线见图2。

由图2可知,在其他条件相同的情况下,当加热时间一定时,随着热解温度的增加,残渣含油率逐渐降低,脱附除油效果越好。当终温小于400℃时,残渣含油率随着温度的增加急剧下降,当终温大于400℃时,残渣含油率缓慢降低,最后趋于平缓,说明油基钻屑的脱油过程主要发生在400℃以内。出现这类现象的原因是油基钻屑矿物油赋存状态不同,大部分矿物

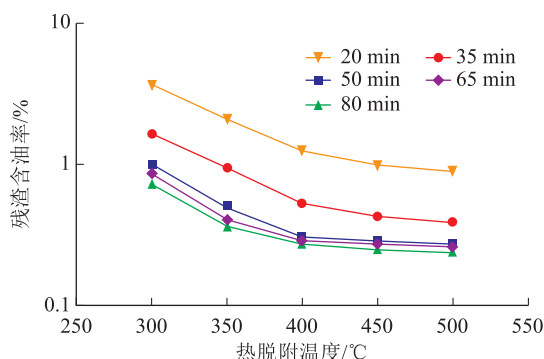


图2 残渣含油率与加热温度的关系曲线

油以游离态黏附在油基钻屑表面,少量矿物油渗透到钻屑孔隙或裂缝中^[12];其次矿物油组分比较复杂,包含了轻质组分、重质组分及其他高分子化合物添加剂;另外随着油基钻屑液相不断挥发,含油固相的导热性能也随之降低^[13],从而引起残渣含油率趋于平稳。从热解效果和运行成本考虑,当残渣含油率小于0.30%,满足GB 4284—2018《农用污泥污染物控制标准》农用地标准限值时,油基钻屑热解的最高运行终温为400℃。

2.1.2 停留时间的影响

残渣含油率与停留时间的关系曲线见图3。

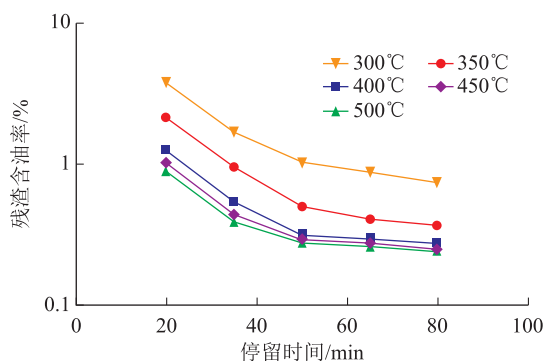


图3 残渣含油率与停留时间的关系曲线

由图3可知,在50 min内,延长油基钻屑的停留时间有利于残渣含油率的降低,当超过这一范围时,延长时间对油基钻屑的热解效果影响较小。在50 min范围内,延长停留时间,一方面可使矿物油轻质组分受热时间更长,挥发更充分;另一方面在该温度范围有机物反应更加完全。当停留时间超过50 min,残渣含油率缓慢降低,因为在该温度下矿物油中轻质组分已经挥发完全,油基钻屑中的大分子有机物分解,生成轻质组分以及小分子物质。从热解效果和运行成本考虑,当残渣含油率满足GB 4284—2018《农用污泥污染物控制标准》农用地的标准限值(0.3%)时,油基钻屑热解的最长停留时间为50 min。

2.1.3 升温速率的影响

为了研究升温速率对油基钻屑处理效果的影响,开展了升温速率热解试验。油基钻屑残渣含油率与升温速率关系曲线见图 4。

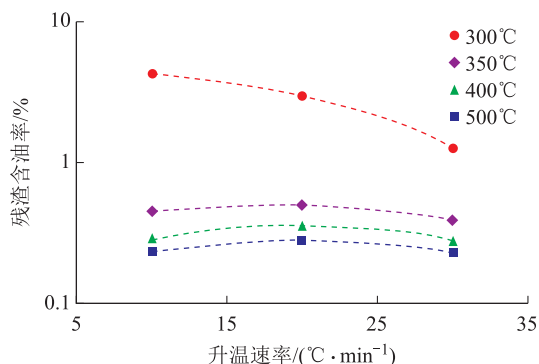


图 4 油基钻屑残渣含油率与升温速率关系曲线

由图 4 可知,在其他条件不变的情况下,当终温为 300℃时,升温速率越大,残渣含油率越低;当终温大于 300℃时,在升温速率为 10~20℃/min 时,残渣含油率随升温速率增加而增加;在升温速率为 20~30℃/min 时,残渣含油率随升温速率增加而减小。推测是因为升温速率为 10℃/min 时,反应进行得较为彻底,所以残渣含油率较低;当升温速率为 20℃/min 时,反应进行得相对不够彻底,所以残渣含油率变高了;当升温速率为 30℃/min 时,可能由于热解温度的影响更大,反应进行得比 20℃/min 时彻底,所以残渣含油率较低。另外,在试验过程中,热解残渣在取出之前经历了自然冷却过程,相对来说延长了热解时间,从而引起了残渣含油率下降。因此油基钻屑热解的升温速率为 10℃/min 和 30℃/min,残渣含油率均较低。

2.1.4 真空度的影响

为了研究真空度对油基钻屑热解的影响,开展了不同真空度下油基钻屑热解试验。试验升温速率为 30℃/min,终温时间为 50 min,试验终温为 400℃,真空度为 0, 0.5, 0.8, 1.0 MPa,试验结果见图 5。

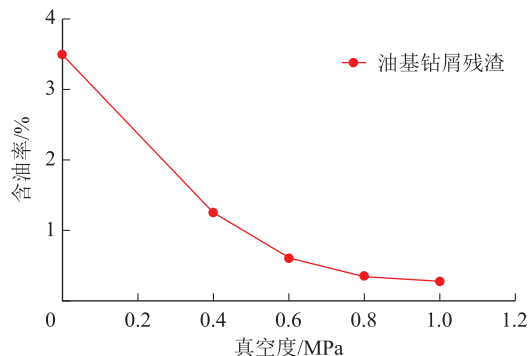


图 5 油基钻屑残渣含油率与真空度关系曲线

由图 5 可知,在热解过程中,当其他条件一定时,油基钻屑残渣的含油率随着真空度的增大而降低,即真空度越大,越有利于油基钻屑热解。其原因可能是当热解试验真空度较大时,不仅轻质组分易于挥发,且可以防止热解气的二次反应。从热解效果来看,当残渣含油率满足 GB 4284—2018《农用污泥污染物控制标准》农用地标准限值(0.3%)时,油基钻屑热解的真空度为 1.0 MPa。

2.2 矿物油组分分析

2.2.1 分析方法

取 1 mL 油样于 10 mL 离心管内,加入四氯化碳配制成体积比为 0.04% 的溶液,置于旋涡混合器上振荡使油样全部混合均匀,加入 1 g 无水硫酸钠去除水分后,进行气相色谱-质谱(GC-MS)分析。

2.2.2 矿物油石油烃特征分析

矿物油中总石油烃类分布见图 6。

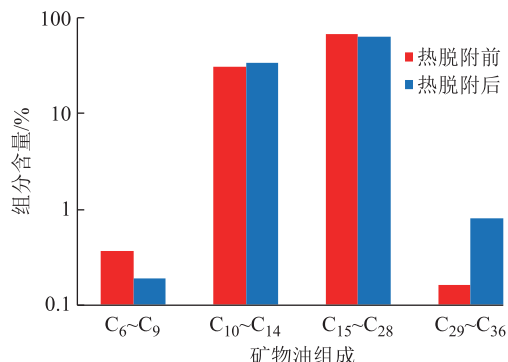


图 6 矿物油中总石油烃类分布

由图 6 可知,油基钻屑热解前后矿物油的组分分布基本一致,以 C₁₅~C₂₈ 所占比例最高,为 65.13%~68.51%;C₁₀~C₁₄ 次之,为 30.96%~33.88%;C₆~C₉ 所占比例最小,为 0.19%~0.37%,属典型油基钻屑中总石油烃类分布^[14]。

2.2.3 矿物油组分分布特征

250, 450℃ 温度条件下油基钻屑热解回收矿物油总离子色谱图见图 7。

由图 7 可知:①热脱附回收的矿物油中检测出的物质种类较多,具有较高响应的物质达 50 多种,主要为烷烃类(60%以上)、芳烃类(主要为萘、茚等,约占 10%)、卤代烷烃、苯类及酮类等多种化合物等。说明热解试验并未破坏基础油成分,回收矿物油的品质较高。②随着热解终温的增加,回收矿物油中组分增加,出峰范围增加。当热解终温为 450℃ 时,停留时间在 11 min 之前的峰明显多于 250℃。③随着热解终温增加, C₁₅₊ 相对含量逐渐增加,芳烃的相对含量逐渐增加。这主要是因为热解终温越高,油基钻屑中

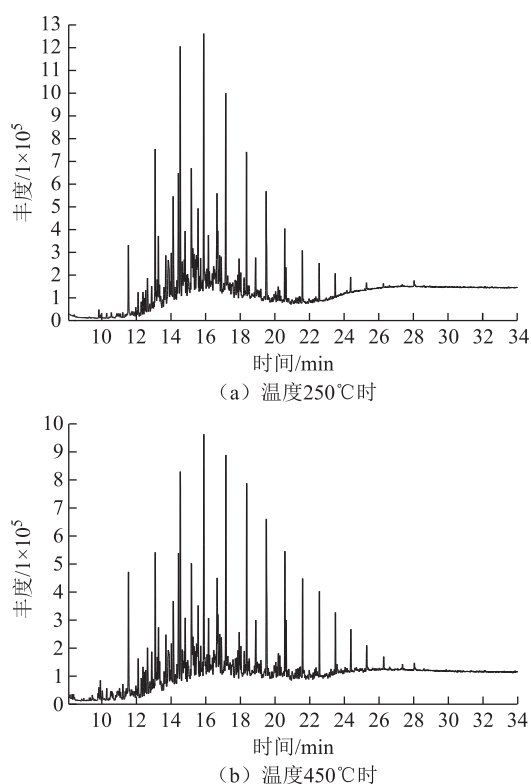


图7 不同温度下油基钻屑热解回收矿物油总离子色谱

烷烃类越容易挥发完全,在 250℃ 反应条件下碳数较低的烷烃挥发已经较为完全,因此在增加热解终温的条件下碳数较大的烷烃类含量增加明显。

3 油基钻屑热解参数优化研究

影响油基钻屑热解效果的因素很多,每个因素的改变都会对处理后油基钻屑的含油率产生影响,因此,做全面试验一般是难以实现的,利用正交试验设计的优点,择取部分试验进行研究,全面考虑到可能对结果产生影响的每个因素,找出最优试验方案^[15]。综合考虑,选用 4 因素 4 水平的正交表做正交试验,并设计了各个试验条件以及单因素各水平,因素水平见表 2。

表2 因素水平

项目	热解温度 $T/^\circ\text{C}$	停留时间 t/min	升温速率 $v/(\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	真空度 P/MPa
水平 1	300	20	10	0.4
水平 2	350	35	15	0.6
水平 3	400	50	25	0.8
水平 4	500	65	30	1
均值 K_1	3.08	1.31	1.20	1.23
均值 K_2	0.29	1.19	1.27	1.17
均值 K_3	0.19	0.78	0.76	0.82
均值 K_4	0.13	0.43	0.45	0.49
极差 R	2.94	0.87	0.82	0.73

在考察热解温度进行的试验中,停留时间、升温速率和真空度各个水平只出现了一次,且由于停留时间、升温速率和真空度间无交互作用,所以停留时间、升温速率和真空度的各个水平的不同组合对残渣含油率无影响。因此,对于 300,350,400,500℃,4 组试验的试验条件是完全一样的。从表 2 均值(K)分布情况来看,热解温度的均值($K_{T1}, K_{T2}, K_{T3}, K_{T4}$)并不相等,说明残渣含油率受到了热解温度的影响。由于残渣含油率越小热解效果越好, $K_{T1} < K_{T2} < K_{T3} < K_{T4}$ 。所以可以判断热解温度的水平 4 是热解温度的优水平。同理可确定停留时间、升温速率和真空度的优水平均是水平 4,即热解温度为 500℃,停留时间为 65 min,升温速率为 30℃/min,真空度为 0.1 MPa。另外极差 R 值呈现出 $R_T > R_t > R_v > R_p$ 。因此,影响油基钻屑热解效果的 4 个因素按程度大小排列为:热解温度>停留时间>升温速率>真空度,即热解温度影响最大,其次是停留时间和升温速率,真空度影响最小。

综上所述,从油基钻屑含油率达标(0.3%)和能耗成本角度来看,热解温度可设置为 400℃,停留时间可设置为 50 min,升温速率为 30℃/min,真空度为 0.1 MPa,且未发生结焦现象。

4 结 论

1) 试验表明热解终温、停留时间、升温速率、真空度对油基钻屑热解效果均有影响,其中热解温度是影响油基钻屑热解效果的主要因素,其次是停留时间和升温速率,真空度影响最小。

2) 通过正交试验,筛选了油基钻屑热解的最优条件,通过研究发现,综合考虑热解效果和热解成本,当热解温度 400℃,停留时间 50 min,升温速率 30℃/min,真空度为 0.1 MPa,试验未发生结焦现象,处理后的油基钻屑残渣含油率为 0.29%,满足 GB 4284—2018《农用污泥污染物控制标准》农用地(含油率低于 0.3%)限值要求。

3) 油基钻屑热解前后矿物油石油烃组分分布基本一致,属典型油基钻屑中总石油烃类分布;其中 $C_{15} \sim C_{28}$ 约占为 65.13%~68.51%, $C_{10} \sim C_{14}$ 约占 30.96%~33.88%; $C_6 \sim C_9$ 约占 0.19%~0.37%,说明本次热解试验基本未改变矿物油石油烃组分。

4) 随着热解终温的增加,回收矿物油中组分增加,出峰范围增加, C_{15+} 相对含量逐渐增加,芳烃的相对含量逐渐增加。但是,从热解回收矿物油 GC-MS

检出情况来看,矿物油组分主要以烷烃类(60%以上)和芳烃类(主要为萘、茛等,约占10%)为主,说明热解试验并未破坏基础油组分,回收矿物油的品质较高。

参考文献

- [1] 徐亚红.页岩气油基钻屑降解固化处理及其制备免烧陶粒的技术研究[D].绵阳:西南科技大学,2018:39-52.
- [2] 张一舸,曹祖宾,李东丹,等.新疆克拉玛依油泥水洗分离技术研究[J].化学工业与工程,2008,25(6):535-538.
- [3] 李学庆,杨金荣,尹志亮,等.油基钻井液含油钻屑无害化处理工艺技术[J].钻井液与完井液,2013,30(4):81-83.
- [4] SHANG H, SNAPE C E, KINGMAN S W. Microwave treatment of oil-contaminated North Sea drill cuttings in a high power multimode cavity[J]. Separation and purification technology, 2006, 49(1): 84-90.
- [5] CHILDS J D, ACOSTA E. Surfactant-enhanced treatment of oil-based drill cuttings[J]. Journal of energy resources technology, 2005, 127(2): 153-162.
- [6] 王兵,黎跃东,任宏洋,等.一种从油基泥浆钻井废弃物中回收油基泥浆和油基工艺:CN201410033209.8[P]. 2014-05-07.
- [7] 王兵,黎跃东,任宏洋,等.一种废弃油基泥浆中泥浆及柴油基的回收装备:CN201310645168.3[P]. 2014-03-19.
- [8] 朱冬昌,付永强,马杰,等.长宁、威远页岩气开发国家示范区油基岩屑处理实践分析[J].石油与天然气化工, 2016, 45(2): 62-66.
- [9] 郑婷婷,涂妹,刘莎丽,等.含油钻屑热解析及焚烧处理技术研究[J].化工管理,2015(4):146-147.
- [10] 王丽芳.废弃油基钻屑焚烧处理特征研究[D].西安:陕西科技大学,2017:35-51.
- [11] KIRKNESS A J. Treatment of nonaqueous-fluid-contaminated drill cuttings—raising environmental and safety standards [C/OL]. IADC/SPE Drilling Conference, Orlando, Florida, USA. 4-6 March 2008[2019-06-10]. <http://dx.doi.org/10.2118/112727-MS>.
- [12] 郭文辉,孟祥海,肖超,等.热脱附技术处理油基钻屑试验研究[J].油气田环境保护,2018,28(4):38-41.
- [13] 于明志,曹西忠,王善明,等.水分含量对土壤导热系数的影响及机理[J].山东建筑大学学报,2012,27(2): 152-159.
- [14] LEONARD S A, STEGEMANN J A. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: leaching studies[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 174(1): 484-491.
- [15] 吴翊,李永乐,胡庆军.应用数理统计[M].长沙:国防科技大学出版社,2003:30-45.

(收稿日期 2020-03-10)

(编辑 王薇)

(上接第16页)

参考文献

- [1] 金海英.油气井生产动态分析[M].北京:石油工业出版社, 2010:7-11.
- [2] 李世军.油田生产系统整体优化理论与方法[D].大庆:东北石油大学,2005:1-123.
- [3] 侯志欣,王立军.抽油机井电动机运行特性及功率优化方法[J].大庆师范学院报,2012(6):41-42.
- [4] 江祖楠.抽油机井合理控制地面举升设备能耗方法的探讨[J].石油石化节能,2019(5):18-19.
- [5] 国家能源局.石油企业用变频调速拖动系统节能测试方法与评价指标:SY/T 6834—2017[S].北京:石油工业出版社,2017.
- [6] 中国国家标准化管理委员会.油田生产系统能耗测试和计算方法:GB/T 33653—2017[S].北京:石油工业出版社,2017.

(收稿日期 2020-07-17)

(编辑 王蕊)