油基钻屑低温热脱附处理工艺模拟*

张哲娜 金兆迪 林传钢 韩 鑫 岳 勇 梁仁刚 方基垒

（杰瑞环保科技有限公司）

摘 要 为减少油基钻屑对环境的不良影响和危害，并最大限度地回收资源，提出采用低温热脱附的方式对其进行处理。通过钻井液油水固相分离装置并结合正交实验法对低温热脱附处理工艺进行模拟研究，选用热重分析仪及气相色谱研究油基钻屑热解失重规律以及回收油总石油烃分布。结果表明：低温热脱附处理油基钻屑的主要影响因素为处理温度，其次为停留时间，升温速率影响最小，350℃处理温度下，即可将油基钻屑热脱附残渣含油率降至 0.3%以下，满足 GB 4284—2018《农用污泥污染物控制标准》；油基钻屑中含水率的增加有利于提高低温热脱附效果，原料含水率在 5%～10%时热脱附效果及经济性最好；低温热脱附回收油品质好，和原料总石油烃分布基本一致。

关键词 油基钻屑；低温热脱附；影响因素；石油烃

DOI：10.3969/j.issn.1005-3158.2020.06.008 **文章编号：** 1005-3158(2020)06-0029-04

0 引 言

近年来，随着我国石油开采难度不断加大，以及页岩气的大规模商业开发，润滑性强、稳定性好以及滤失控制性佳的油基钻井液的使用规模逐年增加[1-2]。油基钻井液在使用过程中将钻头切削地层中的岩石携带出地面，产生大量油基钻屑固体废物。油基钻屑的成分与油基钻井液性质、地层中岩石性质、钻井液循环系统性能相关，主要含有油类、重金属、有机乳化剂、加重剂和絮凝剂等有害物质，若处理不当将对周围环境造成不良影响和危害，目前，油基钻屑已列入《国家危险废物名录》(编号 HW08)[3-4]。

油基钻屑的现有处理技术主要包括焚烧、固化稳定化、化学清洗、萃取、热处理等。其中焚烧处理技术可将油基钻屑中的有机物彻底氧化，实现减量化和无害化，但焚烧法的成本相对较高，且存在燃烧尾气产生二次污染的风险[5]；固化稳定化技术通过化学或物理的方法添加药剂抑制有机物、重金属和氯离子等污染物的迁移，操作简单、成本低，但对于含油率较高的油基钻屑，存在污染物泄漏的二次污染风险[6]；化学清洗的条件温和，成本较低，但清洗后会产生大量的废水，增加了后续处理难度；萃取技术通过有机溶剂将油基钻屑中的有机物萃取分离，该方法提取的油品质好，但成本较高，大规模化应用受限；热处理技术是通过间接加热的方式使油基钻屑中的水分和有机物质与固相分离，并通过冷凝方式将油分收集，可同时实现油基钻屑的无害化处理和资源化利用，是目前最有前景的油基钻屑处理技术[7-8]。

热处理技术通常分为低温热脱附(100～350℃)和高温热脱附(350～600℃)[9]，现有关于油基钻屑热处理的报告多集中在高温热脱附阶段，而已有研究表明[10-12]，低温热脱附可最大程度减小对矿物油品的破坏，同时实现较好的处理效果；而进一步提高温度至高温热脱附，处理效率难以明显提高，且能耗显著增加。为进一步研究低温热脱附工艺影响因素，本文在实验室开展油基钻屑低温热脱附处理实验，以期对油基钻屑的处理工艺起到指导作用。

1 实 验

1.1 实验材料

本实验油基钻屑样品取自四川长宁页岩气钻井平台，样品为黑色固体，基础油为工业级 5 号白油。

1.2 分析检测方法

采用 GB/T 8929—2006《原油水含量的测定 蒸馏法》测定油基钻屑中水分含量；采用索氏提取-重量法测定油基钻屑中油含量；采用 CJ/T 221—2005《城市污水处理厂污泥检验方法》矿物油的测定-红外分光光度法测定热脱附残渣中油含量；采用 ZRT-1 型热重分析仪(京仪高科)对样品进行 TG-DTG 分析(热重分析-微商热重分析)，检测条件：升温速率 10℃/min，

* 基金项目：国家重大科技专项“页岩气和煤层气开发环境保护技术集成及关键装备”(2016ZX05040-006)。

张哲娜，2016 年毕业于天津大学化学工程与技术专业，硕士，现在杰瑞环保科技有限公司从事固废处理方面的研究工作。通信地址：山东省烟台市莱山区杰瑞路 27 号，264003。E-mail：zhena.zhang@jereh.com。

温度为室温～1 000℃，氮气气氛；采用 Agilent7000D 气相色谱仪对油品进行定性定量分析，检测条件：初始温度 60℃，升温速率 5℃/min，检测器温度 300℃。

1.3 热脱附实验方法

采用钻井液油水固相分离装置 1400 ZNG-1 型（青岛创梦）进行低温热脱附实验。用电子天平称取 30 g 油基钻屑样品置于钻井液油水固相分离装置蒸馏体内，之后将蒸馏体通过引流管与冷凝体连接，并将蒸馏体置于加热体内，盖上保温盖，并将量筒垂直接在冷凝体的滤液嘴口下收集液相。温度 250～350℃，停留时间 30～60 min。

低温热脱附实验装置见图 1。

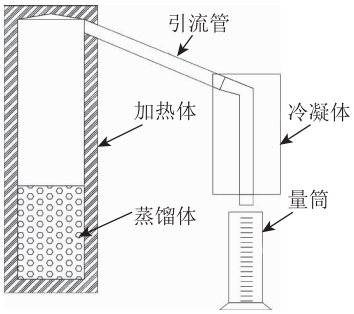

图 1 低温热脱附实验装置

2 结果与分析

2.1 样品三相组成及热重分析

采用索氏提取法及蒸馏法测定了油基钻屑中水、油、固三相组成，其含水率、含油率、含固率分别为 5.01%，6.46%，88.53%。

油基钻屑 TG-DTG 曲线见图 2。

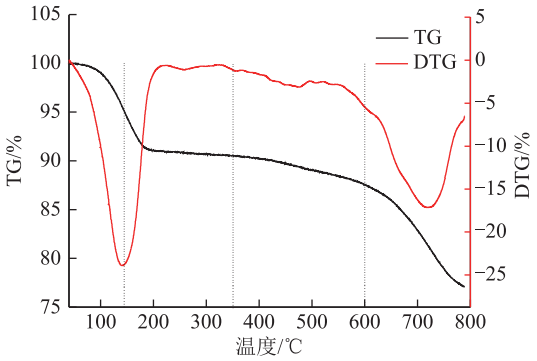

图 2 油基钻屑 TG-DTG 曲线

由图 2 可知，油基钻屑热失重主要分为 4 个区间。其中，第一阶段为 40～150℃，失重率为 5.59%，且在约 140℃达到最大失重速率，此阶段主要为水分和部分小分子烃类的析出；第二阶段为 150～350℃，失重速率逐渐变缓，此阶段失重率为 3.88%，主要为大分子烃类的脱附；第三阶段为 350～600℃，此阶段失重较为平缓，失重率为 2.98%，主要为重质物质的脱附、裂解；第四阶段为 600～800℃，失重率为 9.87%，失重速率逐渐加快，在 700℃左右达到最大失重速率，此阶段主要为油基钻屑中的无机盐如碳酸盐、硫酸盐等在高温下的分解[13]。由此可知，对于低温热脱附，主要涉及第一及第二失重阶段。

2.2 低温热脱附效果工艺参数正交实验

对油基钻屑样品进行了低温热脱附工艺参数正交实验，正交实验选用 3 因素 3 水平的 L9(3^3)正交表，因素水平见表 1。正交实验结果见表 2。

表 1 正交实验因素水平

水平	因素 A	因素 B	因素 C
	温度/℃	停留时间/min	升温速率/(℃·min^{-1})
1	250	30	20
2	300	45	10
3	350	50	5

表 2 正交实验结果

实验号	因素水平			热脱附残渣含油率/%
	A	B	C	
1	1	1	1	0.503
2	1	2	2	0.474
3	1	3	3	0.250
4	2	1	2	0.304
5	2	2	3	0.120
6	2	3	1	0.135
7	3	1	1	0.107
8	3	2	3	0.068
9	3	3	2	0.028
K_1	0.409	0.305	0.235	
K_2	0.186	0.221	0.269	
K_3	0.068	0.207	0.159	
R	0.341	0.098	0.076	

由正交实验结果表 2 可知，随着处理温度和停留时间的提高，热脱附残渣含油率逐渐降低，且处理温度对热脱附法处理油基钻屑效果的影响更为显著，其次为停留时间，升温速率影响最小。在 350℃、60 min

处理条件下，热脱附处理效果达到最佳，残渣含油率降至 0.028%，达到 GB 4284—2018《农用污泥污染物控制标准》关于含油率小于 0.3% 的限制要求。另外，在 250℃处理温度下，油基钻屑热脱附残渣含油率可降至 1% 以下，达到 SY/T 7301—2016《陆上石油天然气开采含油污泥资源化综合利用及污染控制技术要求》及 DB61/T 1025—2016《含油污泥处置利用控制限值》关于铺设油田井场、等级公路等的要求。

2.3 含水率对油基钻屑低温热脱附效果的影响

将油基钻屑原料在烘箱中低温干燥（40℃）至不含水状态，然后对干燥油基钻屑添加不同水量，制备不同含水率（0，2.5%，5%，10%，15%）的油基钻屑，在相同的热脱附条件下（250℃、30 min）评价热脱附效果，分析水分含量对热脱附效果的影响。结果见图 3。

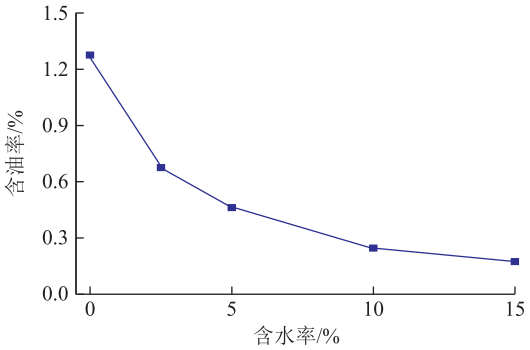

图 3　油基钻屑含水率对热脱附效果的影响

对于不含水的油基钻屑，在 250℃温度下，热脱附残渣含油率在 1% 以上，随着油基钻屑中含水率的增加，热脱附残渣中含油率显著降低，当油基钻屑含水率提高至 10%，残渣含油率降至 0.3% 以下，继续增加油基钻屑含水率至 15% 时，残渣含油率降低幅度变小。这可能是在热脱附过程中，水分子的脱出可携带一部分有机气体，同时油基钻屑中水分的增加，降低了热脱附装置中有机气体的浓度，防止有机气体蒸汽压达到饱和，使钻屑中的有机物质能够充分脱附出来，提高热脱附效率。另一方面，由于水的汽化潜热较高，蒸发将消耗大量的热量，随着水分的持续增高，热脱附的经济性将大大降低，因此，油基钻屑热脱附应使原料含水率保持在 5%～10% 较为合适。

2.4 油基钻屑低温热脱附回收油分析

将油基钻屑中萃取的原料矿物油和热脱附处理后（350℃条件下）的回收油通过气相色谱仪进行总石油烃分布分析，结果见图 4。

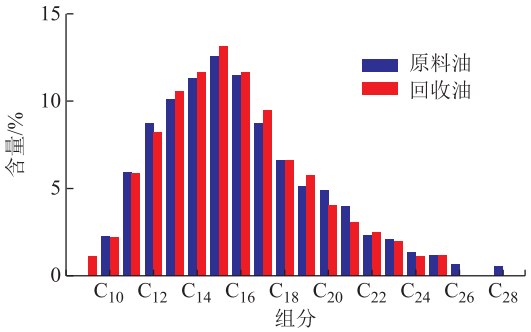

图 4　油基钻屑原料油和热脱附回收油总石油烃分布

油基钻屑原料油和热脱附处理回收油总石油烃类分布基本一致，均以 C_{15}～C_{28} 所占比例最高，C_{15}～C_{28} 共占比例达 61.41%～61.58%；C_{10}～C_{14} 所占比例次之，共占比例为 38.42%～38.49%；C_9 及以下所占比例最小，为 0～1.1%。该结果与典型油基钻屑中总石油烃类分布一致[14-15]。

此外，由图 4 可看出，回收油与原料油相比，总石油烃分布略向低分子烃类迁移。由于热脱附处理温度为 350℃，可能存在大分子烃类轻微裂解，但裂解不显著。由以上可知，低温热脱附回收油品质好，几乎不会造成对原料中油品的破坏。

3　结　论

1）油基钻屑热解分为 4 个阶段，水分和小分子烃类析出阶段（40～150℃），大分子烃类脱附阶段（150～350℃），重质油类物质脱附、裂解阶段（350～600℃），无机盐分解阶段（600～800℃），其中低温热脱附主要涉及水分、小分子烃类析出及大分子烃类脱附阶段。

2）低温热脱附法处理油基钻屑的主要影响因素为处理温度，其次为停留时间，升温速率影响最小。350℃处理温度下，即可将油基钻屑热脱附残渣含油率降至 0.3% 以下，满足 GB 4284—2018《农用污泥污染物控制标准》。

3）油基钻屑中一定的含水率有利于提高低温热脱附效果，原料含水率在 5%～10% 时热脱附效果及经济性最好。

4）低温热脱附处理油基钻屑得到的回收油和原料油总石油烃分布基本一致，回收油品质好。

参 考 文 献

[1]　张炜，刘振东，刘宝锋，等．油基钻井液的推广及循环利用[J]．石油钻探技术，2008，36(6)：34-38．

[2]　王中华．国内外油基钻井液研究与应用进展[J]．断块油气田，2011，18(4)：533-537．

[3] BALL A S, STEWART R J, SCHLIEPHAKE K. A review of the current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings[J]. Waste manage res, 2012, 30(5): 457-473.

[4] 中华人民共和国环境保护部. 国家危险废物名录(部令第 39 号)[S/OL]. 北京:2016[2019-10-18]. http://www.gov.cn/gongbao/content/2016/content_5109323.htm.

[5] 陈忠,李东元,陈鸿珍,等. 油基钻屑处理处置研究新进展[J]. 化工环保,2019,39(5):489-495.

[6] 张现斌,邱正松,陶瑞东,等. 钻井废弃物高强度固化处理新技术[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2011,35(2):172-177.

[7] ZHANG X Y. A pilot experiment of oily cuttings thermal desorption and heating characteristics study[J]. Pet, Explor, Prod, Technol, 2019, 9(2): 1263-1270.

[8] 孙静文,许毓,刘晓辉,等. 油基钻屑处理及资源回收技术进展[J]. 石油石化节能,2016,6(1):30-35.

[9] FALCIGLIA P P, GIUSTRA M G, VAGLIASINDI F G A. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics[J]. Hazard mater, 2011(185): 392-400.

[10] 王超,李刚,单军锋,等. 海上含油钻屑的热解析除油处理[J]. 化工环保,2017,37(1):101-105.

[11] 黄维巍,周泽军,何勇,等. 页岩气开发油基钻屑真空热解资源化处理[J]. 环境工程学报,2017,11(8):4783-4788.

[12] 孙静文,刘光全,张明栋,等. 油基钻屑电磁加热脱附可行性及参数优化[J]. 天然气工业,2017,37(2):103-111.

[13] 夏世斌,王静,习传学,等. 页岩气油基钻屑氮气气氛热解处理研究[J]. 安全与环境学报,2018(5):1971-1975.

[14] SUNDAY A LEONARD, JULIA A STEGEMANN. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: leaching studies[J]. Journal of hazardous materials, 2010, 174(1): 484-491.

[15] 何敏,张思兰,张春,等. 钻井与热脱附过程对油基泥浆中矿物油组分变化的影响[J]. 环境工程技术学报,2018,8(3):63-69.

(收稿日期 2020-02-18)
(编辑 王 薇)

(上接第 28 页)

[3] KRIIPSALU M, MARQUES M, NAMMARI D R, et al. Bio-treatment of oily sludge: the contribution of amendment material to the content of target contaminants, and the biodegradation dynamics[J]. Journal of hazardous materials, 2007, 148(3): 616-622.

[4] 万用波. 热化学浮选法处理含油污泥的试验研究[J]. 油气田环境保护,2014,24(4):19-20.

[5] RAMASWAMY B, KAR D D, DE S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation[J]. Journal of environmental management, 2007, 85(1): 150-154.

[6] 建设部给水排水产品标准化技术委员会. 城市污水处理厂污泥检验方法:CJ/T 221—2005[S/OL]. 北京:中华人民共和国建设部,2006[2019-08-27]. https://wenku.baidu.com/view/e8396a84ba4cf7ec4afe04a1b0717fd5360cb21a.html.

[7] 梁宏宝,刘福生,陈博,等. 含油污泥热化学清洗剂的研制与清洗效果实验分析[J]. 环境工程学报,2017,11(11):6117-6123.

[8] RAMIREZ DIEGO, COLLINS CHRISh D. Maximisation of oil recovery from an oil-water separator sludge: influence of type, concentration, and application ratio of surfactants[J]. Waste management(New York, N. Y.), 2018(82): 100-110.

[9] 尚小琴,伍密,武伦福,等. 烷基糖苷表面活性剂及其复配体系流变行为研究[J]. 广州大学学报(自然科学版),2016,15(4):29-32.

[10] 杨洁. 基于微乳化调质预处理的含油污泥分离特性试验研究[D]. 杭州:浙江大学,2017:15-16.

[11] 张田田. 无机盐对阴离子型表面活性剂油水界面聚集行为影响的 MD 模拟[D]. 青岛:中国石油大学(华东),2015:37-39.

[12] 陆婉珍. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石化出版社,2015:34-53.

(收稿日期 2020-04-23)
(编辑 王 薇)