

基础油在岩屑表面吸附行为研究*

张 鼎¹ 唐培林² 张琳婧² 张益臣³ 宋英发⁴ 方申文¹

(1. 西南石油大学化学化工学院; 2. 浙江油田公司质量健康安全环保部;
3. 浙江油田公司天然气勘探开发事业部; 4. 浙江油田公司西南采气厂)

摘 要 文章分析了油基岩屑中岩屑与基础油的基本特性,系统探究了岩屑粒径、温度、压力、油基钻井液用乳化剂浓度和水含量对岩屑吸附基础油的影响。研究表明:随着岩屑粒径的减小,其对基础油的吸附量逐渐增大,吸附行为符合 Freundlich 模型,即岩屑对基础油的吸附主要为多分子层的物理吸附;低温下基础油吸附至岩屑是一种自发行为,但随着温度的上升,基础油吸附量呈现降低的趋势;随着压力的增大,基础油吸附量先略增大后变化较小;随着含水量的增大,基础油吸附量呈现下降趋势,而随着乳化剂含量的增大,基础油吸附量先增大后下降。油基钻井液用基础油在岩屑表面的吸附行为研究对于油基岩屑进行脱油处理具有一定的指导意义。

关键词 油基岩屑; 吸附; 基础油

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2021.06.007

文章编号: 1005-3158(2021)06-0033-05

Adsorption Behavior of Base Oil on Cuttings Surface

Zhang Ding¹ Tang Peilin² Zhang Linjing² Zhang Yichen³ Song Yingfa⁴ Fang Shenwen¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University;
2. Quality, Health, Safety and Environmental Protection Department of Zhejiang Oilfield Company;
3. Natural Gas Exploration and Development Division of Zhejiang Oilfield Company;
4. Southwest Gas Production Plant of Zhejiang Oilfield Company)

ABSTRACT In this paper, the basic characteristics of cuttings and base oil in oil-based cuttings are analyzed, and the effects of cuttings particle size, temperature, pressure, emulsifier concentration and water content on cuttings adsorption of base oil are systematically investigated. The results shown that with the decrease of cuttings particle size, the adsorption capacity of base oil increases gradually, and the adsorption behavior is Freundlich model, which means the cuttings adsorption capacity of base oil is mainly physical adsorption of multi-molecular layers. The adsorption of base oil to cuttings is a spontaneous behavior at low temperature, but the adsorption amount of base oil decreases as the temperature increases. Meanwhile, the adsorption capacity of base oil increases slightly at first and then changes little as the pressure increase. With the increase of water content, the adsorption capacity of base oil decreases, while with the increase of emulsifier content, the adsorption capacity of base oil increases first and then decreases. Research on the adsorption behavior of base oil on cuttings surface of oil-base drilling fluid could provide guidance for oil-base cuttings deoiling treatment.

KEY WORDS oil-based drilling cuttings; adsorption; base oil

0 引 言

油基钻井液具有抗高温、抗盐、有利于井壁稳定、润滑性好和油气层损害程度小等诸多优点,因此,已广泛用于深井、超深井、大斜度定向井、水平井和水敏性复杂地层钻井及储层保护^[1-3]。然而,油基钻井液钻井阶段会产生大量油基岩屑,油、重金属及有机钻井液添

加剂是其主要污染物,直接排放会对人类健康、生态环境造成严重影响,我国已将其列入《国家危险废物名录》^[4-6]。目前,国内外处理油基岩屑的主要方法有热脱附法、化学热洗法、萃取法等^[7-10],这些处理方法的本质是将岩屑表面吸附的基础油进行脱附。探究基础油在岩屑表面的吸附行为对于基础油的脱附处理、减少

*基金项目:中国石油-西南石油大学创新联合体科技合作项目(2020CX020000)。

张鼎,西南石油大学化学化工学院化学工程与技术专业 2020 级在读硕士,研究方向:油田采出液处理。通信地址:四川省成都市新都大道 8 号,610500。E-mail:417654069@qq.com。

环境风险、加强环境保护和实现油气田绿色发展具有一定的指导意义。目前关于基础油在岩屑表面吸附行为系统研究的报道较少。本文将油基岩屑中岩屑和基础油进行分离后,系统开展了岩屑吸附基础油的行为研究,分别探讨了岩屑粒径、温度、压力、油基钻井液用乳化剂浓度和含水量对岩屑从基础油-四氯乙烯溶液中吸附基础油的影响,并进行了相关吸附模型拟合研究。

1 实验部分

1.1 主要实验原料与仪器

油基岩屑取自某页岩气开采平台(含水 7.26%、含油 14.57%、其他为固相);5 号白油和柴油均由西油华巍科技有限公司提供;四氯乙烯,分析纯,成都市科隆化学制品有限公司。

FD-1A-50 型冷冻干燥机,北京博依康实验仪器有限公司;0S-60 恒温摇床,莱普特科学仪器有限公司;JC-OIL-6 型红外分光测油仪,青岛聚创环保集团有限公司;红外光谱仪,北京瑞利分析仪器有限公司;ISQ7K-VPI 型气相色谱-质谱联用仪,美国赛默飞世尔科技公司;X 射线衍射仪,丹东浩元仪器有限公司;ARL PERFORM'X 型 X 射线荧光光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;Zeiss Merlin Compact 型扫描电子显微镜,卡尔蔡司股份公司;NSG 通用型快开式磁力搅拌反应釜,安徽科睿仪器有限公司。

1.2 实验方法

1) 岩屑与基础油的分离

称取一定量油基岩屑平铺于培养皿中,冷冻干燥机中干燥 24 h 除去水分;滤纸包裹干燥后的岩屑于索提器中,四氯乙烯作为溶剂进行索提,将基础油和岩屑分离;收集索提器中的固相放入烘箱干燥,干燥后获得干净岩屑;将圆底烧瓶中的液相进行旋蒸、真空干燥去除四氯乙烯获得基础油。

2) 岩屑与基础油的基本性质研究

对干净岩屑进行粒径分析、X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱(XRF)和扫描电子显微镜(SEM)检测。其中 XRD、XRF 可检测岩屑的主要元素含量及主要成分,SEM 可观测岩屑的微观形貌。对基础油、白油和柴油进行红外(IR)和气质联用(GC-MS)检测。

3) 吸附实验

以四氯乙烯为溶剂,配制分离所得基础油浓度为 100, 200, 300, 400, 500, 600 mg/L 的溶液 50 mL,称取一定质量岩屑放入溶液中,利用摇床振荡吸附 4 h,检测吸附实验前后溶液中基础油浓度,根据式(1)计算岩屑吸附量。

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V \times 10^3}{m} \quad (1)$$

式中: C_0 、 C_e 为吸附前后溶液中基础油浓度,mg/L; m 为岩屑质量,g; V 为溶液体积,mL; q_e 为平衡吸附量,mg/g。

4) 吸附模型及吸附热力学分析

对吸附实验结果分别采用 Langmuir(式(2))和 Freundlich(式(3))等温吸附模型进行拟合,以判断吸附类型;另外根据式(4)和式(5)对岩屑吸附基础油的热力学进行分析。

$$\text{Langmuir: } q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich: } q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

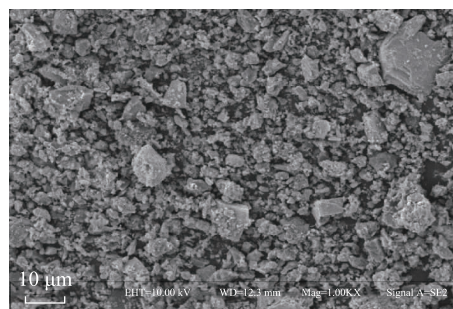
$$\ln K_a = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (5)$$

式中: K_L 为 Langmuir 平衡常数; K_F 为 Freundlich 平衡常数; K_a 为平衡吸附常数; $q_{\max}$ 为饱和吸附量,mg/g; n 为经验常数; ΔG 为吉布斯自由能变,kJ/mol; ΔH 为焓变,kJ/mol; ΔS 为熵变,J/(mol·K); T 为温度,K;热力学常数 $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

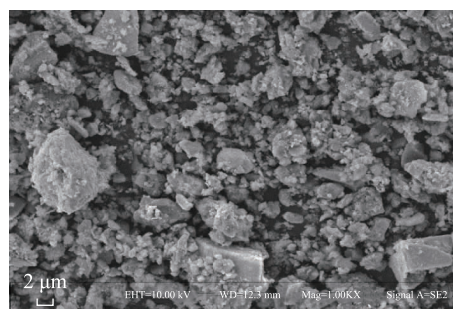
2 结果与讨论

2.1 岩屑与基础油性质分析结果

分离岩屑和基础油后,通过筛网筛分对干净岩屑进行粒径分布分析,可知岩屑粒径分布较广,同时存在微米级和毫米级的颗粒,其中粒径小于 0.1 mm 的占 11.19%,0.1~1 mm 的占 47.74%,1 mm 以上的占 39.61%。对干净岩屑进行 SEM 测试,结果见图 1。



(a) 放大率 1 000 倍



(b) 放大率 2 000 倍

图 1 干净岩屑的 SEM 图

由图 1 可知,岩屑颗粒呈现不规则形状,粒径分布较广,这与粒径分布分析结果相符。另外,不同大小的岩屑比表面积大小不同,吸附基础油的能力也不同。

进一步对岩屑进行 XRD 和 XRF 测试。

XRD、GC-MS 图、IR 谱图见图 2。

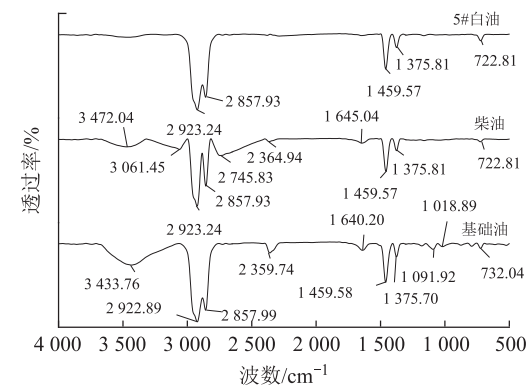
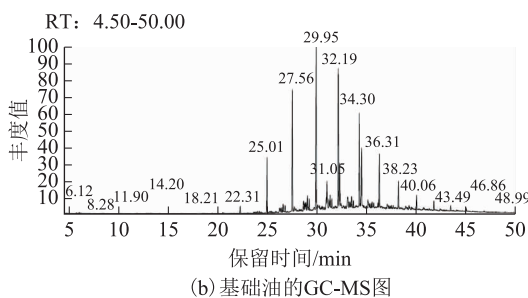
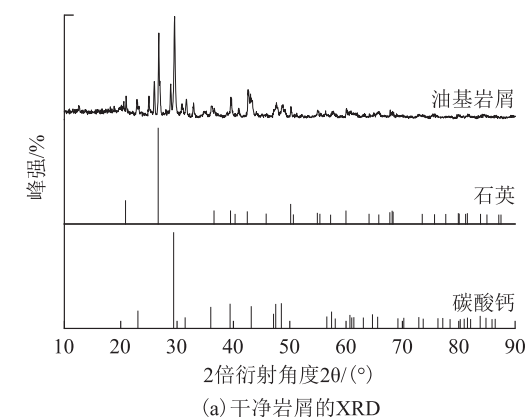


图 2 XRD、GC-MS 图、IR 谱图

由图 2(a)干净岩屑的 XRD 可知,岩屑的衍射角在 2θ 为 21° 、 27° 位置的出峰与 SiO_2 的标准卡片吻合, 2θ 为 29° 时的出峰与 CaCO_3 吻合。另外,XRF 分析结果表明岩屑中含有 37.15% Ca、19.86% Si、17.41% Ba、7.27% Fe 和 5.77% Al。综合 XRD 和 XRF 的测试结果推断岩屑主要成分为石英和石灰石,这一结果与方涛^[11]报道的一致。石英和石灰石

表面的孔隙结构会提供吸附位点,可能与基础油发生自发的物理吸附。基础油的 GC-MS 检测结果见图 2(b),结果表明基础油的主要成分为十六烷,且在保留时间 28.88 min 时发现了十六烷基苯基醚。白油、柴油和基础油的 IR 谱图见图 2(c)。由图 2(c)可知,相比于白油和柴油,基础油中 3433.76 cm^{-1} 处极性基团的吸收峰出现了明显增强,表明基础油中存在一些极性化合物,有利于其在石英表面发生吸附。另外基础油中 1091.92 cm^{-1} 吸收峰为醚键的特征吸收峰,这和 GC-MS 结果检测出醚的结果相一致。

2.2 各种因素对岩屑吸附基础油的影响

油基岩屑是油基钻井液钻井的过程中形成的,影响其形成的因素包括了岩屑粒径、温度和压力等外因以及油基钻井液组分(乳化剂、水)等内因,本文研究了岩屑粒径、温度、压力、油基钻井液用乳化剂浓度和含水量对岩屑从基础油-四氯乙烯溶液中吸附基础油的影响。固定温度为 25°C 、常压下不同粒径岩屑吸附基础油的等温吸附曲线见图 3。

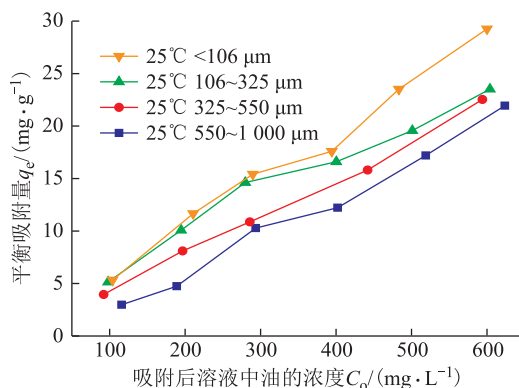


图 3 粒径大小对岩屑平衡吸附量的影响

由图 3 可知,随着粒径的减小,平衡吸附量逐渐增大,这是由于在振荡吸附过程中,粒径越小,岩屑颗粒与溶液的接触面积越大,因此会有更多的基础油吸附到岩屑颗粒表面,平衡吸附量提升。根据公式(2)、(3),分别采用 Freundlich 和 Langmuir 吸附模拟对常压条件下的吸附过程进行拟合,拟合结果见表 1。

由表 1 可知,Freundlich 吸附模型的拟合程度更好。拟合常数 $n > 1$ 时,吸附过程以物理吸附为主,拟合常数 $n < 1$ 时,以化学吸附为主^[12-15],由此判断岩屑对基础油的吸附主要为多分子层的物理吸附。

温度和压力对岩屑吸附基础油的影响见图 4。

表 1 Freundlich 和 Langmuir 吸附模型拟合结果

T/℃	粒径/ μm	Freundlich			Langmuir		
		R^2	$\text{Lg}K_F$	n	R^2	K_L	q_m
25	550~1 000	-2.029	0.776	0.970	-0.001	-31.260	0.597
	325~550	-0.884	1.762	0.994	0.001	85.324	0.656
	106~325	-0.374	1.464	0.954	0.003	40.000	0.913
	<106	-0.699	1.157	0.959	0.001	100.200	0.405
35	<106	-0.717	1.181	0.987	0.001	86.281	0.681
45	<106	-0.725	1.123	0.945	0.002	64.267	0.638

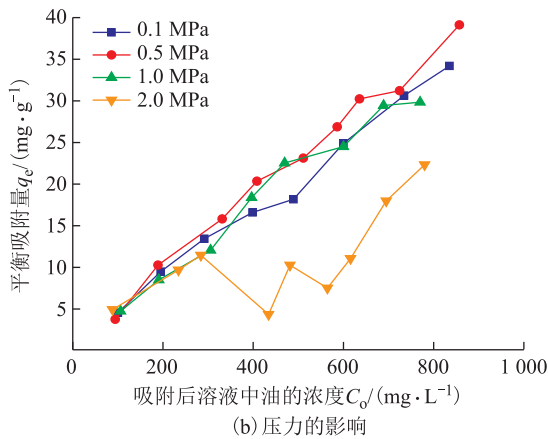
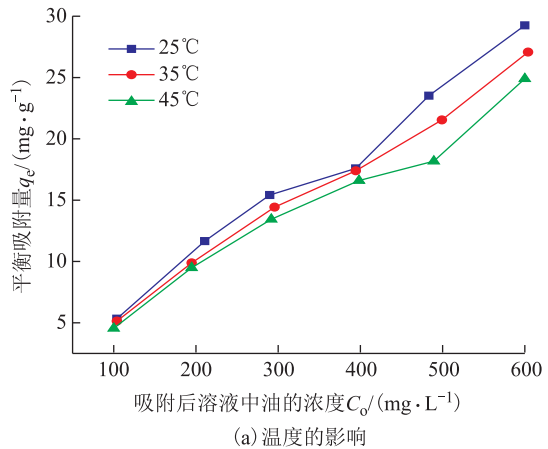


图 4 温度和压力对岩屑吸附基础油的影响

固定岩屑粒径为 $<106\ \mu\text{m}$ 、实验压力为常压,温度对岩屑吸附基础油的影响见图 4(a)。由图 4(a)可知,随着温度的上升,平衡吸附量呈降低的趋势,表明温度升高岩屑对基础油的吸附作用力减弱,这也是热脱附除油的基础^[16]。根据公式(4)和(5),将不同温度下的吸附结果进行拟合,拟合结果见表 2。由表 2 可知, ΔG 的值为负值,表明基础油吸附至岩屑表面是一个自发的过程; ΔH 为负值,说明吸附是放热过程;

ΔS 为负值,说明在油被岩屑吸附的过程中,体系的混乱程度降低,为熵减过程。

表 2 热力学吸附参数计算结果

$1/T/10^{-3}$	$\ln K_a$	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
3.354	0.022	-1.139		
3.245	0.120	-0.762	-12.333	-37.671
3.143	0.278	-0.386		

固定岩屑粒径为 $<106\ \mu\text{m}$ 、实验温度 45°C ,将岩屑和基础油溶液放入反应釜中并通入氮气进行加压,压力对岩屑吸附基础油的影响见图 4(b)。由图 4(b)可知,压力从常压升至 $0.5\ \text{MPa}$ 时,吸附量整体呈上升趋势;当压力升至 $1.0\ \text{MPa}$ 时,吸附量无明显变化甚至有下降的趋势;当压力升至 $2.0\ \text{MPa}$ 时,平衡吸附量大幅度降低,且极不稳定。这可能是由于当压力小幅度提升,基础油与岩屑的相互作用力增大,吸附量增大;当压力继续增大时,岩屑与溶剂(四氯乙烯)的相互作用力增大,部分溶剂分子吸附到岩屑表面,占用了溶质(基础油)分子的吸附位点,从而阻碍了岩屑对溶质的吸附,导致吸附量降低、且吸附情况不稳定。

固定岩屑粒径为 $<106\ \mu\text{m}$ 、实验温度 25°C ,压力为常压,向基础油浓度为 $500\ \text{mg/L}$ 的溶液中分别加入不同量的水和乳化剂并磁力搅拌均匀,溶液中加入水量和乳化剂浓度不同时岩屑吸附基础油的平衡吸附量分别见图 5(a)和图 5(b)。由图 5(a)可知,随着溶液中加入水量的增大,岩屑对基础油的平衡吸附量呈现下降趋势,这可能是由于水分子也会吸附到岩屑表面占据一定吸附位点所导致。由图 5(b)可知,随着溶液中乳化剂含量的增大,岩屑对基础油的平衡吸附量先上升后下降。这可能是由于乳化剂具有两亲性,会

吸附到岩屑表面改变岩屑表面润湿性,基础油的吸附量先增大;但当乳化剂加量进一步增多时,乳化剂在溶液中可能形成胶束,乳化剂与基础油之间相互作用力增强,基础油的吸附量开始下降。

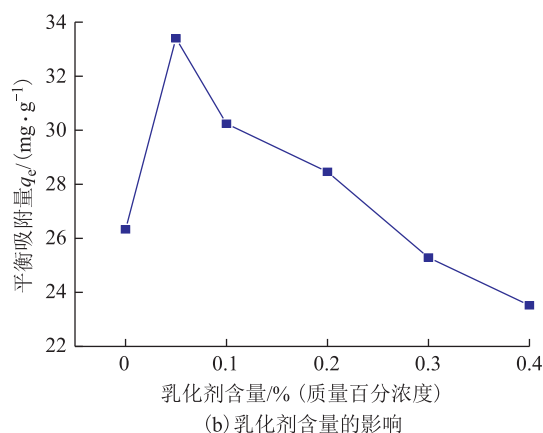
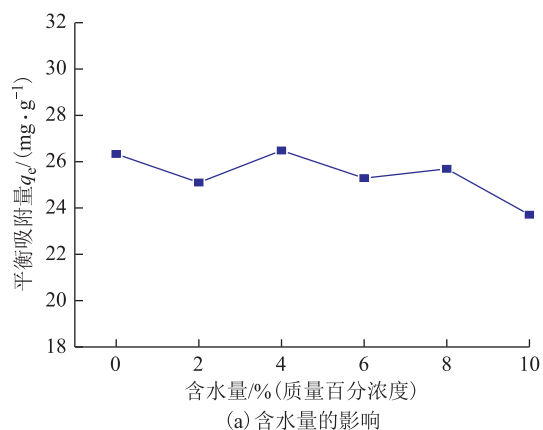


图 5 含水量、乳化剂含量对岩屑吸附基础油的影响

3 结 论

1)油基岩屑固体颗粒呈现不规则形状且粒径分布广,其主要成分为石英和石灰石;油基岩屑所含基础油相对柴油和白油具有更多的极性基团,有利于其吸附在岩屑表面。

2)基础油在岩屑表面的吸附行为符合 Freundlich 模型,岩屑对基础油的吸附主要为多分子层的物理吸附,低温下基础油吸附至岩屑是一种自发行为。

3)随着岩屑粒径的减小,其对基础油的吸附量逐渐增大;但随着温度的上升,基础油吸附量呈现降低的趋势;随着压力的增大,基础油吸附量先略有增大后

变化较小;随着含水量的增大,基础油吸附量呈现下降趋势,而随着乳化剂含量的增大,基础油吸附量先增大后下降。

参 考 文 献

- [1] 王星媛,陆灯云,袁志平.川西地区油基钻井液井壁强化技术[J].石油钻探技术,2021,49(1):34-40.
- [2] 范胜,周书胜,方俊伟,等.高温低密度油基钻井液体系室内研究[J].钻井液与完井液,2020,37(5):561-565.
- [3] 李文哲,钟成旭,蒋雪梅,等.考虑壁面滑移效应的高密度油基钻井液流变性研究[J].石油钻探技术,2020,48(6):28-32.
- [4] 王海峰,何社云,王军,等.页岩气勘探开发钻井固废特性鉴别研究[J].油气田环境保护,2021,31(2):15-20.
- [5] 左京杰,张鑫,杨勇.含油钻屑处理技术现状及发展趋势[J].油气田环境保护,2019,29(6):11-15.
- [6] 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.
- [7] 陈明燕,周盈,刘宇程,等.新疆某油田油基钻屑热脱附残渣污染物筛查[J].石油与天然气化工,2021,50(2):111-114.
- [8] 白鹤,武卫锋,翁良宇,等.化学清洗处理高含油率油基钻屑的研究[J].天然气与石油,2018,36(3):76-80.
- [9] 姜小龙,王孝山.含油钻屑萃取处理技术在东海的应用[J].海洋石油,2020,40(4):71-74.
- [10] 刘宇程,陈媛媛,梁晶晶,等.复合溶剂萃取法处理油基钻屑实验研究[J].应用化工,2019,48(1):93-96.
- [11] 方涛.油基岩屑在沥青混凝土路面中的应用研究[D].成都:西南科技大学,2019:1-83.
- [12] 杨峰,宁正福,孔德涛,等.页岩甲烷吸附等温线拟合模型对比分析[J].煤炭科学技术,2013,41(11):86-89.
- [13] 拦继元,卫旭琴,杨林.典型吸附模型的非线性和线性拟合对比分析[J].环境保护科学,2019,45(2):20-26.
- [14] PONNUSAMY S K, SUBRAMANIAM R, VASANTHAKUMAR S, et al. Removal of cadmium(II) from aqueous solution by agricultural waste cashew nut shell[J]. Korean journal of chemical engineering, 2012, 29(6): 756-768.
- [15] 王晓东.细泥质稠油污泥热化学法处理研究[D].成都:西南石油大学,2019:1-68.
- [16] 刘宇程,王茂仁,吴建发,等.油基岩屑热脱附处理技术研究进展[J].天然气工业,2020,40(2):140-148.

(收稿日期 2021-07-17)

(编辑 王 薇)

环 境 保 护

从 我 做 起