

# 废弃油基钻井液的环境影响特性及其亚微米固相性质研究

苏锐<sup>1</sup>, 黄维安<sup>1\*</sup>, 江琳<sup>1</sup>, 王婧雯<sup>2</sup>, 李轩<sup>1</sup>, 杨雄<sup>1</sup>  
(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580;  
2. 大庆油田采油工程研究院, 黑龙江 大庆 163453)

**摘要:**采用化学絮凝方法有效清除废液中亚微米固相钻井液,利用气相色谱-质谱联用仪、X射线衍射仪、X射线荧光光谱仪、傅里叶变换红外光谱仪等分析了固控设备处理后的废弃油基钻井液的组分、污染特性、毒性以及废液中亚微米固相的性质。结果表明,废弃油基钻井液的固相、油类含量明显超标,主要有有机物为长链烷烃,占总质量的91%,无机物主要有石英石、赤铁矿、硬石膏及斜长石;废液中的镉元素、COD和BOD<sub>5</sub>的含量超标,不易被生物降解,属于危险废物,可根据废液特征选择合适的无害化处理方式;废弃油基钻井液中固相的粒径分布在0.1~100 μm,平均为4.5 μm。

**关键词:**废弃油基钻井液;亚微米固相;污染特性;絮凝法;无害化处理

中图分类号:TE992.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)11-0116-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.022

## Characterization of environmental impact of waste oil-based drilling fluids and study on their submicron solid phase properties

SU Rui<sup>1</sup>, HUANG Wei-an<sup>1\*</sup>, JIANG Lin<sup>1</sup>, WANG Jing-wen<sup>2</sup>, LI Xuan<sup>1</sup>, YANG Xiong<sup>1</sup>

(1.School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2.Daqing Oilfield Oil Production Engineering Research Institute, Daqing 163453, China)

**Abstract:** The components, pollution characteristics, toxicity and submicron solid phase nature of the waste oil-based drilling fluid treated by the solid control equipment are analyzed by means of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), X-ray diffractometer (XRD), X-ray fluorescence spectrometry (XRF) and Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR). It is found that the contents of solid phase and oil substances in the waste oil-based drilling fluid significantly exceeds the standard. Long-chain alkanes are main organic matters, which accounts for 91% of the total mass. The inorganic matters contained mainly consist of quartzite, hematite, hard gypsum and plagioclase feldspar. The contents of cadmium element, COD and BOD<sub>5</sub> in the waste fluid exceeds the standard, which are not easy to be biodegraded and belongs to hazardous wastes. The appropriate harmless treatment method can be selected according to the waste fluid characteristics. The size of particles in the solid phase in the waste oil-based drilling fluid distributes in the range of 0.1 μm to 100 μm, with an average size of 4.5 μm. It is recommended to remove the submicron solid phase by flocculation method.

**Key words:** waste oil-based drilling fluids; submicron solid phase; pollution characteristics; flocculation; harmless disposal

油基钻井液具有良好的耐高温性、润滑性、悬浮性、密封性及抑制性,但成本较高、污染性强、处理废弃油基钻井液难度大<sup>[1]</sup>。随着油基钻井液在地层中循环,钻屑和井眼坍塌物质等无用固相、化学添加剂降解生成的化学污染物、侵入的水分和盐分、氧化生成的氧化物等在油基钻井液中产生,使其变为废弃油基钻井液,因此废弃油基钻井液具有更强的污染性、高黏度、化学成分复杂、潜在污染风险高等特

性<sup>[2]</sup>。2021年,废弃油基钻井液被列入《国家危险废物名录》(废物类别:HW08)<sup>[3-4]</sup>,若处理不当废弃油基钻井液则会污染环境,浪费可回收资源。目前对废弃油基钻井液特征的研究相对较少,无法为其回收利用提供支撑。Onwukwe等<sup>[5]</sup>研究表明废弃油基钻井液主要含有无机盐、重金属及碳氢化合物等,并且其毒性对环境构成潜在的威胁。刘璞等<sup>[6]</sup>对废弃油基钻屑进行了部分理化性质分析,结

收稿日期:2024-02-20;修回日期:2024-09-13

基金项目:国家自然科学基金(52374026,51974351);国家自然科学基金重点课题(51991361)

作者简介:苏锐(1999-),女,硕士生,主要从事油气井化学工程领域研究,1184154940@qq.com;黄维安(1976-),男,博士,教授,主要从事油田化学与提高采收率方向研究,通讯联系人,20070067@upc.edu.cn。

果表明钻屑中含有较高的石英、黏土等矿物,表面含油率达 18.35%,具有较高的回收处理价值。油基钻井液中携带的岩屑经过钻头的剥蚀作用和循环过程中的高剪切作用变为亚微米级固相,成为废弃油基钻井液的主要亚微米固相<sup>[7]</sup>。亚微米固相质量分数每增加 1%,机械钻速降低 10%,且无法通过现场的机械方法去除<sup>[8]</sup>。Siddique 等<sup>[9]</sup>对油基钻井液废弃物进行了研究,认为颗粒尺寸对表面吸附特性及分离回收难度有较大影响。上述对废弃油基钻井液的研究相对片面,无法全面认识废液的特性,并未对废液液相回收和固相无害化处理提供一定的指导<sup>[10-12]</sup>。因此,笔者采用多领域研究手段和评价方法,形成对废液的理化性质及亚微米固相性质全面研究的技术模板。提出采用化学絮凝方法有效清除废液中亚微米固相以回收利用钻井液的技术思路,并对亚微米固相无害化处理方法的选择和技术实施提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料及仪器

某油田通过三级离心设备后的废弃油基钻井液。用高速搅拌机将废弃油基钻井液混合均匀,待用。其他所用试剂均为市售分析纯(AR),未外加提纯处理。

钻井液油水(固相)分离装置(ZNG-1A),中国森蔚致远公司生产;数显泥浆多功能搅拌机(Is-0668),中国恒泰达公司生产;马弗炉(SX2-2.5-10N),中国南北仪器公司生产;气相色谱-质谱联用仪(7890B-5977A),美国安捷伦科技公司生产;X射线衍射仪(XRD-6000),日本岛津公司生产;X射线荧光光谱仪(AXIOS-Petro),荷兰帕纳科公司生产;电感耦合等离子体原子发射光谱仪(iCAP 6300),美国赛默飞世尔公司生产;COD测定仪(IT-1001COD-Gr),中国佑科公司生产;BOD<sub>5</sub>测定仪(JH-880),中国景弘公司生产;pH计(SD20-kit),瑞士梅特勒公司生产;微孔板型多功能检测仪(GloMax-Multi2011ZSIR0369US),美国派克生物公司生产;激光粒度仪(Mastersizer 2000/3000),英国马尔文帕纳科公司生产;傅里叶变换红外光谱仪(VERTEX70),美国布鲁克公司生产;热重测试仪(TGA/DSC 3+&Trace 1300-ISQ),中国赛尔网络公司生产。

### 1.2 废液的特征分析

利用钻井液油水(固相)分离装置对废液进行

固相含量的测定;利用马弗炉进行热解反应测定废液中的油类含量和水含量;利用气相色谱-质谱联用仪对废液进行有机物组分分析;利用X射线衍射仪与X射线荧光光谱仪对灼烧后的废液灰分进行无机物组分分析;根据《HJ/T 299—2007 固体废物浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》处理废液,再利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪对浸出液进行重金属含量测定;根据《GB 5086.1—1997 固体废物浸出毒性浸出方法 翻转法》处理废液,利用COD测定仪对浸出液进行COD含量测定;采用pH计进行浸出液的pH测定;利用微孔板型多功能检测仪对废液进行生物毒性的测定;利用BOD<sub>5</sub>测定仪测定浸出液的BOD<sub>5</sub>含量,计算BOD<sub>5</sub>/COD比值来评估生物降解性。

### 1.3 废液中亚微米固相的性质分析

利用激光粒度仪对固相进行粒径分布分析;利用傅里叶变换红外光谱仪进行亚微米固相表面的官能团分析;利用热重测试仪分析亚微米固相热稳定性和含水量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 废液的组分测定与分析

废弃油基钻井液来自某油田开采页岩油所用白油基钻井液,呈黑色黏稠状,具有一定的刺激性气味,其物理组成分析结果如表1所示。由表1可知,经过三级固控设备处理后废弃油基钻井液的固相含量有所降低,但仍然高于10%,达不到重复使用的指标要求;其油类质量分数达到11.6%,高于GB 4284—2018《农用污泥污染物控制标准》要求的排放标准0.3%。

表1 废弃油基钻井液物理组成分析

样品	固相质量 分数/%	液相质量分数	
		油类质量 分数/%	水质量 分数/%
循环的废液	76.28	6.60	17.12
固控设备处理后的废液(分离液)	52.73	11.60	35.67

利用气相色谱-质谱联用仪分析了处理后废液的有机物及油基钻井液基油白油,总离子流图如图1所示。根据有机物结构和理化性质的不同,对废液中各类有机物进行分类统计,其各类有机物质量分数如表2所示。

由气相色谱-质谱联用仪分析可知,大多数有机物的保留时间在8 min附近,以十八烷烃为代表的

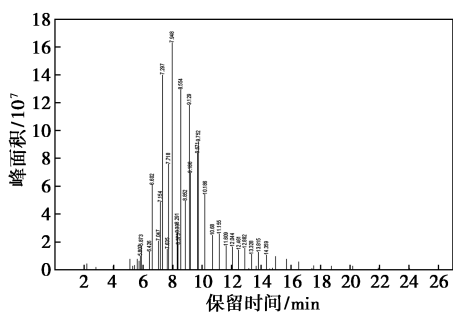


图 1 废弃油基钻井液总离子流图

表 2 废弃油基钻井液有机物组成分析

有机物种类	质量分数/%	有机物种类	质量分数/%
C9	0.1279	C21	3.3030
C10	4.1601	C27	0.1031
C11	1.5596	C35	0.0772
C12	11.2766	C44	4.9572
C13	1.6104	苯系物	0.3042
C15	1.2334	醇类	0.8375
C16	6.6855	脲类	0.4271
C17	3.4658	醛类	0.6807
C18	39.7604	酯类	0.8874
C20	18.5423	总计	99.9994

长链烷烃占总质量的 91%，为废液主要物质；油基钻井液基油为白油，白油所含烃类的碳原子数分布在 12~26，废液所含烃类的碳原子数分布在 9~21，说明该油基钻井液经过井底循环以及与地层相互作用后，部分烃类组分发生了裂解，增加了较多低碳链组分，使得废液所含的烃类分布更为广泛；相比于气制油、柴油，白油的组分较为复杂，除各类直链烷烃外，还包含环烷烃与多环芳烃，因此该白油基废液会发生复杂的相互作用，如氧化作用，生成大量醛类与多环芳烃。

由表 2 可知，上述废液有机物组分与白油类似，白油所包含的烃类是含 12~26 个碳原子的烷烃，表明该废弃油基钻井液基油为白油，具有较高的回收利用价值；废液所含的有机物种类为烷烃、醇类、脲类、醛类、酯类及苯系物。烃类主要来自油基钻井液的基油，包含 C<sub>9</sub>~C<sub>44</sub> 的链式饱和烃和苯系物。苯系物中含有单环芳香烃（如甲苯、乙苯、萘）、多环芳香烃（如蒽、蒎）等，占总质量的 0.3042%，主要来源于基油与其自身的氧化变质物。非烃类有机物占总质量的 2.8327%，其主要包括醇类、脲类、醛类和酯类，种类繁多，但单种物质质量分数低，大部分来自

钻井液添加剂；废液中苯系物所含的多环芳烃（PAHs）的质量分数与废液的污染严重程度相关联，PAHs 环数越多，污染程度越大，且高环数的 PAHs 的环境危害性远大于低环数。废弃油基钻井液有机组分的分析可为后续钻井屑无害化处理提供帮助，如微生物降解法选择合适菌群，萃取法选择溶剂等。

废弃油基钻井液灼烧得到灰分的 X 射线衍射图如图 2 所示，废弃油基钻井液矿物组分如表 3 所示。

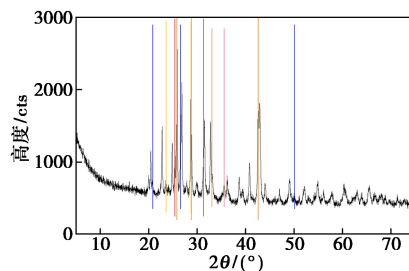


图 2 废弃油基钻井液灰分 XRD 图

表 3 废弃油基钻井液矿物组分

矿物类型	质量分数/%	矿物类型	质量分数/%
石英	20.17	赤铁矿	8.82
斜长石	6.22	重晶石	57.80
硬石膏	6.99		

由图 2 与表 3 可知，除钻井液中加重剂重晶石外，废液灰分含有石英、赤铁矿、硬石膏及斜长石，其无机组分与岩石矿物类似；废液灰分中石英的质量分数最高，与石英是地层中最多的矿物组分相符。因此，可以利用岩屑本身的亲水孔隙结构实现润湿反转从而絮凝。重晶石是油基钻井液必需的加重剂。赤铁矿来源于所钻地层，通常形成于酸性和氧化还原环境条件。硬石膏主要来源于石灰，其用于调节泥浆酸碱度，且石灰在泥浆循环过程中与空气接触氧化变质生成硬石膏；由于废液含有一定的赤铁矿，故将其灼烧成灰分过程中会与石英石发生高温反应，生成铁石或毒铁矿。

对废弃油基钻井液进行 XRF 测试，结果如表 4 所示。

由表 4 可知，废液中质量分数最高的金属元素是 Ba，非金属元素是 O，其次为 Si，与 XRD 结果相符，即废液中质量分数最高的岩石矿物是重晶石，其次是石英；Ca、Fe 分别是质量分数第 2 和第 3 的金属元素，S 是质量分数位于第 3 的非金属元素，因此

表 4 废弃油基钻井液元素组成分析

元素种类	质量分数/%	元素种类	质量分数/%
O	36.664	Ti	0.190
F	0.404	Cr	0.086
Na	1.751	Mn	0.232
Mg	2.335	Fe	8.073
Al	4.895	Ni	0.051
Si	12.222	Cu	0.071
P	0.097	Zn	0.018
S	5.886	Sr	0.526
Cl	0.188	Ba	15.569
K	0.525	Pb	0.021
Ca	10.196	总计	100.000

Ca 的存在形式应为硬石膏 ( $\text{CaSO}_4$ ), Fe 的存在形式有 2 种可能, 即赤铁矿 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 与黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ ), 而 O 的质量分数远高于 S, 赤铁矿的质量分数应远高于黄铁矿, 验证了 XRD 分析结果; 目前回收废弃油基钻井液油相最常用的方法是蒸馏回收法, 而废弃油基钻屑具有易结渣特性, 通常可采用硅铝比 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 等方法衡量钻屑的结渣特性, 可得该废液的硅铝比为 2.497, 其结渣程度达到中等, 影响废弃油基钻井液蒸馏回收工艺的生产效率。

## 2.2 废液的污染特性与毒性分析

废弃油基钻井液属于国家规定的危险废弃物, 危险废弃物的鉴别主要有 5 个方面, 即化学反应性、腐蚀性、易燃性、生物感染性及生物毒性。相比化学反应性与生物毒性, 废液的腐蚀性、易燃性和生物感染性几乎可忽略, 因此重点分析废液的化学污染特性和生物毒性。

通过消解废弃油基钻井液, 测得 8 种污染性最强的重金属质量分数, 如表 5 所示。为直观分析, 在表中也列入了 GB 15618—2018《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》的各个重金属对应的风险筛选值和 GB 4282—2018《农用污泥中污染物控制标准》的重金属元素的最高容许含量。

表 5 废弃油基钻井液中重金属含量

重金属	质量分数	风险筛选值	最高容许含量
	测定值/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	(GB 15618—2018)/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	(GB 4282—2018)/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
As	21	25.0	75
Cd	18	0.6	20
Cr	20	250.0	1000
Cu	368	100.0	500
Hg	12	3.4	15
Ni	16	190.0	200
Pb	17	170.0	1000
Zn	18	300.0	1000

由表 5 可知, 废弃油基钻井液含有 Pb、Zn, 其主要来源于重晶石粉, 其余重金属元素主要来源于地层<sup>[13-14]</sup>。根据 GB 15618—2018 和 GB 4282—2018 可知, 铬、镍、铅、锌的质量分数均未超标, 且远低于 2 个标准的限值, 故在废液处理工艺中可忽略; 按照 GB 15618—2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》中的风险筛选值, 砷未超标, 镉、铜及汞元素均超标, 其中铜与汞元素超标近 4 倍, 镉严重超标, 为风险筛选值的 30 倍; 按照 GB 4282—2018《农用污泥中污染物控制标准》, 仅镉元素达到标准最高容许质量分数的临界值, 其他元素虽有检出但均未超标。因此, 废弃油基钻井液处理工艺应重点关注镉元素, 其质量分数是废液能否无害化处理或循环使用的关键指标。但刘璞<sup>[6]</sup>的研究结果显示, 废弃油基钻井液浸出液中 Cd 质量浓度为 0.05 mg/L, 远小于废液本身, 说明了废液中高分子有机物对重金属的缓释作用, 故在不涉及重金属离子状态变化的废液处理工艺中, 可忽略重金属的污染。

对废弃油基钻井液进行纯水浸提得其浸出液, 检测废液浸出液的 COD、BOD<sub>5</sub> 及 pH。按照 GB 8978—1996《污水综合排放标准》对浸出液的 COD、BOD<sub>5</sub> 进行评价, 按照 GB 5085.1—2007《危险废物鉴别标准 腐蚀性鉴别》对浸出液的 pH 进行评价, 结果如表 6 所示。

表 6 废弃油基钻井液部分污染因素分析

污染因素	检测方法	检测设备	含量	限值		
				一级标准	二级标准	三级标准
COD/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	HJ 828—2017 重铬酸盐法	标准 COD 消解仪 HCA-102	1543	100	150	500
BOD <sub>5</sub> /( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	HJ 505—2009 稀释与接种法	生化培养箱 LRH-250	516	20	30	300
pH	GB/T 15555.12—1995 固体废物 腐蚀性测定 玻璃电极法	pH 计 SD20-kit	9.31	2.0~12.5		

由表 6 可知,废液浸出液的 pH 未超出对应标准的限值,而 COD 和 BOD<sub>5</sub> 均远超国标的一级标准,可认定废液是高质量浓度有机污染物废弃物,因此废液处理工艺应重点关注 COD 和 BOD<sub>5</sub> 污染物;常用的废液处理工艺包含蒸馏回收过程,而废液含有碱性添加剂,且废液浸出液呈弱碱性,故在处理过程中不会产生酸性气体,不具有腐蚀性,可忽略 pH 的影响;废液浸出液的 COD 和 BOD<sub>5</sub> 远高于标准限值,因此废弃油基钻井液无害化处理具有重要意义。

废弃油基钻井液作为危险废弃物的另一特性为生物毒性,而生物降解性也能侧面反映生物毒性。生物毒性的检测方法有多种,根据废弃油基钻井液污染过程的特点,应采用急性毒性试验,出于动物福利和伦理考虑,通过检测物质活性的抑制程度来评估,即抑制率。《GB/T 15441—1995 水质急性毒性的测定发光细菌法》采用明亮发光杆菌检测废弃油基钻井液生物毒性,发光细菌法具有快速、精度高等优点。按照《污水生物毒性监测技术规程 发光细菌急性毒性测试》对测得的抑制率进行评价,结果如表 7 所示。

表 7 污水样品毒性风险等级评价方法

毒性等级	发光抑制率/%	毒性风险等级
I	<30	低度毒性风险
II	30~80	中毒毒性风险
III	≥80	高度毒性风险

对废弃油基钻井液浸出液进行急性毒性试验,得抑制率为 81%,由表 7 可知,生物毒性为高度毒性风险,而浸提并不能将废液中全部有毒物质转移到溶剂,因此废弃油基钻井液本身的生物毒性应更高;由典型油基钻井液配方可知,大部分组分无毒,但某些添加剂含有有毒成分,如含有挥发性有机化合物的石油溶剂。此外,当油基钻井液变为废液时,其混合了地层中的含油岩石或地层水,毒性物质被溶解,使得钻井液的毒性增加。

废液的生物降解性采用 BOD<sub>5</sub>/COD 比值法进行等级分类,相比于生物分解试验等方法,其效率高,也更适用于石化工艺,评价标准如表 8 所示。

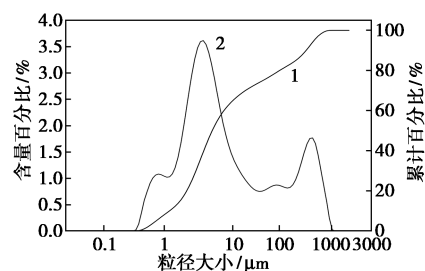
表 8 废弃油基钻井液生物降解性等级划分标准

BOD <sub>5</sub> /COD/%	生物降解性等级	BOD <sub>5</sub> /COD/%	生物降解性等级
<5	难	15~25	较易
5~15	较难	>25	易

经检测,废液浸出液的 BOD<sub>5</sub>/COD 值为 33.4%,由表 8 可知,废弃浸出液易被生物降解,对环境污染程度中等;Hu<sup>[15]</sup>的研究结果显示,油基钻井液中大部分组分难降解,说明浸提过程并没有很好地将废液中的化学成分提取。

### 2.3 废液中亚微米固相的性质测定与分析

未离心处理的废弃油基钻井液的固相质量分数高达 58%,分离液固相质量分数仍远高于可用油基钻井液的固相质量分数(10%~20%),剩余固相的粒径为亚微米级,现场配备的固控设备无法处理,通常采用化学方法处理;亚微米固相的粒径大小及均匀程度都影响水相和油相在钻屑表面的存在区域和吸附能力,进而影响其去除效率。废弃油基钻井液中亚微米固相粒径分布如图 3 所示,相关参数如表 9 所示。采用压力过滤机压滤废液,得到含油污的亚微米固相,再利用丙酮和甲苯洗脱、干燥,测试。



1—累计百分比;2—含量百分比

图 3 废弃油基钻井液中亚微米固相粒径分布

表 9 废弃油基钻井液中亚微米固相粒径相关参数

相关参数	数值
理论比表面积 SSA/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	1.77
体积加权平均粒径 D(4,3)/μm	83.789
表面积加权平均粒径 D(3,2)/μm	3.393
中位径 D <sub>50</sub> /μm	7.263
边界粒径 D <sub>10</sub> /μm	1.254
边界粒径 D <sub>90</sub> /μm	343.08

由图 3 可知,约有 78%的固相粒径分布在 0.1~100 μm,说明分离液的固相大部分为亚微米级别。废液中亚微米固相的粒径分布基本呈现正态分布,粒径主要集中在 0.1~100 μm,质量分数占比最高的粒径大小为 5.023 4 μm。由表 9 可知,亚微米固相理论比表面积 SSA 近似换算得到固相粒径大小为 1.039 μm,中位径 D<sub>50</sub> 为 7.263 μm。将上述不同角度得到的 3 个粒径值取均值,可以得出废弃油基钻井液中亚微米固相的典型粒径大小为 4.5 μm。废

液中亚微米固相属于粉状颗粒,而油基钻井液添加剂存在一定污染性,因此废弃油基钻井液亟需处理。由于废液固相属于亚微米级别,具有较高的表面活性、反应性和分散性,化学吸附絮凝效率较高。粒度是萃取法无害化处理固相的关键因素,萃取率随着粒度减小呈现先增长后减小的趋势,故对萃取法可行性及效率提供依据。

对压滤得到的废弃油基钻井液亚微米固相进行红外光谱测试,结果如图4所示。

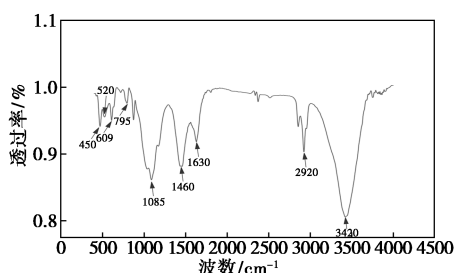


图4 废弃油基钻井液中亚微米固相红外光谱

由图4可知,醇类、醚类及酯类的C—O键振动峰常出现在 $1\ 000\sim 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ ,氨基类的C—N键振动峰常出现在 $1\ 050\sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ ,说明存在醇类、醚类、酯类及氨基类化合物;烷烃的C—C键伸缩振动峰常出现在 $1\ 350\sim 1\ 470\ \text{cm}^{-1}$ ,烯烃的C=C键伸缩振动峰常出现在 $1\ 620\sim 1\ 680\ \text{cm}^{-1}$ ,说明存在各种链长的烷烃和烯烃; $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 处也有峰值,且脂肪烃、脂肪酸及脂肪酯的C—H键通常在 $2\ 900\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现振动峰,说明有脂肪酸存在;羟基O—H振动峰常出现在 $3\ 200\sim 3\ 600\ \text{cm}^{-1}$ ,并伴有较宽的峰形,氨基N—H振动峰通常出现在 $3\ 300\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ ,证明含有醇类及氨基类化合物。物质的含量反比于红外图谱的透过率,因此废弃油基钻井液亚微米固相表面含有大量烃类、醇类、醚类、酯类、氨基类及脂肪酸等化学成分及对应官能团,与废液本身的有机物成分相同。

根据红外图谱,废弃油基钻井液的无机组分再次得到验证。在 $400\sim 450\ \text{cm}^{-1}$ 处出现O—Si—O的弯曲振动峰,说明存在石英石;在 $1\ 085, 609\ \text{cm}^{-1}$ 处出现对应硬石膏的特征吸收峰;在 $795, 609\ \text{cm}^{-1}$ 处出现对应斜长石的特征吸收峰;在 $609, 520\ \text{cm}^{-1}$ 处出现对应赤铁矿的特征吸收峰;在 $1\ 085, 609, 405\ \text{cm}^{-1}$ 处出现对应重晶石的特征吸收峰。红外分析无机组分结果与废液本身的无机物成分相同,且 $1\ 085\ \text{cm}^{-1}$ 处强吸收峰为Si—O的伸展振动吸收峰,再次验证了亚微米固相中最多的无机元素是O、Si。因此,通

过红外分析可知,废弃油基钻井液中亚微米固相表面附着的物质及其对应的官能团。此外,岩屑具亲水性,未完全被油类物质包裹的表面具有岩石本身的性质,故可利用亚微米固相的表面特性进行化学絮凝处理。使用萃取法无害化处理钻屑时,固相表面附着的化合物官能团对萃取剂及复配比例具有选择性。采用微生物降解法处理岩屑时,官能团种类会影响微生物的生长和代谢,从而影响降解效率。

对废弃油基钻井液亚微米固相进行热重检测,设定升温速率为 $10\ \text{K}/\text{min}$ ,气氛气体选择空气和氮气。不同气氛气体环境下亚微米固相的热失重曲线(TG)、微商热重曲线(DTG)及差热曲线(DSC)如图5所示。

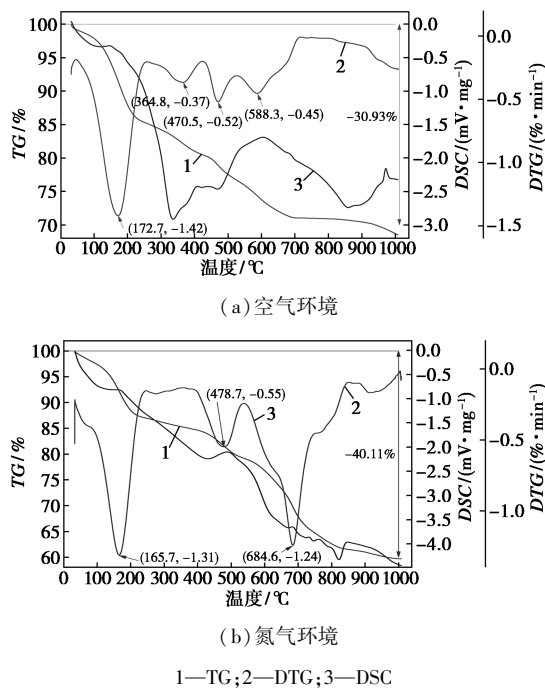


图5 废弃油基钻井液中亚微米固相热重实验曲线

由图5可知,亚微米固相的热失重过程有3阶段:第1阶段为室温至 $100\ ^\circ\text{C}$ ,亚微米固相表面附着的水相、轻质组分蒸发;第2阶段为 $100\sim 250\ ^\circ\text{C}$ ,亚微米固相表面结合水、大量轻质组分挥发,DTG曲线在2种气氛中均于 $170\ ^\circ\text{C}$ 左右出现最高峰,说明固相表面附着大量轻质烃类;第3阶段为 $250\sim 700\ ^\circ\text{C}$ ,固相表面的重质组分裂解并挥发,DTG曲线在空气气氛中逐渐趋于平缓,热解过程接近结束,DTG曲线在氮气气氛中于 $684.6\ ^\circ\text{C}$ 出现峰值,说明亚微米表面的重烃存在强烈的热裂解反应,而氧化分解反应较温和。从DTG曲线的第3阶段可知,

300~800℃为亚微米固相表面的重烃裂解并挥发的主要温度范围,也是热解方法回收油相的最佳时机;在空气气氛中的 DSC 曲线于 300~400℃出现峰值,说明固相表面的重烃开始剧烈热裂解并放热,随后氧化分解;在空气气氛的热解升温过程中固相失重达到 30.93%,在氮气气氛中失重达到 40.11%,说明相比于氧化分解,亚微米固相表面有机物更易于热解;由表 4 废弃油基钻井液无机组成分析结果可知,钻屑本身含有 S 和 Ca 元素,通过燃烧反应将其与 O 原子结合生成  $\text{CaSO}_4$ ,故灰分质量高于氮气中的灰分质量;以石英石为代表的钻屑矿物的分解温度大约为 700℃,而 DTG 曲线在此温度段并未出现较大峰值,说明亚微米钻屑上油相附着面积较大,使得无机物分解滞后。可参考空气氛围的热重实验结果,优化热蒸馏处理岩屑的馏程,以节省能量;参考氮气氛围的热重实验结果,选择热裂解回收液相和无害化处理过程的温度、升温速率和反应时间,以确保无害化效果。

### 3 结论

(1) 废弃油基钻井液分离液中无机物主要有石英石、赤铁矿、硬石膏及斜长石,有机物质量分数达 11.6%,故废液仍含有较高的有用组物质。

(2) 镉元素、COD 和  $\text{BOD}_5$  均远超国家标准,废液有高度毒性风险,不易被生物降解,直接排放危害环境。

(3) 废弃油基钻井液中约有 78% 的固相粒径分布在 0.1~100  $\mu\text{m}$ ,亚微米表面含有大量烃类、醇类、醚类、酯类、氨基类及脂肪酸等化学成分及对应的官能团。

(4) 弥补了废弃油基钻井液及其亚微米固相的理化性质和对环境影响的研究,为废液回收利用及规范指标提供指导。

### 参考文献

- [1] Sayindlaa S, Bjørnar Lundb, Ytrehusb J D, *et al.* Hole-cleaning performance comparison of oil-based and water-based drilling fluids [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2017, 159: 49-57.
- [2] Yang J, Sun J, Wang R, *et al.* Treatment of drilling fluid waste during oil and gas drilling: A review [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(8): 19662-19682.
- [3] 吕开河, 杜宏艳, 孙金声, 等. 含油钻屑处理技术研究进展与展望 [J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2023, 47(3): 78-86.
- [4] 王昆剑, 冯硕, 刘阳, 等. 海上钻井油基钻屑清洗室内分析 [J]. *钻井液与完井液*, 2022, 39(2): 194-199.
- [5] Onwukwe S, Nwakaudu M S. Drilling wastes generation and management approach [J]. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2012, 3(226): 252-257.
- [6] 刘璞, 肖全林, 左罗, 等. 废弃油基钻屑的理化特性分析及评价 [C]//中国环境科学学会环境工程分会. 中国环境科学学会 2022 年科学技术年会——环境工程技术创新与应用分会场论文集(二), 2022: 261-266, 234.
- [7] 景岷嘉, 李武泉, 蒋官澄. 油基钻井液劣质固相絮凝剂双十六烷基二甲基氯化铵 [J]. *钻井液与完井液*, 2021, 38(2): 164-169.
- [8] Dobrokhleb P, Kozyrev A, Mishin A, *et al.* New technologies for effective recycling of oil based mud. Experience of prirazlomnoye field [C]//Spe Russian Petroleum Technology Conference. 0 [2023-08-24].
- [9] Shohel Siddique, Lorraine Kwoffie, Kofi Addae-Afoakwa, *et al.* Oil based drilling fluid waste: An overview on environmentally persistent pollutants [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 195(1): 022018.
- [10] Zhao C, Zhou J, Yan Y, *et al.* Application of coagulation/flocculation in oily wastewater treatment: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 765(1): 142795.
- [11] Huang Z Q, Xu Z Y, Quan Y H, *et al.* A review of treatment methods for oil-based drill cuttings [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, 170(2): 022074.
- [12] Guo C P. Current status and prospects of waste oil-based drilling fluid treatment methods in china [C]//2021. DOI: 10.1007/978-981-16-1123-0\_10.
- [13] 于劲磊, 向启贵, 蒋国斌, 等. 深、浅层页岩气区块油基岩屑污染特征研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2021, 50(4): 124-129, 134.
- [14] 张健, 颜波, 李京涛, 等. 油基泥浆钻屑物理化学分析与水泥窑处置可行性探讨 [J]. *水泥*, 2019(8): 12-15.
- [15] Hu Y, Mu S, Zhang J, *et al.* Regional distribution, properties, treatment technologies, and resource utilization of oil-based drilling cuttings: A review [J]. *Chemosphere*, 2022, 308(1): 1-19. ■