

# 热洗法处理页岩气开采油基钻屑工艺研究

孙根行,符丹\*,王丽芳,刘沛

(陕西科技大学环境科学与工程学院,陕西西安710021)

**摘要:**西南某油气公司页岩气开采油基钻屑样品成分复杂,处理难度大,在对其进行理化指标分析的基础上,采用热化学洗涤法进行基油分离处理。通过正交试验确定除油剂中各药剂对除油效果的影响程度:基油剥离剂 > 润湿反转剂 > 渗透剂;最佳加药量:基油剥离剂 S 的质量浓度为 0.5 g/L,润湿反转剂 CTAB 的质量浓度为 150 mg/L,渗透剂 OT 的质量浓度为 50 mg/L。通过单因素实验优化工艺参数,考察了温度、pH、时间、洗涤次数、除油剂与油基钻屑的体积比对油基钻屑除油工艺的影响。结果表明:调节 pH 在 4 左右, V(除油剂):V(钻屑)为 3:1,洗涤温度为 50℃,洗涤时间为 1.5 h,基油分离后泥饼石油类物质质量分数低于 1%,同时,分离液可循环用于新的油基钻屑稀释,分离效果良好。

**关键词:**油基钻屑;热洗法;基油分离;除油剂

**中图分类号:**TE992.2

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)03-0104-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.025

## Research on hot washing process of shale gas oil-based drill cuttings

SUN Gen-xing, FU Dan\*, WANG Li-fang, LIU Pei

(College of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Shale gas oil-based drill cutting samples from an oil and gas company in Southwest China have complex composition and are hard to treat. Based on the analysis of their physical and chemical properties, the hot chemical washing process is used to separate the samples. The effect of the composition of deoiling agent on the deoiling efficiency is studied by orthogonal experiment. The influencing order is shown as: base oil stripping agent > wetting reversal agent > penetrating agent. The optimal conditions are: 0.5 g/L of base oil stripping agent, 150 mg/L of wetting reversal agent CTAB and 50 mg/L of penetrating agent OT. The influences of temperature, pH, time, washing times, the volume ratio of deoiling agent and oil-based drill cuttings on deoiling process are studied by single factor experiment. The results show that the oil content in mud cake is lower than 1% after the separation of base oil under the following condition: 4 of pH, 3:1 volume ratio of deoiling agent and drill cuttings, 50℃ of washing temperature and 1.5 h of washing time. At the same time, the separation liquid can be recycled for the dilution of new oil base drilling cuttings and have a well separation effect.

**Key words:** oil-based drill cuttings; hot chemical washing; base oil separation; deoiling agent

页岩气是我国重点发展的新型能源之一,由于钻井生产工艺的需要,开采过程中往往会采用油基钻井液(其组分主要有柴油或矿物油、乳化剂、有机土、润湿剂、降滤失剂和加重材料等),因此会产生黑色黏稠状被油基钻井液所包覆的钻屑<sup>[1-2]</sup>,即油基钻屑(属于危险固体废物)<sup>[3]</sup>。如果不进行处理直接排放,会对环境造成极大的危害。

目前,油基钻屑的处理方法有填埋法、焚烧法、热裂解法、化学破乳法等<sup>[4-6]</sup>。由于成本、操作条件等因素的制约,研究成果的实际应用不多。近几年国内多数采用化学破乳法对油基钻屑进行处理<sup>[7-8]</sup>,操作简单易行,但破乳剂专一性强,不具有普适性;少数油田采用直接填埋法<sup>[9]</sup>,工艺简单,成本低,但对环境造成的潜在危害大。时至今日,油基钻屑尚未有较为合适的处理办法。

热化学洗涤法处理回收基油<sup>[10]</sup>,设备及操作条

件相对简单。然而,实际生产中油基钻屑经热化学洗涤法处理后,岩屑中石油类物质质量分数往往达不到《废矿物油回收利用污染控制技术规范》所要求的控制指标<sup>[11]</sup>。笔者拟开发新的油基钻屑热化学洗涤处理工艺,为处理系统设计及实际生产提供相关参数。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

**主要仪器:**TDL-40B型低速离心机,上海安亭科学仪器厂生产;JDS-105U型红外分光测油仪,吉林市北光分析仪器厂生产;PB-10酸度计;FEI Q45环境扫描电子显微镜,美国生产。

油基钻屑样品,取于西南某油气公司,黑色黏稠状,水分质量分数 < 1%,灰分质量分数为 79% ~ 80%,石油类物质的质量分数为 18% ~ 19%。

收稿日期:2016-11-03

基金项目:陕西省科技厅社发攻关项目(2013K13-01-07);陕西明德环保科技有限公司2016年专项基金(MDHB-20161001)

作者简介:孙根行(1963-),男,博士,教授,研究方向为水污染控制及清洁生产,sungenxing@sust.edu.cn;符丹(1990-),女,硕士研究生,主要从事油污净化研究,通讯联系人,490751354@qq.com。

润湿反转剂 CTAB、渗透剂 OT、基油剥离剂 S、浓硫酸,工业级;甲苯、无水硫酸钠、四氯化碳,分析纯,天津市河东红岩试剂厂生产。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 油基钻屑基油分离

取一定量的油基钻屑于烧杯中,按照比例加入除油剂(水、渗透剂、润湿反转剂和基油剥离剂),调节 pH,搅拌条件下加热至一定温度,待基油充分洗脱上浮,撇去上层浮油,过滤基油分离后的页岩石泥水混合液,测定泥饼的含油率,优化工艺参数。

### 1.2.2 分离液回用

页岩石泥水混合液过滤后的分离液补加一定量的除油剂,重新用于油基钻屑的除油实验,考察油基钻屑的处理效果。

## 1.3 实验原理

除油剂由渗透剂、润湿反转剂和基油剥离剂溶于水组成。渗透剂可降低岩屑表面张力,使润湿反转剂和基油剥离剂能够与其表面充分接触;润湿反转剂可使附在岩层表面的膨润土由疏水亲油性转变为疏油亲水性;基油剥离剂可使油层和岩屑分离,达到除油的目的。

## 1.4 分析检测

利用 GB/T 8929—2006 原油水含量的测定—蒸馏法测定油基钻屑水分含量<sup>[12]</sup>;利用 GB/T 508—1985 标准测定油基钻屑中的灰分含量<sup>[13]</sup>;利用索氏提取—红外测油仪测定油基钻屑和泥饼的石油类物质含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验

通过前期单因素实验筛选出了渗透剂、润湿反转剂、基油剥离剂的种类,为了确定油基钻屑在  $V(\text{除油剂}):V(\text{钻屑})$  为 3:1,调节 pH 在 4 左右,洗涤温度为 50℃,洗涤时间为 1.5 h 条件下,除油剂中渗透剂 OT、润湿反转剂 CTAB、基油剥离剂 S 的最佳加药量,以及他们对除油效果的影响,对其进行了三因素三水平的正交试验,结果如表 1 所示。

正交结果表明:三因素的极差  $R$  分别为 0.32、1.77、3.29,所以,各因素对除油效果的影响程度从大到小依次为:基油剥离剂 > 润湿反转剂 > 渗透剂。由表 1 可以看出,3 种药剂的最佳加药量确定为:渗透剂 OT 的质量浓度为 50 mg/L,润湿反转剂 CTAB 的质量浓度为 150 mg/L,基油剥离剂 S 的质量浓度为 0.5 g/L。

表 1 除油剂各药剂的正交试验

实验编号	渗透剂质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	润湿反转剂质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	基油剥离剂质量浓度/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	泥饼含油率/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
1	50	50	0.5	5.05
2	50	100	1.0	0.88
3	50	150	1.5	4.64
4	100	50	1.0	1.24
5	100	100	1.5	4.01
6	100	150	0.5	4.35
7	150	50	1.0	1.55
8	150	100	1.5	3.95
9	150	150	0.5	4.14
$K_1$	3.52	2.61	4.51	—
$K_2$	3.20	2.95	1.22	—
$K_3$	3.21	4.38	4.26	—
$R$	0.32	1.77	3.29	—

### 2.2 单因素实验

#### 2.2.1 洗涤温度对除油效果的影响

在  $V(\text{除油剂}):V(\text{钻屑})$  为 3:1,调节 pH 在 4 左右,洗涤时间为 1.5 h,渗透剂 OT 质量浓度为 50 mg/L,润湿反转剂 CTAB 质量浓度为 150 mg/L,基油剥离剂 S 质量浓度为 0.5 g/L 的条件下,考察了洗涤温度对油基钻屑除油效果的影响,结果如图 1 所示。

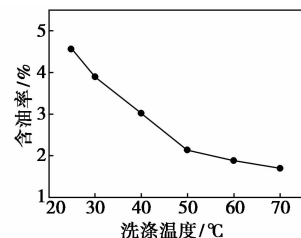


图 1 洗涤温度对油基钻屑除油效果的影响

提高油基钻屑体系温度后,油相黏度降低,流动性增强<sup>[14]</sup>,体系中分子热运动加剧,悬浮颗粒的布朗运动增强,有利于小水滴间碰撞汇成大液滴,使除油剂与油基钻屑充分反应,实现油基钻屑的基油分离。由图 1 可知,在除油条件一定时,改变洗涤温度,泥饼的含油率大幅度地降低。温度低于 50℃ 时,虽然随着洗涤温度的升高,泥饼含油率都在明显地降低,但是当温度超过 50℃ 后泥饼含油率变化不大。并且,温度越高对热能的消耗越大,所以,选择最佳洗涤温度为 50℃。

#### 2.2.2 洗涤时间对除油效果的影响

在  $V(\text{除油剂}):V(\text{钻屑})$  为 3:1,调节 pH 在 4 左

右,温度为 50℃,渗透剂 OT 质量浓度为 50 mg/L,润湿反转剂 CTAB 质量浓度为 150 mg/L,基油剥离剂 S 质量浓度为 0.5 g/L 的条件下,考察了洗涤时间对油基钻屑除油效果的影响,结果如图 2 所示。

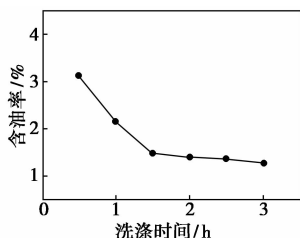


图 2 洗涤时间对油基钻屑除油效果的影响

加热时间越久,体系中分子热运动时间越长,随之除油剂进入油基钻屑作用的时间越久,小水滴间碰撞聚集概率增大,越有利于油基钻屑的基油分离。由图 2 可知,洗涤时间越长,泥饼的含油率越来越低并趋于稳定;洗涤时间超过 1.5 h 后,随着加热时间的增加,泥饼的含油率并没有明显地降低。考虑到加热时间越长所需的热能越大,而且延长洗涤时间含油率的降低微乎其微,这样不利于节能降耗。故选取最佳洗涤时间为 1.5 h。

### 2.2.3 pH 对除油效果的影响

在  $V(\text{除油剂}):V(\text{钻屑})$  为 3:1,渗透剂 OT 的质量浓度为 50 mg/L,润湿反转剂 CTAB 的质量浓度为 150 mg/L,基油剥离剂 S 的质量浓度为 0.5 g/L 的条件下,考察了 pH 对油基钻屑除油效果的影响,结果如图 3 所示。

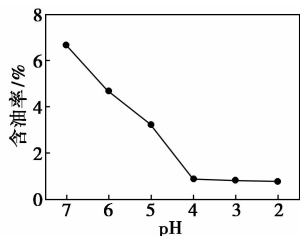


图 3 pH 对油基钻屑除油效果的影响

由于浓硫酸具有较好的破胶性能<sup>[15]</sup>,有利于油基钻屑的除油,所以选择浓硫酸来调节体系的 pH。如图 3 可知,当除油条件一定时,在酸性条件下,除油剂的除油效果相对较好。随着 pH 的降低,泥饼的含油率也随之减小。pH 低于 4 时,泥饼的含油率变化微小。由于油基钻屑在堆放过程中,氧化作用使其分子结构发生变化,会产生以羧基为主的活性基<sup>[16]</sup>。酸性条件下, $H^+$  与羧基结合,油基钻屑的自乳化作用丧失,破胶脱稳,达到了基油分离的效果。

但是,pH 越低,对设备的要求越高。故最佳酸碱度是通过加浓硫酸调节 pH 为 4 左右。

### 2.2.4 $V(\text{除油剂}):V(\text{钻屑})$ 对除油效果的影响

在调节 pH 为 4 左右,温度为 50℃,时间为 1.5 h,渗透剂 OT 的质量浓度为 50 mg/L,润湿反转剂 CTAB 的质量浓度为 150 mg/L,基油剥离剂 S 的质量浓度为 0.5 g/L 的条件下,考察了  $V(\text{除油剂}):V(\text{钻屑})$  对油基钻屑除油效果的影响,结果如图 4 所示。

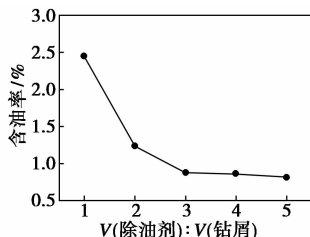


图 4 稀释比对油基钻屑除油效果的影响

对于复杂的油泥体系而言,加水稀释可以使乳化体系转型,有利于石油类物质的分离<sup>[17]</sup>。由图 4 可知,当除油条件一定时, $V(\text{除油剂}):V(\text{钻屑}) < 3:1$  时,由于除油剂与油基钻屑混合不均匀,不能充分反应,乳化体系不能充分破坏,除油不彻底; $V(\text{除油剂}):V(\text{钻屑}) > 3:1$  时,泥饼的含油率变化不大,除油效果较好。随着除油剂的用量增加,油基钻屑与除油剂的碰撞几率增加,反应更加充分,达到除油效果。但除油剂用量越大,水耗就相对越大,故选择最佳稀释比为  $V(\text{除油剂}):V(\text{钻屑}) = 3:1$ 。

### 2.2.5 洗涤次数对除油效果的影响

在调节 pH 为 4 左右,温度为 50℃,时间为 1.5 h,渗透剂 OT 的质量浓度为 50 mg/L,润湿反转剂 CTAB 的质量浓度为 150 mg/L,基油剥离剂 S 的质量浓度为 0.5 g/L 的条件下,考察了洗涤次数对油基钻屑除油效果的影响,如图 5 所示。

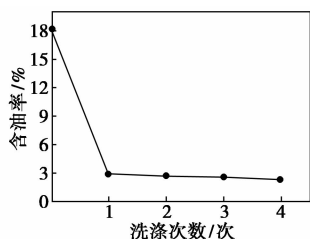


图 5 洗涤次数对油基钻屑除油效果的影响

由图 5 可知,洗涤次数越多,钻屑的含油率越低,但是,随着洗涤次数的增加,含油率的降低微小。从节约能源的角度考虑,选择洗涤次数为 1 次。

## 2.3 综合实验

### 2.3.1 最优条件下的综合实验

在加浓硫酸至 pH 为 4 左右,洗涤时间为 1.5 h,洗涤温度为 50℃,  $V(\text{除油剂}):V(\text{钻屑})$  为 3:1,渗透剂 OT 的质量浓度为 50 mg/L,润湿反转剂 CTAB 的质量浓度为 150 mg/L,基油剥离剂 S 的质量浓度为 0.5 g/L 的条件下进行 3 次平行实验,结果如表 2 所示。结果表明,在该条件下处理油基钻屑达到良好的效果,其中得到的泥饼的含水率在 27%~30% 之间,含油率在 0.8%~1.3% 之间。

表 2 优化条件下处理油基钻屑

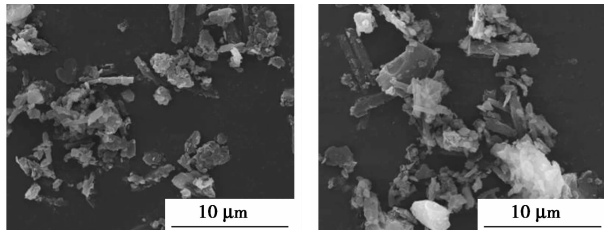
序号	1	2	3
含水率/%	29.25	28.13	27.54
含油率/%	0.88	0.92	1.24

### 2.3.2 分离液回用实验

采用热化学洗涤法处理油基钻屑,泥水混合液过滤后得到的分离液补加药剂可用于处理新的油基钻屑样品,实现废水的零排放。实验中,分离液为原除油剂水量的 67% 左右, pH 几乎无变化,溶液清澈透明,补水并加入一定量的除油剂后可继续用于实验。在上述优化条件下进行多次重复试验。实验结果表明,热化学洗涤法处理油基钻屑得到的泥饼中的石油类物质的含量达到要求,分离液可以回用。

## 2.4 经处理后钻屑形态变化

同一放大倍数下油基钻屑经热洗法处理前后,其形态发生一定的变化,如图 6 所示。



(a) 处理前

(b) 处理后

图 6 处理前后钻屑的扫描电镜图

由图 6 可以看出,处理前钻屑颗粒结构紧密,分布较为分散;处理后,钻屑颗粒结构相对疏松,分布集中,有利于油基钻屑的基油分离,达到除油的效果。

## 3 结论

(1) 采用热化学洗涤法处理油基钻屑,研究出一种新的油基钻屑处理工艺。

(2) 通过正交试验确定除油剂中各药剂对除油效果的影响程度:基油剥离剂 > 润湿反转剂 > 渗透剂;最佳加药量:渗透剂 OT 的质量浓度为 50 mg/L,润湿反转剂 CTAB 的质量浓度为 150 mg/L,基油剥离剂 S 的质量浓度为 0.5 g/L。

(3) 通过单因素实验优化工艺参数,考察了温度、pH、时间、洗涤次数、除油剂与油基钻屑的体积比对油基钻屑除油工艺的影响。结果表明:调节 pH 在 4 左右,  $V(\text{除油剂}):V(\text{钻屑})$  为 3:1,洗涤温度为 50℃,洗涤时间为 1.5 h,洗涤 1 次,基油分离后的泥水混合液过滤得到的泥饼石油类物质质量分数低于 1%。

(4) 实验中得到的分离液可循环用于处理新的油基钻屑,并且处理效果良好。

## 参考文献

- [1] 陈永红,刘光全,许毓. 废弃油基钻井液处理技术概况及其应用[J]. 油气田环境保护,2011,21(3):44-46.
- [2] Mas M, Tapin T, Márquez R, et al. A New high temperature oil-based drilling fluid[A]. SPE 53941, 1999.
- [3] 国家发改委. 最新国家危险废物名录[R]. 北京:环境保护部, 2016:26.
- [4] 吴彦伟. 废弃钻井液固液分离技术研究[J]. 决策与信息, 2013,21(3):23-25.
- [5] 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.
- [6] 王冲敏,齐从温,刘晓瑜. 废弃钻井液处理技术研究进展[J]. 内蒙古石油化工,2014,22:102-106.
- [7] 田丰,丁玉丰. 溶剂萃取法和化学破乳法处理废弃基钻井液实验研究[J]. 石油和化工设备,2015,18(5):92-94.
- [8] 王瑶,白昭. 废弃钻井泥浆处理对策研究[J]. 安徽农学通报, 2015,20(17):80-82.
- [9] 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):30-33.
- [10] 李世刚,吴明霞,王宝辉,等. 废弃油基钻井液处理技术研究进展[J]. 化学化工与工程技术,2012,33(5):33-37.
- [11] 环境保护部. HJ 607—2011 废矿物油回收利用污染控制技术规范[S]. 北京:中国环境科学出版社,2011:1-7.
- [12] 石油化工科学研究院. GB/T 8929—2006 原油水含量的测定—蒸馏法[S]. 北京:国家标准局,2006:1-9.
- [13] 石油化工科学研究院. GB/T 508—1985 石油产品灰分测定法[S]. 北京:国家标准局,1985:1-3.
- [14] 王小兵. 乳化降粘技术及其在集输中应用的研究[D]. 大庆:大庆石油学院硕士学位论文,2006.
- [15] 付雄涛,吴洪特,等. 废弃油基钻井液中油相回收室内研究[J]. 钻井液与完井液,2013,30(3):34-36.
- [16] Liu Jianguo, Jiang Xiumin, Zhou Lingsheng, et al. Pyrolysis treatment of oil sludge an model-free kinetics analysis[J]. Journal of Hazardous Materials,2009,161:1208-1215.
- [17] 滕青,孙根行,刘若阳,等. 含油污泥石油类物质两步法回收工艺试验研究[J]. 油田化学,2013,30(1):123-127. ■