

化学清洗处理高含油率油基钻屑的研究

白 鹤¹ 武卫锋² 翁良宇³ 赵广宇¹ 肖成磊¹ 张文晖³

1. 中海石油环保服务(天津)有限公司, 天津 300457;

2. 中海油能源发展股份有限公司, 北京 100027;

3. 天津科技大学造纸学院, 天津 300457

摘 要:在使用油基钻井液进行油气勘探开发的过程中会产生大量的油基钻屑,若不对其进行正确、高效的处理则容易造成严重的环境污染及资源浪费。以高含油率(35.2%)的油基钻屑为研究对象,采用化学清洗法处理油基钻屑,筛选出了一种高效除油的清洗剂:2.0% SDS + 0.25% TX-100 + 0.86% 硅酸钠 + 5.0% 正丁醇 + 91.89% 去离子水。实验表明此清洗剂除油效率可达97.3%,处理后钻屑中油固比为0.02。采用3.5% NaCl 溶液(模拟海水)配制的清洗剂,可以提高钻屑除油率。该研究为钻井现场直接利用海水处理油基钻屑提供了新的思路和借鉴。

关键词:化学清洗;油基钻屑;含油率;表面活性剂;NaCl

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2018.03.015

Study on Chemical Cleaning of Oil-Based Cuttings with High Oil Content

Bai He¹, Wu Weifeng², Weng Liangyu³, Zhao Guangyu¹, Xiao Chenglei¹, Zhang Wenhui³

1. China Offshore Environmental Services (Tianjin), Tianjin, 300457, China;

2. CNOOC Energy Technology & Services Limited, Beijing, 100027, China;

3. College of Papermaking Science & Technology, Tianjin, 300457, China

Abstract: A lot of oil-based cuttings will be produced in the process of oil and gas exploration and development using oil-based drilling fluid. Without correct and efficient treatment, it is likely to cause serious environmental pollution and waste of resources. The oil-based drilling cuttings with high oil content (35.2%) are treated by a chemical cleaning method in this study. An efficient cleaning agent (2.0% Sodium dodecyl sulfate, 0.25% Triton X-100, 0.86% Na₂SiO₃, 5.0% N-butanol and 91.89% deionized water) is developed for oil removal. The results show that the efficiency of oil removal using the cleaning agent achieves 97.3%. The soil-solid rate in drilling cuttings after treatment is 0.02. In addition, 3.5% NaCl solution used to prepare the cleaning agent improves the efficiency of oil removal in the drilling cuttings and it provides a new idea and reference for the direct use of seawater in treating oil-based drilling cuttings.

Keywords: Chemical cleaning; Oil-based drilling cuttings; Oil content; Surfactant; NaCl

0 前言

由于具备良好的润滑性、能有效地固定深井井壁和适合高温环境及复杂地形等特点,油基钻井液在油气勘探开发过程中得到快速发展^[1]。油基钻井岩屑(简称油基钻屑)由油基钻井液和岩屑组成^[2],其中含有大量的矿物油和其他多环芳烃类物质,若不对其进行合理有效的处理、直接排放或者仅通过简单的物化处理会对环境造成严重污染。一方面,油基钻屑中油降解所引起的富营养化和缺氧会影响生物种群的多样化^[3];另一方面,油基钻屑中所含的烃类(特别是多环芳烃)和重金属对生物有毒害作用。Balgobin A 等人^[4]报道了油基钻屑的半致死浓度约为 1.2 %。Grant A 等人^[5]认为油基钻屑污染的沉积物中的毒性主要来源于碳氢化合物。

近年来有众多学者^[6-9]都采用了化学清洗剂处理油基钻屑、油泥和油砂等物质,取得了较好的效果。目前文献中所研究对象的含油率(本文均指油分质量占油基钻屑质量的百分数)相对较低(10 %~20 %),针对高含油率(>30 %)油基钻屑的研究鲜有报道。本研究以高含油率油基钻屑为研究对象,研究化学清洗法的处理效果,考察清洗剂配方及用量对清洗效果的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

仪器:湘仪 H 1850 离心机(长沙湘仪离心机仪器有限公司,最高转速 18 500 r/min,最大相对离心力 $23\,797 \times g$);分析天平(上海奥豪斯仪器有限公司,最大感量 110 g,分度值 0.000 1 g);磁力搅拌器(德国 IKA 公司,转速范围 0~1 500 r/min)。

试剂:硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,天津大学科威公司);正丁醇(天津市大茂化学试剂厂);十二烷基硫酸钠(SDS,天津市大茂化学试剂厂);曲拉通 X-100(TX-100,天津市光复精细化工研究所);石油醚(沸程 60~90℃,90~120℃,国药集团化学试剂有限公司)。以上试剂均为分析纯。

原料:油基钻屑取自西非某油田,呈黑褐色黏稠状固体,含水率(本文均指水分质量占油基钻屑质量的百分数)为 17.4 %,含油率为 35.2 %,油固比(本文均指油分质量与油基钻屑在 105℃ 下绝干固体质量的比值)为 0.74。

1.2 分析方法

本实验参考 GB/T 260-2016《石油产品水含量的测定 蒸馏法》测量油基钻屑的含水率,采用石油醚(沸程 60~90℃)通过索氏抽提差量法测油基钻屑的含油率^[10],最后计算出油固比和去除率(本文均指处理后油

基钻屑的油固比较未处理前油基钻屑的油固比所降低的百分率)。由于本实验所用的油基钻屑含油率较高,为了减少除油过程中水对结果分析的影响,采用油固比和去除率表征除油效果。

油固比及去除率的计算公式如下:

$$\text{油固比 } w = X_w / (100 - X_w - X_o) \quad (1)$$

$$\text{去除率 } r = (1 - w_1 / w_0) \times 100 \quad (2)$$

式中: X_w 为油基钻屑中的含水率,%; X_o 为油基钻屑中的含油率,%; w_0 为未经处理油基钻屑的油固比; w_1 为处理后油基钻屑的油固比。

1.3 实验步骤

取 15 g 钻屑于烧杯中,加入 30 g 清洗剂(液固比 = 2:1),在 25℃ 条件下混合搅拌 20 min,将处理后的钻屑转移至 50 mL 离心管中,然后置于离心机中离心 5 min,转速为 2 000 r/min(相对离心力 424 g),测量离心后钻屑的含水率、含油率,并计算出油固比和去除率。

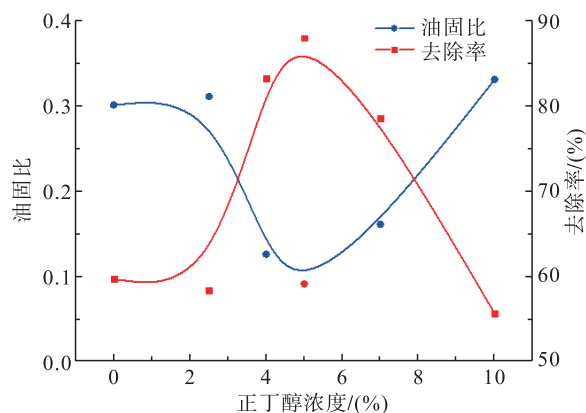
2 结果与讨论

2.1 清洗剂配方的选择和各组分的影响

通过初步实验,发现清洗剂配方采用正丁醇、SDS、TX-100 和 Na_2SiO_3 进行复配,可以取得较好的效果。本节研究了正丁醇、SDS、TX-100 和 Na_2SiO_3 四种清洗剂成分的浓度(本文均指质量分数浓度)对油基钻屑除油的影响。

2.1.1 正丁醇浓度的影响

正丁醇常作为助表面活性剂用于清洗剂中,与表面活性剂形成混合吸附膜,降低界面张力,减少表面活性剂的用量^[11]。正丁醇浓度对钻屑除油效果的影响见图 1。从图 1 可以看出,随着正丁醇浓度从 0 增大到 10 %,处理后钻屑中油固比呈先减小后增大的趋势,油固比最低值为 0.09,去除率约为 87.2 %。



注:1. 清洗剂其它组分浓度为 2.0 % SDS,1.0 % TX-100,0.86 % Na_2SiO_3 ;

2. 清洗剂各组分浓度基于清洗剂总质量(下同)。

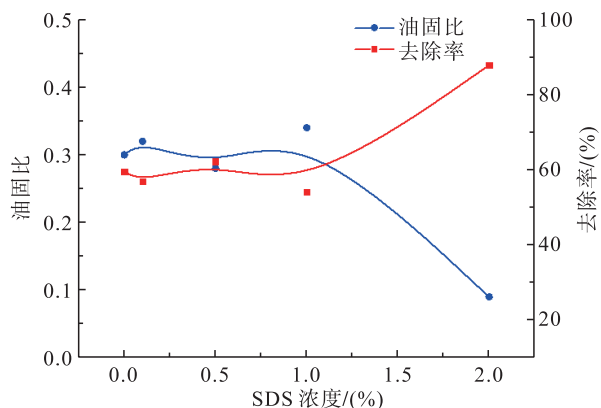
图 1 正丁醇浓度对钻屑油固比和去除率的影响

加入适量正丁醇(4%~7%)可以提高去除率的主要原因有二:一是基于相似相溶原理,正丁醇的加入有利于分散钻屑颗粒,增大清洗剂与油的接触面积,提高清洗效率;二是醇的加入能降低表面活性剂临界胶束浓度 CMC,使胶束容易形成,提高表面活性剂增溶能力。但随着正丁醇浓度的增大,清洗剂对油基钻屑的除油效果逐渐变差,这与陈中元等人的研究结果相似^[12]。其原因可能如下:当清洗剂中正丁醇达到一定浓度(5%)后,若继续增加其浓度,过量的醇溶解于连续相中,使表面活性剂易于分散在连续相中,过量的醇分子将表面活性剂分子隔开,使表面活性剂分子不易相互靠近形成胶束,此时需增加表面活性剂的浓度,才能形成胶束,即 CMC 增大,不利于增溶,故过量的正丁醇导致钻屑除油率下降明显^[13]。

2.1.2 SDS 浓度的影响

SDS 浓度对钻屑除油效果的影响见图 2。从图 2 可以看出,随着 SDS 浓度从 0.0 增大到 2.0%,处理后钻屑中油固比总体呈下降趋势,在 0.0~1.0% 范围内,基本上没有影响,当 SDS 浓度进一步增大到 2.0%,油固比迅速降低至 0.09,去除率达到 87.2%。

导致此现象的原因主要有两方面:一是增溶作用,即当 SDS 浓度(如 2.0%)远大于 CMC 浓度(单一 SDS 体系下 25℃ 时为 0.236%,复配 SDS 体系 CMC 浓度更低)时,SDS 在水中形成了胶束,它们可以增强有机污染物(多环芳烃)在清洗剂液相中溶解度,SDS 的浓度越高,增溶作用越明显^[14];二是乳化作用,即表面活性剂与钻屑中的油分、清洗剂中的水分混合形成乳化液,随着 SDS 浓度不断增加,其与油、水的乳化效果逐渐显著,能够降低体系界面能,降低乳液的表观黏度,从而有利于除去钻屑中的油分,提高除油率^[9]。



注:清洗剂其它组分浓度为 1.0% TX-100, 0.86% Na_2SiO_3 , 5.0% 正丁醇。

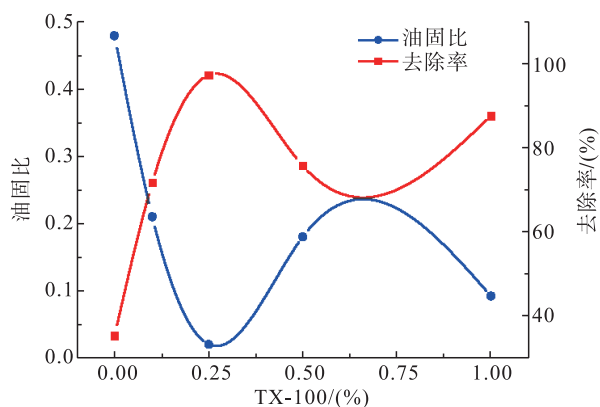
图2 SDS 浓度对钻屑油固比和去除率的影响

2.1.3 TX-100 浓度的影响

TX-100 浓度对钻屑除油效果的影响见图 3。从图

3 可以看出,随着 TX-100 浓度从 0.00 增大到 1.00%,处理后钻屑中油固比总体呈下降趋势,在 0~0.25% 范围内,油固比随 TX-100 浓度增大迅速降低,当 TX-100 浓度达到 0.25% 时,油固比达到 0.02,去除率达到 97.3%。由于阴离子型和非离子型表面活性剂复配后体系的 CMC 值要比单独表面活性剂的 CMC 值低很多^[15],增大其中一种表面活性剂(TX-100)浓度将增大协同增溶作用^[16],提高除油效果。

当 TX-100 达到一定浓度后(大于 0.25%),去除率出现轻微下降趋势,当浓度大于 0.5% 时,去除率又表现出上升趋势。导致此现象的原因有二:一是由于表面活性剂能与油、水发生乳化作用,可与钻屑、土壤等结合形成乳状物,当表面活性剂浓度过高时,一方面降低表面活性剂的使用效率,另一方面还会堵塞钻屑孔隙,降低污染物与清洗剂的流动性,影响钻屑除油效果^[17];二是由于阴-非离子表面活性剂体系在形成混合胶束的同时也伴随着单一表面活性剂胶束的形成^[16],当 TX-100 浓度大大超过 CMC 的时候,混合表面活性剂中除了含有 SDS 与 TX-100 的混合胶束,也存在着一一定量的 TX-100 胶束,且后者随着 TX-100 浓度的增加而增多,其协同增溶作用又开始增强。但由于单一表面活性剂形成的胶束其增溶能力远小于阴-非离子表面活性剂的混合胶束,故从图 3 中也可以看出, TX-100 的浓度大于 0.5% 时,油基钻屑去除率的斜率比 TX-100 浓度小于 0.25% 时,其去除率的斜率要小得多。



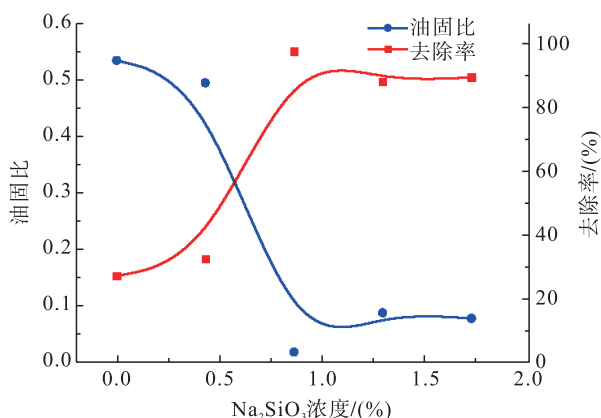
注:清洗剂其它组分浓度为 2.0% SDS, 0.86% Na_2SiO_3 , 5.0% 正丁醇。

图3 TX-100 浓度对钻屑油固比和去除率的影响

2.1.4 Na_2SiO_3 浓度的影响

Na_2SiO_3 浓度对油基钻屑除油效果的影响见图 4。从图 4 可以看出,随着 Na_2SiO_3 浓度从 0.0 增大到 1.72%,处理后钻屑中油固比总体呈下降趋势,在 0~0.42% 范围内,基本上没有变化,当 Na_2SiO_3 浓度进一步增大到 0.86%,油固比迅速降低至 0.02,随后稳定在 0.09,去除

率基本上在 90 % 左右,说明硅酸钠对清洗剂处理油基钻屑有强化作用。



注:清洗剂其它组分浓度为 2.0 % SDS,0.25 % TX-100,5.0 % 正丁醇。

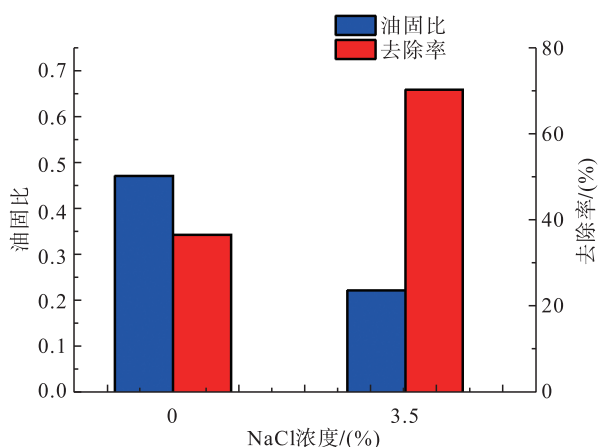
图 4 Na₂SiO₃ 浓度对钻屑油固比和去除率的影响

Na₂SiO₃ 能够强化除油效果的原因有二:一是 Na₂SiO₃ 溶液能与钻屑中石油沥青质的酸性成分起反应,生成具有表面活性的物质,可对钻屑中多环芳烃等物质发生乳化作用^[18-19];二是 Na₂SiO₃ 可以降低钻屑的黏度,增加除油效率^[20]。

此外,当 Na₂SiO₃ 浓度达到 0.86 % 时,钻屑中的大部分表面油分已被乳化,故继续增加 Na₂SiO₃ 浓度不会提高钻屑除油效果。

2.2 模拟海水对钻屑除油的影响

从本文 2.1 中筛选出最佳清洗剂条件,其对油基钻屑的去除率已达 97 % 以上,显然无法在此配方基础上很好地考察模拟海水对钻屑除油的影响。因此选取了去除率为 35 % 的配方作为研究的参考条件。采用 3.5 % NaCl 溶液来模拟海水,考察其对钻屑除油的影响,结果见图 5。



注:清洗剂其它组分浓度为 0.2 % SDS,1.0 % TX-100,0.86 % Na₂SiO₃,5.0 % 正丁醇。

图 5 NaCl 浓度对钻屑油固比和去除率的影响

从图 5 可以看出,采用 3.5 % NaCl 配制的清洗剂,其处理后钻屑中油固比从 0.48 降低至 0.26,去除率从 35.1 % 提高到 65.2 %,强化清洗效果明显。

NaCl 对清洗剂中非离子表面活性剂主要起盐析作用,能降低 CMC 浓度,强化清洗剂体系中非离子表面活性剂的增溶作用,增大了有机物在表面活性剂胶束中的增溶空间^[19-21]。图 5 的实验结果表明,加入 3.5 % NaCl 一方面能够强化阴-非离子表面活性剂的增溶作用,使钻屑中的油类污染物溶出,从而强化清洗剂除油效果;另一方面可降低清洗剂中表面活性剂的用量来达到相同的处理效果。

3 结论

1) 筛选出了一种处理高含油率油基钻屑中残油的清洗剂配方:2.0 % SDS+0.25 % TX-100+0.86 % 硅酸钠+5.0 % 正丁醇+91.89 % 去离子水。经过 20 min 搅拌后再进行离心分离,油固比能达到 0.02,去除率可达 97.3 %。说明阴离子型 SDS 与非离子型 TX-100 的复配对钻屑的处理起到协同作用,且正丁醇和 Na₂SiO₃ 在一定浓度范围内都随着含量的增加而有利于钻屑中残油的去除,加强了清洗剂的除油效果。

2) 采用模拟海水(3.5 % NaCl)配制的清洗剂可以强化清洗剂的除油效果,为使用海水直接处理油基钻屑提供了借鉴。

参考文献:

- [1] 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 Management & Research, 2012, 30 (5): 457-473.
- [2] Shang H, Snape C E, Kingman S W, et al. Treatment of Oil-Contaminated Drill Cuttings by Microwave Heating in a High-Power Single-Mode Cavity [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44 (17): 6837-6844.
- [3] Jorissen F J, Bicchi E, Duchemin G, et al. Impact of Oil-Based Drill Mud Disposal on Benthic Foraminiferal Assemblages on the Continental Margin off Angola [J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 2009, 56 (23): 2270-2291.
- [4] Balgobin A, Ali A, Shah K, et al. Assessment of Toxicity of Two Types of Drill Cuttings from a Drilling Rig on the Trinidad East Coast Using Metamysidopsis Insularis [J]. Toxicological & Environmental Chemistry, 2012, 94 (5): 930-943.
- [5] Grant A, Briggs A D. Toxicity of Sediments from Around a North Sea Oil Platform: Are Metals or Hydrocarbons Responsible for Ecological Impacts? [J]. Marine Environmental Research, 2002, 53 (1): 95-116.

- [6] 赵姗姗, 鄢捷年, 刘晓平, 等. 西非深水钻井含油钻屑清洗方法室内研究[J]. 钻井液与完井液, 2011, 28(4): 8-10.
Zhao Shanshan, Yan Jienian, Liu Xiaoping, et al. Laboratory Study on Cleaning Methods for Oily Cuttings for Deepwater Drilling in West Africa [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2011, 28(4): 8-10.
- [7] 邓皓, 谢水祥, 王蓉沙, 等. 含油钻屑高效除油剂及除油机理研究[J]. 环境工程学报, 2013, 7(9): 3607-3612.
Deng Hao, Xie Shuixiang, Wang Rongsha, et al. Study on High Efficient Oil Removal Agent and Its Mechanism for Oily Drilling Cuttings [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2013, 7(9): 3607-3612.
- [8] Hou B, Liang C, Deng H, et al. Oil Removing Technology of Residues from Waste Oil-Based Drilling Fluid Treated by Solid-Liquid Separation [J]. Journal of Residuals Science & Technology, 2012, 9(4): 143-150.
- [9] 李一川, 王栋, 王宇, 等. 热化学清洗法洗涤油泥-回收石油的工艺条件研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(3): 39-42.
Li Yichuan, Wang Dong, Wang Yu, et al. Study on Process Conditions of Oil Sludge Washing and Petroleum Retrievement by Thermochemical Washing [J]. Environmental Pollution & Control, 2008, 30(3): 39-42.
- [10] 白超峰, 吴洪特, 岳前升, 等. 废弃油基钻井液钻屑含油量室内测定方法探讨[J]. 石油天然气学报, 2013, 35(12): 117-120.
Bai Chaofeng, Wu Hongte, Yue Qiansheng, et al. Measurement of Oil Content in Waste Oil-Based Drilling Fluid Cuttings [J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2013, 35(12): 117-120.
- [11] 张一舸, 曹祖宾, 杨帆, 等. 世界油砂分离技术进展[J]. 天然气工业, 2008, 28(12): 110-113.
Zhang Yige, Cao Zubin, Yang Fan, et al. World Development Status of Oil-Sand Separation Technologies [J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(12): 110-113.
- [12] 陈中元, 谷晓昱. 助表面活性剂醇对柴油微乳液的影响[J]. 石油化工, 2010, 39(4): 396-400.
Chen Zhongyuan, Gu Xiaoyu. Effect of Cosurfactant—Alkanol on Diesel Oil Microemulsion [J]. Petrochemical Technology, 2010, 39(4): 396-400.
- [13] 陈中元. 微乳化柴油配方及制备工艺研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
Chen Zhongyuan. Study on the Prescription and Preparation of Microemulsified Diesel Oil [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [14] 籍国东, 周国辉. 异位化学淋洗修复石油类污染土壤[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2007, 43(6): 863-871.
Ji Guodong, Zhou Guohui. Remediation of Soil Contaminated with Oil Pollutants by Ex-Situ Chemical Washing [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2007, 43(6): 863-871.
- [15] 孙志斌, 张禹负, 李彩云, 等. 阴离子与非离子表面活性剂混合体系的胶束性质[J]. 石油勘探与开发, 2004, 31(3): 125-128.
Sun Zhibin, Zhang Yufu, Li Caiyun, et al. Micellar Properties of Mixed Anionic Surfactants [J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(3): 125-128.
- [16] 刘晶蕊. 单一和混合表面活性剂对多环芳烃的增溶性研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2011.
Liu Jingrui. Studies on the Solubilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Single and Mixed Surfactants [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2011.
- [17] 张伟娜. 土壤中石油类污染物的物化去除及机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2014.
Zhang Weina. Physicochemical Remediation of Petroleum-Contaminated Soil [D]. Jinan: Shandong University, 2014.
- [18] 韩梅, 籍国东, 倪晋仁. 无机盐强化烷基多苷清洗石油污染土壤的机理[J]. 物理化学学报, 2009, 25(10): 2026-2033.
Han Mei, Ji Guodong, Ni Jinren. Mechanism for Enhanced Oil Removal by Inorganic Salts During Washing Crude Oil Contaminated Soil with Alkyl Polyglucoside [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(10): 2026-2033.
- [19] Han M, Ji G, Ni J. Washing of Field Weathered Crude Oil Contaminated Soil with an Environmentally Compatible Surfactant, Alkyl Polyglucoside [J]. Chemosphere, 2009, 76(5): 579-586.
- [20] Li Xiaobing, Liu Jiongtian, Xiao Yunqi, et al. Modification Technology for Separation of Oily Sludge [J]. Journal of Central South University of Technology, 2011, 18(2): 367-373.
- [21] 李隋, 赵勇胜, 徐巍, 等. 吐温80对硝基苯的增溶作用和无机电解质作用机理研究[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 920-924.
Li Sui, Zhao Yongsheng, Xu Wei, et al. Solubilization of Nitrobenzene in Micellar Solutions of Tween 80 and Inorganic Salts [J]. Environmental Science, 2008, 29(4): 920-924.