

鄂尔多斯盆地钻井液环保治理问题探讨

刘永福

(中石化华北石油局第九普查勘探大队,山西 晋中 030600)

摘要: 废弃钻井液是油气勘探开发中最大的污染物。从环境保护角度出发,建立钻井液处理剂的有害物质、生物降解、生物毒性及废弃钻井液环境污染综合评价体系,进行废弃钻井液无害化的全过程监测与处理,以实现钻井液环保之目的。

关键词: 鄂尔多斯盆地;废弃钻井液;无害化处理;环境污染;环境保护;环境评价

中图分类号: TE254 **文献标识码:** B **文章编号:** 1672-7428(2007)04-0038-04

Exploration of Environment Protection Control on Drilling Fluid in Ordos Basin/LIU Yong-fu (No. 9 Brigade of Reconnaissance & Exploration, North China Bureau of Petroleum, Sinopec, Jinzhong Shanxi 030600, China)

Abstract: Waste drilling fluid is the main pollutant in oil and gas exploration. Synthetically evaluation system is established for environment pollution caused by hazardous substances of drilling fluid additives, biodegradation, bio-toxicity and waste drilling fluid pollution, total monitoring is carried out for non-polluted disposal to realize environment protection.

Key words: Ordos Basin; waste drilling fluid; non-polluted disposal; environment pollution; environment protection; environment assessment

油气勘探开发钻井不可避免的会使用大量钻井液并产生大量的废弃钻井液,其主要成分是高盐、高碱、重金属离子(Pb、Cu、Cd、Hg、Ni、Cr)、油脂,以及具有不同程度毒性、很难自然降解的有机烃类处理剂等固相、液相中的复杂有害组分,对环境造成直接和潜在危害。据不完全统计,我国每年产生废弃钻井液约 $90 \times 10^4 \text{ m}^3$ ^[1],多年来绝大部分废弃钻井液多以直接排放或自然蒸发、沉积、干化、就地掩埋等方法进行简单处理,废弃钻井液造成地表水和地下水资源污染,盐、碱及岩盐导致土壤板结甚至无法返耕,重金属、化学添加剂和生物降解后产物滞留土壤或水泽,影响微生物繁殖和植物生长、人畜健康^[2]。

国外在 20 世纪 50 年代开始对废弃钻井液进行无害化处理,对钻井液处理剂和钻井液体系进行生物降解和毒性评价实验,积极研究废弃钻井液可能对环境造成污染和相应治理的办法。

我国于 20 世纪 80 年代开始废弃钻井液处理的研究,国家环保局相继颁布《农用污泥污染物的控制标准》(GB 4284-1984)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)、《固化物浸泡液毒性分析》(GB 5086-2-1997)等条文和规定。与之相应的低毒、无毒环保钻井液开发研究成为热点,钻井液本质环保已成为钻井液技术发展的新课题。建立钻井液体

系、处理剂、废弃物环保评价和处理系统,全过程地关注钻井液的环保问题已成为油田企业环保工作的重点。

1 环保钻井液的发展与废弃钻井液的处理

1.1 环保钻井液的发展

随环境问题日益严重,世界各国建立相应法律条文以保护环境,国外 20 世纪 80 年代末提出环境控制技术(ECT)。环境保护从源头抓起,采用清洁生产、后期综合处理的系统技术,使得高效、低成本、无毒钻井液开发研究成为环保钻井液的重要发展方向。硅酸盐、合成基、铝络合物、甲基葡萄糖苷、钙络合醇、低固相甲酸盐、低盐度聚合醇等环保型钻井液不断面世,对满足环保排放、保护自然生态、保障健康安全,适应各种复杂和深井钻探需要,发挥了积极的示范和先导作用。环保钻井液正通过天然高分子材料、各种处理剂的改性和完善,无毒无污染有机、无机盐科学使用,以解决环保钻井液的抑制性和抗温、抗污染性等问题^[4]。

1.2 废弃钻井液的评价及处理方法

1.2.1 废弃钻井液有害物质的排放标准

废弃钻井液是粘土、各种化学处理剂、污水、污油及钻屑等组成的多相稳定胶态悬浮体。其主要环

收稿日期:2006-12-13

作者简介:刘永福(1965-),男(汉族),山西榆次人,中石化华北石油局第九普查勘探大队生产技术部主任、工程师,石油钻探专业,从事石油钻探技术工作,山西省晋中市榆次区道北街 99 号,(0354)3027423、13353541058, jpscklyf@126.com。

境污染指标是高的 COD、BOD、pH 值和油污、Cl⁻、重金属盐类。开展钻井液处理剂和钻井液体系的生物降解和毒性评价,从保护环境角度出发研究可能造成的污染或损害。根据《农用污泥污染物的控制标准》(GB 4284-1984)、《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)规定,控制废弃钻井液有害物质排放与处理(见表 1、表 2)。

表 1 环保允许有害物质评价指标与标准

污染物	分析方法	标准代号	允许排放浓度
汞(Hg)	原子荧光光度法	GB 5750-1985	0.05 mg/L
镉(Cd)	原子吸收分光光度法	GB 3275-11-82	0.10 mg/L
铬(Cr)	二苯碳酰二肼比色法	GB 7466-1987	1.50 mg/L
砷(As)	原子荧光光度法	GB 8338-33-87	0.50 mg/L
铅(Pb)	原子吸收分光光度法	GB 3257-11-82	0.10 mg/L
化学需氧(COD _{cr})	重铬酸钾法	GB 11914-1989	150 mg/L
生物需氧(BOD ₅)	稀释与接种法	GB 7488-1987	3 mg/L
二悬浮物(SS)	重量法	GB 10911-1989	150 mg/L
石油类	石油醚萃取重量法		10 mg/L
pH	玻璃电极法	GB 6902-1986	6~9
色度	稀释倍数法	GB 11903-1989	80

表 2 环保允许废弃钻井液有害物质排放指标

污 染 物	Cd	Hg	Pb	Cr	As	矿物油
在酸性土壤/(mg·kg ⁻¹ 干泥)	5	5	300	600	75	3000
在中、碱性土壤/(mg·kg ⁻¹ 干泥)	20	15	1000	1000	75	30000

1.2.2 废弃钻井液有害物质的评价方法

生物毒性实验(EC₅₀)是通过活的有机体评价污染物的毒性强度的一种实验。有机物生物降解(BOD₅/COD_{cr})是利用微生物中细菌和真菌生化反应(氧化、还原、脱酸、脱氧、水解、脱脂、脱水作用等),在微生物中含有酶的催化作用下,将脂类、醛类、甲基、氨、亚硝酸、硫、铁等氧化,将醇类、乙烯基、硝酸盐、硫酸盐等还原,从而分解有机物生成简单的碳水化合物、水、氢、碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、金属氧化物等简单基础化合物的过程,生物降解取决于溶剂中的溶解度、化学稳定性等。

为评价不同钻井液处理剂、废弃物的毒性大小,处理的难易程度(见表 3),通常采用以发光细菌(EC₅₀)或糠虾试验法(LC₅₀)测定生物毒性。以化学耗氧法评价生物降解性,测定处理剂和废弃钻井液处理的难易程度(见表 4)。根据评价试验结果指导处理剂选择及废弃钻井液处理与排放^[4]。

表 3 处理剂及废弃钻井液生物毒性评价标准

测试方法	剧毒	高毒	中等毒	微毒	无毒	限量排放
发光细菌法 EC ₅₀ /(mg·L ⁻¹)	<1	1~100	101~1000	1001~25000	>25000	30000
糠虾试验法 LC ₅₀ /(mg·L ⁻¹)	<1	1~100	101~1000	1001~10000	>10000	10000

表 4 处理剂及废弃钻井液生物降解性评价标准

Y = BOD ₅ /COD _{cr} /%	生物降解性
Y ≥ 25	容易
15 ≤ Y < 25	较易
5 ≤ Y < 15	较难
Y < 5	难

1.2.3 废弃钻井液的处理方法

20 世纪 80 年代以来,我国开始系统研究评价废弃钻井液毒性、降解特征,对环境影响效应、固化处理、固液分离等技术。全面掌握直接排放、安全回注、回填处理、MTC 转化、固化处理、固液分离、土地耕作等废弃钻井液处理方法。

2 鄂尔多斯盆地钻井液环保治理

鄂尔多斯盆地地处黄土高原,沙漠植被稀少珍贵,生态环境脆弱、敏感。中石化华北分公司 2003 年启动废弃钻井液处理和环境治理工作,系统进行钻井液处理剂有害物质评价分析,掌握废弃钻井液污染物来源,加强钻井液回收利用处理、减少排放

量,从源头进行钻井液环保控制,对解决废弃钻井液的处理难题具有相当重要的现实意义。

2.1 钻井液处理剂的环保评价

据不完全统计 14 类钻井液处理剂品种已超过 2000,每年新的处理剂、钻井液体系还在不断研发。处理剂的生产工艺方法、质量标准中有害检验测评标准的缺失,增加了钻井液环保源头控制的难度。

测量分析钻井液处理剂中重金属污染物含量、判断其生物降解性、生物毒性^[1](见表 5),是选择环保型钻井液的前提。

鄂尔多斯盆地多采用钾铵基聚合物、两性离子聚合物钻井液体系,钾铵基、两性离子聚合物两种体系主要处理剂有害物质测定结果显示,钻井液处理剂重金属污染物的含量差别较大,合理选择钻井液处理剂实现源头环保控制。处理剂其毒性较小,可为生物环境接收。对微生物有抑制作用,难于生物降解会引起生物富集产生潜在的污染。

2.2 废弃钻井液的环保评价

表5 钻井液处理剂有害物质及生物降解与毒性测定与分析

序号	处理剂	代号	有害物质测定(第一类污染物)				
			Pb	Cd	Cr	As	Hg
1	氢氧化钠	NaOH	3.85	0.312	0.425	3.01	0.081
2	碳酸钠	Na ₂ CO ₃	0.634	0.824	12.7	5.05	0.003
3	聚丙烯酸钾	KPAM	2.74	0.056	10.1	7.92	0.072
4	聚丙烯腈铵盐	NH ₄ -HPAN	92.0	9.90	36.7	1.99	0.006
5	羧甲基纤维素	LV-CMC	10.8	0.625	0.250	4.27	0.089
6	聚丙烯腈钾	KHPAN	0.571	0.831	41.4	2.23	0.003
7	磺化沥青	HFT-301	2.15	1.01	41.1	7.92	0.072
8	复合离子聚合物	FA-367	2.20	0.459	153	3.11	0.003
9	复合离子稀释剂	XY-27	35.2	65.5	88.6	7.31	0.068
GB4284-1984 标准允许值/(mg·L ⁻¹)			1.0	0.01	1.50	0.05	0.05

序号	处理剂	代号	生物降解性分析评价				毒性分析测试		
			BOD ₅	COD _{cr}	BOD ₅ /COD _{cr}	可降解性	浓度/%	EC ₅₀	生物毒性级别
1	氢氧化钠	NaOH					1.0	(0.1~1)×10 ⁴	微毒
2	碳酸钠	Na ₂ CO ₃	-1.82	30			1.0	(0.1~1)×10 ⁴	微毒
3	聚丙烯酸钾	KPAM	74.37	976	7.6	较难	1.0	>3×10 ⁴	无毒
4	聚丙烯腈铵盐	NH ₄ -HPAN	-163.43	923			2.0	>3×10 ⁴	无毒
5	羧甲基纤维素	LV-CMC	182.1	867	21.0	较易	1.0	>10 ⁵	无毒
6	聚丙烯腈钾	KHPAN	35.69	1257	2.8	难	1.0	(1~3)×10 ⁴	实际无毒
7	磺化沥青	HFT-301	122.57	849	14.4	较难	1.0	2×10 ⁴	实际无毒
8	复合离子聚合物	FA-367	145.46	1100	13	较难	0.5	>10 ⁵	无毒
9	复合离子稀释剂	XY-27	144.93	645	22.5	较易	1.0	>10 ⁵	无毒
GB 8978-1996 允许值/(mg·L ⁻¹)			30	150	≥15			>2.5×10 ⁴	

注: BOD₅负值表明钻井液处理剂对微生物有抑制作用。

废弃钻井液因处理剂护胶作用使其成为特殊的稳定胶体,会导致水体生态的自净能力下降,高分子处理剂化学需氧量(COD)严重超标富营养化,重金属元素(Pb、Cu、Cd、Hg、Ni、Cr等)富集对生物有毒害作用,高分子处理剂化学需氧量(COD)增加,给废弃钻井液处理带来很大难度。

废弃钻井液主要环保指标有化学需氧量

(COD_{cr})、生物需氧量(BOD₅)、油类、悬浮物(SS)及金属盐类(Pb、Cd、Cr、As、Hg等)^[5],主要来自钻井液处理剂、悬浮携带物^[1]。钾铵基、两性离子聚合物两种体系废弃钻井液环境可接收性评价试验,有害物质测定与多数处理剂一样生物毒性小,难以生物降解,直接排放会造成重金属和生物富集污染环境(见表6)。

表6 废弃钻井液有害物质评价分析

序号	钻井液体系	密度 /(g·cm ⁻³)	漏斗粘度 /s	滤失量 /mL	含砂量质量分数 /%	pH值	固相含量体积分数 /%	膨润土质量分数 /%	外观	
1	两性离子聚合物	1.02	47	6	0.1	7.0	0.2	1	灰黄色	
2	钾铵基聚合物	1.06	50	8	0.2	7.2	10	5	棕黑色	
序号	钻井液体系	Cr/(mg·kg ⁻¹)	Pd/(mg·kg ⁻¹)	Cd/(mg·kg ⁻¹)	Hg/(mg·kg ⁻¹)	As/(mg·kg ⁻¹)	F/(mg·kg ⁻¹)	Cu/(mg·kg ⁻¹)	Zn/(mg·kg ⁻¹)	油类 /(mg·kg ⁻¹)
1	两性离子聚合物	14.2	2.14	0.05	0.25	2.3	102.4	7.1	7.8	46.5
2	钾铵基聚合物	133	5.0	0.12	0.14	12.52	120.8	48.0	53.1	89.2

序号	钻井液体系	生物降解性分析评价				毒性分析测试		
		BOD ₅ /(mg·kg ⁻¹)	COD _{cr} /(mg·kg ⁻¹)	BOD ₅ /COD _{cr} /%	生物降解性	EC ₅₀ /(mg·L ⁻¹)	毒性分级	
1	两性离子聚合物	1.11×10 ²	1.16×10 ³	9.5	较难	10 ⁴ <EC ₅₀ <3×10 ⁴	微毒(实际无毒)	
2	钾铵基聚合物	5.14×10 ³	1.24×10 ⁵	4.1	难	10 ³ <EC ₅₀ <3×10 ⁴	微毒	

2.3 废弃钻井液的处理

废弃钻井液是一种含有大量金属离子、有机无机盐等物质的胶体,无害化处理困难,成本较高。从

钻井液处理剂检测、钻井液体系的选择、废弃钻井液的回收利用到固液分离无害化处理,全过程建立钻井液环保控制系统工程。

钻井液回收处理系统对已完井的钻井液回收、处理、调整性能后配送钻井液循环应用,减少废弃钻井液的排放。据不完全统计资料分析,废弃钻井液的回收和配送可节约 50% 钻井液处理剂,具有明显的社会 and 经济效益。

固化处理是废弃钻井液最常用的处理方法,无害化固化处理可以使水基废钻井液变成一种不可逆转的具有一定强度的常规固体材料,废弃钻井液污

染物被胶结在固化体中。固化体掩埋于地下不会对环境造成污染,固化处理后可即刻还耕,是一种安全环保的废弃钻井液处理方法。废弃钻井液无害化固化处理采用破胶固化处理,固化体具有一定强度,固化体浸出液分析检测达到《固化物浸泡液毒性分析》(GB 5086 - 2 - 1997)、《污水综合排放标准》(GB 8978 - 1996 II) 二级标准,无毒无污染(见表 7)。

表 7 废弃钻井液治理效果统计表

序号	井号	Pd /(mg·L ⁻¹)	Cd /(mg·L ⁻¹)	Hg /(mg·L ⁻¹)	Cu /(mg·L ⁻¹)	Zn /(mg·L ⁻¹)	石油类 /(mg·L ⁻¹)
1	ND1	0.133	0.22	0.005	0.005	0.025	0.45
2	ND3	0.127	0.016	0.005	0.005	0.0005	0.12
3	ND5	0.138	0.016	0.005	0.005	0.038	0.33
4	ND2	0.070	0.0005	0.005	0.005	0.022	0.18
5	ND8	0.147	0.012	0.005	0.005	0.410	0.17
6	ND9	0.166	0.018	0.005	0.005	0.425	0.31
GB 8978 - 1996 II 标准		≤1.2	≤0.1	≤0.05	≤1.0	≤5.2	≤12
序号	井号	pH 值	色度 /倍	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	COD _{cr} /(mg·L ⁻¹)	SS /(mg·L ⁻¹)	Cr ⁶⁺ /(mg·L ⁻¹)
1	D1-1-69	10-11	5	1730	44	132	0.002
2	D1-1-70	10-11	5	665	36	112	0.002
3	D1-1-16	10-11	5	807	56	113	0.002
4	D1-1-14	10-11	5	1540	52	125	0.002
5	D1-1-13	10-11	5	1520	60	121	0.002
6	D1-1-4	10-11	5	522	40	106	0.002
GB 8978 - 1996 II 标准		8~10	≤80		≤150	≤150	≤0.5

刻还耕。

3 钻井液环保的几点认识

(1) 建立钻井液体系、处理剂、废弃物的环保评价和处理系统工程,全过程地关注钻井液的环保问题已成为油田企业环保的工作重点。

(2) 钾铵基、两性离子聚合物体系废弃钻井液生物毒性小,难以生物降解,直接排放会造成重金属和生物富集污染环境。

(3) 废弃钻井液无害化固化处理是一种安全环保处理方法,不会对环境造成污染,固化处理后可即

参考文献:

- [1] 王蓉沙,等. 钻井液废弃物处理技术[M]. 北京:石油工业出版社,2001.
- [2] 赵雄虎,王凤春. 废弃钻井液处理研究进展[J]. 钻井液与完井液,2004,21(2).
- [3] 杨振杰. 环保钻井液技术现状及发展趋势[J]. 钻井液与完井液,2004,21(2).
- [4] 刘光全,等. 钻井液废弃物环境可接收性研究[J]. 钻井液与完井液,1999,16(3).

中国煤炭地质总局“钻探及泥浆新技术培训班”圆满结束

本刊讯 为认真落实《国务院关于加强地质工作的决定》的精神以及更好地为地质大调查服务,2007年3月23~28日,中国煤炭地质总局在水文地质局举办了钻探及泥浆新技术培训班。总局和水文局领导对此次培训非常重视,总局勘查技术处李生红副处长、水文局蒋向明副局长、水文局人力资源部符斌让处长出席了开班仪式并讲了话。该班由中国地质科学院勘探研究所教授级高级工程师许刘万、中国地质科学院探矿工艺研究所教授级高级工程师宋军、北京探矿工程研究所教授级高级工程师汤松然等专家授课。来自煤

田、冶金、地矿、有色、核工业、建材等 56 个地质勘探单位的 139 名学员参加了本期培训班。授课专家详细讲解了目前国内各种复杂地质条件下钻进新技术、地质钻探事故预防与处理、各种地质条件下泥浆新工艺、井漏和垮塌治理技术,并专门利用一天时间为学员进行了答疑。大家一致反应收获很大,受益匪浅。通过此次培训解决了很多施工过程中的疑难技术问题,大家纷纷要求今后要多举办类似的培训班。

(赵河发 供稿)