

陕北油田钻井废弃物中污染物分析

王 建,祁迎春,伍东东

(延安大学 石油工程与环境工程学院,陕西 延安 716000)

摘 要:以陕北采油区钻井废弃物为研究对象,分别依据《污水综合排放标》(GB8978-1996)和《农用污泥中污染物控制标准》(GB4284-84)对钻井废水和废钻井泥浆中的污染物进行了评价。结果表明,钻井废水呈弱碱性,色度为1000~5000,悬浮物含量在28600~87700 mg/L之间,COD达到2497.1~4465.8 mg/L,石油类间于3837~5768 mg/L之间,硫化物在496.4~764.5 mg/L,均远高于三级标准值。石油类和硫化物的含量达到《污水综合排放标》二级标准限值的数百倍。钻井废水中Cr和Zn的含量没有超标,部分井场Cd和Mn超标。废泥浆中Cd、Cr、Cu和Zn未超标,Mn含量低于土壤背景值。

关键词:钻井废弃物;硫化物;重金属;化学需氧量;石油烃

中图分类号:X741 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-602X(2017)03-0041-04

钻井废弃物是指钻井过程产生的多种作业废弃物(液)混合物,在钻井现场一般储存在泥浆池中,也称钻井废泥浆。钻井废弃物主要含有废钻井液、作业废液和钻井岩屑。废钻井液含有重金属、油类、膨润土、碱和化合物等^[1]。作业废液由各作业设备的清洗液、井液、污水等组成,有害物质主要是油类物质,有机处理剂、重金属及碱类物质^[1]。钻井岩屑是钻井泥浆循环分离回用系统分离出的大颗粒岩屑、砂和泥,同时含有钻井过程带出的石油,特征污染物为重金属和石油类^[2]。

钻井废弃物会对环境造成严重危害^[3],必须对其进行有效处理方可资源利用或排放^[4]。钻井废弃物的处理一般采用固液分离处理法,分离液处理后达标排放^[5-7],泥饼根据污染物含量情况排放或固化后填埋^[8-9],也可采用吸附技术、电化学技术、微生物处理技术处置^[4]。钻井地区的地质条件和钻井地层的差异性,导致钻井废弃物的污染特性也十分复杂^[2]。离心液和泥饼中的污染物分析,对于

后续处理方法的选择具有重要意义。本文以陕北地区石油井场钻井废弃物为研究对象,分析废水和泥浆中的主要污染因子,并与《污水综合排放标》(GB8978-1996)和《农用污泥中污染物控制标准》(GB4284-84)进行比较,为区域石油开采废弃物处理提供依据。

1 材料与方 法

1.1 样品的采集及处理方法

所用的钻井废弃物分别采自陕北采油区3个完钻井场的新鲜泥浆池,均使用同种水基钻井液,主要成分为聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素钠等。每口泥浆池按位置不同分别采集3个样品就地混合成1个样品。采回的钻井废泥浆静置后取上清液,作为钻井废水样品,测pH、色度、悬浮物、COD、石油类、硫化物、Cd、Cr、Cu、Zn和Mn;沉淀部分自然风干制作成废泥浆样品,研磨过1mm尼龙筛供Cd、Cr、Cu、Zn和Mn的测定,新鲜沉淀泥浆的含水率在45.9% -

55.1% 之间。

1.2 测定项目及方法

分析方法见表 1。

表 1 各项目分析方法

测定项目	测定方法
pH	玻璃选择电极法
色度	稀释倍数法
悬浮物(mg/L)	重量法
化学需氧量(mg/L)	重铬酸钾法
石油类(mg/L)	非色散红外吸收法
硫化物(mg/L)	碘量法
重金属(mg/kg)	火焰原子吸收分光光度法
含水率(%)	重量法

1.3 评价标准

对钻井废水中的污染物依据《污水综合排放标准》(GB8978-1996)进行评价^[10];废钻井泥样中重金属的含量根据《农用污泥中污染物控制标准》

(GB4284-84)^[11]进行评价。

2 结果与分析

2.1 钻井废水污染物分析

表 2 是钻井废水污染物测定结果,由表 2 可知,钻井废水 pH 值在 8.04 ~ 8.65 之间,未超出污水综合排放标准(GB8978-1996),其它指标均严重超标。废泥浆离心液为褐色,用稀释倍数法测得的色度在 1000 ~ 5000 倍之间,是《污水综合排放标》二级标准 12 ~ 62 倍。废泥浆离心液中悬浮物含量在 28.6 ~ 87.7 g/L 之间,是《污水综合排放标》三级排放标准的 71 ~ 219 倍,造成悬浮物严重超标是由于泥浆中含有大量的聚合物和泥砂。COD 值在 2497.1 ~ 4497.8 mg/L 之间,是污水综合排放三级标准 5 ~ 9 倍,有机污染物含量高。泥浆离心液中石油类含量在 3837 ~ 5768 mg/L 之间,硫化物的含量在 496.4 ~ 764.5 mg/L 之间,均是《污水综合排放标》二级标准限值的数百倍。

表 2 钻井废水综合污染指标分析

测定项目	钻井废水			污水综合排放标准(GB8978-1996)		
	1#	2#	3#	一级标准	二级标准	三级标准
pH	8.57 ± 0.12	8.04 ± 0.09	8.65 ± 0.04	6~9	6~9	6~9
色度(稀释倍数法)	1000(褐色)	5000(褐色)	1000(褐色)	50	80	—
悬浮物(mg/L)	87700 ± 1600	28600 ± 1300	85500 ± 3500	70	150	400
COD(mg/L)	2926.3 ± 52.3	4465.8 ± 495.2	2497.1 ± 215.4	60	120	500
石油类(mg/L)	4673 ± 48.3	5768 ± 609.9	3837 ± 389.2	5	10	20
硫化物浓度(mg/L)	764.5 ± 42.6	496.4 ± 68.5	634.1 ± 52.2	1.0	1.0	1.0

钻井废水中重金属的含量见表 3。Cd 和 Cr 为第一类污染物,能在环境或动植物体内蓄积,对人体健康产生长远不良影响者,因此污水综合排放标准(GB8978-1996)给出最高允许排放浓度严格控制,并未进行分级。由表 3 可知,1#和 3#井场钻井废水 Cd 含量超标,分别是国家标准值的 1.4 和 1.8 倍,2#井场 Cd 的含量没有超标。3 个井场钻井废水中 Cr 含量均未超标。2#井场钻井废水中 Cu 含量超过一级标准,但未超过二级标准限值,1#和 3#样品 Cu 含量未超一级标准。1#、2#、3#样品的 Zn 含量均未超一级标准。3 个井场钻井废水中 Mn 含量分别为 43.75 mg/L、5.08 mg/L 和 0.25 mg/L,其中,1#和 2#井场的钻井废水中 Mn 含量分别是三级标准的 8.75 倍和 2.02 倍,3#样品 Mn 含量未超一级标准。

不同钻井废水中重金属含量有所差异,主要与钻井过程中循环泥浆携带上来的井壁物质有关^[12]。

2.2 废钻井泥浆中重金属含量分析

废钻井泥浆中重金属的含量见表 4。由表 4 可知,干基泥样中 Zn 的含量在 196.52 ~ 334.51 mg/kg 之间,Cd 的含量在 0.03 ~ 0.56 mg/kg 之间,Cu 的含量在 65.67 ~ 117.17 mg/kg 之间,Cr 的含量在 93.72 ~ 473.23 mg/kg 之间。以《农用污泥污染控制标准》(GB2484-84)中污染物的控制值比较,干基泥样中这几种重金属含量均未超标。土壤锰的含量变幅很大,由痕迹 ~ 10000 mg/kg,平均为 850 mg/kg,大多数土壤锰的含量为 500 ~ 1000 mg/kg^[13]。废钻井干基泥样中 Mn 含量低于土壤平均含量,不会对土壤造成污染。

表3 钻井废水重金属含量分析(mg/L)

测定项目	钻井废水			污水综合排放标准(GB8978-1996)		
	1#	2#	3#	一级标准/最高允许排放浓度	二级标准	三级标准
Cd	0.14 ± 0.01	0.02 ± 0.00	0.18 ± 0.01	0.1	—	—
Cr	0.74 ± 0.01	1.05 ± 0.01	0.60 ± 0.00	1.5	—	—
Cu	0.14 ± 0.01	0.99 ± 0.01	0.12 ± 0.00	0.5	1.0	2.0
Zn	1.10 ± 0.10	0.73 ± 0.11	0.66 ± 0.01	2.0	5.0	5.0
Mn	43.75 ± 1.62	5.08 ± 0.02	0.25 ± 0.01	2.0	2.0	5.0

表4 废钻井泥浆重金属含量(mg/kg)

测定项目	废钻井干基泥样			农用泥浆中污染物质控制标准值(GB2484-84)	
	1#	2#	3#	pH < 6.5	pH ≥ 6.5
Cd	0.56 ± 0.02	0.03 ± 0.00	0.26 ± 0.01	5	20
Cr	473.23 ± 2.46	208.33 ± 0.25	93.72 ± 0.71	600	1000
Cu	117.17 ± 1.08	65.67 ± 0.60	82.67 ± 1.12	250	500
Zn	334.51 ± 2.22	196.52 ± 2.24	248.67 ± 0.73	500	1000
Mn	661.33 ± 3.23	503.69 ± 1.08	524.44 ± 2.56	—	—

3 讨论与结论

陕北采油区钻井废水为弱碱性,色度、COD、悬浮物、石油类和硫化物含量高,超标严重。Cd含量有超过最高允许排放浓度的现象,Cu含量有超过一级标准的点位。Mn含量超标较严重,达到三级标准的8.75。Cr和Zn未超标。在废泥浆中,Cd、Cr、Cu和Zn均未超过《农用污泥污染控制标准》(GB4284-84),泥样中Mn含量低于土壤平均自然背景值。

值得注意的是,钻井废水中硫化物含量很高,是《污水综合排放标》限制值的496.4~764.5倍。硫化物对污泥中重金属的形态和废水处理过程中COD的去除都有影响。有研究表明,硫离子能与重金属离子生成难溶的金属硫化物沉淀,使重金属从废水中去除^[14]。陈三理等^[15]研究表明,Na₂S、(NH₄)₂S对污泥中Cu、Zn、Cd、As有显著钝化作用,可有效降低这些重金属可交换态的含量,使其向碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态等稳定态转化。因此,高的硫化物含量对于废钻井泥浆中重金

属的钝化作用可一定程度降低重金属的污染。此外,硫化物可以促进水解和产酸微生物以及硫酸还原菌对高浓度有机废水中难生物降解的大分子有机物的降解,但当含量达到一定范围后,会干扰生物处理的正常进行,使有机物降解率下降^[16]。李克林等^[17]研究发现,对于印染废水和城市污水,水解硫化物含量分别低于53.76 mg/L、56.48 mg/L时,COD去除率在30%以上;当分别超过53.76 mg/L、56.48 mg/L但低于121.59 mg/L、141.84 mg/L时,受到抑制作用,去除率下降约10%,但仍能达到20%以上;进一步提高硫化物质量浓度,去除率保持下降,当超过153.74 mg/L、161.32 mg/L时,生化过程破坏。因此,对钻井废水进行单独处理时,应考虑硫化物的影响。

参考文献:

- [1]刘传亮. 新型油田废泥浆固液分离设备应用探讨[J]. 石油化工安全环保技术,2017(2):60-64.
- [2]沈晓莉,杨金忠,徐天有,等. 典型地区油气田水基钻井岩屑污染特征研究[J]. 环境污染与防治,2017,39(5):480-483.
- [3]何长明,李俊华,王佳. 废弃钻井液无害化处理技术的

- 研究[J]. 应用化工,2016,45(9):1792-1794.
- [4] 马磊,蒲晓林,张舒. 废弃钻井液处理技术研究进展及发展趋势[J]. 现代化工,2017,37(4):42-45.
- [5] 朱天菊,王兵,谢红丽,等. 土著水生植物对页岩气钻井废水中 Cu 和 Pb 的去除及富集特征[J]. 环境科学研究,2017,30(3):478-483.
- [6] 胡玉方,任勇,冯岐,等. UV/Co-TiO₂/PMS 体系催化氧化降解钻井废水的研究[J]. 广东化工,2017,44(3):45-47.
- [7] 吴新民,胡翠玲,薛晨,等. 陕北钻井废水深度处理试验研究[J]. 水处理技术,2013,39(11):120-124.
- [8] 丁文成,丁爱中,王小松,等. 含铬钻井泥浆固化及影响因素[J]. 环境工程学报,2009,3(8):1524-1528.
- [9] 乔川,欧阳峰,刘了,等. 钻井泥浆固化处置对土壤环境的影响[J]. 油气田环境保护,2013,23(5):41-43.
- [10] 中国国家环境保护总局. GB8978-1996,污水综合排放标准[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [11] 中国城乡建设环境保护部. GB2484-84,农用污泥中污染物控制标准[S]. 北京:中国标准出版社,1985.
- [12] 王泽恒,刘峰,王艳华. 陕北地区石油钻井泥浆中污染质分布特征[J]. 辽宁石油化工大学学报,2010,30(3):36-40.
- [13] 吴名宇,李顺义,张杨珠. 土壤锰研究进展与展望[J]. 作物研究,2005,19(2):137-142.
- [14] 王绍文,齐龙武. 硫化物沉淀法处理重金属废水的实践与发展[J]. 城市环境与城市生态,1993(3):41-44.
- [15] 陈三理,陶祥运,刘小红,等. 硫化物对城市污泥中重金属的形态分布与生物有效性影响[J]. 安全与环境学报,2017,17(1):283-290.
- [16] 李茵. 兼氧技术用于有机污泥的处理[J]. 化工环保,2002,22(3):13-15.
- [17] 李克林,程刚,朱振亚. 硫化物对兼氧污泥活性的影响[J]. 承德石油高等专科学校学报,2005,7(4):12-14.

[责任编辑 李晓霞]

Analysis of Pollutants in Northern Shaanxi Oilfield Drilling Waste

WANG JIAN, Qi Ying-chun, WU Dong-dong

(College of Petroleum Engineering and Environmental Engineering, Yan'an University,
Yan'an 716000, China)

Abstract: In order to provide theoretic background for drilling waste disposal, the drilling waste of oil wells which is in the Northern Shaanxi Oilfield was choosed to carry on the pollutants analysis. The drilling wastewater and waste mud were evaluated according to China national standard "integrated wastewater discharge standard" (GB 8978-1996) and "agricultural sludge pollution control standards" (GB 4284-84), respectively. Results showed that the drilling wastewater was weakly alkaline, and its colority, suspended solids, COD, petroleum and sulfide in the drilling wastewater ranged from 1000 to 5000 times, 28600 to 87700 mg/L, 2497.1 to 4465.8 mg/L, 3837 to 5768 mg/L and 496.4 to 764.5 mg/L, respectively. These pollution indicators had all seriously beyond of Grade-3 standard concentration limit of GB 8978-1996. Especially the degree of exceeding standard on petroleum and sulfide were more serious than others, which were hundreds times than Grade-2 standard concentration limit of GB 8978-1996. In the drilling wastewater, Cr and Zn were not exceeded, Cd and Mn exceeded standard in some well fields. In the drilling waste mud, Cd, Cr, Cu and Zn were not exceeded, Mn content was lower than the natural background value of soil.

Key words: drilling waste; sulfide; heavy metal; chemical oxygen demand; petroleum hydrocarbon