



聚合铝盐对海上聚合物型废弃水基钻井液的絮凝效能与机理

李斌^{1,2}, 韩超³, 严海源^{1,2}, 郭晓轩^{1,2}, 刘旭^{1,2}, 岳明³, 王恩全⁴, 孔令昊^{4,✉}

1. 中国海油海上钻完井液与固井重点实验室, 天津 300459; 2. 中海油田服务股份有限公司, 天津 300459; 3. 中海石油(中国)有限公司天津分公司, 天津 300459; 4. 中国科学院生态环境研究中心, 工业废水无害化与资源化国家工程研究中心, 北京 100085

摘要 聚合物型废弃水基钻井液具有极高的稳定性、难以固液分离, 是制约海上油田对其进行资源化循环利用的关键瓶颈问题。本研究采用聚合铝盐脱稳絮凝聚合物型废弃水基钻井液, 并研究了药剂碱化度、药剂投加量、搅拌速度、絮凝时间、絮凝温度等各个工艺参数对絮凝的影响, 筛选出最优的药剂配方与处理条件。对比了聚合铝盐与传统聚合硫酸铁的脱稳絮凝效果, 比较了固液分离性能等指标, 揭示了聚合铝盐的脱稳絮凝机理。研究表明, 聚合铝盐的最优的药剂配方与处理条件为: 药剂碱化度为 10%, 药剂投加量为 2.70%, 搅拌速率为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 絮凝时间为 60 s, 絮凝温度为 $20 \sim 70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。聚合铝盐对聚合物型废弃水基钻井液有良好的脱稳絮凝效果, 脱液率可达 75.1%, 泥饼含水率低至 34.17%, 滤液浊度 243 NTU。聚合铝盐对聚合物型废弃水基钻井液的脱稳絮凝机理为, 聚合铝盐较强的电中和能力大幅降低了废弃钻井液固体颗粒的 Zeta 电位; 同时, 聚合铝盐水解形成的高分子无机聚合物, 通过网捕卷扫作用, 形成粒径较大的絮体颗粒, 从而实现聚合物型废弃钻井液的高效固液分离。本研究为采用聚合铝盐脱稳絮凝聚合物型废弃水基钻井液提供了理论支撑和工艺参考。

关键词 聚合铝盐; 钻井液; 聚合物型; 脱稳絮凝; 固液分离

我国海洋油气资源丰富, 截至 2023 年底, 中国已探明海上石油储量达 $20 \times 10^9 \text{ t}$, 占全国总储量的 15%, 天然气储量达 $3.5 \times 10^{13} \text{ m}^3$, 占全国总储量的 20%^[1-3]。海上油气资源开发不仅是缓解国内能源压力的有效途径, 也是实现能源多元化战略的重要举措^[4]。国家“十四五”规划明确提出, 要进一步加强海洋油气资源勘探开发, 提升能源自主保障能力。因此, 海上油气开采对中国能源安全和可持续发展具有重要的战略意义。

钻井液是海上油田油气勘探钻孔过程中循环使用的流体, 具有冷却和润滑钻头、携带钻屑、平衡地层压力以及稳定井壁等多种功能, 被视为油气开采工业的“血液”^[5-6]。根据成分可将钻井液分为水基钻井液和油基两类^[7-8]。其中, 聚合物型水基钻井液由于具有安全、环保等特点, 被广泛应用在海上油气钻探作业中^[9]。该类钻井液主要由海水、多种有机高分子聚合物助剂、润滑剂、膨润土和加重材料等组成^[9-10]。聚合物型水基钻井液经过多次循环使用后因污染物、钻屑和原油等累积导致其性能下降, 成为废弃钻井液。据统计, 我国每年废弃钻井液的排放量高达 $200 \times 10^4 \sim 300 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。聚合物型废弃水基钻井液的含固量高达 30%~50%^[11], 有机物含量高达 $26 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, Zeta 电位低至 -40 mV , 其中的高分子聚合物包裹在固相表面通过静电空间位阻机制形成非牛顿流体高稳体系。在地层深处高温高压的作用下, 该类钻井液中的聚合物会发生部分分解产生丙烯酰胺和芳香烃类化合物, 加之混入了地层中的重金属和原油等污染物, 使之具有较强生物毒性, 处理不当会对海洋环境造成潜在污染^[12-16]。实现海上钻探平台上聚合物型废弃水基钻井液的资源化回用, 是解决其无害化的关键路径。

收稿日期: 2024-07-23 录用日期: 2024-12-04

基金项目: 中国海油集团公司十四五重大科技项目基金项目; 重大安全工程及绿色环保技术(KJGG-2022-17)

第一作者: 李斌(1984—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为油田环保, libin21@cosl.com.cn ✉通信作者: 孔令昊(1990—), 男, 博士, 副研究员, 研究方向为工业废水无害化与资源化, lhkong@rcees.ac.cn

目前,我国海上钻井平台聚合物型废弃水基钻井液的处理多采用“原位固液分离-滤液配浆回用”策略^[17-20]。由于海上钻井平台空间有限,所使用的絮凝剂必须兼具安全性和高效性,要求絮凝剂为非危险化学品,不引入影响滤液回用的离子,且絮凝处理时间需控制在数分钟之内。然而,常用的水处理絮凝剂如聚合硫酸铁(PFS)、聚合硫酸/氯化铝、聚合氯化铁等无机絮凝剂,以及聚丙烯酰胺、二烯丙基二甲基氯化铵等有机絮凝剂,均无法满足上述要求。其中,PFS和铝盐絮凝剂会引入硫酸根和铝离子,影响滤液的回用^[21];聚合氯化铁作为危险化学品无法在海上钻井平台上使用^[22];而聚合物型废弃水基钻井液中包含高浓度聚丙烯酰胺等高分子聚合物助剂,导致有机絮凝剂无效^[23]。因此,开发适用于海上钻井平台聚合物型废弃水基钻井液的安全高效固液分离的专用絮凝剂,成为制约海上油气绿色开采的重大技术难题。

尽管铁盐和铝盐絮凝剂不适用于聚合物型废弃水基钻井液处理,但我们发现其对聚合物型废弃水基钻井液表现出良好的絮凝效果,表明高价金属盐或可通过电中和和网捕卷扫原理实现聚合物型废弃水基钻井液的脱稳絮凝。研究表明,4价锆离子(Zr^{4+})的水解过程与铁铝相似,在弱酸和中性条件下产生与铁锰类似的 $[Zr_x(OH)_y \cdot nH_2O]_{4-x-y}$ ($x=1\sim 20, y=0\sim 4x$)等单核或多核氢氧化物络合物,为锆盐在絮凝方面的应用提供了理论依据^[24]。近年来,国内外研究初步发现锆盐絮凝剂在处理纸浆废水、含砷废水、高岭土废水和腐植酸废水等废水上表现出优良的性能^[25-27],初步证实了其实际应用的技术可行性。然而,锆盐絮凝剂对聚合物型废弃水基钻井液的絮凝效果、行为、絮体特征和絮凝机理仍然未知。

本研究拟制备不同碱化度的聚合锆盐絮凝剂,明确其对海上钻井平台聚合物型废弃水基钻井液的絮凝效果和最优条件,构建聚合物型废弃水基钻井液絮凝效能评价体系,揭示絮凝机理。本研究有望突破海上钻井平台聚合物型废弃水基钻井液高效分离回用技术瓶颈,为海上油气绿色清洁开采提供技术支撑和保障。

1 材料与方法

1.1 药剂与材料

本研究使用的聚合物型废弃水基钻井液来源于渤海某海上钻井平台,由树脂防塌剂、聚胺抑制剂、增粘提切剂、醇胺包被剂、合成酯润滑剂等高分子聚合物,钻井岩屑、加重材料等颗粒物,以及氯化钠、碳酸钠和氯化镁等无机盐组成,密度为 $1265\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,含水率为66.48%。八水合氧氯化锆($ZrOCl_2\cdot 8H_2O$)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氢氧化钠(NaOH)、水杨酸($C_7H_6O_3$)购自国药集团化学试剂有限公司;PFS购自巩义市宏源环保科技有限公司。

1.2 聚合锆盐合成方法

称取250 g的 $ZrOCl_2\cdot 8H_2O$ 溶解于一定量的超纯水中,定容至250 mL配制成 $1000\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液,取5份20 mL的溶液进行不同碱化度的处理。在快速搅拌下,向溶液中滴加不同量的氢氧化钠溶液($20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$),分别得到碱化度为10%、20%、30%、40%、50%的聚合锆盐。

1.3 脱稳絮凝实验步骤

量取100 mL聚合物型废弃水基钻井液倒入烧杯,使用程序控制混凝实验搅拌器(TG-132,上海同广科教仪器有限公司)以 $250\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速搅拌。吸取一定量的聚合锆盐溶液快速加入到烧杯中,搅拌一定时间后将处理后的废弃钻井液用中压滤失仪(ZNS-5A,北京路达路业试验仪器有限公司)进行压滤,压滤压力为0.7 MPa。改变聚合锆盐的药剂碱化度、药剂投加量、搅拌速度、絮凝时间和絮凝温度,探究各工艺参数对脱稳絮凝效果的影响并筛选出最优的工艺参数。

1.4 实验分析方法

固液分离性能采用脱液率、泥饼含水率、滤液浊度进行评估。脱液率为滤液体积与聚合物型废弃水基钻井液体积100 mL的比值;泥饼含水率根据《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221-2005)分析,通过滤饼在105℃烘干前后重量差计算;滤液浊度则采用浊度仪(2100Q,美国Hach公司)测定。颗粒粒径分布用激光粒度分析仪(Mastersizer 3000,英国Malvern公司)分析。沉降动力学通过钻井液在600 nm处吸光度的变化获得,其原理为液相中固体颗粒的浓度与其在600 nm波长处的吸光度成正比,通过测试1 cm比色皿中钻井液颗粒自然沉降过程中的吸光度变化,表征该处颗粒浓度随时间的动力学,其中,吸光度变化采用分光光度计(DR6000,美国Hach公司)分析。固相颗粒荷电特性用Zeta电位分析仪(ZS90,英国Malvern公司)分析。颗粒固相微观结构用电子显微镜(UB203i,重庆澳浦光电技术有限公司)分析。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对脱稳絮凝的影响

1) 药剂碱化度对脱稳絮凝的影响。在室温环境 (25 ℃) 下, 量取 100 mL 聚合物型废弃水基钻井液倒入烧杯中, 采用制作的不同碱化度的聚合铝盐药剂进行实验, 药剂投加量为 2.70%, 搅拌速度为 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 絮凝时间为 120 s, 所得结果如图 1 所示。随着碱化度的增加, 脱液率呈现出先升高再下降趋势, 当碱化度为 10% 时, 脱液率达到最高值, 为 75.1%, 同时, 泥饼含水率降低至最低值, 为 34.17%, 表明此时絮凝性能达到了最优状态。当碱化度达到 30% 时, 脱液率下降到 8.4%, 而泥饼含水率则升高到 64.27%; 当碱化度超过 30%, 脱液率和泥饼含水率趋于稳定, 表明过高的碱化度破坏了絮凝剂的絮凝效果。综合考虑工艺成本与处理效率, 聚合铝盐的碱化度应为 10%。

2) 药剂投加量对脱稳絮凝的影响。在室温环境 (25 ℃) 下, 量取 100 mL 聚合物型废弃水基钻井液倒入烧杯中, 采用碱化度为 10% 的聚合铝盐, 设置絮凝剂投加量依次为 0.68%、1.35%、2.03%、2.70%、3.38%、4.05%, 于烧杯中持续反应 120 s 进行絮凝实验, 所得结果如图 2 所示。当絮凝剂投加量分别为 0.68%、1.35%、2.03% 时, 脱液率分别为 8.3%、8.7%、10.5%, 泥饼含水率分别为 64.74%、64.19%、63.02%, 絮凝效果均较差。当絮凝剂达到 2.70% 的投加量时, 脱液率上升到 75.1%, 而泥饼含水率则下降到 34.17%, 絮凝效果良好。继续增加絮凝剂的投加量至 3.38% 和 4.05% 后, 脱液率和泥饼含水率进入了一个较稳定的阶段。综合考虑工艺成本与处理效率, 絮凝剂的最佳药剂投加量为 2.70%。

3) 搅拌速度对脱稳絮凝的影响。在室温 (25 ℃) 环境下, 量取 100 mL 聚合物型废弃水基钻井液倒入烧杯中, 采用碱化度为 10% 的聚合铝盐, 投加量为 2.70%, 依次设置搅拌速度为 50~400 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$, 并持续反应 120 s, 在烧杯中进行絮凝实验, 所得结果如图 3 所示。当搅拌速度分别设置为 50、100、150 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 脱液率分别为 6.2%、10.1%、19.4%, 泥饼含水率分别为 64.78%、64.05%、59.48%, 尽管絮凝过程显示出了缓慢的提升趋势, 但整体絮凝效果仍不理想。当搅拌速度达到 200 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 脱液率快速上升到 75.1%, 而泥饼含水率则迅速下降到 34.17%, 絮凝效果较好。

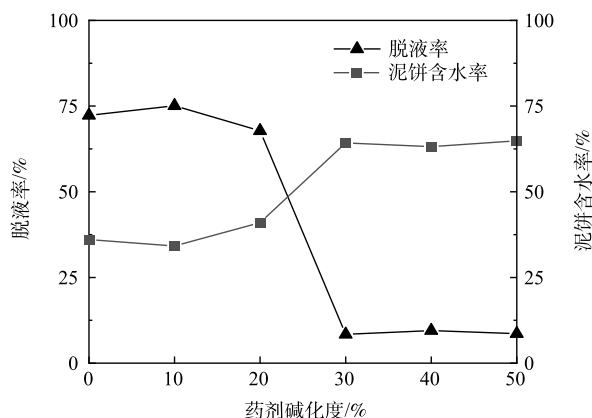


图 1 药剂碱化度对脱稳絮凝效果的影响

Fig. 1 Effect of agent alkalinity on destabilizing and flocculation

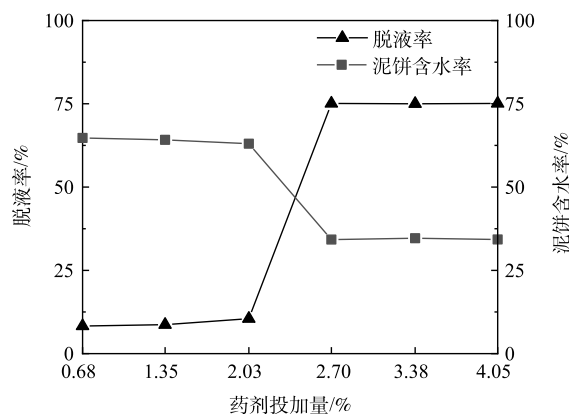


图 2 药剂投加量对脱稳絮凝效果的影响

Fig. 2 Effect of reagent dosage on destabilizing and flocculation

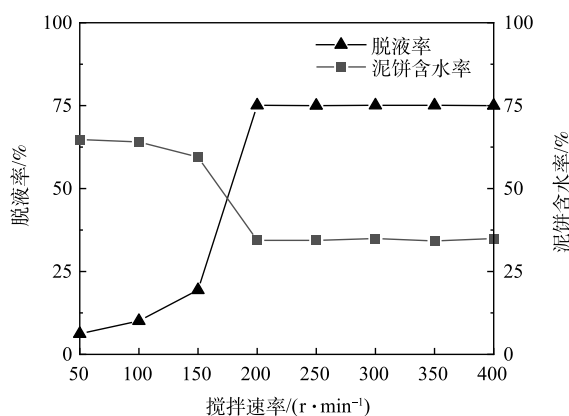


图 3 搅拌速度对脱稳絮凝效果的影响

Fig. 3 Effect of stirring speed on destabilizing and flocculation

当搅拌速度超过 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ，脱液率和泥饼含水率趋于稳定。综合考虑工艺成本与处理效率，最佳的搅拌速度为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

4) 絮凝时间对脱稳絮凝的影响。在室温环境 (25°C) 下，量取 100 mL 聚合物型废弃水基钻井液倒入烧杯中，采用碱化度为 10% 的聚合铝盐，投加量为 2.70%，搅拌速度为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ，设置絮凝时间为 20~180 s，在烧杯中进行絮凝实验。由图 3 可知，在低搅拌速度条件下，絮凝效果极差。因此，当搅拌停止后即认为絮凝停止，并立刻进行压滤，所得结果如图 4 所示。絮凝时间从 20 s 增加至 60 s，脱液率快速上升，达到最大值 75.1%，体系中的悬浮颗粒几乎全部被絮体吸附并沉降，标志着絮凝反应达到完全状态，而泥饼含水率则迅速下降至 34.17%，实现了高效的固液分离。继续增加絮凝时间，脱液率和泥饼含水率基本不再变化，说明絮凝剂能充分与聚合物型废弃水基钻井液混合并使产生的絮状物保持稳定状态。综合考虑工艺成本与处理效率，最佳絮凝时间为 60 s。

5) 絮凝温度对脱稳絮凝的影响。从地层深处排出的废弃钻井液温度较高，因此需要研究高温对聚合铝盐脱稳絮凝效果的影响^[28]。量取 100 mL 聚合物型废弃水基钻井液倒入烧杯中，采用碱化度为 10% 的聚合铝盐，投加量为 2.70%，搅拌速度为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ，絮凝时间为 60 s，设置絮凝温度为 20~70 $^\circ\text{C}$ ，在不同的温度下进行絮凝实验，所得结果如图 5 示。当絮凝温度从 20 $^\circ\text{C}$ 增至 70 $^\circ\text{C}$ ，脱液率和泥饼含水率并没有产生明显的变化，表明聚合铝盐的脱稳絮凝效果在 20~70 $^\circ\text{C}$ 内良好。

2.2 絮凝效能评估

1) 固液分离性能分析。目前海上废弃钻井液主要采用 PFS 作为絮凝剂，本研究比较了使用聚合铝盐和 PFS 絮凝后的固液分离性能：脱液率、泥饼含水率、滤液浊度 (图 6)。聚合铝盐和 PFS 的使用量均为 2.70%。使用聚合铝盐絮凝后的聚合物型废弃水基钻井液脱液率为 75.1%，泥饼含水率为 34.17%，滤液浊度为 243 NTU，满足用于再次配制聚合物型水基钻井液的要求。使用 PFS 絮凝后的聚合物型废弃水基钻井液脱液率为 72.3%，泥饼含水率为 37.80%，滤液浊度为 257 NTU。使用聚合铝盐絮凝后脱液率更高、泥饼含水率更低、滤液浊度更低，表明使用聚合铝盐比 PFS 能获得更好的脱稳絮凝效果。

2) 絮凝动力学分析。分析了采用聚合铝盐和 PFS 絮凝 60 s 后的废弃钻井液中颗粒的粒径分布，发现聚合铝盐絮凝后的 D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} (表示样品累积粒径分布百分数达到该值时所对应的粒径) 高于 PFS (表 1)。

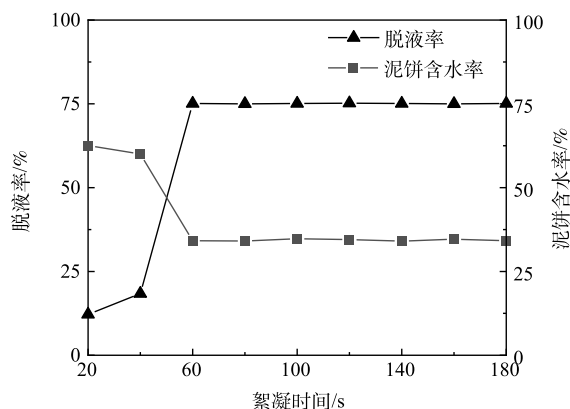


图 4 絮凝时间对脱稳絮凝效果的影响

Fig. 4 Effect of flocculation time on destabilizing and flocculation

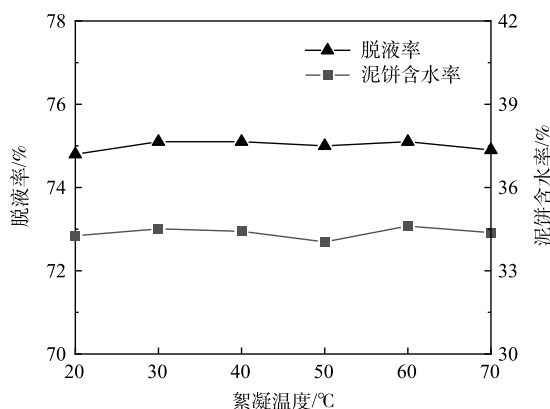


图 5 絮凝温度对脱稳絮凝效果的影响

Fig. 5 Effect of flocculation temperature on destabilizing and flocculation

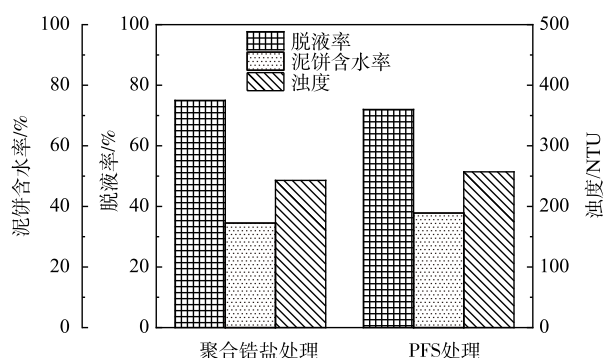


图 6 投加两种絮凝剂后的脱稳絮凝效果

Fig. 6 Destabilizing flocculation effect after adding two kinds of flocculants

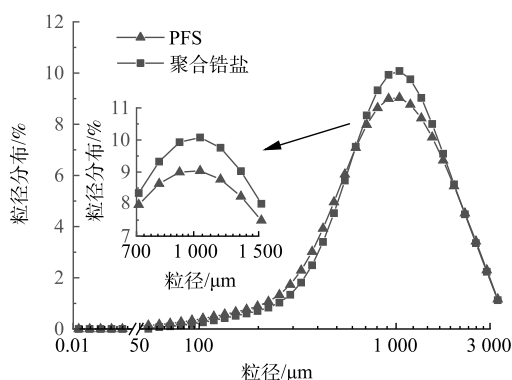
采用聚合铝盐絮凝后的废弃钻井液体系中颗粒的粒径相比采用 PFS 絮凝后的更大(图 7), 颗粒粒径 700~1 500 μm , 聚合铝盐明显高于 PFS, 表明聚合铝盐比 PFS 具有更高的网捕卷扫能力, 从而使得絮体颗粒粒径更大。

3) 沉降动力学分析。将絮凝后的聚合物型废弃水基钻井液搅拌均匀立即置于比色皿中, 测定

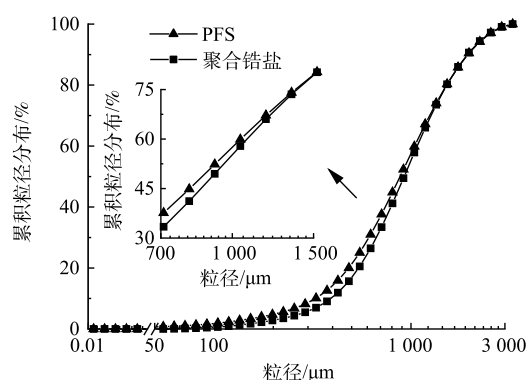
表 1 投加 2 种絮凝剂后的颗粒粒度分布

Table 1 Particle size distribution after adding two kinds of flocculants

絮凝剂	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$
聚合铝盐	455	1 080	2 210
PFS	356	955	2 080



(a) 粒径分布



(b) 累积粒径分布

图 7 投加两种絮凝剂后的颗粒粒径分布和累积粒径分布

Fig. 7 Particle size distribution and cumulative particle size distribution after adding two kinds of flocculants

600 nm 波长处的吸光度, 测量结果如图 8 所示。使用聚合铝盐和 PFS 处理聚合物型废弃水基钻井液后得到的上清液的吸光度分别为 1.221 和 1.332, 随静置时间的延长, 聚合铝盐絮凝后的聚合物型废弃水基钻井液得到的上清液的吸光度始终低于 PFS 絮凝后所得到的上清液的吸光度, 沉降 120 s 后, 聚合铝盐和 PFS 吸光度分别为 0.829 和 0.274, 变化曲线近似符合一级反应动力学, 反应速率常数分别为 0.018 4 和 0.067 3 min^{-1} , 表明聚合铝盐比 PFS 絮凝后絮体的沉降速度更快, 且处理同样时间后上清液吸光度更低。

2.3 絮凝机理

1) Zeta 电位分析。Zeta 电位是表征颗粒荷电性质的重要参数, 分析了聚合物型废弃水基钻井液的原始 Zeta 电位、分别使用聚合铝盐和 PFS 絮凝后废弃钻井液体系的 Zeta 电位(图 9)。聚合物型废弃水基钻井液的原始 Zeta 电位为 -28.1 mV, 具有较高的负电荷荷电, 这也是聚合物型废弃水基钻井液能够稳定性较高的原因^[29]。使用聚合铝盐絮凝后, 废弃钻井液体系的 Zeta 电位降到 -10.2 mV, 降低了 63.70%, 脱稳絮凝效果较好。使用 PFS 絮凝后, 废弃钻井液体系的 Zeta 电位降到 -13.5 mV, 降低了 51.96%。因此推测聚合铝盐脱稳絮凝聚合物型废弃水基钻井液的机理首先是电中和作用^[30], 聚合铝盐含有带 4 个正电荷的铝离子, 对荷负电的固体颗粒有较强的电中和作用, 从而使得

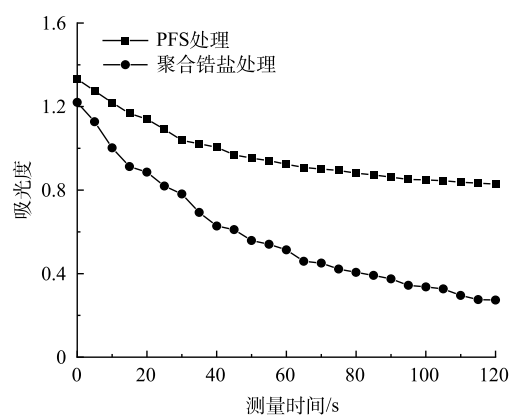


图 8 投加 2 种絮凝剂后颗粒的沉降动力学

Fig. 8 Settlement kinetics of particles after adding two kinds of flocculants

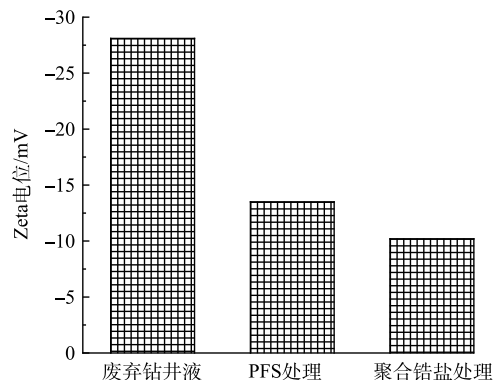


图 9 投加 2 种絮凝剂后的颗粒 Zeta 电位

Fig. 9 Zeta potential of particles after adding two kinds of flocculants

Zeta 电位大幅降低, 获得优于 PFS 的脱稳絮凝效果。

2) 固相微观结构。采用电子显微镜分析了聚合物型废弃钻井液脱稳絮凝前后的固相微观结构 (图 10), 废弃钻井液中分散着大量微小固相颗粒。采用 PFS 脱稳絮凝后, 形成了部分絮体, 固相颗粒增大。采用聚合锆盐脱稳絮凝后, 废弃钻井液中形成了较大的絮体, 颗粒明显增大, 且比采用 PFS 具有更大的絮体 (表 1)。以往研究表明, 聚合锆盐和聚合铁盐、聚合铝盐一样, 也可发生水解形成 $[\text{Zr}^{4+} \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{Zr}(\text{OH})^{3+} \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 等多核络合物, 并进一步形成无机高分子聚合物, 通过网捕卷扫作用形成大絮体。由于锆盐 (Zr^{4+}) 较铁盐具有更高的价态, 其电中和能力也更强, 导致聚合锆盐的絮凝效果较 PFS 更为优异^[24,30]。

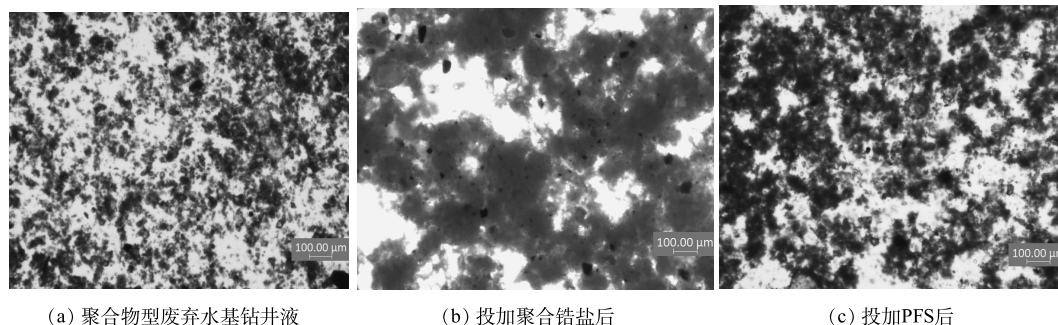


图 10 聚合物型废弃水基钻井液、投加聚合锆盐和 PFS 后的固相微观结构

Fig. 10 Microstructure of polymer waste water-based drilling fluid, after adding polymerized zirconium salt and polymerized ferric sulfate

3) 脱稳絮凝机理。聚合锆盐对聚合物型废弃水基钻井液的脱稳絮凝机理可分为 2 个阶段 (图 11)。第 1 阶段是吸附电中和阶段, 加入聚合锆盐后, 带高价正电荷的锆离子快速替代废弃钻井液中带负电的黏土矿物颗粒双电层中的低价阳离子, 通过吸附电中和作用降低其 Zeta 电位从而降低稳定性^[24,30]。第 2 阶段为网捕卷扫阶段, 聚合锆盐逐步水解生成大量复杂多核络合物, 进一步形成无机高分子聚合物, 对脱稳后的颗粒进行网捕卷扫, 生成大量大絮体从而实现絮凝^[24,30]。

3 结论

1) 聚合锆盐的最优的药剂配方与处理条件: 药剂碱化度为 10%, 药剂投加量为 2.70%, 搅拌速率为 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 絮凝时间为 60 s, 絮凝温度 $20 \sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ 均可。

2) 聚合锆盐对聚合物型废弃水基钻井液有良好的脱稳絮凝效果, 脱稳率可达 75.1%, 泥饼含水率低至 34.17%, 滤液浊度 243 NTU, 整体效果均优于 PFS。

3) 聚合锆盐对聚合物型废弃水基钻井液的脱稳絮凝机理: 聚合锆盐较强的吸附电中和力, 大幅降低了废弃钻井液黏土矿物颗粒的 Zeta 电位, 使其脱稳; 聚合锆盐水解形成的高分子无机聚合物, 通过网捕卷扫作用对脱稳后的颗粒进行网捕卷扫, 生成大絮体从而实现絮凝。

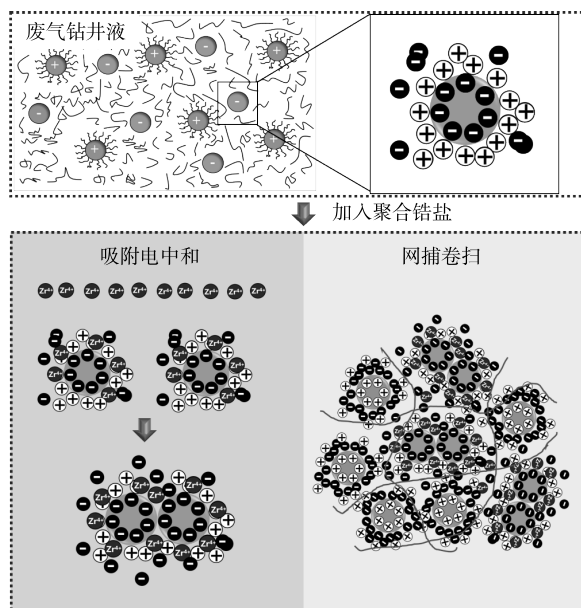


图 11 聚合锆盐脱稳絮凝机理

Fig. 11 Mechanism of destabilized flocculation of polymerized zirconium salt

参考文献

- [1] 宋瀚轩, 郭继香, 郑连杰, 等. 海上含油废物处理研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(8): 104-108.

- [2] 李继峰, 刘明. 中国能源发展: 改革开放四十年回顾与未来三十年展望[J]. 发展研究, 2019(3): 48-53.
- [3] 许萍, 杨晶. 2018年中国能源产业回顾及2019年展望[J]. 石油科技论坛, 2019, 38(1): 8-19.
- [4] 王子雯, 汪贵锋, 易春燕. 南海油气资源勘探开发形势分析[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2018, 38(20): 131-132.
- [5] 王兵, 孙越, 商佳俊, 等. BAP/O³ 复合氧化体系对 SMP 的降解性能[J]. 环境工程学报, 2024, 18(2): 335-342.
- [6] 徐俊文, 马国俊, 雷士博. 钻井废弃液处理技术的研究与应用[J]. 清洗世界, 2023, 39(1): 85-87.
- [7] 赵凌云. 高性能水基钻井液技术进展研究[J]. 西部探矿工程, 2020, 32(10): 53-54.
- [8] 冯萍, 邱正松, 曹杰, 等. 国外油基钻井液提切剂的研究与应用进展[J]. 钻井液与完井液, 2012, 29(5): 84-88.
- [9] 宋兆辉. 高性能水基钻井液处理剂研究进展及发展趋势[J]. 化学通报, 2024, 87(7): 831-837.
- [10] GAUTAM S, GURIA C, RAJAK V K. A state of the art review on the performance of high-pressure and high-temperature drilling fluids: Towards understanding the structure-property relationship of drilling fluid additives[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 213: 110318.
- [11] 曹广胜, 伊苇艺, 赵小萱, 等. 废弃钻井液脱出泥饼成分分析[J]. 当代化工, 2023, 52(7): 1632-1635.
- [12] 李明龙. 油田废弃钻井液无害化处理技术的研究[J]. 西部探矿工程, 2022, 34(1): 48-51.
- [13] SIDDIQUE S, KWOFFIE L, ADDAE-AFOAKWA K, et al. Oil based drilling fluid waste: an overview on environmentally persistent pollutants[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 195: 012008.
- [14] 谢水祥, 邓皓, 孙静文, 等. 油气田聚合物类钻井液添加剂分子结构与环境影响的相关性[J]. 环境工程学报, 2017, 11(12): 6477-6489.
- [15] 宫琦. 聚丙烯酰胺类油田化学剂生物毒性研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020.
- [16] 任庭飞. 钻井液用抗温抗盐降滤失剂 PA4 的合成及性能研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2020.
- [17] 谢水祥, 蒋官澄, 陈勉, 等. 利用化学强化分离-无害化技术处理废弃油基钻井液[J]. 环境工程学报, 2011, 5(2): 425-430.
- [18] 李林静. 废弃水基钻井液固液分离产水回用技术[J]. 化工环保, 2024, 44(2): 292-296.
- [19] 李琦, 纵瑞耘. 油田废弃钻井液处置技术研究[J]. 化工管理, 2024(14): 69-72.
- [20] 崔树清, 黄博华. 废弃钻井液减量化技术探讨[J]. 石油石化绿色低碳, 2022, 7(4): 49-53.
- [21] 祝学飞, 席云飞, 游伟. 水基钻井液硫酸铝污染处理工艺[J]. 钻井液与完井液, 2020, 37(2): 192-195.
- [22] 王健. 海洋钻井平台防腐技术的研究[J]. 设备管理与维修, 2019(14): 258-259.
- [23] 王恩全, 彭先佳, 何孟常, 等. 高分子聚合物型废弃钻井液的稳定机理及超声脱稳机制研究[J]. 环境科学学报, 2023, 43(12): 346-353.
- [24] 申粤. 铝盐混凝剂的混凝行为及机理研究[D]. 重庆: 重庆工商大学, 2021.
- [25] 任宏伟, 白小虎, 袁铁寒, 等. 聚合铝盐絮凝剂的制备及絮凝性能研究[J]. 当代化工研究, 2016(10): 102-103.
- [26] AYUKAWA B. Method of purification of waste water by treatment with zirconium salt[P]. US: 05/519866, 1976-12-14.
- [27] LAKSHMANAN D, CLIFFORD D, SAMANTA G. Arsenic removal by coagulation with aluminum, iron, titanium, and zirconium[J]. Journal American Water Works Association, 2008, 100(2): 76-88.
- [28] 单文军. 高温水基钻井液废弃物处理研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2010.
- [29] 张鑫倩. 油田作业废液稳定机理解析及高效脱稳实验研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2023.
- [30] 李金. 聚合氯化铝处理高藻水的混凝行为研究[D]. 重庆: 重庆工商大学, 2021.

(责任编辑: 曲娜)

Flocculation efficiency and mechanism of offshore polymer waste water-based drilling fluids by polymeric zirconium salts

LI Bin^{1,2}, HAN Chao³, YAN Haiyuan^{1,2}, GUO Xiaoxuan^{1,2}, LIU Xu^{1,2}, YUE Ming³, WANG Enquan⁴, KONG Linghao^{4,*}

1. CNOOC Key Laboratory of Offshore Drilling Fluids and Cementing, Tianjin 300459, China; 2. China Oilfield Services Limited, Tianjin 300459, China; 3. Tianjin Branch of CNOOC(China) Co., LTD., Tianjin 300459, China; 4. National Engineering Research Center of Industrial Wastewater Detoxication and Resource Recovery, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

*Corresponding author, E-mail: lhkong@rcees.ac.cn

Abstract Polymer waste water-based drilling fluid exhibits extremely high stability and is difficult to achieve solid-liquid separation, which is a key bottleneck restricting its recycling in offshore oil fields. In this study, polymerized zirconium salt was employed to destabilize and flocculate water-based drilling fluid. The effects of various process parameters, including the alkalization degree of the agent, dosage, stirring speed, flocculation time and temperature, on the flocculation process were systematically investigated. The optimal reagent formulation and treatment conditions were determined. The destabilization and flocculation performance of polymeric zirconium salt were compared with those of traditional polymeric ferric sulfate, focusing on solid-liquid separation efficiency and other performance metrics. The mechanism of destabilization and flocculation by polymeric zirconium salt was also elucidated. The results showed that the optimal formulation and treatment conditions for polymeric zirconium salt were as follows: an alkalization degree of 10%, a dosage of 2.70%, a stirring speed of 200 r·min⁻¹, a flocculation time of 60 s, and a flocculation temperature of 20 °C~70 °C. Polymeric zirconium salt demonstrated excellent destabilization and flocculation performance for polymer-based waste water-based drilling fluids, achieving a dewatering rate of 75.1%, a mud cake water content as low as 34.17%, and a filtrate turbidity of 243 NTU. The destabilization and flocculation mechanism of polymeric zirconium salt involves its strong charge neutralization ability, which significantly reduces the Zeta potential of solid particles in the waste drilling fluid. Furthermore, the hydrolysis of polymeric zirconium salt generates high-molecular-weight inorganic polymers that form larger floc particles through a sweep flocculation mechanism, thereby enabling efficient solid-liquid separation. This study provides theoretical support and practical guidance for the use of polymeric zirconium salt in destabilizing and flocculating polymer-based waste water-based drilling fluids.

Keywords polymerized zirconium salt; drilling fluid; polymer; destabilizing flocculation; solid-liquid separation