



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109607900 B

(45) 授权公告日 2022.02.01

(21) 申请号 201811585868.7

C02F 11/00 (2006.01)

(22) 申请日 2018.12.25

C02F 103/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 丁予涵

申请公布号 CN 109607900 A

(43) 申请公布日 2019.04.12

(73) 专利权人 肇庆市珈旺环境技术研究院

地址 526238 广东省肇庆市高新区工业大道21号登骏数码城3楼

(72) 发明人 侯浩波 雷杰妮 刘石香 崔骏

何雯婧 李政家

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普

通合伙) 43114

代理人 张伟 魏娟

(51) Int. Cl.

C02F 9/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

一种油气田钻井废液及泥屑的无害化处理方法

(57) 摘要

本发明公开了一种油气田钻井废液及泥屑无害化处理方法。该方法对油气田钻井废液采用混凝联合高级氧化技术,对钻井泥屑进行固化稳定化处理,将钻井废液中的有机质有效脱除,且将泥屑中的有毒有害成分包胶在固化体中,降低有毒有害物质的迁移性,使之符合危险废物填埋污染控制标准(GB 18598-2001),安全填埋。

1. 一种油气田钻井废液及泥屑的无害化处理方法,其特征在于:将油气田开采过程中水基钻井泥浆进行固液分离,得到钻井废液和钻井泥屑;所述钻井废液通过混凝沉淀后,采用 H_2O_2 /UV法进行高级氧化处理;所述钻井泥屑采用固化材料进行固化处理;所述固化材料包括由HAS、钢渣粉和生石灰组成的固化剂;

所述固化剂由以下质量份组分组成:

HAS 65~80份;

钢渣粉15~21份;

生石灰5~7份;

所述固化剂与钻井泥屑的质量之比为20~45 : 55~80;

所述固化材料还包括铁盐和标准砂;

所述铁盐与钻井泥屑的质量比为4~6 : 55~80;

所述铁盐为氯化铁;

所述标准砂与钻井泥屑和钻井废液的质量比为5~10 : 55~80。

2. 根据权利要求1所述的一种油气田钻井废液及泥屑的无害化处理方法,其特征在于:所述混凝沉淀采用PAM作为混凝剂,PAM的添加量为0.02~0.06mg/L,水力条件为:先200~400r/min搅拌3~8min,再40~80r/min搅拌3~8min,静置沉淀10~25min。

3. 根据权利要求1所述的一种油气田钻井废液及泥屑的无害化处理方法,其特征在于:所述 H_2O_2 /UV法中, H_2O_2 的摩尔量为钻井废液中COD总摩尔量的0.5~2倍,pH=6~9,UV反应时间为1~3h。

4. 根据权利要求1所述的一种油气田钻井废液及泥屑的无害化处理方法,其特征在于:所述标准砂的二氧化硅含量>96wt%,含泥量小于0.2wt%,烧失量小于0.04wt%,粒度范围为0.08~2mm。

一种油气田钻井废液及泥屑的无害化处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种油气田钻井废液及泥屑的无害化处理方法,具有涉及一种混凝结合高级氧化处理油气田钻井废液以及采用固化处理油气田钻井泥屑的方法,属于石油开采污染物处理技术领域。

背景技术

[0002] 页岩气作为一种较为清洁、低碳、高效的燃料被大量的开采使用,但页岩气在开采过程中会引发一系列的环境问题,如水力压裂带来的水体污染以及钻井过程中产生的钻井废液,其主要特征是COD难降解、重金属浓度高、浊度高、色度大,严重污染了地表水及地下蓄水层;同时产生的大量岩屑污泥,含有高浓度的重金属及各种表明活性剂,对周边生态环境造成巨大压力。

[0003] 随着油气田开采的深入,钻井废液及泥屑的产量逐年走高。据不完全统计,钻一口深3000~4000m的油气井产生的钻井废液约300m³,我国具有这样钻井深度的油气田非常多,并且随着钻井技术的成熟,钻井深度逐渐加深。这将会带来大量的钻井废液。每年产生的钻井废液及泥屑正在以一个庞大的基数在递增,原因是每年我国有很多油气田被开采,如2015年长庆油气田预计总数达3000口钻井,胜利油气田已投入开发68个油气田。这些钻井废液及泥屑如果任其排放,必将对生态环境造成巨大影响,同时也会制约企业发展。

[0004] 钻井废液及泥屑的处理技术方法较多,在参考了国内外文献资料的基础上,总结了常用的几种钻井废液处置方法:分散处理法、循环使用法、回收再利用法、化学强化固液分离法,前三种成本较低,操作简单,但存在相同的问题:都不是污染物最终处置方法且对设备要求较高。另有回注法、生物处理法、坑内密封法虽然对环境的影响较小,但费用极高;还有焚烧法、坑内密封法和盐穴法式是常用于处理泥屑的方法,但处理费用昂贵。因此,急需寻找一种对油气田钻井废液处理效果好且性价比高的处理方法。

发明内容

[0005] 针对现有技术中油气田钻井废液及泥屑处理方法存在的技术问题,本发明的目的是在于提供一种简单高效、灵活的能够实现对油气田钻井废液及泥屑的低成本、无害化治理的方法。

[0006] 为了实现上述技术目的,本发明提供了一种油气田钻井废液及泥屑的无害化处理方法,其特征在于:将油气田开采过程中水基钻井泥浆进行固液分离,得到钻井废液和钻井泥屑;所述钻井废液通过混凝沉淀后,采用H₂O₂/UV法进行高级氧化处理;所述钻井泥屑采用固化材料进行固化处理;所述固化材料包括由HAS、钢渣粉和生石灰组成的固化剂。

[0007] 优选的方案,所述混凝沉淀采用PAM作为混凝剂,PAM的添加量为0.02~0.06mg/L,水力条件为:先200~400r/min搅拌3~8min,再40~80r/min搅拌3~8min,静置沉淀10~25min。

[0008] 本发明针对钻井废液的特殊水质,对多种混凝剂进行了尝试,优选采用有机混凝

剂PAM用于处理钻井废液。如采用无机混凝剂PAC(聚合氯化铝)时,随着PAC加入量增大,钻井废液中NTU去除量逐渐减小,可见投加PAC对废水的NTU去除起到负面影响,可能是PAC对该种有机物含量高的水质不能起到很好的混凝效果;同时随着PAC加入量增大,废水中剩余COD含量先减小后增大,但都比不加PAC时含量要高,可见PAC对去除废水中的COD起负面影响。而采用PAM对钻井废水有很好的混凝效果,主要原因可能是以下几点:1) 钻井废水的性质。废水样来自水基钻井液的高倍稀释物,其中参杂一些泥屑细颗粒和大量高浓度的添加剂(防塌剂、加重剂、润滑剂、膨润土等),这些添加剂大多是人工合成的高分子有机物或是自然的高分子有机物。PAM作为有机混凝剂对废水中的有机污染物有很好的混凝作用。2) PAM自身结构特点。PAM长链大分子结构,很容易吸附废水中的微小颗粒,发生共沉淀。分子中含有的大量活性基团(羟基,酰胺基等),与钻井废液中表面活性剂、膨润土等有机污染物及无机颗粒发生高分子吸附架桥、电中和作用,形成稳定的大矾花,慢慢沉淀,使废水变得澄清。

[0009] 本发明的PAM的添加量以及水力条件对钻井废液的混凝效果起到明显影响。当PAM投加量在0.04mg/L时,COD去除效果是最好的。COD去除量随着PAM投加量增加出现先增加后降低的趋势。PAM对COD去除存在一个适宜的浓度范围如0.02~0.06mg/L。原因在于PAM的长链结构能够吸附、裹挟废水中的细微颗粒及颗粒群,而长成大颗粒沉淀下来;如果用量不够,不足以形成结实的“桥”,导致矾花细碎不易沉降;PAM用量太多,微粒表面附着太多的混凝剂,没有空隙与其他颗粒进行吸附架桥作用,且覆盖在表面的PAM中有很多亲水性官能团,使絮体更加分散,不利于混凝的进行当PAM投加量超过0.04mg/L时COD去除率下降。主要原因可能是PAM作为高分子有机混凝剂,在适宜范围内可以起到混凝的作用但超过适宜量后则会贡献COD,使得出水水质恶化。

[0010] 本发明的水力条件相对于絮凝剂的选择和用量来说,是影响混凝效果的次要因素。细微颗粒的有效碰撞,通常有5种方式实现,布朗运动、紊流剪切、层流剪切、紊流惯性的碰撞及颗粒的沉降速度差。发生在层流和紊流的水力运动对混凝起着非常重要的作用,尤其是流体的紊流运动。故适宜的搅拌速度和搅拌时间对混凝的效果起着非常关键的作用。本发明的混凝剂先在废水中发生混合效益,再发生絮凝反应。混合过程有2个关键因素,一是要迅速,二是要混合均匀。完成这两点需要强剪切力,且时间不宜过长。混合是发生絮凝的前提,只有混合完成的好才能保证絮凝的顺利进行。絮凝过程要适当的慢,需要弱剪切力。弱剪切力一方面可以增加颗粒间的有效碰撞,另一方面不会搅坏已形成的絮体颗粒。所以水力条件对混凝效果是另一重要因素。

[0011] 本发明通过正交试验得出最佳混凝工艺条件为PAM投加量0.04mg/L,水力条件为先高速(300r/min)搅拌5.5min,后低速(60r/min)搅拌5.5min,静置沉淀时间为15min。在混凝最佳条件下处理钻井废液,NTU去除率为98.59%,出水无色透明,COD去除率为36.40%。

[0012] 优选的方案,所述 H_2O_2 /UV法中, H_2O_2 与钻井废液中COD总摩尔量的0.5~2倍,pH=6~9,UV反应时间为1~3h。

[0013] 本发明的钻井废液经过混凝沉淀所得混凝沉淀物可以与钻井泥屑一起固化处理。

[0014] 现有技术中的高级氧化方法很多,本发明针对钻井废液的特点,特别是针对在经过混凝沉降后钻井废液中有有机质成分的特点,选择了 H_2O_2 /UV法对钻井废液进行处理。现有的高级氧化方法如UV法、Fenton法、Fenton/UV法等。单独用紫外灯照射对钻井废液有一定

的处理效果。出水水质较澄清,有悬浮颗粒物,但出水COD值降低的幅度小;Fenton处理由于要在反应始终调节pH,一方面对水质有稀释作用,另一方面加入亚铁盐造成水质混浊呈现黄褐色,同时出水的COD比较高。Fenton/UV效果优于Fenton,出水清澈无沉淀,但溶液呈淡黄色有大量气泡。而采用本发明的 H_2O_2 /UV法出水COD值最低,水质澄清无沉淀清澈无沉淀,仅有微量气泡。

[0015] UV法,废水样100ml,倒入UV反应装置,打开UV灯,开始计时30min后反应完毕,待试样冷却至室温测COD。

[0016] Fenton法:废水样100ml,置于磁转子搅拌器上,转速800r/min,根据 $Fe^{2+}:H_2O_2=1:3$, $H_2O_2:COD$ (摩尔比)为1,称取相应的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 H_2O_2 ,先用10%NaOH(质量分数)溶液和25% H_2SO_4 (体积分数)溶液调节pH值范围在2.9~3.1(反应过程的始终均要保持在在该范围),先加入铁盐,再加入 H_2O_2 总量的1/2并计时,反应进行15min时加入剩余部分的 H_2O_2 。反应进行30min时,调节pH值范围在 6 ± 0.5 ,离心过滤取上清液测COD。

[0017] Fenton/UV法:废水样100ml,置于磁转子搅拌器上,转速800r/min,根据 $Fe^{2+}:H_2O_2=1:3$, $H_2O_2:COD$ (摩尔比)为1,称取相应的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 和 H_2O_2 ,先加入铁盐,再加入 H_2O_2 总量的1/2并计时,反应进行7.5min时加入余下的 H_2O_2 ,反应15min,Fenton反应结束,然后将反应液倒入UV反应装置,打开UV灯并计时,进入紫外反应阶段,反应进行15min,完毕后取出溶液冷却至常温测水样COD。

[0018] H_2O_2 /UV法:废水样100ml倒入UV反应装置,根据 $H_2O_2:COD=1$ 投加相应的 H_2O_2 ,打开UV灯并开始计时,反应30min后取出水样,冷却至室温测COD。

[0019] 本发明的 H_2O_2 /UV法中,随着 $H_2O_2:COD$ 的摩尔比的增加,COD去除率先增大后减小。当 $H_2O_2:COD$ 的摩尔比小于2时,COD的去除率几乎呈直线增长,当 $H_2O_2:COD$ 的摩尔比超过2时,COD的去除率直线下降。适宜的 H_2O_2 能够降解COD,但过量的 H_2O_2 会贡献COD。COD在中性、偏碱性的环境中有很好的去除效果。碱性条件下没有中性条件下COD的去除效果好,酸性越强,去除效果越差。主要原因是在UV/ H_2O_2 降解污染物的过程中,酸性的条件下会抑制脱氢反应的进行。随着反应时间的延长,COD的去除率逐渐增大。当反应时间 ≤ 1 h时,COD的去除率增长幅度较大;当反应时间 > 1 h时,COD的去除率增长幅度变缓慢。

[0020] 本发明的 H_2O_2 /UV联用法中影响因素较多,其中三个因素A($H_2O_2:COD$)、B(pH)、C(反应时间)是COD去除率(Y%)的重要影响因素;三因素影响顺序依次为 $C>B>A$;三因素之间的交互作用对COD去除率的影响顺序为 $AB>BC>AC$ 。首先是反应时间会对COD去除率产生最大的影响,当 H_2O_2 和COD的摩尔比调整到最佳比、pH为中性时,随着反应时间的延长,COD的去除率逐渐增大,随着反应时间的进行,COD的去除率增长缓慢,故选择反应时间范围1~3h。首先是 H_2O_2 和COD的摩尔比是影响反应效果的重要因素,作为优选, $H_2O_2:COD=1.8\sim 2.7$ 时,污染物去除效果较好;进一步研究发现,pH值也会对COD去除率的影响,当 H_2O_2 和COD的摩尔比调整到最佳比时,COD在中性、偏碱性的环境中有很好的去除效果,因此将pH值控制在6~9的范围合适。

[0021] 本发明的 H_2O_2 /UV法中优化组合条件为 $H_2O_2:COD=1.25$, $pH=7.5$,UV光照时间2h;COD去除率90.16%。

[0022] 优选的方案,所述固化剂由以下质量份组分组成:HAS 65~80份;钢渣粉15~21份;生石灰5~7份。

- [0023] 优选的方案,所述固化剂与钻井泥屑的质量之比为20~45:55~80。
- [0024] 优选的方案,所述固化材料还包括铁盐和标准砂。
- [0025] 较优选的方案,所述铁盐与钻井泥屑的质量之比为4~6:55~80。
- [0026] 本发明在固化过程中适当掺入少量水,保证混合物的水固比为0.25~0.45mg:1mL。
- [0027] 较优选的方案,所述铁盐为氯化铁。
- [0028] 优选的方案,所述标准砂与钻井泥屑的质量之比为5~10:55~80。
- [0029] 较优选的方案,所述标准砂的二氧化硅含量>96wt%,含泥量小于0.2wt%,烧失量小于0.04wt%,粒度范围为0.08~2mm。
- [0030] 本发明的固化剂对钻井泥屑有固化效果:1)随着固化剂掺量的增加,泥浆搅拌均匀且不易发生沉淀。主要原因在于固化剂中的HAS能够对钻井泥屑进行改性。2)随着固化剂掺量的增加,固化体的泌水量大幅减小。原因主要是钢渣粉在激发剂(HAS中得的熟料和生石灰均可激发钢渣粉的活性)的激发下遇水迅速发生水化反应,HAS、钢渣粉及生石灰水化反应会消耗大量的水。故随着固化剂掺量的增加固化体的渗水量逐渐减少。3)随着固化剂掺量的增加固化体的干缩现象得到改善。主要原因是HAS固化剂改善了浆体的保水性,将水分保存在固化体结构内,减少了水分蒸发量。4)随着固化剂掺量的增加固化体强度增大。主要原因在于在固化剂可以固化泥屑,当还有富足时可以增长强度。虽然采用单一的固化剂对钻井泥屑有一定的固化效果,但效果并不佳,如出现块体数天无法成行形,无法脱模,轻微按压表面没有硬度,并且出现泌水和干缩现象。主要原因是钻井泥屑中成分复杂,有机质含量高(83.2%),有机质会严重影响固化效果。有机质含有胡敏酸及富啡酸,当这两种有机酸达到一定的浓度时会影响水化反应,其中富啡酸可瓦解水化产物。另外钻井泥屑成泥状,颗粒微小,粒径范围约0.1~1mm,固化材料的颗粒大部分粒径范围在3~10mm,导致固化体内部结构松散不成形,使得固化体强度低于0.25MPa。
- [0031] 本发明进一步在固化剂采用固化剂的基础上配入了铁盐及标准砂,组合使用后对钻井泥屑的固化效果具有明显的协同增效作用。本发明将铁盐的加入对浆体的成型有明显的帮助,同时使得泌水量明显减少。主要原因是铁盐除了具有混凝效果外还具有破乳作用。钻井泥屑并未进行破乳处理,而铁盐的加入,对泥屑起到一定的破乳作用,另外铁盐在碱性环境下生成氢氧化铁胶体,与氢氧化钙、水化硅铝酸钙、C-S-H、水化铁酸钙等水化产物相互交融,协同固化钻井泥屑。而标准砂的加入,固化效果明显提升,主要原因可能是,标准砂的加入降低了整个固化体系中有机的含量。不同的有机质含量对固化体的抗压强度的影响不同,存在一个浓度限制(4.3%)。即当有机质含量低于4.3%时,有机质含量增加对强度有积极影响;当有机质含量高于4.3%时,有机质含量增加对强度有消极影响。标准砂的加入提高了体系的砂率,改善了浆体的保水性。且标准砂在固化体系中充当细骨料,填补泥屑与固化剂之间空隙,让整个固化体结构更密实。良好的颗粒级配可以改善浆体的保水性,利于强度的增长。因此,三者按适当的比例组合使用,对钻井泥屑的固化效果明显提升,可以减少泌水量,固化体强度增大。
- [0032] 优选的方案,所述固化材料按适当的比例添加在钻井泥屑中,对其进行固化处理。固化后的钻井泥屑COD浸出浓度低于GB8978-1996一级标准限值;总镉的浸出毒性低于GB18598-2001限值。COD及总镉28d龄期时的浸出率均随着固化材料掺量的增加逐渐降低。

以55~80份钻井泥屑为参照,当HAS(4000型)固化剂掺量为40份,铁盐掺量为5份,标准砂掺量为5份时固化效果最优。

[0033] 本发明的HAS为现有技术中已经公开报道的HAS固化剂(中国专利(CN1067663C,申请号CN98113594.3申请日:1998-06-12,土壤固化剂),其制备方法为:HAS主要是工业废渣、石膏、水泥熟料及母料通过机械活化而成的灰渣胶凝材料。按照一定的配比称取高炉渣、矿渣、磷渣、粉煤灰的液态渣(占总质量的80%以上),添加石膏、水泥熟料及母料在容器中搅拌均匀后进行机械活化。

[0034] 本发明利用固化材料固化钻井泥屑的具体方法:称取原料导入拌合锅,加料的顺序依次是钻井泥屑,固化剂,水,铁盐等,先慢速搅动2min,停档,刮去器壁上的砂浆,再快速搅拌3min,使得浆体均匀细滑为宜。用勺分三次将浆体灌入模具中(7.07cm*7.07cm*7.07cm),每次加到槽内的1/3即可,用直径1~2cm的圆棍沿着内壁捣10下,静置30min后重复上述步骤。在灌浆的过程中,由于灌浆前后停滞的时间较长,浆体发生分层沉淀后需要手动搅拌均匀后再灌浆,灌浆完成后编号并将模具搬到阴凉避光的地方放置。24h后手指轻轻按压块体表面,没有明显变形且具有一定硬度则可脱模。将脱模后的固化体置于标准养护箱中养护7d、14d、28d。到相应龄期去除进行抗压强度的测定。

[0035] 本发明以抗压强度、COD浸出浓度及总镉的浸出毒性为评价指标进行固化试验,确定固化材料的选择和配比。

[0036] 固化体的抗压强度(无侧限抗压强度)是指固化体在没有侧向压力的条件下,所能承受的最大轴向压力的极限强度。通常被用于评价固化体的固化效果。一般来说,无侧限抗压强度越大,则固化效果越好。抗压强度好的固化体易于进行废物资源化利用。固化体的抗压强度会随着龄期的延长有所增长,故抗压强度需在一定的龄期下才有意义。一般有3d、7d、14d、28d、90d的龄期。本文中选取的是7d、14d、28d的龄期。参照生活垃圾卫生填埋处理技术规范(GB50869-2013),固化体的抗压强度大于0.25MPa(包含0.25MPa),抗压强度的测量设备是NYL-300型压力试验机。

[0037] 毒性浸出是指固化体在经水或其他溶液浸沥后其中的有毒和有害成分从固化体迁移到环境中,污染环境的过程。固化体毒性浸出是固化效果的重要评价指标之一。我国主要参照硝酸硫酸法(HJ/T299-2007)进行。以硝酸硫酸混合液为浸提剂,模拟当废物经不规范的填埋处置,堆存或经过无害化处理后废物土地利用时,其中的有毒有害的成分在酸性降水的作用下,从废物中迁移到周边环境。在实验室的环境下模拟垃圾渗滤液中毒性的浸出状况。根据实验室的条件可采取翻转振荡或是水平振荡。本文试验采用翻转振荡。对镉和COD做浸出试验,得到浸出液的浓度。

[0038] 与现有方法相比,本发明技术方案的有益效果为:

[0039] 本发明技术方案利用高级氧化技术处理和固化稳定化处理技术无害化处理油气田钻井废液及泥屑,钻井废液采用 H_2O_2 /UV能大大降低COD浓度,水质澄清无沉淀,而钻井泥屑采用HAS固化剂、标准砂和铁盐组合物作为固化材料不仅固定住泥屑中的水分,且能降低泥屑中COD和镉的浸出浓度,大大降低了对环境的二次污染。

附图说明

[0040] 图1为本发明实施例1~4中利用四种高级氧化技术对油田钻井废液处理效果图,

其中 (a) 从左至右分别为 H_2O_2 /UV、UV处理效果图, (b) 为单独Fenton法处理效果图, (c) 为Fenton/UV联用法处理效果图。

[0041] 图2为实施例5油田钻井废液中COD去除率随 H_2O_2 与COD摩尔比的变化曲线图。

[0042] 图3为实施例6油田钻井废液中COD去除率随pH值的变化曲线图。

[0043] 图4为实施例7油田钻井废液中COD去除率随反应时间的变化曲线图。

[0044] 图5为实施例8中 H_2O_2 :COD (摩尔比)、pH值和反应时间三种控制因素中,两者间交互作用对COD去除率的影响。其中 (a) 为 H_2O_2 :COD (摩尔比) 和pH值的交互作用对COD去除率的影响; (b) 为pH值和反应时间的交互作用对COD去除率的影响; (c) H_2O_2 :COD (摩尔比) 和反应时间的交互作用对COD去除率的影响;

[0045] 图6为实施例15~21制得的样品,COD浸出率与龄期的关系;

[0046] 图7为实施例15~21制得的样品,总镉浸出率与龄期的关系。

具体实施方式

[0047] 为了便于理解本发明,下文将结合说明书附图和较佳的实施例对本发明做更全面、细致地描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体实施例。

[0048] 本发明的方法中涉及的水基钻井泥浆来源于重庆某页岩气公司油气开采地。将油气田开采过程中水基钻井泥浆进行固液分离,得到钻井废液和钻井泥屑;所述钻井废液采用PAM混凝沉淀,PAM投加量0.04mg/L,水力条件为先高速(300r/min)搅拌5.5min,后低速(60r/min)搅拌5.5min,静置沉淀时间为15min。在混凝最佳条件下处理钻井废水,NTU去除率为98.59%,出水无色透明,COD去除率为36.40%。固液分离出混凝沉淀物;分离沉淀物后的油田钻井废液COD浓度为1495.72mg/L,采用 H_2O_2 /UV法进行高级氧化处理;钻井泥屑镉超出危险废物鉴别标准(GB5085.3-2007)的5.5倍,COD超出污水综合排放标准(GB8978-1996)的4.2倍,采用固化材料进行固化处理。

[0049] 以下实施例中的高级氧化方法和固化方法均是采用上述方法中的钻井废液和钻井泥屑作为实验对象。

[0050] 以下实施例中所用的钢渣粉取自武钢,为灰白色无定型粉末状,粒径范围为0~10mm。主要成分如下表:

试验用的钢渣化学成分(wt%)						
[0051]	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	T-Fe	FeO
	10.28	2.34	41.84	8.79	8.75	15.22

[0052] 生石灰为灰白色的无定形粉末,有效氧化钙含量81.68%。

[0053] HAS土壤固化剂:比重为3.10,堆积密度约为1.04g/cm³,呈灰色细粉末状,细度3170cm²/mg,X荧光的检测结果见下表:

成份	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃
[0054] 含量 (%)	11.03	30.51	7.256	39.13	2.692

[0055] 实施例1

[0056] UV法:

[0057] 原材料为:油田钻井废液、UV灯,其处理方法为:取废水样100ml,倒入UV反应装置,打开UV灯,开始计时,30min后反应完毕,待试样冷却至室温后测COD浓度;

[0058] 实施例2

[0059] Fenton法:

[0060] 原材料为:油田钻井废液、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 、NaOH溶液和 H_2SO_4 ,其处理方法如下:

[0061] (1) 取废水样100ml,置于磁转子搅拌器上,转速为800r/min,根据 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:3$, $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ (摩尔比)为1,称取相应的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 ,先用10%NaOH(质量分数)溶液和25% H_2SO_4 (体积分数)溶液调节pH值范围在2.9~3.1(反应过程的始终均要保持在该范围);

[0062] (2) 先加入铁盐,再加入 H_2O_2 总量的1/2并计时,反应进行15min时加入剩余部分的 H_2O_2 。反应进行30min时,调节pH值范围在 6 ± 0.5 ,离心过滤取上清液测COD;

[0063] 实施例3

[0064] Fenton/UV法:

[0065] 原材料为:油田钻井废液、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 、NaOH溶液、 H_2SO_4 和UV灯,其处理方法如下:

[0066] (1) 与实施例2步骤(1)相同;

[0067] (2) 先加入铁盐,再加入 H_2O_2 ,反应15min后倒入UV反应装置,打开UV灯,开始计时,150min后反应完毕,待试样冷却至室温后测COD浓度。

[0068] 实施例4

[0069] H_2O_2 /UV法:

[0070] 原材料为:油田钻井废液、 H_2O_2 和UV灯,其处理方法如下:

[0071] 取废水样100ml倒入UV反应装置,根据 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}=1$ 投加相应的 H_2O_2 ,打开UV灯并开始计时,反应30min后取出水样,冷却至室温测COD。

[0072] 根据实施例1-4进行试验,反应结果见表1,反应效果见图1。

[0073] 表1高级氧化实验结果

[0074]	方法	外观	原水COD浓度	出水COD浓度
			(mg/L)	(mg/L)
	UV	无沉淀,有淡黄色悬浮颗粒	1495.72	1375.88
[0075]	Fenton	红棕色,混浊有沉淀	1495.72	946.54
	Fenton/UV	清澈无沉淀,有微量气泡	1495.72	630.75
	H_2O_2 /UV	清澈无沉淀,呈现浅黄色,有气泡	1495.72	450.89

[0076] 从实施例1~4可以看出, H_2O_2 /UV法相对其他高级氧化方法具有明显较好的氧化效果。

[0077] 以下实施例5~7为实施4的单因素控制试验,实施例8为实施例4的双因素控制试验。

[0078] 实施例5

[0079] 取废水样100ml,调节pH值为6,调节 $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD}$ 摩尔比在0.5-3之间,投加相应的

H₂O₂, 打开UV灯并开始计时, 反应时间1小时。

[0080] 实施例6

[0081] 取废水样100ml, 按照H₂O₂:COD摩尔比为2的比例投加H₂O₂, UV灯反应时间为1h, 调节溶液pH值在2-10之间。

[0082] 实施例7

[0083] 取废水样100ml, 按照H₂O₂:COD摩尔比为2的比例投加H₂O₂, 调节pH值为6。反应时间到3小时截止。

[0084] 实施例8

[0085] 为了获得高效的去除效果, 优化H₂O₂/UV工艺的各项参数条件, 以H₂O₂:COD(摩尔比)、pH值、反应时间为因素, COD的去除率(%)为效应值。控制因素水平见表2。

[0086] 表2控制因素水平

[0087]	控制因素	H ₂ O ₂ :COD (摩尔比)	pH 值	UV 反应时间
	1	0.5	6	1
[0088]	2	1.25	7.5	2
	3	2	9	3

[0089] 实验步骤具体如下:

[0090] (1) 取废水样100ml, 按照H₂O₂:COD摩尔比为0.5的比例投加H₂O₂, 调节pH值为6、7.5、9, 反应时间为1、2、3小时, 共计9个样品;

[0091] (2) 取废水样100ml, 按照H₂O₂:COD摩尔比为1.25的比例投加H₂O₂, 调节pH值为6、7.5、9, 反应时间为1、2、3小时, 共计9个样品;

[0092] (3) 取废水样100ml, 按照H₂O₂:COD摩尔比为2的比例投加H₂O₂, 调节pH值为6、7.5、9, 反应时间为1、2、3小时, 共计9个样品;

[0093] (4) 对油田钻井废液进行上述无害化处理, 并对这27个样品进行COD浓度测定。

[0094] 应用Design-Expert软件设计试验, 将实施例1-8进行二次多项式回归模型拟合, 并对二次多项式模型进行方差分析, 结果见表3。

[0095] 表3二次多项式模型的方差分析

[0096]	变异来源	平方和	自由度	均方	F	P _{rob} >F
	模型	17836.64	9	1981.85	15.34	0.0008
	A1	11.03	1	11.03	0.085	0.7786
	B1	992.51	1	992.51	7.68	0.0276
	C1	1278.18	1	1278.18	9.89	0.0163
	AB	2851.50	1	2851.50	22.07	0.0022
	AC	189.32	1	189.32	1.47	0.2653
	BC	1606.08	1	1606.08	12.43	0.0096
	A2	1303.77	1	1303.77	10.09	0.0156
	B2	3281.40	1	3281.40	25.40	0.0015

C2	5275.56	1	5275.56	40.84	0.0004
----	---------	---	---------	-------	--------

[0097] 研究发现, (1) 随着 H_2O_2 :COD摩尔比的增加,COD去除率先增大后减小。当 H_2O_2 :COD的摩尔比小于2时,COD的去除率几乎呈直线增长,当 H_2O_2 :COD的摩尔比超过2时,COD的去除率直线下降。所以选择 H_2O_2 :COD范围在0.5~2.0之间对COD的去除率更有效; (2) COD在中性、偏碱性的环境中有很好的去除效果,酸性越强,去除效果越差。主要原因是在UV/ H_2O_2 降解污染物的过程中,酸性的条件下会抑制脱氢反应的进行,故选择pH的范围在6~9为佳; (3) 随着反应时间的延长,COD的去除率逐渐增大。当反应时间 $\leq 1h$ 时,COD的去除率增长幅度较大;当反应时间 $> 1h$ 时,COD的去除率增长幅度变缓慢,故选择反应时间范围1-3h; (4) 模型P值为0.0008 (< 0.01 ; $F=15.34$),说明模型的回归效果显著,三个因素A (H_2O_2 :COD)、B (pH)、C (反应时间)对COD去除率(%)影响的顺序依次为 $C>B>A$; (5) 3因素之间的交互作用对COD去除率的影响顺序为 $AB>BC>AC$ 。

[0098] 油田钻井废液最佳无害化处理方式就是使用高级氧化技术,其中 H_2O_2 /UV效果最佳。当 H_2O_2 :COD=1.25, pH=7.5,反应时间为2h时,COD去除率最高,达到90.16%,COD浓度从1495.72降到147.18mg/L。

[0099] 以下实施例中国化材料的制备需要原材料为:油田钻井泥屑、HAS固化剂、钢渣粉、生石灰、铁盐。

[0100] HAS固化剂的制备方法为:按照一定的配比称取高炉渣、矿渣、磷渣、粉煤灰的液态渣(占总质量的80%以上),添加石膏、水泥熟料及母料在容器中搅拌均匀后进行机械活化。

[0101] 实施例9

[0102] 按照掺量为80份HAS、15份钢渣粉、5份生石灰制成固化剂A1;

[0103] 再添加20份的A1固化剂加入掺量为80份的钻井泥屑中,水固比为0.3。

[0104] 实施例10

[0105] 按照实施例9制备固化剂A1,添加20份的A1固化剂和5份铁盐加入掺量为80份的钻井泥屑中,水固比为0.3。

[0106] 实施例11

[0107] 按照实施例9制备固化剂A1,添加掺量为30份的A1固化剂加入掺量为70份的钻井泥屑中,水固比为0.3。

[0108] 实施例12

[0109] 按照实施例9制备固化剂A1,添加30份的A1固化剂和5份铁盐加入掺量为70份钻井泥屑中,水固比为0.3。

[0110] 实施例13

[0111] 按照实施例9制备固化剂A1,添加35份的A1固化剂加入掺量为65份钻井泥屑中,水固比为0.3。

[0112] 实施例14

[0113] 按照实施例9制备固化剂A1,添加35份的A1固化剂和5份铁盐加入掺量为65份钻井泥屑中,水固比为0.3。

[0114] 将实施例9~14实验结果如表4所示。

[0115] 表4固化剂A1的固化效果

[0116]

编号	浆体性质	硬化成型	强度	干缩现象	泌水量
----	------	------	----	------	-----

实施例9	浆体均匀	5d后表面绵软	无	严重	较多
实施例10	浆体均匀	5d后表面绵软	无	严重	少量
实施例11	浆体均匀	5d后表面绵软	无	轻微	较多
实施例12	浆体较均匀	5d后表面绵软	无	轻微	少量
实施例13	浆体较均匀	5d后表面硬化	0.15MPa	无	无
实施例14	浆体较均匀	5d后表面硬化	0.2MPa	无	无

[0117] 实施例15

[0118] 按照掺量为65份HAS、21份钢渣粉、7份生石灰制成固化剂A2；

[0119] 再添加20份的A2固化剂、5份的标准砂、5份的铁盐加入掺量为75份的钻井泥屑中，水固比为0.5。

[0120] 实施例16

[0121] 按照实施例15制备固化剂A2，再添加30份的A2固化剂、5份的标准砂、5份的铁盐加入掺量为65份的钻井泥屑中，水固比为0.5。

[0122] 实施例17

[0123] 按照实施例15制备固化剂A2，再添加35份的A2固化剂、5份的标准砂、5份的铁盐加入掺量为60份的钻井泥屑中，水固比为0.5。

[0124] 实施例18

[0125] 按照实施例15制备固化剂A2，再添加35份的A2固化剂、7份的标准砂、5份的铁盐加入掺量为58份的钻井泥屑中，水固比为0.5。

[0126] 实施例19

[0127] 按照实施例15制备固化剂A2，再添加35份的A2固化剂、10份的标准砂、5份的铁盐加入掺量为55份的钻井泥屑中，水固比为0.5。

[0128] 实施例20

[0129] 按照实施例15制备固化剂A2，再添加35份的A2固化剂、15份的标准砂、5份的铁盐加入掺量为50份的钻井泥屑中，水固比为0.5。

[0130] 实施例21

[0131] 按照实施例15制备固化剂A2，再添加40份的A2固化剂、5份的标准砂、5份的铁盐加入掺量为55份的钻井泥屑中，水固比为0.5。

[0132] 将实施例15~21实验结果如表5所示。

[0133] 表5固化剂A2的固化效果

编号	浆体性质	硬化成型	强度	干缩现象	泌水量
实施例 15	浆体均匀	5d 后表面绵软	有		较多
实施例 16	浆体均匀	5d 后表面绵软	有		少量
实施例 17	浆体均匀	5d 后表面绵软	有		较多

[0134]

[0135]	实施例 18	浆体均匀	5d 后表面绵软	有		少量
	实施例 19	浆体均匀	5d 后表面硬化	有	无	无
	实施例 20	浆体均匀	5d 后表面硬化	有	无	无
	实施例 21	浆体均匀	5d 后表面硬化	有	无	无

[0136] 对实施例15~21进行浸出实验,浸提液采用浓硫酸和浓硝酸质量比为2:1与纯水混合而成,混合后的溶液的pH值为3.15~3.25。浸出试验参照固体废弃物毒性浸出硝酸硫酸法(HJ/T299-2007)方法进行。浸出液中COD的测定参照水质化学需氧量的测定快速消解分光光度法(HJ/T399-2007)方法进行;镉的测定方法参照电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)方法进行。

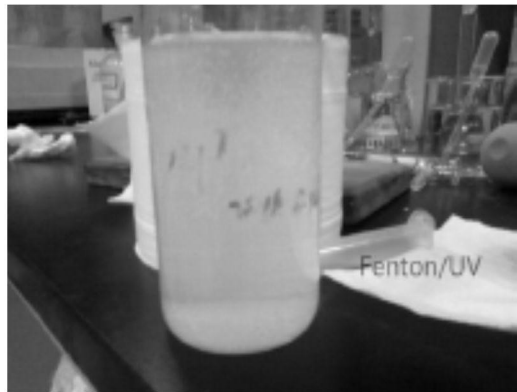
[0137] 本发明意外发现,28天龄期固化体浸出液pH未超标。相应龄期内COD、镉浸出率见图6和图7。随着龄期的增长,COD的浸出率逐渐降低。说明固化效果随着固化剂掺量的增加逐渐变好。固化剂可以将泥屑中的还原性物质固定在固化体中,降低镉的浸出。实施例15~21固化体COD浸出率随龄期的变化规律比较接近。7d、14d龄期时COD浸出率大幅降低,28d龄期的COD浸出率降低较平缓。主要原因在于7d龄期时水化反应活跃,泥屑中的大部分还原性物质被固结,故降低幅度大;到28d龄期时水化反应趋于完成,反应进行缓慢,故28d龄期的COD浸出率降低较平缓。其中COD的浸出率最低的是实施例21,最差的是实施例20。



(a)



(b)



(c)

图1

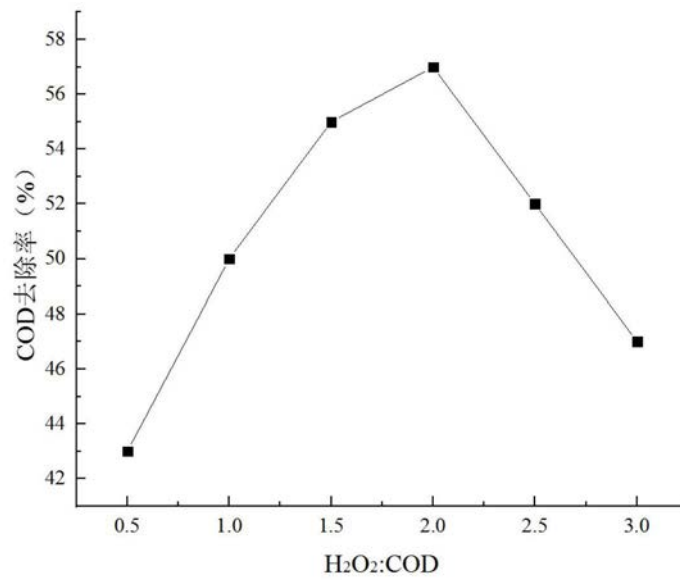


图2

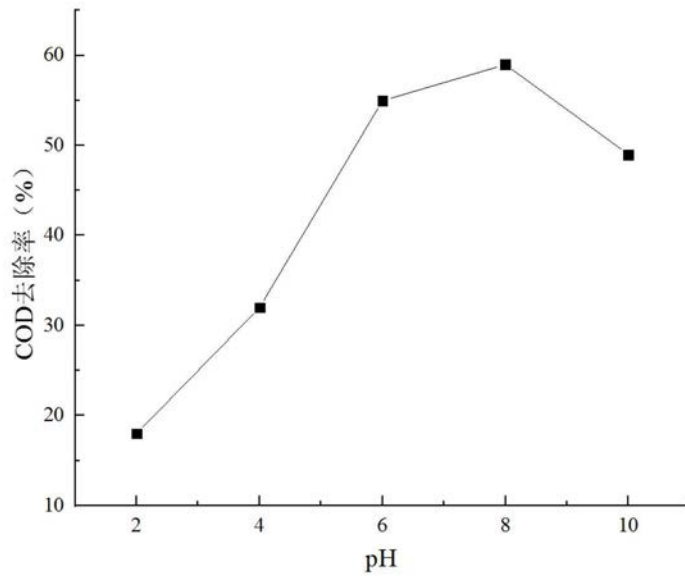


图3

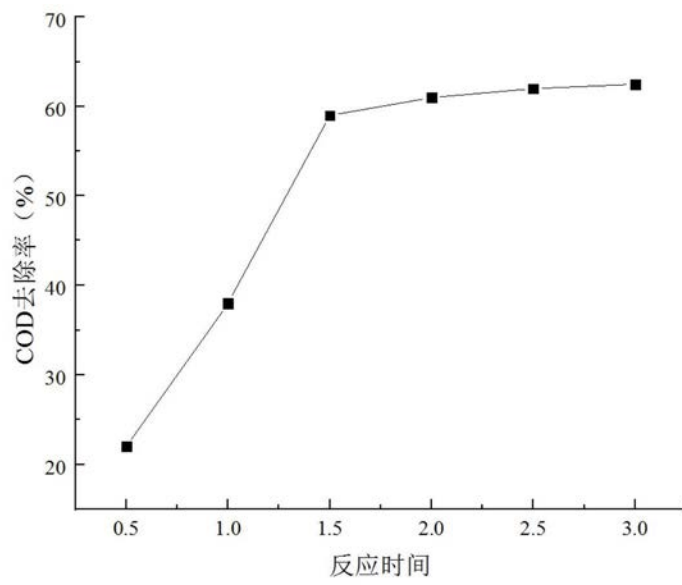
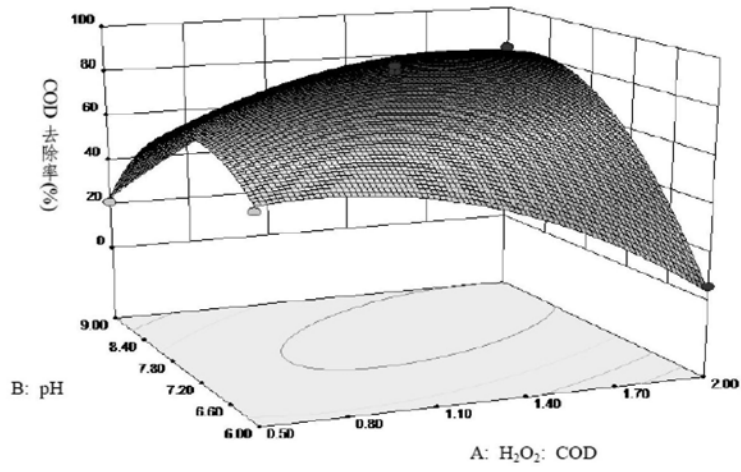
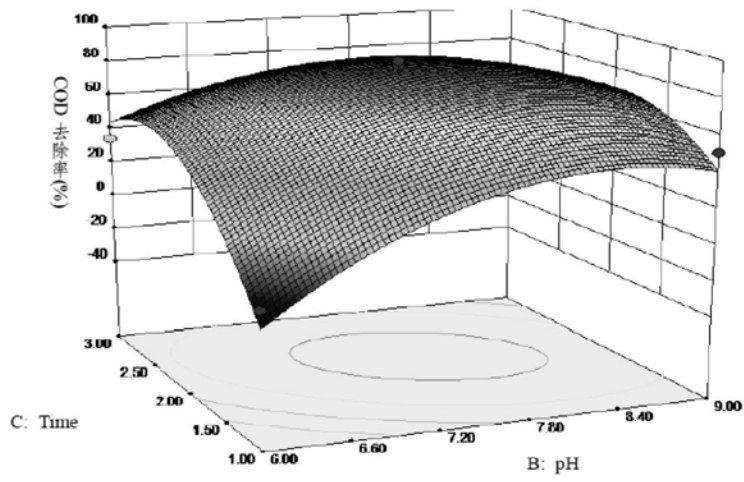


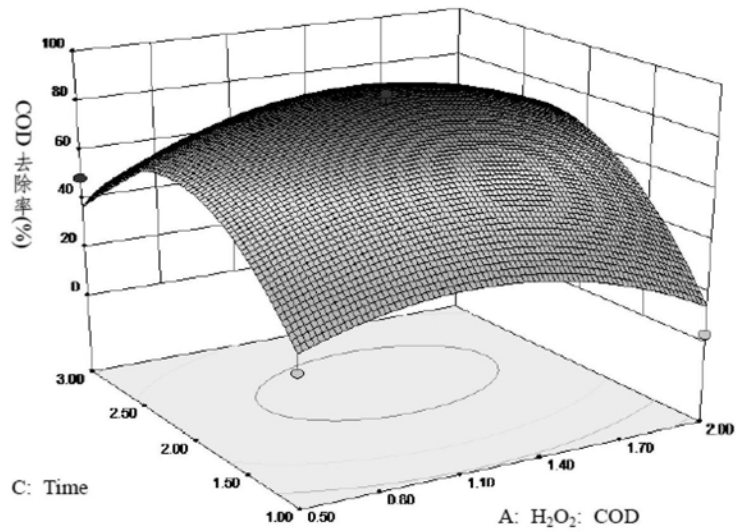
图4



(a)



(b)



(c)

图5

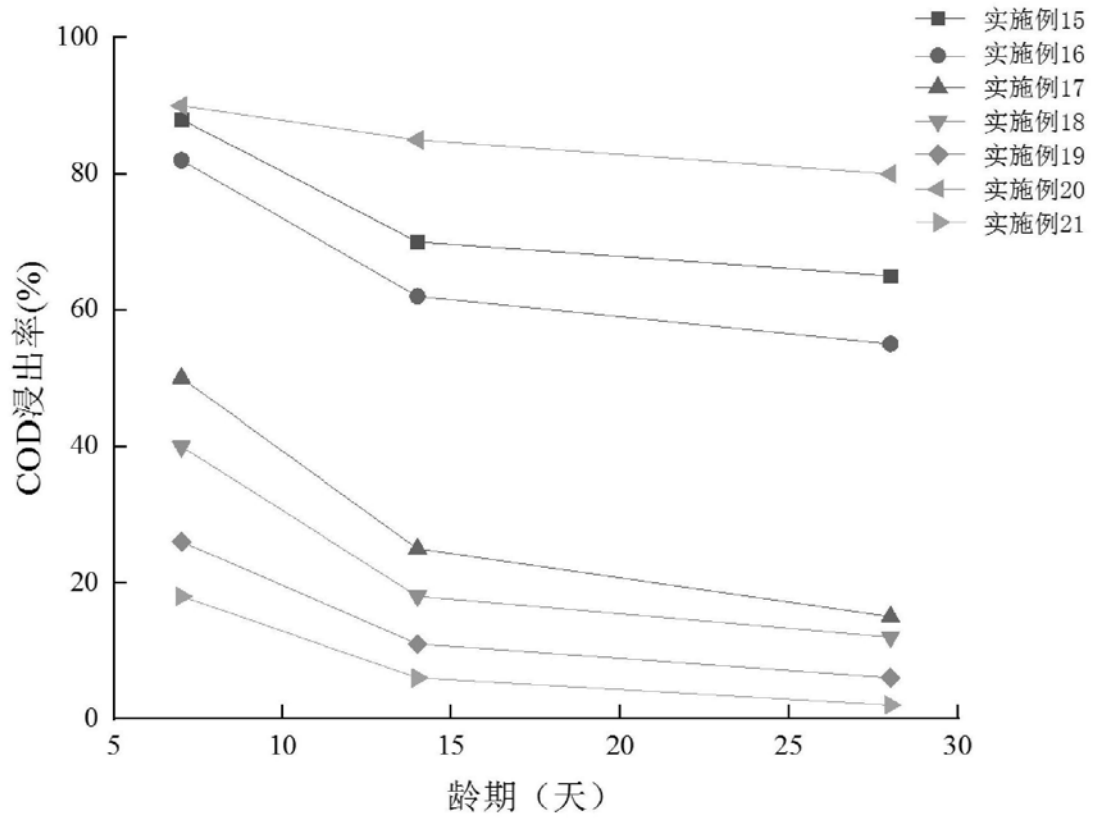


图6

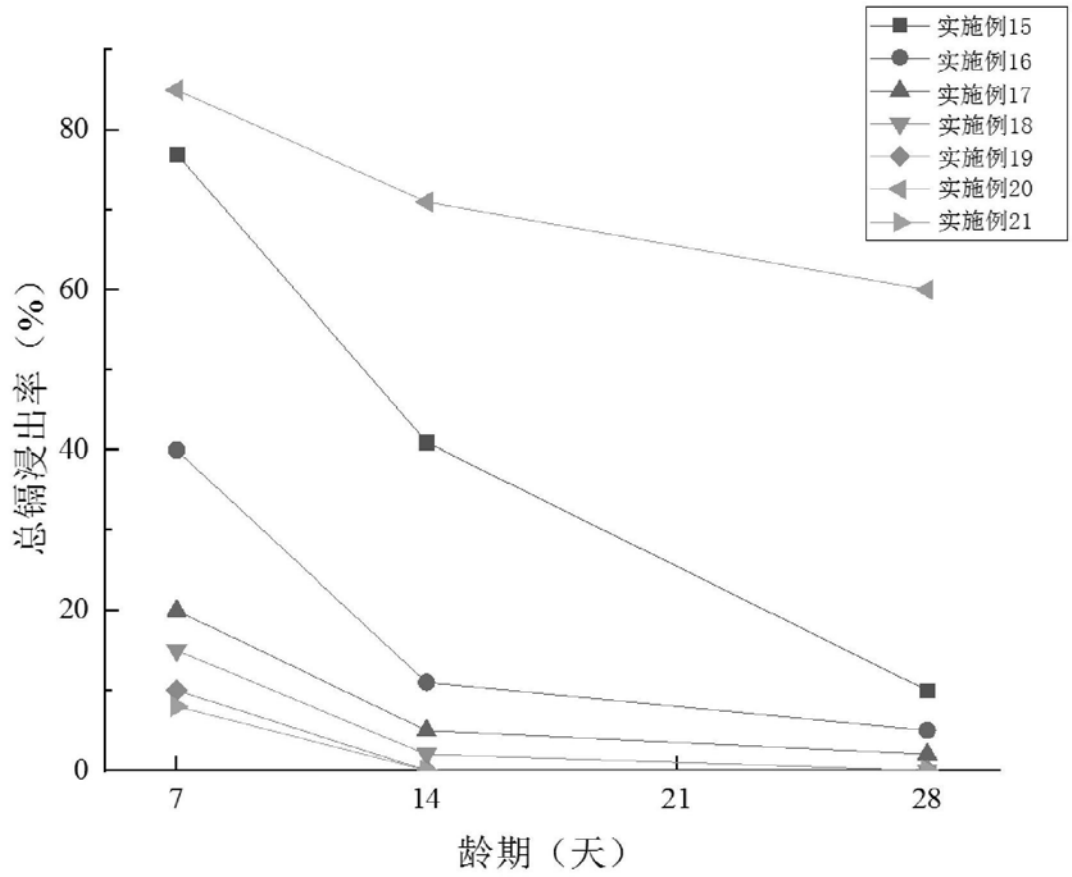


图7