

文章编号:1000-4092(2022)04-717-05

疏水性低共熔溶剂萃取油基岩屑的工艺优化*

张 鼎¹,唐培林²,张琳婧²,张益臣³,宋英发⁴,方申文¹

(1. 西南石油大学化学化工学院,四川 成都 610500;2. 浙江油田公司质量健康安全环保部,浙江 杭州 310023;3. 浙江油田公司天然气勘探开发事业部,四川 泸州 646400;4. 浙江油田公司西南采气厂,四川 宜宾 645250)

摘要:为开发安全、高效的萃取剂,满足油田安全生产要求,探索了利用疏水性低共熔溶剂(DES)萃取处理油基岩屑的可行性。首先,利用搅拌萃取优选了构成DES的氢键供体和氢键受体及两者的组成比例;然后,以萃取后的岩屑含油量为指标,分别对搅拌萃取、超声波萃取和微波萃取进行了工艺优化。结果表明,萃取性能最佳的DES为物质的量之比为0.8:1的月桂酸和麝香草酚组合。3种萃取工艺中超声波萃取处理油基岩屑的工艺条件相对温和,萃取后岩屑含油量可降至1%以下。推荐超声波萃取条件为DES与油基岩屑质量比6:1、超声时间30 min、萃取温度40 °C,此时岩屑含油量可降至0.88%。

关键词:油基岩屑;低共熔溶剂;萃取;超声波

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.04.024

中图分类号:X74

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



由于具有抗高温、抗盐、有利于井壁稳定、润滑性好和油气层损害程度小等诸多优点,油基钻井液钻井已广泛作为深井、超深井、大斜度定向井、水平井和水敏性复杂地层钻井及储存保护的重要方法^[1-3]。然而,油基钻井液钻井阶段产生的大量油基岩屑,在《国家危险废物名录(2021年版)》中为危险固废。油类有机物、重金属和碱性盐是油基岩屑中的3类毒性物质,其中油类有机物含量较高,危险尤其显著,因此在实现油基岩屑资源化利用前必须有效降低其含油量^[4-6]。目前,油基岩屑脱油常用的方法主要包括热脱附^[7-8]、溶剂萃取^[9-10]和化学清洗^[11-12]。其中,溶剂萃取法具有简单高效的特点,常用溶剂主要为有机溶剂,例如正己烷、丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯四氯乙烯和正庚烷等^[13-14]。虽然这些有机溶剂萃取效率较高,但其闪点通常较低、挥发性强,在使用中存在一定的安全风险。因此,有必要开发一

种安全、高效的新萃取剂,以满足油田安全生产的要求。低共熔溶剂(DES)是离子液体的类似物,由两种或多种氢键供体与氢键受体化合物组成的混合物^[15-16]。它具有离子液体的优点,包括环境温度下可以忽略的蒸气压、高的热稳定性、可调的溶剂性质、不可燃、易制备等^[17-18]。近年来,DES已在萃取分离领域得到广泛应用,但将其应用于含油岩屑萃取处理的研究较少。本文采用疏水性DES萃取处理含油岩屑,首先对DES的组成进行了选择,然后分别优化了机械搅拌萃取、超声波萃取和微波萃取的工艺条件,为油基岩屑的处理提供了新的选择。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

正癸酸、正辛酸、正十二酸、十四烷酸、四辛基溴化铵、甲基三辛基氯化铵、DL-薄荷醇、月桂酸、麝

* 收稿日期:2021-10-24;修回日期:2021-11-24。

基金项目:中国石油-西南石油大学创新联合体科技合作项目“钻井固体废弃物绿色、安全资源化利用技术研究”(项目编号2020CX020000)。

作者简介:张鼎(1997—),男,西南石油大学化学工程与技术专业硕士研究生(2020—),研究方向为油田采出液处理,通讯地址:610500四川省成都市新都大道八号西南石油大学化学化工学院,E-mail:417654069@qq.com。

香草酚、乙醇、甲基三辛基溴化铵,分析纯,上海阿拉丁化学试剂厂;四氯乙烯,分析纯,成都市科隆化学有限公司;油基岩屑取自某页岩气开采平台,含水 7.26%,含油 14.57%。

E60H 超声清洗/分散仪,意大利 Elma 公司;微波反应器,南京汇研微波系统工程有限公司;JC-OIL-6 型红外分光光度测油仪,聚创环保公司。

1.2 实验方法

(1) DES 的制备

将氢键供体和氢键受体加入装有磁子的锥形瓶中,在 80 °C 水浴锅中加热搅拌直至形成均匀透明的液体,即得到 DES。

(2) DES 萃取处理油基岩屑

在烧杯中加入一定质量比的油基岩屑和 DES,一定温度下分别利用机械搅拌、超声和微波等方式完成萃取。萃取结束后,过滤、干燥岩屑,以四氯乙烯为溶剂,采用索氏提取法处理干燥的油基岩屑,测定四氯乙烯中的含油量,并计算浮选处理后油基岩屑的含油量。

2 结果与讨论

2.1 DES 的优化

固定 DES 与油基岩屑质量比为 10:1、萃取温度为 80 °C、机械搅拌时间为 1 h、氢键供体和氢键受体物质的量之比为 1:1,油基岩屑经过不同 DES 萃取后的含油量见表 1。10 种 DES 中,月桂酸-麝香草酚 DES 的萃取性能最好,可将岩屑含油量降至 0.98%。

表 1 不同 DES 萃取油基岩屑的实验结果

氢键供体	氢键受体	含油量/%	氢键供体	氢键受体	含油量/%
正癸酸	四辛基溴化铵	13.62	十四烷酸	DL-薄荷醇	8.57
正癸酸	甲基三辛基氯化铵	7.26	正辛酸	麝香草酚	13.89
正癸酸	甲基三辛基溴化铵	14.71	正癸酸	麝香草酚	4.92
正癸酸	DL-薄荷醇	7.01	十四烷酸	麝香草酚	7.37
正十二酸	DL-薄荷醇	11.92	月桂酸	麝香草酚	0.98

固定 DES 与油基岩屑质量比为 10:1、萃取温度为 80 °C、机械搅拌时间为 1 h,当月桂酸和麝香草酚物质的量之比改变时,油基岩屑经过 DES 萃取后

的含油量结果见图 1。岩屑含油量随着月桂酸和麝香草酚物质的量之比的增大而降低。当月桂酸和麝香草酚物质的量之比为 0.8:1~2.0:1 时,岩屑含油量变化较小。在月桂酸-麝香草酚组合中,DES 是由月桂酸中的羧基与麝香草酚中的酚羟基形成氢键而制得。当两者物质的量之比小于 0.8:1 时,随着两者物质的量之比的增大,产生的 DES 增多,故萃取效果越来越好;两者物质的量之比在 0.8:1~2.0:1 时,DES 形成量和萃取能力变化较小,故岩屑含油量变化较小。综上所述,月桂酸和麝香草酚物质的量之比为 0.8:1 的 DES 最佳。

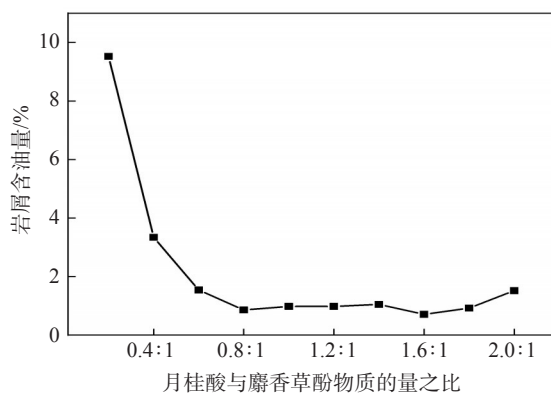


图 1 月桂酸与麝香草酚物质的量之比对 DES 萃取油基岩屑的影响

2.2 机械搅拌萃取

固定萃取温度为 80 °C、机械搅拌时间为 1 h, DES 与油基岩屑质量比对 DES 萃取油基岩屑的影响见图 2(a)。随着质量比的增大,DES 溶解基础油的量增大,岩屑含油量逐渐减小,当质量比大于 10:1 后岩屑含油量变化较小。固定萃取温度为 80 °C、质量比 10:1,搅拌时间对 DES 萃取油基岩屑的影响见图 2(b)。随着搅拌时间的延长,岩屑表面基础油逐渐脱附溶于 DES,岩屑含油量逐渐减小,当搅拌时间大于 1 h 后,基础油脱附平衡,岩屑含油量基本趋于稳定。固定机械搅拌时间为 1 h、质量比 10:1,温度对 DES 萃取油基岩屑的影响见图 2(c)。随着萃取温度的升高,岩屑表面基础油脱附增强,岩屑表面含油量逐渐下降,当温度大于 50 °C 后岩屑含油量基本不再变化。综上所述,推荐机械搅拌萃取条件为质量比 10:1、搅拌 1 h、萃取温度 60 °C,此时岩屑含油量可降至 0.87%。

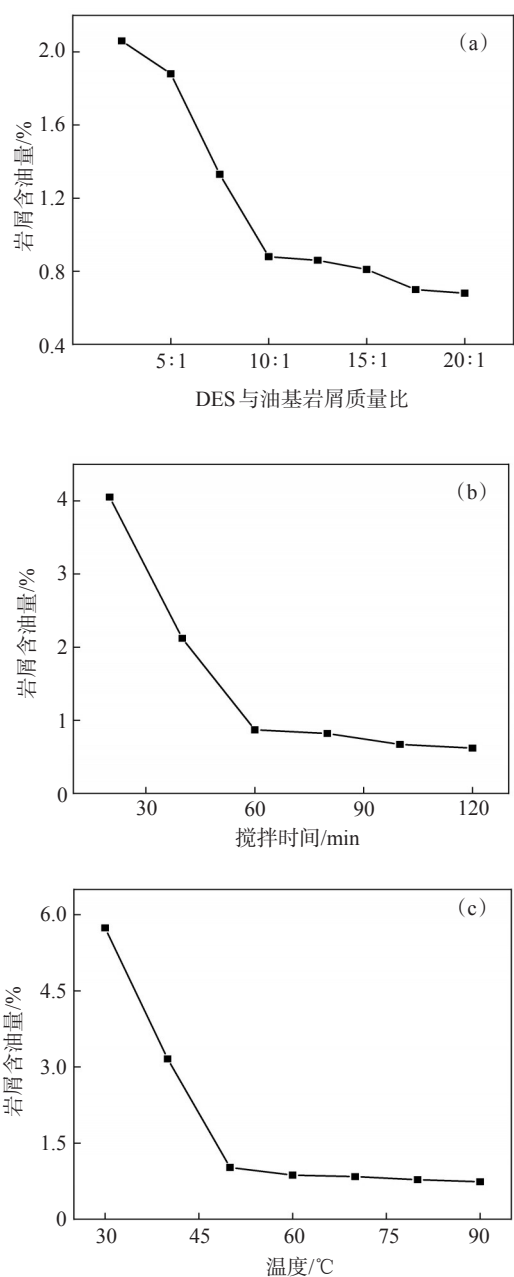


图2 不同因素对DES机械搅拌萃取油基岩屑的影响

2.3 超声波萃取

固定DES与油基岩屑质量比10:1、超声萃取时间30 min,温度对DES萃取油基岩屑的影响见图3(a)。随着温度的升高,岩屑含油量先下降后有所上升,在40 °C时岩屑含油量达到最小值,这一结果与机械搅拌萃取不同。这可能是由于超声萃取时,超声还具有空化破碎的作用,温度升高时这种作用增强,岩屑破碎变小,比表面积增大,吸附能力增强,故当温度大于40 °C后,岩屑含油量增大。固定质量比10:1、萃取温度40 °C,萃取时间对DES萃取油

基岩屑的影响见图3(b)。随着超声时间的延长,岩屑含油量先下降后有所上升,在超声萃取30 min时岩屑含油量达到最小值。岩屑颗粒破碎程度会随着超声时间的延长而增加,岩屑粒径减小,比表面积增大,吸附能力增强,因此当超声时间大于30 min后岩屑含油量增大。固定超声萃取时间30 min、萃取温度40 °C,质量比对DES萃取油基岩屑的影响见图3(c)。随着质量比的增大,岩屑含油量逐渐下降,当质量比大于6:1后,岩屑含油量无明显变化,即此时基础油已脱附平衡。综上所述,推荐超声波萃取条件为质量比6:1、超声30 min、萃取温度40 °C,此时岩屑含油量可降至0.88%。

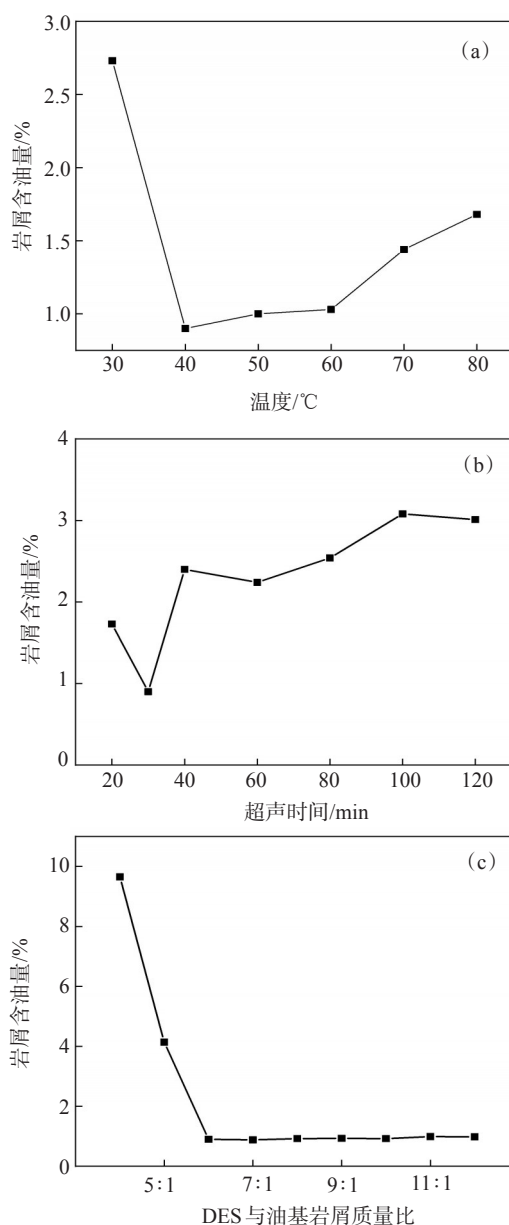


图3 不同因素对DES超声萃取油基岩屑的影响

2.4 微波萃取

固定微波温度 80 °C、微波功率 125 W、DES 与油基岩屑质量比 10:1,微波萃取时间对 DES 萃取油基岩屑的影响见图 4(a)。随着微波萃取时间的延长,岩屑含油量逐渐减小,微波萃取大于 13 min 后岩屑含油量基本不变,这一时间明显小于机械搅拌萃取和超声波萃取,表明微波萃取时基础油从岩屑表面脱附得快。固定微波温度 80 °C、清洗时间 13 min、微波功率 125 W,质量比对 DES 萃取油基岩屑的影响见图 4(b)。此时岩屑含油量同样随着质量比的增大而减小,在质量比大于 11:1 后,岩屑含油

量趋于稳定。固定清洗时间 13 min、微波功率 125 W、质量比 11:1,萃取温度对 DES 萃取油基岩屑的影响见图 4(c)。当微波萃取温度大于 40 °C 后,岩屑含油量随温度的变化较小。固定清洗时间 13 min、萃取温度 40 °C、质量比 11:1,微波功率对 DES 萃取油基岩屑的影响见图 4(d)。随着微波功率的增大,岩屑含油量逐渐下降,微波功率大于 190 W 后岩屑含油量趋于稳定。综上所述,推荐微波萃取条件为萃取温度 40 °C、萃取时间 13 min、微波功率 190 W、质量比 11:1,清洗后油基岩屑含油量为 1.14%。

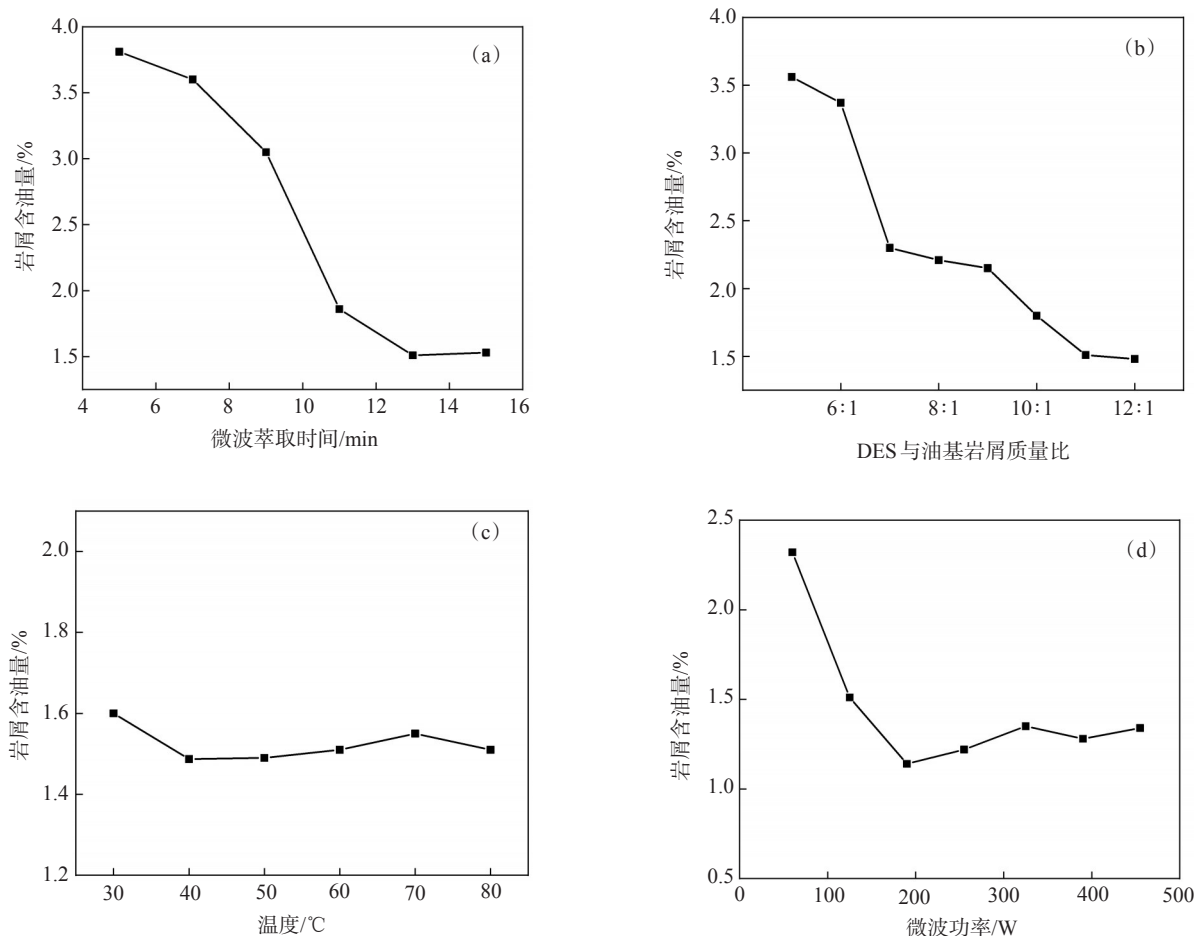


图4 不同因素对DES超声萃取油基岩屑的影响

3 结论

针对本文中的油基岩屑,萃取用最佳DES为物质的量之比为0.8:1的月桂酸和麝香草酚组合。推荐机械搅拌萃取条件为DES与油基岩屑质量比10:1、搅拌时间1 h、萃取温度60 °C,此时岩屑含油

量可降至0.87%;推荐超声波萃取条件为质量比6:1、超声30 min、萃取温度40 °C,此时岩屑含油量可降至0.88%;推荐微波萃取条件为DES与油基岩屑质量比11:1、萃取时间13 min、萃取温度40 °C、微波功率190 W,清洗后油基岩屑含油量为1.14%。采用超声波DES萃取处理油基岩屑工艺条件相对

温和,且萃取后岩屑含油量可降至1%以下。

参考文献:

- [1] 王星媛,陆灯云,袁志平. 川西地区油基钻井液井壁强化技术[J]. 石油钻探技术, 2021, 49(1): 34-40.
- [2] 范胜,周书胜,方俊伟,等. 高温低密度油基钻井液体系室内研究[J]. 钻井液与完井液, 2020, 37(5): 561-565.
- [3] 李文哲,钟成旭,蒋雪梅,等. 考虑壁面滑移效应的高密度油基钻井液流变性研究[J]. 石油钻探技术, 2020, 48(6): 28-32.
- [4] 王海峰,何社云,王军,等. 页岩气勘探开发钻井固废特性鉴别研究[J]. 油气田环境保护, 2021, 31(2): 15-20.
- [5] 左京杰,张鑫,杨勇. 含油钻屑处理技术现状及发展趋势[J]. 油气田环境保护, 2019, 29(6): 11-15.
- [6] 陈忠,李东元,陈鸿珍,等. 油基钻屑处理处置研究新进展[J]. 化工环保, 2019, 39(5): 489-495.
- [7] 陈明燕,周盈,刘宇程,等. 新疆某油田油基钻屑热脱附残渣污染物筛查[J]. 石油与天然气化工, 2021, 50(2): 111-114.
- [8] 张哲娜,金兆迪,林传钢,等. 油基钻屑低温热脱附处理工艺模拟[J]. 油气田环境保护, 2020, 30(6): 29-32.
- [9] 姜小龙,王孝山. 含油钻屑萃取处理技术在东海的应用[J]. 海洋石油, 2020, 40(4): 71-74.
- [10] 刘宇程,陈媛媛,梁晶晶,等. 复合溶剂萃取法处理油基钻屑实验研究[J]. 应用化工, 2019, 48(1): 93-96.
- [11] 徐代雪. CO₂开关型无表面活性剂微乳液研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2019: 1-4.
- [12] 白鹤,武卫锋,翁良宇,等. 化学清洗处理高含油率油基钻屑的研究[J]. 天然气与石油, 2018, 36(3): 76-80.
- [13] 凡帆,杨斌,吴满祥. 页岩气油基钻屑萃取处理技术[J]. 钻井液与完井液, 2018, 35(5): 78-82.
- [14] 纪托. 含油钻屑除油浸取剂应用研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017: 19-27.
- [15] 成洪业,漆志文. 低共熔溶剂用于萃取分离的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(12): 4896-4907.
- [16] 赵泽馨,纪颖鹤,刘晓妹,等. 基于低共熔溶剂的萃取分离技术及其应用研究进展[J]. 色谱, 2021, 39(2): 152-161.
- [17] 王帅,宋海英,张楠,等. 低共熔溶剂性质及其应用研究进展[J]. 应用化工, 2019, 48(12): 3017-3021.
- [18] 朱书强,孙世琨,周佳,等. 低共熔溶剂在萃取分离中的应用[J]. 分析测试学报, 2019, 38(6): 755-760.

Process Optimization of Oil-based Drill Cuttings Extraction by Hydrophobic Deep Eutectic Solvent

ZHANG Ding¹, TANG Peilin², ZHANG Linjing², ZHANG Yichen³, SONG Yingfa⁴, FANG Shenwen¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China; 2. Quality, Health, Safety and Environmental Protection Department of Zhejiang Oilfield Company, Hangzhou, Zhejiang 310023, P R of China; 3. Natural Gas Exploration and Development Division of Zhejiang Oilfield Company, Luzhou, Sichuan 646400, P R of China; 4. Southwest Gas Production Plant of Zhejiang Oilfield Company, Yibin, Sichuan 645250, P R of China)

Abstract: In order to develop safe and efficient extractant and meet the requirement of safety production in oilfield, the feasibility of extracting oil-based drill cuttings by using hydrophobic deep eutectic solvent (DES) was investigated. Firstly, the hydrogen bond donor and hydrogen bond acceptor of DES were studied by stirring extraction. Then, taking the oil content of extracted drilling cuttings as the indicator, the processes of stirring extraction, ultrasonic extraction and microwave extraction were optimized. The experiment results showed that the best DES was the combination of lauric acid and thymol with the molar ratio of 0.8:1. Among the three extraction processes, the ultrasonic extraction process was relatively mild. The oil content of the extracted cuttings could be reduced to less than 1%. The specific process was recommended as follows: 6:1 the mass ratio of DES and oil-based drill cuttings, 30 min ultrasonic extraction time, and 40 °C extraction temperature. Under this condition, the oil content of cuttings could be reduced to 0.88%.

Keywords: oil-based drill cuttings; deep eutectic solvent; extraction; ultrasonic