

引用格式:黄尧奇,夏玉峰.低温催化蒸解处理油基钻屑的参数优化[J].油气藏评价与开发,2025,15(2):324-331.

HUANG Yaoqi, XIA Yufeng. Parameter optimization for low-temperature catalytic pyrolysis in oil-based drilling cuttings treatment[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2025, 15(2): 324-331.

DOI: 10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2025.02.017

低温催化蒸解处理油基钻屑的参数优化

黄尧奇,夏玉峰

(伟创力科技股份有限公司,北京 100012)

摘要:废弃油基钻屑是油气田开采过程中最严重的环境污染物之一,是具有产量大、含油率高、成分复杂且极难妥善处理等特点的危险废物。在离心分离、溶剂萃取、表面活性剂热洗、热解法等诸多方法中,通过热解去除挥发性和半挥发性污染物(如碳氢化合物)的热处理方法,因其处理时间短、去除效率高而广受欢迎和使用。然而,常规热解处理技术温度高、能耗高,对物料选择性较高,容易产生结焦,导致处理效率低下。在常规热解技术的基础上,通过添加催化剂和防结焦剂对油基钻屑进行预处理,可以极大地降低热解所需的温度。通过研究CA、CB、CC(CA为催化剂A,CB为催化剂B,CC为催化剂C)这3种不同催化剂分别在温度为200、250、300℃时对油基钻屑中油分去除效果,并将效果较好的CA和CC进行复配,发现其复配比例为2:1时可以显著提高处理效果。通过对防结焦剂JA、JB、JC(JA为焦化剂A,JB为焦化剂B,JC为焦化剂C)的筛选发现,JB可有效地降低固相残渣粘连在反应釜内壁上。通过使用中心复合设计(CCD)和响应面方法(RSM),可以在减少实验数量的前提下保证结果的准确性。由响应面(RSM)模型结果可知,最佳的处理参数为:在处理300g油基钻屑时,复配催化剂的添加比例为4.417%(复配比例为CA:CC=2:1),反应温度为285.43℃,反应时间为97.17min时,油基钻屑的含油率由14.76%降低至0.20%。通过分析油基钻屑在最佳处理参数处理后的产物,参照中华人民共和国四川省地方标准《天然气开采含油污泥综合利用后剩余固相利用处置标准》(DB51/T 2850—2021),发现固相残渣中的重金属及其他指标均得到有效去除。去除后的固相残渣可用于铺垫井场,实现了油基钻屑的有效去除及废物利用。

关键词:油基钻屑;低温催化蒸解;响应面模型;产物组分;资源化

中图分类号:TE2

文献标识码:A

Parameter optimization for low-temperature catalytic pyrolysis in oil-based drilling cuttings treatment

HUANG Yaoqi, XIA Yufeng

(Welltrailing Technology Co., Ltd., Beijing 100012, China)

Abstract: Waste oil-based drill cuttings are one of the most severe environmental pollutants generated during oil and gas field exploitation. They are hazardous wastes characterized by high production volume, elevated oil content, complex composition, and extreme difficulty in proper disposal. Among various methods such as centrifugal separation, solvent extraction, surfactant hot washing, pyrolysis, etc., the thermal treatment method that removes volatile and semi-volatile pollutants (such as hydrocarbons) by pyrolysis is widely favored due to its short processing time and high removal efficiency. However, conventional pyrolysis methods operate at high temperatures, consume significant energy, and exhibit high material selectivity, which makes them prone to coking and ultimately results in low treatment efficiency. Based on conventional pyrolysis techniques, the required pyrolysis temperature can be significantly lowered by adding catalysts and anti-coking agents to pretreat oil-based drill cuttings. The removal efficiency of oil in oil-based drill cuttings was studied using three different catalysts, CA, CB, and CC (representing catalysts A, B, and C), at temperatures of 200, 250, and 300 °C. The CA and CC catalysts with superior performance were then compounded, and it was found that a compounding ratio of 2 : 1 (CA : CC) significantly improves the treatment effect. Screening of anti-coking agents JA, JB, and JC (representing coking agents A, B, and C) revealed that JB effectively reduces the adhesion of solid residues on the inner wall of the reactor. Utilizing central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM) ensures the accuracy of the results while reducing the number of required experiments. The response surface methodology (RSM) model results indicate that the optimal treatment parameters are as follows: for 300 g of oil-based drill cuttings, a composite catalyst addition ratio of 4.417% (with a CA : CC ratio of 2 : 1), a reaction temperature of 285.43 °C, and a reaction time of 97.17 min, under which the oil content of the drill cuttings is reduced from 14.76% to 0.20%. Analysis of the products after treating the oil-based drill cuttings under the optimal conditions, in reference to the Sichuan Provincial Local Standard of the People's Republic of China "Standard for the Utilization and

收稿日期:2024-07-22。

第一作者简介:黄尧奇(1996—),男,博士,从事油气田废水处理方面的研究。地址:北京市朝阳区北苑东路19号院5号楼,邮政编码:100012。

E-mail:hyqttest@126.com

Disposal of Residual Solid Phases after Comprehensive Utilization of Oily Sludge in Natural Gas Exploitation: DB51/T 2850-2021”, revealed that the heavy metals and other key indicators in the solid phase residues are effectively removed. The resulting solid residue, once treated, can be repurposed to pave the well site, thereby achieving both effective removal of oil-based drill cuttings and waste utilization.

Keywords: oil-based drilling cuttings; low-temperature catalytic pyrolysis; response surface model; product components; resource utilization

油气田钻采工艺是油气勘探开发的主要手段,其中的各个环节对于油气勘探开发的成败起着决定性的作用^[1-3]。钻采过程中遇到特殊地层会使用油基钻井液,采用油基钻井液能使井眼更清洁,防止井壁坍塌,并减少钻井废弃物产生^[4]。目前,中国每年产生油基钻井废弃物,主要成分为油基钻屑(Oil Based Drilling Cuttings,简称OBDC),其含量超过 300×10^4 t^[5]。截至2021年3月,仅在四川省南部地区,就有1 006口页岩气井在钻井过程中产生OBDC,其含量高达 $25 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ m³^[6]。OBDC含有较高含量的石油组分,以及酚类化合物、重金属等有毒物质,被中国列为危险废物,需要进行妥善处理。

OBDC中的石油组分是产生危害的主要成分,其质量分数一般介于5%~25%,最终处置标准为含油率不超过1%^[7]。因此,OBDC的处理难点主要为油分的分离,常用的处理方式有离心分离^[8]、溶剂萃取^[9-10]、表面活性剂热洗^[11-12]、生物活性剂热洗^[13-14]、超声波辅助热洗^[15]、常规热解^[16-17]、低温催化热解和共热解技术^[18-22]。离心分离技术可去除大部分油分但难以达标(含油率介于3%~5%),对高黏度的物料则无法处理^[8];萃取技术药剂损耗大,工艺复杂,条件苛刻,处理成本高^[9-13];热洗技术工艺流程长,设备占地面积大,表面活性剂难以具有普适性,还需对分离后的油、水进行二次处理^[14-15];而通过热解以去除挥发性和半挥发性污染物(如碳氢化合物)的热处理方法,因其处理时间短、去除效率高而广受欢迎和使用^[23]。然而,常规热解处理技术面临的困难有处理温度高、能耗高,对物料选择性较高,容易产生结焦,且设备故障率高,导致处理效率低下。目前,针对常规热解技术易产生结焦的问题,胡端义等^[17]提出在批次热解炉内加入约2 t钢环、250 kg辅助药剂NaHCO₃,炉膛温度控制在550 °C左右时,能有效改善炉膛结焦问题。此外,高温热解导致大量的油分发生断链反应,从而破坏OBDC中的油分品质,使其无法进行回收利用,造成资源浪费。

低温催化热解技术通过添加催化剂极大地提高了OBDC的热解效率,降低能耗,且低温能有效避免结焦,减少设备的故障率,保留OBDC中油分的品质,回收油可直接配制OBDC,实现资源化利用,成为OBDC处理的通用技术。LYU等^[19]用批次催化热解处理油基岩屑,研究了温度(450 °C、500 °C、550 °C和600 °C)和催化剂(MgO、Fe₂O₃和CaO)对热解产物分布、油质和重金属潜在生态风险评估的影响;LIN等^[24]使用Fe₂(SO₄)₃和合成催化剂(YAP-3)通过热重质谱(TG-MS)分析研究了热解产物、

可能的反应机理和动力学特性,结果表明:合成的催化剂(YAP-3)对钻屑热解具有较好的催化效果,转化率较高,热解过程中的反应活化能从9.6 kJ/mol降低至1.4 kJ/mol。

通过使用中心复合设计(CCD)和响应面方法(RSM),可以在减少实验数量的前提下保证结果的准确性^[25]。近年来,RSM已广泛应用于能源领域^[26],RSM技术提供了所有影响因素以及最佳操作条件的综合分析。该方法已成功应用于各种工艺参数优化、多因素分析以及方差分析(ANOVA),以确保模型拟合效果和模型可靠性^[27-28]。HU等^[29]将RSM分析方法应用于石油污泥和废弃生物质的共热解,探讨了木屑添加比例、热解温度和升温速率对油分回收率的影响;KAMALI等^[30]通过RSM分析发现中等温度、中等N₂流量和提高加热速率是热解炼化污泥生成油品的有利条件。此外,不少学者通过RSM优化废弃物共热解条件^[31-32]、优化萃取条件^[33]、优化聚乙烯废料产气^[34]、优化废水处理条件^[35]、优化材料合成^[36]等。

该研究首次提出低温催化蒸解处理技术(Low Temperature Catalytic Distillation process,简称LTCD),通过对OBDC进行预处理改性,使OBDC在热解过程中受热均匀,避免结焦。油分在较低的温度下快速蒸发,从而节约能耗,并且可以保证油分的品质,使回收油分可重新用于配制油基钻井液,实现资源化利用。

1 实验材料和方法

1.1 材料

金属氧化物CA、CB、CC(CA为催化剂A,CB为催化剂B,CC为催化剂C)用作OBDC预处理阶段的化学催化剂,化学剂JA、JB、JC(JA为焦化剂A,JB为焦化剂B,JC为焦化剂C)用作OBDC预处理阶段的防结焦剂,由北京伟创力科技股份有限公司研制。在实验之前,所有金属盐类化学剂在马弗炉中600 °C下煅烧4 h,以去除杂质。

OBDC样品取自中海油北部湾某钻井平台,OBDC的各项组分及元素分析结果如表1所示。

1.2 实验方法

OBDC样品在模拟LTCD小型仪器中进行批次实验(图1)。小型LTCD实验装置包含以下组成:可旋转的水平式单口密闭反应釜,其内部有螺旋挡板。反应釜下方

表1 OBDC元素分析

Table 1 Elemental analysis of OBDC

检测项目	结果	检测项目	结果
密度/(g/cm ³)	2.18	C的质量分数/%	12.56
粒径/μm	31~127	H的质量分数/%	2.78
含水率/%	3.54	N的质量分数/%	0.15
含油率/%	14.76	S的质量分数/%	2.17
含固率/%	78.45	O的质量分数/%	1.74
其他有机质	3.25	热值/(MJ/kg)	7.53

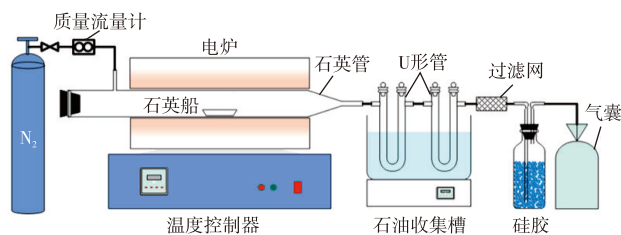
图1 LTCD处理系统^[37]

Fig. 1 LTCD treatment system

设计一个取样口,到达特定反应时间可以将其打开取样化验。在管式炉下方安装可控温电阻炉进行加热。产生的高温蒸汽进入U形冷凝器中进行冷凝,不凝的少量尾气通过气袋收集用于化验分析^[37]。实验前,加入OBDC后用N₂(流速为1.0 L/min)吹扫反应器30 min,然后开始升温。在热解过程中将N₂的流速降至0.4 L/min。使用气袋收集不凝气体(热解气体),并根据N₂体积和气体成分计算其产率^[38]。

1.3 响应面模型优化

根据单因子设计的实验结果,将化学剂的添加比例(*a*)、反应温度(*b*)和反应时间(*c*)作为影响OBDC油分去除的主要因素。以*a*、*b*、*c*为变量,OBDC处理后的固相残渣的含油量(*y*)为响应值,进行了三因素三水平中心组合试验。使用中心法则(CCD)进行响应面实验设计,其变量值和实际值的编码如表2所示。

用二次模型分析实验结果,二阶多项式方程关联所有过程变量,如式(1)所示^[39]:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j \geq i}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (1)$$

表2 三因子三水平中心复合实验设计

Table 2 Three-factor, three-level central composite experimental design

输入变量	复配催化剂添加量/%	反应温度/°C	反应时间/min
-1.73	2.27	206.75	64.05
-1.00	3.00	225.00	75.00
0	4.00	250.00	90.00
1.00	5.00	275.00	105.00
1.73	5.73	293.25	115.95

式中:*y*为响应值; ε 为误差;*X*为变量; β 为系数; β_0 、 β_i 、 β_{ii} 、 β_{ij} 分别为截距项、线性项、二次项和交互项的回归系数;*X_i*、*X_j*分别为输入变量;*i*、*j*均为求和指数下限;*k*为求和指数上限。这些拟合模型用于生成响应面图。

2 结果和讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 催化剂的筛选

为了在3种金属催化剂(CA、CB、CC)中筛选出具有最佳催化性能的催化剂,取300 g OBDC样品,分别添加5%的催化剂,将反应釜的温度分别控制为200、250和300 °C,并在升温30、60、90、120、150、180 min后取样检测其含油率,通过观察OBDC中油分的去除速率来判断催化剂的催化性能,其含油率的变化结果如图2所示。

以反应2 h后对照组的油分去除率为基础,在200 °C时,CA、CB和CC相比对照组的油分去除率分别提高31.58%、9.08%和15.04%;在250 °C时,CA、CB和CC相比对照组的油分去除率分别提高28.86%、2.30%和17.82%;在300 °C时,CA、CB和CC相比对照组的油分去除率分别提高21.14%、11.79%和17.75%。研究结果表明:随着温度的升高,催化剂相比对照组的催化作用逐渐降低,温度为影响油分去除的主要因素,在高温下,不添加催化剂时OBDC中的油分依然能快速蒸发。CA、CC在不同温度下均具有较高的催化能力,而CB在300 °C时催化效果显著增强,说明需要在一定高温下才能激发其催化活性。

2.1.2 催化剂的复配

将催化剂CA和CC按照重量比分别为0.5:1、1:1和2:1进行混合,取300 g OBDC样品,加入5%的复配催化剂。由于温度越高,添加催化剂相比未添加催化剂的作用效果越不明显,因此只在200 °C和250 °C下探讨复配催化剂的催化性能,其含油率的变化结果如图3所示。

复配催化剂相比未添加催化剂均能显著提高油分的去除率,在250 °C时油分的去除速率显著快于200 °C时,此外,CA的添加比例增大时油分的去除率升高,且优于单独添加CA。在最佳的复配比例为CA:CC=2:1时,相比单独添加CA可以提前0.5 h达到同样的处理效果,热解2 h后的含油率为0.38%。

2.1.3 复配催化剂的添加比例

取300 g OBDC样品,控制复配催化剂的比例为CA:CC=2:1,分别添加1%、3%、5%和7%的复配催化剂,探讨温度分别为200、250 °C时复配催化剂的添加比例对OBDC的催化处理效果,其含油率的变化结果如图4所示。

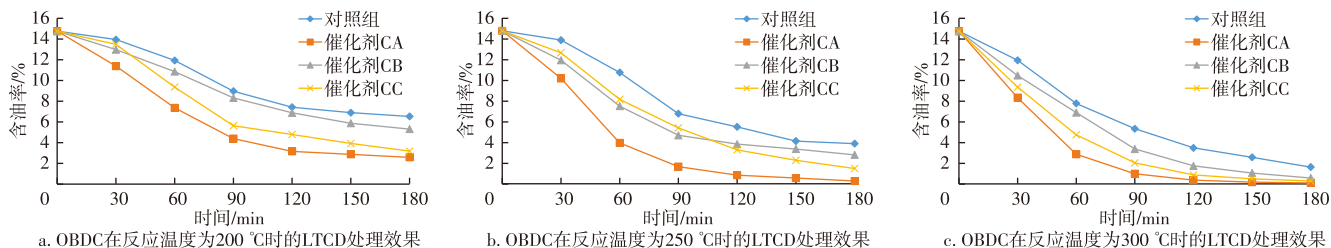


图2 OBDC在LTCD技术下的处理效果

Fig. 2 Processing effect of OBDC under LTCD technology

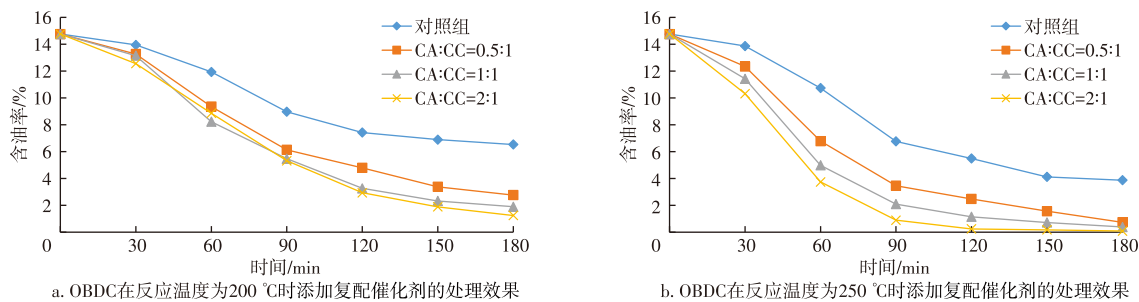


图3 OBDC在不同催化剂下的处理效果

Fig. 3 Treatment effect of OBDC under different catalysts

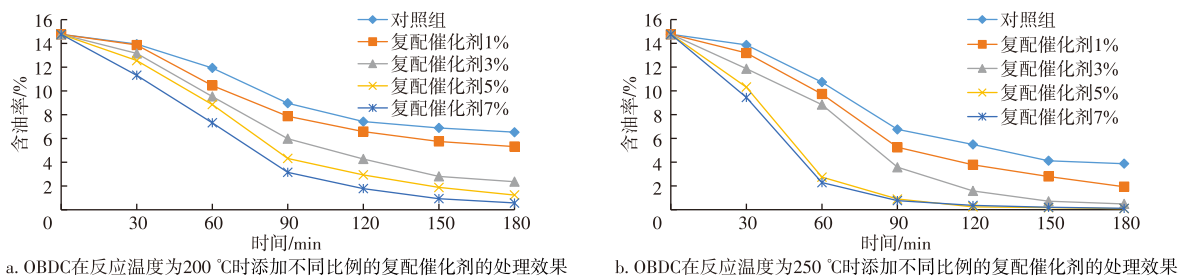


图4 OBDC在不同比例催化剂下的处理效果

Fig. 4 Treatment effect of OBDC under different catalyst ratios

由图4可以看出,在200 °C时,热解除油效果与除油速率、复配催化剂的添加比例呈正相关关系,随着催化剂添加量的增多,处理后含油率降低。在250 °C时,复配催化剂的添加比例分别为5%和7%时对催化效果的影响差别不大,且添加5%时的催化效果远高于3%。因此,从节约成本角度出发,最佳添加比例为5%。此外,在250 °C时添加同等比例的复配催化剂后,OBDC的含油率降低速度明显快于200 °C时,达到同样含油率的平均时间缩短约60 min。

2.1.4 OBDC添加量

分别取100、300、500 g OBDC,添加5%的复配催化剂(CA:CC=2:1),控制反应温度分别为200 °C和250 °C,其含油率的变化结果如图5所示。

由图5可以看出,随着OBDC添加量的增加,处理后残渣的含油率逐渐升高,且油分去除速度也逐渐放缓。这是由于OBDC添加量越多,物料在反应釜中的铺设厚度增加,物料的升温速度较慢,因此油分的去除率降低。

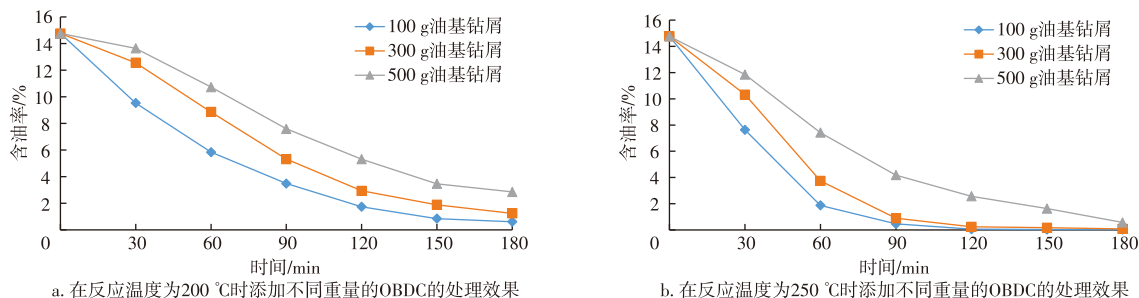


图5 OBDC质量改变下的处理效果

Fig. 5 Treatment effect under OBDC mass change

2.1.5 防结焦剂的作用效果

热裂解炉结焦是指当加热温度超过一定限度时,炉内油基岩屑所含的液相油、水成分蒸发,固体成分灰渣积聚在炉膛壁上的现象。在对石油类产品进行热裂解加工过程中,作为热解原料的烃类化合物中含有不能在裂解温度下气化的高沸点杂质,这些杂质颗粒会形成焦油滴,从而吸附、沉积在裂解装置表面,并发生碳化与结焦反应,对热解过程形成影响,造成材料使用期限降低、热解效率低、能耗增高等严重后果^[40]。

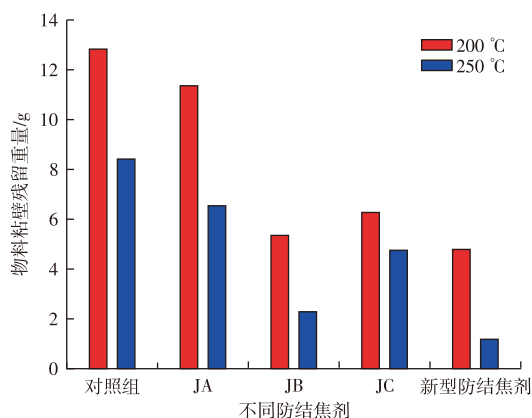
取 300 g 的 OBDC 样品,加入 2% 的防结焦剂 JA、JB 和 JC,控制反应温度分别为 200、250 °C,测量反应 3 h 后的残留物料重量,其结果见图 6。

由图 6 可以看出,随着温度的升高,因结焦而粘连的残留物重量也随之减少。添加 3 种防结焦剂均能降低结焦固相残渣的重量,其防结焦效果由大到小依次为 JB>JC>JA。防结焦剂的作用原理主要为在与 OBDC 共热解时产生少量气体,使结焦的灰渣变得蓬松,更容易脱落。添加 5% 的复配催化剂(CA:CC=2:1)对防结焦剂的作用效果有促进作用,且温度升高,促进效果更强,这是由于复配催化剂可以促进油分的去除,从而减少固相残渣的粘连。

2.2 响应面(RSM)分析实验

采用软件 Design expert 8.0 中 CCD 模型进行正交实验,通过响应面模型进一步优化反应参数,按照表 2 的三因子三水平中心复合实验设计 17 组正交实验,其结果见表 3。

对该模型的准确性进行验证是数据分析的重要组成部分,热解残渣含油率模型的方差分析(ANOVA)结果为 $F=39.50, p<0.0001$ (F 为方差比, p 为精度值),表明该模型用来预测含油率的变化是显著的,且 p 值越小则预测



注:新型防结焦剂为催化剂 A 和催化剂 C 以 2:1 混合在一起,再添加结焦剂 B 组成。

图 6 不同防结焦剂的效果对比

Fig. 6 Comparison of effects of different anti-coking agents

表 3 CCD 实验结果及其 RSM 模型预测值

Table 3 CCD experimental results and their RSM model predicted values

编号	药剂/g	温度/°C	时间/min	处理后含油量/(mg/kg)	
				实际值	预测值
1	3.00	225.00	75.00	69 473	68 930.60
2	3.00	225.00	105.00	47 218	42 037.70
3	3.00	275.00	75.00	34 835	33 819.10
4	3.00	275.00	105.00	13 680	11 408.30
5	5.00	225.00	75.00	41 820	40 142.60
6	5.00	225.00	105.00	26 419	23 485.70
7	5.00	275.00	75.00	13 729	14 960.10
8	5.00	275.00	105.00	6 192	2 785.31
9	2.27	250.00	90.00	38 312	41 593.80
10	5.73	250.00	90.00	7 237	9 233.23
11	4.00	206.75	90.00	52 301	56 347.60
12	4.00	293.25	90.00	6 839	8 070.38
13	4.00	250.00	64.05	48 985	48 217.30
14	4.00	250.00	115.95	8 378	14 423.70
15	4.00	250.00	90.00	9 128	9 192.51
16	4.00	250.00	90.00	9 214	9 192.51
17	4.00	250.00	90.00	9 273	9 192.51

值越准确。模型项的 $p<0.0500$ 表示该模型是显著的,而 $p>0.1000$ 表示模型不显著^[41-42]。

图 7a 显示了 LTCD 处理 OBDC 后的固相残渣的含油量数据与其预测值之间的相关性,证实了实验值与模型计算值的一致性。此外,残差与正态概率的计算值结果如图 7b 所示。通常,残差定义为影响因子的观测值与拟合值之间的变化^[43]。根据图 7b,计算残差的正态概率图未发现显著偏离正态。

将变量归一化后,采用三维响应面来分析复配催化剂的添加比例、反应温度和反应时间这 3 种因素对含油率变化的交互式影响,其响应面图如图 8 所示。

由图 8a 可以看出,在反应时间为 90 min 时,随着催化剂的添加比例和反应温度升高,OBDC 处理后固相残渣的含油率逐渐降低,图 8 中等高线的圆圈逐渐减小,在圆圈趋向于一个点的地方,含油率降低到最小值。含油率的最小值靠近反应温度一侧,说明温度对含油率的影响大于催化剂的添加比例。同样的,在图 8b 中可以看出,随着反应温度和反应时间的增大,处理后的固相残渣含油率逐渐减小,其最小值也是靠近反应温度一侧。此外,进一步分析催化剂的添加比例和反应时间对处理后残渣含油率的影响,其结果如图 8c 所示,含油率的最低点靠近催化剂的添加比例一侧,说明催化剂的添加相比反应时间能更快地降低含油率。因此,复配催化剂的添加比例(a)、反应温度(b)和反应时间(c)这 3 种因素对含油率影响的强弱顺序为: $b>a>c$ 。

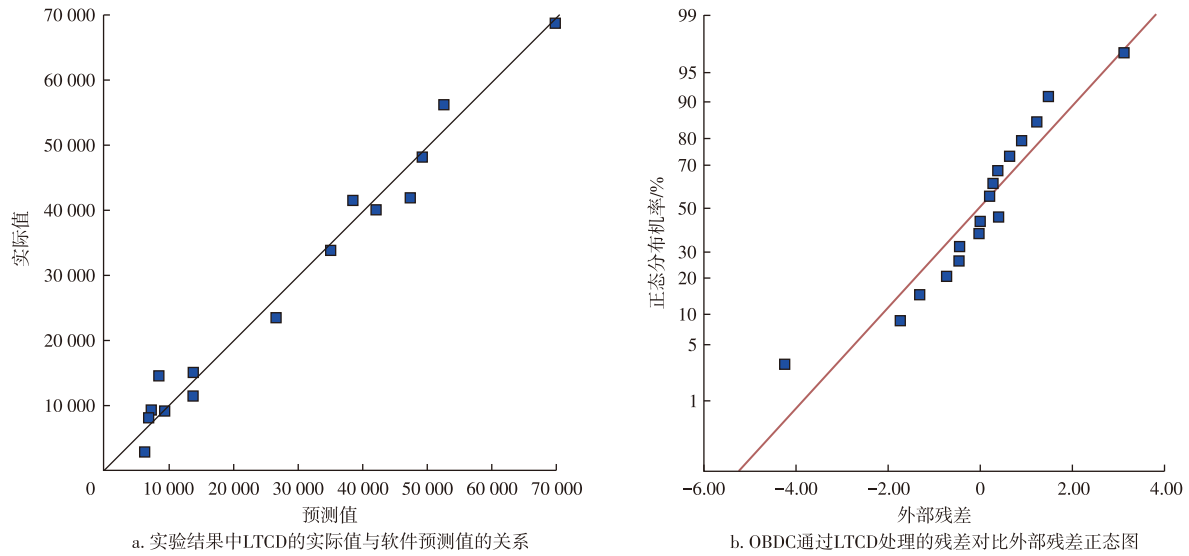


图7 OBDC通过LTCD处理的实验与软件的预测结果

Fig. 7 Experimental and software prediction results of OBDC processed by LTCD

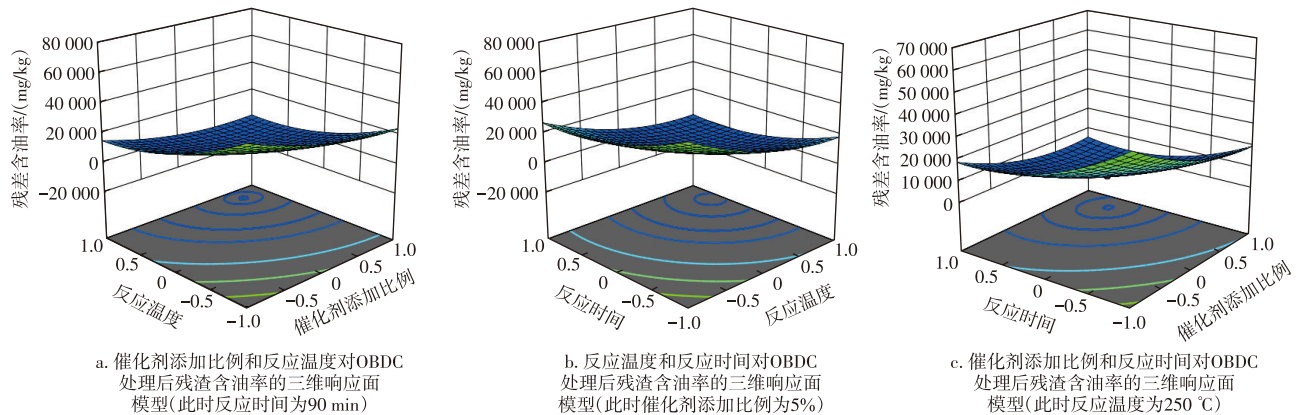


图8 OBDC处理的三维响应面模型

Fig. 8 Three-dimensional response surface model of OBDC processing

根据17组实验结果,选择软件Design expert 8.0中RSM模型分析得到处理后固相残渣的含油量与影响因素 a 、 b 和 c 的二次多项回归方程为:

$$z = 9192.51 - 9352.75a - 13952.96b - 9766.91c + 2482.25ab + 2559ac + 1120.50bc + 5419.82a^2 + 7690.36b^2 + 7393.49c^2 \quad (2)$$

式中: z 为含油量,单位mg/kg; a 为复配催化剂添加比例,%; b 为反应温度,单位℃; c 为反应时间,单位min。

根据式(2)进行偏微分求导,在导数为0时得出该方程最小值及 a 、 b 、 c 的值,将其代入式(2)得出含油量 y 为2030.14 mg/kg。

根据表2中 a 、 b 、 c 的值与参数值的对应关系,换算得出最佳的参数为:复配催化剂的添加比例为4.417%,反应温度为285.43℃,反应时间为97.17 min,此时含油量为2030.14 mg/kg。

2.3 LTCD处理产物分析

为了鉴别处理后的固相残渣是否满足中华人民共和国四川省地方标准《天然气开采含油污泥综合利用后剩余固相利用处置标准》(DB51/T 2850—2021),除了分析含油率以外,进一步检测了其中的重金属成分,其结果如表4所示。

由表4可以看出:在最佳处理条件下,处理后固相残渣的含油率为0.18%,比模型预测值0.203%略低,且随着LTCD处理后油分的蒸发,处理后固相残渣中的化学需氧量(COD)也大幅度减少,由321876 mg/L降低至106 mg/L,达到填埋的标准(化学需氧量小于150 mg/L)。

各项指标均达到中华人民共和国四川省地方标准《天然气开采含油污泥综合利用后剩余固相利用处置标准》(DB51/T 2850—2021)中的A类标准,即可以将处理后的固相残渣用来铺垫井场或井场道路。

表4 OBDC处理前后的成分变化
Table 4 Changes of components before and after OBDC treatment

检测类别	含油率/%	pH值	含水率/%	COD/(mg/L)	砷/(mg/L)	汞/(mg/L)	铜/(mg/L)	铅/(mg/L)
限值(A类)	0.45	6.0~9.0			0.50	0.05	0.50	1.00
处理前	14.76	7.4	3.54	321 876	0.34	0.13	2.17	3.78
处理后	0.18	8.2	0.47	106	0.16		0.22	0.35
检测类别	总铬/(mg/L)	六价铬/(mg/L)	镍/(mg/L)	镉/(mg/L)	锌/(mg/L)	锰/(mg/L)	钡/(mg/L)	苯并[a]芘/(mg/kg)
限值(A类)	1.50	0.50	1.00	0.10	2.00	2.00	100.00	1.50
处理前	1.12		2.45	0.06	7.42	4.83	126.57	2.79
处理后	0.74		0.28		1.26	1.71	73.43	

注:重金属的检测参照中华人民共和国国家环境保护标准《固体废物浸出毒性浸出方法 水平振荡法》(HJ 557—2009)测量浸出液中重金属的质量。

3 结论

1) 研究了CA、CB和CC这3种不同催化剂分别在温度为200、250、300℃时对OBDC中油分去除效果,并将效果较好的CA和CC进行复配,发现其复配比例为2:1时可以显著提高处理效果。通过对防结焦剂JA、JB、JC的筛选发现,JB可有效降低固相残渣粘连在反应釜内壁上。

2) 通过响应面模型进一步优化处理参数,发现在添加300 g OBDC时的最佳处理参数是:复配催化剂的添加比例为4.417%,温度为285.43℃,反应时间为97.17 min,此时含油量为2 030.14 mg/kg。

3) 通过分析OBDC在最佳处理参数下的固相、液相和气相组分,发现固相中的各种重金属均得到有效去除,达到中华人民共和国四川省地方标准《天然气开采含油污泥综合利用后剩余固相利用处置标准》(DB51/T 2850—2021)的A类标准,可用于铺垫井场。

参考文献

- [1] 吕柏林, 马鹏, 卢迎波, 等. 风城浅层超稠油藏原位催化改质降黏技术[J]. 石油钻采工艺, 2023, 45(5): 632-637.
LYU Bailin, MA Peng, LU Yingbo, et al. In-situ catalytic modification and viscosity reduction technology in shallow ultra-heavy oil reservoirs in Fengcheng[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2023, 45(5): 632-637.
- [2] 王广财, 刘万成, 陈向明, 等. 深层页岩油水平井复合盐弱凝胶钻井液技术[J]. 石油钻采工艺, 2023, 45(6): 675-682.
WANG Guangcai, LIU Wancheng, CHEN Xiangming, et al. Technology of compound salt weak gel drilling fluid for long horizontal wells in deep shale oil reservoirs[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2023, 45(6): 675-682.
- [3] 徐贵勤, 谢水祥, 任雯, 等. 废弃聚磺钻井液固相资源化绿色处理剂[J]. 石油钻采工艺, 2023, 45(6): 683-689.
XU Guiqin, XIE Shuixiang, REN Wen, et al. Green treatment agent for waste polysulfonate drilling fluid solid phase resourceful utilization[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2023, 45(6): 683-689.
- [4] BALL A S, STEWART R J, SCHLIEPHAKE K. A review of the current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings[J]. Waste Management & Research, 2012, 30 (5): 457-473.
- [5] XIA Z, YANG H, SUN J, et al. Co-pyrolysis of waste polyvinyl chloride and oil-based drilling cuttings: pyrolysis process and product characteristics analysis[J]. Journal of Cleaner Production, 2021 318: 128521.
- [6] JIANG G B, YU J L, JIANG H S, et al. Physicochemical characteristics of oil-based cuttings from pretreatment in shale gas well sites[J]. Journal of Environmental Science & Health Part A, 2020.
- [7] CHEN Z, LI D, TONG K, et al. Static decontamination of oil-based drill cuttings with pressurized hot water using response surface methodology[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26 (7): 7216-7227.
- [8] 孙静文, 许毓, 刘晓辉, 等. 油基钻屑处理及资源回收技术进展[J]. 石油石化节能, 2016, 6(1): 30-33.
SUN Jingwen, XU Yu, LIU Xiaohui, et al. Progress in oil-based drill cuttings treatment and resource recovery technology[J]. Energy Conservation and Measurement in Petroleum & Petrochemical Industry, 2016, 6(1): 30-33.
- [9] POYAI T, GETWECH C, DHANASIN P, et al. Solvent-based washing as a treatment alternative for onshore petroleum drill cuttings in Thailand[J]. Science of The Total Environment, 2020, 718: 137384.
- [10] JIANG G, LI J, ZHAO L, et al. Insights into the deoiling efficiency of oil-based cuttings by surfactant-free microemulsions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10: 107306.
- [11] 林丽丽. 咪唑类离子液体的制备及其协同溶剂处理油基钻屑的研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2022.
LIN Lili. Preparation of imidazolium ionic liquids and their synergistic solvent treatment of oil-based drill cuttings[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2022.
- [12] CHANG S H. Utilization of green organic solvents in solvent extraction and liquid membrane for sustainable wastewater treatment and resource recovery—a review[J]. Environmental Science and Pollution Research. 2020, 27(26): 32371-32388.
- [13] KHAN M K, CAHYADI H S, KIM S M, et al. Efficient oil recovery from highly stable toxic oily sludge using supercritical water[J]. Fuel, 2019, 235: 460-472.
- [14] YAN P, LU M, GUAN Y, et al. Remediation of oil-based drill cuttings through a biosurfactant-based washing followed by a biodegradation treatment[J]. Bioresource Technology, 2011, 102: 10252-10259.
- [15] PETRI I, PEREIRA M S, DOS SANTOS J M, et al. Microwave

- remediation of oil well drill cuttings. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 134: 23–29.
- [16] ABNISA F, ALABA P A. Recovery of liquid fuel from fossil-based solid wastes via pyrolysis technique: a review[J]. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9: 106593.
- [17] 胡端义, 黎亮, 郑澜, 等. 间歇式热脱附炉膛结焦原因探讨和对策分析[J]. *油气田环境保护*, 2023, 33(5): 37–40.
- HU Duanyi, LI Liang, ZHENG Lan, et al. Discussion on the Causes of Coking in the Furnace Chamber of Intermittent Hot Phase Desorption Furnace and Countermeasure Analysis[J]. *Environmental Protection of Oil & Gas Fields*, 2023, 33(5): 37–40.
- [18] HU G, LIU H, CHEN C, et al. Low-temperature thermal desorption and secure landfill for oil-based drill cuttings management: pollution control, human health risk, and probabilistic cost assessment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410: 124570.
- [19] LYU Q, WANG L, JIANG J, et al. Catalytic pyrolysis of oil-based drill cuttings over metal oxides: the product properties and environmental risk assessment of heavy metals in char[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 159: 354–361.
- [20] FALCIGLIA P P, GIUSTRA M G, VAGLIASINDI F G A. Low-temperature thermal desorption of diesel polluted soil: influence of temperature and soil texture on contaminant removal kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185: 392–400.
- [21] XIA Z, YANG H, SUN J, et al. Co-pyrolysis of waste polyvinyl chloride and oil-based drilling cuttings: pyrolysis process and product characteristics analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 318: 128521.
- [22] YANG H, LIU Y, BAI G, et al. Study on the co-pyrolysis characteristics of oil-based drill cuttings and lees[J]. *Biomass Bioenergy*, 2022, 160: 106436.
- [23] ZHANG X Y, YAO A G. Pilot experiment of oily cuttings thermal desorption and heating characteristics study[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2019, 9(2): 1263–1270.
- [24] LIN X S, SHI Y M, ZHENG Y, et al. Analysis of the catalytic pyrolysis of shale gas oil-based drill cuttings via TG-MS[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2023, 10: 2546–2553.
- [25] CHENG C, GUO Q H, DING L, et al. Upgradation of coconut waste shell to value-added hydrochar via hydrothermal carbonization: Parametric optimization using response surface methodology[J]. *Applied Energy*, 2022, 327: 120136.
- [26] MKEL M. Experimental design and response surface methodology in energy applications: A tutorial review[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 151: 630–640.
- [27] RAHEEM A, WAKG W A, YAP Y T, et al. Optimization of the microalgae *Chlorella vulgaris* for syngas production using central composite design[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(88): 71805–71815.
- [28] YUSUP S, KHAN Z, AHMAD M M, et al. Optimization of hydrogen production in in-situ catalytic adsorption (ICA) steam gasification based on Response Surface Methodology[J]. *Biomass Bioenergy*, 2014, 60: 98–107.
- [29] HU G J, LI J B, ZHANG X Y, et al. Investigation of waste biomass co-pyrolysis with petroleum sludge using a response surface methodology[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 192: 234–242.
- [30] KAMALI A, HEIDARI S, GOLZARY A, et al. Optimized catalytic pyrolysis of refinery waste sludge to yield clean high quality oil products[J]. *Fuel*, 2022, 328: 125292.
- [31] IDRIS R, CHENG T C, ASIK J A, et al. Optimization studies of microwave-induced co-pyrolysis of empty fruit bunches/waste truck tire using response surface methodology[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 244: 118649.
- [32] ZHUANG X Z, GAN Z Y, CHEN D Y, et al. A new insight into high quality syngas production from co-pyrolysis of light bio-oil leached bamboo and heavy bio-oil using response surface methodology[J]. *Fuel*, 2022, 324: 124721.
- [33] VAN N T T, GASPILLO P, THANH H G T, NHI N H T, et al. Cellulose from the banana stem: optimization of extraction by response surface methodology (RSM) and characterization[J]. *Heliyon*, 2022, 8: 11845.
- [34] HASANZADEH R, MOJAVER P, AZDAST T, et al. Developing gasification process of polyethylene waste by utilization of response surface methodology as a machine learning technique and multi-objective optimizer approach[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48: 5873–5886.
- [35] FAVIER L, SIMION A I, HLIHOR R M, et al. Intensification of the photodegradation efficiency of an emergent water pollutant through process conditions optimization by means of response surface methodology[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 328: 116928.
- [36] LU H, ZHANG L W, XIA X L, et al. Optimization of pulse bi-directional electrolysis in-situ synthesis of tungsten carbide by response surface methodology[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 111: 106063.
- [37] LV Q W, WANG L A, MA S D, et al. Pyrolysis of oil-based drill cuttings from shale gas field: Kinetic, thermodynamic, and product properties[J]. *Fuel*, 2022, 323(124332): 1–11.
- [38] HU G J, LI J B, ZHANG X Y, et al. Investigation of waste biomass co-pyrolysis with petroleum sludge using a response surface methodology[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 192: 234–242.
- [39] CHEN X, CHEN Y, YANG H, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass: Selective deoxygenation to balance the quality and yield of bio-oil[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 273: 153–158.
- [40] 黄维巍. 涪陵页岩气开发油基钻屑[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- HUANG Weiwei. Oil-based drill cuttings from Fuling shale gas development[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [41] TANG B, XU Y X, SONG X F, et al. Numerical study on the relationship between high sharpness and configurations of the vortex finder of a hydrocyclone by central composite design[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 278: 504–516.
- [42] ZHUANG X, GAN Z, CEN K, et al. Upgrading biochar by co-pyrolysis of heavy bio-oil and apricot shell using response surface methodology[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122447.
- [43] AHMADI S, MOHAMMADI L, IGWEGBE C A, et al. Application of response surface methodology in the degradation of Reactive Blue 19 using H₂O₂/MgO nanoparticles advanced oxidation process[J]. *International Journal of Industrial Chemistry*, 2018, 9: 241–253.