

试验研究

页岩气钻屑中的重金属成分研究

卢邦俊

(重庆市涪陵环境监测中心,重庆 408000)

摘要: 本文对页岩气开采过程中产生的各种钻屑中的重金属含量进行了分析。结果表明,按照浸出毒性浸出方法处理的样品中,重金属含量均较低;按照微波消解方法处理的样品中,清水钻屑、水基钻屑中的重金属含量也较低,但处理后的油基钻屑中重金属含量较高,其主要来源可能是钻井中使用的加重剂。

关键词: 页岩气;钻屑;重金属

中图分类号:X83.2

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2015)06-0020-02

STUDIES ON THE CONTENT OF HEAVY METALS IN DRILLING CHIPS FROM EXPLOITATION OF SHALE GAS

LU Bang-jun

(Environmental monitoring centre of Fuling district, Chongqing, 408000, China)

Abstract: The content of heavy metals in drilling chips from exploitation of shale gas was studied in this articles. The content of heavy metals was low in three kinds of drilling chips according to the treatment of leaching toxicity. But heavy metals content was fairly high in oil drilling chips according to the treatment of microwave digestion, although the content in other two kinds of drilling chips was low. The most possibility of heavy metals was from weighting materials.

Key words: shale gas;drilling chips;heavy metals

2013 年 9 月,国家能源局批复设立“重庆涪陵国家级页岩气示范区”,涪陵焦石坝也成为我国首个实现商业化开发的页岩气田。页岩气开采过程中不可避免地产生各种固体废物,主要是钻屑,根据钻井中使用的钻井液的不同,可以分为清水钻屑、水基钻屑和油基钻屑。各种钻屑,尤其是油基钻屑,有机物、油类、加重剂含量较高。重金属是我国土壤污染的重要因素,可以经过富集进入食物链,造成有毒物质在人体内的聚集^[1-4]。因此,钻屑中的重金属含量将影响到其最终的综合利用方式是否合理,环境是否可以承受。

1 实验部分

收稿日期:2015-03-11

第一作者简介:卢邦俊(1977-),男,河南新乡人,毕业于成都理工大学,硕士,高级工程师,研究方向:仪器分析。

1.1 仪器与试剂

原子吸收分光光度计:耶拿 contrAA700 型

原子荧光分光光度计:吉天 AFS-930 型

翻转式振荡器:湖南金蓉园仪器设备有限公司 JRY-Z08 型

微波消解仪:MILESTONE ETHOS MPR-600 型

实验所用的金属标准溶液来自国家有色金属及电子材料分析测试中心,土壤标准样品(ESS-4)来自中国环境监测总站,硝酸、硫酸、氢氟酸均为优级纯,试验用水为去离子水。

1.2 实验方法

随机采集清水钻屑、水基钻屑和油基钻屑(脱油处理后)各两份,各种钻屑经自然风干后,分别按照两种方式进行前处理,一种方式是采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 硫酸硝酸法》(HJ 299-2007)规定的方法,浸出后,用《危险废物鉴别标准

浸出毒性鉴别》(GB 5085.3-2007) 推荐方法进行测定。其中,铜、锌、铬、镍、银采用火焰原子吸收分光光度法,铍、钡、铅、镉采用石墨炉原子吸收分光光度法,砷、硒、汞采用原子荧光分光光度法进行测定(汞采用 HJ 694-2014 的方法)。同时,进行平行双空白样品的测定。

另一种方法是采用土壤分析的方法(EPA3052),用硝酸、氢氟酸对样品进行微波消解后,铜、锌、铬、镍采用火焰原子吸收分光光度法,钡、铅、镉采用石墨炉原子吸收分光光度法,砷、硒、汞采用原子荧光分光光度法进行测定。同时,进行平行双空白样品的测定。

2 结果与讨论

2.1 浸出液中重金属的含量

各种钻屑按照 HJ 299-2007 进行浸出后,浸

出液中各种重金属的测定结果见表 1。评价标准值采用 GB 5085.3-2007 中规定的限值。

由表 1 可以看出,浸出液中铜、锌、铬、铍、镍、镉、银等七种元素均未检出,钡、铅、砷、汞、硒等五种元素有检出,但远远低于标准值,即按照重金属含量来评价,这三种固体废物均不属于危险废物,这一结果与文献报道的辽河油田的治理钻屑和废钻井液处理结果基本一致^[3];同时,检测结果表明,清水钻屑、水基钻屑、油基钻屑浸出液中重金属的含量并无较大的差异。

2.2 微波消解后钻屑中重金属的含量

各种钻屑采用土壤分析的方法(EPA3052),用硝酸、氢氟酸对样品进行微波消解后,各种重金属的测定结果见表 2。由于各种钻屑的 pH 值均呈明显的碱性,因此评价采用《土壤环境质量标准》(GB 15618-1995)二级、pH>7.5、旱地的标准值。

表 1 浸出液中重金属的测定结果 mg/L

钻屑种类	Cu	Zn	Cr	Be	Ba	Ni	Pb	Cd	Ag	As	Hg	Se
清水 1	ND	ND	ND	ND	0.057	ND	3.7×10 ⁻³	ND	ND	7.2×10 ⁻⁴	5.6×10 ⁻⁴	ND
清水 2	ND	ND	ND	ND	0.052	ND	2.0×10 ⁻³	ND	ND	1.9×10 ⁻³	4.2×10 ⁻³	ND
水基 1	ND	ND	ND	ND	0.058	ND	1.4×10 ⁻³	ND	ND	1.9×10 ⁻³	1.1×10 ⁻³	ND
水基 2	ND	ND	ND	ND	0.054	ND	1.6×10 ⁻³	ND	ND	8.4×10 ⁻⁴	8.4×10 ⁻³	ND
油基 1	ND	ND	ND	ND	0.062	ND	1.1×10 ⁻³	ND	ND	1.1×10 ⁻³	4.9×10 ⁻⁴	ND
油基 2	ND	ND	ND	ND	0.260	ND	2.0×10 ⁻³	ND	ND	0.029	2.9×10 ⁻⁴	5.1×10 ⁻⁴
标准值	100	100	15	0.02	100	5	5	1	5	5	0.1	1

注:ND 表示未检出。

从表 2 可以看出,对于清水和水基钻屑,重金属的含量均明显低于标准值,部分元素甚至属于低背景含量。而对于油基钻屑,各种元素含量除汞外,均明显高于清水钻屑和水基钻屑,而且锌、钡、

镍、铅、镉等五种元素存在超标现象,尤其是钡和铅,超标明显。

3 结论

表 2 微波消解后各种钻屑中重金属的测定结果 mg/L

钻屑种类	Cu	Zn	Cr	Ba	Ni	Pb	Cd	As	Hg	Se
清水 1	17.2	73.5	9.1	413	6.1	11.5	0.028	1.29	0.019	0.016
清水 2	15.4	19.4	6.4	69.0	6.6	9.5	0.018	1.17	0.046	0.017
水基 1	23.3	64.7	12.5	85.5	6.9	15.0	0.012	1.24	0.041	0.011
水基 2	24.6	57.0	12.8	69.3	7.9	6.7	0.420	1.07	0.026	0.025
油基 1	61.8	274	48.0	4.16×10 ⁴	71.3	1.66×10 ³	1.09	15.3	0.041	2.20
油基 2	63.1	330	52.8	3.93×10 ⁴	59.2	2.15×10 ³	0.900	15.3	0.054	2.43
标准值	100	300	250	1675*	60	350	0.60	25	1.0	39**

注:采用中国土壤元素环境背景值的最高值^[5]。

采用《展览会用地土壤环境质量评价标准》(HJ 350-2007)表 1 A 级标准。

(下转第 60 页)

0,矸石、炉渣、生活污水得以全部利用。同时,矿充分利用矿井水加强运煤公路、工业广场周围洒水灭尘,大大消除了周边的扬尘污染。

在环境得以改善的同时,经济效益也日趋明显,其中,矿井供水管网改造后,每年可减少水耗约7.6万立方米,年节约水费、电费及维护费约74.5万元。通过加强材料回收工作,年度内,能够

回收各类废旧材料达1.5亿元以上,另外,矿积极拓展了修旧利废渠道,每年修旧利废值达到2亿元以上。在此基础上,通过建立清洁生产理念意识,引导职工自觉行为,积极有效地控制了生产成本,现矿井成本始终保持在吨煤300元以下,且仍处下降趋势,未因为矿井深部延伸而大幅增加成本,进一步奠定了矿井赢利基础。



(上接第21页)

三种钻屑采用浸出毒性浸出方法处理后的浸出液中,铜、锌、铬、铍、镍、银、钡、铅、镉、砷、汞、硒等重金属元素含量均远远低于标准值,即按照重金属含量来评价,这三种固体废物均不属于危险废物;同时,清水钻屑、水基钻屑、油基钻屑浸出液中重金属的含量并无较大的差异。

采用硝酸、氢氟酸微波消解后的试样中,对于清水钻屑和水基钻屑,重金属的含量均明显低于标准值,部分元素甚至属于低背景含量。而对于油基钻屑,各种元素含量除汞外,均明显高于清水钻屑和水基钻屑,而且,锌、钡、镍、铅、镉等五种元素存在超标现象,尤其是钡和铅,超标明显,其主要来源可能是钻井工艺中使用的加重剂。这也说明脱油处理后的油基钻屑不适合用于农业土壤,其他方面的使用也要可虑对周围农业用地的影响。

对于油基钻屑,采用浸出毒性浸出方法得到的浸出液中重金属含量较低,而微波消解后钡和铅含量很高,原因则是浸出时的浸提剂中含有硫酸,钡和铅的硫酸盐均难溶,同时,微波消解采用全分解的方法。

参考文献

- [1] 李世刚,吴明霞,王宝辉,等. 废弃油基钻井液处理技术研究进展[J]. 化学工业与工程技术,2012,33(5):33-37.
- [2] 陈永红,刘光全,许毓. 废弃油基钻井液处理技术概况及其应用[J]. 油气田环境保护,2011,21(3):44-46.
- [3] 马廷雷. 钻屑、废弃钻井液无害化处理技术研究[D]. 大连海事大学:2003. 8-67.
- [4] 李世刚. 废弃油基钻井液环境影响及处理技术研究[D]. 东北石油大学:2012. 2-10.
- [5] 魏复盛,陈静生,吴燕玉,等. 中国土壤环境背景值研究[J]. 环境科学,1991,12(4):12-19.

《能源环境保护》刊物

欢迎订阅、欢迎投稿

欢迎刊登各类广告