

油基钻屑灰渣脱硅尾液制备白炭黑的试验研究

唐艳

湖北轻工职业技术学院, 湖北 武汉 430070

DOI: 10.61369/TACS.2025030019

摘 要 : 油基钻屑灰渣是页岩气开采中油基钻屑热解后的固废, 当前多以固化填埋处置, 存在占地及资源浪费问题。本研究以涪陵页岩气公司农林处提供的油基钻屑灰渣为原料, 先经煅烧、盐酸除杂, 再通过碱熔、水热步骤制备改性油基钻屑灰渣。采用沉淀法, 以碱熔水热过滤后的滤液为原料制备白炭黑产品, 并通过 XRD、FTIR、XRF 对其进行理化分析。结果表明, 制备的白炭黑为非晶态结构, 纯度较高, FTIR 谱图与其他研究基本吻合, 但 SiO_2 含量为 87.59%, 较行业标准 90% 稍有不足, 推测受 Na_2CO_3 影响。本试验充分利用材料制备的中间物质, 以废治废, 实现了油基钻屑灰渣的资源化利用。同时, 利用油基钻屑灰渣制备 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附剂处理水体中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 污染问题, 试验产生的废液用于制备白炭黑, 减少环境压力, 为油基钻屑灰渣处理及页岩气行业绿色发展提供新思路。

关 键 词 : 油基钻屑灰渣; 白炭黑; 资源化利用; $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附剂; 理化分析

Experimental Research on Preparation of Silica from Desiliconization Tail Liquid of Oil-Based Drilling Cuttings Ash

Tang Yan

Hubei Light Industry Technology Institute, Wuhan, Hubei 430070

Abstract : Oil-based drilling cuttings ash is a solid waste after pyrolysis of oil-based drilling cuttings in shale gas extraction. At present, it is mostly disposed of by solidification and landfilling, which has the problems of land occupation and resource waste. In this study, oil-based drilling cuttings ash provided by the Agriculture and Forestry Department of Fuling Shale Gas Company was used as raw material. Modified oil-based drilling cuttings ash was prepared through calcination, hydrochloric acid impurity removal, alkali fusion and hydrothermal steps. The precipitation method was adopted to prepare silica products using the filtrate after alkali fusion, hydrothermal treatment and filtration as raw material, and physical and chemical analysis was carried out on it by XRD, FTIR and XRF. The results show that the prepared silica has an amorphous structure and high purity. The FTIR spectrum is basically consistent with other studies, but the SiO_2 content is 87.59%, which is slightly lower than the industry standard of 90%, and it is speculated to be affected by Na_2CO_3 . This experiment makes full use of the intermediate substances prepared from materials, treats waste with waste, and realizes the resource utilization of oil-based drilling cuttings ash. At the same time, oil-based drilling cuttings ash is used to prepare $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorbent to treat $\text{Cr}(\text{VI})$ pollution in water bodies, and the waste liquid generated in the experiment is used to prepare silica, which reduces environmental pressure and provides new ideas for the treatment of oil-based drilling cuttings ash and the green development of the shale gas industry.

Keywords : oil-based drilling cuttings ash; silica; resource utilization; $\text{Cr}(\text{VI})$ adsorbent; physical and chemical analysis

引言

油基钻屑灰渣是页岩气开采过程中产生的油基钻屑热解后的固废, 目前国内外的处理处置方法仍然是固化填埋处置, 不仅占用大量土地, 也浪费了油基钻屑灰渣的潜在利用价值。

油基钻屑灰渣是油基钻屑热解后的产物, 热解后石油烃类物质大大降低, 但根据相关的法律法规, 油基钻屑 A 依然不能直接排放到环境中^[1]。在如今倡导绿色环保发展的理念下, 对大量的油基钻屑灰渣进行简单的堆置或填埋已远远不能满足发展的需求, 且也浪费了油基钻屑灰渣本身的资源属性。因此油基钻屑 A 的资源化利用是解决大量油基钻屑 A 的趋势方向。过去传统的研究中, 油基钻屑 A 往

往作为原料或者添加剂用来制备附加值较低的工业和建筑材料；近年来，油基钻屑 A 被一些研究者开发为环境友好型的功能材料，并用于环境修复，实现了废弃物的资源化利用及“以废治废”的可持续发展理念^[2]。

本文通过将油基钻屑灰渣制备成污染物吸附剂材料，在制备过程中会产生尾液，为进一步实现资源化利用，本研究将产生的尾液进行收集处理，制备成白炭黑高附加值产品，实现了试验过程中基本无对外排放环境污染物，无环境生态风险。

一、白炭黑的制备方法

本试验所采用的油基钻屑灰渣（油基钻屑灰渣）由涪陵页岩气公司农林处提供，通过在油基钻屑热解处置点现场采样获取^[3]。该油基钻屑热解处置点处理的油基钻屑全部来源于重庆涪陵地区，在热解处置点经过了初次热解，热解后的灰渣含油量在 6‰左右。

为去除灰渣中的有机质，本文中使用的油基钻屑灰渣全部经过煅烧处理，煅烧的过程及参数如下：将适量农林处提供的初次热解油基钻屑灰渣均匀放入刚玉坩埚中，随后将坩埚放入马弗炉中煅烧，无惰性气体保护，煅烧温度为 900℃，时间调整为 3 h。煅烧结束后待温度冷却至室温，将坩埚从马弗炉中取出，煅烧后的灰渣放入研钵中，用研杵研磨，随后采用 200 目的筛子过筛，将过筛后油基钻屑灰渣收集到自封袋中，放入干燥皿中备用^[4]。

采用 5% 的盐酸对油基钻屑灰渣进行除杂，称取一定量的灰渣，在控制液固比为 10，控制恒温水浴为 85℃时，加入质量分数为 5% 浓度的盐酸磁力搅拌 2h。反应后采用布氏漏斗过滤。滤渣放置在烘箱 105℃中烘干。^[5]

改性油基钻屑灰渣（AM-油基钻屑灰渣）的制备方法主要碱熔、水热两个步骤进行，具体操作步骤如下：(1) 将 5g 灰渣与 NaOH 粉末按 1:1.2 混合，充分研磨使得混合物均质化放置于坩埚中，随后将坩埚放入马弗炉中煅烧。设定煅烧温度为 750℃，煅烧时间设定为 2 h，升温速率设定为 10℃/min。最终获得的熔融产物重量约为原混合物质量的 80%。(2) 将碱熔处理后的产物放入 100ml 烧杯中，加入 80mL 去离子水调配成悬浊溶液，在 25℃恒温条件下，搅拌 24 h 后，移入聚四氟乙烯反应釜中进行水热合成反应。水热时间 6h，水热温度 75℃。反应结束后，反应产物经反复过滤、洗涤至 pH 为 10 左右，在 105℃条件下烘干至恒重，研磨后过 200 目筛网即可制得 AM-油基钻屑灰渣^[6]。

本试验主要采用沉淀法，这也是常用且成本较低的白炭黑的制备方法。将碱熔水热过滤后的滤液收集^[7]。收集的滤液置于恒温水浴锅中搅拌，保持温度在 80℃，添加适量的碳酸钠作为缓冲剂，之后缓慢滴加 1+1 硫酸至 pH 到 8 左右，此时，溶液转变为凝胶，继续水热搅拌 2 h 左右。冷却后抽滤洗涤，将滤渣收集干燥即得白炭黑产品。

二、白炭黑产品理化分析

（一）XRD 分析

本试验所制备的白炭黑的谱图见下图。由图可见，仅在 22°附近有一个弥散性的衍射峰。峰强较小，宽度大。说明其为非晶

态结构。除此之外，XRD 谱图中无其他杂峰，说明制备的白炭黑样品纯度较高。

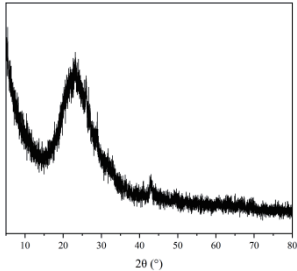


图 1 尾液制备白炭黑 XRD 谱图

Figure1 Silica XRD spectra prepared by tail fluid

（二）FTIR 分析

本试验所制备的白炭黑的 FTIR 谱图见图。由图可见，在 3450cm⁻¹处产生了宽吸收带，应该是由 -OH 产生，且 -OH 处于与骨架相连的状态，由于硅原子的推电子作用，使得 -OH 氢氧之间的共用电子对的位置发生偏移，从而促使了伸缩振动峰变宽。图中 1638cm⁻¹处的峰是由于物理吸附水的弯曲振动导致的^[8]。1082cm⁻¹和 796cm⁻¹处的吸收峰分别是由 Si-O 反对称和对称伸缩振动产生的。463cm⁻¹处的吸收峰则归到 Si-O 的弯曲振动。本试验制备的 FTIR 谱图与其他研究制备的白炭黑 FTIR 谱图基本吻合。

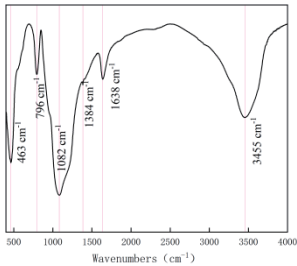


图 2 尾液制备白炭黑产品 FTIR 谱图

Figure 2 FTIR spectra of silica products prepared by tail liquor

（三）XPF 组分分析

本试验所制备白炭黑的组成见表。本试验制备的白炭黑各项指标与标准相比 SiO₂ 的含量稍有不足，Na₂O 含量较高，且白炭黑的灼烧减量为 7.148%，推测可能是在试验过程中添加的 Na₂CO₃ 对白炭黑的纯度有较大影响，需调整制备方法或后续进行进一步提纯，但 SiO₂ 含量在 87.59%，表明脱硅尾液制备白炭黑的可行性。

表 1 尾液制备白炭黑的组成

Table 1 Composition of tail liquid preparation silica

组成	SiO ₂	Na ₂ O	SO ₃	Al ₂ O ₃	BaO	K ₂ O	MgO	CaO	Cl	SrO	ZnO
质量分数 /%	87.59	6.65	2.36	1.83	1.06	0.25	0.13	0.06	0.04	0.02	0.01

三、试验结果

本文将制备吸附剂后的滤液进行了收集并作为原料,采用沉淀法制备白炭黑产品,并通过 XRD、FTIR、XRF 材料表征手段对制备的白炭黑样品进行分析,得出以下结论。

(1) 制备的白炭黑物质在 XRD、FTIR 图谱峰上与其他白炭黑研究文章基本吻合,表明制备通过此方法可以从油基钻屑灰渣中提取二氧化硅制备白炭黑等产品具有可行性。

(2) 由于油基钻屑灰渣本身含有一定量的 Na₂O 等杂质,在碱熔脱硅处理中的试验条件主要是针对吸附材料的制备,而非硅酸钠物质的脱^[9]。因此制备吸附剂后的滤液其硅酸钠含量对比工业制备白炭黑原料的纯度稍有不足,且在制备过程中为方便 pH 的调整添加了一定量的 Na₂CO₃ 做为缓冲剂,导致最终产品 SiO₂ 的质量分数为 87.59%,对比行业标准的 90% 稍有不足。

(3) 本试验对材料制备过程产生的中间物质进行了充分利用处理。在减少污染物产生的同时,制备了高附加值的物质,实现了以废治废、资源化利用的环保理念。为油基钻屑灰渣的资源化利用提供了新的思路^[10]。

四、结论

油基钻屑灰渣是页岩气开采过程中产生的油基钻屑经热解后的固体废弃物,由于目前没有明确的规定油基钻屑灰渣属于哪类固体废弃物,也没有针对性的处理处置方式,因此大多数油基钻屑灰渣按照一般固体废弃物堆放或运至垃圾填埋场进行填埋处理,这不仅占用了大量的土地资源,同时还造成了资源的浪费,

不符合当前的社会发展的需求。

目前由于我国铬矿石的开采和开发,以及皮革、冶炼等工业的发展,我国铬污染问题较为严重,且由于铬的易迁移转化性,极易由点污染发展成为面源及区域性污染问题。我国各省份排放水体中铬含量仍然是一个较为庞大的数字,考虑到国家的绿色发展和人民健康问题,因此对于铬污染修复问题是我们急需关注的重点。

为解决油基钻屑灰渣的资源化问题和水体中铬的修复问题,本研究在前人研究的基础上,利用油基钻屑灰渣为原料,采用碱熔水热的方法制备 Cr(VI) 吸附剂,以此来处理水体中 Cr(VI) 污染问题。同时试验过程中产生的废液被用来制备白炭黑物质,避免了制备材料过程中的环境压力,实现了油基钻屑灰渣的资源化利用最大化。

采集碱熔水热后的滤液采用共沉淀法制备白炭黑物质,通过 XRD、XRF 等手段对制备的白炭黑物质进行理化性质的分析,结果表明由滤液经共沉淀法制备的白炭黑物质 XRD 及傅里叶红外谱图与标准白炭黑物质基本相同,但其二氧化硅含量为 87.59%,与标准相比稍有不足。

本试验对于制备材料产生的滤液进行收集并制备白炭黑高附加值材料,实现了油基钻屑灰渣的资源化潜力开发,尽可能地减少试验过程对环境的压力。将制备吸附材料产生的含硅滤液进行了白炭黑材料的制备,为油基钻屑灰渣的处理提供新的方法和思路,为页岩气行业的绿色发展助力。滤液本身具有较高的二氧化硅含量,同时也是制备二氧化硅气凝胶等物质的前驱体,为进一步开发出更多高附加值的产品提供一定的参考价值。

参考文献

- [1] 罗东宁. 油基钻屑处理技术研究进展 [J]. 化工环保, 2024, 44(06): 796-803.
- [2] 吕开河, 杜宏艳, 孙金声, 等. 含油钻屑处理技术研究进展与展望 [J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2023, 47(03): 78-86.
- [3] 李小刚, 李伟哲, 廖梓佳, 等. 页岩气油基钻屑无害化处理与资源化利用研究进展 [C]// 中国材料研究学会. 中国材料大会 2021 论文集. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室; 2021: 180-187.
- [4] 罗东宁. 油基钻屑处理技术研究进展 [J]. 化工环保, 2024, 44(06): 796-803.
- [5] 王道乐, 杜国勇, 李绥昌. 基于响应曲面法的超临界 CO₂ 萃取油基钻屑油相工艺优化 [J]. 石油与天然气化工, 2024, 53(03): 141-146.
- [6] 张雪梅, 李斌, 严海源, 等. 外加氮源对细菌群落及其降解油基钻屑中石油烃的影响 [J]. 环境工程学报, 2024, 18(06): 1624-1637.
- [7] 张贵磊, 张雪梅, 李斌, 等. 油基钻屑化学清洗工艺技术研究 [J]. 当代化工, 2024, 53(05): 1193-1197.
- [8] 庞会中, 丁飞, 姜婷, 等. 等离子体处理油基钻屑技术研究 [J]. 过程工程学报, 2024, 24(09): 1088-1095.
- [9] 白杨, 常爽, 刘宇程, 等. 基于油基钻屑制备压裂支撑剂的室内研究 [J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2024, 46(01): 76-88.
- [10] 徐亚运, 于海龙, 陈海群, 等. 不同气剂对等离子体处理油基钻屑气化过程影响的试验研究 [J]. 工业安全与环保, 2024, 50(01): 95-99.