

# 压裂返排液处理与回用技术实验

李永丰

(中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司)

**摘 要** 针对压裂返排液回用处理工艺技术,采用 SM17-1H 井压裂返排液样品,开展了返排液处理与回用实验研究。结果表明,压裂返排液采用氧化破胶、絮凝沉淀、两级精细过滤、脱硼组合工艺处理后,调整压裂返排液 pH 值为 7.2~7.5,添加 0.3% 工业级 NaClO,氧化 20 min,加入 400 mg/L 工业级 PAC,4 mg/L 分子量 800 万的阳离子型 PAM,上清液透光率可达到 94% 以上,满足絮凝沉降的要求。处理后水经氧化絮凝处理后,硼离子经 WH908 或 C700 树脂吸附除硼后,硼含量降低到 1.25 mg/L,满足压裂返排液处理后重新配液的要求。此结果为压裂返排液处理和重复利用技术现场实验奠定了基础。

**关键词** 压裂返排液; 处理; 回用; 配液水; 脱硼; 过滤

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2018.06.007

文章编号: 1005-3158(2018)06-0026-03

## 0 引 言

随着油田开采时间的延长,各大油田均面临原油产能迅速降低的问题,因此压裂技术作为油田稳产、增产的有效措施被广泛使用<sup>[1]</sup>。压裂的目的主要是改善油气层渗透能力,提高油气产量。压裂废液是一种复杂的多相分散体系,既有从地层深处带出的黏土颗粒和岩屑,也含有原油及压裂液中的有机和无机添加剂等污染物质,压裂过程中产生的压裂返排液具有黏度大、化学试剂含量高,处理难度较大的特点,已经成为油田的主要污染物之一<sup>[2]</sup>,因此对压裂返排液进行处理并循环利用,对保护油田环境和节约成本等方面具有重要意义。

本次实验选用 SM17-1H 井压裂返排液样品作为研究对象,对化学氧化、絮凝沉淀、污泥处理、水中除硼等工艺进行分析,为油田压裂返排液的回注和重新配液利用提供了思路和参考<sup>[3-6]</sup>。

## 1 研究思路

在对油田压裂返排废液进行处理时,结合油田环境特点与生产的实际需求,充分考虑处理后水的回用问题,从以下两方面进行研究。①大多数油田采用将处理后的污水作为回注水,注入地层,因此回注水的各项水质指标应达到油田注入水的水质,满足 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》要求,具有良好的可注入性。②处理后的污水重新作为压裂配液水,配制的压裂液满足 SY/T 6376—2008《压裂液通用技术条件》的要求。

## 2 实验样品

由于受地层条件、所采用压裂液体系及现场施工工艺条件的影响,不同井场作业产生的压裂返排液在组成和性质上存在较大差异。同时,压裂施工过程中,压裂液体系中破胶剂的破胶效果直接决定着返排液的黏度和高分子有机物的含量。另外,在压裂废液返排的不同时间段(如压裂放喷前期、中期和后期),所取的压裂返排液在组成性质,如黏度、有机物含量、悬浮固体含量等方面均可能存在较大的差异。因此,对压裂返排液的水质组成和特点进行分析时,必须考虑水样的代表性,应针对不同类型的压裂返排液进行组成与性质分析及处理方法研究。本次室内实验选用 SM17-1H 井压裂返排液作为测试样品,水质分析结果见表 1。

表 1 SM17-1H 井压裂返排液水质检测结果

| 检测项目                                                 | 结果      | 检测项目                                                         | 结果          |
|------------------------------------------------------|---------|--------------------------------------------------------------|-------------|
| $\text{Cl}^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$      | 6 748   | $\text{K}^+ / \text{Na}^+ / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 1 976       |
| $\text{SO}_4^{2-} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 1 166.4 | 总矿化度 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$                     | 12 835      |
| $\text{CO}_3^{2-} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 61.99   | B / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$                        | 68.07       |
| $\text{HCO}_3^- / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$   | 264.52  | pH 值                                                         | 7.3         |
| $\text{Ca}^{2+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$   | 2 194.4 | 悬浮物 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$                      | 664.6       |
| $\text{Mg}^{2+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$   | 352.5   | COD / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$                      | 4 530~4 900 |
| $\text{Fe}^{2+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$   | 2.45    | 含油量 / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$                      | 未检出         |
| $\text{Fe}^{3+} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$   | 32.9    | 黏度 / $(\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$                     | 1.51        |
| $\Sigma \text{Fe} / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | 35.35   |                                                              |             |

### 3 室内实验及结果分析

#### 3.1 化学氧化

化学氧化破胶絮凝,使水中胶体粒子脱稳、相互碰撞、聚结成为较粗大絮凝体从水相中分离对于现场处理工艺具有重要意义<sup>[7]</sup>。化学氧化破胶步骤分别采用  $H_2O_2$  (调节 pH 值至 4)、 $NaClO$ 、Fenton 试剂 (调节 pH 值至 2~3) 作为氧化剂,对压裂返排液进行氧化去除 COD 处理,考察不同加药浓度及反应时间的影响,测定处理前后样品的 COD 值变化,计算 COD 去除率。

结果显示使用  $H_2O_2$  氧化,样品残余 COD 随药剂用量增加而下降,去除率随  $H_2O_2$  用量增加而提高,但总去除率只有 20% 左右,仍然偏低;使用  $NaClO$  氧化,返排液的残余 COD 随药剂用量增加而下降,COD 去除率随  $NaClO$  用量增加而提高,但总去除率不足 30%;使用 Fenton 试剂氧化,返排液的残余 COD 随药剂用量增加而下降,去除率随 Fenton 试剂用量增加而提高,但总 COD 去除率接近 35%,残余 COD 仍大于 3 100 mg/L。

#### 3.2 化学氧化—絮凝处理

通过筛选不同絮凝药剂,考察药剂类型、pH 值、加药顺序、加药量、反应时间对絮凝沉降效果的影响。分析比较絮凝反应后的透光率、絮体大小、絮体生成情况,下沉速度,澄清液悬浮物含量等,判定絮凝效果,获得最佳絮凝药剂配方。

实验结果显示,在同样的絮凝药剂用量下,由于不同氧化剂( $H_2O_2$ 、 $NaClO$ 、Fenton 试剂)的氧化性能不同,对絮凝效果影响较大。Fenton 试剂的氧化絮凝效果最好, $NaClO$  其次, $H_2O_2$  效果最差。当使用 0.3% Fenton 试剂, $PAC=400$  mg/L, $PAM=8$  mg/L 时,氧化絮凝沉淀后,上清液的透光率达到 90% 以上,满足使用要求。但 Fenton 试剂使用时需要不断调节 pH 值,操作过程较繁琐,酸碱使用量较大且会造成设备腐蚀,同时生成的絮体沉淀层较厚,增大了下游过滤器的压力。增加 PAC 和 PAM 用量, $NaClO$  的氧化絮凝效果仍强于  $H_2O_2$ ,在两者加药量为 0.3%, $PAC=300$  mg/L, $PAM=6$  mg/L 时,氧化絮凝效果已达到要求,透光率达到 90%,但该条件药剂用量较大,后续进行氧化絮凝用药量优化实验,探索进一步减少用药量,找到最佳投药比例。

氧化—絮凝过程优化,氧化剂的用量从 0.3% 到 0.1% 再到 0.05%,氧化絮凝效果有一定的降低,但从经济角度考虑,氧化剂用量在 0.05% 就可以达到

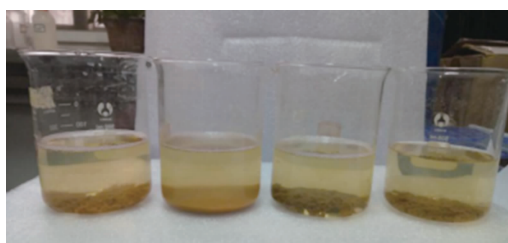
氧化絮凝的目的。但工业品  $NaClO$  在存贮过程中会存在一定的分解,其纯度远低于实验室试剂浓度,在工业应用过程中,大型反应器存在严重的返混或搅拌不均匀现象,反应效果明显低于实验室烧杯实验,综合考虑后,建议用工业品  $NaClO$  处理时用量取 0.3%。氧化时间 20 min 即可达到要求。故工业应用选取合理氧化剂用量为工业级  $NaClO$  0.3%,氧化时间 20 min 较好。

### 4 PAC 和 PAM 性能优化

用  $NaClO$  氧化 20 min 后,pH 值为 7.2,加入 PAC 浓度 20 g/L,搅拌 10 s,分别加入浓度为 4 mg/L 阳离子型 PAM(分子量 800 万)、阴离子型 PAM(分子量 800 万)、阳离子型 PAM(分子量 1 200)、阳离子型 PAM(分子量 1 800 万)的 4 种 PAM(编号分别为 a、b、c、d)浓度 1 g/L,快速搅拌 30 s,再逐渐放慢速度搅拌 30 s,絮凝情况见表 2、图 1。

表 2 PAC+PAM 絮凝情况

| 药剂类型                      | 药剂用量                | 实验现象                         |
|---------------------------|---------------------|------------------------------|
| $NaClO$                   | 0.05%               | pH=7.18,颜色稍稍加深               |
| 阳离子型 PAM<br>(分子量 800 万)   | 4 mg/L+<br>200 mg/L | 快速结絮,絮体较多,聚沉较快,透光率 94.60%    |
| 阴离子型 PAM<br>(分子量 800 万)   | 4 mg/L+<br>200 mg/L | 快速结絮,絮体较多,聚沉较快,透光率 94.60%    |
| 阳离子型 PAM<br>(分子量 1 200 万) | 4 mg/L+<br>200 mg/L | 快速结絮,絮体较多,聚沉较快,透光率 95.1%     |
| 阳离子型 PAM<br>(分子量 1 800 万) | 4 mg/L+<br>200 mg/L | 快速结絮,絮体大,絮体较多,聚沉较快,透光率 96.3% |



注:从左到右各溶液编号分别为 a、b、c、d。

图 1 絮凝剂 PAM 分子量对絮凝效果的影响

由于现场使用的 PAC 纯度达不到分析纯,一般使用工业级 PAC,其中有效成分聚合氯化铝达不到分析纯的浓度,实验结果显示工业级 PAC 在使用量为分析纯 2 倍时,能达到相同的絮凝效果。

### 5 絮体含水率测定

根据絮体沉淀物层厚度与上清液的厚度,计算絮体的体积百分率,收集絮凝的湿絮体,去除上清液,称

重,烘干,测量絮体含水率,测得的污泥含水率高达 93%~97%,需要经过脱水处理,使含水率降至 70% 以下,才能进入后续干化、焚烧、固化或填埋处理。

不同 PAC 用量下絮凝絮体的含水率见表 3。湿絮体与烘干的干絮体外观见图 2。

表 3 不同 PAC 用量下絮凝絮体的含水率

| 项目                                                                                 | 工业级 PAC |      |      |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------|------|------|
| NaClO:0.05%+PAM:<br>分子量 800 万,阳离子<br>型,4 mg·L <sup>-1</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> ) | 200     | 400  | 800  |
| 湿絮体体积百分率/%                                                                         | 19.8    | 15.4 | 13.6 |
| 絮体含水率/%                                                                            | 97.6    | 96.5 | 93.5 |

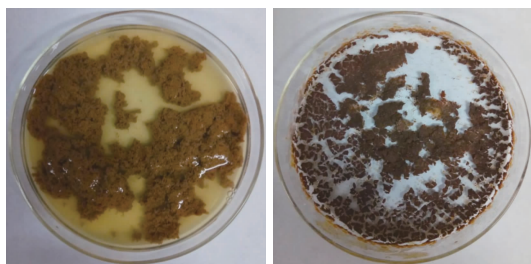


图 2 湿絮体与烘干的干絮体的外观

目前油田含油污泥脱水处理过程中常用的脱水过程,一般都需先进行化学调剖减量化预处理:加入 PAC、PAM 或生物絮凝剂使含水量降至 85% 左右,再用真空过滤、离心分离、压滤、旋流、叠螺机压滤等方法进一步脱水,将含水量降至 60%~70%。

## 6 水的除硼实验

对于一些干旱缺水地区或海上油田,由于淡水资源紧缺,在压裂作业过程中,压裂返排液经过处理后的净化水,如果能够重新用于压裂液的配制,将大大减少水耗,有利于油气田的可持续发展。由于压裂返排液中含有一定硼离子,会影响压裂液的交联性能,若要减弱硼对交联的影响,需要使硼含量降至 5 mg/L 以下<sup>[8]</sup>。

树脂除硼在处理过程中不会引入干扰离子,有利于处理后水的回用,且硼资源经解吸可循环使用,树脂可再生循环利用,操作方便,效率高<sup>[7-8]</sup>。本次实验研究中使用 WH908 葡甲胺树脂与 C700 树脂,取一定量经氧化、絮凝、过滤处理的压裂返排液水样,分别用 WH908 与 C700 树脂静态浸渍吸附除硼,按照液、固体积比为 20:1,15:1,10:1,5:1,2:1 的比例混合,室温浸渍 5~60 min,pH 值 4~11,中途用玻璃棒缓慢搅拌数次,沥滤,测定水样滤液中的硼离子含量,计算除硼率。

实验结果表明随着吸附剂用量增加,吸附除硼效果增强,当液固体积比达到 10:1 时,经两种吸附剂处理后,水样硼含量小于 5 mg/L,脱硼率达到 93.9%,可以满足复配压裂液的要求。随着吸附时间的延长,吸附除硼效果明显提高,刚开始时反应迅速,除硼效果明显,吸附 30 min 后,吸附逐渐趋于稳定。随着浸渍液 pH 值由 4 逐渐增大到 11,吸附除硼效果先增加后下降,在 pH=7~10 范围内都可以使用,最佳 pH 值为 8~10。

## 7 处理后的水配制新压裂液实验

经上述实验处理后的水,使用原压裂液体系配方,重新配置新的压裂液。参照 SY/T 5107—2005《水基压裂液性能评价方法》测定新压裂液性能,包括:基液性能、55℃ 剪切实验(170 s<sup>-1</sup>,120 min)、滤失性能、破胶性能、残渣含量等参数。

压裂液配方:0.3% 胍胶+0.005% 杀菌剂+0.2% 黏土稳定剂+0.1% 助排剂+0.18% pH 调节剂+0.1% 延迟交联剂+0.2% 加速交联剂(1:20 稀释)+0.04% 低温激活剂+0.1% 生物酶破胶剂(稀释 33 倍)+(0.01~0.02)% 破胶剂。进行了压裂液综合性能测试,并与水基压裂液评价方法进行了对比,压裂液体系的各项指标均符合 SY/T 5107—2005《水基压裂液性能评价方法》要求,最终测试结果见表 4。

表 4 压裂液性能评价结果

| 序号 | 检测项目                                | 指标                    | 结果                     |
|----|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|
| 1  | 基液黏度/(mPa·s)                        | 10~40                 | 23                     |
| 2  | pH 值                                | /                     | 7.5                    |
| 3  | 交联时间/s                              | 15~60                 | 11                     |
| 4  | 耐温耐剪切性能/<br>(mPa·s)                 | ≥50                   | 143.7                  |
| 5  | 静态滤失系数/<br>(m·min <sup>-1/2</sup> ) | ≤1.0×10 <sup>-3</sup> | 0.007×10 <sup>-3</sup> |
| 6  | 破胶性能/(mPa·s)                        | <5                    | 3                      |
| 7  | 表面张力/(mN·m <sup>-1</sup> )          | ≤28                   | 32.97                  |
| 8  | 残渣含量/(mg·L <sup>-1</sup> )          | ≤600                  | 459                    |

## 8 结论与建议

目前使用氧化—絮凝处理压裂返排液,综合考虑处理成本、操作繁琐程度与处理效果,最适宜的处理方案为:调整压裂返排液 pH 值至 7.2~7.5,添加 0.3% 工业级 NaClO,氧化 20 min,加入 400 mg/L 工

(下转第 32 页)

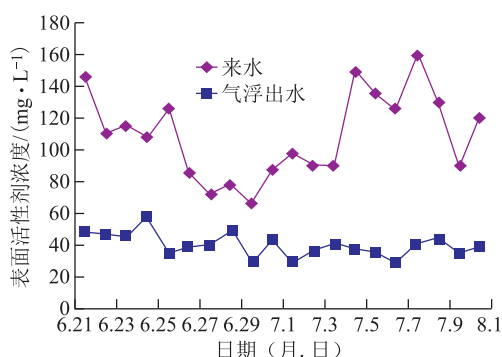


图6 表面活性剂浓度降低情况

分别为 165.2, 40.4 mg/L, 去除率分别为 54.3%, 63.0%, 而黏度由 2.96 mPa·s (平均值) 下降到 1.95 mPa·s (平均值), 提高了采出水的可生化性。

## 6 经济技术分析

运行成本估算详见如下。耗电量 501.9 kW·h, 4 215.96 元/d; 污泥处理费用 110 元/d (只计算运出费用); 采出水运行成本核算为 1.66 元/L。

## 7 结论

本工程首次在砾岩油藏提出利用“聚结除油—生物接触氧化—气浮”工艺处理高含聚采出水, 降低污水黏度、净化水质的同时实现污油的资源化和污泥的

无害化, 运行效果良好, 经济效益明显, 具有很好的推广价值。该工艺中聚结除油、预曝气、生物处理过程强度差异性曝气、等措施有助于改善处理效果, 值得同类工程借鉴。

## 参考文献

- [1] 廖辉. 聚合物驱污水处理技术研究与应用进展[J]. 化工技术与开放, 2013, 42(11): 27-29.
- [2] 杨燕平. 胜利油田采出水处理技术进展及应用[J]. 山东省科学技术协会, 2008, 23(1): 4-19.
- [3] 廖辉, 刘文龙, 王强. 聚合物驱污水处理技术研究与应用进展[J]. 化工技术与开放, 2013, 42(11): 27-29.
- [4] 丁慧. 含聚采出水纯物理除油技术研究与应用[J]. 石油工程建设, 2011, 18(4): 62-67.
- [5] 赵云发. 油田含聚污水高效生物处理中试试验效能研究[J]. 哈尔滨商业大学学报, 2017, 21(5): 526-529.
- [6] 贺江. 水解酸化+生物接触氧化法处理印染废水[J]. 江西化工, 2012, 19(2): 106-109.
- [7] 李亚峰. 水解酸化-气浮-生物接触氧化法处理冷厂废水工程实例[J]. 水处理技术, 2017, 43(2): 131-133.

(收稿日期 2018-08-06)

(编辑 李娟)

(上接第 28 页)

业级 PAC, 搅拌 10 s, 再添加 4 mg/L 分子量 800 万的阳离子型 PAM, 搅拌反应 60 s, 静置 10~30 min, 使絮体与上清液分层, 上清液透光率可达到 94% 以上, 满足絮凝沉降的要求。处理后水经氧化絮凝处理后, COD 为 3 800 mg/L; 硼离子经 WH908 或 C700 树脂吸附除硼后, 硼含量降低到 5 mg/L, 满足压裂返排液处理后重新配液的要求。

对于水力压裂配置液的最低水质要求现在还有争议<sup>[9]</sup>, 其主要争议在于压裂液体系和采用化学添加剂的不同。在压裂返排液处理回用实际应用过程中技术难点, 每口井都需要通过室内试验调整处理方法, 很难统一处理标准。建议加强探索压裂返排液处理统一的处理标准和技术规范, 形成返排液全过程管理的技术方案。

## 参考文献

- [1] 卫秀芬. 压裂酸化措施返排液处理技术方法探讨[J]. 油

气化学, 2007, 24(4): 384-388.

- [2] 刘明. 压裂返排液的危害及其回收处理方法研究[J]. 工业技术, 2014, 24(1): 35.
- [3] 秦芳玲, 屈撑囤, 刘洋. 油田作业废水臭氧氧化处理技术的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(2): 74-76.
- [4] 王松, 刘罡, 胡三清, 等. 河南油田酸化废液处理的室内研究[J]. 钻井液与完井液, 2004, 21(1): 30-31.
- [5] 钟昇, 林孟雄. 油气田压裂液处理技术研究进展[J]. 安徽化工, 2006, 32(6): 42-44.
- [6] 贺吉安. 井下作业酸化废水处理研究方法研究[J]. 广州化工, 2010(2): 147-148.
- [7] 马超, 徐良伟, 刘源, 等. 破胶-絮凝-深度氧化法处理残余压裂液实验研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(9): 69-71.
- [8] 杨跃伞, 钟鹭斌, 吴仁香, 等. 水体中硼的去除方法研究进展[J]. 环境工程, 2016(6): 31-34.
- [9] 许剑, 李文权. 页岩气压裂返排液处理工艺试验研究[J]. 石油机械, 2013, 41(11): 110-114.

(收稿日期 2018-09-03)

(编辑 王薇)