文章编号：1000-4092（2019）02-215-04

“水质调节-絮凝-O_3氧化”工艺处理胍胶压裂返排液及回用技术*

马振鹏[1]，李　辉[1]，杨志刚[1]，余甜甜[2]，马天奇[1]，张淑侠[1]

（1. 陕西延长石油（集团）有限责任公司研究院，陕西 西安710075；2. 北京市昌平区水务局污水治理中心，北京 昌平102200）

摘要：基于对延长油田某油井的胍胶压裂返排液的水质特性分析，采用“水质调节-絮凝-O_3氧化”工艺对该压裂返排液进行处理，通过实验探索各工艺参数对处理效果的影响，并考察了处理后返排液回配滑溜水压裂液的性能。先将压裂返排液的pH值调至9.0，然后加入800 mg/L絮凝剂IF-A和1.0 mg/L助凝剂FA-B，再在通臭氧量30 mL/min处理500 mL返排液的情形下通气处理40 min。处理后水质呈无色、清澈透明状，SS含量小于3.00 mg/L，Fe离子含量0.5 mg/L以下，黏度降至1.28 mPa·s，细菌含量低。用处理液回配滑溜水压裂液的各项性能与用自来水配制的滑溜水压裂液性能相近，符合DB.61/T 575—2013《压裂用滑溜水体系》标准，满足滑溜水压裂液配制用水要求。图3表2参11

关键词：胍胶；压裂返排液；臭氧氧化；滑溜水压裂液

中图分类号：TE357.1+2　　**文献标识码**：A　　DOI：10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.02.005

低渗透油气藏成为勘探开发最重要的领域之一，资料表明，低渗透油藏已占当年油气探明储量的四分之一以上，国内外的实践证明水力压裂是现阶段开采低渗透油气藏无可取代的技术，对于油气田稳产、增产起到重要作用[1]。压裂过程中需水量巨大，据报道通常单井的压裂需水量在几千方至上万方，致使压裂返排液产生量达数千方。通常压裂液由稠化剂、交联剂、黏土稳定剂和助排剂等有机、无机药剂组成[2]。近段时间以来，胍胶体系压裂液因其具有较好的携砂性能、滤失控制性能和流变控制特性被广泛用于压裂增产，创造很好的增油增气效果。大量胍胶压裂液的使用致使其返排液具有产量大、污染物浓度高、成分复杂、乳化严重和体系稳定等特点，相比常规油田生产污水处理难度大幅增加[3]。因此针对胍胶体系压裂返排液开发低成本、高效率的处理后回用工艺，形成高效环保的压裂返排液回用处理技术，对于保护生态环境，节约水资源具有重要意义[4-5]。本文采用“水质调节-絮凝-O_3氧化”工艺对压裂液返排液进行处理，探索了各工艺参数对处理效果的影响，考察了用处理后的返排液回配滑溜水压裂液的性能。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

硫酸亚铁、盐酸、氢氧化钠、重铬酸钾、硝酸银、硫酸铁、硫酸银、氯化钾，分析纯，西安化学试剂厂。减阻剂ZYHL-1，工业品，东营琢玉能源科技有限责任公司；助排剂B-1003，工业品，广东中联邦精细化工有限公司；杀菌剂RX-503，工业品，陕西日新石油化工有限公司；絮凝剂IF-A、絮凝剂IF-F、絮凝剂IF-S、助凝剂FA-B、助凝剂FA-Y、助凝剂FA-E，均为本单位自主研发。快速细菌测试瓶，北京华兴化学试剂厂；腐蚀挂片，20#钢，扬州科力环保设备有限公司。

* **收稿日期**：2018-09-16；**修回日期**：2019-02-15。

作者简介：马振鹏（1986–），男，工程师，中国石油大学（北京），环境工程专业硕士（2014），主要从事油气田环境保护方面相关研究，通讯地址：710075西安市科技二路75号陕西延长石油（集团）有限责任公司研究院，E-mail：jackma87@126.com。

ZNN-D6S型六速旋转黏度计(北京路业通达科技有限公司);ICS5000型离子色谱仪(美国戴安公司);ZR-6型六联混凝试验搅拌器(上海标卓科学仪器有限公司);0300822J便携式浊度计(美国哈希公司);Microtrac S3500型激光粒度仪(美国麦奇克有限公司),SPECORD200型紫外分光光度计(德国耶拿公司);CF-YG-20型臭氧发生器(北京山美水美环保高科技有限公司)。

1.2 实验方法

胍胶压裂返排液水质分析方法参照SY/T5329—2012《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》执行[6];滑溜水压裂液性能(包含pH值、表观黏度、表面张力、界面张力、配伍性、黏土防膨率、降阻率、岩芯基质渗透率损害率等性能)按照标准DB.61/T 575—2013《压裂用滑溜水体系》[7]进行测试。

取500 mL的返排液,加入NaOH调节pH值至9,反应1 min,先加入絮凝剂并快速搅拌2 min,再加入助凝剂慢速搅拌3 min后静置,测定上层清液中悬浮物(SS)的含量,以确定絮凝剂与助凝剂最佳种类与投加量,最后进行臭氧氧化处理,根据处理液的黏度变化确定最佳处理时间。

2 结果与讨论

以鄂尔多斯盆地某油井压裂后胍胶体系压裂返排液为研究对象,开展水质特性分析,针对水质特点研究开发了"水质调节-絮凝-O_3氧化"三步法处理工艺,用处理后的水回配滑溜水压裂液,根据DB.61/T 575—2013《压裂用滑溜水体系》标准检测所配制滑溜水压裂液的性能,以此来评价处理工艺处理效果。

2.1 胍胶返排液水质特性分析

鉴于地质条件、压裂液体系和施工工艺等条件的差异,在压裂施工现场不同的返排期,返排液的组成和性质有较大的差异[8]。选取一口有代表性的延长油田某压裂作业油井,对其压裂返排液进行水质特性分析,结果如表1所示。该油井胍胶压裂返排液的pH值在7.0～8.0之间,不含硫化物,含油量低,矿化度较高,腐蚀性较大;显著特征是总铁含量高(30～40 mg/L),黏度高(1.8～2.1 mPa·s),悬浮物含量高(100～130 mg/L),细菌含量高。

表1　延长油田某油井胍胶压裂返排液的水质特性*

项目		前期	中期	后期	注水水质指标*
pH值		7.27	7.19	7.30	/
总铁/(mg·L^{-1})		39	41	35	/
黏度/(mPa·s),20℃		2.05	1.98	1.89	/
硫化物含量/(mg·L^{-1})		ND**	ND**	ND**	/
矿化度/(mg·L^{-1})		8098	8601	8827	/
悬浮物含量/(mg·L^{-1})		102	116	128	≤1.0
悬浮物颗粒粒径中值/μm		5.7	6.9	6.5	≤1.0
含油量/(mg·L^{-1})		0	0.8	0.6	≤5.0
平均腐蚀率/(mm·a^{-1})		1.10	1.13	1.25	≤0.076
细菌/(个·mL^{-1})	SRB	10^3	10^3	≥10^4	n×10
	TGB	10^4	≥10^5	≥10^5	n×10^2
	FB	10^4	10^5	10^5	n×10^2

*1≤n<10,SY/T5329—2012指平均空气渗透率≤0.01 μm^{2}地层的注水水质指标;**ND表示未检出。

2.2 处理工艺

针对该返排液总铁含量高、黏度高、悬浮物高和细菌含量高的"四高"特点,开展了除铁、降黏、降悬浮物和细菌含量的研究工作。

2.2.1 水质调节+絮凝沉降处理

将体系的pH值调至弱碱性,可强化体系的絮凝和臭氧氧化效果。向3份返排液样品中加入碱剂,分别调节pH值为9.0、10.0、11.0,然后加入600 mg/L絮凝剂IF-A和0.5 mg/L的助凝剂FA-Y,观察最佳处理效果。加入碱剂后,水样由黑色逐渐变为墨绿色,并伴随有细小絮体生成,絮体沉降速度较慢;加入絮凝剂IF-A后,细小絮体迅速凝聚增大,但絮体较松散,沉降速度较慢;加入助凝剂FA-Y后絮体进一步凝聚成团,变得紧实,大部分絮体逐渐沉降下来。当pH值为9.0时,絮体沉降速度最快,且沉降较彻底,上层清液最澄清,故pH值优选为9.0,处理后铁离子含量降至0.35 mg/L。

絮凝剂IF-A、IF-F和IF-S的用量对絮凝效果的影响见图1,压裂返排液pH值9.0,助凝剂FA-Y加量0.5 mg/L。由图1可知,3种絮凝剂均对返排液中的悬浮物(SS)有较明显的去除效果,随着絮凝剂浓度的增大,SS去除率也逐渐增大;当絮凝剂浓度继续增加时,对SS的去除效果增加不明显,甚至有所降低。3种絮凝剂中絮凝剂IF-A的絮凝效果最为突

出，在加量为 800 mg/L 时，SS 去除率最高，为 93%，综合考虑 SS 去除率与药剂成本，确定选用絮凝剂 IF-A，加量为 800 mg/L。

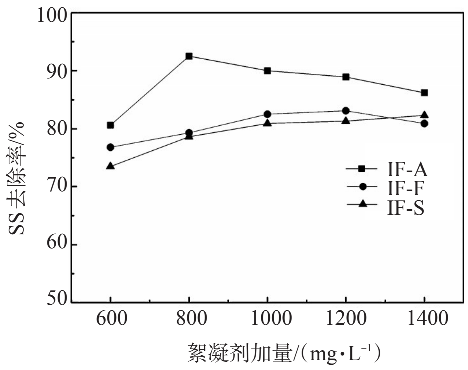

图 1　絮凝剂种类和加量对 SS 去除率的影响

助凝剂的种类（FA-B、FA-Y 和 FA-E）和加量对絮凝效果的影响如图 2 所示，压裂返排液 pH 值 9.0，絮凝剂 IF-A 加量 800 mg/L。随着助凝剂浓度的增高，SS 去除率逐渐增大，加量在 0.5 ～2.0 mg/L 的范围内，SS 去除率均可达到 85%以上；当助凝剂 FA-B 用量为 1.0 mg/L 时，SS 含量降至 2.50 mg/L，去除率达到 97.5%，浓度再增加时去除率没有明显的变化。综合考虑药剂成本与去除率，确定选用助凝剂 FA-B，加量为 1.0 mg/L。

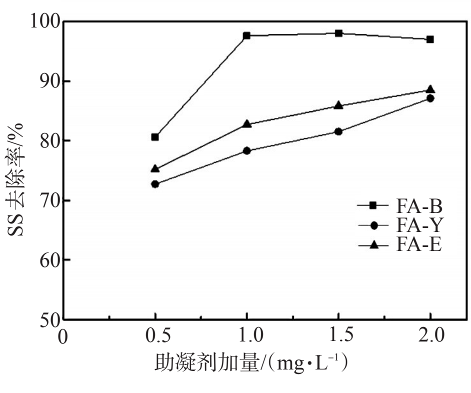

图 2　助凝剂种类和加量对 SS 去除率的影响

2.2.2　O_3氧化处理

O_3作为一种环保高效的高级氧化技术，已经被广泛应用在水处理领域[9]。O_3的氧化能力强，能将大分子有机物氧化为小分子有机物，甚至可以将部分氧化物氧化为 CO_2和水[10]。胍胶压裂返排液含有较高浓度的大分子有机物，导致其黏性较高，降低返排液的黏性是主要处理目的之一[11]。

延长油田某油井胍胶压裂返排液经过“水质调节-絮凝沉降”处理后，其黏度降至 1.52 mPa·s（20℃，剪切速率 170 s^{-1}），应用臭氧进一步处理后返排液中的大分子有机物被氧化为较小分子的有机物，可使返排液的黏度进一步降低。在通臭氧量 30 mL/min 处理 500 mL 返排液的情形下，臭氧（O_3）作用不同时间后返排液的黏度变化如图 3 所示。由图 3 可知，随着通入 O_3时间的延长，胍胶压裂返排液的黏度也随之显著降低。当通入时间为 40 min 时，返排液的黏度降至 1.28 mPa·s（20℃，剪切速率 170 s^{-1}），继续延长通气时间，返排液的黏度降低不明显。综合考虑处理成本与处理效果，确定 O_3通气量为 30 mL/min，通气时间为 40 min。

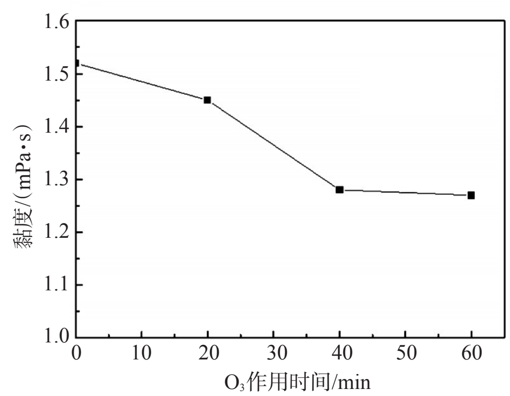

图 3　胍胶压裂返排液黏度随 O_3作用时间变化（20℃、170 s^{-1}）

经过“水质调节-絮凝-O_3氧化”处理后的返排液中的总铁含量降为 0.35 mg/L、黏度（20℃，170 s^{-1}）降为 1.28 mPa·s、悬浮物含量降为 2.50 mg/L、含油量为 0，此外，臭氧在水中也体现了很好的杀菌作用，细菌含量显著降低，SRB 菌数降为 10^1个/mL，TGB 菌数降为 10^2个/mL，FB 菌数降为 10^1个/mL。

2.3　胍胶返排液的处理液回配滑溜水压裂液的效果

参照标准 DB.61/T 575—2013《压裂用滑溜水体系》，用处理后水配制滑溜水压裂液，对其相关性能指标进行评价。实验配方为：清水+0.075%降阻剂 ZYHL-1+0.5%助排剂 B-1003+1.0%KCl+0.1%杀菌剂 RX-503，结果见表 2。由表 2 可知，胍胶体系压裂返排液经“水质调节-絮凝-O_3氧化”三步法处理后所配制的滑溜水压裂液的各项性能与自来水配制的滑溜水压裂液性能相近，且均达到 DB.61/T 575—2013《压裂用滑溜水体系》标准，能够满足现场压裂液配制用水要求。

表2 处理液和自来水分别配制的滑溜水压裂液性能对比

项 目	处理后水配制滑溜水压裂液	自来水配制滑溜水压裂液	性能指标
pH值	7.2	7.0～7.5	7.0～7.5
表观黏度/(mPa·s)	5.0	3.0～6.0	≤10.0
表面张力/($mN\cdot m^{-1}$)	25.0	20.0～23.0	≤28.0
界面张力/($mN\cdot m^{-1}$)	0.25	0.2～0.3	≤1.0
配伍性	与地层水混合无沉淀或絮凝 各添加剂之间混合无沉淀	与地层水混合无沉淀或絮凝 各添加剂之间混合无沉淀	与地层水混合无沉淀或絮凝 各添加剂之间混合无沉淀
黏土防膨率/%	85.0	80.0～88.0	≥80.0
降阻率/%	65.0	63.0～68.0	≥50.0
岩芯基质渗透率损害率/%	23.0	17.0～22.0	≤30.0

3 结论

基于延长油田某油井胍胶压裂返排液的水质特性,采用“水质调节-絮凝-O_3氧化”处理工艺,先向将压裂返排液的pH值调至9.0,然后加入800 mg/L絮凝剂IF-A和1.0 mg/L助凝剂FA-B,再在通臭氧量30 mL/min处理500 mL返排液的情形下通气处理40 min,处理后水质较好,基本控制指标较为理想。采用处理后的水配制滑溜水压裂液的性能与用自来水配制的滑溜水压裂液相当,达到了DB.61/T 575—2013《压裂用滑溜水体系》的标准,实现了废水的再利用,未来将在现场应用开展探索。

参考文献:

[1] 陈明燕.大牛地气田压裂返排废液催化氧化联合处理实验[J].天然气工业,2012,32(3):113-116.
[2] 范红良.国外页岩气压裂返排液处理新技术综述[J].资源节约与环保,2016(4):16-16.
[3] 刘小建,JOHN C.高级氧化技术在压裂返排液深度处理中的应用[J].油气田环境保护,2014,24(6):57-59.
[4] 林孟雄,杜远丽,陈坤,等.复合催化氧化技术对油气田压裂返排液的处理研究[J].环境科学与管理,2007,32(8):115-118.
[5] 高燕,赵建平,纪冬冬.二级氧化-混凝法实现压裂返排液重复利用[J].水处理技术,2015(11):115-118.
[6] SY/T5329—2012,碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法[S].北京:石油工业出版社,2012.
[7] DB.61/T 575—2013,压裂用滑溜水体系[S].陕西:陕西省质量技术监督局,2013.
[8] 谢起航,焦淑倩,闫梦洋,等.页岩气返排水处理新工艺研究[J].武汉理工大学学报,2015,37(6):81-86.
[9] 陈琳,刘国光,吕文英.臭氧氧化技术发展前瞻[J].环境科学与技术.2004,27(z1):143-145.
[10] 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.
[11] 冀忠伦,周立辉,赵敏,等.臭氧催化氧化处理压裂废液的实验研究[J].环境工程,2011(s1):117-119.

Treatment and Reuse of Guar Gum Fracturing Flow-back Fluid Using the Technology of “Water Quality Regulation-flocculation-ozone Oxidation”

MA Zhenpeng[1], LI Hui[1], YANG Zhigang[1], YU Tiantian[2], MA Tianqi[1], ZHANG Shuxia[1]
(*1. Research Institute of Yanchang Petroleum (Group) CO.LTD, Xi'an, Shaanxi 710075, P R of China; 2. Beijing Municipal Changping District Water Affairs Bureau, Changping, Beijing 102200, P R of China*)

Abstract: Based on the analysis of the water quality characteristics of the guar gum fracturing flow-back fluid (GGFFBF) from a certain oil well in Yanchang oilfield, the process of water quality regulation-flocculation-O_3 oxidation was carried out to treat the GGFFBF and the treated GGFFBF was reused to prepare the slick water fracturing fluid. The effects of various process parameters on the treatment effect were explored. The results showed that when adjusting the pH value of the 500 mL GGFFBF to 9.0 and adding 800 mg/L flocculant IF-A and 1.0 mg/L coagulant FA-B, and then pumping O_3 for 40 min at a speed of 30 mL/min, the treated GGFFBF was colorless, clear and transparent, and the water quality was good. The SS content was less than 3.0 mg/L, the Fe ion content was below 0.5 mg/L, the viscosity was reduced to 1.28 mPa·s, and the bacterial content was low. The slick water fracturing fluid was prepared with the treated GGFFBF, and the performance of the slick water fracturing fluid was similar to that of the slick water fracturing fluid prepared with tap water, according with DB.61/T 575—2013 standard. The treated GGFFBF met the requirements for water preparation for slick water fracturing fluid.

Keywords: *guar gum; fracturing flow-back fluid; flocculation; ozone oxidation; slippery water fracturing fluid*