doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2014.04.012

致密砂岩油藏水平井压裂返排液处理工艺研究*

张淑侠[1] 张琼瑶[2] 李晓鹏[2] 王振华[1]

(1.陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院;2.中原石油工程公司地球物理测井公司)

摘 要 针对非常规油藏压裂返排液中化学药剂成分较多、黏度高、稳定性强等特点,采用氧化-混凝-过滤工艺处理压裂返排液,结果表明:在氧化剂加量为 5 mL/L、催化剂加量为 2 g/L、pH 值为 5、反应 2 h 后,再将出水 pH 值调至 9,加入 P1 混凝剂 2 g/L,有机絮凝剂 2 mL/L,搅拌均匀后固液分离,出水的主要污染指标悬浮物降为 1.9 mg/L,含油量为 0.4 mg/L。

关键词 压裂返排液; 絮凝; 结垢; 注水

文章编号: 1005-3158(2014)04-0035-04

0 引 言

近年来非常规油气资源已成为当前勘探开发的新热点。非常规油气井压裂与常规油气井压裂有较大的区别,主要是水平井一般采用多级分段、高排量和超大液量的压裂模式,因此单井压裂返排液量是常规压裂的十倍甚至十几倍。这种返排液含有悬浮物、石油类、重金属离子和细菌等,是一种污染性很强的废水。中原油田属于致密砂岩油藏,具有油层埋藏较深、地温梯度高、地层压力高、渗透率低的特点。为了提高油藏采收率,2011 年 8 月和 2012 年 4 月白庙油田分别对两口非常规水平井进行了十段大型压裂施工,每口井注入压裂液 4 000 余 m^3,返排液在桥口污水联合站处理[1]。本文通过氧化参数优选、混凝剂优选并与絮凝药剂联合,对非常规油藏压裂返排液进行了处理工艺研究。

1 实 验

1.1 仪器及试剂

◆ 主要仪器 BB1186 型精密天平(上海恒平科学有限公司);pHS-3C 型精密酸度计(上海雷磁仪器厂);721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);Φ70 mm×750 mm 砂滤设备(濮阳龙兴石英玻璃仪器厂);BG-1 型滤膜系数测定仪(无锡石油仪器厂);游标卡尺;材质为 A3 钢,尺寸为 50×13×1.4 mm 的挂片等。

◆ 主要试剂 HCl、C_2H_5OH、n-C_6H_{14}、NaOH、六次甲基四胺、高岭土等,均为分析纯试剂;硫酸铝、聚合氯化铝、聚合硫酸铁、聚合氯化铝铁、石灰、硫酸和 PAM 等,均为工业品。

1.2 实验方法

1.2.1 水质性质测定

废水性质如悬浮物、含油量、离子含量等的测定依 SY/T 5329—2012《碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法》有关规定进行[2],腐蚀速率测定按照 GB/T 18175—2000《水处理剂缓蚀性能的测定 旋转挂片法》标准进行。

1.2.2 Fenton 氧化

取返排液 250 mL,用酸调节 pH 至一定值,快速拌下(200~300 r/min)加入一定量 H_2O_2 和适量硫酸亚铁,均匀搅拌一定时间后,再用石灰乳调节溶液 pH 值,然后加入絮凝剂,慢速(30~60 r/min)搅拌 5 min,静置沉降 30 min 后,取上层清液分析水质。

1.2.3 混凝处理

取氧化后废水 500 mL,用石灰乳调节 pH 值到 9 左右,快速搅拌下(200~300 r/min)加入一定量混凝剂,均匀搅拌 2 min 后,然后加入高分子絮凝剂,慢速(30~60 r/min)搅拌 5 min,静置沉降 30 min 后,取上层清液分析水质。

2 结果与讨论

2.1 水质分析

研究水样为白庙油田非常规 A 井的压裂返排液,按照返排的先后顺序取样,水质的分析结果见

*基金项目:中国石化集团公司 2012 年重大科技攻关先导试验(SG12075),国土资源部矿产资源节约与综合利用重大专项(886043)。

张淑侠,2008 毕业于西安石油大学应用化学专业,高级工程师,现在陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院从事油气田废水、废液和废渣无害化处理及资源化研究。通信地址:陕西省西安市高新区科技二路 75 号延长石油有限责任公司研究院油田化学所,710075

表 1。

表 1 白庙油田压裂返排液水质性质分析结果

水样	悬浮物/(mg/L)	SRB/(个/L)	TGB/(个/L)	FB/(个/L)	硫化物/(mg/L)	总铁/(mg/L)	含油量/(mg/L)
1#	236	20	11 000	0.6	4.8	8.02	5.43
2#	512	6	1 100	0.6	3.2	20.80	355
3#	735	1 100	11 000	1 100	4.6	8.11	331
4#	904	10	2.5	2.5	1.8	25.99	645

由表 1 可看出，压裂返排液含油量、悬浮物、细菌、总铁较高，若不经处理将造成污染；压裂液返排时携带地层原油，返排时间越长，返排液中含油量越高，对于油含量较高的返排液，先隔油处理回收漂浮油，预处理后的返排液再进行下一步处理。以下研究实验采用 2# 水样。

2.2 处理工艺探索

白庙油田 B 井压裂液采用胍胶体系，压裂施工后随着返排时间延长，废液中含油量逐渐增大。结合对该井返排液物性分析结果，确定以氧化破胶降黏为主的处理方法，因此主要从除油、氧化降黏、混凝沉淀、过滤等工艺进行探索(其中除油主要采用收集池机械隔油方式进行)，实验结果见表 2。由表 2 分析得出在处理成本相同的条件下，氧化-混凝-过滤处理后的水中的悬浮物和油含量最低，处理效果较好。

表 2 处理工艺探索 mg/L

处理工艺	混凝-过滤	混凝-电絮凝-过滤	电絮凝-混凝-过滤	混凝-氧化-过滤	氧化-混凝-过滤
油含量	23.02	12.80	18.50	3.12	0.70
悬浮物	20.00	17.30	21.60	3.40	0.67

2.3 Fenton 氧化实验

根据文献[3]可知，压裂返排液水中含有的高分子有机物含量与水的滤膜系数有一定关系，有机物越多，水质的滤膜系数越小，因此氧化处理压裂返排液的效果以采用有机物含量即 COD 的大小衡量；另外 Fenton 氧化法处理后残余的氧化剂会引起注水的腐蚀速率大幅度提高，因此滑溜水压裂返排液氧化处理效果同时以腐蚀速率的大小来衡量。氧化处理效果一般与氧化剂和催化剂用量、酸碱度和反应时间有关，设计四因素三水平正交表进行优化[4]，实验结果见表 3。

表 3 氧化正交实验结果

序号	pH	氧化剂/(ml/L)	催化剂/(g/L)	时间/h	COD/(mg/L)	腐蚀速率/(mm/a)
1	3	3	1	1	2 464	0.058
2	3	5	2	2	2 336	0.055
3	3	10	3	3	2 208	0.059
4	5	3	2	3	2 535	0.051
5	5	5	3	1	2 481	0.053
6	5	10	1	2	2 376	0.051
7	7	3	3	2	2 743	0.068
8	7	5	1	3	2 661	0.067
9	7	10	2	1	2 509	0.071
C1	7 008	7 742	7 501	7 454		
C2	7 392	7 478	7 380	7 455		
C3	7 913	7 093	7 432	7 404		
极差	905	649	121	51		
F1	0.172	0.177	0.178	0.181		
F2	0.156	0.174	0.177	0.176		
F3	0.206	0.183	0.179	0.177		
极差	0.05	0.009	0.002	0.005		

根据 COD 数值的极差分析可知氧化处理最佳条件为 pH=3、氧化剂 10 mL/L、催化剂 2 g/L、t=3 h，根据腐蚀速率的极差分析可知氧化处理最佳条件为 pH=5、氧化剂 5 mL/L、催化剂 2 g/L、t=2 h。考虑压裂返排液现场处理要求较快的处理工艺，获取较大的处理量，反应时间选择 2 h；考虑到设备的腐蚀性和材料成本情况，氧化 pH 和氧化剂分别调整为 5 和 5 mL/L 时，此时的腐蚀速率均小于 0.076 mm/a 标准限值，因此最佳配方为 pH=5，氧化剂 5 mL/L，催化剂 2 g/L，反应时间为 2 h。

2.4 混凝处理参数优化

◆ 混凝剂单独处理实验

采用常用的混凝剂进行混凝处理实验，结果如表 4 所示。

表 4 混凝剂种类对水处理效果的影响 %

混凝剂	硫酸铝	混凝剂 P1	混凝剂 P2	硫酸亚铁	混凝剂 P3
透光率	83.5	94	47.4	64.5	92.7

从表 4 可看出,混凝剂 P1 和 P3 处理后的透光率较好。前者为铝类混凝剂而后者为铝铁类混凝剂,二者水解速度、生成絮体的速度较快且絮体密实,后者价格较贵,因此后续实验中采用 P1 混凝剂。

◆ 混凝剂加量优选实验

在上述实验基础上,改变 P1 混凝剂的加入浓度,得到 P1 混凝剂浓度与处理效果之间的关系,如表 5 所示。

表 5　混凝剂加量对水处理效果的影响

加量/(g/L)	透光率/%	实验现象
0.1	96.8	絮体细小,沉降慢
0.5	97.4	絮体较大,沉降慢
1	98.9	絮体适中,沉降性好,分离效果较明显
3	98.6	絮体大,沉降快,分离效果明显
5	99.1	絮体大、量多,沉降较慢,分离效果明显
8	98.9	絮体大、量多,沉降慢,分离效果不明显

从表 5 可看出,在混凝过程中,P1 混凝剂浓度保持在 1～3 g/L 时,体系分离效果明显,再加大浓度对处理效果的促进作用不明显,且浓度加大会增加污水处理成本,因此混凝剂浓度选择 2 g/L。

◆ 混凝剂与有机絮凝剂复合处理实验

用 P1 混凝剂浓度为 2 g/L 时,混凝剂与有机絮凝剂复合处理实验结果见表 6。

表 6　混凝剂与有机絮凝剂复合处理实验

有机絮凝剂/(mL/L)	上清液的透光率/%	实验现象
0.5	97.8	絮体形成较慢、沉降慢
1	98.9	絮体形成较快、沉降较快
2	99.6	絮体形成快、沉降快
3	99.6	絮体形成快、沉降快
5	99.8	絮体形成较快、沉降快

从表 6 可看出,当混凝剂加量恒定时,有机絮凝剂浓度由 0.5 mL/L 增加到 5 mL/L 时,絮体形成速度快,沉降速度也快;当其浓度超过 3 mL/L 后,透光率增加幅度并不大。这主要是阳离子型聚丙烯酰胺兼有表面电中和和“桥联”机理[5-6],加入体系后能够通过“桥联”作用迅速形成体积大的絮体,加快沉降、分离的速度,浓度增大,“桥联”作用增强,而浓度高于 3 mL/L 时,对絮体形成速度的增效作用减弱,处理后水的透光率增加幅度减缓,而且随着药剂用量加大,处理水的成本也增加,因此选择有机絮凝剂加量为 2 mL/L。

2.5 处理前后的水质分析对比

在 pH=5、氧化剂 5 mL/L、催化剂 2g/L、氧化反应 2 h 后,再将出水的 pH 值调节为 9,P1 混凝剂加量为 2 g/L,有机絮凝剂 2 mL/L,搅拌时间为 30 s 条件下进行混凝沉淀过滤,最后将出水的 pH 值调节至中性,处理前后水质分析结果见表 7 所示。

表 7　废水处理前后水质分析

项目	悬浮物/(mg/L)	SRB/(个/mL)	TGB/(个/mL)	IB/(个/mL)	含油量/(mg/L)	总铁/(mg/L)	滤膜系数	腐蚀速率/(mm/a)
处理前水	39	6	11 000	0.6	355	20.8	—	0.534
处理后水	1.9	0	100	0	0.4	0.17	32.7	0.032

由表 7 可知,压裂返排液经过氧化-混凝-过滤工艺处理后,含油量降为 0.4 mg/L。

2.6 配伍性分析

将处理后水与地层水以不同比例混合,考察混合水在不同温度下恒温反应 72 h,测定水中的结垢量,实验结果如表 8 所示。

由表 8 可看出,随着处理后水在混合水中所占的比例增加,结垢量降低;温度升高,结垢量增大。同时还可以看出:在 50℃和 90℃两个温度段上,混合水的结垢量均低于地层水的结垢量,说明两种水均具有良好的配伍性。

表 8　处理后返排液与地层水不同配比的配伍性实验

地层水:处理后水	50℃结垢量/(mg/L)	90℃结垢量/(mg/L)	实验现象
地层水	11.5	18.3	随着处理后水比例的增加,混合水的混浊度逐渐降低。
8∶2	10.9	17.3	
6∶4	10.1	16.0	
4∶6	9.6	14.7	
2∶8	9.2	13.5	
处理后水	8.7	11.9	

2.7 工艺适应性评价实验

为了验证形成的返排液处理工艺的适应性，采用A和B井的不同时间段的压裂返排液作为评价对象，在pH=5、氧化剂5 mL/L、催化剂2 g/L、氧化反应2 h后，再将出水pH调节为9，P1混凝剂加量为2 g/L，有机絮凝剂2 mL/L，搅拌时间为30 s条件下进行混凝沉淀过滤，分析出水水质，实验结果见表9。

由表9可知，不同时间段的压裂返排液可经过氧化-混凝-过滤处理后，出水水质中含油量可降至0.4 mg/L。

表9 配方验证实验结果

水样		悬浮物/(mg/L)	SRB/(个/mL)	TGB/(个/mL)	IB/(个/mL)	含油量/(mg/L)	总铁/(mg/L)	滤膜系数	腐蚀速率/(mm/a)
A井返排液	1#	0.38	6	65	0	0.87	0.20	36	0.027
	2#	1.9	10	100	100	0.4	0.17	32.7	0.032
	3#	1.23	0	0	0	1.38	0.14	34	0.036
	4#	2.13	0	0	0	2.30	0.19	41	0.049
B井返排液	1#	2.02	20	100	100	0.34	0.34	33	0.022
	2#	1.19	10	100	100	0.28	0.15	36	0.034

3 结 论

◆ 非常规油气井的胍胶压裂液体系的返排液，处理工艺为Fenton氧化-混凝-过滤，该工艺具有良好的适应性，处理后的水质稳定。

◆ 中原油田非常规油藏压裂返排液处理的最佳条件为：在氧化剂加量为pH=5、氧化剂5 mL/L、催化剂2 g/L、反应时间为2 h后，将出水pH调节到9左右，加入P1混凝剂2 g/L，有机絮凝剂2 mL/L，搅拌均匀絮凝沉淀，过滤出水的主要污染指标悬浮物降为1.9 mg/L，含油量为0.4 mg/L。

参 考 文 献

[1] 李同锋，高瑞民，刘秀红，等.中原油田濮二污降低污泥水处理技术[J].油气田地面工程，2002，21(4)：73-74.

[2] SY/T 5329—2012 碎屑岩油藏注水水质指标及分析方法[S].

[3] 孙海泉，王丕贞，郝艳华.滤膜系数主要影响因素与注入水水质评价[J].油田化学，1990，7(1)：39-45.

[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] 宋万超.水溶性阳离子高分子在油田中的应用[M].北京：石油工业出版社，2002.

[6] 屈撑囤，张淑侠，王新强，等.含硫低浊度采油污水絮凝处理技术的研究[J].油气田环境保护，2007，17(3)：9-12.

（收稿日期 2013-11-26）

（编辑 王 蕊）