

某油田压裂返排液的处理研究

王 雷

(中国石化集团国际石油勘探开发有限公司)

摘 要 压裂作业产生的压裂返排液对环境有极大的危害。文章针对某油田压裂返排液浓度高、难降解的特点,找到一套切实可行的“混凝—氧化”处理方案,通过实验确定最佳处理条件,最终出水的 COD 降到 90.7 mg/L,达到 DB 21/1627—2008《辽宁省污水综合排放标准》二级标准。

关键词 压裂返排液; 混凝—氧化; 混凝剂

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1005-3158(2013)06-0028-04

0 引 言

油气井酸化压裂作业是油气井增产的主要措施之一,为各油田普遍采用,每口油井所产生的酸水量约为 200 m³,采用盐酸、土酸酸化,同时含各种添加剂^[1-2]。如果不经处理直接返排至地面,将会对周围的环境造成严重污染。本文以某油田压裂返排液为研究对象,针对其特点,采用“混凝—氧化”处理工艺,通过考查出水 COD 的降解情况,确定“混凝—氧化”实验的最佳条件。

1 水样分析

实验所用压裂返排液取自某油田,为水基压裂液,废水外观呈棕黄色,有刺激性气味,浊度很高。《辽宁省污水综合排放标准》二级标准中 COD 为 100 mg/L,而此油田的压裂返排液 COD 为 343.2 mg/L。本实验主要以降低 COD 为主要目的,使出水达到 DB 21/1627—2008《辽宁省污水综合排放标准》二级标准。

2 实验内容及方案

分别进行 Fe₂(SO₄)₃、Al₂(SO₄)₃、PFS(聚合硫酸铁)、PAC(聚合氯化铝)混凝实验,以确定各混凝剂的最佳 pH 值及投加量,综合各混凝实验的出水 COD 降解情况及经济成本分析,确定最佳混凝剂,混凝 pH 值和投加量,并在此基础上进行正交实验。

3 实验结果和分析

3.1 硫酸铁混凝实验

3.1.1 最佳 pH 确定

实验条件:分别取 250 mL 原水于 6 个烧杯中,调

节 pH 值分别为 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 固定硫酸铁的投加量为 1 g/L。实验结果见表 1。

表 1 硫酸铁 pH 混凝实验结果

项 目	pH	出水 COD/(mg/L)	COD 去除率/%
1	3.5	155.8	54.6
2	4	156.9	54.3
3	4.5	158	54
4	5	147	57.2
5	5.5	149.3	56.5
6	6	179	47.8

从表 1 可知,当 pH=5 时,COD 降到 147 mg/L, COD 去除率达到 57.2%,当 pH=5.5 时,COD 降到 149.3 mg/L, COD 去除率达到 56.5%。故初步选择 pH 范围 5~5.5,结合成本考虑,最终选择 pH=5.5,因为此时 pH 值更接近原水。

3.1.2 最佳投加量确定

取 6 组 250 mL 原水进行烧杯混凝实验,固定 pH=5.5,硫酸铁投加量分别为 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 g/L,实验结果见表 2。

表 2 硫酸铁投加量混凝实验结果

项 目	投加量/(g/L)	出水 COD/(mg/L)	COD 去除率/%
1	0.1	161.62	52.9
2	0.5	156.67	54.5
3	1	149.3	56.5
4	1.5	148.4	56.7
5	2	149.46	56.5
6	2.5	161.62	52.9

由表2可知,当硫酸铁投加量为1 g/L时,COD降低到149.3 mg/L,去除率达到56.5%,随着硫酸铁投加量的逐渐增大,在1~2 g/L时,COD去除率无明显变化,当继续增加投加量,COD去除率反而降低。综合考虑COD去除效果和经济成本,选择硫酸铁的最佳投加量为1 g/L。

3.2 硫酸铝混凝实验

3.2.1 最佳pH值确定

分别取250 mL原水水样于5个烧杯中,原水调节pH值分别为4,4.5,5,5.5,6,固定硫酸铝的投加量为1 g/L,实验结果见表3。

表3 硫酸铝pH混凝实验结果

项目	pH	出水 COD/(mg/L)	COD 去除率/%
1	4	296.1	13.7
2	4.5	217.7	36.6
3	5	209.9	38.8
4	5.5	234.5	31.7
5	6	270.7	21.1

从表3可知,当pH值在4.5~5之间时,COD降低到209.9 mg/L左右,COD去除率达到38.8%左右,由于原水的pH值为7.43,故选择pH=5为硫酸铝混凝pH值最佳值。

3.2.2 最佳投加量确定

取5组250 mL原水进行烧杯混凝实验,固定pH=5,硫酸铝投加量分别为0.5,1,1.5,2,2.5 g/L。实验结果如表4所示,当硫酸铝投加量为1.5 g/L时,COD降低到187.8 mg/L,COD去除率达到45.3%,综合考虑选择1.5 g/L为最佳投加量。

表4 硫酸铝投加量混凝实验结果

项目	投加量/(g/L)	出水 COD/(mg/L)	COD 去除率/%
1	0.5	331.5	3.4
2	1	209.9	38.8
3	1.5	187.8	45.3
4	2	204.4	40.4
5	2.5	214.4	37.5

3.3 聚合硫酸铁混凝实验

3.3.1 最佳pH确定

分别取250 mL原水水样于6个烧杯中,原水调节pH分别为4,4.5,5,6,6.5,7.5,确定聚合硫酸铁(PFS)投加量为1 g/L,实验结果如表5所示。当pH

处于4.5~5之间时,COD降低到145 mg/L左右,去除率达到58%左右,pH=5更接近原水。

表5 聚合硫酸铁pH混凝实验结果

项目	pH	出水 COD/(mg/L)	COD 去除率/%
1	4	168.7	50.8
2	4.5	145.4	57.6
3	5	144.1	58
4	6	160.2	53.3
5	6.5	184.7	46.2
6	7.5	165.1	51.9

3.3.2 最佳投加量确定

取4组250 mL原水进行烧杯混凝实验,固定pH=5,PFS投加量分别为0.5,1,2,5 mL,实验结果见表6。

表6 聚合硫酸铁投加量混凝实验结果

项目	投加量/mL	出水 COD/(mg/L)	COD 去除率/%
1	0.5	161.2	53
2	1	138	57.8
3	2	144.1	58
4	5	173.4	49.5

如表6所示,当PFS投加量为1~2 mL之间时,COD降低到144.1 mg/L左右,最佳投加量为2 mL。

3.4 聚合氯化铝混凝实验

聚合氯化铝(PAC)又名碱式氯化铝或羟基氯化铝,以铝灰或含铝矿物作为原料采用酸溶或碱溶法加工制成。分子式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$,其中m为聚合度,单体为铝的羟基配合物 $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$ 。通常 $n=1\sim5, m\leq 10$ 。PAC溶于水后形成聚合阳离子,对水中胶粒起电性中和及架桥作用。作用机理与硫酸铝相似,但性能优于硫酸铝。

3.4.1 最佳pH值确定

分别取250 mL原水水样于5个烧杯中,原水调节pH值分别为6,6.5,7,7.5,8。固定PAC的投加量为2.5 g/L,实验结果见表7。

由表7可知,当pH值小于7时,随着pH值的增加,COD去除率升高,当pH=7时,COD降到178.3 mg/L故选择PAC最佳混凝条件为pH=7。

3.4.2 最佳投加量确定

取6组250 mL原水进行烧杯混凝实验,固定pH=7,PAC投加量分别为0.02,0.1,0.5,1,2,2.5

g/L,实验结果见表 8。

表 7 聚合氯化铝 pH 值混凝实验结果

项目	pH 值	出水 COD/(mg/L)	COD 去除率/%
1	6	190	44.6
2	6.5	190	44.6
3	7	178.3	48
4	7.5	207.6	39.5
5	8	208.3	39.3

表 8 聚合氯化铝投加量混凝实验结果

项目	投加量/(g/L)	出水 COD/(mg/L)	COD 去除率/%
1	0.02	145.5	57.8
2	0.1	135.5	60.5
3	0.5	143.3	58.2
4	1	154	55.1
5	2	160.4	53.3
6	2.5	164.4	52.1

由表 8 可知,当投加量小于 0.1 g/L 时,随着投加量的增加,COD 去除率增加,当投加量为 0.1 g/L 时,COD 降到 135.5 mg/L,去除率达到 60.5%。当投加量大于 0.1 g/L 时,随着投加量的增加,COD 去除率降低,故选择 PAC 最佳投加量为 0.1 g/L。

3.5 混凝剂筛选结果

如表 9 所示,根据不同混凝剂在其最佳 pH 值和最佳投加量下的最佳处理效果,可以得到处理此油田压裂返排液的最佳混凝剂为 PAC,最佳 pH 值为 7,最佳投加量为 0.1 g/L,此时混凝出水 COD 去除效率最高,达到 60.5%。处理 1 m³ 废水的混凝成本大小关系依次为:聚合氯化铝<硫酸铝<硫酸铁<聚合硫酸铁。

表 9 混凝剂筛选实验结果

混凝剂	最佳 pH 值	最佳投加量	COD/(mg/L)	COD 去除率/%
硫酸铁	5.5	1g	149.3	56.5
硫酸铝	5	1.5g	187.8	45.3
聚合硫酸铁	5	2 mL	144.1	58
聚合氯化铝	7	0.1g	135.5	60.5

综上所述,混凝实验选择 PAC 为最佳混凝剂,混凝条件 pH=7,投加量为 0.1 g/L。

3.6 快速混凝时间确定

实验发现,由于搅拌不够充分和投加药品中的杂质,固液两相相容性不能达到最佳,势必影响混凝效果,不同的反应时间,混凝情况不同,因此,把反应时间作为影响因素之一。

3.6.1 确定反应的最佳时间

采用混凝搅拌仪进行实验,分别取 150 mL 水样于若干烧杯中,各投加 0.5 g/L 的 PAC,pH 值调为 6.5,试样 1 快速搅拌 10 s,试样 2 快速搅拌 20 s,试样 3 快速搅拌 30 s,中慢速搅拌 15 min,静置 0.5 h,测定其 COD 值。实验结果如图 1 所示。

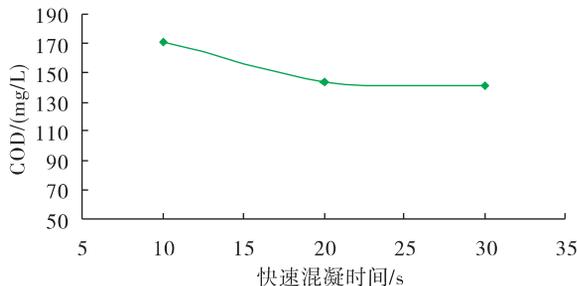


图 1 快速混凝时间对 COD 的影响

由图 1 可知,反应时间对去除效率有一定的影响,但不是主要影响因素。快速混凝时间 20 s 和 30 s,COD 的去除效果变化不大,在实际应用中为了节约时间,可选取反应时间为:快速搅拌 20 s,中速搅拌 10 min,慢速搅拌 5 min。

3.7 混凝正交实验

通过以上实验结果分析,选出对此油田压裂返排液混凝沉降影响较大的各个因素进行研究,定量分析各个因素的作用结果。选择三个单因素:PAC 投加量、pH 值、混凝时间来作混凝正交实验。表 10 为混凝沉降处理的因素水平表。

表 10 压裂返排液混凝沉降处理因素水平

项目	PAC 投加量/(g/L)	pH 值	快速混凝时间/s
1	0.02	6	10
2	0.1	7	20
3	0.5	8	30

根据确定的因素水平表安排正交实验,实验结果见表 11。由表 11 可知,PAC 混凝实验的三个因素中,pH 的 R 值为 33.6,影响因素最大,三个因素按影响大小排序是:pH>快速混凝时间>PAC 投加量。确定混凝法处理配方为 PAC 最佳投加量为 0.1g/L,

最佳 pH 为 7, 最佳快速混凝时间为 20 s。

表 11 PAC 混凝处理正交表 $L_9(3^3)$

实验编号	PAC 投加量编号	pH 编号	快速混凝时间编号	出水 COD/(mg/L)
1	1	1	1	150.9
2	1	2	2	121.6
3	1	3	3	128.1
4	2	1	2	150.9
5	2	2	3	120.5
6	2	3	1	124.8
7	3	1	3	162.8
8	3	2	1	121.6
9	3	3	2	118.3
K_1	133.533	154.867	132.433	
K_2	132.067	121.233	130.267	
K_3	134.233	123.733	137.133	
R	2.166	33.634	6.866	

按照最佳条件进行混凝实验, 结果见表 12。经测定出水 COD 为 90.7 mg/L, 去除率为 60.5%。

表 12 最佳条件下 COD 处理结果

PAC 投加量/(g/L)	pH 值	快速混凝时间/s	出水 COD/(mg/L)
0.1	7	20	90.7

4 结论

◆ 通过混凝实验确定四种混凝剂(硫酸铁、硫酸铝、聚合氯化铝、聚合氯化铁)的最佳混凝实验条件, 对比四种混凝剂在各自最佳混凝条件下的出水 COD 降解情况和混凝处理成本分析, 得到最佳混凝剂为聚合氯化铝, 最佳混凝条件为 pH=6.5, 投加量 0.1 g/L; 处理 1 m³ 的成本大小关系依次为: 聚合氯化铝 < 硫酸铝 < 硫酸铁 < 聚合硫酸铁。

◆ 选择 PAC 混凝 pH、投加量、快速混凝时间为因素进行正交实验分析, 得到 pH 对 PAC 混凝实验影响最大, 其次为快速混凝时间, 以及 PAC 投加量。

◆ 综上所述, 混凝实验的最佳条件为: pH 值为 7, PAC 投加量 0.1 g/L, 快速混凝时间 20 s, 中速混凝时间 10 min, 慢速混凝时间 5 min, 其出水 COD 为 90.7 mg/L, 去除率 60.5%。

参考文献

- [1] 万里平, 刘宇程, 赵立志. 氧化—吸附法联合处理油田酸化废水[J]. 油气田环境保护, 2001, 11(2): 33-34.
- [2] 丁绍卿. 长庆水基压裂液伤害研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院(渗流流体力学研究所), 2006.

(收稿日期 2013-03-27)

(编辑 王蕊)

中国石油十项目摘得国家优质工程奖 38 人被评为国家优质工程奖突出贡献者

在刚刚揭晓的 2012—2013 年度国家优质工程及突出贡献者名单中, 中国石油 10 个项目(其中 3 项为境外工程)获国家优质工程奖, 38 人被评为国家优质工程奖突出贡献者。

获得 2012—2013 年度国家优质工程奖的分别是: 塔里木油田申报的英买力气田群地面建设工程, 长庆油田申报的苏里格第四天然气处理厂, 大港油田滩海开发公司申报的大港埕海油田二区产能建设地面配套工程, 国际事业公司申报的广州南沙油库工程项目/广州南沙油库扩建工程, 庆阳石化申报的庆阳石化 270 万 t/a 炼油搬迁改造集中加工项目, 新疆炼化建设集团申报的独山子石化 140 万 m³ 原油商业储备库, 长庆油田第三输油处申报的宁夏石油商业储备库工程。工程建设公司申报的乍得恩贾梅纳炼厂项目, 管道局申报的中俄原油管道黑龙江穿越工程项目及尼日尔阿贾德姆油田原油管道工程获得 2012—2013 年度国家优质工程奖(境外工程)。

这次活动还评选出为国家优质工程创建做出突出贡献的人员。参与创建中国石油 10 个获奖工程项目的 44 人受表彰, 其中 35 人来自中国石油。中国石油另有 3 人因参与其他国家优质工程建设受表彰。这次年度评选是中国施工企业管理协会在企业申报、协会推荐的基础上, 经初审、现场复查、评审推荐、审定、社会公示等严格评审程序最终评定产生, 共评出 221 项国家优质工程奖(包括 11 项境外工程), 975 名国家优质工程奖突出贡献者。

国家优质工程奖是我国工程建设质量方面的最高荣誉, 1981 年开始评审, 评选范围涵盖建筑、铁路、公路、化工等工程建设领域各个行业, 评定内容包括工程立项到竣工验收各个工程建设程序和环节。

(摘编自 中国石油报 2013-12-06)