

气田压裂返排液氧化处理实验研究

宋 佳

(中石化西南石油工程有限公司)

摘 要 以四川某气田压裂返排液为研究对象,采用破胶絮凝处理后进行氧化对比实验,氧化剂选用高锰酸钾、过硫酸钾、次氯酸钠、Fenton 试剂。研究表明,絮凝实验最佳条件为氧化钙、硫酸铝和硫酸亚铁投加量分别为 3,1,1 g/L。4 种氧化方法的最佳实验条件为:高锰酸钾投加量 0.5 g/L,pH 值为 4;过硫酸钾投加量 0.25 g/L,pH 值为 6;次氯酸钠投加量 15 g/L,pH 值为 4;Fenton 氧化方法 pH 值为 3.5,双氧水投加量 25 g/L,七水硫酸亚铁投加量 10 g/L。出水 COD_{Cr} 最多可降至 800 mg/L 左右,最大 COD_{Cr} 去除率 72.96%,处理效果好,为后续处理创造了条件。

关键词 压裂返排液; 预处理; 氧化; COD_{Cr} 去除率

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.03.004

文章编号:1005-3158(2019)03-0012-04

0 引 言

压裂技术是气田开采过程中较有效的增产措施之一,为各大气田普遍采用。压裂返排液为压裂施工完成后从井口返回到地表的液体,通常为无色或淡黄色,具有一定的刺激气味,成分复杂,含有大量的稠化剂(常为胍胶)、交联剂、破胶剂及其他多种化学添加剂^[1],具有高 COD_{Cr}、高稳定性、高黏度和难降解的特性^[2-3],其中的亲水性有机添加剂去除难度大,自然界条件下很难被降解,达标处理难度大。

据统计,压裂作业完成后,约 15%~90% 的施工液体排至地面^[4]。近年随着页岩气开发力度加大,气田压裂返排液产生量大幅增加^[5],如重庆永川页岩气井压裂返排液产生量约 6 000~9 000 m³/井,如何高效处理压裂返排液已经成为影响气田开发的一大难题。

氧化法为目前压裂返排液处理中常见的技术方法,在压裂返排液深度处理和达标处理等方面应用广泛^[6-7],常见的氧化法有高锰酸钾氧化、过硫酸钾氧化、次氯酸盐氧化、Fenton 氧化法等^[8-11]。在压裂返排液处理过程中,氧化往往是其关键和难点所在,高效稳定的氧化方法对于确保达到较好的处理效果具有重要意义。以四川某气田压裂返排液为研究对象,通过将多种氧化方法对压裂返排液的处理效果进行对比,以期获得最佳的压裂返排液氧化处理技术。

1 实验部分

1.1 水质特征

实验采用四川某气田不同井的 4 批次样品,水质

分析数据表明,压裂返排液 pH 值 6~8, COD_{Cr} 为 4 000~6 700 mg/L,主要指标见表 1。

表 1 四川某气田压裂返排液水质特征

样品编号	pH 值	COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)
1	7.43	6 680
2	6.63	4 006
3	7.35	3 995
4	7.50	5 610

1.2 实验方法

首先通过破胶絮凝处理,降低废水中悬浮颗粒含量,确保实验氧化效果。再对废水进行不同氧化工艺的对比实验,监测废水主要污染因子 COD_{Cr} 去除率,确定最佳氧化技术及工艺参数。

1.3 实验药剂及仪器

药剂及材料:其中高锰酸钾、次氯酸钠、双氧水(30%水溶液)、氧化钙、七水硫酸亚铁购于国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯试剂;硫酸铝购于天津市致远化学试剂有限公司,分析纯试剂;过硫酸钾购于天津市风船化学试剂科技有限公司,分析纯试剂;COD 测定预制试剂,哈希公司。

仪器:DR1010 型 COD 测定仪,哈希公司;DRB200 数字消解器,哈希公司;pHS-3C 酸度计,上海仪电科学仪器股份有限公司。

2 结果与讨论

2.1 预处理

定性烧杯实验表明,以氧化钙为破胶剂,以硫酸

铝和硫酸亚铁为絮凝剂进行压裂返排液预处理具有较好效果。按照烧杯实验,药剂添加顺序首先确定氧化钙投加量,设定搅拌速度 400 r/min,搅拌时间 30 min,分别进行 4 组样品的破胶实验(以下每组实验均开展 4 组样品的预处理及氧化实验),氧化钙投加量对 COD_{Cr} 去除率的影响见图 1。

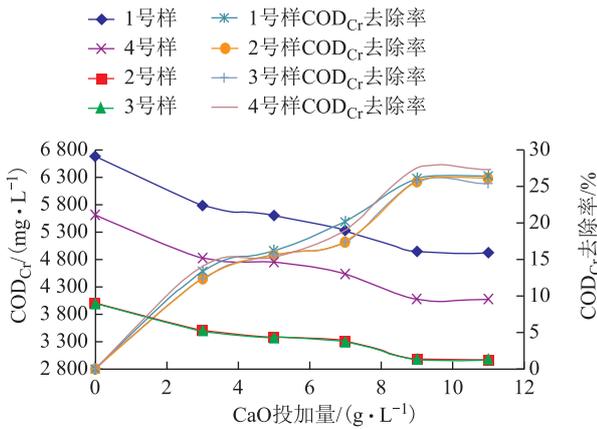


图 1 氧化钙投加量对 COD_{Cr} 去除率的影响

从图 1 可以看出,随着氧化钙投加量增加, COD_{Cr} 去除率由 14% 逐步增加到 26% 左右,但是当氧化钙投加量大于 9 g/L 时, COD_{Cr} 去除率呈平缓趋势,由此确定氧化钙最佳投加量为 9 g/L,此时 COD_{Cr} 去除率为 26%。

对预处理的破胶絮凝药剂进行复配,寻找最佳的药剂添加比例。氧化钙、硫酸铝、硫酸亚铁按照不同比例添加,设定搅拌速度 400 r/min,搅拌时间 60 min。复配预处理药剂对 COD_{Cr} 去除率的影响见图 2。

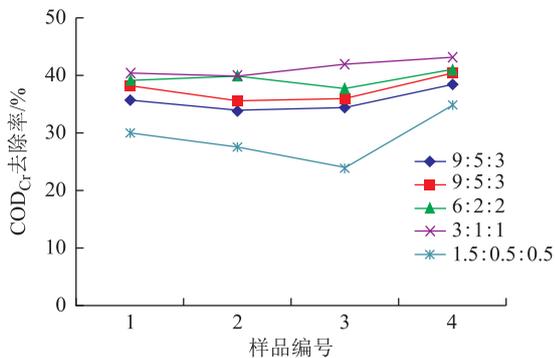


图 2 复配预处理药剂对 COD_{Cr} 去除率的影响

从图 2 可以看出,氧化钙、硫酸铝、硫酸亚铁投加量为 3,1,1 g/L 时 COD_{Cr} 去除率最高,达到 40%~43%。

2.2 氧化实验

以预处理出水为研究对象,对废水进行高锰酸钾、过硫酸钾、次氯酸钠、Fenton 氧化的对比实验,预处理后 4 组样品 COD_{Cr} 值见表 2。

样品编号	预处理前	预处理后
1	6 680	3 941
2	4 006	2 403
3	3 995	1 967
4	5 610	3 913

2.2.1 高锰酸钾氧化实验

在 pH 值分别为 3,4,6,8,10 时,高锰酸钾投加量为 0.25,0.5 g/L,搅拌速度 400 r/min,搅拌时间 15 min 的条件下,考察 pH 值对高锰酸钾氧化效果的影响。不同 pH 值的高锰酸钾氧化效果见图 3。

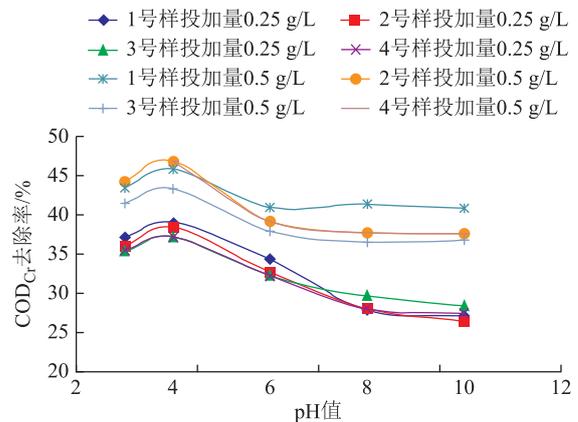


图 3 不同 pH 值的高锰酸钾氧化效果

从图 3 可以看出,随着 pH 值的增加, COD_{Cr} 去除率在 pH 值为 4 时达到最高,此后随着 pH 值增加逐渐降低。原因可能是高锰酸钾在酸性溶液中具有很强的氧化性,同时高锰酸钾与水中有机物间的作用很复杂,既有直接氧化作用,也有二氧化锰对微量有机污染物的吸附与催化作用,同时还有介稳状态的中间产物的氧化作用^[10-11],进而初步确定工艺最佳 pH 值为 4。

在 pH 值为 4,搅拌速度 400 r/min,搅拌时间 15 min 条件下,加入不同量的高锰酸钾,考察高锰酸钾投加量对废水 COD_{Cr} 去除率的影响。高锰酸钾不同投加量的氧化效果见图 4。

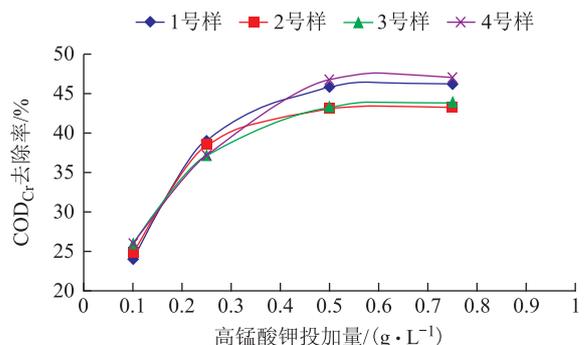


图 4 高锰酸钾不同投加量的氧化效果

从图 4 可以看出,随着高锰酸钾用量增加, COD_{Cr} 去除率也逐渐增加,当高锰酸钾投加量为 0.5 g/L 后,随投加量的增加, COD_{Cr} 去除率变化不大,由此确定高锰酸钾最佳投加量为 0.5 g/L,此时 COD_{Cr} 去除率为 43%~47%。最佳氧化条件下处理后 1~4 号样出水 COD_{Cr} 分别为 2 128, 1 369, 1 101, 2 073 mg/L。

2.2.2 过硫酸钾氧化实验

在 pH 值分别为 4, 6, 8, 10 时,过硫酸钾投加量为 0.25, 0.5 g/L,搅拌速度 400 r/min,搅拌时间 15 min 的条件下,考察 pH 值对过硫酸钾氧化效果的影响。不同 pH 值的过硫酸钾氧化效果见图 5。

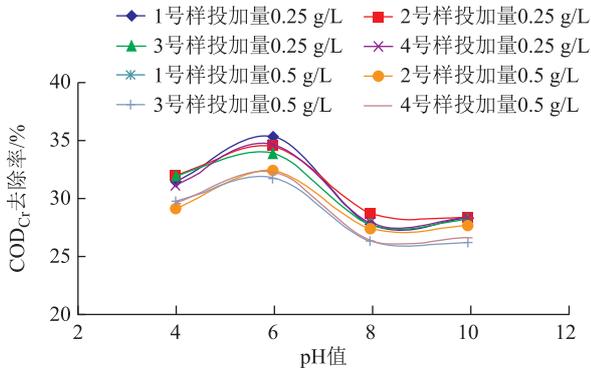


图 5 不同 pH 值的过硫酸钾氧化效果

从图 5 可以看出,在 pH 值为 6 时, COD_{Cr} 去除效果最好,达到 32%~35%,随着 pH 值的增加,过硫酸钾对压裂返排液 COD_{Cr} 的去除率降低,原因可能是在弱酸性条件下可激活过硫酸根,产生更多的硫酸根自由基。

在 pH 值为 6,搅拌速度 400 r/min,搅拌时间 15 min 条件下,加入不同量的过硫酸钾,考察过硫酸钾投加量对废水 COD_{Cr} 去除率的影响。过硫酸钾不同投加量的氧化效果见图 6。

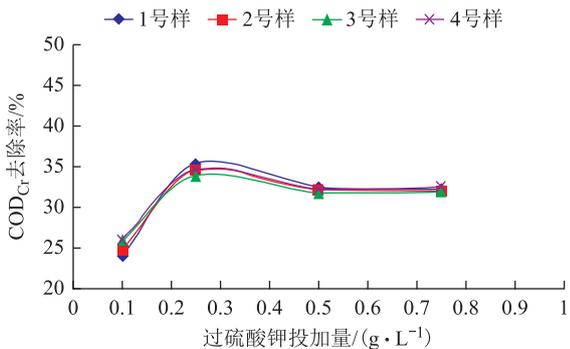


图 6 过硫酸钾不同投加量的氧化效果

从图 6 可以看出,随着过硫酸钾投加量的增加, COD_{Cr} 去除率先增大后趋于平缓,当过硫酸钾投加量

达到 0.25 g/L 之后,随着投加量的增加, COD_{Cr} 去除率变得平缓且略有降低,由此确定过硫酸钾最佳投加量为 0.25 g/L,此时 COD_{Cr} 去除率为 33%~36%。最佳氧化条件下处理后, 1~4 号样出水 COD_{Cr} 分别为 2 528, 1 562, 1 318, 2 543 mg/L。

2.2.3 次氯酸钠氧化实验

次氯酸钠在酸性、中性、碱性溶液中的标准电极电位(E^\ominus)分别为 1.49, 1.20, 0.90 V,由此可见,次氯酸钠的氧化性很大程度上受 pH 值的影响,溶液酸性越强,则氧化性越强^[12]。实验设定次氯酸钠投加量为 15 g/L,考察体系 pH 值为 3~8 时,反应对废水 COD_{Cr} 去除率的影响。pH 值对次氯酸钠氧化去除 COD_{Cr} 的影响见表 3。

表 3 pH 值对次氯酸钠氧化去除 COD_{Cr} 的影响

pH 值	COD _{Cr} 去除率/%	pH 值	COD _{Cr} 去除率/%
3	39.30	6	36.60
4	40.90	8	31.60
5	38.70		

由表 3 可知,在 pH 值为 4 时, COD_{Cr} 去除效果最好,达到 40.9%,之后随着 pH 值增加,次氯酸钠对压裂返排液 COD_{Cr} 的去除率降低。

在 pH 值为 4,搅拌速度 400 r/min,搅拌时间 15 min 条件下,加入不同量的次氯酸钠,考察次氯酸钠投加量对废水 COD_{Cr} 去除率的影响。次氯酸钠不同投加量的氧化效果见图 7。

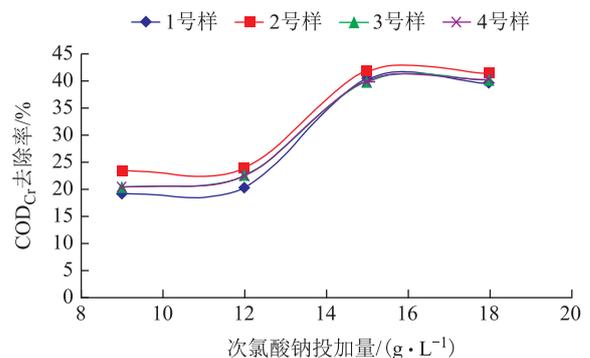


图 7 次氯酸钠不同投加量的氧化效果

从图 7 可以看出,随着次氯酸钠投加量的增加, COD_{Cr} 去除率也逐渐增大,当次氯酸钠投加量达到 15 g/L 之后,随着投加量的增加, COD_{Cr} 去除率略有降低,由此确定次氯酸钠最佳投加量为 15 g/L,此时 COD_{Cr} 去除率为 40%~42%。最佳氧化条件下处理后, 1~4 号样出水分别为 2 368, 1 393, 1 180, 2 341 mg/L。

2.2.4 Fenton 氧化实验

研究表明调节压裂返排液 pH 值为 3~4 时进行芬顿氧化可以获得良好的 COD_{Cr} 去除效果^[13-15]。实验调节废水 pH 值为 3.5, 分别取预处理水样, 搅拌速度 400 r/min, 七水硫酸亚铁投加量 10 g/L, 双氧水(质量分数 30%)投加量为 5~35 g/L, 反应时间为 2 h, 反应完成后用氢氧化钠调节 pH 值至 8.5~9.0 进行沉淀, 取上清液检测 COD_{Cr}。实验结果见图 8。

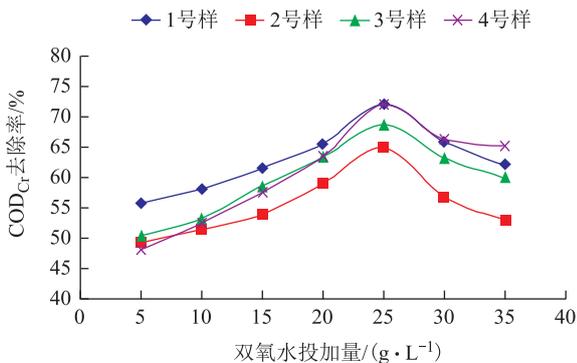


图 8 双氧水不同投加量的氧化效果

图 8 表明, 随着 H₂O₂ 投加量的增加, COD_{Cr} 去除率呈现先上升后下降的趋势, 当 H₂O₂ 投加量为 25 g/L 时, 4 个样品 COD_{Cr} 去除率达到最大值, 为 65%~72%, 继续增加投加量时, COD_{Cr} 去除率下降。因此, 确定最佳 H₂O₂ 投加量为 25 g/L。

调节废水 pH 值为 3.5, H₂O₂ 投加量 25 g/L, 七水硫酸亚铁投加量为 2~14 g/L, 考察七水硫酸亚铁投加量对废水 COD_{Cr} 去除率的影响。七水硫酸亚铁不同投加量的氧化效果见图 9。

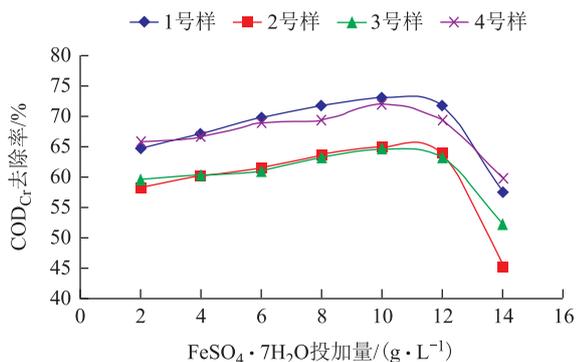


图 9 七水硫酸亚铁不同投加量的氧化效果

如图 9 所示, 随着七水硫酸亚铁投加量的增加, COD_{Cr} 去除率升高, 当投加量增至 10 g/L 时, COD_{Cr} 去除率达到最大值, 为 64%~73%, 继续加大药剂的投加量, COD_{Cr} 去除率反而呈现下降趋势。因此, 最终确定七水硫酸亚铁的最佳投加量为 10 g/L。图 8

和图 9 中 COD_{Cr} 去除率均随加药量增加逐步升高并出现拐点, 原因可能是, 过量的双氧水和七水硫酸亚铁均会与产生的 ·OH 发生反应, 从而影响 Fenton 反应 COD_{Cr} 的去除率^[16-17]。因此最终确定 Fenton 氧化的最佳反应条件为 pH 值为 3.5, 双氧水投加量 25 g/L, 七水硫酸亚铁投加量 10 g/L。最佳氧化条件下, 1~4 号样出水 COD_{Cr} 分别为 1 060, 865, 708, 1 095 mg/L。

2.2.5 对比分析

综合实验结果, 不同氧化实验的效果对比见表 4。

表 4 不同氧化实验的效果对比

氧化剂	最大 COD _{Cr} 去除率/%	最优工艺条件
高锰酸钾	46.85	投加量 0.5 g/L, pH 值为 4
过硫酸钾	35.36	投加量 0.25 g/L, pH 值为 6
次氯酸钠	41.84	投加量 15 g/L, pH 值为 4
Fenton 试剂	72.96	H ₂ O ₂ 投加量 25 g/L, FeSO ₄ ·7H ₂ O 投加量 10 g/L, pH 值为 3.5

由表 4 可见, 在最优工艺条件下, 4 种氧化剂对压裂返排液均有一定的氧化效果, Fenton 试剂氧化效果最佳, COD_{Cr} 去除率达到 72.96%, 过硫酸钾氧化效果最差, COD_{Cr} 去除率仅为 35.36%。4 种氧化剂在最优工艺条件下, Fenton 试剂投加量最大, 为 35 g/L, 过硫酸钾投加量最小, 为 0.25 g/L。

3 结论

1) 破胶絮凝实验的最佳条件为: 氧化钙、硫酸铝和硫酸亚铁投加量分别为 3, 1, 1g/L。

2) 氧化实验的最佳条件为: 高锰酸钾投加量 0.5 g/L, pH 值为 4; 过硫酸钾投加量 0.25 g/L, pH 值为 6; 次氯酸钠投加量 15 g/L, pH 值为 4; Fenton 氧化中 pH 值调节到 3.5, 双氧水投加量 25 g/L, 七水硫酸亚铁投加量 10 g/L。

3) 在最优实验条件下, 氧化效果依次为: Fenton 试剂 > 高锰酸钾 > 次氯酸钠 > 过硫酸钾。

4) 通过破胶絮凝氧化后, 压裂返排液 COD_{Cr} 最低可降至 800 mg/L 左右, 最大 COD_{Cr} 去除率 72.96%, 处理效果良好。

参考文献

- [1] 罗平凯, 张太亮, 喻璐, 等. 催化氧化复合技术处理油气田压裂返排液[J]. 油气田环境保护, 2017, 27(1): 28-31.
- [2] 李兰, 杨旭, 杨德敏. 油气田压裂返排液治理技术研究现状[J]. 环境工程, 2011, 29(4): 54-56.

(下转第 18 页)

5)压制。按照免烧砖的规格可选择对应的模具压制成砖。

6)贮存和运输。免烧砖按不同规格和强度等级分别堆放,堆垛上设标志,堆置高度不超过 2 m,堆放场地平整,堆垛之间保持适当的通道,并设有防雨及排水措施。养护期内免烧砖的垂直运输宜采用吊运或板车装卸。

7)养护。泥饼免烧砖养护方式与一般免烧砖要求相同,根据大港油田的气候特点,养护周期在 10 d 左右。

4 市场需求

大港北部油田每年新增油井约 150 口,平均每个新建井场需铺设井场道路面积为 450 m²。大港油田管理 29 个大型集输联合站,平均投用年限已超过 20 年,针对各个老旧场站每年地面的更新维护,用砖面积都在 1 000 m² 以上,对免烧砖均有较大需求。初步估算仅大港油田内部平均每年的用砖需求折合泥浆土使用量已超 6 万 m³,所以免烧砖具有一定的市场需求。

5 结束语

通过免烧砖技术,可以实现废钻井液资源化利用,

高压制砖具有抗冻融性能优良、强度高、施工效率高等特点。该免烧砖技术为油田的钻井废物处理处置找到了一条比较环保的出路,社会效益和环保效益显著。

参考文献

[1] 李斌,孙根行.废弃钻井泥浆脱水工艺实验研究[J].工业安全与环保,2013,39(3):90-94.

[2] 王嘉麟,闫光绪,郭绍辉,等.废弃油基泥浆处理方法研究[J].环境工程,2008,26(4):10-13.

[3] 谭蔚,于真真,高晓冲,等.钻井废弃盐水泥浆无害化脱水处理研究[J].油田化学,2011,28(2):126-129.

[4] 王凯,苏艳佩,黄凯,等.油田钻井废弃泥浆处理工艺研究[J].工业用水与废水,2016,47(5):80-83.

[5] 蒋玉坤,郭飞,丁焯,等.废弃泥浆处理方法的总结与展望[J].西部探矿工程,2010(1):53-54.

[6] 关举忠.油田钻井废弃泥浆制备免烧砖的实验及应用[J].石油和化工设备,2015(18):100-101.

(收稿日期 2019-04-15)

(编辑 王薇)

(上接第 15 页)

[3] 赵萧萧,石会龙,吴伟峰,等.油田压裂返排液处理工艺的研究现状及展望[J].山东化工,2018,47(2):57-61.

[4] 管保山,梁利,赵金洲,等.压裂返排液取水应用技术[J].石油学报,2017,38(1):99-104.

[5] 韩卓,郭威,张太亮,等.非常规压裂返排液回注处理实验研究[J].石油与天然气化工,2014,43(1):108-112.

[6] 吴俊奇,吴文熙,颜懿柔,等.压裂返排液处理现状及难点研究[J].水处理技术,2018,44(8):12-16.

[7] 周道琛,史晓琼,李斌,等.压裂返排液处理技术研究[J].石油化工应用,2018,37(6):97-99.

[8] 郭怡莹,王永飞,赵晓舒.氧化法处理高 COD 废水[J].辽宁化工,2010,39(8):865-868.

[9] 胡志勇,张太亮,朱之庆,等.混凝-高级氧化组合工艺处理压裂返排液研究[J].工业水处理,2018,38(7):81-84.

[10] 林海,李笑晴,董颖博,等.破胶絮凝-预氧化-深度氧化处理压裂返排液[J].科学技术与工程,2014,14(19):155-158.

[11] 刘斌,陶莹,周琦.高锰酸钾预氧化技术在水处理中的适

用性[J].山西建筑,2010,36(1):191-192.

[12] 肖灵,程斌,莫建松,等.次氯酸钠湿法烟气脱硝及同时脱硫脱硝技术研究[J].环境科学学报,2011,31(6):1175-1180.

[13] 俞音,蒋勇军.油气田压裂返排液复合氧化处理技术实验研究[J].新疆环境保护,2017,39(2):33-40.

[14] 柴思琪,樊祥博,李明,等.油田压裂返排液处理研究进展[J].山东化工,2018,47(1):34-36.

[15] 樊晓丽,于勇勇,姚佐国,等.压裂返排液无害化处理研究[J].环境工程,2016(34):196-199.

[16] 孙建辉,孙胜鹏,王慧亮,等.Fenton 氧化技术处理难降解工业有机废水研究进展[J].工业水处理,2006,26(12):9-13.

[17] 陈胜兵,何少华,娄金,等.Fenton 试剂的氧化作用机理及其应用[J].环境科学与技术,2004,27(3):105-108.

(收稿日期 2019-01-31)

(编辑 王薇)