

页岩气压裂返排液再利用处理技术研究

石升委¹, 杜佳佳¹, 康定宇¹, 陈新建¹, 屈撑囤^{1,2*}, 鱼涛^{1,2}

(1. 西安石油大学陕西省油气田环境污染控制与储层保护重点实验室, 陕西 西安 710065;

2. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206)

摘要:页岩气压裂返排液具有黏度高、悬浮物质量分数高、成分复杂等特点, 对其进行回用处理可减轻环境污染、节约水资源。以延长页岩气为对象, 进行“氧化-絮凝”工艺处理页岩气压裂返排液的研究。结果表明, 以硫酸亚铈作催化剂且质量浓度为 100 mg/L、双氧水质量分数为 0.3% 及硫酸亚铁质量浓度为 140 mg/L 时, 可使返排液黏度由原来 18.09 mPa·s 降低到 2 mPa·s 以下; 调整氧化处理后的返排液 pH 为 7.5, 在 PAC 质量浓度为 600 mg/L, PAM 质量浓度为 20 mg/L 时进行絮凝处理, 处理后水中悬浮物由处理前的 2 490 mg/L 降低到 0.9 mg/L, 含油量由处理前的 37.25 mg/L 降低到 4.32 mg/L。处理后水质满足平均空气渗透率 $\leq 0.01 \mu\text{m}^2$ 的地层回注要求。

关键词:页岩气; 压裂返排液; 催化氧化; 絮凝; 再利用

中图分类号: X741

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)03-0110-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.024

Study on treatment technology of reusing shale gas fracturing flowback fluid

SHI Sheng-wei¹, DU Jia-jia¹, KANG Ding-yu¹, CHEN Xin-jian¹, QU Cheng-tun^{1,2*}, YU Tao^{1,2}

(1. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Reservoir Protection for Oil and Gas Fields,

Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Petroleum and Petrochemical Pollutants Control and Treatment, CNPC, Beijing 102206, China)

Abstract: Shale gas fracturing flowback fluid has characteristics such as high viscosity, high content of suspended substances, complex composition, etc. Recycling and reusing this kind of fluid can reduce pollution to the environment and save water. Taking shale gas in Yanchang as an example, the “oxidation-flocculation” process is applied to treat shale gas fracturing flowback fluid. The result shows that the viscosity of flowback fluid can be reduced from the original 18.09 mPa·s to below 2 mPa·s when the adding amount of cerium(III) sulfate catalyst is $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the content of Fenton reagent is 0.3% hydrogen peroxide and the concentration of ferrous sulfate is $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The flowback fluid after adjustment and oxidation treatment has a pH of 5, and then is flocculated under the conditions that the dosages of PAC and PAM is $600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. The content of suspended substances in the water after flocculation decreases to $0.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ from $2 490 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ before flocculation, and that of oil decreases to $4.32 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ from $37.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. After “oxidation-flocculation” treatments, the water quality can meet the reinjection requirements with an average air permeability less than or equal to $0.01 \mu\text{m}^2$ and can also be used repeatedly to formulate fracturing fluids.

Key words: shale gas; fracturing flowback fluid; catalytic oxidation; flocculation; reuse

随着我国能源结构调整步伐的加快,页岩气已成为重要的能源接替源之一^[1]。页岩气开发及增产过程中,水力压裂依然是常用的措施^[2],由于压裂过程会用到大量的压裂返排液,其中含有大量污泥、悬浮物、油、有机物和溶解性盐类(添加剂、地层离子)等复杂成分,还含有各种复杂的添加剂^[3-4]。此类污水若不经处理而直接外排,将会对周围环境尤其是对农作物及地表水系造成严重污染和水资源浪费^[5],因此开发经济有效的页岩气压裂返排液处理技术对于保护生态环境和降低生产成本有极为重要的意义^[6]。

对于压裂返排液的处理,常用方法有化学絮凝沉降法、生物及生物化学法、高级氧化法和 Fe/C 微

电解法等^[7-8],这些方法在处理压裂返排液时各具特点。但化学絮凝沉降法具有适应性强、处理速度快、可去除乳化油溶解油和难以生物降解的有机物等优点^[9],控制羟基自由基的反应速度、提高氧化降黏效率是提高压裂返排液处理效率及效果的重要举措。笔者以延长页岩气为对象,进行“氧化-絮凝”工艺处理页岩气压裂返排液的研究,以期返排液处理后的再利用提供依据^[10]。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

主要试剂:次氯酸钠、双氧水(质量分数为 30%)、硫酸亚铁、硫酸亚铈、 H_2SO_4 、NaOH 为化学纯

收稿日期:2017-08-07

基金项目:国家重大专项子课题(2016ZX05040-003)

作者简介:石升委(1993-),男,在读研究生,研究方向为化学工程,1056687767@qq.com;屈撑囤(1964-),男,博士,教授,主要从事油气田环境保护技术领域的研究工作,通讯联系人,xianquet@xsyu.edu.cn。

试剂;聚合氯化铝(PAC)、聚丙烯酰胺(PAM,多种型号)、聚合硫酸铁(PFS)为工业品;所用压裂返排液取自延长页岩气压裂现场,其矿化度为2 472.15 mg/L,悬浮物质量浓度为2 490 mg/L,含油质量浓度为37.25 mg/L,黏度为18.09 mPa·s,色度为1 330度。

主要仪器:乌氏黏度计;UV-2350型紫外分光光度计。

1.2 试验方法

悬浮物及含油质量浓度依据《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329—2012)进行测定;色度依据GB 11903—1989标准规定进行测定;黏度依据GB/T 10247—2008进行测定;絮凝试验依据GB/T 16881—2008进行。

2 结果与讨论

2.1 返排液的化学氧化处理研究

以黏度和色度为考察指标,考察了常用的氧化剂双氧水、次氯酸钠和芬顿试剂对处理效果的影响,结果如图1、图2所示。当双氧水、次氯酸钠的质量分数分别为0.3%、0.4%,pH为3,氧化时间为1 h时,可使返排液黏度由原来的18.09 mPa·s分别降低到14.01、10.13 mPa·s;而当双氧水加量为0.3%,硫酸亚铁质量浓度为140 mg/L时,其降黏率可以达到89%,在3种氧化剂中降黏效果最好。

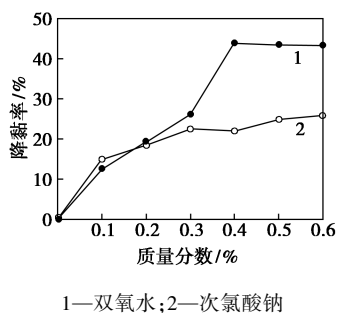


图1 次氯酸钠和双氧水对降黏率的影响

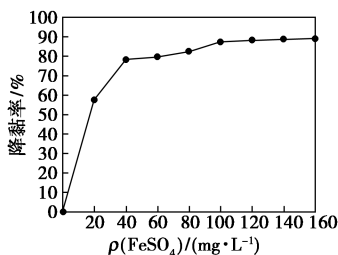
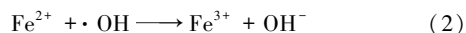
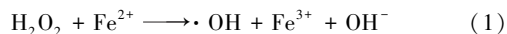


图2 芬顿试剂中二价铁对压裂返排液降黏率的影响

这是因为Fenton试剂的实质是 Fe^{2+} 和 H_2O_2 之间的链反应的作用,能催化生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,Joseph

认为Fenton试剂反应过程如下^[11]:



其中产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应为控速步骤, $\cdot\text{OH}$ 通过反应方程(2)或与有机物反应而逐渐被消耗。通过分离有机物中的H,填充未饱和的C—C键,羟基 $\cdot\text{OH}$ 不加选择地与大多数有机物分子迅速反应。在Fenton反应中, H_2O_2 不能过多,否则过量的 H_2O_2 会对 $\cdot\text{OH}$ 起较强的捕获作用,减弱氧化效果^[12]。 Fe^{2+} 起到催化剂的作用,是催化 H_2O_2 产生自由基的必要条件^[13]。无 Fe^{2+} 条件下, H_2O_2 难以分解产生自由基;当 Fe^{2+} 浓度很低时,反应(1)速度很慢,自由基的产生量小,产生速度慢,使整个过程受到限制;当 Fe^{2+} 浓度过高时,会将产生的自由基 $\cdot\text{OH}$ 迅速还原成为没有氧化性能的 OH^- ,干扰了自由基与有机物的反应。芬顿试剂反应过程中不仅可以氧化,且生成的 Fe^{3+} 有絮凝作用^[14]。

pH对芬顿试剂氧化效果影响比较大,因为pH太低(<3)时, Fe^{2+} 催化 H_2O_2 分解生成 O_2 速度加快,但不利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成;而pH过高(>4)时二价铁会生成沉淀,所以芬顿试剂的最佳pH是3~4。

芬顿试剂氧化效果虽然比较好,但是氧化所需时间比较长,在45 min后黏度才会降低至2 mPa·s以下,对处理效率有一定的限制。添加催化剂、缩短氧化时间可提高处理效率。以硫酸亚铁为催化剂,在其质量浓度为100 mg/L,芬顿试剂加量最优(双氧水质量分数为0.3%,硫酸亚铁质量浓度为140 mg/L)时,处理时间与黏度的关系如图3所示。

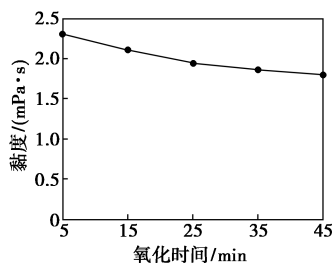


图3 催化剂对氧化时间的影响

由图3可以看出,加入一定量催化剂后,氧化时间变短,氧化时间为25 min后黏度就降低至2 mPa·s以下,较未加催化剂氧化时间缩短了一半。但是有研究表明,单独的 Ce^{3+} 对双氧水的催化效果并不明显^[15]。这主要是由于 Ce^{3+} 是通过加快 Fe^{3+} 的还原进而提高了 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的循环效能,促进了体系内的 $\cdot\text{OH}$ 生成,所以一定程度上提高了氧化效率^[16-17]。

2.2 氧化降黏后的返排液絮凝处理研究

2.2.1 无机絮凝剂的优选

返排液在 2.1 所述的条件下氧化后, pH 调至 7.5, 分别对 PAC、PFS 2 种絮凝剂进行絮凝实验, 观察其絮凝效果, 实验结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, 在絮凝剂质量浓度为 800 mg/L 时, PAC、PFS 处理后水的上清液透光率分别为 99.0% 和 44.2%, 色度分别为 74、1 580, PAC 的絮凝效果明显优于 PFS。因此, 本实验中应选 PAC 为絮凝剂。

表 1 无机絮凝剂的优选

项目	透光率/%	色度/度	悬浮絮体量
PFS	44.2	1580	较多
PAC	99.0	74	较少

PAC 的质量浓度对絮凝效果的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出, 随着 PAC 质量浓度从 200 mg/L 增大到 600 mg/L, 透光率逐渐由 46.2% 增加到 98.9%, 色度由 1 563 度下降至 84 度; 当质量浓度超过 600 mg/L 时, 透光率和色度趋于稳定。原因是当加药量不足时, 絮凝剂少, 不能与水中杂质充分接触, 使一部分杂质未被絮凝, 当加药量逐渐增加, 絮凝剂与杂质接触越来越充分, 处理效果越来越好; 当加药量过高时, 絮体间架桥所需的离子表面活性点不足^[18], 因此絮凝剂的吸附架桥作用变差, 但因加药量大所以絮凝效果稳定。因此后续实验中选用 PAC 的质量浓度为 600 mg/L。

表 2 PAC 质量浓度对絮凝效果的影响

PAC 质量浓度/(mg·L ⁻¹)	200	400	600	800	1000	1200
透光率/%	46.2	78.3	98.9	98.8	99	99.3
色度/度	1563	638	84	80	74	73

2.2.2 有机絮凝剂与无机絮凝剂的复合

经无机絮凝剂处理后, 体系会产生大量的微小絮体, 沉降时间较长。有机絮凝剂的加入可促进大絮体的生成, 以加快絮体沉降速度。取相同量的不同类型有机絮凝剂 PAM, 质量浓度为 20 mg/L 时的助凝效果如表 3 所示。由表 3 可以看出, PAC 与

表 3 不同类型助凝剂对处理效果的影响

项目	阳离子型						阴离子型	非离子型
	1	2	3	4	5	6		
分子质量/万	800	800	1200	800	800	800		
离子度/%	20	30	40	50	60	12		
透光率/%	95.4	95.1	96.3	93.1	98.2	92.3	93.4	87.8
色度/度	176	171	148	224	97	267	237	408

分子质量为 800 万、离子度为 60% 的阳离子型的 PAM 复合处理效果最好。

因为阳离子型 PAM 兼有表面电中和与“桥联”机理, 加入压裂液后能够通过“桥联”作用迅速形成体积大的絮体, 并加快沉降、分离的速度。当 PAM 质量浓度较少时, 若浓度增大, “桥联”作用增强; 而质量浓度过高时, 胶体颗粒表面会被所吸附的有机高分子所覆盖, 降低了与其他颗粒结合的可能性, 反而对颗粒起到稳定保护作用^[19], 对絮体形成速度的增效减弱。而且随着药剂质量浓度增大, 处理返排液的成本也会增加, 因此对 PAM 质量浓度进行优选, 优选结果如表 4 所示。由表 4 可以看出, 当质量浓度达到 20 mg/L 后, 再增加用量, 透光率和色度都趋于稳定。所以 PAM 质量浓度选择 20 mg/L。

表 4 助凝剂质量浓度对处理效果的影响

质量浓度/(mg·L ⁻¹)	5	10	15	20	25	30	35
透光率/%	81.7	92.6	96.4	97.9	97.9	97.7	97.5
色度/度	658	258	159	103	110	106	109

无机絮凝剂和有机絮凝剂复合处理返排液时, 二者的加药间隔对处理效果影响很大, 因此对加药间隔进行研究, 并优选出最佳加药间隔, 优选结果如图 4 所示。

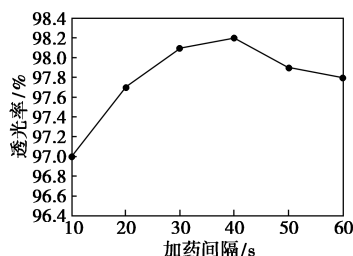


图 4 加药间隔对处理效果的影响

由图 4 可以看出, 当加药间隔在 10~40 s 时, 随着时间间隔的增加, 絮体逐渐变大, 复合处理后上清液透光率逐渐增加; 当时间间隔超过 40 s 时, 处理效果反而会变差。加药间隔控制在 40 s 时, 上清液的透光率最高, 处理效果最好。这是因为加药时间间隔短, 加入的 PAC 尚未使胶体体系完全破胶, 小絮体尚未完全生成, 则加入的 PAM 不能够使生成的所有小絮体通过“桥联”作用形成大絮体; 而间隔时间过长, PAC 形成的絮体有可能在 PAM 加入、搅拌后被破碎, 造成体系中细小絮体数量增多, 所以处理效果变差^[17]。因此, 后续实验中 PAC 与 PAM 加药间隔选取 40 s。

3 页岩气压裂返排液处理前后水质对比分析

根据 1.2 中所述的方法对页岩气压裂返排液处理后的上清液进行水质分析,并与《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法》(SY/T 5329—2012)进行对比,结果如表 5 所示。

表 5 页岩气压裂返排液处理前后水质分析表

分析指标	处理前	处理后	SY/T 5329—2012
	污水	污水	
pH	7.5	7.5	—
黏度(20℃)/(mPa·s)	18.0854	1.0978	—
色度/度	1330	75	—
总铁质量浓度/(mg·L ⁻¹)	8.99	0.35	—
悬浮物质量浓度/(mg·L ⁻¹)	2490	0.9	≤1.0
含油质量浓度/(mg·L ⁻¹)	37.25	4.32	≤5.0
平均腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	0.3746	0.041	≤0.076
细菌含量/(个·mL ⁻¹)			
SRB	6×10 ²	2.5	≤10
FB	6×10 ²	2.5	n×10 ²
TGB	4.5×10 ⁴	5.0	n×10 ²

由表 5 可以看出,页岩气压裂返排液经“氧化-絮凝”处理后水质各项指标均可以满足低渗透地层的回注要求^[21]。

4 结论

(1) 返排液经芬顿试剂氧化,pH 为 3,双氧水质量分数为 0.3%,硫酸亚铁质量浓度为 140 mg/L 时,黏度可以降低至 2 mPa·s,在氧化时加入 100 mg/L 的硫酸亚铁作催化剂可以将氧化时间由 60 min 缩短至 25 min,提高处理效率。

(2) 氧化后,再将 pH 调至 7.5 后加 PAC 600 mg/L,间隔 40 s 后加 PAM 20 mg/L 絮凝处理,处理后水悬浮物与含油质量浓度分别降至 0.9、4.32 mg/L,可以满足回注标准。

参考文献

[1] 耿翠玉,乔瑞平,陈广升,等.页岩气压裂返排液处理技术[J].能源环境保护,2016,(1):12-16,56.
 [2] 杨挺,孙小涛.世界页岩气开发进展及存在问题[J].现代化工,2013,(1):1-4.
 [3] 刘文士,廖仕孟,向启贵,等.美国页岩气压裂返排液处理技术现状及启示[J].天然气工业,2013,(12):158-162.
 [4] 何启平,尹丛彬,李嘉,等.威远-长宁地区页岩气压裂返排液回用技术研究与应用[J].钻采工艺,2016,(1):118-121,11.

[5] Gordalla B C, Ewers U, Frimmel F H. Hydraulic fracturing: A toxicological threat for groundwater and drinking-water? [J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 70(8): 3875-3893.
 [6] Lutz B D, Lewis A N, Doyle M W. Generation, transport, and disposal of wastewater associated with Marcellus Shale gas development [J]. Water Resources Research, 2013, 49(2): 647-656.
 [7] 杨德敏.一种页岩气压裂返排液处理方法:CN,102786186B [P].2012-11-21.
 [8] 刘国斌,朱秋实,詹爱霞,等.含油污水生化处理技术的研究进展[J].现代化工,2015,(3):26-29,31.
 [9] Torres L G, Belloc C, Vaca M, et al. Coagulation-flocculation process applied to wastewaters generated in hydrocarbon-contaminated soil washing: Interactions among coagulant and flocculant concentrations and pH value [J]. Journal of Environmental Science & Health Part A Toxic/hazardous Substances & Environmental Engineering, 2009, 44(13): 1449-1456.
 [10] Veil J A. Water management technologies used by Marcellus Shale Gas Producers [C]. Oil & Natural Gas Technology, 2010.
 [11] Joseph J Pignatello. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide [J]. Environ Sci Technol, 1999, 26(5): 944-951.
 [12] Huang W, Brigante M, Wu F, et al. Assessment of the Fe(III)-EDDS complex in Fenton-like processes: From the radical formation to the degradation of bisphenol A [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(4): 1952-1959.
 [13] Yoon J, Lee Y. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment [J]. Wat Sci Technol, 2001, 44(5): 15-21.
 [14] 王维,费庆志,孙承林,等.混凝-芬顿氧化处理油田含油污水 [J].现代化工,2015,(10):105-109.
 [15] Danilczuk M, Schlick S, Coms F D. Cerium(III) as a stabilizer of perfluorinated membranes used in fuel cells: In situ detection of early events in the ESR resonator [J]. Macromolecules, 2009, 42(22): 8943.
 [16] Eberhardt M K, Ramirez G, Ayala E. Does the reaction of copper(I) with hydrogen peroxide give hydroxyl radicals? A study of aromatic hydroxylation [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1989, 54(25): 5922-5926.
 [17] Sedlak D L, Hoigne J. Oxidation of S(IV) in atmospheric water by photooxidants and iron in the presence of copper [J]. Environmental Science & Technology, 1994, 28(11): 1898-1906.
 [18] 范玉华. PAC 絮凝效果实验及分析 [J]. 内蒙古石油化工, 2009, 35(21): 48-49.
 [19] 杨志刚,魏彦林,吕雷,等.页岩气压裂返排液回用处理技术研究与应用 [J]. 天然气工业, 2015, (5): 131-137.
 [20] 周国娟,秦芳玲,屈撑园,等.油田压裂废水的 Fenton 氧化-絮凝回注处理研究 [J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2009, (5): 67-70, 112.
 [21] Gregory K B, Vidic R D, Dzombak D A. Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing [J]. Elements, 2011, 7(3): 181-186. ■