

压裂返排液电化学处理装置的研制与应用

王永光^{1*}, 李强¹, 黄书泉², 万用波¹, 渠迎锋¹, 吴萌¹

(1.北京矿冶科技集团有限公司, 北京 100160; 2.北京佳诚英杰股份有限公司, 北京 102446)

摘要:针对油气田压裂返排液具有高矿化度、高氯离子的水质特点, 研制出压裂返排液电化学处理装置。该装置采用一体式系统组合设计, 主要包括反应系统、排污系统、检测系统、电控系统和辅助系统。现场应用效果表明, 该电化学装置可有效地去除返排液中的有害成分, 处理后的返排液可用于重新配制压裂液。

关键词:压裂返排液; 电化学装置; 重新配制压裂液

中图分类号: TE992.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0171-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.06.039

Development and application of electrochemical treatment device for fracturing flowback fluid

WANG Yong-guang^{1*}, LI Qiang¹, HUANG Shu-quan², WAN Yong-bo¹, QU Ying-feng¹, WU Meng¹

(1. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy Technology Group, Beijing 100160, China;

2. Beijing Jia Cheng Ying Jie Technology Co., Ltd., Beijing 102446, China)

Abstract: An electrochemical treatment device for fracturing flowback fluid is developed in response to the characteristics of high concentrations of mineralizer and chloride ion in the fracturing flowback fluid in the oil and gas fields. This device is designed into an integrated system mainly including a reaction system, a sewage discharge system, a detection system, an electronic control system and an auxiliary system. The spot applications verify that this device can remove effectively the harmful components in the fracturing flowback fluid and the treated flowback fluid can be used to reformulate the fracturing fluid.

Key words: fracturing flowback fluid; electrochemical device; recompounding fracturing fluid

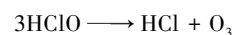
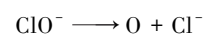
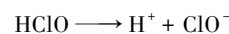
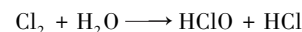
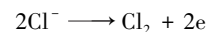
在现在油气能源的开发过程中, 压裂是油气藏改造增产的重要手段之一, 在油气田的开采作业中占据着越来越重要的地位。目前全世界正在开采的油气井中, 80%以上需要采用压裂施工开采, 而我国现在有超过 90%的油气井在使用压裂方式开采^[1]。在压裂施工作业结束后, 部分压裂液从地层中返排回地面, 成为压裂返排液。通常情况下, 压裂返排液

的量占压裂液 30%~70%^[2]。压裂返排液具有高黏度、高有机物、高矿化度、水质波动大等特点, 是最难处理的油气田废水之一, 直接排放会造成水资源浪费及环境污染。为了满足环保的要求, 返排液必须经过处理后才能进行回注、回用或外排。2012年北京矿冶研究总院研发出压裂返排液资源化利用技术, 处理后的返排液用于重新配制压裂液, 经济效益和社会效益明显^[3], 其中, 电化学装置是返排液处理成套技术装备中的关键设备。

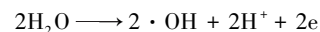
1 工作原理

电化学处理装置的工作原理是在电场作用和电

磁波辅助作用下, 利用返排液中的电解质进行无药剂自氧化还原反应, 氧化还原反应的工作原理如下:



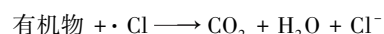
返排液中的氯离子激发产生氯气, 氯气溶解在水中产生具有氧化性次氯酸根、臭氧等物质, 活性氯的杀菌效果取决于原子氧的释放量^[4]。



水分子在能量的激发下生成高活性羟基自由基:



氯气在能量的激发下生成高活性氯自由基:



通过以上电化学氧化还原反应, 返排液中的胶体物质、细菌、钙镁离子等影响重新配液的有害组分被有效去除。为了加强电化学装置的功能, 该装置还配备了微波发生器, 作为电化学反应的辅助手段。

收稿日期: 2017-12-01

作者简介: 王永光(1986-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事油田废水处理技术及装备的研究, 通讯联系人, 010-59069835, wangyongguang@bgrimm.com。

2 设备研制

2.1 工艺流程

电化学装置的工艺流程如图 1 所示。

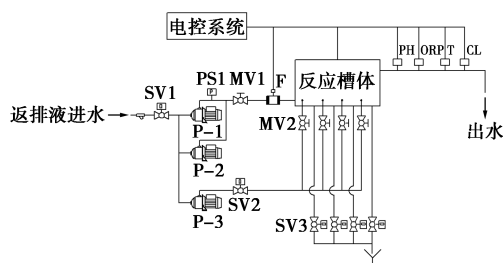


图 1 电化学装置工艺流程

压裂返排液经除油除泥、活化脱稳等前处理工序处理后进入电化学处理装置,该装置主要包括 5 个系统,分别为反应系统、排污系统、检测系统、电控系统和辅助系统。返排液以折流方式进入反应系统进行电化学反应,反应系统产生的废气、废渣经排污系统排出。检测系统随时对水质指标进行检测,监测的水质指标有电压、电流、pH、流量、压力、温度、余氯、氧化还原电位等。电控系统提供电力保障,并接收监测系统传输的数据,采用 PLC 集中控制。各系统之间由辅助系统连接,辅助系统主要包含进出水泵和排渣泵、管路、阀门等组件。

2.2 设备材料的选型

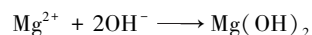
由于返排液中氯离子含量高,对不锈钢等金属材料具有一定的腐蚀性。此外在工作过程中存在低电压、大电流的使用工况,所选材料需要具有良好的绝缘性能。综合考虑,本设备主体框架选用防腐绝

缘材料——工程塑料。但工程塑料的种类多种多样,在选型过程中还需要对抗温、硬度、柔韧度、抗老化等性能进行评价,选择针对压裂返排液性质及相关工况适应性强的一种。在设计和制造多功能水质净化电化学装置时,材料的选择经过充分的考虑。通过从使用性能、工艺性能和经济性能 3 方面考虑,最终选择 PP 工程塑料作为电化学装置的主体材料。

2.3 电极选型及布置

2.3.1 电极材料的选择

返排液中存在少量钙镁离子,电化学反应过程中阴极区 pH 升高,阴极区的 HCO_3^- 、 OH^- 与钙镁离子发生反应,导致阴极表面形成 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 污垢^[5]。



阴极表面产生的污垢影响极板的导电性能。为了清除 CaCO_3 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等污垢,倒极是目前最好的自动化原位除垢方法。在倒极过程中,之前的结垢阴极作为阳极继续电解,附近区域 pH 降低,阴极垢层发生溶解,最终达到阴极除垢^[6]。

倒极过程对极板材料提出较高的要求,要求极板既可以作阳极,也可以作阴极,这样在保证倒极过程中电极的配套性。因此对电极进行适当地选择,主要可选的材料包括石墨、Pt、铁氧体、涂层钛电极^[7]。通过对电极的导电性、化学耐久性、机械强度、析氢过电位、机械加工等因素的综合对比,选用涂层钛(钎系涂层钛电极)作为本装置的极板材料。

(上接第 170 页)

过程中,浮阀塔盘的传质机理导致脱硫过程中大量泡沫的产生,气液传质效率降低。

(3) 新型高效传质塔盘 FMP 可以用于伴生气脱硫过程,传质过程中塔盘上液层均匀且泡沫停留时间较短,可以有效避免脱硫塔发泡拦液现象,解决脱硫效率低的问题。

参考文献

- [1] 刘志强. 浅议轻烃脱硫加工工艺[J]. 科技咨询, 2010, (5): 121.
- [2] 张卫明, 张桂岩, 贾振勇. 低压力小气量轻烃回收工艺技术探讨[J]. 河南化工, 2011, (22): 25-26.
- [3] 胥金江, 韩薇, 杨肇琰, 等. 新疆油田伴生气增压脱水工艺的应用与优化[J]. 化工技术与开发, 2011, 35(6): 4-7.
- [4] 李宏, 胡泓. CNG 母站与轻烃回收装置合建站工艺流程优化[J]. 石油工程建设, 2009, 30(2): 6-11.
- [5] 孙青治, 孙胜勇. 天然气浅冷装置轻烃稳定系统工艺流程优化[J]. 中国外资, 2012, (13): 216-225.
- [6] 周诗崇, 王恒, 王树立, 等. MDEA 脱硫液的表面张力研究[J]. 常州大学学报, 2017, 26(3): 88-92.
- [7] 方静, 王宝东, 李春利, 等. 隔板塔共沸精馏分离二氯甲烷乙腈水硅醚体系[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 963-969.
- [8] 熊运涛, 吴学东, 郭庆生, 等. 天然气净化脱硫研究进展[J]. 当代化工, 2013, 42(3): 288-290.
- [9] 王开岳. 天然气脱硫脱碳工艺发展进程的回顾[J]. 油气加工, 2011, 29(1): 15-20.
- [10] Alvarez E, Rendo R, Sanjurjo B, et al. Surface tension of binary mixtures of water+N-methyldiethanolamine and ternary mixtures of this amine and water with monoethanolamine, diethanolamine, and 2-Amino-2-methyl-1-propanol from 25 to 50°C[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1998, 43: 1027-1029. ■

2.3.2 电极极板的布置

返排液进入反应区以折流的方式流动,反应区内的电极平行交替分布,如图2所示。这种电极分布方式保证了返排液流动方向与电流方向相垂直,增加了返排液与电极板的接触时间,避免死角,离子扩散和对流能力强,提高了极板间的电流密度,增加了电化学反应效率。

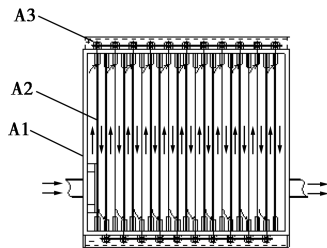


图2 反应区内电极分布图

2.4 电化学反应参数设计

通过四因素三水平正交试验对电化学装置的主要反应参数、条件进行确定。正交试验中的四因素包括电压、pH(6~9)、极板间距、停留时间,三水平包括细菌、过硫酸铵、重新配液的冻胶黏度。试验结果确定影响废水处理效果的因素依次为:电压>极板间距>反应时间>pH。试验中pH在6~9时对考察结果的影响较小,而返排液进入电化学装置时的pH在8.0左右。因此,返排液进入电化学装置发生反应时无需调节pH。

2.5 自动化主要参数

电化学装置具有自动与手动功能,独立集成设计,自动化主要参数详见表1。通过液位计、变频器等仪器,PLC实现对泵的流量调节和起停控制,并与后端的设备进行连锁运行^[7]。

表1 电化学装置自动化主要技术参数

部件	内容	技术参数		备注
极板	保护等级	P65(端子接线线径必须 ≥ 5 mm)		
	安装方式	壁挂式		
pH 测量	传感器	pH 测量电极		双路可组态测量输入通道
	测量范围	pH 0.00~14.00		
	测量精度	± 0.06		
ORP 测量	传感器	ORP 测量电极		双路可组态测量输入通道
	测量范围	-1999~+1900 mV		
	测量精度	± 5 mV		
余氯测量	电极材质	铂金/氯化银电极	铂金/氯化银电极	免标定免维护电极
	测量范围	0.01~5.00 mg/L	0.01~2.50 mg/L	
	测量准确度	$\pm 5\%$ FS	$\pm 5\%$ FS	
	测量灵敏度	0.01 mg/L		
	测量范围	0.01~5.00 mg/L	0.01~2.50 mg/L	
温度测量	传感器元件	Pt1000		
	测量精度	$\pm 0.5^\circ\text{C}$		
	测量范围	0~99.9 $^\circ\text{C}$		
开关量信号输入	水池低液位开关(或其他常开型数字开关)	2路,采用上拉电位 DC 12 V, 2 mA, 光电隔离		
开关量信号输出	继电器输出	3路,干接点输出,负载能力:3 A/AC 277V(最大)3 A/DC 30 V(最大)		
	OC 门输出	2路,外部供电,负载电流 25 mA(DC 5 V 时)负载电压 DC 24 V(最大)		
模拟通信	4~20 mA 输出	双路隔离,可组态,可迁移,可反转,可选内供电或外供电		
通讯接口	RS-485 串行接口	1路		
人机接口	240 \times 160 液晶显示屏,全中文智能引导型参数设置程序			
	6位图型按键,压感操作			
工作环境	工作温度	0~60 $^\circ\text{C}$		
	工作湿度	$\leq 90\%$ RH		
工作电源	供电方式	AC/DC 24 V $\pm 5\%$		
	功耗	≤ 10 kW		

2.6 设备总装图

电化学装置设备整体尺寸 2.0 m×1.5 m×2.0 m, 主要由电化学反应槽、电磁发射器、PLC 控制防爆柜等构件组成。独立集成设计设备占地面积小, 在现场可实现就地安装。

该装置在陕西延长集团公司某油田的压裂返排液处理站使用, 使用现场属于油田一级防爆区域, 所有电气设备均需一级防爆。电化学装置采用正压防爆的形式, 正压柜由正压腔和控制腔 2 部分组成, 正压腔用于安装各种非防爆的仪表或电器, 控制腔用于安装防爆控制箱及控制系统。

返排液经过电化学装置处理时会产生一定的热量和废气, 需要对设备做一定的安全性保障, 如设置温度检测仪, 实时监控, 并与电源电压联锁, 高位自动报警并切断电源。设置废气抽吸装置, 将有毒有害气体抽出、处理及安全排放。

3 现场应用

电化学装置于 2015 年 5 月在延长某采油厂返排液处理站投入使用。

返排液通过前处理后进入电化学装置, 调节并控制合适的电流、电压及停留时间, 处理后对返排液出水进行检测, 并对重新配制压裂液的基液黏度和冻胶黏度进行检测, 检测指标如表 2 所示。

表 2 现场水样数据

水样	pH	ORP/ mV	温度/ ℃	余氯/ (mg· L ⁻¹)	细菌/ (个· mL ⁻¹)	基液 黏度/ (mPa·s)	冻胶 黏度/ (mPa·s)
QC-1 处理前	9.46	38	22.2	0.3	1200	12	108
处理后	9.30	255	22.3	8.6	7	12	120
QC-2 处理前	9.53	102	24.1	0.2	1800	10.5	90
处理后	9.39	210	24.3	6.9	6	15	133
QC-3 处理前	9.17	157	24.2	0.6	4800	6	50
处理后	9.03	190	24.2	15.3	8	12	111
QC-4 处理前	9.11	150	23.2	0.1	3000	9	99
处理后	8.89	280	23.4	6.3	7	13.5	118
QC-5 处理前	9.11	150	18.9	0.2	2600	12	82
处理后	8.89	280	19.2	8.5	5	15	133

延长某采油厂配液站对配液用水的主要水质要求: 配制的基液黏度 ≥ 10 mPa·s, 冻胶黏度 ≥ 90 mPa·s。从表 2 中可以看出, 电化学装置对返排液的处理效果显示: pH 略有下降, 返排液进水显弱碱性, 电化学

反应过程中消耗少量氢氧根离子; ORP 值上升, 水质中氧化性物质增多, 氧化氛围增强, 还原氛围减弱, 余氯上升明显; 温度变化幅度小, 反应前后温差不超过 0.3℃; 细菌去除率达到 99% 以上, 杀菌作用明显; 若不经该装置处理, 前处理后的返排液直接配制压裂液, 基液黏度和冻胶黏度波动较大, 不能全部用于重新配制压裂液。返排液经过电化学装置处理后, 出水水质稳定, 均可满足重新配液的要求。

4 结论

(1) 针对压裂返排液高氯离子的水质特点, 研制出具有自动倒极功能的电化学装置。该装置通过电磁场复合作用激发返排液中的氯离子等有效离子, 发生氧化还原反应, 去除返排液中影响重新配液的有害成分。

(2) 电化学装置的设计采用一体式系统组合, 包括反应系统、排污系统、检测系统、电控系统和辅助系统 5 个系统。工艺流程简单, 占地面积小, 自动化程度高。系统运行检测数据在线显示, 主要检测废水的流量、液位、氧化还原电位、pH、温度等参数, 自动调节电压或电流, 保证出水的稳定性、均一性, 成为返排液处理资源化利用技术中的关键步骤。

(3) 在延长某采油厂返排液处理站现场应用结果表明, 电化学装置运行平稳可靠, 达到工艺要求, 对返排液的处理具有较强的针对性。

参考文献

- [1] 陈雁南, 吴萌. 压裂液余液处理工艺的研究[J]. 石油化工应用, 2016, 35(3): 92-95.
- [2] 吴萌, 陈雁南. 红河油田压裂返排液回用技术研究[J]. 石油天然气学报, 2014, 36(6): 139-142.
- [3] 王永光, 王刚. 石油压裂返排液零排放处理新技术[C]. 北京: 2013 全国石油和化工企业水处理与零排放新技术研讨会, 2013: 98-99.
- [4] Alexander Kraft. Electrochemical water disinfection: A Short Review [J]. Platinum Metals Review, 2008, 52(3): 177-185.
- [5] Kraft A, Stadelmann M, Blsschke M, et al. Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(7): 861-868.
- [6] Kraft A, Blaschke M, Kreysig D, et al. Electrochemical water disinfection Part II: Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(8): 895-902.
- [7] 台广锋, 吴萌. 智能返排液处理撬 PLC 控制系统研究[J]. 自动化仪表, 2014, 35(11): 69-72. ■