

压裂返排液处理与利用研究进展



高荣升¹, 曹义平¹, 刘启², 周瑞^{3,4}, 勿兰冰^{3,4,*}

¹陕西延长石油压裂材料有限公司, 陕西渭南 715500

²西安阿伯塔资源分析测试技术有限公司, 陕西西安 710065

³西安石油大学油气田化学陕西省高校工程研究中心, 陕西西安 710065

⁴西安石油大学陕西省油气田环境污染控制技术与储层保护重点实验室, 陕西西安 710065

摘要: 随着非常规油气田的开发, 压裂技术在油田得到了广泛应用。压裂过程中产生的高矿化度、高粘度、高COD含量的压裂返排液的处理问题一直是困扰行业的一个难题, 也是影响页岩气开发顺利进行的关键因素。压裂返排液成分复杂、处理难度大、处理成本高、处理效果差等问题, 使其成为困扰页岩气开发的重要难题之一。因此, 针对压裂返排液的处置与再利用的研究应运而生。通过对国内外文献的调研, 本文对压裂返排液的组成、来源、特点以及危害进行了分析。同时从压裂返排液处理达标后外排、压裂返排液的回注以及压裂返排液的回用三个方面综述了国内外压裂返排液主要处理方法的研究现状, 且对压裂返排液外排前的多种处理方法的研究现状进行归纳总结, 并进一步阐述了压裂返排液处理与再利用目前所存在的问题以及未来的发展方向。

关键词: 压裂返排液; 处理; 再利用

DOI: [10.57237/j.cse.2023.03.001](https://doi.org/10.57237/j.cse.2023.03.001)

Research Progress in Treatment and Utilization of Fracturing Flowback Fluid

Gao Rongsheng¹, Cao Yiping¹, Liu Qi², Zhou Rui^{3,4}, Wu Lanbing^{3,4,*}

¹Shanxi Yanchang Petroleum Fracturing Material Co., Ltd, Weinan 715500, China

²Xi'an Alberta Resources & Environment Analysis and Testing Technology Co., Ltd., Xi'an 710000, China

³Shaanxi University Engineering Research Center of Oil and Gas Field Chemistry, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China

⁴Shaanxi Province Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Reservoir Protection Technology of Oilfields, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China

Abstract: With the development of unconventional oil and gas fields, fracturing technology has been widely used in oil fields. The treatment of fracturing flowback fluid with high salinity, high viscosity and high COD content during fracturing has always been a difficult problem in the industry, and it is also a key factor affecting the smooth development of shale gas. The composition of fracturing flowback fluid is complicated, the processing difficulty is high, the processing cost is high, and the processing effect is poor, which makes it become one of the important problems puzzling the development of shale gas. Therefore, the research on the disposal and reuse of fracturing flowback fluid comes into being. Through the investigation of domestic and foreign literature, the composition, source, characteristics and hazards of fracturing flowback fluid are analyzed in this paper. At the same time, the research status of the main

*通信作者: 勿兰冰, 2495721865@qq.com

收稿日期: 2023-06-02; 接受日期: 2023-07-14; 在线出版日期: 2023-07-24

<http://www.chemscieng.com>

treatment methods of fracturing flowback fluid at home and abroad is reviewed from three aspects: efflux after the treatment of fracturing flowback fluid reaches the standard, reinjection of fracturing flowback fluid and reuse of fracturing flowback fluid, and the research status of various treatment methods before efflux of fracturing flowback fluid is summarized, and the existing problems in the treatment and reuse of fracturing flowback fluid and the future development direction are further expounded.

Keywords: Fracturing Flowback Fluid; Dispose; Reuse

1 引言

近年来,石油和天然气的产量在不断地减少,为了获得更高的产量,油田的各个公司都在不断地增加采油的次数,以达到提高石油和天然气产量的目的[1]。压裂是油气田生产中的一项重要工序,其产生的压裂返排液体随开采次数的增加而相应增加。对于常规的油气田,压裂所使用的压裂液主要是胍胶压裂液,为了满足压裂过程的需要,在压裂时,要向压裂液中添加多种化学试剂,以达到其滤失量少、摩阻比较低、稳定性较好、残渣较少、易于返排、易于悬砂等性能要求[2]。因此,压裂返排液中含有胍胶,各种有机物,从地层带出的固体,返排液表面的原油等,其稳定性高,毒性大,难以降解。由于这两类物质在压裂工艺中的存在,导致了压裂后返排出的废水中 COD、TSS 含量偏高[3-7]。针对非常规致密储层,为满足其返排速率高、对地层损害小的要求,在油田开发中,清洁压裂液在非传统油气开采中得到了广泛的应用。清洁压裂溶液以表面活性剂为主,以季铵盐最为常用。因此,在使用清洁压裂液压裂完成之后,产生的清洁压裂返排液中包含了季铵盐,表面活性剂和其他化学添加剂,这会造成返排液的 COD 值较高[8, 9]。可见,胍胶压裂返排液和清洁压裂返排液都有 COD 值, TDS 值, TSS 值较高等特性。如果没有经过任何的处理,就直接排放出去,会对周围的生态环境造成严重的污染,这不符合中国近年来大力倡导的环保、绿色、健康的发展理念。

压裂返排液是石油和天然气开发中最主要的污染物之一,其随意排放会引起严重的环境污染。为了更好地贯彻国家的环保政策,秉承保护环境、节约资源的理念,本文将压裂返排液再回用于钻井液的配制[10]。胍胶压裂和清洁压裂返排液中含有氯化钾和季铵盐,具有抑制膨润土生长的功能,且大量的压裂返排液在某些缺水地区具有节水的作用。由于压裂过程中的返排液难以处理,回注的运输费用较高,所以,将所配

制的钻井液再利用,这也会给企业带来较大的利益。

2 压裂返排液概况

2.1 压裂返排液的组成及来源

在水力压裂工艺中,压裂液是必不可少的。胍胶压裂液是目前各油田普遍采用的一种主要水基压裂液,它具有出色的携砂、滤失以及流变性能,能够有效地帮助清除地层中的岩屑,减少对环境的影响。由于压裂液在使用时,必须添加一些助剂以保持压裂液各项性能,如增稠剂,交联剂,杀菌剂,助排剂,粘土稳定剂,破胶药剂等。其进入地层后,将与地层水及储层矿物发生物理化学作用,进而导致返排液成分十分复杂,变化较大。最后,返排出的废水中含有胍胶,无机盐,各种残留物,悬浮固体物质,轻质原油等[11]。低摩阻、低损害的清洁压裂液在低渗致密储层中的应用有效解决了聚合物压裂中存在的破胶效果差,残余物对油藏损害大等问题,该方法已被各油田企业所认同,并被广泛使用。

2.2 压裂返排液的特点

压裂返排液的水质特点主要包括以下几点[12-14]:

- (1) 返排废水中的污染物种类繁多,浓度高,组成复杂。胍胶压裂返排液中,以残留的胍胶、各种高分子添加剂等为主,其次是 SRB 菌、硫化物和含铁化合物等,其中总铁、总硫含量均在 20 mg/L 左右。
- (2) 具有较高的粘度和较高的乳化度。胍胶压裂返排液含有胍胶等高分子聚合物,返排液的黏度相对较大。当前,在现场压裂作业中,大多数情况下都使用了复合型压裂液,且返排液出现了严重的乳化现象,呈现出黑色和粘稠的状态,

从而造成了对水进行处理的困难。

- (3) 具有“三高”特征。压裂返排液中 COD、TSS、TDS 含量较高, 这与压裂液的组分、组分浓度及油藏地质条件有关。由于压裂液中含有多种组分, 导致压裂液难以达标处理。

2.3 压裂液返排液的危害

因为在各大油田的压裂过程中, 会产生大量的压裂返排液体, 其中包含了了大量的未破胶的胍胶、表面活性剂、甲醛、石油类、氯离子等污染物, 而且它们的矿化度也很高, 这就导致了压裂返排液体中的污染物的组成十分复杂, 如果不加以适当的处理, 这些返排液将会直接排放到水体中, 从而对水体环境造成严重的污染。从返排液中分析出的主要成分为高浓度的盐分, 有机物、重金属离子等。这些物质的存在严重影响了生物处理系统的正常运行, 是造成生化系统处理效率下降、出水水质恶化、系统设备损坏等问题的主要原因。假如土壤被返排液污染, 可能会造成土壤板结和盐碱化, 导致农作物减产甚至没有产量, 对土壤的生态环境造成不可逆转的伤害; 当返排液中高浓度的盐分和各种重金属离子通过外排渗透到地表水中, 不但会导致水体的富营养化, 而且导致有毒有害的重金属离子富集在水中的植物和动物体内, 这样被污染的动植物可能会被人类食用, 危害人类的健康[8, 13]。

3 压裂返排液国内外研究现状

目前, 国内外对于油气田开采产生的压裂返排液处理方式分别为: (1)处理达标后外排; (2)回注; (3)预处理后回用[8, 15]。

3.1 压裂返排液处理达标后外排

对于处理后外排的压裂返排液, 国内外的处理方法主要包括化学处理法, 物理处理法, 生物处理法以及通过各个方法联合起来处理[16-19]。

3.1.1 物理处理法

物理法主要是将压裂废液中的悬浮物质经过离心, 过滤和比重差分离等方式进行处理, 返排液中含有的没有溶解的有机和无机污染物质可以通过吸附的方式对其进行去除, 常用的吸附剂主要是活性炭, 它的吸附脱色除臭效果很好[20-22]。

赵瑞华[23]利用活性炭对油田废液进行吸附处理, 探究了在 pH 为 5.9, 活性炭加量 2 g, 吸附 30 min 条件下, 油田废液的 COD 值得到了很大的去除, 去除率超过 50%。

3.1.2 化学处理法

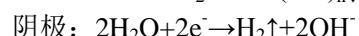
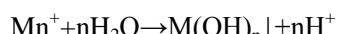
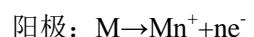
(1)絮凝沉淀

絮凝沉淀主要是将压裂后产生的压裂返排液放到一个大的容器内, 然后加入一些常用的絮凝试剂将压裂返排液进行固液分离, 进而将其中的悬浮物和有机废物除去, 再将上层清液经过水处理设备处理[24, 25]。

吴百春[26]采用水溶液混合法制备了絮凝剂 PADD, 再分别与不同种类的絮凝剂进行复配, 对压裂返排液进行絮凝处理。实验中得出 PADD 和 PAC 进行复配, 压裂返排液的絮凝效果最佳, 压裂返排液的浊度, 色度和悬浮物含量都得到了有效去除, COD 值降到 105 mg/L。

(2)电絮凝技术

电絮凝技术是指在电场外力下, 通过牺牲阳极以此产生阳离子, 阳离子可以对废水产生絮凝作用, 进一步将污染物去除, 达到净化水质的目的[27, 28]。在电絮凝过程中, 最常用的阳极材料是铁和铝。其电极反应如下:



电絮凝技术去除废水中的污染物的机理主要包括以下三方面[14, 29, 30]:

1)絮凝作用: 阳极溶解生成的金属阳离子在水中经过水解、聚合反应, 从而生成一些氢氧化物, 这些水解产生的氢氧化物具有活性高、吸附能力强等特点, 能够作为絮凝剂, 其和废水中的大分子胶体、悬浮物、微生物等作用结合生成絮状物质, 通过沉淀或气浮被分离。其絮凝机制与化学絮凝基本一致, 主要有吸附电荷中和, 吸附架桥, 双电层压缩等。

2)氧化还原作用: 废水中的一些有机污染物在电流作用下能够被氧化生成一些小分子的有机物或者被氧化为小分子无机物。阴极反应产生的氢气, 是一种非常强烈的还原物质, 可以与废水中的污染物进行还原, 从而将废水中的污染物降解。

3)气浮作用: 废水在电解过程中, 阴极和阳极产生的气体以微小气泡的形式出现, 并且这些微小气泡在浮力、界面张力以及静水压力差的作用下, 和废水中

的悬浮物和胶体黏附在一起浮在水面, 从而使得废水中的污染物被除去。

贺宁等[31]利用电絮凝方法处理含锰废水, 讨论了初始 pH 值, 电流密度, 初始浓度等条件对处理结果的影响, 实验结果表明: 在 pH 为 9.0, 处理时间为 5 min, 电流密度为 $23.81\text{A}/\text{m}^2$, 电极换向周期为 15 min 时, 锰的去除率超过 98%。再经曝气、混凝、过滤等工艺, 达到了排放标准。刘海军等[32]通过电絮凝对含油污水进行了处理, 在电流密度为 $0.04\text{ A}/\text{cm}^2$, 电解时间为 15 min。在此条件下浊度、COD、油的平均去除率分别为 52.7%、48.6%、46.2%, 电絮凝处理含油污水的效果要比化学絮凝剂处理含油污水的效果好。

(3) 氧化法

氧化法主要是通过在压裂返排液中加入一定的氧化剂, 对压裂返排液中的残余胍胶和有机污染物进行降解, 使得其 COD 值得到一定的降低。对返排液降解的程度不同, 我们分为初级和高级氧化降解[33]。

初级氧化降解是通过选取一些具有强氧化性的物质, 然后加入到压裂返排液中, 与压裂返排液中的较容易降解的有机物质反应, 从而达到氧化降解的目的。Wang [34]等通过 K_2FeO_4 对有机废液中的 3-甲基苯酚的氧化效果进行了探究, 结果显示 K_2FeO_4 对 3-甲基苯酚的氧化降解效果较好, 当再混合硫酸镁使用时, 氧化降解效果将会提升 20% 左右。宋美云[35]等采用高锰酸钾氧化降解含有丙烯晴的有机废水, 先通过分馏得到 96~98 ℃ 下的分馏产物, 然后再使用 KMnO_4 对分馏产物进行多次氧化, 而达到了排放标准。

高级氧化降解压裂返排废液主要针对处理返排液中难降解的物质, 通过产生羟基自由基, 然后羟基自由基与压裂返排液中难降解的有机物质进行各种反应, 转化生成一些小分子无害物质, 使得压裂返排液的 COD 值得到降低[36, 37]。目前国内外使用高级氧化降解压裂返排液的方法主要有 Fenton 氧化法、光催化氧化法、电催化氧化法等[19, 33]。

目前 Fenton 氧化法系列中的电-Fenton 氧化法得到了很大程度的使用, 它更能有效的对压裂返排废液中的难降解有机废物进行氧化降解, Fenton 氧化法主要是通过 Fe^{2+} 与 H_2O_2 在 H^+ 下生成氧化能力很强的羟基自由基, 而电-Fenton 是 Fe^{3+} 在电解池阴极被还原生成 Fe^{2+} , 再与 H_2O_2 催化生成羟基自由基, 然后羟基自由基再氧化降解难降解的有机废液, 通过电解生成的产物也能够降解废液的一些污染物[38-40]。杨浩[41]等对油田开采过程中产生的废液使用电-Fenton 氧化法进行了降解,

通过在不同实验条件下 COD 值对比, 得到在板间距 10 nm, H_2O_2 和 FeSO_4 物质量之比是 25:1 和 pH 是 3 的条件下, 电-Fenton 氧化降解油田采油废液的效果较好, 其 COD 的去除率能够达到 80% 以上。Kurt 等[42]对工业污水采用牺牲阳极的电 Fenton 工艺进行处理, 当 H_2O_2 加量为 1670 mg/L, 电功率为 15.0 W, pH 值为 7.2 时, 反应 10 min 后, 废水的 COD 的去除率为 58%; 当 pH 值调整到 3.0 时, 其它条件均不改变时, 反应 10 min 后, 废水的 COD 的去除率为 72%, 废水中的硫化物在 10 min 内也几乎全部去除。

光催化氧化是将紫外光照射到光催化剂上, 从而产生氧化性强的羟基自由基, 将有机废液中难降解的有机物质转化为小分子的二氧化碳, 水以及其他无机物质, 从而达到对难降解有机物质处理的目的[43-45]。Y. H. Gao 等[46]采用纳米 $\text{Fe}-\text{TiO}_2$ 处理含油田废水时, 在 $\text{Fe}-\text{TiO}_2$ 为 1 g/L 和 pH 值为 6.0 的最佳条件下, UV/Fe-TiO_2 处理油田废水的去油率和 COD 的去除率分别为 98.1% 和 98.5%。

电催化氧化主要是通过在电解池阳极发生反应对难降解的有机物质进行氧化降解转化为一些对环境无污染的小分子物质。G. Sekaran 等[47]将三维电催化氧化法应用于苯胺废水的处理, 采用水热法制备的硼-介孔活性碳, 以石墨棒为阳极, SS316 为阴极, 其对 COD 的脱除率可达 76%-80%, 对苯胺的脱除率可达 80%-85%。

湿式氧化技术是在高温、高压条件下, 使用氧化剂将废水中的难降解的有机污染物质氧化降解为一些小分子物质, H_2O 和 CO_2 。相对于其他的氧化降解方法, 其具有对有机污染物氧化降解时间短, 适用范围较大和产生的二次污染较少等优点[48]。章北平等[49]采用湿式氧化法对含环氧树脂的有机废水进行了氧化降解处理, 在 250 ℃、氧分压为 3.5 MPa、反应时间 2 h、稀释 0.5 倍的条件下, COD 的去除率为 56%, BOD/COD 也得到了有效的增大, 其可生化性有大幅度的提高, 为后续微生物处理提供了较好的条件。M. K. Miller [50]利用 Ni^{2+} 均相催化剂, 采用湿式催化氧化方法处理含油污泥, COD 去除率达到 97.8%。B. R. Yadav 等[51]采用 $\text{Cu}-\text{Ce}/\text{AC}$ 催化湿式氧化技术, 对模拟制浆废水进行了处理, 在 190 ℃, 氧气分压 1.8 MPa 的条件下进行了 3 小时的反应, 得到的结果是: 废水中的 COD 下降了 70%, 色度下降了 90%, BOD/COD 从 0.26 上升到 0.52, 可生化性得到了显著的改善。

超临界水氧化技术是水在温度和压力高于其临界

点时, 作为反应介质, 在高温高压状态下对有机污染物进行氧化降解。在超临界条件下, 由于水的密度、水分子间氢键、介电常数、粘性等因素的影响, 超临界水成为一种具有高扩散、高溶解性的非极性反应介质, 并可通过温压调节反应速度。在超临界条件下, 非极性的有机物质和气体可以与水以任何比例互相溶解, 从而构成一种均匀的体系, 溶液中大部分的有机物在较短时间内能充分与氧气接触并被氧化, 降解率可达 99.99%, 同时有机物被氧化降解成无害的小分子物质[52, 53]。闫泽等[54]采用超临界水氧化法降解废水中的对叔丁基邻苯二酚, 在温度为 550 ℃, 压力为 25 MPa 和氧过量率在 2-3 时, 废水中的对叔丁基邻苯二酚得到了有效的氧化降解, 其 COD 去除率能够达到 99.3%, 废水中的 COD 可稳定控制在 50 mg/L 以下。

(4) 微电解法

微电解法主要是根据金属腐蚀原理, 在反应装置中放入的物质产生电位差, 从而形成原电池, 发生电极反应对油田废水中的难降解有机废物进行降解[55, 56]。

关正昊[57]采用 Fe/C 微电解法对油田废水进行处理, 在铁碳比 1:1、pH 为 3.2、铁碳用量 0.8 kg/L 和反应时间为 2.5 h 下, 油田废除的 COD 值得到了降低, 为 174.46 mg/L, 油田废液中的一些难降解的有机废物也得到了去除或者降解。

陈武[58]采用铁炭微电解处理模拟有机废水, 结果表明, 废水 pH 值、铁炭混合比、处理时间、废水矿化度等因素对铁炭微电解法去除废水 COD 和色度有显著影响, 在最佳条件废水 pH 为 3.0, 处理时间为 70 min, 铁炭质量比为 6:1, CaCl_2 加量为 3.0 g/L 下处理模拟有机废水, COD 去除率为 72.5%, 脱色率为 98%。

(5) MVR 蒸馏技术

MVR 蒸馏技术是一种由蒸发器、压缩机、换热器等构成的机械蒸汽再压缩技术, 其目的是去除返排液中的金属离子, 以降低其矿化度。其工作原理是用蒸汽在管外给初始蒸汽供热, 将溶液加热到产生二次蒸汽, 二次蒸汽被压缩后, 压力, 温度以及热焓都升高或增大, 再将其送到蒸发器的加热室, 二次蒸汽再次作为热源, 使液体加热持续沸腾, 被压缩后的二次蒸汽变成水, 使其回收重复利用比较方便, 从而降低能耗, 提高效率[14]。

相对于传统蒸馏技术来说, 其有效节省了能源, 这体现在: 水蒸气在蒸发器内被第一次利用后, 所产生的二次水蒸气中包含了更多的低品质能量, 在通过

压缩机并消耗较少的电能后, 二次水蒸气将被转化为高品质能量, 再送回蒸发器作为热源进行再利用, 从而实现了能源的循环利用。目前, 美国的 Aqua-pure 公司研发的 NOMAD 2000 装置利用 MVR 蒸馏技术, 已在 Marcellus 和 Barnett 等页岩盆地返排液处理工程中推广应用, 返排液处理后的出水既能外排, 又能回用于配制压裂液[59]。

3.1.3 生物处理法

生物法是通过微生物的新陈代谢将压裂返排液中不容易降解的有机物质转化为无害的物质。生物法只需选定处理返排液需要的菌种, 在特定条件下对其进行培养, 比较简洁方便, 并且处理成本相对比较低。

王婷婷[60]通过对油田压裂产生的压裂返排液进行分析, 选出了 EB 系列菌种, EB 复合菌种能够降低压裂返排液的 COD 值; 当预先采用化学絮凝对压裂返排液进行处理, 再通过生物法选用的 EB 菌种进行处理压裂返排液, 处理后的废液能够达到排放标准。

屈肖[61]预先通过在一定的条件下制备聚硅酸铝铁 (PSAF), 然后采用制备的聚硅酸铝铁对压裂返排液进行絮凝处理, 得到处理后的压裂返排液的浊度得到明显的降低, 相比 PAC 和 PAM 絮凝剂对压裂返排液进行絮凝处理得到的压裂返排液的浊度都要低; 再将使用聚合硫酸铝铁絮凝后的返排液配制成培养液对小球藻进行半固化培养, 从而显著降低压裂返排液的浊度, 达到了排放标准。而使用生物法对压裂返排液进行处理, 处理的周期比较长, 微生物菌种的培养以及处理环境要求也比较高, 这将需要我们进一步去解决优化。

3.1.4 多种方法联合处理

通过对国内外压裂返排液处理的了解, 单一的处理方法处理压裂返排液处理后达到国家排放标准还存在很大的困难, 因此需要将化学处理法, 物理处理法和生物处理法相结合的方式共同来对压裂返排液进行处理, 从而能够更好的解决压裂返排液难处理达标外排的问题。

于梦露[62]通过在几种氧化剂中选取次氯酸钠对压裂返排液进行预处理, 降低返排液的黏度和 COD 值; 再通过电芬顿法对使用次氯酸钠氧化破胶后的压裂返排液再次进行氧化处理, 压裂返排液的 COD 值再次得到很大的降低; 最后在对壳聚糖通过化学改性制备得

到一种绿色絮凝剂: Fe_3O_4 -CMC-PDMC, 使用制备的絮凝剂对再次氧化的压裂返排液做絮凝处理, 从而使得压裂返排液的 COD 的去除率达到 94%。

何红梅[63]通过化学法, 物理法和生物法相结合对压裂返排液进行深度处理, 先通过加入一定的絮凝剂对压裂返排液进行絮凝处理; 再用 Fe/C 微电解对絮凝后的上层清液处理, 加入碱去除 Fe^{2+} ; 再将 Fe/C 微电解后的上层清液放到活性炭装置中, 通过吸附过滤液体, 经过这几个预处理, 压裂返排液的 COD 值得到了很大的去除, 并且金属离子的去除, 有效的提高了其生化性; 最后通过生物法处理压裂返排液, 将其暴露在空气中一段时间后, 压裂返排液的 COD 值的得到了很大程度的降低, 能够达到排放标准。

3.2 压裂返排液的回注

当油田开采产生的压裂返排液与回注的深井距离相对较近时, 对返排液处理采用处理后回注, 能够达到处理成本低, 处理方便简单和快速处理等优点。

韩卓[64]等对非常规压裂产生的压裂返排液进行分析, 得到其含有的主要污染物, 采用 PJJ-1 对压裂返排液进行破胶, Fe/C 微电解对破胶后的返排液进行深度氧化, 再从多种絮凝剂中筛选用 PAC 絮凝, 通过压滤固液分离, 得到的上清液的悬浮物, 色度和含油等都满足回注的标准。

张晓龙[65]采用“酸化-化学氧化-pH 调节-絮凝-沉淀-过滤”工艺对池 46 地区采出水进行处理, 在对废水进行氧化处理时, 废水 pH 在 3.0 左右; 氧化剂 NaClO 用量为 1.25%, 氧化时间大于 20 min; 进行絮凝处理的 pH 在 9.0 左右; 无机絮凝剂 PAC 用量为 800 mg/L; 有机絮凝剂絮凝剂 CPAM (1200 万) 用量为 5 mg/L; 絮凝剂 PAC 与 CPAM 的投加时间应该间隔 30-40 s。

3.3 压裂返排液的回用

目前压裂返排液回用主要是针对重复利用配制压裂液, 对压裂返排液中对重新配制压裂液有影响的离子进行消除或者降低, 从而达到返排液的再利用; 返排液的回用对返排液的处理量较大, 操作流程较简单, 成本相对较小, 对返排液的绿色处理有很大的应用前景。

马红[66]等对官西-5 井压裂产生的胍胶压裂返排液进行了成分分析, 得到各个离子对再配压裂液的影响限度值, 再通过氧化, 混凝, 定位除硼和加入去除金属离子的试剂, 压裂返排液的黏度, 浊度, 色度,

石油类物质和金属离子浓度都得到了显著的降低, 将处理后的返排液配制压裂液, 在 100 ℃ 下剪切 1 h, 其黏度保持在 100 mPa s 以上, 满足压裂过程中压裂液的使用标准, 从而实现压裂返排液的回用。

侯普艳[67]对内蒙地区大牛油田采油过程中产生的压裂返排液进行重复利用配制压裂液, 通过一系列的去除固相、除硼、破胶和金属离子去除等工艺后, 用再处理的压裂返排液配制的压裂液的黏度保持在 50 mPa s 左右, 满足现场采油过程中压裂液的使用要求, 对大牛油田压裂产生的压裂废液得到了很好的处理。

何婷婷[68]通过对苏里格气田的压裂返排液进行回用因素进行探究, 发现压裂返排液中的残留破胶剂和交联剂对压裂返排液回用配制压裂液有一定影响, 加入杀菌剂, 柠檬酸, 还原剂和螯合剂对其进行处理后再配制压裂液, 压裂液具有良好的耐温度, 耐盐, 抗剪切, 滤失量少和残渣少等特性, 满足现场压裂需求, 实现返排液的回用。

4 反排液资源化利用

目前胍胶压裂返排液资源化利用主要是将其用于配制钻井液。胍胶压裂返排液中含有氯化钾, 其中钾离子对粘土水化膨胀具有一定的抑制性, 其作用机理分为两方面[69-71]: 一方面是由于钾离子的水化能力相对于 Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子的水化能力要弱。经过水化后的膨润土, 在钻井液中会吸附阳离子, 并且当阳离子的水化能力越弱, 越容易被吸附。当膨润土吸附钾离子进入层间, 由于钾离子的水化能力较差, 导致层间的水分子被钾离子挤出, 从而晶层收缩, 使得膨润土的二次水化不容易。另一方面钾离子经过水化后, 它的直径要比晶层间距小很多, 能够很容易进入膨润土的层间, 之后进入层间的钾离子不再有水化的能力, 所以钾离子的体积变小, 原来被水分子支撑开的层间距又相应的回缩变小, 当膨润土颗粒体积有收缩时, 并且进入膨润土层间的钾离子抑制了相近层间的膨胀, 从而使得膨润土的水化膨胀不能作用。清洁压裂返排液主要是阳离子表面活性剂, 含有季铵盐, 其对钻井液有较好的抑制性, 其抑制性机理为: 对于阳离子季铵盐类, 在钻井过程中, 钻到泥页岩, 它对其具有很好的抑制效果, 主要是因为它可以在岩层有多个吸附点, 从而能够稳固在岩层上, 但由于部分阳离子季铵盐类分子量较大, 相对于小分子量的胺类物质能够进入层间, 其主要吸附于粘土表面位置, 对于

膨胀性很强的粘土，它的抑制效果不是很好。将压裂返排液和不同比例基浆混合，再加入不同的护胶剂来维持钻井液的稳定性，考察不同护胶剂对维持压裂返排液配制的钻井液稳定性的影响，选出合适的护胶剂以及混合比例，通过正交试验考察不同添加剂对钻井液性能的影响，优选出混合后钻井液性能最好的比例，然后对最优比例的钻井液进行性能评价；探究各个护胶剂条件下配制的钻井液的抑制性机理。

艾浩辰[72]等人运用单因素分析、正交实验等方法，对瓜胶压裂返排液与 20% 的基浆进行了混配，得到了最优的钻井液配方：低粘 CMC 用量为 1.5%，改性植物酚含量为 1.5%，络合剂为 0.01%。通过反复试验，对各组分的比例进行了优化和调整，得到了抑制膨润土膨胀的最佳配方，其抑制膨润土膨胀的效果优于 4% 氯化钾。而且，所制备的钻井液的滤液有很好的生物降解性，这也说明由瓜胶压裂返排溶液制备的钻井液是环保的。

张洁[73]等人通过正交实验、极差分析、单因素实验等方法，对清洁压裂返排液与 20% 的基浆进行了混配，选出所配制的钻井液各项性能最佳的相应条件为：1.0% 改性胶粉，0.2% CMC，植物酚—络合剂复配比例 1.5:0.01。线性膨胀率实验和泥球实验表明，清洁压裂液返排液配制的钻井液及其上清液都对膨润土的水化膨胀有较强的抑制作用，抑制性优于 4% KCl 溶液。

5 结论与展望

本论文在调查和分析目前国内外对页岩气返排液的处理方法的基础上认识到：压裂返排液的处理技术可以有效地提高井场水资源的利用率，减少对自然环境造成危害。但是，当前的技术并不能使处理结果既不造成伤害，又不造成经济上的损失，在技术上还有待于进一步的探索和改进。压裂返排液处理困难主要归因于其中含有多数添加剂如稠化剂、交联剂、杀菌剂、稳定剂等，成分复杂。我们可以从根源上进行更深层次研究：根据现场的需要和压裂液的作用原理，开发出一种高效环保的压裂体系，降低后续返排液的处理难度，降低对环境的危害，降低处理成本。

致谢

本文为陕西省重点研发计划“油气田钻井废弃物土壤化处理及其资源化利用”（2023-YBGY-052）、陕

西省教育厅重点科学的研究计划项目“基于植物材料的环保型多功能油田污水处理剂开发与作用机制研究”（21JY035）和陕西延长石油压裂材料有限公司“低浓度抗盐压裂液体系研究”的阶段性成果之一。

参考文献

- [1] 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): 57-58.
- [2] 付美龙. 油田化学原理[M]. 石油工业出版社, 2015, 23 (1): 137-162.
- [3] Nicot J P, Scanlon B R, Reedy R C, et al. Source and fate of hydraulic fracturing water in the Barnett Shale: a historical perspective [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48 (4): 2464-2471.
- [4] Jessica D R, Troy L B, Stephen G O, et al. A framework for identifying organic compounds of concern in hydraulic fracturing fluids based on their mobility and persistence in groundwater [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 2 (6): 158-164.
- [5] 杨德敏, 夏宏, 袁建梅, 等. 页岩气压裂返排废水处理方法探讨 [J]. 环境工程, 2013, 31 (6): 31-36.
- [6] Gordalla B C, Ewers U, Frimmel F H. Hydraulic fracturing: a toxicological threat for ground water and drinking water [J]. Environmental Earth Sciences, 2013, 70 (8): 3875-3893.
- [7] Molly C M L, Thomas B. Spills of hydraulic fracturing chemicals on agricultural topsoil: biodegradation, sorption, and Co-contamination interactions [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (11): 6071-6078.
- [8] 郭威. 非常规压裂返排液无害化处理技术研究 [D]. 成都: 西南石油大学, 2014, 12 (15): 1-4.
- [9] 杨衍东, 胡永金, 赵金洲. 压裂液的环保问题初探 [J]. 西部探矿工程, 2006, 20 (4): 88-90.
- [10] 吴新民, 赵建平, 陈亚联, 等. 压裂返排液循环再利用影响因素 [J]. 钻井液与完井液, 2015, 32 (3): 81-85.
- [11] 丁铮. 油田压裂返排液回注处理实验研究 [D]. 青岛: 中国石油大学 (华东), 2016: 2-8.
- [12] 王欢, 由庆, 韩坤, 等. 清洁压裂返排液复配驱油体系的构建及性能评价 [J]. 油田化学, 2018, 136 (2): 116-121.
- [13] 范红良. 川东地区页岩气压裂返排液处理试验研究 [D]. 成都: 西南石油大学, 2016: 2-6.
- [14] 尤璐. 页岩油气压裂返排液综合处理技术研究 [D]. 南京: 南京师范大学, 2014: 1-2.

- [15] API. Water management associated with hydraulic fracturing [M]. Washington DC: API Guidance Document HF2, 2010: 9-22.
- [16] Zhihu Y, Caili D, Mingwei Z, et al. Research and application progress on treatment technology of fracturing flowback fluid [J]. Oilfield Chemistry, 2015, 23 (3): 43-48.
- [17] Mao J, Zhang Y, Li Y, et al. Progresses in research of treatment technology of fracturing flowback fluid [J]. Petrochemical Technology, 2016, 36 (15): 26-28.
- [18] 严志虎, 戴彩丽, 赵明伟, 等. 压裂返排液处理技术研究与应用进展 [J]. 油田化学, 2015, 32 (3): 444-448.
- [19] 叶春松, 郭京骁, 周为, 等. 页岩气压裂返排液处理技术的研究进展 [J]. 化工环保, 2015, 35 (1): 21-26.
- [20] Devi R, Dahiya R P. Chemical oxygen demand (COD) reduction in domestic wastewater by fly ash and brick kiln ash [J]. Water Air and Soil Pollution, 2006, 174 (14): 33-46.
- [21] Wang Y. The application of activated carbon fiber in the treatment of oilfield produced wastewater [J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2013, 56 (13): 23-28.
- [22] 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 (06): 97-99.
- [23] 赵瑞华, 商平, 季民. 活性炭去除油田废水 CODCr 的研究 [J]. 石化技术与应用, 2007, 25 (6): 542-543.
- [24] Bolto B, Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment [J]. Water Research, 2007, 41 (11): 2301-2324.
- [25] 曾玉彬. 锌基复合絮凝剂的制备与应用基础研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [26] 吴百春, 邓皓, 罗跃, 等. 一种用于压裂返排液的 PCSSA 絮凝剂的制备及其絮凝性能评价 [J]. 长江大学学报: 自科版, 2013, 26 (31): 39-42.
- [27] Ezechi E H, Isa M H, Kutty S R M, et al. Boron removal from produced water using electrocoagulation [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2014, 92 (6): 509-514.
- [28] Carmona M, Khemis M, Leclerc J P, et al. A simple model to predict the removal of oil suspensions from water using the electrocoagulation technique [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61 (4): 1237-1246.
- [29] 张莹, 龚泰石. 电絮凝技术的应用与发展 [J]. 安全与环境工程, 2009, 16 (1): 38-40.
- [30] Yin X Q, Jing B, Chen W J, et al. Study on COD removal mechanism and reaction kinetics of oilfield wastewater [J]. Water Science & Technology, 2017, 76 (10): 2655-2663.
- [31] 贺宁, 熊珊, 熊道文, 等. 电絮凝法处理含锰废水试验研究 [J]. 工业用水与废水, 2013, 44 (6): 24-26.
- [32] 刘海军, 王龙, 尹倩倩, 等. 电絮凝处理含油废水试验研究 [J]. 水科学与工程技术, 2008, 2008 (1): 30-32.
- [33] 王顺武, 赵晓非, 李子旺, 等. 油田压裂返排液处理技术研究进展 [J]. 化工环保, 2016, 36 (5): 493-499.
- [34] Wang G, Feng L M. Experimental studies on application of potassium ferrate for 3-methylphenol removal from solution in laboratory [J]. Procedia Environmental Science, 2013, 18: 486-492.
- [35] 宋美云. 高锰酸钾氧化处理高浓度丙烯腈有机废水的条件探索 [J]. 化工时刊, 2012, 26 (6): 8-13.
- [36] Pliego G, Zazo J A, Pariente M I, et al. Treatment of a wastewater from a pesticide manufacture by combined coagulation and Fenton oxidation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014, 21 (21): 12129-12134.
- [37] Aytar P, Gedikli S, Sam M, et al. Sequential treatment of olive oil mill wastewater with adsorption and biological and photo-Fenton oxidation [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2012, 20 (5): 3060-3067.
- [38] Tony M, Purcell P, Yaqian Z. Oil refinery wastewater treatment using physicochemical, Fenton and Photo-Fenton oxidation processes [J]. Environmental Letters, 2012, 47 (3): 435-440.
- [39] 刘静, 王杰, 孙金诚, 等. Fenton 及改进 Fenton 氧化处理难降解有机废水的研究进展 [J]. 水处理技术, 2015, 2 (15): 6-10.
- [40] Walling, Cheves. Fenton's reagent revisited [J]. Accounts of Chemical Research, 1975, 8 (4): 125-131.
- [41] 杨浩, 呼世斌, 张凤梅, 等. 电 Fenton 法处理采油废水的研究 [J]. 西北农林科技大学学报 (自然科学版, 2013, 41 (6): 79-84.
- [42] Kurt U, Apaydin O, Gonullu M T. Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143 (1-2): 33-40.
- [43] 闫志谦, 栗勇田, 冉惠英, 等. 催化氧化法处理难降解有机废水的研究 [J]. 煤炭与化工, 2014, 37 (7): 154-156.
- [44] 李世光, 杨曦. 高级氧化法处理难降解有机废水技术 [J]. 辽宁化工, 2014, 12 (3): 279-281.
- [45] 李冰冰, 屈撑圃, 薛东圆, 等. 高级氧化法处理有机废水的研究 [J]. 辽宁化工, 2013, 12 (8): 1419-1422.
- [46] Gao Y H, Chen Y, Wang Z X, et al. Treatment of oily wastewater by photocatalytic degradation using nano Fe-TiO₂ [J]. Advanced Materials Research, 2013, 10 (23): 2241-2244.

- [47] Karthikeyan S, Viswanathan K, Boopathy R, et al. Three dimensional electro catalytic oxidation of aniline by boron doped mesoporous activated carbon [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21 (13): 942-950.
- [48] 刘赛, 高强, 王阳毅, 等. 湿式氧化法降解含聚乙烯醇有机废水的研究进展 [J]. *工业水处理*, 2018, 12 (8): 6-10.
- [49] 章北平, 黄晓辉, 吴晓晖, 等. 湿式氧化法处理环氧树酯有机废水 [J]. *安全与环境工程*, 2010, 17 (1): 18-22.
- [50] Miller M K. Wet air oxidation of oily sludge using Ni^{2+} catalyst [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2013, 32 (1): 99-102.
- [51] Yadav B R, Garg A. Performance assessment of activated carbon supported catalyst during catalytic wet oxidation of simulated pulping effluents generated from wood and bagasse based pulp and paper mills [J]. *RSC Advances*. 2017, 7 (16): 9754-9763.
- [52] Xin L, Min-Qiang X U, Wei-Ran L I, et al. Supercritical water oxidation for treatment of organic wastewater with poor biochemical degradation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 13 (25): 36-39.
- [53] Mingming L, Guolin J. Waste treatment by supercritical water oxidation [J]. *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2011, 4 (1): 29-35.
- [54] 闫泽, 张敏卿, 韩优, 等. 超临界水氧化法降解废水中的对叔丁基邻苯二酚 [J]. *化学工程*, 2016, 44 (5): 70-74.
- [55] Zhang Z. Treatment of oilfield wastewater by combined process of micro-electrolysis, Fenton oxidation and coagulation [J]. *Water Science & Technology*, 2017, 76 (12): 3278-3288.
- [56] Chen B, Yan H, He H J. Treatment of drilling wastewater in oilfield by coagulation/iron chipping micro-electrolysis two process [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 23 (18): 1273-1278.
- [57] 关正昊, 刘嘉康, 马锐, 等. 探究铁碳微电解法处理油田钻井废水 [J]. *当代化工研究*, 2017, 2 (12): 60-61.
- [58] 陈武, 张雪光, 梅平, 等. 铁屑-炭粒微电解法处理模拟有机废水研究 [J]. *长江大学学报 (自然科学版)理工卷*, 2009, 6 (1): 34-37.
- [59] 范红良. 国外页岩气压裂返排液处理新技术综述 [J]. *资源节约与环保*, 2016, 4 (2): 1-3.
- [60] 王婷婷. 压裂返排液生物处理实验研究 [J]. *油气田环境保护*, 2012, 22 (4): 41-44.
- [61] 屈肖. 生物化学法处理压裂返排液的研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2017.
- [62] 于梦露. 基于联合处理工艺的压裂返排液降解研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [63] 何红梅, 赵立志, 范晓宇. 生物法处理压裂返排液的实验研究 [J]. *天然气工业*, 2004, 7 (13): 71-73.
- [64] 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.
- [65] 张晓龙. 池 46 联合站污水回注处理技术研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2011.
- [66] 马红, 黄达全, 李广环, 等. 瓜胶压裂返排液重复利用的室内研究 [J]. *钻井液与完井液*, 2017, 34 (4): 122-126.
- [67] 侯普艳. 脍胶压裂返排液再利用技术研究与应用 [J]. *科技展望*, 2015, 25 (19): 126-128.
- [68] 何婷婷. 压裂返排液重复再利用技术室内实验研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2016.
- [69] 徐志强, 刘杰, 王辉锋, 等. 钾离子抑制蒙脱石水化膨胀的试验研究 [J]. *煤炭学报*, 2016, 41 (2): 464-468.
- [70] Jiang G, Xuan Y, Li Y, et al. Inhibitive effect of potassium methylsiliconate on hydration swelling of montmorillonite [J]. *Colloid Journal*, 2014, 76 (4): 408-415.
- [71] Xuan Y, Jiang G, Li Y, et al. Inhibiting effect of dopamine adsorption and polymerization on hydrated swelling of montmorillonite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 422 (13): 50-60.
- [72] 艾浩辰, 张凡, 陈刚, 等. 瓜胶压裂返排液配制环保型钻井液的工艺研究 [J]. *化工技术与开发*, 2022, 51 (03): 46-51+11.
- [73] 张洁, 张凡, 陈刚, 等. 清洁压裂液返排液配制强抑制性钻井液研究 [J]. *复杂油气藏*, 2019, 12 (2): 67-72.