

返排液中离子对滑溜水性能的影响及循环使用

胡君城

中国石油集团长城钻探工程有限公司, 北京 100101

摘要:页岩气井大规模压裂返排液总量较大、成分复杂,处理成本高且易造成污染,需循环使用。研究压裂返排液中主要离子对滑溜水压裂液性能的影响,实验发现 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等高价阳离子对液体性能的影响大于低价阳离子,阴离子中 Cl^- 的影响最大,是水处理的主要目标离子。通过针对性处理降低部分特定离子浓度,处理后的返排液实现二次配液使用,且配制的液体性能完全满足施工要求。使用以上技术在四川威远页岩气开发平台处理返排液并全部配制成滑溜水压裂液,液体性能稳定,现场计算平均减阻率达到 78.5%。

关键词:页岩气开发;压裂;滑溜水;返排液循环使用;水处理

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2020.02.015

The Influence of Ions in Flowback Liquid on Slippery Water and Its Recycling

Hu Juncheng

CNPC Great Wall Drilling Company, Beijing, 100101, China

Abstract: In shale gas fracturing, the amount of flow-back fluid is large and its content is complex. In this paper, the effects of the ions and cations of the flow-back fluid on the slippery water are investigated, and the result demonstrates that the concentration of calcium cation and chloride ion shall be reduced. Through experiments, it is found that the effects of Ca^{2+} and Mg^{2+} high-valent cations on the liquid performance are greater than the effects of low-value cations on the liquid the performance. The anion of Cl^- is the most important and is the main targetion for water treatment. After specifically treated, the flow-back fluid is used to prepare slippery water, and the results are reasonable. The technology is used to treat the flow-back fluid and all the fracturing fluid is made up of slippery water in Weiyuan Shale Gas Development Platform, Sichuan Province. The liquid performance is stable, and the average drag reduction rate calculated on site is 78.5% .

Keywords: Shale gas development; Fracturing; Slippery water; Flow-back fluid; Water treatment

收稿日期:2019-08-12

基金项目:中国石油集团长城钻探工程有限公司“威远水平井效益开发配套技术研究”(GWDC 201801-01(08))

作者简介:胡君城(1983-),男,辽宁盘锦人,工程师,硕士,主要从事页岩气开发工程管理工作。E-mail:hjc.gwdc@cnpc.com.cn

0 前言

近年来,以页岩气为代表的非常规油气资源得到了越来越多的关注。在页岩气资源开发中,水平井压裂技术的突破是页岩气规模开采的关键。页岩气井压裂规模大,单井入井液量达数万立方米,施工后返排回地面的返排液总量也较大。这些返排液中含有大量无机盐、有机物和各种添加剂,如不经过处理直接排放,一方面会给井场周围环境及地表水造成污染^[1],另一方面还会大量消耗水资源,提高作业成本。在页岩气压裂开发过程中,压裂返排液的处理及循环使用技术成为当前研究及应用的主要方向。

页岩气压裂主要使用滑溜水作为主要压裂液体系。评价滑溜水压裂液性能的主要指标是减阻率和黏度^[2],减阻率越高,液体流经管路能量损失越小,泵注压力越低;而黏度适当的滑溜水则具有一定的携砂性,同时进入地层后有助于形成复杂裂缝网络^[3],提高油气产出能力。

对四川威远页岩气开发平台的返排液水质进行分析得知,该区域返排液总矿化度达到20 000 mg/L以上,主要阳离子种类依次为Na⁺、K⁺和Ca²⁺,主要阴离子为Cl⁻和HCO₃⁻。本文通过配制各浓度目标离子组合的盐水,采用对比实验研究了不同离子以及同种离子不同浓度对滑溜水压裂液的配制时间、黏度、减阻率等性能的影响情况,得到了不同离子种类及浓度对滑溜水压裂液性能影响的规律,为压裂返排液处理再利用技术的研究提供了实验依据^[4]。按照实验结论对页岩气井的返排液做针对性处理,使用处理后液体配制的滑溜水经过评价满足施工性能要求,已在威远页岩气开发中成功应用^[5]。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

GWFR-1 高效减阻剂,由长城钻探工程公司生产,分子量约 $600 \times 10^4 \sim 800 \times 10^4$,水解度25%;KHCO₃、KCl、Ca(HCO₃)₂和CaCl₂均为分析纯,购买自北京化学试剂厂;除特别说明外,所有实验均使用去离子水^[6]。

六速旋转黏度计ZNN-D 6型,由青岛森欣机电设备有限公司提供;环路摩阻测试仪HAMZ-IV型,由江苏华安科研仪器公司提供,实验管路长3 m、管径14 mm,最大流速15 m/s。

1.2 实验内容

1.2.1 配制减阻剂水溶液

量取20.0 L清水,倒入机械搅拌器中,调节搅拌器转速,至液体形成较大漩涡。维持搅拌状态,在1 min内均匀地加入20.0 g减阻剂(质量分数0.1%),继续搅拌使其完全溶解,从搅拌器底部取样品,观察确认无未溶

解固体,记录溶解时间后停止搅拌。

1.2.2 减阻剂水溶液黏度测定

将以上用清水配置好的减阻剂水溶液按照SY/T 5107-2005《水基压裂液性能评价方法》^[7]中关于压裂液的黏度测定方法进行测定。

1.2.3 减阻剂水溶液减阻率测定

将清水装入管路摩阻测量仪基液罐中,选择测试管路、螺杆泵及流量计,启动螺杆泵,在1 min内将流量从0 L/min提升到127 L/min(折算流速 ≥ 13.5 m/s),待流量稳定后,记录差压传感器显示的清水流经管路时进出口的压差值^[8]。排空清水,将用清水配置好的减阻剂水溶液注入到配液罐中,按照以上相同流程测量差压传感器显示的减阻剂溶液流经管路时进出口的压差值,并每隔1 min记录一次,至10 min后停止。按式(1)计算减阻剂水溶液在不同时间的减阻率^[9]。

$$\eta = \frac{\Delta p_0 - \Delta p}{\Delta p_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: η 为与清水同一测量条件下减阻剂水溶液相对清水的减阻率,%; Δp_0 为清水流经管路时的稳定压差,kPa; Δp 为与清水在同一测量条件下减阻剂水溶液流经管路时的稳定压差,kPa。

1.2.4 盐对减阻剂溶解性能的影响

减阻剂的溶解性能决定减阻剂是否能在短时间内被配制成液体,以满足连续混配作业的要求。减阻剂水溶液配制过程中,在控制搅拌速度条件下1 min内将减阻剂粉末均匀分散加入水中,开始计时并维持搅拌,并在容器底部取样观察是否还有未溶解固体,至减阻剂完全溶解后记录时间^[10]。在对比测试中,为了确定返排液中哪些离子对滑溜水压裂液的性能产生影响,根据现场水分析结果,将K⁺、Ca²⁺、Cl⁻和HCO₃⁻等定为待分析的目标离子,分别在水中添加含有以上离子的无机盐,添加浓度统一为20 000 mg/L,至完全溶解后重复以上流程配制液体。实验结果表明,水中的无机盐对减阻剂的溶解性能有较大影响,且相同浓度下二价阳离子(Ca²⁺)的影响大于一价阳离子(K⁺)^[11]。实验结果见表1。

表1 清水及盐水中减阻剂溶解时间对比表

Tab.1 Comparison of dissolving time of drag reduction agent in clean water and saline

序号	减阻剂浓度 / 添加无机盐 (mg · L ⁻¹) 种类	添加无机盐浓 度 / (mg · L ⁻¹)	溶解时 间 / s
0	1 000	—	24
1	1 000	KCl 20 000	98
2	1 000	KHCO ₃ 20 000	114
3	1 000	Ca(HCO ₃) ₂ 20 000	161
4	1 000	CaCl ₂ 20 000	168

1.2.5 盐对减阻剂水溶液黏度的影响

不同浓度的盐对减阻剂水溶液的黏度影响见图1。使用清水配制的减阻剂溶液,黏度为2.24 mPa·s。随着添加盐浓度的逐渐增大,溶液的黏度逐渐降低。在20 000 mg/L的相同盐浓度条件下,使用含有二价阳离子(Ca^{2+})盐水配制的减阻剂溶液黏度更低;而相同阳离子下, Cl^- 对黏度的影响大于 HCO_3^- 对黏度的影响, CaCl_2 对黏度的影响最为明显,对应液体的黏度为1.38 mPa·s。

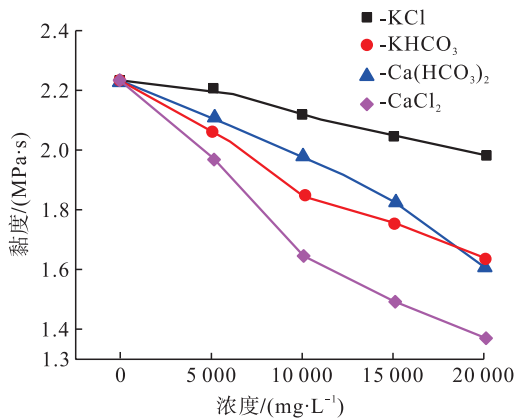


图1 不同浓度的盐对减阻剂水溶液黏度影响曲线图

Fig. 1 Effect of different salt concentrations on viscosity of drag reduction agent aqueous solution

1.2.6 盐对减阻剂水溶液减阻率的影响

减阻率是滑溜水压裂液的核心性能指标^[12]。页岩气水平井体积压裂施工改造规模大,液体排量,入井时间长,液体需要长时间保持较好的减阻性能,以保障施工顺利进行。在实验室进行评价时,模拟现场施工情况,将流速维持在13.5 m/s以上,并记录10 min内液体的减阻率保持情况^[13],见图2。使用清水配制的减阻剂溶液,初始减阻率在76%以上,且在测试5 min时间内减阻率不发生变化,至10 min后减阻率降低至74%;而添加了浓度为20 000 mg/L的不同种类的盐后,减阻率明

表2 针对性处理后返排液水质分析表

Tab. 2 Water quality analysis of the flow-back liquid after targeted treatment

总悬浮固体	总矿化度	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}
115.98	8 586.00	3 072.60	186.60	11.30	1.02	3.72	11.37	4 769.40	462.20	83.90

使用经过针对性处理后的返排液重新配制减阻剂溶液,并同使用地表水(总矿化度约230 mg/L)及未处理的返排液配制的液体进行性能对比^[18],减阻剂添加浓度均为1 000 mg/L,见图3。可以看出,使用处理后的返排液配制的减阻剂溶液,性能有明显提升,接近使用地表水配制的液体性能,已具有较好的应用能力^[19]。

2.2 现场应用效果分析

自2018年5月起,威H70页岩气开发平台施工全

显降低。

总体上含有一价阳离子(K^+)的无机盐对液体的减阻率影响较小,而添加了含有二价阳离子(Ca^{2+})的无机盐后,液体减阻率不仅在测试初期明显降低,且随着测试时间的增加迅速下降,尤其是含有 CaCl_2 的液体在测试10 min后减阻率只有21%,已不具备实用性能^[14]。这是因为减阻剂主要靠降低液体层间作用力来降低摩擦阻,而添加的离子可能与减阻剂高分子发生成键作用,导致减阻剂分子间作用力增大,性能发生改变^[15]。而高价阳离子体积大,成键作用更突出,甚至可以造成减阻剂分子絮凝沉淀等,因此减阻性能降低更为明显^[16]。

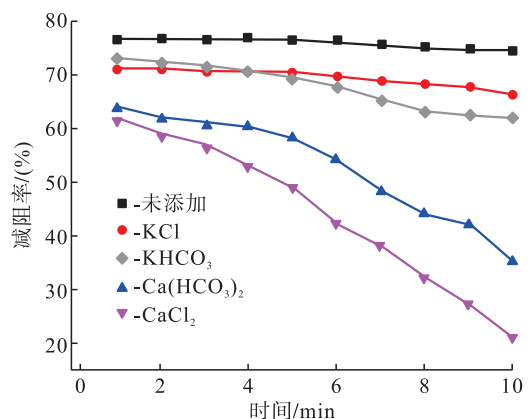


图2 不同种类的盐对减阻剂水溶液减阻率的影响曲线图

Fig. 2 Effect of different kinds of salt on drag reducing efficiency of drag reduction agent aqueous solution

2 应用部分

2.1 返排液处理及循环使用液体性能

根据以上结果,对页岩气压裂返排液进行针对性处理,着重降低 Ca^{2+} 和 Cl^- 等离子的浓度,避免二次配液时对滑溜水性能产生较大影响^[17]。针对性处理后的返排液水质情况见表2。

部使用经过以上技术处理后的返排液配制滑溜水压裂液施工。根据现场施工曲线计算,平均减阻率为78.5%,施工期间液体性能稳定,施工成功率高。至本文统计时,已累计施工27段,共使用返排液48 640 m³,节约返排液处理成本约980万元,大大降低了污水处理成本和淡水资源的消耗,取得了较好的经济效益。

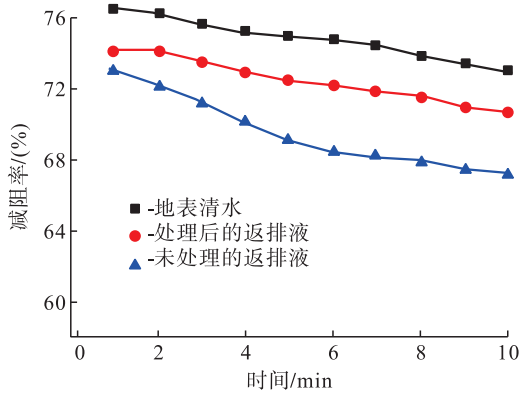


图3 不同水源减阻剂溶液减阻率变化情况曲线图

Fig. 3 Drag reducing efficiency changes of drag reduction agent aqueous solution from different water sources

3 结论

1) 压裂返排液中的离子对滑溜水压裂液性能有较大影响,降低了液体的黏度、减阻率,延长了液体的配制时间。通过对不同类型的离子进行对比分析,发现 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等高价阳离子对液体性能的影响大于低价阳离子对液体性能的影响,阴离子中 Cl^- 的影响最大,是水处理的主要目标离子。

2) 实现压裂返排液的循环使用,必须有针对性降低部分特定离子的浓度。在处理后,压裂返排液完全可实现循环使用,性能稳定,满足压裂施工需求。

参考文献:

- [1] Alley B, Beebe A, Rodgers J, et al. Chemical and Physical Characterization of Produced Waters from Conventional and Unconventional Fossil Fuel Resources [J]. Chemosphere, 2011, 85 (1): 74-82.
- [2] Kulicke W M, Kotter M, Grager H. Drag Reduction Phenomenon with Special Emphasis on Homogeneous Solutions [J]. Advances in Polymer Science, 2005: 1-68.
- [3] 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.
- [4] Zhang Yimeng, Yu Zhisheng, Zhang Hongxun, et al. Microbial Distribution and Variation in Produced Water from Separators to Storage Tanks of Shale Gas Wells in Sichuan Basin, China [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2017, 3 (2): 340-351.
- [5] 王丹. 页岩气采出水处理工艺技术研究进展[J]. 环境工程, 2016, 34(增刊): 424-428.
Wang Dan. Research Progress of Shale Gas Produced Water Treatment Technology [J]. Environmental Engineering, 2016, 34 (Suppl): 424-428.
- [6] Council G W P, Consulting A. Modern Shale Gas Development in the United States: A Primer [M]. Oklahoma City: Ground Water Protection Council, 2009: 96.
- [7] 采油采气专业标准化委员会. 水基压裂液性能评价方法: SY/T 5107-2005 [EB/OL]. (2005-07-26) [2019-08-10]. <http://www.doc88.com/p-1983438234632.html>.
Standardization Committee of Oil and Gas Production. Recommended Practices on Measuring the Properties of Water-Based Fracturing Fluid: SY/T 5107-2005 [EB/OL]. (2005-07-26) [2019-08-10]. <http://www.doc88.com/p-1983438234632.html>.
- [8] 吴青芸, 郑猛, 胡云霞. 页岩气开采的水污染问题及其综合治理技术[J]. 科技导报, 2014, 32(13): 74-83.
Wu Qingyun, Zheng Meng, Hu Yunxia. Shale Gas Produced Water Contamination and Its Comprehensive Treatment [J]. Science & Technology Review, 2014, 32 (13): 74-83.
- [9] 李佳. 页岩气田污水处理研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2015.
Li Jia. The Research of Shale Gas Sewage Treatment [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2015.
- [10] 张太亮, 欧阳斌, 郭威, 等. 混凝-磁分离-电化学技术处理压裂返排液研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(4): 37-41.
Zhang Tailiang, Ouyang Cheng, Guo Wei, et al. Research on the Treatment of Fracturing Flow-back Fluid by Coagulation-magnet Separation-electrochemistry Combined Technology [J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36 (4): 37-41.
- [11] Yu Liu, Zhu Yanming, Wu Li, et al. Molecular Simulation of Methane Adsorption in Shale Based on Grand Canonical Monte Carlo Method and Pore Size Distribution [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 30: 119-126.
- [12] 袁建梅, 杨德敏. 非均相催化臭氧氧化深度处理钻井废水的效能研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(8): 36-40.
Yuan Jianmei, Yang Demin. Efficiency Research on the Advanced Treatment of Drilling Wastewater by Heterogeneous Catalytic Ozonation [J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34 (8): 36-40.
- [13] 许剑, 李文权. 页岩气压裂返排液处理工艺试验研究[J]. 石油机械, 2013, 41(11): 110-114.
Xu Jian, Li Wenquan. Experimental Study of Treatment Technology for Shale Gas Fracturing Flowback Fluid [J]. China Petroleum Machinery, 2013, 41 (11): 110-114.
- [14] Elsner M, Hölzer K. Quantitative Survey and Structural Classification of Hydraulic Fracturing Chemicals Reported in Unconventional Gas Production [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50 (7): 3290-3314.

- China's Natural Gas Pipeline Industry [J]. International Petroleum Economics, 2015, 23 (9): 57-61.
- [14] 魏欢, 田静, 李建中, 等. 中国天然气地下储气库现状及发展趋势[J]. 国际石油经济, 2015, 23(6): 57-62.
Wei Huan, Tian Jing, Li Jianzhong, et al. Status and Trend of Underground Gas Storage in China [J]. International Petroleum Economics, 2015, 23 (6): 57-62.
- [15] 张刚雄, 李彬, 郑得文, 等. 中国地下储气库业务面临的挑战及对策建议[J]. 天然气工业, 2017, 37(1): 153-158.
Zhang Gangxiong, Li Bin, Zheng Dewen, et al. Challenges to and Proposals for Underground Gas Storage (UGS) Business in China [J]. Natural Gas Industry, 2017, 37 (1): 153-158.
- [16] 朱泽橙, 朱翌. 对我国天然气储备能力建设的思考[J]. 中国市场, 2018(23): 20-21.
Zhu Zecheng, Zhu Zhao. The Reflect on Natural Gas Reserve Capacity Construction in China [J]. China Market, 2018 (23): 20-21.
- [17] 吕森. 储气能力不足是天然气行业最大风险[N]. 中国能源报, 2018-05-21(004).
Lü Miao. Insufficient Gas Storage Capacity is the Biggest Risk of Natural Gas Industry [N]. China Energy News, 2018-05-21 (004).
- [18] 刘德顺. 关于储气调峰能力不足[J]. 中国经贸导刊, 2018(13): 38.
Liu Deshun. On the Shortage of Peak Regulation Capacity of Gas Storage [J]. China Economic & Trade Herald, 2018 (13): 38.
- [19] 罗佐县, 邓程程, 刘红光. 油气行业高质量发展评价指标体系构建及应用[J]. 当代石油石化, 2019, 27(9): 5-11.
Luo Zuoxian, Deng Chengcheng, Liu Hongguang. Establishment and Application of Oil and Gas Industry High-Quality Development Evaluation Index System [J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2019, 27 (9): 5-11.
- [20] 徐创海. 大型国有油气企业高质量发展评价指标体系研究[J]. 当代石油石化, 2019, 27(4): 42-46.
Xu Chuanghai. Research on Evaluation Index System for High Quality Development of Large State-owned Oil and Gas Enterprises [J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2019, 27 (4): 42-46.



(上接第94页)

- [15] Kerr R A. Natural Gas from Shale Bursts onto the Scene [J]. Science, 2010, 328 (5986): 1624-1626.
- [16] Shaffer D L, Chavez L H A, Ben-Sasson M, et al. Desalination and Reuse of High-Salinity Shale Gas Produced Water: Drivers, Technologies, and Future Directions [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (17): 9569-9583.
- [17] 黎邦成. 四川气田水处理技术及其工程中的应用研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2006.
Li Bangcheng. Study on the Gas-field Water Treatment Technology in Sichuan Province and Apply in Engineering [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2006.
- [18] 周维民. 三维电解-Fenton氧化法处理制药废水的研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2013.
Zhou Weimin. Pharmaceutical Wastewater Treatment Using Combined Three Dimensional Electrolysis with Fenton Oxidation [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2013.
- [19] Wang C T, Hu J L, Chou W L, et al. Removal of Color from Real Dyeing Wastewater by Electro-Fenton Technology Using AThree-Dimensional Graphite Cathode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152 (2): 601-606.