

# 电化学法处理压裂返排液 及再配制聚合物压裂液研究

李元璐<sup>1</sup>, 张太亮<sup>1\*</sup>, 李永久<sup>2</sup>, 唐闻一<sup>1</sup>

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;

2. 四川奎能环保科技有限公司, 四川 成都 610500)

**摘要:**针对油气开采中压裂返排液组成、特性、处理及资源化利用现状,采用预处理复合电催化氧化工艺处理压裂返排液,并利用处理水再配制聚合物压裂液。通过实验研究得到处理返排液优化参数为:阳极为 Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>、阴极为石墨、电解体系反应 pH 为 11.0、电解电压为 8.0 V、电解时间为 80 min。利用处理水按照要求配制压裂液,并对配得的压裂液按照标准 SYT 5107—2005 对再配制的压裂液进行性能评价,结果表明,在 50℃、170 s<sup>-1</sup>、120 min 情况下,配制的压裂液流变性能良好,粘度保持在 113 mPa·s 以上,其他性能指标也达到 SYT 6376—2008 行业标准要求。

**关键词:**压裂返排液;电催化氧化;再配制压裂液;性能评价

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)05-0186-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.041

## Treatment of fracturing flow-back fluid by electrochemistry technology and reconfiguration of polymer fracturing fluid

LI Yuan-lu<sup>1</sup>, ZHANG Tai-liang<sup>1\*</sup>, LI Yong-jiu<sup>2</sup>, TANG Wen-yi<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Sichuan Kuineng Environmental Protection Technology Co., Ltd., Chengdu 610500, China)

**Abstract:** In view of the composition, characteristics, treatment and resource utilization situation of fracturing flow-back fluids in oil and gas production, the pretreatment combining with electrocatalytic oxidation process is used to treat with fracturing flow-back fluids, and the polymer fracturing fluid is reconfigured with the treated water. After a series of experiments, the best processing parameters for treating fracturing flow-back fluids are obtained as follows: Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> plate is used as anode, graphite is used as cathode, electrolysis voltage is set at 8.0 V, reaction pH of the system is 11.0 and reaction time is 80 min. Reconfigured polymer fracturing fluid with the treated water is evaluated according to the standard SYT 5107—2005. It is shown that the reconfigured fracturing fluid has a good rheological properties, with viscosity remaining above 113 mPa·s under the conditions of 50℃, 170 s<sup>-1</sup> and 120 minutes, and other performance indicators also reaching the requirements of SYT 6376—2008.

**Key words:** fracturing flow-back fluid; electrochemistry catalytic oxidation; reconfiguration of fracturing fluid; performance evaluation

压裂返排液产生于油气田开发过程中的压裂工程中<sup>[1]</sup>,具有稳定性较好、污染性大、COD 值高、处理难度大、处理工艺复杂,处理成本高等特点<sup>[2-6]</sup>。压裂液处理后再循环利用对环境和社会及油田的可持续发展具有重要意义。由于压裂作业施工地点较为分散,以及压裂废水排放方式为间歇式排放,排放量大且成分复杂,一般的处理工艺无法达到预期要求。压裂液常规的处理方法有物理法、化学法、生化法和组合工艺法。物理法包括自然沉降、机械分离方法等,化学法包括絮凝沉降法、固化法、氧化法等<sup>[7-8]</sup>。对于需要再利用配制压裂液的水质要求尽量不加或

少加化学试剂,以防止引入不利于再配制压裂液的离子。

为了克服上述缺点与不足,近些年来研究人员加大了对电化学技术处理油田废液的研究<sup>[9-10]</sup>。与上述几种常规的方法相比较,电化学方法具有适应面广、可控性强、操作方便、绿色环保等优点。这使得电化学法成为了近年来的研究热点<sup>[11]</sup>。电化学法是利用污染物在电极上直接发生电化学反应或电极表面产生的强氧化性活性物,从而使污染物发生氧化还原转变的间接电化学转化,从而达到削减和去除污染物的目的<sup>[12]</sup>。电化学水处理技术既可以

收稿日期:2018-09-11;修回日期:2019-03-11

作者简介:李元璐(1994-),男,硕士研究生,主要从事水处理理论及技术研究,18381336616@163.com;张太亮(1971-),男,博士,教授,主要从事环境污染治理技术研究,通讯联系人,575863166@qq.com。

单独使用,又可以与其他处理方法结合使用,如作为前处理方法可以提高废水的生物降解性<sup>[13-14]</sup>。

笔者采用绿色环保技术——电化学法处理油田压裂返排液,同时将处理后的水用于聚合物压裂液配制,此研究使压裂返排液得到有效处理,降低压裂作业产生的废液对环境的污染,实现水资源的循环利用。

## 1 材料、试剂与仪器

材料与试剂:实验中所用的压裂返排液均来自国内某油田,外观呈黑色,有臭味;高锰酸钾、碳酸钠、亚硫酸钠、氢氧化钠,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产;EM50、ZJ-2,均为工业级。

仪器:电动六速粘度计(ZNN-D6B),青岛同春石油石油仪器有限公司生产;节能COD恒温加热器(JHR-2),青岛金仕达电子科技有限公司生产;哈克MARS III旋转变仪(006-1322),德国赛默飞世尔公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 分析方法

化学需氧量的测定:采用重铬酸盐法(HJ 828—2017);矿化度的测定:采用重量法(SL 79—1994);粘度的测定:采用六速粘度计法。

### 2.2 压裂返排液处理条件优化

先将原水过滤,除去其中较大的悬浮物及颗粒物得到预处理水,再进行电化学处理;具体优化过程见第3部分。试验中以废水处理配制后的基液粘度和交联液粘度为评价指标,要求再配制的压裂液的基液粘度为10~50 mPa·s,交联液粘度 $\geq 150$  mPa·s<sup>[15]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 电化学氧化处理压裂返排液工艺优化

经过预处理后的返排液色度高、有臭味、有一定粘度,无法配制聚合物压裂液,电催化氧化法通过阳极的高电位或阳极反应后产生的活性自由基降解或改性废水中未彻底破胶的有机物,降低废水色度,并通过产生的气体产生气浮作用去除悬浮物。同时,电化学反应时产生的中间体或自由基如 $O_3$ 、 $H_2O_2$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot OH$ 等强氧化剂或高级氧化基团具有降解污染物、脱色、杀菌作用<sup>[1]</sup>。

#### 3.1.1 电极优选

在电化学氧化法处理废水中,电极材料的选择对氧化效果至关重要,其不仅具有较高的直流电流效率,而且电极本身具有相当长的使用寿命<sup>[16]</sup>。目前催化效率较好的电极有掺硼金刚石(BDD)电极、钛基二氧化铅电极、二氧化钨电极、二氧化锡电极等<sup>[17]</sup>。

(上接第185页)

### 参考文献

- [1] 谭国武,邱建忠.能源与人类文明[J].现代物理知识,2007,19(2):67-69.
- [2] 雷永泉,万群,石永康.新能源材料[M].天津:天津大学出版社,2000:15-19.
- [3] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.
- [4] And M W, Brodd R J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? (Chem. Rev. 2003, 104, 4245-4269. Published on the Web 09/28/2004.) [J]. Chemical Reviews, 2005, 105(3): 1021-1021.
- [5] Candelaria S L, Shao Y, Zhou W, et al. Nanostructured carbon for energy storage and conversion[J]. Nano Energy, 2012, 1(2): 195-220.
- [6] Shim J, Striebel K A. Electrochemical characterization of thermally oxidized natural graphite anodes in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2007, 164(2): 862-867.
- [7] Hameed A, Gondal M A. Production of hydrogen-rich syngas using p-type NiO catalyst: A laser-based photocatalytic approach [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2005, 233(1): 35-41.
- [8] Jin H, Hong L, Huang X. Electrochemical behavior and microstructure variation of hard carbon nano-spherules as anode material for Li-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2007, 178(3): 265-271.
- [9] Zheng M, Liu Y, Xiao Y, et al. An easy catalyst-free hydrothermal method to prepare monodisperse carbon microspheres on a large scale[J]. J Phys Chem C, 2009, 113(19): 8455-8459.
- [10] Brown S, Pyke D, Steenhof P. Electric vehicles: The role and importance of standards in an emerging market[J]. Energy Policy, 2010, 38(7): 3797-3806.
- [11] Li Y, Mu L, Hu Y S, et al. Pitch-derived amorphous carbon as high performance anode for sodium-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2016, 2: 139-145.
- [12] Wang H, Yu W, Shi J, et al. Biomass derived hierarchical porous carbons as high-performance anodes for sodium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 188: 103-110.
- [13] Xiang J, Lv W, Mu C, et al. Activated hard carbon from orange peel for lithium/sodium ion battery anode with long cycle life [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 701 (Complete): 870-874.
- [14] Aurbach D, Eineli Y, Chusid O, et al. The correlation between the surface chemistry and the performance of Li-carbon intercalation anodes for rechargeable 'rocking-chair' type batteries[J]. Cheminform, 1994, 25(25): no-no. ■

在电解电压为 8.0 V、电流密度为  $1.4 \times 10^{-2}$  A/cm<sup>2</sup>、电解池中不加电解质、电解体系 pH 为 1.0 左右、电解时间为 80 min 条件下,分别以 Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 电极、钛电极、石墨电极为电解阳极,阴极全为石墨电极,对各组等量(500 mL)预处理水进行电解处理,并在电解后的水中加 0.30% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、0.10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,搅拌静置一段时间后过滤,过滤后调节滤液 pH 6~7,各组加 0.4% 稠化剂 EM50,于 50℃ 水浴锅中恒温搅拌 90 min。其各组基液粘度如表 1 所示,以基液粘度为指标,优选电解阳极。

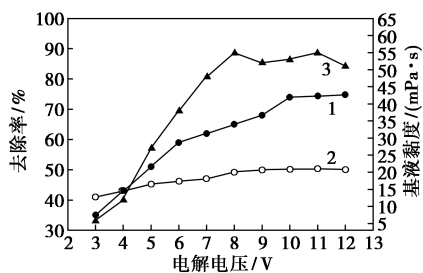
表 1 阳极材料对再配制压裂液基液粘度的影响

电极	钛电极	Ti/IrO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub> 电极	石墨电极
基液粘度/(mPa·s)	50.3	57.6	48.5

实验结果表明,Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 电极为电解阳极时,返排液处理后水配制的基液粘度最大,而钛电极与石墨电极为电解阳极时,在其他条件不变的情况下,配制的基液粘度均小于前者,故优选出最佳电解阳极为 Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 电极,阴极为石墨电极。

### 3.1.2 电解电压优选

取 500 mL 预处理水样,在 Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 电极为阳极、石墨为阴极、电解体系 pH 为 11.0、电解时间 80 min 条件下,改变电解电压,其他条件及加量与 3.1.1 一致。考察返排液 COD 和矿化度的去除率以及再配制压裂液的基液粘度,结果如图 1 所示。



1—COD 去除率;2—矿化度去除率;3—基液粘度

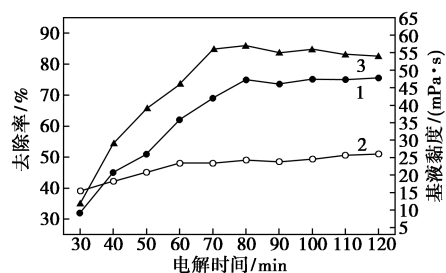
图 1 电解电压对处理和再配制效果的影响

从图 1 中可以看出,处理效果随着电压的升高而逐渐变好,当电解电压在 8.0 V 以上时,随着电解电压的继续增加,COD、矿化度的去除率增大。但是随着电压的增加,基液粘度先增大后减小,在 EM50 质量分数为 0.4% 的条件下,当电压达到 8.0 V 时,基液粘度达到最大值 57 mPa·s;但随着电解电压增大,电解过程中产生的强氧化性基团也随之增加,虽然添加 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 除去过量氧化性基团,但过量的强氧化性基团可使部分 EM50 降解,致使体系基液粘度

下降。因此电解电压可选择为 8.0 V。

### 3.1.3 电解时间优选

在 Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 电极为电解阳极、石墨为电解阴极、电解电压为 8.0 V 的电解条件下,改变电解时间对等量(500 mL)预处理水进行电解处理,其他条件与 3.1.1 一致,实验结果如图 2 所示。



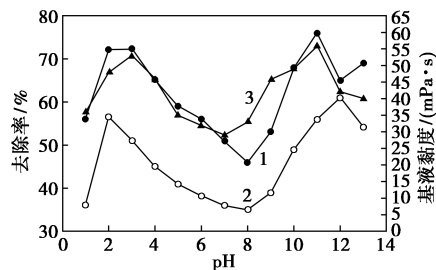
1—COD 去除率;2—矿化度去除率;3—基液粘度

图 2 电解时间对处理和再配制效果的影响

由图 2 可以看出,随着电解时间的延长,COD 和矿化度去除率都是先增加后趋于稳定,在 80 min 时分别达到 75% 和 49%,电解时间继续增加去除率增长缓慢;同时基液粘度呈现先增加后缓慢下降的趋势,在 80 min 时达到最大值 57.3 mPa·s。因此,选取电解时间为 80 min。

### 3.1.4 电解体系 pH 的优选

在 Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 电极为电解阳极、石墨为电解阴极、电解电压为 8.0 V、电解时间为 80 min 的电解条件下,改变反应体系 pH,对各组等量返排液(500 mL)进行电解,测取 COD 值、矿化度值。对电解后水加 0.30% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、0.10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,再加 NaOH 调 pH 至 8,搅拌、过滤后调节滤液 pH 为 6~7,分别加 0.4% EM50,于 50℃ 水浴锅中恒温搅拌 90 min。测得各组体系的基液粘度如图 3 所示。



1—COD 去除率;2—矿化度去除率;3—基液粘度

图 3 电解体系 pH 对处理和再配制效果的影响

由图 3 可以看出,pH 对电解体系的影响比较复杂,没有明显的趋势可寻,但是在强酸和强碱环境下的处理效果比在弱酸、弱碱和中性的条件下要好;再配制压裂液的基液粘度与 COD 和矿化度去除率的

趋势基本一致。这是由于在酸性或碱性条件下,电极的氧化或还原反应被抑制。而中性条件下,体系导电能力又比较弱,不利于电解去除污染物。从图4中可以看到,在体系pH为2~5时,基液粘度达到12 mPa·s以上,在pH为3.0和11.0左右时,电解的处理效果达到较高水平,综合考虑,选取电解体系pH为11.0。

经过上述实验得到最佳处理工艺参数:最佳电解阳极为Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>电极,阴极为石墨电极;电解电压为8.0 V;电解时间为80 min;电解体系pH为11.0。处理前废水外观呈黑色,且有臭味;经过处理后,水体无色无味,与清水基本一致,如图4所示。

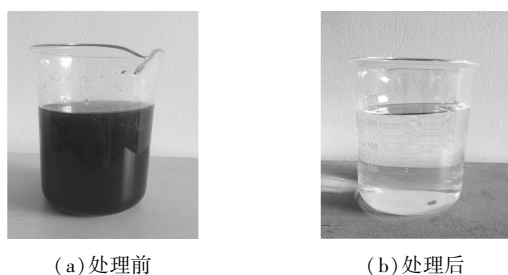
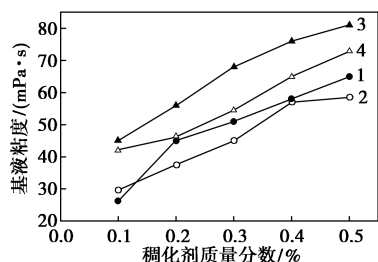


图4 压裂返排液处理前后对照图

### 3.2 再配制压裂液配方优化

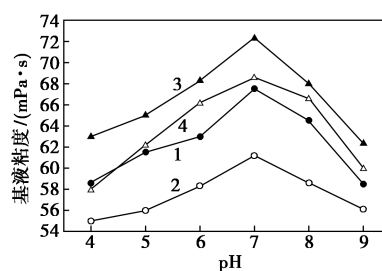
利用上述实验处理返排液得到的水配制聚合物压裂液:压裂液配制过程中基液pH、稠化剂EM50加量、交联pH,交联剂ZJ-2加量以及破胶剂加量都对最后的压裂液性能影响巨大。通过实验研究得到压裂液配制的各添加剂的最优加量和各步骤的最优控制参数,使再配制压裂液的性能达到使用标准。实验结果如图5~图9所示。

根据图5~图9可以看出,无论是清水还是处理水,基液粘度随着稠化剂加量而增加;最佳的基液pH均在7.0左右;交联液粘度随着交联剂增加,呈现先增加后持平的趋势;最佳的交联pH在8~10;破胶时间随着破胶剂加量增加先逐渐缩短后持平。得到最佳的聚合物压裂液的配方:稠化剂EM50的



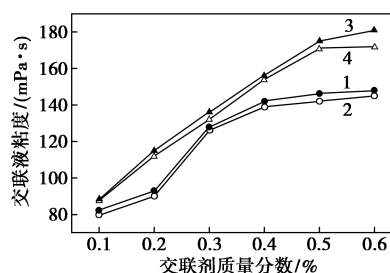
1—处理水常温;2—处理水50℃;3—清水常温;4—清水50℃

图5 稠化剂质量分数对基液粘度的影响



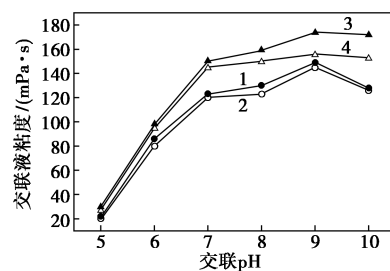
1—处理水常温;2—处理水50℃;3—清水常温;4—清水50℃

图6 基液pH对基液粘度的影响



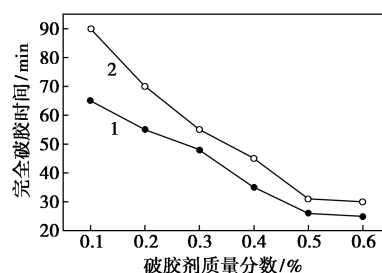
1—处理水常温;2—处理水50℃;3—清水常温;4—清水50℃

图7 交联剂质量分数对交联液粘度的影响



1—处理水常温;2—处理水50℃;3—清水常温;4—清水50℃

图8 交联pH对交联液粘度的影响



1—处理水50℃;2—清水50℃

图9 破胶剂质量分数对破胶时间的影响

质量分数为0.4%,基液pH为7左右,交联剂ZJ-2的质量分数为0.4%,交联pH为8~10,破胶剂质量分数为0.5%。

### 3.3 聚合物压裂液的性能评价

压裂液的评价按照标准SYT 5107—2005中所述的方法进行。通过上述水处理方法和压裂液配

方,得到处理水配制样品 500 mL,测其各项指标与清水对比结果如表 2 所示。

表 2 再配制压裂液性能与清水配制压裂液对比结果

指标	返排液处理水	清水
基液粘度/(mPa·s)	57.0	72.0
交联时间/min	15.7	10.5
压裂液粘度/(mPa·s)	125.2	169
携沙沉降速度/(mm·min <sup>-1</sup> )	1.03	0.83
破胶时间/min	36	30
残渣质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	168	140

### 3.4 交联液流变性能测试

交联液流变性能测试结果如图 10 所示。

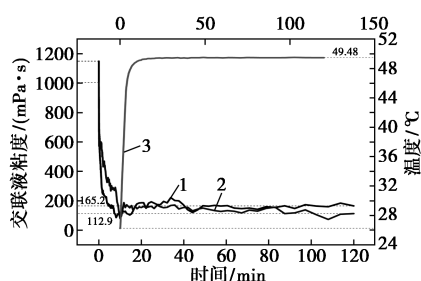


图 10 流变性能图

由图 10 可以看出,室内用旋转流变仪在 50℃、170 s<sup>-1</sup>条件下对压裂液进行测试,在 120 min 时,清水和处理水配制的交联液粘度分别为 165.2、112.9 mPa·s,达到通用技术标准指标 50 mPa·s。

处理水和清水分别配制的压裂液在具体参数上有一定的差别,虽然处理水压裂液的性能不及清水压裂液,但是依然能够达到水基压裂液通用技术指标。

## 4 结论

(1)用电催化氧化技术对压裂返排液进行处理,可以有效地降低废水的 COD 值、色度和矿化度,处理后的水在外观上与清水基本一样。最佳的处理过程工艺:采用 Ti/IrO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> 为阳极、石墨为阴极;电解体系 pH 为 11.0,电解电压为 8.0 V,电解时间为 80 min。

(2)利用电催化氧化处理再配制压裂液,通过实验优化得到再配制压裂液配方:稠化剂 EM50 的质量分数为 0.4%,基液 pH 为 7 左右,交联剂 ZJ-2 的质量分数为 0.4%,交联 pH 为 8~10,50℃下,破胶剂质量分数为 0.5%,完全破胶时间约 30 min。

(3)通过研究得到的水处理方案和配方配制聚合物压裂液,并对其进行流变性能测试,50℃、170 s<sup>-1</sup>条件下测试 120 min,粘度依然能保持在 113 mPa·s,达到了 SYT 6376—2008 标准的要求。压裂返排液处理再配液是一个可行的方案。

(4)对再配制压裂液的基液表观粘度、交联时间、压裂液粘度、携沙沉降速度、破胶时间、残渣质量浓度等指标进行了测试,实验结果均达到了 SYT 6376—2008 通用技术标准。

## 参考文献

- [1] 卜有伟,郝以周,吴萌,等.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):139-142,8.
- [2] 张太亮,欧阳铖,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.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Pignatello J J. Dark and photoassisted Fe(III)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide[J]. Environmental Science & Technology, 1999, 26(5):944-951.
- [6] Nicot J P, Scanlon B R, Reed y 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.
- [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] 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):57-58,61.
- [9] 李俊.压裂返排液的处理方式研究[J].石化技术,2018,25(2):287.
- [10] 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):57-58,61.
- [11] 张健,靖波,李庆,等.电化学法深度处理油田污水 COD 研究进展[J].环境科学与技术,2016,39(S1):150-154.
- [12] 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.
- [13] 王娟.页岩气压裂返排液电化学处理技术[J].天然气勘探与开发,2017,40(3):106.
- [14] 陈文娟,张健,檀国荣,等.压裂返排液快速高效处理方法研究[J].工业水处理,2015,35(12):77-82.
- [15] 陈大钧,陈馥,等.油气田应用化学[M].北京:石油工业出版社,2006:115-121.
- [16] 李海涛,朱其佳,祖荣.电化学氧化法处理海洋油田废水[J].工业水处理,2002,(6):23-25,39.
- [17] 邱晨.电化学技术在处理油田采出水中的应用研究[D].天津:天津理工大学,2010.■