

# 生物酶对高黏度压裂返排液破胶处理研究

丁 铮<sup>1</sup>, 王 静<sup>2</sup>, 潘永强<sup>2</sup>, 袁长忠<sup>2</sup>, 汪卫东<sup>2</sup>, 张秀霞<sup>1\*</sup>

(1. 中国石油大学化学工程学院, 山东 青岛 266580;  
2. 中石化胜利油田分公司石油工程技术研究院, 山东 东营 257000)

**摘要:**压裂返排液由于含有高分子聚合物,是一种稳定体系,不进行破胶处理或破胶不彻底将影响后续氧化、絮凝等工艺处理效果。生物酶是一种特异性破胶酶,可将聚合物降解为非还原性的单糖和二糖。采用生物酶对高黏度压裂返排液进行破胶处理,考察了生物酶的破胶效果,研究了生物酶投加量、温度、pH、搅拌速度、时间对破胶效果的影响,并通过正交实验确定最佳破胶条件,当投加量为40 mg/L,温度为40℃,pH为7,搅拌速度为600 r/min,破胶时间为150 min时,能达到良好的破胶效果,将压裂返排液黏度降低到2 mPa·s以下。

**关键词:**压裂返排液;生物酶;破胶;条件优化

**中图分类号:**X52

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)12-0071-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.12.018

## Research of enzyme for gel breaking of high viscosity fracturing flow-back fluid

DING Zheng<sup>1</sup>, WANG Jing<sup>2</sup>, PAN Yong-qiang<sup>2</sup>, YUAN Chang-zhong<sup>2</sup>,  
WANG Wei-dong<sup>2</sup>, ZHANG Xiu-xia<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;  
2. Research Institute of Petroleum Engineering Technology, Shengli Oilfield, Sinopec, Dongying 257000, China)

**Abstract:** Fracturing flow-back fluid is a stable system due to containing polymer. The following oxidation and flocculation treatment process will be affected without gel breaking or only with incomplete gel breaking treatment. Biological enzyme breaker is a specific broken plastic enzyme. It can degrade the polymer into non-reducing monosaccharides and disaccharides. In this study, biological enzyme is used for gel breaking of high viscosity fracturing flow-back fluid. The effects of dosage of enzyme, temperature, pH, stirring speed and time on gel breaking are studied. The optimal conditions are shown as follows: 40 mg/L of enzyme, 40C of temperature, 7 of pH, 600 rpm of stirring speed and 150 minutes of gel breaking time. Under this condition, the viscosity of fracturing flow-back fluid can be controlled below 2 mPa·s.

**Key words:** fracturing flow-back fluid; enzyme; gel breaking; conditions optimization

压裂作业技术是低渗透油气层开采过程中油气井增产增注的主要措施之一<sup>[1]</sup>。压裂作业施工后从油气井返排出的残余压裂液有机物含量高且成分复杂,主要含有瓜胶、石油类、悬浮物、高分子聚合物等各种有机物添加剂<sup>[2-4]</sup>,具有COD值高、稳定性高、黏度高、处理成本高等特点<sup>[5]</sup>。此类污水若不经处理直接外排,将会对周围环境造成严重污染<sup>[6]</sup>;因此,采用氧化、絮凝等工艺将其中污染物处理达标后回注是发展趋势。由于压裂返排液黏度大且含有大量高分子物质,致使投加的化学药剂很难扩散,直接减弱悬浮物等的聚结沉降能力,影响工艺的处理效果,故需先进行破胶处理才能达到处理要求<sup>[7]</sup>。

针对压裂返排液黏度大的问题,国内部分学者主要采用过硫酸铵、过氧化氢、次氯酸钠、高锰酸钾等进行破胶处理<sup>[8-9]</sup>。但由于过硫酸铵对温度条件要求较高,当温度低于52℃时,需要借助一些激活

剂才能发挥破胶的性能,并且速率较慢,效果也不理想<sup>[10-11]</sup>;过氧化氢、次氯酸钠等易造成化学污染且破胶不彻底<sup>[12]</sup>。而酶作为一种生物催化剂,具有催化效率高,反应条件温和,使用范围广等优点<sup>[13]</sup>。研究表明<sup>[14-15]</sup>,采用生物酶对压裂液进行破胶更为彻底,速率更快,残渣更少,效果远远优于过硫酸铵;因此,笔者选用生物酶作为破胶剂,应用于压裂返排液破胶处理中。重点考察生物酶投加量、温度、pH、搅拌速度、时间等因素对破胶效果的影响,并通过正交实验确定最佳破胶条件。

## 1 实验

### 1.1 设备与试剂

雷磁 PHS-3B 型 pH 计,上海精科仪器有限公司生产;ZNN-D6S 型六速旋转黏度计,青岛海通达专用仪器有限公司生产;数显恒温水浴锅,金坛市城

收稿日期:2015-06-10

基金项目:中石化股份公司项目(GFGG03);中国石油大学(华东)研究生创新工程资助(YCX2015029)

作者简介:丁铮(1991-),女,硕士生,研究方向为环境污染控制技术,lgdingxinzheng@163.com;张秀霞(1966-),女,博士,教授,主要从事水污染控制研究工作,通讯联系人,zhxiuxia@upc.edu.cn。

东光芒仪器厂生产;Eumix 搅拌器,上海弗鲁克流体机械制造有限公司生产;分析天平( $\pm 0.0001$  g)。

盐酸,AR,四川西陇化工有限公司生产;生物酶,山东盛世石油科技公司生产。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 酶溶液的配制

用去离子水配制 2% 生物酶溶液及 1:9 盐酸溶液备用(均为现配现用)。

### 1.2.2 水质分析方法

压裂返排液取自胜利油田某压裂井。采用 pH 指示电极测定 pH;便携式浊度计测定浊度;紫外分光光度法测定含油量;微波消解法测定 COD;EDTA 滴定法测定硬度;硝酸银滴定法测定氯离子含量;旋转黏度计法测定黏度。分析结果如表 1 所示。

表 1 胜利油田某压裂井压裂返排液水质分析

pH	含油量/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	浊度/ NTU	COD/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	黏度/ ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	$\rho(\text{Cl}^{-1})$ / ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	硬度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
9.4	78	778.7	2518.5	102	6018	2440

从表 1 可以看出,该压裂返排液黏度在  $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  以上,流动性较差;pH 在 9~10 之间,偏碱性,具有 COD 高、黏度高、矿化度高等特点。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 生物酶破胶实验

将压裂返排液用  $V(\text{盐酸}):V(\text{水})=1:9$  的盐酸调至 pH 为 7 左右,向其中加入  $40 \text{ mg/L}$  生物酶溶液,置于  $20^\circ\text{C}$  水浴锅中,无搅拌,分别在不同时间用 ZNN-D6S 型六速旋转黏度计测定其黏度,结果如图 1 所示。

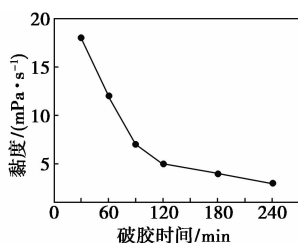


图 1 不同破胶时间下压裂返排液黏度

由图 1 可知,随着时间的增加,返排液黏度呈现不断降低的趋势。破胶 30 min 时黏度降为  $18 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;破胶时间为 120 min 时,黏度降为  $5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,此后随着时间的增加,黏度降低缓慢。该生物酶具有良好的破胶效果,能耐受高氯离子及硬度,是一种半乳甘露聚糖,其中含有具备水解酶性质的  $\beta-1,4$ -糖苷键以

及  $\alpha-1,6$ -糖苷键,这些糖苷键能够起到催化  $\beta-1,4$ -糖苷键以及  $\alpha-1,6$ -糖苷键断裂的作用,而瓜胶型压裂液正是由  $\beta-1,4$ -糖苷键以及  $\alpha-1,6$ -糖苷键链接成的,因此能够对其起到良好的催化作用,使其分解成为无法还原的单糖或二糖。另外,虽然生物酶参与了化学反应,但其自身的结构却在反应前后维持不变,大大提高了生物酶催化瓜胶降解的速率<sup>[16-17]</sup>。

### 2.2 不同因素对破胶效果的影响

#### 2.2.1 生物酶投加量对破胶效果的影响

将压裂返排液用  $V(\text{盐酸}):V(\text{水})=1:9$  的盐酸调至 pH 为 7 左右,向其中分别加入一定量生物酶溶液,使压裂返排液中生物酶的质量浓度分别为  $10, 20, 30, 40, 50, 60 \text{ mg/L}$  和  $60 \text{ mg/L}$ ,置于  $20^\circ\text{C}$  水浴锅中,在无搅拌的情况下破胶 2 h,用 ZNN-D6S 型六速旋转黏度计测定其黏度,结果如图 2 所示。

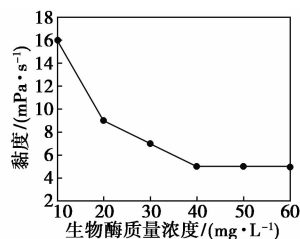


图 2 生物酶质量浓度对压裂返排液黏度的影响

由图 2 可知,随着生物酶质量浓度的增加,压裂返排液黏度呈现不断下降的趋势;当生物酶质量浓度达到  $40 \text{ mg/L}$  后,随着生物酶质量浓度的增加,黏度基本保持不变,维持在  $5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  左右,仍然较高。这是由于破胶时间不足,而压裂返排液黏度大,影响了生物酶与返排液的接触,且温度过低生物酶活性较弱,降低了其破胶效果。考虑到成本因素,在后续实验中生物酶的质量浓度控制在  $40 \text{ mg/L}$  以下。

#### 2.2.2 pH 对破胶效果的影响

将压裂返排液用  $V(\text{盐酸}):V(\text{水})=1:9$  盐酸分别调至 pH 为 5、6、7、8、9,向其中加入生物酶溶液,质量浓度为  $40 \text{ mg/L}$ ,置于  $20^\circ\text{C}$  水浴锅中,在无搅拌的情况下破胶 2 h,用 ZNN-D6S 型六速旋转黏度计测定其黏度,结果如图 3 所示。

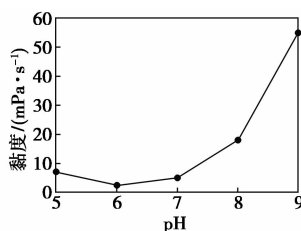


图 3 不同 pH 下压裂返排液的黏度

由图 3 可知,随着 pH 的升高,黏度呈现先下降后上升的趋势。当 pH 在 6~7 时,生物酶破胶效果较好,黏度可控制在 2.5~5 mPa·s 之间;当 pH > 7 时,返排液黏度仍然很大,破胶效果差。这是由于加入盐酸后黏度会降低,而 pH 为 8~9 的返排液中加入盐酸量少,黏度变化小;另外由于 pH 较高影响生物酶活性,不利于其发挥破胶作用。考虑到后续絮凝对 pH 的要求,将 pH 控制在 6~8 之间。

### 2.2.3 温度对破胶效果的影响

取适量压裂返排液于烧杯中,用  $V(\text{盐酸}):V(\text{水})=1:9$  的盐酸调至 pH 为 7 左右,向其中加入 40 mg/L 生物酶溶液,分别置于温度为 10、20、30、40、50℃ 水浴锅中,在无搅拌情况下破胶 2 h,用 ZNN-D6S 型六速旋转黏度计测定其黏度,结果如图 4 所示。

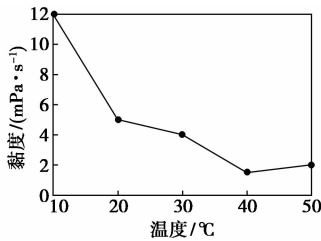


图 4 不同温度下压裂返排液的黏度

由图 4 可知,温度对生物酶破胶效果有较大影响。当温度低于 40℃ 时,随着温度的升高,黏度呈现快速下降的趋势;当温度为 40℃ 时,黏度仅有 1.5 mPa·s,接近水的黏度;之后随着温度的升高,黏度略有所升高,但变化不大。这与张芳<sup>[18]</sup>研究的生物酶在 20~100℃ 之间存在活性,在 40~70℃ 之间具有良好活性的结果相符。考虑到温度过高不利于现场应用且会增加成本,因此将温度控制在 20~40℃ 之间。

### 2.2.4 搅拌速度对破胶效果的影响

取适量压裂返排液于烧杯中,用  $V(\text{盐酸}):V(\text{水})=1:9$  的盐酸调至 pH 为 7 左右,向其中加入 40 mg/L 生物酶溶液,置于温度为 20℃ 的水浴锅中,搅拌速度分别设置为 0、200、400、600、800 r/min,破胶 2 h 后用 ZNN-D6S 型六速旋转黏度计测定其黏度,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,搅拌可以加速压裂返排液黏度的降低,但不同搅拌速度对生物酶破胶效果影响不同。在无搅拌或搅拌速度较低时,返排液黏度虽然变化不大,但也略有所降低,说明搅拌有利于生物酶与返排液的接触,加快了破胶速度;当搅拌速度在 400~

800 r/min 时,黏度可以控制到 4 mPa·s 以下,破胶速度快、效果好。考虑到现场应用及成本因素,将搅拌速度控制在 400~800 r/min 之间。

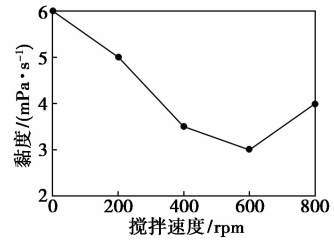


图 5 不同搅拌速度下压裂返排液的黏度

### 2.2.5 破胶时间对破胶效果的影响

由于生物酶投加量、pH、温度、搅拌速度均影响破胶时间,故先通过正交实验确定最佳破胶条件,在最佳条件下确定破胶时间。

## 2.3 正交实验设计

根据单因素考察结果,设计生物酶质量浓度(A)、温度(B)、pH(C)和搅拌速度(D)4个因素,在各因素下分别选取3个水平,以黏度作为指标,设计  $L_9(3^4)$  型正交实验,其正交表如表 2 所示。实验结果及直观分析如表 3 所示。

表 2 正交实验  $L_9(3^4)$  水平表

Level	A/(mg·L <sup>-1</sup> )	B/°C	C	D/(r·min <sup>-1</sup> )
1	20	20	6	400
2	30	30	7	600
3	40	40	8	800

根据实验选取的各个水平并结合  $L_9(3^4)$  正交表顺序,将 9 组实验按照下列顺序分别完成,实验结果及直观分析如表 3 所示。

表 3  $L_9(3^4)$  正交实验结果和直观分析

Test	A	B	C	D	黏度/(mPa·s)
Test 1	1	1	1	1	2.8
Test 2	1	2	2	2	2.4
Test 3	1	3	3	3	2.6
Test 4	2	1	2	3	2.1
Test 5	2	2	3	1	2.1
Test 6	2	3	1	2	2.0
Test 7	3	1	3	2	2.2
Test 8	3	2	1	3	2.0
Test 9	3	3	2	1	1.8
k1	2.60	2.37	2.27	2.23	
k2	2.07	2.17	2.10	2.20	
k3	2.00	2.13	2.30	2.23	
R	0.60	0.23	0.20	0.03	

由表 3 可以看出,Test 6、8、9 的黏度均可控制

在 2.0 mPa·s 以下,说明生物酶能有效降低压裂返排液的黏度,有很好的破胶效果。

直观分析表明,生物酶投加量的极差( $R$ )最大,为 0.60,其次是温度,再次是 pH,极差分别为 0.23 和 0.20,而搅拌速度的极差最小,仅为 0.03。说明生物酶受投加量的影响最明显,搅拌速度对破胶效果影响最小。

对应  $A$  因素列, $k_3 < k_2 < k_1$ ; 对应  $B$  因素列, $k_3 < k_2 < k_1$ ; 对应  $C$  因素列, $k_2 < k_1 < k_3$ ; 对应  $D$  因素列, $k_2 < k_1 = k_2$ 。再根据单因素分析结果,最优方案为  $A_3B_3C_2D_2$ ,即生物酶投加量为 40 mg/L,温度为 40℃,pH 为 7,搅拌速度为 600 r/min。由于方案  $A_3B_3C_2D_2$  并不在正交表里,需对此方案进行验证,验证结果如表 4 所示。

表 4 方案  $A_3B_3C_2D_2$  验证表

时间/min	30	60	90	120	150	180
黏度/(mPa·s)	5.0	3.0	1.8	1.5	1.2	1.2

由表 4 可以看出,方案  $A_3B_3C_2D_2$  可以在 90 min 内将黏度降为 1.8 mPa·s,在 150 min 时黏度仅为 1.2 mPa·s,破胶效果良好;此后,随着破胶时间的增加,返排液黏度不再降低,故将破胶时间确定为 150 min。

破胶后压裂返排液水质分析如表 5 所示。

表 5 破胶后压裂返排液水质分析

pH	含油量/ (mg·L <sup>-1</sup> )	浊度/ NTU	COD/ (mg·L <sup>-1</sup> )	黏度/ (mPa·s)
7.2	42	354.9	2437.6	1.2

由表 5 可知,经破胶处理后返排液的 pH 有所降低,在中性左右;含油量与浊度去除率分别达到 46.1% 及 54.4%;黏度降为 1.2 mPa·s,接近水的黏度;但 COD 仍然较高,还需进行氧化、混凝等处理。

采用生物酶对压裂返排液进行破胶处理,不仅可以快速、高效地降低返排液的黏度;还可以对悬浮物、油等污染物质进行初级去除,减轻后续处理工艺的负荷;同时,调节返排液 pH 至 7~8 左右,有利于絮凝工艺的进行,以达到提高处理效果的目的,可以作为压裂返排液预处理工艺。

### 3 结论

(1) 生物酶具有良好的破胶效果,能耐受高氯离子及硬度,可以快速、高效地降低压裂返排液黏度。

(2) 4 种因素对生物酶破胶效果均有不同的影

响,其影响程度主次顺序为:生物酶投加量 > 温度 > pH > 搅拌速度;最佳破胶条件为:投加量为 40 mg/L,温度为 40℃,pH = 7,搅拌速度为 600 r/min,破胶时间为 150 min。

(3) 破胶后压裂返排液黏度由 102 mPa·s 降为 1.2 mPa·s,油含量和浊度均有所下降,可作为压裂返排液预处理工艺。

### 参考文献

- [1] Lu H, Zhao D, Zhang T, et al. The study of ultrasonic technology in flow-back fracturing fluid treatment [J]. Petroleum Science and Technology, 2014, 32(10): 1233-1240.
- [2] Aminto A, Olson M S. Four-compartment partition model of hazardous components in hydraulic fracturing fluid additives [J]. Natural Gas Science and Engineering, 2012, 7: 16-21.
- [3] Liu D X, Fan M F, Yao L T, et al. A new fracturing fluid with combination of single phase micro-emulsion and gelable polymer system [J]. Petroleum Science and Engineering, 2010, 73(3/4): 267-271.
- [4] 李兰, 杨旭, 杨德敏. 油气田压裂返排液治理技术研究现状 [J]. 环境工程, 2011, 29(4): 54-56.
- [5] 魏立新, 乐昕朋, 王志华, 等. 油田压裂作业污水预处理室内试验研究 [J]. 石油矿场机械, 2012, 41(7): 59-62.
- [6] 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.
- [7] 赵洪彬. 呼伦贝尔油田已建含油污水系统达标处理现场试验 [J]. 油气田地面工程, 2009, 28(3): 27-28.
- [8] 金康鹏, 贺栋, 刘岚, 等. 压裂废水粘度对二氧化锰臭氧催化氧化处理特性的影响 [J]. 环境工程学报, 2013, 10(7): 3719-3724.
- [9] 吕宝, 王晗, 彭波. 川西地区压裂返排液破胶处理工艺研究 [J]. 四川环境, 2013, 32(2): 118-121.
- [10] 王满学, 何静, 杨志刚, 等. 生物酶 SUN-1/过硫酸铵对羟丙基瓜胶压裂液破胶和降解作用 [J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2011, 26(1): 71-75.
- [11] 贺晓军, 李君, 李宁涛, 等. 过硫酸铵与生物酶压裂破胶技术对比研究 [J]. 石油化工应用, 2012, 31(4): 81-83.
- [12] 泮伟, 乌效鸣, 石朋飞, 等. 生物酶破胶水基压裂液影响因素的试验研究 [J]. 安全与环境工程, 2011, 18(6): 119-121.
- [13] 乔彤森. 酶技术和电解氧化技术在废水治理中的应用 [J]. 兰化科技, 1997, 15(4): 265-268.
- [14] 管保山, 刘静, 周晓群, 等. 长庆油气田压裂用生物酶破胶技术及其应用 [J]. 油田化学, 2008, 25(2): 126-129.
- [15] 李风光, 刘音, 牛增前, 等. 生物酶破胶在油气田压裂中的应用 [J]. 石油化工应用, 2014, 33(8): 4-7.
- [16] Hu Ke, Li Chun-xiu, Pan Jiang, et al. Performance of a new thermostable mannanase in breaking guar-based fracturing fluids at high temperatures with little premature degradation [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2014, 172(3): 1215-1226.
- [17] 赵怡. 生物酶用于压裂液破胶的可行性研究 [D]. 西安: 西安石油大学, 2012.
- [18] 张芳. BREAK 生物酶破胶技术研究及应用 [D]. 西安: 西安石油大学, 2013. ■