

# 压裂液余液无害化处理技术及现场应用

吴萌\*, 陈雁南, 渠迎峰, 任必为, 卢毅, 王小宝  
(北京矿冶研究总院, 北京 102600)

**摘要:**对比氧化剂降黏和生物酶降黏技术, 提出以生物酶降黏技术为核心的压裂液余液无害化处理技术。处理后的余液可作为配制压裂液的用水。该技术已经成功用于现场。使用处理后压裂液余液配制的压裂液, 经黏度和抗温抗剪切性能测试, 满足现场使用要求。

**关键词:**压裂液余液, 生物酶, 降黏, 配制压裂液

**中图分类号:**TE357.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)06-0157-03

## Harmless treatment technology of residual fracturing fluid and its application

WU Meng\*, CHEN Yan-nan, QU Ying-feng, REN Bi-wei, LU Yi, WANG Xiao-bao  
(Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 102600, China)

**Abstract:** Compared with the viscosity-decreasing technology using the oxidant and the biological enzyme, a residual fracturing fluid harmless treatment technology with biological enzyme viscosity-decreasing technology as the core technology and post-treatment fracturing fluid as the fracking water is proposed. The technology has been successfully used in field. The fracturing fluid prepared by the residual fracturing fluid after treatment can meet the requirements of the site use, through the test of viscosity and the performance of temperature and shear resistance.

**Key words:** residual fracturing fluid; biological enzyme; viscosity-decreasing; preparation of fracturing fluid

压裂施工是油气田增产的主要手段之一。在压裂施工过程中, 会产生大量的工作废液, 压裂液余液是其中的一种, 是指未添加交联剂的压裂液。余液主要来源有3个方面, 一是由于配方错误而导致的无法使用的压裂液; 二是由于现场施工原因, 无法使用的压裂液; 三是运输压裂液的罐车中剩余的压裂液, 或是冲洗配液池的冲洗液。这种工作废液的特点是, 高黏度、高浊度、高COD含量并含有多种化学添加剂。如果直接外排, 会严重污染环境, 并引起土壤的板结。

目前的处理方式是将其归结于压裂返排液中, 与其他工作废液共同处理<sup>[1]</sup>。虽然压裂液余液和压裂返排液有共同点, 均含有植物胶型稠化剂(瓜尔胶及其衍生物)和压裂用添加剂等, 但是二者也有较多的不同。压裂液余液黏度较高, 大都在30 mPa·s以上, 有些深井的压裂液黏度要在80 mPa·s以上; 其成分及含量均为已知(配制按计量添加)。返排液的黏度较小, 大都在5 mPa·s以下, 其成分与压裂前相比变化较大, 其中部分植物胶型稠化剂在经过高温破胶后, 分子中的大量羟基被氧化成羧基, 并伴随着发生分子键的断裂。此外, 还包括地下的一些物质, 如石油、泥沙和地下水等。压裂液余液处理的核心是降黏技术, 而返排液处理包

括除油、除砂、除悬浮物、除稠化剂分解产物等多种技术。因此, 压裂液余液应该与返排液区别对待, 提出一套简单且实用的处理技术。

根据压裂液余液的特点, 北京矿冶研究总院开发出一套压裂液余液的无害化处理技术。该工艺简单, 处理后的压裂液余液可以再次作为配液用水使用。同时针对余液中的黏土稳定剂KCl等成分可以重复利用。

压裂液的黏度是由压裂液中的稠化剂(瓜尔胶及其衍生物)分子在水合的过程中, 通过分子间氢键的作用形成空间网状结构而产生的<sup>[2]</sup>。压裂液余液的降黏技术的原理就是打破这种空间网状结构, 使水分子从网状结构中分离出来。使用的方法主要是打断分子链。本文中简述了对2种降黏方法的研究, 并提出对压裂液余液无害化处理的工艺路线。

本文中实验以延长油田某采油厂提供的压裂液配方进行实验研究。该压裂液体系包括羟丙基瓜尔胶、助排剂、杀菌剂、pH调节剂和黏土稳定剂(工业级氯化钾)。

## 1 氧化剂破胶

氧化剂降黏技术是使用氧化剂对羟丙基瓜尔胶

分子链进行氧化断裂,使得压裂液破胶降黏。在压裂液体系中常用的氧化剂为过硫酸铵。过硫酸根在一定温度下分解产生硫酸根自由基<sup>[3]</sup>,自由基与瓜尔胶分子中的缩醛键反应导致瓜尔胶分子链断裂。这个反应是一个链式反应,降黏破胶的效率很高。其缺点是过硫酸铵氧化作用具有温度依赖性<sup>[4]</sup>。如表 1<sup>[4]</sup>所示,在低温条件下过硫酸铵作用效果不理想,主要是因为过硫酸铵氧化作用的活化温度在 51.7℃。当体系温度达到并超过这个温度,破胶速度增加明显。在实际应用中过硫酸铵氧化破胶降黏存在明显的不足,一是常温破胶时间较长,如果通过

表 1 不同质量分数过硫酸铵在不同温度的对压裂液的破胶时间

温度/ ℃	破胶时间/h		
	质量分数 0.1%	质量分数 0.3%	质量分数 1.0%
30~35	48	32	25
40~45	24	19	16
45~50	15	9	3
50~55	4	<2	<2

表 2 在 40℃时,不同浓度和不同时间,生物酶破胶的降黏结果

浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	黏度/(mPa·s)									
	0 min	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min	120 min	140 min	160 min	180 min
200	26.4	6.6	4.95	4.95	3.3	3.3	3.3	1.65	1.65	0
400	26.4	4.95	3.3	3.3	1.65	1.65	0			
600	26.4	4.95	3.3	1.65	1.65	0				
800	26.4	3.3	1.65	1.65	0					

表 3 在 25℃时,不同浓度和不同时间,生物酶破胶的降黏结果

浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	黏度/(mPa·s)									
	0 min	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min	120 min	140 min	160 min	180 min
200	29.7	6.6	4.95	4.95	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
400	33	6.6	4.95	4.95	3.3	3.3	1.65	1.65	0	
600	29.7	4.95	3.3	3.3	3.3	1.65	0			
800	29.7	3.3	3.3	1.65	0					

表 4 在 5℃时,不同浓度和不同时间,生物酶破胶的降黏结果

浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	黏度/(mPa·s)									
	0 min	20 min	40 min	60 min	80 min	100 min	120 min	140 min	160 min	180 min
200	36.3	19.8	13.2	11.55	9.9	9.9	8.25	8.25	6.6	6.6
400	36.3	14.85	9.9	9.9	8.25	6.6	6.6	6.6	3.3	1.65
600	39.6	13.2	9.9	8.25	8.25	6.6	3.3	3.3	0	
800	36.3	11.55	8.25	6.6	4.95	3.3	0			

提高温度来提高破胶速度,会消耗大量的能源;二是破胶后会存在少量破胶剂,影响后续使用。因此,在余液破胶降黏时,不宜使用过硫酸铵氧化剂。

## 2 生物酶破胶

生物酶破胶技术主要是利用高效的定位降解技术,针对压裂液中羟丙基瓜尔胶(或瓜尔胶)分子的主要成分半乳甘露聚糖的 $\beta$ -1,4-糖苷键和 $\alpha$ -1,6-糖苷键进行水解断链,使多糖高分子变为低聚糖,甚至二糖或单糖,这样破坏了由多糖水合建立起来的网状结构,实现压裂液的降黏<sup>[5]</sup>。

本工艺使用 BK-M-1 生物酶,其对温度和 pH 均有较广的适用范围。如表 2~表 4 所示,在 40、25、5℃下生物酶可以保持较高的活性。在 40℃和 25℃时 20~40 min 内可以将余液黏度降至 5 mPa·s 以内,在 5℃时,120 min 左右也可以将黏度降至 5 mPa·s 以内。对于不同 pH 条件下对于压裂液的降解如表 5 所示,在 pH 在 6.0~10.5 均可以在较短的时间内完成破胶。

表5 不同浓度的生物酶在不同 pH 条件下的降黏结果(25℃,40 min)

浓度/ (mg·L <sup>-1</sup> )	黏度/(mPa·s)						
	pH 6.1	pH 6.7	pH 7.1	pH 7.9	pH 8.5	pH 9.7	pH 10.5
200	4.95	4.95	4.95	4.95	4.95	6.6	6.6
400	4.95	4.95	4.95	4.95	4.95	4.95	4.95
600	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3

生物酶破胶技术可以很好地应用于压裂液余液的降黏工艺,再结合固液分离和过滤工艺,可形成一套高效的余液无害化处理技术。基本工艺流程如图1所示。

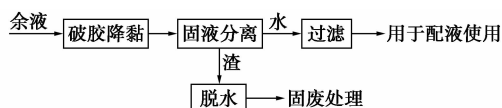


图1 压裂液余液无害化处理工艺流程

### 3 现场应用

2012—2014年间,以生物酶降黏技术为核心的压裂液余液无害化处理技术已成功地应用在延长多个采油厂。该项技术已与压裂液配液技术有机结合,形成了压裂液配液技术-压裂液余液处理技术-再配液技术的闭合循环。

2013年9月对延长某采油厂压裂液配液站的余液处理车间进行试生产,处理规模3 m<sup>3</sup>/h,共处理压裂液余液40 t。

本次试生产的压裂液余液主要成分包括0.33%羟丙基瓜尔胶+0.3%助排剂+0.16%杀菌剂+0.3%黏土稳定剂(工业级氯化钾)。

表6为余液处理前后的技术指标对比。使用处理后余液配制压裂液,压裂液的配方为:0.33%羟丙基瓜尔胶+0.3%助排剂+0.16%杀菌剂+黏土稳定剂(工业级氯化钾),交联剂为1%的硼砂,交联比为20:1。配方中的氯化钾根据用水比例适当添加。黏度测试使用美国Fann公司的Fann35型旋转黏度计;抗温抗剪切测试使用德国Haake的RS75控制应力流变仪,测试条件为60℃,1.5 h,170 s<sup>-1</sup>。

表6 压裂液余液处理前后指标对比

技术指标	外观	黏度/(mPa·s)	pH	K <sup>+</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )
处理前	混浊	33	8.5	—
处理后	清澈透明	0	8.2	1130

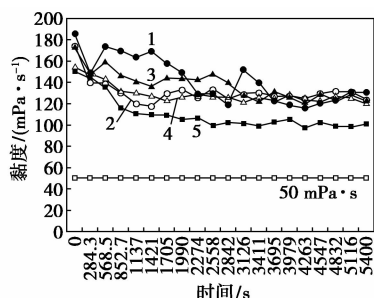
在配液时,使用处理后余液和洛河水(现场正

常配液用水),压裂液的黏度和挑挂性能一样,如表7所示。

表7 压裂液黏度和挑挂性

配液用水	黏度/(mPa·s)	挑挂性
洛河水	33	可用玻璃棒调挂
90%洛河水+10%处理后余液	33	可用玻璃棒调挂
75%洛河水+25%处理后余液	33	可用玻璃棒调挂
50%洛河水+50%处理后余液	33	可用玻璃棒调挂
处理后余液	33	可用玻璃棒调挂

图2为处理后的压裂余液单独作为配液用水,以及和洛河水按一定比例混合后作为配液用水时,配制的压裂液交联后的抗温抗剪切性能。与洛河水比较,单独使用处理后余液,抗温抗剪切性能略有下降,整体约降低20 mPa·s,但仍能满足使用要求。对比每日的配液用水量,余液处理后水量较少,需要添加正常配液用水使用。通过测试,在3种比例条件下制备的压裂液抗温抗剪切性能与洛河水相比差别不大。因此,处理后的余液在单独使用或是与正常配液用水混合使用,抗温抗剪切性能均能满足标准(SY/T 5107—2005)要求,即黏度大于50 mPa·s,如图2所示。



1—洛河水;2—10%余液;3—25%余液;  
4—50%余液;5—100%余液

图2 处理后余液用于配液时,冻胶的抗温抗剪切性能

### 参考文献

- [1] 方宁军,王宝辉,高玺莹. 残余压裂液污染防治技术综述[J]. 辽宁化工,2009,38(9):667-669.
- [2] 蒋建新,张卫明,朱莉伟,等. 半乳甘露聚糖型植物胶的研究进展[J]. 中国野生植物资源,2001,20(4):1-5.
- [3] 杨世迎,杨鑫,王萍,等. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展[J]. 现代化工,2009,29(4):13-19.
- [4] 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.
- [5] 营红磊,张卫明,蒋建新,等. 半乳甘露聚糖胶酶法改性研究进展[J]. 中国野生植物资源,2009,28(2):5-10. ■