

# 压裂返排液催化氧化处理技术研究

李汉周,纪艳娟,林 刚,庄建全

(中国石化江苏油田分公司石油工程技术研究院,江苏 扬州 225009)

**摘要:**压裂返排液是油水气井压裂作业中产生的废液,具有成分复杂、粘度大、COD高、处理难度大的特点。针对压裂返排液难降解的问题,通过多种氧化剂的筛选试验,优选Fenton试剂作为主要处理剂。为了进一步提高处理剂对压裂返排液的降粘率及色度去除率,进行了催化剂及其应用条件的研究,以G6-90井压裂返排液为处理对象进行试验。结果表明:Fenton催化氧化技术在pH为3~4、氧化时间为40 min的条件下降粘率达到85%以上。

**关键词:**压裂返排液 Fenton试剂 催化氧化 降粘率 色度

**中图分类号:**TE39 **文献标志码:**A

## Study on catalytic oxidation treatment of fracturing fluid

LI Hanzhou, JI Yanjuan, LIN Gang, ZHUANG Jianquan

(Petroleum Engineering Technology Research Institute of Jiangsu Oilfield Company, SINOPEC, Yangzhou 225009, China)

**Abstract:** Fracturing flow-back fluid is a kind of waste fluid produced in oil well fracturing. It has characteristics of complex composition, high viscosity, high COD, big difficulty in treatment. Aiming at the problem of hard-degraded fracturing fluid, the screening test of oxidants was conducted to select Fenton reagent as main treatment agent. In order to further improve the viscosity reducing rate and chroma removal rate of fracturing flow-back fluid, it was carried out studies on catalyst and its application conditions. The samples from G6-90 well were taken as the treatment object. The results indicated that Fenton catalytic oxidation technology has a viscosity reducing rate of more than 85% under the conditions of pH 3-4 and oxidation time of 40 min.

**Key words:** fracturing flow-back fluid; Fenton reagent; catalytic oxidation; viscosity reducing rate; chroma

压裂是各油田普遍采用的低渗透油水气井增产措施之一<sup>[1]</sup>,压裂作业结束后,从地层返排出来的废液是一种包含固体悬浮物(岩石碎屑、陶粒砂、破胶残渣及水不溶物)、原油、细菌、无机物和有机物的复杂多相分散体系。具有成分复杂、化学剂种类多、COD高、粘度大(放喷液粘度达20 mPa·s以上)、乳化程度高、稳定性好、处理难度大等特点。常规的处理方法往往工艺复杂,技术条件要求较高,并且可能会造成二次污染。

近年来的许多研究表明,处理油田压裂返排液的关键是去除其中的胍胶,降低污水的粘度,打破水体稳定性<sup>[2]</sup>。压裂返排液中的胍胶等高分子物质的降解,可采用化学氧化降解、微生物降解等方法。微生物降解生态环保,但周期较长,寻找优势菌种困难。所以在实际应用中,主要采用化学氧化降解方法,通过对比各类氧化方法的效果、作用时间、原料来源、操作繁简以及运行成本等综合因素,选用Fenton试剂

来进行压裂返排液的处理。Fenton试剂主要将废水中部分较难降解的有机物先进行预氧化,由于反应产生的·OH具有极强的氧化性,因此可提高有机物的反应特性,它能在较短时间内分解或耦合废水中的有毒有害或难以生物降解的有机物<sup>[2]</sup>,不会造成二次污染,有利于后续处理。重点研究了Fenton氧化处理压裂返排液的最优条件,通过优选催化剂类型及浓度,显著提高Fenton试剂处理效率。

## 1 材料与方法

### 1.1 水样采集

压裂返排液的成分随时间的推移变化非常大,

收稿日期:2018-10-31;改回日期:2018-11-07。

第一作者简介:李汉周(1969—),研究员,现从事油气开采、注水和地面工程方面的研究和管理。E-mail: lih.z. jsyt@sinopec.com。

初期压裂返排液主要是井筒中的顶替液,具有较高的粘度,矿化度与压裂液配制用水接近。中后期压裂返排液在一定的时间和地层温度下,压裂液逐渐完全破胶,粘度下降为 2 mPa·s 左右,并且由于地层水的返出,矿化度随之上升,同时含油量也有所增加。本文分别采集 G6-90 井初期和中后期两种压裂返排液,实验前按比例进行混合待用。

1.2 水质分析

离子含量按照《油气田水分析方法 SY/T5523-2000》测定;悬浮物含量、含油量按照《碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法 SY/T 5329-94》测定;COD 采用国家标准《水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法 GB 11914-894》测定;粘度采用 Brookfield DV-II 粘度计测定;色度利用紫外分光光度计测定;pH 采用英格泰电子科技有限公司的数显 pH 计测定。

1.3 实验方法

氧化实验:以废水的降粘率和色度去除率为指标,考察次氯酸钠、双氧水、Fenton 试剂等三种氧化剂的类型及浓度、pH、氧化时间等对压裂废液处理效果的影响,确定最优的氧化方案。

催化实验:在最优氧化方案下,向压裂返排液中加入一定浓度的催化剂,以废水的降粘率和色度去除率为指标,考察催化剂对其处理效果的影响。

2 实验结果与分析

2.1 水样特性分析

取按比例混合后的压裂返排液样品,分析其水样特性,见表 1。

表 1 压裂返排液水性分析结果

检测项目	测定结果
含油量/(mg·L <sup>-1</sup> )	37.25
悬浮物含量/(mg·L <sup>-1</sup> )	2 490
色度/度	1 330
粘度/(mPa·s)	18.09
S <sup>2</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	70.88
pH	6.5
腐蚀速率/(mm·a <sup>-1</sup> )	0.043
矿化度/(mg·L <sup>-1</sup> )	2 472.15

2.2 氧化剂优选

取 G6-90 井压裂返排液样品,以粘度和色度为指标,考察次氯酸钠、双氧水、Fenton 试剂氧化 1 h 的降粘和除色效果,实验结果见图 1、图 2。

由图 1 可知,在加药量 0.1%~0.6% 变化过程中,随着氧化剂加量增大,次氯酸钠降粘率逐渐提高并在 0.4% 达到最大值,为 44.46%。双氧水虽然一直增加,降粘率在 0.3% 之后增加幅度变小,且未超过 25%。而 Fenton 试剂降粘率明显高于次氯酸钠和双氧水,最高时可达 92.03%。由图 2 所示,这三种氧化剂在氧化过程中对色度去除效果不明显,后端可通过絮凝沉淀来降低色度。

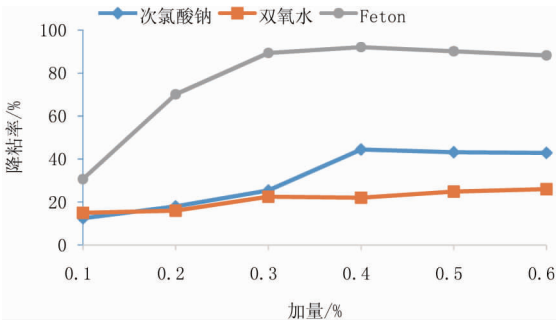


图 1 氧化剂加量对降粘率的影响

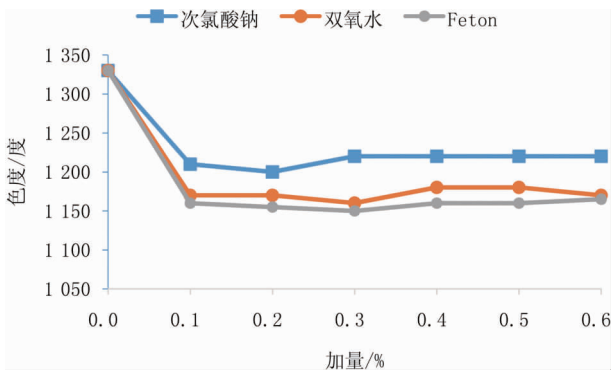


图 2 氧化剂加量对色度的影响

2.3 Fenton 氧化处理条件优化

Fenton 氧化过程中的自由基理论认为 Fenton 体系中通过催化产生羟基自由基·OH 来氧化有机物分子,将有机物分子最终分解为二氧化碳和水等小分子物质,废水的 pH 值、Fe<sup>2+</sup> 的浓度、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度和体系的反应时间等都是 Fenton 氧化中有机物降解效果的影响因素。Fenton 氧化降解有机物效果的影响因素随废水水质的变化而变化,对于某一特定废水,必须通过具体试验才能确定各影响因素的具体数值<sup>[4]</sup>。

2.3.1 FeSO<sub>4</sub> 加量

双氧水加量为压裂返排液体积的 0.3%,硫酸亚铁加量为 20~160 mg/L,调节污水 pH 为 3,氧化时间为 1 h,实验结果如图 3 所示:硫酸亚铁加量在 20~160 mg/L 范围内,压裂废液黏度由 18.1 mPa·s 降至 1.93 mPa·s,降粘效果较次氯酸钠与双氧水有大幅

提高,降粘率最大接近 90%;而色度在二价铁低浓度时相对于原水样有所降低,但随着二价铁离子含量增大,色度逐渐增大,这主要是因为  $\text{Fe}^{2+}$  转化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  含量增加所致。

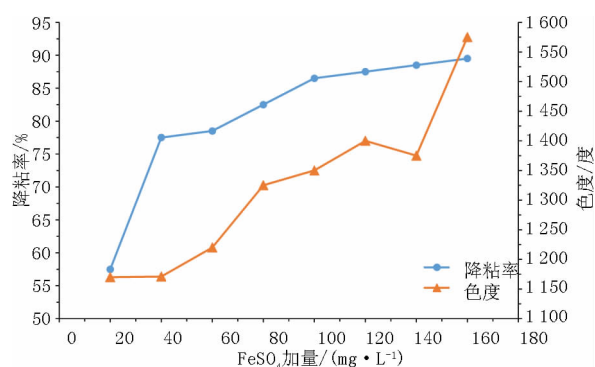


图3 硫酸亚铁加量对 Fenton 氧化降粘、除色效果的影响

### 2.3.2 pH 值

双氧水加量 0.3%,硫酸亚铁加量为 140 mg/L,分别调节 pH 为 2、3、4、5、6,氧化时间为 1 h,如图 4 所示,随着 pH 值增大降粘率先增大后减小,pH 值在 3~4 之间 Fenton 氧化降粘效果较好,而色度有所增大。

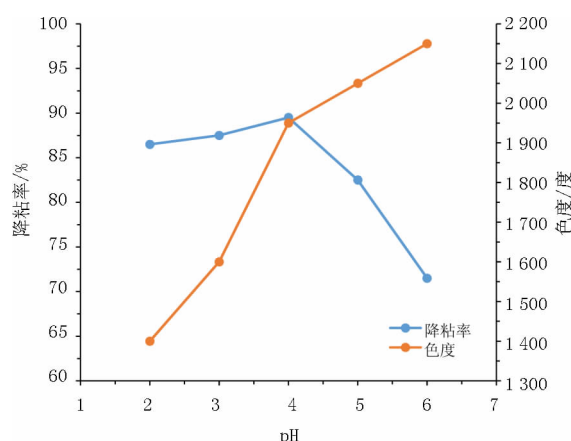


图4 pH 值对 Fenton 氧化降粘、除色效果的影响

### 2.3.3 氧化时间

双氧水加量 0.3%,硫酸亚铁加量为 140 mg/L, pH 为 3,氧化时间为 20~120 min,实验结果如图 5 所示。随着氧化时间由 20 min 增大至 120 min,降粘率由 87.47% 增大至 90.52%,虽逐渐增大,幅度较小,达到较好氧化效果所需时间较长,所以下步进行催化剂的优选,提高反应速率。

### 2.4 催化剂的优选

分别取 1#、2#、3#催化剂,加量与 Fenton 试剂中  $\text{Fe}^{2+}$  加量相同,均为 140 mg/L。先调 pH 值为 3,后加 1#、2#、3#和  $\text{Fe}^{2+}$ ,再加 0.3% 双氧水,考察不同催化剂随氧化时间增加对双氧水氧化降粘效果的影响,

结果如图 6 所示。1#、3#作为辅助催化剂对 Fenton 试剂氧化性能具有促进作用,有效缩短了 Fenton 氧化时间。通过 Fenton + 1#和 Fenton + 3#以及 Fenton + 3# + 1#催化,Fenton 氧化降粘效果明显提高。由于 1#催化剂中的离子不稳定,极易氧化,故实际操作中考虑使用 3#辅助催化 Fenton 试剂,可在 40 min 以内将降粘率有效控制在 85% 以上。絮凝沉淀 30 min 后,色度降至 84 度,色度去除率达到 93.7%。

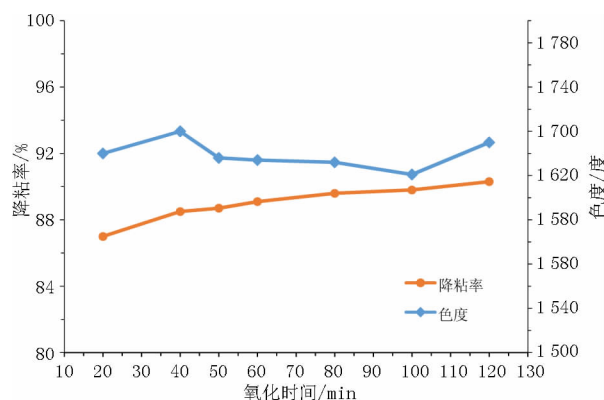


图5 氧化时间对 Fenton 氧化降粘、除色效果的影响

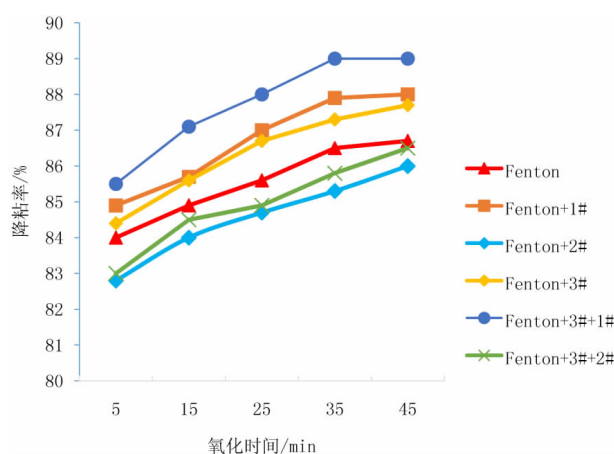


图6 催化剂对 Fenton 试剂的催化效果

## 3 结论

(1) 比较了  $\text{NaClO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、Fenton 三种氧化剂对压裂返排液样品的处理效果,其中 Fenton 试剂降粘效果最好。

(2) 采用 3#催化剂辅助催化 Fenton 试剂,提高了 Fenton 试剂的处理效率,时间从 1 h 缩短至 40 min 以内,降粘率控制在 85% 以上。

(3) 研究表明,Fenton 催化氧化是一种快速、有效的压裂返排液处理技术,值得进一步研究和推广。

参考文献:

(下转第 84 页)

施工总费用节约 10 ~ 15 万元。

## 2.2 W11-11 井施工效果

W11-11 井为注水井,位于高邮凹陷北斜坡赤岸构造 W11 断块,生产层位  $E_1f_{2+1}$ ,措施前注水方式为合注,注入水水质为清水。平均孔隙度为 9.2%,渗透率为  $1.52 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ ,射孔段为 2 107.3 ~ 2 170.9 m,共 22.8 m,投注后注水压力很快由 15 MPa 上升至 21.2 MPa,注水量由  $45 \text{ m}^3/\text{d}$  下降至  $20 \text{ m}^3/\text{d}$ 。

2016 年 8 月,采用在线酸化施工,共注入酸液  $8 \text{ m}^3$ ,酸水比为 1:2 至 1:6,用注水泵来水稀释后的酸液总量约为  $42 \text{ m}^3$ ,累计施工时间 15 h。施工后,注水压力降低至 13.6 MPa,注水量提高至  $35 \text{ m}^3/\text{d}$ 。2016 年 10 月,井组动液面下降的趋势得到控制,12 月初井组日增油 1.6 t(见图 4)。至 2018 年 5 月,累计增注约  $5\,000 \text{ m}^3$ ,有效期 20 个月。

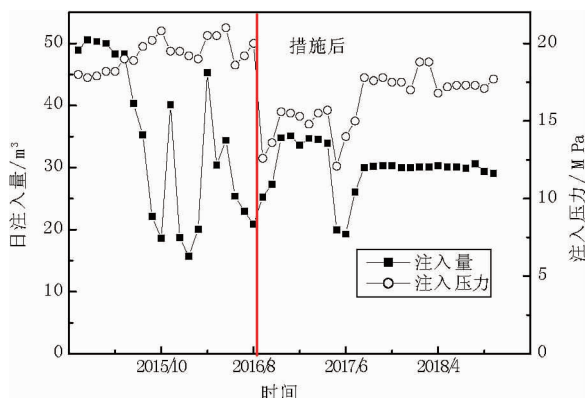


图 4 W11-11 井月度生产曲线

## 3 结论

(1)研发的在线酸化体系 FH-1 具有较好的配伍性、缓速性能、抑制二次沉淀性能、岩心溶蚀性及缓蚀性能,能满足在线酸化解堵施工。

(2)注水井在线酸化技术在江苏油田成功应用 30 井次,累计增注  $1.05 \times 10^5 \text{ m}^3$ ,平均单井降压 4.5 MPa,取得良好的降压增注效果,且周边油井见效明显。

(3)现场应用及实验结果表明,针对高压欠注井,注水井在线酸化是有效的降压增注技术,具有较好的推广应用前景。

### 参考文献:

- [1] Chike U, Awolekeo, Linus N. Solvent/acid blend provides economic single step matrix acidizing success for fines and organic damage removal in sandstone reservoirs: A niger - delta case study [C]. SPE 90798, 2004.
- [2] Mahmoud M A, Bageri B S. A new diversion technique to remove the formation damage from maximum reservoir contact and extended reach wells in sandstone reservoirs [C]. SPE 165163, 2013.
- [3] Rae P J, Portman L N, Acorda E P R, et al. Use of single - step 9% HF in geothermal well stimulation [C]. SPE 108025, 2007.
- [4] Nasr - El - Din H A, Samuel M M, Kelkar S K. Investigation of a new single - stage sandstone acidizing fluid for high temperature formations [C]. SPE 107636, 2007.
- [5] Al - Harbi B G, Al - Dahlan M N, Al - Khaldi M H, et al. Evaluation of organic - hydrofluoric acid mixtures for sandstone acidizing [C]. IPTC16967, 2013.
- [6] 刘平礼,张璐,潘亿勇,等. 海上油田注水井单步法在线酸化技术[J]. 西南石油大学学报:自然科学版, 2014. 36(5):148 - 154.
- [7] 汪本武,刘平礼,张璐,等. 一种单步法在线酸化酸液体系研究及应用[J]. 石油与天然气化工, 2015. 44(3):79 - 83.
- [8] 李锦超,王凯,张文鹏,等. 复合酸在线酸化技术在蓬莱 19-3 油田应用[J]. 精细石油化工进展, 2015. 16(5):9 - 11.
- [9] 孟令浩,郑艳芬,张娟,等. 注水井微弱酸在线酸化增注技术研究[J]. 石油化工应用, 2013. 32(1):31 - 33.
- [10] 沈淑英,魏艳,赵梅,等. 整合铁离子能力测定方法比较[J]. 印染助剂, 2009, 26(7):50 - 52.

(编辑 韩 枫)

(上接第 80 页)

- [1] 万里平,李治平,王传军,等. 油田压裂液无害化处理实验研究[J]. 河南石油, 2002, 16(2):39.
- [2] 顾雪凡,秦芳玲,屈撑囤,等. Fenton 试剂降解 PAM 催化剂的研究[J]. 油气田环境保护, 2012, 22(3):15.
- [3] 张洁,胡龙刚,陈刚,等. 较高 pH 值下应用 Fenton 体系降解瓜胶研究[J]. 石油化工应用, 2015, 34(11):92 - 95.
- [4] 王银川. 化学强化城市污水一级处理的机理研究[J]. 市政技术, 2005, 04:258 - 261.

- [5] 赵攀,任伟,康帅. Fenton 氧化处理酸化压裂废液的研究[J]. 石油天然气学报, 2014, 36(11):243 - 245.
- [6] 耿红涛,宋营坤,季永新. 油田压裂废液处理技术研究[J]. 化工时刊, 2005, 19(8):15 - 17.
- [7] 杜贵君. 油田压裂返排液处理技术实验研究[J]. 油气田环境保护, 2012, 22(4):55 - 57.
- [8] 李彦,李珊,屈撑囤. UV/Fenton 及其草酸盐体系处理压裂废液的研究[J]. 广州化工, 2014, 42(19):69 - 70.

(编辑 韩 枫)