



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102145952 A

(43) 申请公布日 2011.08.10

(21) 申请号 201010525171.8

(22) 申请日 2010.10.29

(71) 申请人 中国石油集团川庆钻探工程有限公  
司

地址 610051 四川省成都市成华区府青路 1  
段 3 号川庆钻探公司科技信息处

(72) 发明人 孙虎 刘国良 张冕 廖乐军

(74) 专利代理机构 成都天嘉专利事务所(普通  
合伙) 51211

代理人 毛光军

(51) Int. Cl.

C02F 9/08(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 1/72(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,包括如下步骤:a、絮凝后的压裂反排液 100ml 中加入 1-10g 吸附剂,在微波功率为 150-750W 的条件下微波催化 1-15 分钟;b、过滤后加入芬顿试剂再在微波功率为 150-750W 的条件下微波 1-15 分钟;c、调节 pH 为 10-14,过滤后再加入 1-5g 吸附剂并在微波功率为 150-750W 的条件下微波 1-15 分钟;d、过滤得到处理的压裂反排液。本发明采用微波催化技术来加快氧化和吸附过程,从而加快氧化和吸附速度,提高氧化和吸附的效率,可实现压裂反排液的连续化和半连续化处理。

1. 一种微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,其特征在于,包括如下步骤:  
a、絮凝后的压裂反排液 100ml 中加入 1-10g 吸附剂,在微波功率为 150-750W 的条件下微波催化 1-15 分钟;b、过滤后加入芬顿试剂再在微波功率为 150-750W 的条件下微波 1-15 分钟;c、调节 PH 为 10-14,过滤后再加入 1-5g 吸附剂并在微波功率为 150-750W 的条件下微波 1-15 分钟;d、过滤得到处理的压裂反排液。

2. 根据权利要求 1 所述的微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,其特征在于:所述的吸附剂为粉末氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种或几种按任意比例的混合物。

3. 根据权利要求 1 所述的微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,其特征在于:所述的芬顿试剂为 1-7ml  $H_2O_2$  和 0.1-1g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,且先加入  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  再加入  $H_2O_2$ 。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,其特征在于:所述调节 PH 为 10-14 是加入的 10%NaOH 溶液。

5. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,其特征在于:所述絮凝后的压裂反排液的原始 COD 值为 5000-6000 mg/L,PH 值为 7-11,粘度为 12-18mPa·s。

6. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,其特征在于:所述压裂反排液经芬顿试剂氧化再调节 PH 为 10-14 后,搅拌 1-10 分钟并静置 1-20 分钟后再过滤。

## 微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,属于石油开采污水处理领域。

### 背景技术

[0002] 地层压裂作业中排出的残余压裂液中,含有增稠剂(如胍胶)、甲醛、石油类和各种添加剂。如果压裂作业中排出的压裂液不经过处理而外排,将会对周围环境造成极大的危害,尤其是对农作物、植物及灌溉、饮用水系统造成污染。压裂液中气味十分难闻,其中大量的有机物很难去除。一般压裂液具有高稳定性、高粘度和高 COD 等特点。由于添加剂种类繁多,压裂液的净化处理相对来说很困难。

[0003] 一般压裂反排液的主要处理方法有:

1、生化处理:例如在文献“何红梅,生物法处理压裂反排液的实验研究,《西南石油大学学报》,2004(4)”中,主要是将作业后得到的压裂反排液储存在废液池中。利用微生物的生命活动过程,对废水中的污染物进行转移和转化作用,从而使废水得到净化的处理方法。微生物如果能以废水中污染物作为营养源,经过分解和合成代谢作用,降解污染物而达到污水处理效果。这种方法缺点是,压裂反排液中成分多样而复杂的,生化性很差,所以能找到分解所有污染物的微生物很困难,效果差,而且处理时间很长,一般需要半个月甚至更长,投资大,成本高。

[0004] 2、絮凝和吸附:例如在文献“《化工时刊》2003,17(11)”中,主要是将利用无机和有机絮凝剂,高分子絮凝剂,活性炭等有絮凝和吸附能力的试剂对压裂反排液的处理,可使压裂反排液的 COD<sub>Cr</sub> 值从 2 298 mg/L 下降到 597mg/L, COD 的去除率达 74%,处理后废水水质大大得到改善,为后续处理减轻了负担,具有很好的实用价值。此种方法处理能力有限,一般只作为预处理方法。

[0005] 3、化学氧化:例如在文献“涂磊,压裂返排液物理化学法达标治理研究,《西南石油大学学报》,2007(11)”中,这是目前压裂反排液处理和降低 COD 最有效和最核心的方法。常用的氧化剂有高锰酸钾、O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、ClO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、NaClO、HClO、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> 等,其中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> 组成的芬顿试剂及类芬顿试剂是非常有效的氧化剂。为了降低成本和处理时间,一般对于高 COD 值的压裂反排液来说,化学方法与其他方法联用才可有效处理压裂反排液,处理时间需要 6-7 个小时,成本较高。

[0006] 4、化学氧化,例如中国专利文献“冯久志,压裂反排液回收处理工艺,中国专利,200610010499X,公开号,CN1915867”中,絮凝和吸附,生化处理等各种方法联合使用:化学氧化效果好,时间短,但处理成本高,对高 COD 值的污水处理效果较差;絮凝和吸附一般作为预处理效果好;生化处理效果好,但处理时间长,单一一种处理方法很难能够很好处理压裂反排液,在实际生产中通常将这几种方法联合使用。利用絮凝,氧化,絮凝方法可以将压裂反排液达到国家排放标准。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的是针对现有压裂反排液处理技术存在的上述不足,提供一种微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,本发明采用微波催化技术来加快氧化和吸附过程,从而加快氧化和吸附速度,提高氧化和吸附的效率,可实现压裂反排液的连续化和半连续化处理。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

一种微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,其特征在于,包括如下步骤:a、絮凝后的压裂反排液 100ml 中加入 1-10g 吸附剂,在微波功率为 150-750W 的条件下微波催化 1-15 分钟;b、过滤后加入芬顿试剂再在微波功率为 150-750W 的条件下微波 1-15 分钟;c、调节 PH 为 10-14,过滤后再加入 1-5g 吸附剂并在微波功率为 150-750W 的条件下微波 1-15 分钟;d、过滤得到处理的压裂反排液。

[0009] 所述的吸附剂为粉末氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种或几种按任意比例的混合物。

[0010] 所述的芬顿试剂为 1-7ml  $H_2O_2$  和 0.1-1g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,且先加入  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  再加入  $H_2O_2$ 。

[0011] 所述调节 PH 为 10-14 是加入的 10%NaOH 溶液。

[0012] 所述絮凝后的压裂反排液的原始 COD 值为 5000-6000 mg/L, PH 值 7-11,粘度为 12-18mPa·s。

[0013] 所述压裂反排液经芬顿试剂氧化再调节 PH 为 10-14 后,搅拌 1-10 分钟并静置 1-20 分钟后再过滤。

[0014] 采用本发明的优点在于:

一、本发明采用微波催化技术来加快氧化和吸附过程,从而加快氧化和吸附速度,提高氧化和吸附的效率,可实现压裂反排液的连续化和半连续化处理,投资小,成本低,处理速度很快,效率高。

[0015] 二、本发明中,絮凝后的压裂反排液的原始 COD 值为 5000-6000 mg/L, PH 值 7-11,粘度为 12-18mPa·s,絮凝后压裂反排液的初始 PH 值为 7-11,正好是氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种或几种物质发挥吸附功能的适宜 PH,经第一次氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种或几种物质微波催化吸附后,体系的 PH 降低为 1-6,也是下一步微波催化芬顿试剂氧化的适宜 PH。

[0016] 三、本发明中,芬顿试剂氧化后加 NaOH 调节 PH 为 10-14 后,搅拌 1-10 分钟静置 1-20 分钟后再过滤即可除去红褐色  $Fe(OH)_3$  沉淀。

[0017] 四、本发明中,第二次加入氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种或几种物质的吸附剂后微波过程中使得处理液里未反应的二价铁离子被吸附除去,避免还原性二价铁离子造成 COD 升高,省去曝气过程。

[0018] 二、本发明中,通过微波催化作用,氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种或几种物质发挥作用的时间不但显著减少,而且用量也显著较少,效果反而有所提高,

三、本发明中,通过微波催化氧化作用,芬顿试剂发挥氧化作用的时间显著减小,可操作性显著增加,

四、本发明中,通过采用氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种或几种物质,芬顿试

剂氧化处理这样方法,可以有效处理压裂反排液,它投资小,运行成本低,效率高,简便,可用于石油开采污水处理行业。

[0019] 五、在微波催化氧化下,利用氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种物质或几种和芬顿试剂吸附和氧化,可以将 COD 值高达 5250 mg/L 和色度很差的压裂反排液处理成 COD 值为 140mg/L 的澄清的溶液,达到国家二级排放标准且可重复利用,适用于井下作业压裂施工返排液的无害化处理。

[0020] 六、本发明能对井下作业污水进行有效的处理,使其达标排放或再利用,不仅消除了环境污染,节约水资源,而且可以降低井下作业成本、保障油气田的正常生产和可持续发展,不仅具有明显的经济效益,而且具有重要的社会效益,具有很大的推广应用前景,同时对于石油行业其它污水处理技术都有指导意义。

### 具体实施方式

#### [0021] 实施例 1:

一种微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,包括如下步骤:a、絮凝后的压裂反排液 100ml 中加入 1g 吸附剂,在微波功率为 750W 的条件下微波催化 15 分钟;b、过滤后加入芬顿试剂再在微波功率为 750W 的条件下微波 1 分钟;c、调节 PH 为 10,过滤后再加入 1g 吸附剂并在微波功率为 750W 的条件下微波 15 分钟;d、过滤得到处理的压裂反排液。

[0022] 其中,吸附剂为粉末氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种或几种按任意比例的混合物。

[0023] 芬顿试剂为 7ml  $H_2O_2$  和 0.1g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,且先加入  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  再加入  $H_2O_2$ 。另外,调节 PH 为 10 是加入的 10%NaOH 溶液。

[0024] 絮凝后的压裂反排液的原始 COD 值为 5000-6000 mg/L, PH 值 7-11,粘度为 12-18mPa·s。

[0025] 压裂反排液经芬顿试剂氧化再调节 PH 为 10 后,搅拌 10 分钟并静置 1 分钟后再过滤。

#### [0026] 实施例 2

一种微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,包括如下步骤:a、絮凝后的压裂反排液 100ml 中加入 10g 吸附剂,在微波功率为 150W 的条件下微波催化 1 分钟;b、过滤后加入芬顿试剂再在微波功率为 150W 的条件下微波 1 分钟;c、调节 PH 为 14,过滤后再加入 5g 吸附剂并在微波功率为 15W 的条件下微波 1 分钟;d、过滤得到处理的压裂反排液。

[0027] 其中,吸附剂为粉末氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种或几种按任意比例的混合物。

[0028] 芬顿试剂为 1ml  $H_2O_2$  和 1g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,且先加入  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  再加入  $H_2O_2$ 。调节 PH 为 14 是加入的 10%NaOH 溶液,但并不局限于 NaOH 溶液。

[0029] 絮凝后的压裂反排液的原始 COD 值为 5000-6000 mg/L, PH 值 7-11,粘度为 12-18mPa·s。

[0030] 压裂反排液经芬顿试剂氧化再调节 PH 为 14 后,搅拌 1 分钟并静置 20 分钟后再过滤。

#### [0031] 实施例 3

一种微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,包括如下步骤:a、絮凝后的压裂反排液 100ml 中加入 5g 吸附剂,在微波功率为 500W 的条件下微波催化 8 分钟;b、过滤后加入芬顿试剂再在微波功率为 500W 的条件下微波 10 分钟;c、调节 PH 为 12,过滤后再加入 3g 吸附剂并在微波功率为 500W 的条件下微波 8 分钟;d、过滤得到处理的压裂反排液。

[0032] 其中,吸附剂为粉末氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种或几种按任意比例的混合物。

[0033] 所述的芬顿试剂为 4ml  $H_2O_2$  和 0.7g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,且先加入  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  再加入  $H_2O_2$ 。调节 PH 为 12 是加入的 10%NaOH 溶液。

[0034] 絮凝后的压裂反排液的原始 COD 值为 5000-6000 mg/ L, PH 值 7-11,粘度为 12-18mPa · s。

[0035] 压裂反排液经芬顿试剂氧化再调节 PH 为 12 后,搅拌 7 分钟并静置 10 分钟后再过滤。

#### [0036] 实施例 4

一种微波快速催化处理石油开采的压裂反排液的方法,包括如下步骤:a、絮凝后的压裂反排液 100ml 中加入 10g 吸附剂,在微波功率为 650W 的条件下微波催化 15 分钟;b、过滤后加入芬顿试剂再在微波功率为 150W 的条件下微波 13 分钟;c、调节 PH 为 14,过滤后再加入 1g 吸附剂并在微波功率为 750W 的条件下微波 2 分钟;d、过滤得到处理的压裂反排液。

[0037] 其中,吸附剂为粉末氧化铝、活性炭、二氧化钛、炭黑中的一种或几种按任意比例的混合物。

[0038] 芬顿试剂为 1ml  $H_2O_2$  和 0.9g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,且先加入  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  再加入  $H_2O_2$ 。另外,调节 PH 为 14 是加入的 10%NaOH 溶液。

[0039] 絮凝后的压裂反排液的原始 COD 值为 5000-6000 mg/ L, PH 值 7-11,粘度为 12-18mPa · s。

[0040] 压裂反排液经芬顿试剂氧化再调节 PH 为 14 后,搅拌 10 分钟并静置 1 分钟后再过滤。

#### [0041] 实施例 5

取 100ml 絮凝后的压裂反排液,加入 2g 氧化铝和二氧化钛的混合物,在微波功率为 225W 条件下微波 10 分钟,过滤氧化铝和二氧化钛,再加入 3ml  $H_2O_2$  和 0.3g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  组成的芬顿试剂放入微波反应器中,在微波功率 225W 催化氧化 5min;用 10%NaOH 溶液调节 PH 为 13,过滤红褐色  $Fe(OH)_3$  沉淀,加入氧化铝和二氧化钛各 1g,在微波功率为 225W 下微波吸附 6min,过滤氧化铝和二氧化钛得到滤液。兰州连华科技有限公司的 5B-3B 型 COD 速测仪的测试表明,可以将 COD 值为 5250 mg/ L 压裂返排液降低到 220mg/ L,溶液澄清无可视杂质。氧化铝和二氧化钛的粒径:75  $\mu m$ -100  $\mu m$ , $H_2O_2$  体积分数:35%,芬顿试剂的添加顺序:先加  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,再加  $H_2O_2$

#### 实施例 6

取 100ml 絮凝后的压裂反排液,将所得滤液取出 100ml,加入 5g 活性炭和 1g 二氧化钛,在微波功率为 225W 条件下微波 8min,过滤活性炭和二氧化钛,再加入 3ml  $H_2O_2$  和 0.3g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  组成的芬顿试剂放入微波反应器中,在微波功率 225W 催化氧化 5min;用 10%NaOH 溶液调节 PH 为 13,过滤红褐色  $Fe(OH)_3$  沉淀,加入 2g 活性炭和 1g 二氧化钛,在微

波功率为 225W 下微波吸附 6min, 过滤活性炭和二氧化钛得到滤液。兰州连华科技有限公司的 5B-3B 型 COD 速测仪的测试表明, 可以将 COD 值为 5250 mg/L 压裂返排液降低到 140mg/L, 溶液澄清无可视杂质。活性炭和二氧化钛的粒径 :50  $\mu$ m-100  $\mu$ m,  $H_2O_2$  体积分数 :35%, 芬顿试剂的添加顺序 :先加  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 再加  $H_2O_2$ 。