

## 一种基于光催化反应的压裂返排液净化实验方法

### 技术领域

本发明涉及一种基于光催化反应的压裂返排液净化实验方法，属于油气田开发领域。

### 背景技术

水力压裂法是当前油气田增产改造的常用手段。作业人员通过井筒向油层泵送挤注高粘度压裂液（压裂液配制时会添加大量有机化学药剂），在井底油层形成超过附近岩石破裂压力的异常高压，迫使压开油层并产生裂缝。紧接着，向油层继续注入压裂液和带有支撑剂(通常为石英砂)的携砂液，扩张延伸并支撑裂缝。最后，井筒内多余液体会被排出井筒之外，而油层中则产生多条人工裂缝，使油层与井筒之间建立起新的流动通道，油气井产量因此大幅增长。不过整个作业过程中，由地层回返至地面的压裂返排液成分十分复杂，残留有机成分不易去除。

光催化是一种在能源开发、环境保护等多领域应用的绿色技术。光催化技术的核心是高效光催化剂的制备方法及应用，基于光催化技术在有机污染物处理方面的优势，个别学者近年来开始尝试将光催化技术引入油气田开发及油田化学领域，用于制备各种高效环保的油气田生产用化学药剂。针对水力压裂后产生的压裂返排液处理难题，如何利用好光催化反应原理、怎样优选出适用于压裂返排液净化处理的合格光催化剂及配套工艺，是一个非常值得研究和关注的科研攻关难题。

### 发明内容

为了克服现有技术中的问题，本发明提供一种基于光催化反应的压裂返排

液净化实验方法。

本发明解决上述技术问题所提供的技术方案是：一种基于光催化反应的压裂返排液净化实验方法，包括以下步骤：

S1、选用不同材料，制备出不同元素组成的多种改性光催化剂；

S2、多维度确定改性光催化剂的分子空间结构与化学反应过程，并评估改性光催化剂物理化学性能；

S3、获取目标井的压裂返排液，并对压裂返排液进行预处理、氧化处理、絮凝处理以及除油处理；

S4、将处理后的压裂返排液分成相同量的多组；

S5、在每一组压裂返排液中加入定量的改性光催化剂进行光催化实验，并计算每种改性光催化剂的光催化反应效率；

S6、根据每种改性光催化剂的光催化反应效率，优选出目标井所需的改性光催化剂。

进一步的技术方案是，所述改性光催化剂包括纳米锌改性光催化剂、卤化氧改性光催化剂。

进一步的技术方案是，所述纳米锌改性光催化剂的制备过程为：在碱性条件下通过控制反应温度与反应时间，六亚甲基四胺溶液中加入氧化锌材料，恒温搅拌，形成六方体均质透明纳米氧化锌凝胶，对凝胶表面光敏化处理，进而制备得到纳米锌改性光催化剂。

进一步的技术方案是，所述卤化氧改性光催化剂的制备过程为：将一定量硝酸铋和碘化钾溶于 20mL 乙二醇溶剂中，磁力搅拌使三者互溶；另取少量溴化钾溶于 20mL 蒸馏水，再将溴化钾溶液缓慢滴入先前混溶的乙二醇溶剂中，长时间持续搅拌得到浅红色悬浮液；将所得浅红色悬浮液离心洗涤，置于干燥箱中

70℃干燥 8 小时，进而制备得到浅红色的卤化氧改性光催化剂。

进一步的技术方案是，所述步骤 S2 中运用分子模拟软件多维度模拟改性光催化剂的分子结构与光催化反应过程。

进一步的技术方案是，所述步骤 S3 中预处理包括：脱除压裂返排液中的游离气，过滤颗粒杂质，然后将压裂返排液的 pH 调至 7，向压裂返排液中加入絮凝剂进行絮凝，并加入破乳剂，絮凝沉淀。

进一步的技术方案是，所述步骤 S3 中氧化处理包括：将预处理后的压裂返排液的 pH 调至 4，并且加入氧化剂，氧化反应 50min。

进一步的技术方案是，所述步骤 S3 中絮凝处理包括：将氧化处理后的压裂返排液的 pH 值调至 7，并加入絮凝剂进行絮凝后过滤，去除出水中的絮状悬浮物。

进一步的技术方案是，所述步骤 S3 中除油处理包括：向絮凝处理后的压裂返排液中鼓入气泡，去除并回收聚集上浮的原油。

本发明具有以下有益效果：本发明通过调控制备方法和反应参数，合成出适用于水力压裂过程的改性光催化剂，评价改性光催化剂性能，将之用于处理压裂返排液中残余有机成分，并研究不同类型改性光催化剂净化处理有机物的效率和对油气田增产改造的影响，最终优选出我们所需的改性光催化剂，形成一整套有利于油气田增产改造的光催化剂压裂返排处理工艺。

### 附图说明

图 1 为本发明的流程框图；

图 2 为氧化锌晶体结构示意图；

图 3 为含铋卤化氧化合物空间结构。

### 具体实施方式

下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本发明的一种基于光催化反应的压裂返排液净化实验方法，首先通过调控制备方法和反应参数，合成出不同元素组成的改性光催化剂，再通过实验仪器和分子模拟等方法确定改性光催化剂的分子空间结构与化学反应过程，评估改性光催化剂物理化学性能；然后，在压裂返排液中加入不同类型的改性光催化剂，实验分析改性光催化剂在光催化反应作用下对压裂返排液的降解能力；根据实验参数，评估改性光催化剂净化处理有机物的效率，优选出所需的改性光催化剂，结合现场施工流程，形成一整套有利于油气田增产改造的光催化剂压裂返排处理工艺；

如图 1 所示，其具体包括以下步骤：

S1、选用不同材料，制备出不同元素组成的多种改性光催化剂；

选用氧化锌制备纳米锌改性光催化剂。

采用冲击粉碎技术，将低纯度的普通氧化锌颗粒机械研磨至超细纳米级合金颗粒，再用稀盐酸溶解合金颗粒，调整溶液 PH 值至中性 7；利用尿素生成氨水，接着使用氨水作为合金溶液的提纯沉淀溶剂，去除杂质，烘干煅烧得到提纯后的氧化锌材料；

在碱性条件下通过控制反应温度与反应时间，六亚甲基四胺溶液中加入氧化锌材料，恒温搅拌，形成六方体均质透明纳米氧化锌凝胶；对凝胶表面光敏化处理，进而制备得到纳米锌改性光催化剂。

选用硝酸铋制备卤化氧改性光催化剂。

将一定量硝酸铋和碘化钾溶于 20mL 乙二醇溶剂中，磁力搅拌使三者互溶；另取少量溴化钾溶于 20mL 蒸馏水，再将溴化钾溶液缓慢滴入先前混溶的乙二醇溶剂中，长时间持续搅拌得到浅红色悬浮液。所得悬浮液离心洗涤，置于干燥箱中 70℃干燥 8 小时，进而制备得到浅红色的卤化氧改性光催化剂粉末。涉及的反应过程表达式为：

S2、多维度确定改性光催化剂的分子空间结构与化学反应过程，并评估改性光催化剂物理化学性能；

其中运用分子模拟软件多维度模拟光催化剂分子结构与光催化反应过程。

氧化锌晶体结构影响光催化性能，分子模拟软件测定的晶体空间结构如图 2 所示。纳米锌改性光催化剂自身光催化活性不仅受晶体结构影响，也受光照辐射而改变。纳米锌改性光催化剂中由于光敏剂的存在，产生大量自由电子与光生空穴，提高光吸收范围，提高光催化活性，从而通过光催化反应有效降解去除废水中有机成分。

含铋卤化氧化合物空间结构为层状，如图 3 所示，其中卤素原子间电场势强，受光照时，电场分离形成自由电子和光生空穴，表现出一定的载流子光催化特性。同时，化合物层状空间结构有利于形成激子，通过激子影响光催化反应进程。上述两种不同的光催化机理与空气作用，产生含氧负离子，卤化氧改性光催化剂便可借助含氧负离子的强氧化性，有效降解有机污染物。

S3、获取目标井的压裂返排液，并对压裂返排液进行预处理、氧化处理、絮凝处理以及除油处理；

预处理包括：脱除压裂返排液中的游离气，过滤颗粒杂质，然后将压裂返排液的 pH 调至 7，向压裂返排液中加入絮凝剂进行絮凝，并加入破乳剂，絮凝沉淀。

氧化处理包括：将预处理后的压裂返排液的 pH 调至 4，并且加入氧化剂，氧化反应 50min。

絮凝处理包括：将氧化处理后的压裂返排液的 pH 值调至 7，并加入絮凝剂进行絮凝后过滤，去除出水中的絮状悬浮物。

除油处理包括：向絮凝处理后的压裂返排液中鼓入气泡，去除并回收聚集上浮的原油

S4、将处理后的压裂返排液分成相同量的多组；

S5、在每一组压裂返排液中加入定量的改性光催化剂进行光催化实验，并计算每种改性光催化剂的光催化反应效率；

由于水力压裂施工现场常用压裂液配方为：0.5%羟丙基胍胶+ 0.02%酸碱度调节剂+ 1.0%破乳剂+1.0%助排剂+0.5%温度稳定剂+1.0%粘土稳定剂+6%有机硼交联剂。因此当压裂施工完成后，从地层返排出来的压裂返排液残余有机成分主要为羟丙基胍胶和有机硼交联剂。

所以取一定量上述两种改性光催化剂加入含羟丙基胍胶和有机硼交联剂的溶液中，置于黑暗环境中充分搅拌，使催化剂在溶液中均匀分散直至平衡状态。开启强射灯对加有改性光催化剂的溶液进行光照处理，同步计时，每隔 30min 取样测量有机污染物剩余量。

其中计算光催化反应效率计算公式为：

$$\alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

式中： $\alpha$  为光催化反应效率， $A_0$  为加入改性光催化剂的溶液中有机污染物初始含量（可以单位体积溶液内有机污染物的浓度大小计）， $A_t$  为光照一段时间后溶液中有机污染物的剩余含量。

上述两种改性光催化剂会受光照激发产生光生电子和光生空穴，又在光生

## 说 明 书

电子和光生空穴共同的氧化还原作用下，产生诸如含氧负离子的大量活性氧，活性氧以其强氧化性高效降解压裂返排液中的羟丙基胍胶和有机硼交联剂等有机污染物。

S6、根据每种改性光催化剂的光催化反应效率，优选出目标井所需的改性光催化剂；

实验记录参数如下：

光照时间	180 分钟	反应温度	实验室内常温	
实验说明	有机污 染物含量统计（以羟丙基胍胶和有机硼交联剂为有机污 染物代表，分别用 QBJ 表示羟丙基胍胶，YJP 表示有机硼交联剂）			
光催化剂种类	纳米锌改性光催化剂		卤化氧改性光催化剂	
有机污 染物种类 及 浓 度 大 小 mg/L	QBJ	YJP	QBJ	YJP
初始浓度	400	400	400	400
30min 浓度	342.89	351.32	323.56	330.97
60 min 浓度	300.23	305.58	261.29	264.67
90 min 浓度	258.74	261.39	233.19	228.47
120 min 浓度	230.83	239.28	180.88	185.80
150 min 浓度	198.79	199.34	150.15	159.68

## 说明书

180 min 浓度	172.55	176.42	115.86	125.19
光催化反应效率	56.86%	55.90%	71.04%	68.70%

实验室条件下，两种改性光催化剂光催化反应效率均能超过 50%，针对压裂返排液有机净化性能均表现优良，总体卤化氧改性光催化剂性能更佳。用同一压裂返排液实验，加入不同改性光催化剂，随着实验时间延长，除了光催化反应，有机杂质悬浮沉降速率不一，这也是造成光催化反应效率有所差异的原因。

按此实验流程，可以制备一系列其它改性光催化剂，优选出最符合要求的改性光催化剂，结合现场施工流程，形成一整套有利于油气田增产改造的光催化剂压裂返排处理工艺。

以上所述，并非对本发明作任何形式上的限制，虽然本发明已通过上述实施例揭示，然而并非用以限定本发明，任何熟悉本专业的技术人员，在不脱离本发明技术方案范围内，可利用上述揭示的技术内容作出些变动或修饰为等同变化的等效实施例，但凡是未脱离本发明技术方案的内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明技术方案的范围内。