



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202306050

中图分类号 X703

文献标识码 A

郑帅, 孙鑫格, 谢亮, 等. 油田压裂返排液的电化学处理[J]. 环境工程学报, 2023, 17(11): 3543-3553. [ZHENG Shuai, SUN Xinge, XIE Liang, et al. Electrochemical treatment of oilfield fracturing flowback fluid[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(11): 3543-3553.]

油田压裂返排液的电化学处理

郑帅¹, 孙鑫格², 谢亮¹, 吴隽玮³, 石姝彤², 杨萍萍¹, 曾玉彬^{2,✉}

1. 中油(新疆)石油工程有限公司, 克拉玛依 834000; 2. 武汉大学动力与机械学院, 武汉 430072; 3. 中国石油工程建设公司西南分公司, 成都 610000

摘要 为探究电絮凝和电化学氧化法处理油田压裂返排液的机理, 采用响应面法拟合了反应过程, 考察了电化学反应动力学、活性物质以及电极板的形貌和成分的变化。结果表明, 电絮凝和电化学氧化法的响应面模型相关性显著, 精确度和可信度均在合理范围内, 在最优实验条件下其对应的 COD 去除率分别可达 88.2% 和 100.0%; 压裂返排液经电絮凝和电化学氧化处理后去除 COD 的动力学分别适用于零级和一级动力学模型, 反应速率常数分别为 $4.49 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 和 0.0054 min^{-1} ; 电絮凝和电化学氧化处理压裂返排液起主要作用的活性物质分别是 $\text{OH} \cdot$ 和 $\text{O}_2 \cdot^-$; 电絮凝反应后, 阳极和阴极表面分别附有碳酸钙和絮体有机物, 电化学氧化反应后, 阳极和阴极表面分别覆盖着致密的有机污染物和钙镁碳酸盐。

关键词 油田压裂返排液; 电絮凝; 电化学氧化; 响应面法; 反应动力学

水力压裂技术是低渗透油藏及非常规油气开发的主要手段^[1-4]。压裂过程中产生的压裂返排液含有油、酚类、甲醛、胍胶等多种有害物质^[5], 组分复杂, 乳化程度高, 稳定性强, 处理难度大^[6], 若不能经有效处理而排放或回注地层, 会对环境造成严重污染和破坏^[7-9]。研究人员多采用物理法、化学法、生物法的联合工艺来处理压裂返排液^[10-12], 传统的处理方法普遍存在处理工艺流程长、设备多等问题, 且所加入的化学药剂也容易造成二次污染。

相较于传统处理方法, 电化学方法具有环保、反应条件适中、降解效率高等特点, 已成为新兴的研究方向。樊玉新等^[13]研究了电絮凝预处理+电化学氧化工艺处理压裂返排液, 处理后耗氧有机污染物(以 COD 计)的浓度降至 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。孟宣宇等^[14]考察了各操作条件对电絮凝处理效果的影响, 确定最佳条件为反应时间 60 min, 电流密度 $10.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 极板间距 3 cm, pH=7。王啸等^[15]采用絮凝预处理+电絮凝氧化组合法处理海上压裂返排废水, 处理后污水 COD 去除率达到 85.9%。吴磊等^[16]通过电絮凝电化学氧化-臭氧氧化耦合处理技术去除压裂返排液中的总有机碳(TOC), 在不分室和分室情况下 TOC 去除率分别为 80% 和 95%。以上研究对于电化学处理压裂返排液具有重要意义, 但多集中在工艺参数的优化^[17-20]和处理效率的提升方面, 对电化学处理油田压裂返排液的机理研究则较少。

本研究采用电絮凝和电化学氧化方法处理压裂返排液, 采用响应面法对电化学处理过程进行拟合, 并分析相关因素对 COD 去除效果的影响; 通过探究 COD 去除效果与反应时间的关系研究电化学法处理压裂返排液的反应动力学; 通过 Al-Ferron 逐时络合比色法和自由基淬灭实验, 分析了电化学处理过程中 COD 的去除机理; 研究了电化学反应前后极板表面的变化以及影响极板钝化的因素, 以期为电化学技术处理油田压裂返排液的工业化应用提供参考。

收稿日期: 2023-06-12; 录用日期: 2023-10-18

基金项目: 2022 年度新疆维吾尔自治区科学技术厅天山英才计划(2022TSYCJC0002)

第一作者: 郑帅(1986—), 男, 硕士, 高级工程师, 280469234@qq.com; ✉通信作者: 曾玉彬(1969—), 女, 博士, 教授, zengyubin@whu.edu.cn

1 材料与方法

1.1 实验所用压裂返排液水质

实验采用的水样为新疆油田压裂返排液。对压裂返排液进行测定和分析,其 pH 为 7.57,总硬度为 $1\ 544\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,碱度为 $4\ 880\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,浊度为 123.2 NTU, COD 为 $1\ 520\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,表明其硬度高、有机物含量高。压裂返排液中颗粒的 Zeta 电位为 $-35.2\sim-40.9\ \text{mV}$,表明水中颗粒物状态稳定不易沉降。随着自然沉降时间的增加,压裂返排液中的颗粒粒径变化小,说明压裂返排液中的胶体颗粒物处于非常稳定的状态。实验数据均为 3 次测量取平均值。

1.2 试剂和仪器

实验所用主要试剂:铬黑 T 指示剂、甲基橙指示剂、酚酞指示剂、异丙醇、对苯醌、Ferron 试剂、邻菲罗啉、无水醋酸钠、盐酸羟胺、盐酸和铝标液等,上述药品均为分析纯。

实验所用主要仪器:MS305D 直流电源(东莞迈豪电子科技有限公司);DR1010 COD 快速测定仪(美国哈希公司);WZB-175 浊度计(上海仪电科学仪器有限公司);PHS-3C pH 计(上海雷磁公司);Tescan MIRA 3 场发射扫描电子显微镜(捷克泰斯肯公司);气质联用 450GC-320MS(varian 公司);SALD-2300 激光粒度衍射仪(日本岛津制作所);UV-1600 紫外可见分光光度计(上海美谱达仪器有限公司)。

1.3 实验装置

如图 1 所示,实验采用的电化学反应器为定制的矩形反应器,长、宽、高度分别为 6、4.7、12.5 cm,有效容积为 250 mL,其材质为有机玻璃,反应器内有固定电极板的凹槽,凹槽间隔为 5 mm,本实验中将极板间距固定为 40 mm。电极板固定在凹槽内,通过导线与直流电源相连。实验所用到的极板为铝极板、Ti/RuO₂-IrO₂ 极板和石墨极板,其规格一致,长、宽、厚度分别为 5、10、0.1 cm。

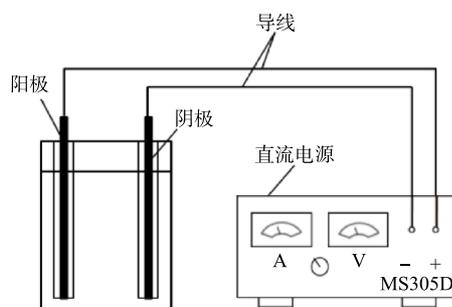


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental device diagram

1.4 实验方法

取压裂返排液于电化学反应器中进行电絮凝和电化学氧化实验,设置电流密度为 $10\ \text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$,极板间距为 40 mm,搅拌速度为 $500\ \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$,电絮凝所用阳极极板为铝板,阴极极板为石墨;电化学氧化所用阳极极板为 Ti/RuO₂-IrO₂,阴极极板为石墨,电化学处理完成后取上层液测量 COD。

电化学反应动力学实验:取压裂返排液进行电絮凝和电化学氧化处理,将电解时间设置为 20~240 min,处理完成后,取上层液测量 COD,取 3 次测量的平均值,采用反应动力学模型拟合电化学反应后 COD 随电解时间的变化。

Al 含量及分布实验:利用铝标准溶液和 Ferron 络合显色剂反应绘制标准曲线,拟合得到标准曲线方程。取反应后溶液与 Ferron 络合显色剂反应,根据标准曲线求出总铝含量 Al_T 。采用 Al-Ferron 逐时络合比色法测定溶液中铝的形态分布,取反应后溶液与 Ferron 络合显色剂反应,根据标准曲线及不同时间段吸光度的变化来确定铝各形态的含量,铝的形态主要分为 Al_a (单体形态), Al_b (聚合铝形态)和 Al_c (溶胶或凝胶聚合物形态)^[21], $\text{Al}_T = \text{Al}_a + \text{Al}_b + \text{Al}_c$ 。

活性物质分析实验:取压裂返排液进行电絮凝和电化学氧化处理,分别加入异丙醇和对苯醌,异丙醇为羟基自由基(OH·)的特征淬灭剂^[22-26],对苯醌为超氧负离子(O₂⁻)的特征淬灭剂,这 2 种自由基均可快速实现有机污染物的降解甚至矿化。通过向压裂返排液中加入异丙醇和对苯醌,设置异丙醇和对苯醌浓度梯度为 $1\sim4\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,进行电化学处理,处理完成后,取上层液测定 COD,取 3 次测量的平均值,通过比较处理后的 COD 分析对应电化学反应过程中的活性物质。

有机物成分分析:取 100 mL 水样用硫酸调节 pH<2,使用石油醚作为萃取剂与其在分液漏斗中混合,摇晃均匀后,静置 30 min,待水相和有机相完全分层后将水相从下层取出,有机相从上层取出,剩余水样继续用石油醚萃取,总共萃取 3 次,将 3 次所得的有机相合并进行气相色谱质谱联用(GC-MS)分析。

电极板表面分析实验：取处理过压裂返排液的电絮凝和电化学氧化的阴阳极板，通过扫描电镜 (SEM) 对其表面形貌进行表征，并通过 X 射线能谱分析 (EDS) 对其组成成分进行分析。

1.5 分析方法

1) 响应面分析：根据响应面法设计原理，采用 Box-bohen 模型对电絮凝法处理压裂返排液的主要性能指标进行 3 因素 3 水平试验设计，如表 1 所示，以电流密度 (A)、极板间距 (B)、电解时间 (C) 为考察因素 (自变量)，以 +1、0、-1 分别代表自变量的高、中、低 3 因素水平，对自变量进行编码。

2) 反应动力学分析。采用反应动力学模型对电化学处理后水的 COD 变化进行拟合，零级反应动力学方程如式 (1) 所示，一级反应动力学方程如式 (2) 所示。

$$c_{\text{COD}} = -k_0 t + A_0 \quad (1)$$

式中： c_{COD} 为当前时间水中的 COD， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ， k_0 为反应速率， $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ ， t 为反应时间， min ， A_0 为常数。

$$\ln c_{\text{COD}} = -k_1 t + A_1 \quad (2)$$

式中： $\ln c_{\text{COD}}$ 为当前时间水中的 COD 的对数， k_1 为反应速率， min^{-1} ， t 为反应时间， min ， A_1 为常数。

2 结果与讨论

2.1 电化学法处理压裂返排液的响应面分析

1) 电絮凝法处理的响应面分析。电絮凝法处理压裂返排液的响应面结果如表 2 所示。通过 Design-Expert 12 对表 2 中的数据进行多元回归拟合，得到电絮凝处理压裂返排液的电流密度、极板间距和电解时间与 COD 去除率之间的二次多项式回归方程 (表 2 下注 1)，对该回归方程进行方差分析，结果如表 3 所示。

由表 3 的方差分析结果可知：TP 模型的 F 值为 6.95， P 值为 0.023 (P 值小于 0.05 视为模型显著)，表明所得的模型达到显著水平，即该模型在被研究的整个回归区域内拟合较好。多元相关系数 $R^2=0.9260$ ，说明相关性好。由响应面分析得电絮凝处理最优实验条件：电流密度为 $8.78 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，极板间距为 3.95 cm，电解时间为 46.29 min，在此条件下的 COD 最大去除率可达 88.2%。

各因素对 COD 去除率影响的响应面曲线与等高线如图 2 所示。由图 2(a) 可知，电流密度和极板间距对 COD 去除率的影响均不显著。由图 2(b) 可以看出，电解时间的曲面更加陡峭，而电流密度的影响较小，说明电解时间对 COD 去除率的影响程度更加显著。由图 2(c) 可见，极板间距和电解时间对 COD 去除率的影响均十分显著，两者交互

表 1 响应面实验设计因素水平和编码

Table 1 Factor level and code for response surface experimental design

变量	因素		
	电流密度 (A)/(mA·cm ⁻²)	极板间距 (B)/cm	电解时间 (C)/min
-1	1	2	20
0	5.5	3	40
1	10	4	60

表 2 电絮凝处理的响应面结果

Table 2 Response surface results of electrocoagulation treatment

序号	X_1	X_2	X_3	COD去除率/%
1	-1	-1	0	63.2
2	1	-1	0	75.6
3	-1	1	0	59.7
4	1	1	0	70.3
5	-1	0	-1	52.0
6	1	0	-1	69.5
7	-1	0	1	67.4
8	1	0	1	74.7
9	0	-1	-1	58.2
10	0	1	-1	43.8
11	0	-1	1	75.0
12	0	1	1	54.7
13	0	0	0	69.8
14	0	0	0	69.2
15	0	0	0	70.3

注1: $Y_1 = 0.6977 + 0.0597A - 0.0544B + 0.0604C - 0.0045AB - 0.0255AC - 0.0148BC + 0.027A^2 - 0.0527B^2 - 0.0657C^2$ 。

作用较好, 电解时间的 P 值 ($P=0.0103$) 小于极板间距 ($P=0.0155$), 表明相比于极板间距电解时间更占优势。

2) 电化学氧化法处理的响应面分析, 电化学氧化法处理压裂返排液的响应面结果如表4所示。利用软件对表4实验数据进行多元回归拟合, 得到电化学氧化处理压裂返排液的电流密度、极板间距和电解时间与 COD 去除率之间的二次多项式回归方程 (表2下注2), 对该回归方程进行方差分析结果如表5所示。

由表5中的方差分析结果可知, TP 模型的 F 值为 11.88, P 值为 0.0070, 表明所得的模型达到显著水平, 即该模型在被研究的整个回归区域内拟合较好。多元相关系数 $R^2=0.9553$, 说明相关性好。综上所述, 回归方程对电化学氧化去除压裂返排液的 COD 可提供一个合适的模型。由响应面分

表3 电絮凝回归方程的方差分析

Table 3 Analysis of variance for the regression equation of electrocoagulation

来源	平方和	自由度	均方和	F	P
模型	0.114 0	9	0.012 7	6.95	0.023
A	0.028 6	1	0.028 6	15.66	0.010 8
B	0.023 7	1	0.023 7	12.97	0.015 5
C	0.029 2	1	0.029 2	15.99	0.010 3
AB	0.000 1	1	0.000 1	0.044 4	0.841 4
AC	0.002 6	1	0.002 6	1.43	0.285 9
BC	0.009 0	1	0.009 0	0.477 3	0.520 4
A ²	0.002 7	1	0.002 7	1.48	0.277 9
B ²	0.010 3	1	0.010 3	5.63	0.063 8
C ²	0.015 9	1	0.015 9	8.74	0.031 6
残差	0.009 1	5	0.001 8		
失拟项	0.009 1	3	0.003 0		
纯误差	0.000 1	2	0		

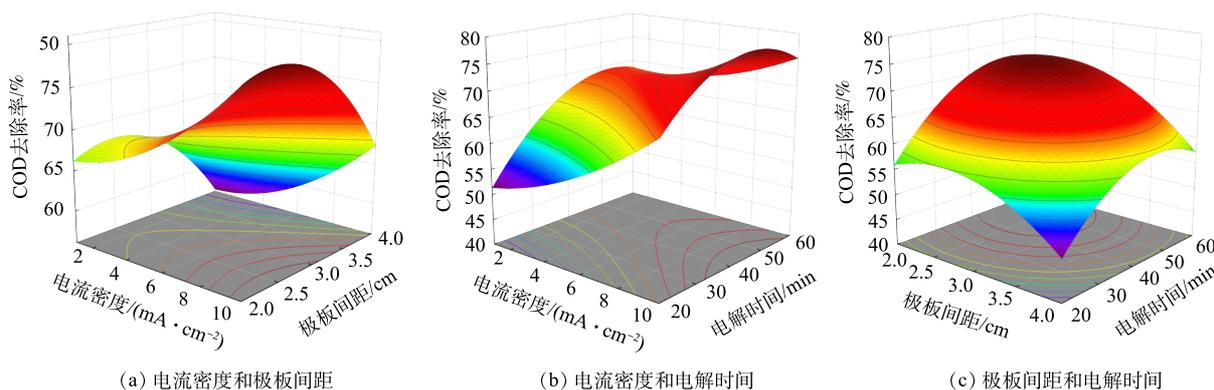


图2 各因素及其交互作用对电絮凝 COD 去除率的影响

Fig. 2 The influence of various factors and their interactions on the COD removal rate of electrocoagulation

表4 电化学氧化处理的响应面结果

Table 4 Response surface results of electrochemical oxidation treatment

序号	X_1	X_2	X_3	COD去除率/%
1	-1	-1	0	62.0
2	1	-1	0	97.9
3	-1	1	0	62.4
4	1	1	0	94.4
5	-1	0	-1	59.4
6	1	0	-1	81.8
7	-1	0	1	78.9
8	1	0	1	96.1
9	0	-1	-1	62.9
10	0	1	-1	67.0
11	0	-1	1	100.0
12	0	1	1	78.3
13	0	0	0	100.0
14	0	0	0	100.0
15	0	0	0	95.9

表5 电化学氧化回归方程的方差分析

Table 5 Analysis of variance for the regression equation of electrochemical oxidation

来源	平方和	自由度	均方和	F	P
模型	0.351 1	9	0.039 0	11.88	0.007 0
A	0.144 5	1	0.144 5	43.98	0.001 2
B	0.005 4	1	0.005 4	1.63	0.257 7
C	0.084 5	1	0.084 5	25.71	0.003 9
AB	0.000 4	1	0.000 4	0.115 8	0.747 5
AC	0.000 7	1	0.000 7	0.205 8	0.669 1
BC	0.016 6	1	0.016 6	5.07	0.074 2
A ²	0.028 1	1	0.028 1	8.56	0.032 8
B ²	0.042 5	1	0.042 5	12.94	0.015 6
C ²	0.043 5	1	0.043 5	13.24	0.014 9
残差	0.016 4	5	0.003 3		
失拟项	0.015 3	3	0.005 1		
纯误差	0.001 1	2	0.000 6		

注2: $Y_2=0.9853+0.1344A-0.0259B+0.1028C-0.0097AB-0.0130AC-0.0645BC-0.0873A^2-0.1073B^2-0.1085C^2$ 。

析结果可得到电化学氧化处理最优实验条件：电流密度为 $8.66 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，极板间距为 2.81 cm ，电解时间为 43.21 min ，最大 COD 去除率可达 100.0% 。

各因素影响 COD 去除率的响应面曲线与等高线如图 3 所示。由图 3(a) 可知，相比于极板间距，电流密度的曲面更加陡峭，说明电流密度对 COD 去除率的影响程度更不显著。图 3(b) 中电流密度的曲面更加陡峭，而电解时间的影响较小，说明相比于电解时间，电流密度对 COD 去除率的影响程度更加显著，对于电化学氧化处理而言，电流密度越大，有机物氧化的效率越高，处理效果越显著。图 3(c) 中极板间距和电解时间对 COD 去除率的影响均十分显著，两者交互作用较好，电解时间的 P 值 ($P=0.0039$) 小于极板间距 ($P=0.2577$)，表明相比于极板间距电解时间更占优势。

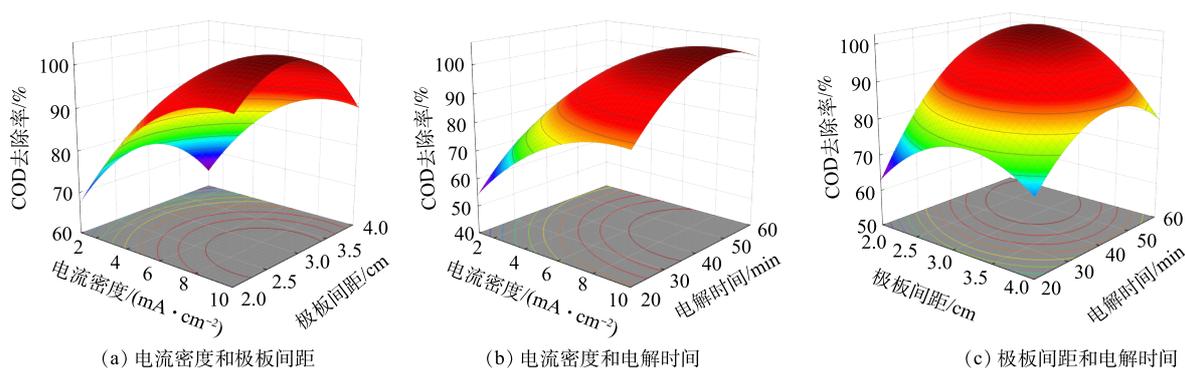


图 3 各因素及其交互作用对电化学氧化 COD 去除率的影响

Fig. 3 Influence of various factors and their interactions on the removal rate of COD by electrochemical oxidation

2.2 电化学法处理压裂返排液的反应动力学

由图 4(a) 可知，随处理时间增加，COD 去除率从 19.1% 增大至 80.1% ，表明增加电絮凝时间有利于 COD 的去除。这是由于延长电絮凝时间使更多的铝离子在水中形成的氢氧化物和羟基配合物絮体，这些絮体在同向絮凝和异向絮凝的共同作用下，由小的絮体叠加形成大的絮体集团，通过网捕、吸附架桥和电性中和等的协同作用^[27] 去除水中的油、悬浮物等有机杂质，使水的 COD 降低。

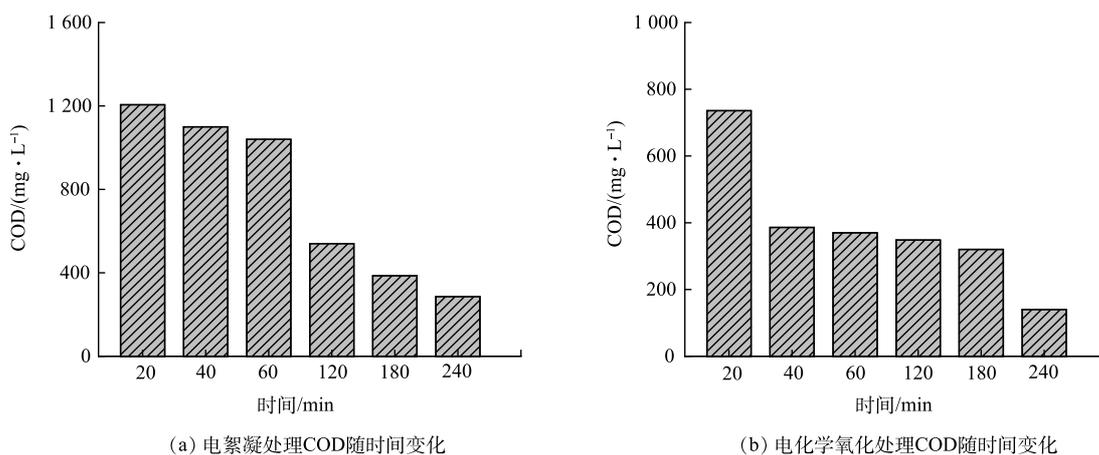


图 4 电解时间对电絮凝和电化学氧化法处理压裂返排液 COD 的影响

Fig. 4 Influence of electrolysis time on the treatment of COD in fracturing backflow fluid by electrocoagulation and electrochemical oxidation

由图 4(b) 可知，随处理时间增长，COD 去除率从 50.6% 增大至 90.6% ，增加电化学氧化时间有利于 COD 的去除。这是由于增长电化学氧化时间将使更多的污染物直接在阳极表面通过电子传递被氧化，或被电解产生的活性物质间接氧化^[28]，进而导致水的 COD 降低。在相同的实验参数条件下，电化学氧化法去除 COD 的效果优于电絮凝法。

通过比较各级动力学模型的特征,采用零级动力学模型对电絮凝处理压裂返排液 COD 随时间的变化进行分析,如表 6 所示,在电絮凝处理压裂返排液的 0~4 h,其反应速率常数为 $4.49 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$,零级动力学方程式为 $c_{\text{COD}} = -4.49t + 1253.6$,该拟合方程的相关系数为 0.935 8,拟合相关性显著。根据零级反应动力学模型的特征,反应速率在反应过程中保持恒定,与残余 COD 无关。

通过比较各级动力学模型的特征,采用一级动力学拟合模型对电化学氧化处理压裂返排液 COD 随时间的变化进行分析,如表 6 所示,在电化学氧化处理压裂返排液的 0~4 h,其反应速率常数为 $0.005 4 \text{ min}^{-1}$,一级动力学方程式为 $\ln c_{\text{COD}} = -0.005 4t + 6.433$,该拟合方程的相关系数为 0.773 7。根据一级反应动力学模型的特征,反应速率随着残余 COD 降低而降低,因此,电絮凝时间可设置为 1~2 h,并及时更新反应器中的压裂返排液,这样可使反应器中的压裂返排液保持高 COD,进而使 COD 去除速率维持在较高水平。

表 6 电化学处理压裂返排液的反应速率常数和动力学方程式

Table 6 Reaction rate constant and kinetic equation of treating fracturing flowback fluid by electric flocculation and electrochemical oxidation

处理方法	反应速率常数 k	动力学方程式	R^2
电絮凝	$4.49 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$	$c_{\text{COD}} = -4.49t + 1253.6$	0.935 8
电化学氧化	$0.005 4 \text{ min}^{-1}$	$\ln c_{\text{COD}} = -0.005 4t + 6.433$	0.773 7

2.3 电化学法处理压裂返排液的机理分析

1) 电化学法处理的活性物质分析。采用铝标准溶液配制不同浓度的铝溶液,加入等量 Ferron 络合显色剂,定容后用紫外可见分光光度计测定 370 nm 处吸光度,绘制的标准曲线如图 5(a) 所示。

根据总铝含量的测定方法,在 370 nm 下测得经电絮凝处理后水的总吸光度为 1.256,根据标准曲线算得总铝含量 Al_T 为 $0.132 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。按照 Al-Ferron 逐时络合比色法,由一定时间内的吸光度变化可得,经电絮凝处理后水中 Al_a 、 Al_b 、 Al_c 吸光度占比分别为 23.6%、48.0%、28.4%。如图 5(b) 所示,通过公式计算可得 Al_a 为 $0.296 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Al_b 为 $0.603 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Al_c 为 $0.357 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。由 Al 的不同形态分布可知, Al_b 占比接近总铝含量的 50%, Al_b 主要由聚十三铝 ($\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$, 简称 Al_{13}) 构成, Al_{13} 具有很强的电中和能力和优异的絮凝作用,为经典的 Keggin 结构,其结构中心为 Al—O 四面体,外围是 12 个八面体配位的 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$,在中性 pH 条件下,结构形态较稳定,不易继续水解,表现出一定的稳态, Al_{13} 有很强的正电荷和吸附聚集能力,因而具有很强的电中和与粘附架桥能力,对于去除水中的有机物具有关键作用。

除了铝的聚合物,特定种类的自由基对于去除水中有机物也有一定的作用。由图 5(c) 可知,随着水中异丙醇浓度的增大,电絮凝处理后水的 COD 由 $480 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $1\ 120 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,COD 去除率由 67.8% 降至 24.8%,表明加入的异丙醇对水中的 $\text{OH}\cdot$ 起到淬灭作用,在异丙醇分子中,由于 $\text{OH}\cdot$ 的影响,使得 α -氢较活泼,容易被氧化和脱氢^[29], $\text{OH}\cdot$ 与异丙醇主要发生夺氢反应,而且主要是夺取 α -氢^[30]。电絮凝作用而产生的 $\text{OH}\cdot$,来自于电极在电场作用下对水的氧化分解,或是氢氧根离子的直接氧化(式(3)~(4))^[31]。 $\text{OH}\cdot$ 的减少使反应速率大大降低,抑制污染物的降解,COD 的去除率降低,因此, $\text{OH}\cdot$ 在电絮凝处理压裂返排液的过程中对 COD 的去除起到重要作用。而随着水中对苯醌浓度的增大,经电絮凝处理后水的 COD 基本不变,COD 去除率保持在 68%~70%,表明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 在该过程中未发挥明显作用。



由图 5(d) 可见,随着水中异丙醇的浓度增大,经电化学氧化处理后水的 COD 基本不变,COD 去除率保持在 75%~76%。此结果表明 $\text{OH}\cdot$ 在该过程中未发挥作用。随着加入对苯醌的浓度增大,经电化学氧化处理后水的 COD 从 $680 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $1\ 420 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,COD 去除率由 54.4% 下降至 23.5%,表明加入的对苯醌对水中的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 起到特征淬灭作用, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 是含有未配对电子的高活性物质,可通过电子传递而与水中有机物发生氧化还原反应^[32],使有机物降解为小分子物质, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的淬灭使有机污染物的降解过程受阻,反应速率大大

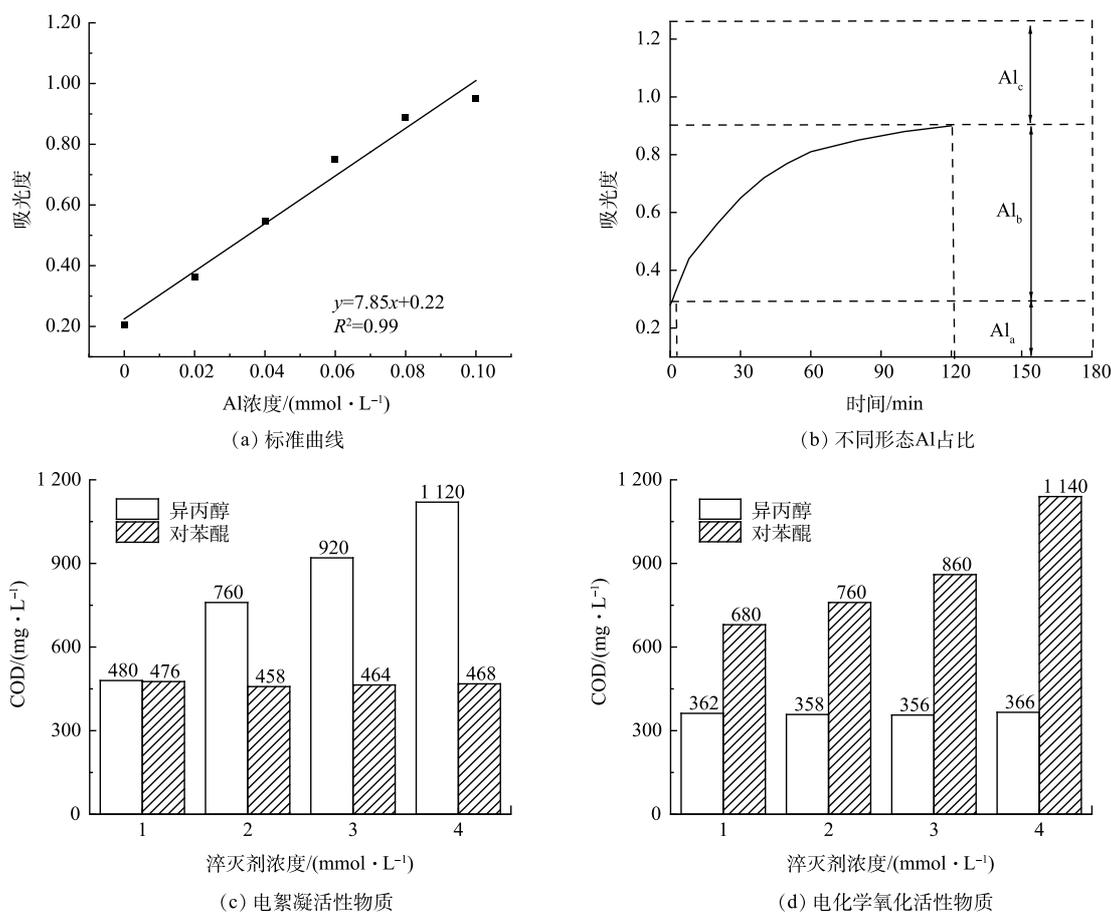


图 5 不同淬灭剂对电絮凝和电化学氧化法处理活性物质的影响

Fig. 5 Effect of different quenching agents on the treatment of active substances by electroflocculation and electrochemical oxidation

降低，COD 的去除率降低。因此， $O_2^{\cdot-}$ 是电化学氧化处理压裂返排液过程中对于 COD 的去除起到主要作用的活性物质。

2) 电化学法处理前后有机物分析。由表 7 可知，经 GC-MS 分析鉴定，电絮凝处理 1 h 后压裂返排液中的大部分有机物被去除，剩余有机物主要为 $C_{10}H_{16}O_2$ 和 $C_{22}H_{13}NO_4$ 。经过电化学氧化处理 1 h 后，水中的长链有机物大部分被氧化为短链有机物，其中含 Si 和含 I 的有机物均被去除。Si 存在于 $C_9H_{20}O_2Si$ 中，鉴定其为环己基甲基二甲氧基硅烷，在电絮凝过程中 OH^{\cdot} 使 C—Si 和 C—C 键断裂，生成 3-氯己烷和正己醇。I 存在于 $C_{14}H_{29}I$ 、 $C_{18}H_{37}I$ 和 $C_{20}H_{41}I$ 中，经 GC-MS 鉴定其分别 1-碘十四烷、1-碘十八烷和 1-碘-2-辛基十二烷，在电化学氧化中 $O_2^{\cdot-}$ 断裂 C—I 键使其变为短链小分子物质，如氯己烷和正己醇等。

表 7 电化学法处理前后有机物成分变化

Table 7 Changes in organic matter composition before and after electrochemical treatment

水样	主要成分
压裂返排液	$C_9H_{20}O_2Si$ 、 $C_{13}H_{14}OS_3$ 、 $C_{14}H_{22}O$ 、 $C_{14}H_{29}I$ 、 $C_{15}H_{32}$ 、 $C_{16}H_{34}$ 、 $C_{17}H_{36}$ 、 $C_{18}H_{37}I$ 、 $C_{19}H_{40}C_{20}H_{41}I$ 、 $C_{26}H_{54}$ 、 $C_{29}H_{60}$ 、 $C_{32}H_{66}$
电絮凝处理后	$C_{10}H_{16}O_2$ 、 $C_{22}H_{13}NO_4$
电化学氧化处理后	$C_5H_{10}N_6$ 、 $C_6H_{14}O$ 、 $C_6H_{13}Cl$ 、 $C_8H_7F_3O_3S_2$ 、 $C_9H_{14}O_2$ 、 $C_{12}H_{12}F_6O_2$ 、 $C_{22}H_{13}NO_4$

选取 2,4-二叔丁基苯酚和环己基甲基二甲氧基硅烷作为代表性有机物分析电絮凝和电化学氧化过程中有机物的降解途径。在电絮凝过程中， OH^{\cdot} 首先攻击苯环上的 C—C 键，使之断裂后生成微溶于水的苯酚和叔

丁醇^[33], 苯酚经铝聚合物的吸附聚集作用被絮凝去除, 叔丁醇被 $\text{OH}\cdot$ 进一步氧化为 CO_2 和 H_2O 。在电化学氧化过程中, $\text{O}_2\cdot^-$ 使 $\text{C}-\text{Si}$ 键断裂, 生成环己醇、丙三醇和二氧化硅^[34], $\text{O}_2\cdot^-$ 的强氧化作用使初级产物进一步氧化为二氧化碳和水。

2.4 电化学法处理压裂返排液的电极板表面形貌及组成分析

1) 电絮凝处理后极板表面形貌及组成分析。如图 6(a) 所示, 由扫描电镜 (SEM) 图可以看出, 电絮凝阳极铝板表面有较多坑洞。这些坑洞是由于铝失电子变成铝离子进入水中导致。此外, 存在不规则块状晶体附着在铝极板表面 (图 6(b))。结合 X 射线能谱分析 (EDS)(表 8) 可知, 由于压裂返排液的总硬度较高, 这些块状晶体可能是水中的钙离子结合水中的碳酸根所形成的碳酸钙。电絮凝阴极石墨极板在微观上为片层状结构 (图 6(c)), 其表面覆盖着絮体和晶体颗粒 (图 6(d)), 由 EDS 分析 (表 8) 检测到阴极表面主要元素为 C、O、Ca、Na 和 Mg, 石墨极板上的絮体可能是带正电的有机物在电场作用下吸附到极板表面, 同时水中的钙离子和镁离子结合水中的氢氧根和碳酸根生成的不溶盐结晶在极板表面。

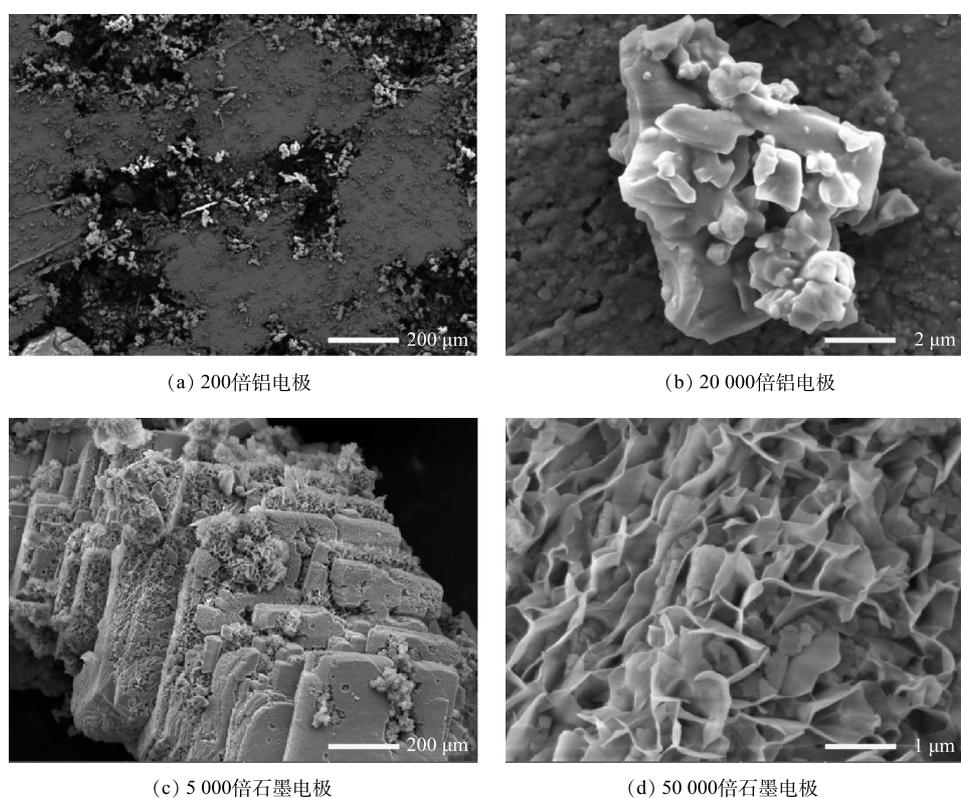


图 6 电絮凝阳极、阴极极板的 SEM 表征图

Fig. 6 SEM images of anode and cathode plates of electroflocculation

2) 电化学氧化处理后极板表面形貌及组成分析。如图 7(a) 所示, 电化学氧化的阳极 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 极板表面存在着细小的颗粒, 在 20 000 倍条件下观察这些细小颗粒形状不规则 (图 7(b)), 结合 EDS 分析结果 (表 9) 可知, 这些细小颗粒应为压裂返排液中的有机污染物经电化学氧化后, 裂解为小分子有机物附着在 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 极板上。电化学氧化阴极石墨极板上覆盖着致密的条状垢 (图 7(c)), 在 50 000 倍条件下观察, 这些条状垢中也有块状晶体 (图 7(d)), 结合 EDS 分析 (表 9) 可

表 8 电絮凝阳极极板的 EDS 分析

Table 8 EDS analysis of electroflocculation anode plate

电絮凝阳极极板			电絮凝阴极极板		
元素	质量比/%	原子百分比/%	元素	质量比/%	原子百分比/%
C	49.75	66.25	O	49.04	60.55
Al	39.59	23.47	C	8.63	14.18
O	10.11	10.11	Ca	26.55	13.08
Ca	0.16	1.06	Na	8.62	7.41
Fe	0.08	0.11	Mg	2.92	2.37

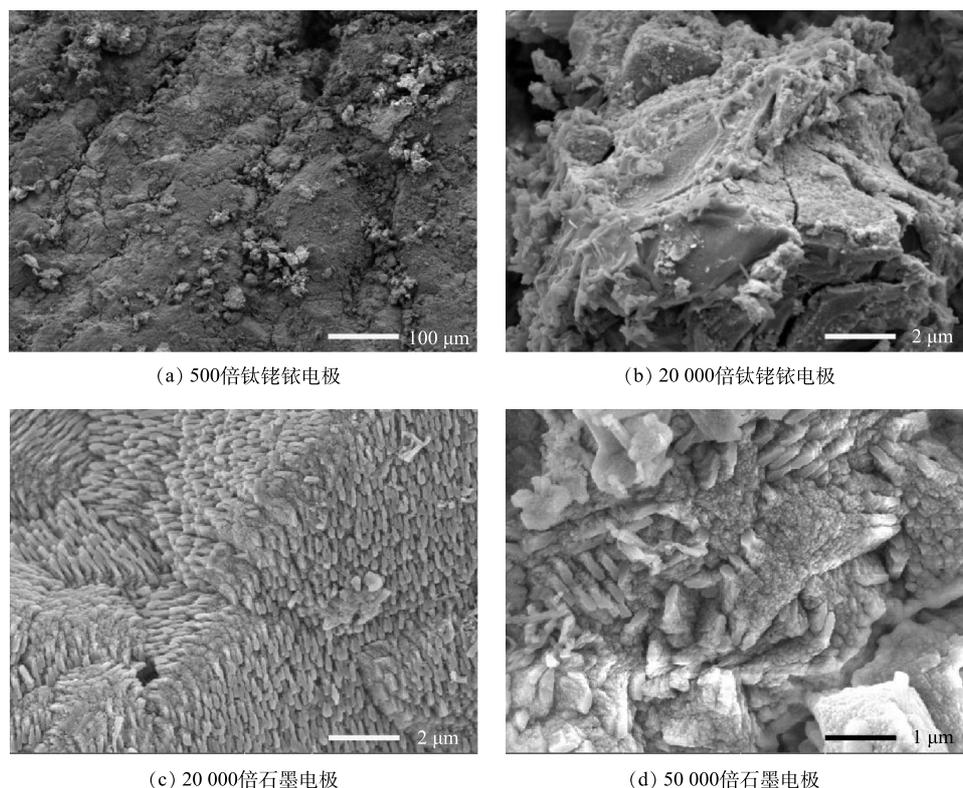


图 7 电化学氧化阳极、阴极极板的 SEM 表征图

Fig. 7 SEM images of anode and cathode plates of electrochemical oxidation

知，这些致密的条状垢主要是有机污染物，而块状晶体则是钙镁碳酸盐。

3 结论

1) 电絮凝和电化学氧化能有效去除油田压裂返排液的 COD，电絮凝和电化学氧化处理去除 COD 的二次响应面回归模型相关性显著，实验可信度、精确度和精密度均在合理范围内，在最佳实验条件下，COD 去除率分别可达 88.2% 和 100.0%。

2) 电絮凝和电化学氧化处理压裂返排液去除 COD 的动力学分别表现为零级和一级反应动力学的特征，其反应速率常数分别为 $4.49 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 和 0.0054 min^{-1} 。

3) 对于处理压裂返排液的 2 种不同的电化学技术，电絮凝法中铝聚合物的絮凝作用和 $\text{OH} \cdot$ 的氧化分解作用可协同去除水中的有机污染物；电化学氧化法主要依靠强氧化性的 $\text{O}_2 \cdot^-$ ， $\text{O}_2 \cdot^-$ 可将绝大部分长链有机物降解为小分子有机物和无机物。

4) 在电絮凝反应过程中，压裂返排液中的钙离子结合水中的碳酸根所形成的碳酸钙附着在铝极板表面，阴极石墨极板上存在有机物絮体、钙镁碳酸盐；电化学氧化过程中，阳极 $\text{Ti}/\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ 极板表面存在着小分子有机物，阴极石墨极板上覆盖着致密的条状有机污染物以及钙镁碳酸盐。

表 9 电化学氧化阳极极板的 EDS 分析

Table 9 EDS analysis of electrochemical oxidation anode plate

电化学氧化阳极极板			电化学氧化阴极极板		
元素	质量比/%	原子百分比/%	元素	质量比/%	原子百分比/%
O	21.90	40.97	O	46.45	56.93
Ti	54.33	33.96	C	14.64	23.91
C	6.93	17.27	Ca	28.64	14.01
Ru	12.06	3.57	Mg	2.81	2.26
S	1.51	1.41	Na	1.95	1.66

参考文献

- [1] 严志虎, 戴彩丽, 赵明伟, 等. 压裂返排液处理技术研究与应用进展[J]. 油田化学, 2015, 32(3): 444-445.
- [2] KHAIR E, ZHANG S, MA S, et al. Performance and application of new anionic D3F-AS05 viscoelastic fracturing fluid[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2011, 78(1): 131-138.

- [3] GEETANJALI C, KEKA O, CH. V. A novel and cleaner bio-polymer Gum Karaya-based Silica nano-composite fracturing fluid for high-temperature application[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* (2021) 11: 3785-3795.
- [4] HAO H, HUANG X, GAO C, et al. Application of an integrated system of coagulation and electro-dialysis for treatment of wastewater produced by fracturing[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 55(8): 2034-2043.
- [5] 薛承瑾. 页岩气压裂技术现状及发展建议[J]. *石油钻探技术*, 2011, 39(3): 24-29.
- [6] LIU D, FAN M, YAO L, et al. A new fracturing fluid with combination of single phase microemulsion and gelable polymer system[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2010, 73(3/4): 267-271.
- [7] 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): 54-56,70.
- [8] 叶春松, 郭京晓, 周为, 等. 页岩气压裂返排液处理技术的研究进展[J]. *化工环保*, 2015, 35(1): 21-26.
- [9] 杨博丽, 张勉, 徐迎新. 电絮凝处理胍胶压裂返排废水实验研究[J]. *水处理技术*, 2019, 45(1): 38-39.
- [10] 王顺武, 赵晓非, 李子旺, 等. 油田压裂返排液处理技术研究进展[J]. *化工环保*, 2016, 36(5): 494.
- [11] 李健, 赵立志, 刘军, 等. 压裂返排液达标排放的实验研究[J]. *油气田环境保护*, 2002, 12(3): 26-28.
- [12] 杨志刚, 魏彦林, 吕雷, 等. 页岩气压裂返排液回用处理技术研究与应用[J]. *天然气工业*, 2015, 35(5): 131-137.
- [13] 樊玉新, 张海兵, 黄伟强, 等. 电化学工艺处理油田聚合物型压裂返排液[J]. *工业水处理*, 2022, 42(10): 139-145.
- [14] 孟宣宇, 朱菡莉, 林雯杰, 等. 页岩气压裂返排液电絮凝处理技术研究[J]. *工业水处理*, 2017, 37(11): 58-61.
- [15] 王啸, 冉玉莹, 刘长亮, 等. 海上油田压裂返排液 COD 处理实验研究[J]. *应用化工*, 2023, 52(5): 1329-1332.
- [16] 吴磊, 谷梅霞, 杨阳, 等. 页岩气田压裂返排液电化学臭氧耦合处理技术实验研究[J]. *辽宁化工*, 2023, 52(5): 761-766.
- [17] 赵忠山. 压裂返排液对原油乳化液介电特性的影响研究[J]. *油气田地面工程*, 2017, 36(6): 51-53.
- [18] 林啸, 姚媛元, 陈果. 胍胶压裂返排液残渣净化处理技术[J]. *石油钻采工艺*, 2016, 38(5): 689-692.
- [19] 刘宇程, 吴东海, 袁建梅, 等. 膜蒸馏处理页岩气井压裂返排液[J]. *环境工程学报*, 2017, 1(1): 48-54.
- [20] 蒋继辉, 冀忠伦, 任小荣, 等. 聚合硅酸铝铁絮凝剂处理油井压裂废水[J]. *化工环保*, 2013, 3(94): 363-366.
- [21] 张梦迪, 张维, 姚继明. 靛蓝废水无机盐环境下铝极板溶解与电化学行为分析[J]. *精细化工*, 2023, 40(5): 1124-1126.
- [22] MONTEAGUDO J, DURAN A, SAN M, et al. Roles of different intermediate active species in the mine-ralization reactions of phenolic pollutants under a UV-A/C photo-Fenton process[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2011, 106: 242-249.
- [23] HWANG S, HHLING S, KO S. Fenton-like degradation of MTBE: Effect if iron counter anion and radical scavenger[J]. *Chemosphere*, 2010, 78: 563-568.
- [24] XU L, WANG J. Magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite as an efficient Fenton-Like heterogeneous catalyst for degradation of 4-Chlorophenol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46: 10145-10153.
- [25] LI G, WONG K, ZHANG X, et al. Deradation of Acid Orange 7 using magnetic AgBr under visible light: The roles of oxidizing species[J]. *Chemosphere*, 2009, 76(9): 1185-1191.
- [26] ZHANG X, SUN D, LI G, et al. Investigation of the roles of active oxygen species in photodegradation of azo dye AO7 in TiO₂ photocatalysis illuminated by microwave electrodeless lamp[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, 2008, 199(2-3): 311-315.
- [27] FERNANDES A, PACHECO M, CIRIACO L, et al. Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates: present and future[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 176-177: 183-200.
- [28] NICOT J, SCANLON B, REEDY R, et al. Source and fate of hydraulic fracturing water in the Barnett Shale: A historical perspective[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2464-2471.
- [29] XUE X, HANNA K, DESPAS C, et al. Effect of chelating agent on the oxidation rate of PCP in the magnetite/ H₂O₂ system at neutral pH[J]. *Journal of Molecular Catalyst A:Chemical*, 2009, 311: 29-35.
- [30] BUXTON G, GREENSTOCK C, HELMAN W, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (-OH/·O) in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17: 513-886.
- [31] 陈建孟, 潘伟伟, 刘臣亮. 电化学体系中羟基自由基产生机理与检测的研究进展[J]. *浙江工业大学学报*, 2008, 36(4): 416-421.
- [32] 吴飞鹏, 蔡继业, 马淑媛, 等. 壳聚糖对超氧自由基的清除作用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2008, 24(8): 124-125.
- [33] ISTVAN I, ZSUZSANNA L, ANDRAS D, et al. Investigation of the photodecomposition of phenol in near-UV irradiated aqueous TiO₂ suspensions. I: Effect of charge-trappingspecies on the degradation kinetics[J]. *Applied Catalysis A:General*, 1999, 180: 25-33.
- [34] ANDREW B, THOMAS N, WILLEM H, et al. Rapid reaction of superoxide with insulin-tyrosyl radicals to generate a hydroperoxide with subsequent glutathione addition[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 2014, 70: 86-95.

(责任编辑: 曲娜)

Electrochemical treatment of oilfield fracturing flowback fluid

ZHENG Shuai¹, SUN Xinge², XIE Liang¹, WU Junwei³, SHI Shutong², YANG Pingping¹, ZENG Yubin^{2,*}

1. PetroChina (Xinjiang) Petroleum Engineering Co. Ltd., Karamay 834000, China; 2. School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China; 3. China Petroleum Engineering Construction Company Southwest Branch, Chengdu 610000, China

*Corresponding author, E-mail: zengyubin@whu.edu.cn

Abstract To investigate the mechanism of electrocoagulation and electrochemical oxidation methods treating oilfield fracturing backflow fluid, response surface methodology was used to fit the reaction process, and the electrochemical reaction kinetics, active substances, and changes in the morphology and composition of electrode plates were studied. The results showed that the correlation between the response surface models of electrocoagulation and electrochemical oxidation methods was significant, and the accuracy and reliability were in a reasonable range. Under the optimal experimental conditions, their COD removal rates could reach 88.16% and 100.00%, respectively. The COD removal kinetics for fracturing flowback fluid after electrocoagulation and electrochemical oxidation treatment were applicable to the zero order and first order kinetic models, respectively, and the reaction rate constant were $4.49 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ and 0.0054 min^{-1} , respectively. The active substances that played a major role in the treatment of fracturing backflow fluid by electrocoagulation and electrochemical oxidation were $\text{OH}\cdot$ and $\text{O}_2\cdot^-$, respectively. After the electrochemical reaction, the electrocoagulation anode and cathode were coated with calcium carbonate and flocculent organic matter on the surface, respectively, while the electrochemical oxidation anode and cathode surfaces were covered with dense organic pollutants and calcium magnesium carbonate, respectively.

Keywords oilfield fracturing flowback fluid; electroflocculation; electrochemical oxidation; response surface method; reaction kinetics