



引用格式:熊颖,宋彬,唐永帆,等. 基于多级反渗透的页岩气压裂返排液处理技术[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(18): 7814-7819.
Xiong Ying, Song Bin, Tang Yongfan, et al. Treatment technology of shale gas fracturing flowback fluids based on multi-stage reverse osmosis process[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(18): 7814-7819.

基于多级反渗透的页岩气压裂返排液处理技术

熊颖^{1,2}, 宋彬¹, 唐永帆¹, 周厚安¹

(1. 中国石油西南油气田分公司天然气研究院, 成都 610213; 2. 页岩气评价与开采四川省重点实验室, 成都 610213)

摘要 针对页岩气压裂返排液处理过程中常规反渗透膜脱盐难以满足高总溶解性固体含量(total dissolved solids, TDS)需要, 结晶蒸发存在换热器结垢, 而氧化处理不能实现脱盐效果等问题和页岩气压裂返排液急需处理的现状, 分析了川南页岩气压裂返排液的水质, 并以水质软化与絮凝沉降、多级过滤为预处理工艺, 高、低压反渗透膜串联为深度处理工艺, 形成了一种基于多级反渗透脱盐的页岩气压裂返排液处理技术。返排液预处理后的硬度降至 120 mg/L, 悬浮物含量(total suspended solids, TSS)降至 7~20 mg/L; 利用超级反渗透(SRO)膜与反渗透(RO)膜串联, 依靠其导流盘设置的大量凸点, 使滤液形成湍流, 避免膜堵塞, 实现了 TDS 达 6×10^4 mg/L 的返排液脱盐处理。该技术在长宁页岩气区块开展了现场试验, 结果表明: TDS 为 $2 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ mg/L 的返排液采用该技术进行处理后, 清水产率达 56.5%~81.36%, 清水的 TSS、氯化物含量、化学耗氧量(chemical oxygen demand, COD)、氨氮等指标均达到 GB8978—1996 和 DB51/190—93 的一级指标要求, 实现了页岩气压裂返排液的减量化外排处理。

关键词 页岩气; 压裂返排液; 反渗透; 絮凝; 过滤; 水质软化

中图分类号 X703; **文献标志码** A

Treatment Technology of Shale Gas Fracturing Flowback Fluids Based on Multi-stage Reverse Osmosis Process

XIONG Ying^{1,2}, SONG Bin¹, TANG Yong-fan¹, ZHOU Hou-an¹

(1. Research Institute of Natural Gas Technology, PetroChina Southwest Oil & Gas Field Company, Chengdu 610213, China;

2. Shale Gas Exploitation and Evaluation Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 610213, China)

[Abstract] Aiming at the problems in shale gas fracturing flowback fluid treatment process, such as conventional reverse osmosis membrane desalination is difficult to meet the demand of high total dissolved solids(TDS), crystallization evaporation heat exchanger scaling and oxidation treatment cannot achieve desalination effect and so on, and combining the urgent need for treatment of shale gas fracturing flowback fluid, the water quality of shale gas fracturing flowback fluid in South Sichuan was analyzed and a shale gas fracturing flowback fluid treatment technology based on multi-stage reverse osmosis desalination was formed by using combination of water softening, flocculation-sedimentation, and multi-stage filtration as pretreatment process and using high and low pressure reverse osmosis membrane in series as advanced treatment process. After the pretreatment, the hardness and total suspended solids (TSS) of the flowback fluid can be reduced to be 120 mg/L and 7~20 mg/L, respectively. Furthermore, after the advanced treatment by connection of super reverse osmosis (SRO) membrane and reverse osmosis (RO) membrane, the desalination treatment of the flowback fluid with TDS of 6×10^4 mg/L can be realized by taking advantage of a large number of bumps set on the guide plate, which make the filtrate to form turbulence and to avoid membrane blockage. The field test of this technology was carried out in Changning shale gas block. The results show that when the flowback fluid with TDS of $2 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ mg/L is treated by this technology, the yield of clean water reached 56.5%~81.36%, and the TSS, chloride content, chemical oxygen demand (COD), ammonia nitrogen and other indexes of clean water all met the first-class index requirements of GB8978—1996 and DB51/190—93, realizing the reduction of shale gas fracturing flowback fluid.

[Keywords] shale gas; fracturing flowback fluids; reverse osmosis; flocculation; filtration; water soften

川南页岩气开发采用大规模水力压裂模式, 所需的压裂液用量大, 单井的压裂液用量达 5×10^4 m³/井。按照第一年平均返排率 20%~30% 计算, 单井每年产生的压裂返排液量将达 $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4$ m³ (第一年), 且随着后续生产的持续, 剩余的压裂液还将持续返排出来。由于页岩气压裂

返排液的液量巨大, 且反复回收再利用, 使得返排液中含有大量的无机盐、悬浮物、细菌以及少量的高分子聚合物或降解物等, 化学耗氧量(chemical oxygen demand, COD)和生化耗氧量(biochemical oxygen demand, BOD)较高, 水量和水质变化大, 安全环保风险高^[1-6]。目前, 国内外对于页岩气压裂

收稿日期: 2020-10-27; 修订日期: 2021-03-08

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFF0213802); 中国石油勘探与生产分公司科研计划(kf2020-17-01)

第一作者: 熊颖(1981—), 男, 汉族, 四川内江人, 博士, 高级工程师。研究方向: 压裂返排液处理、油田化学。E-mail: xiong_y@petrochina.com.cn。

投稿网址: www.stae.com.cn

返排液的处置方式主要是回用。对于页岩气开发初期的区块,有大量回用接替井,返排液回用可同时解决了压裂现场用水缺乏和返排液处理难题。但对于页岩气开发中后期的区块,回用接替井较少,大量返排液无法回用,需要进行外排处理。国内外对于页岩气压裂返排液外排处理研究主要集中在反渗透脱盐和结晶蒸发两方面,复合其他工艺进行综合处理^[7-10]。Pinedale Anticline 页岩气田^[10]采用膜生物反应器等进行预处理后再利用反渗透膜对返排液进行反渗透处理,使返排液中的有机成分降至检测限以下,总溶解性固体含量(total dissolved solids, TDS)降至 100 mg/L 以下,已有超过 $15.9 \times 10^4 \text{ m}^3$ 的处理水外排。Chang 等^[11]采用正渗透法处理页岩气压裂返排液,处理后的水质满足灌溉要求。Woodford 页岩气田^[12]采用臭氧和超声波氧化返排液中重金属和有机物,然后经电絮凝除去悬浮物,再通过反渗透脱盐成清水(75%的返排液可处理成 TDS 小于 500 mg/L 的清水)。林雯杰等^[13]采用化学絮凝与电-Fenton 氧化技术联用方式处理返排液,使 COD 从 3 600 mg/L 左右降至 60 mg/L 以下。美国采用机械压缩蒸发技术(MVR)对返排液进行蒸发结晶处理,成功实现了达标外排^[14]。常规反渗透脱盐处理难以满足高 TDS 返排液外排需要,结晶蒸发处理又存在换热器结垢问题,而氧化处理不能实现脱盐效果。本文以絮凝沉降、过滤和化学沉淀软化水质为预处理工艺,结合高、低压反渗透串联工艺,实现了高 TDS 返排液的脱盐处理,形成了一种基于多级反渗透脱盐的页岩气压裂返排液处理技术。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

水质软化剂(碳酸盐与氢氧化钠的混合物),自制,工业品;混凝剂聚合氯化铝(PVC),中科环保公司,工业品;絮凝剂阳离子聚丙烯酰胺 AN PAM 926VHM,法国爱森公司,工业品;杀菌剂 CT10-4,成都特公司,工业品;氯化钠,四川久大公司,工业品;自清洗过滤器(精度 20 μm ,流量 20 m^3/h),保安过滤器(精度 5 μm ,流量 20 m^3/h),北京华油惠博普公司集成;超滤系统 CDTK-0.25-10-MFT-UF,卷式反渗透膜系统 CDTK-2.0-8-MFT-RO,超级反渗透膜 CDTK-16.0-11-MFT-SRO,成都美富特公司;离子色谱仪 EP-800SA,北京历元公司;浊度和悬浮固体浓度分析仪 COSMOS-25,化学耗氧量分析仪 CODDRB200,便携式多参数比色计 DR900,美国哈希公司;纳米粒度和 Zeta 电位及分子量分析仪,Zetersizer Nano ZS,英国马尔文公司;TDS 计 MICRO600,英国百灵达公司。

1.2 实验方法

1.2.1 压裂返排液水质分析

压裂返排液处理前后及中间过程中的水质采用各种分析仪器进行分析。其中:离子成分采用离子色谱仪测定,悬浮物含量(total suspended solids, TSS)采用浊度和悬浮固体浓度分析仪测定,TDS 采用 TDS 计测定或计算所有离子浓度之和,COD 采用化学耗氧量分析仪测定,氨氮采用便携式多参数比色计测定,返排液处理产生的颗粒粒径采用纳米粒度和 Zeta 电位及分子量分析仪测定,细菌含量采用绝迹稀释法测定。

1.2.2 压裂返排液处理方法

根据页岩气压裂返排液水质,以水质软化、絮凝沉降、多级过滤为预处理单元,降低返排液硬度,去除悬浮物,并通过加注杀菌剂进行杀菌抑菌处理;再采用超滤膜和反渗透膜为膜处理单元,通过多级反渗透脱盐,最终实现页岩气压裂返排液外排。页岩气压裂返排液处理工艺流程如图 1 所示。

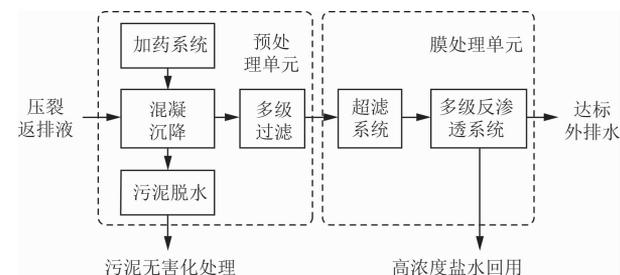


图 1 页岩气压裂返排液处理工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of shale gas fracturing flowback fluid treatment

由图 1 可知,页岩气压裂返排液在预处理单元通过加药系统向混凝沉降单元依次加入水质软化剂、混凝剂 PAC、絮凝剂阳离子聚丙烯酰胺 AN PAM 926VHM,水质软化产生的沉淀(含胶体)与悬浮物在混凝剂、絮凝剂的作用下絮凝成团而沉降下来;产生的污泥进入淤泥脱水单元,通过叠螺机进行减量化处理;产生的清水在出口端通过加药系统加注杀菌剂 CT10-4 进行灭菌抑菌后进入过滤单元,进一步去除悬浮物;过滤产生的清水进入膜处理单元,先后通过超滤系统和反渗透单元,实现返排液的脱盐处理,最终实现达标外排。

2 结果与讨论

2.1 页岩气压裂返排液水质

掌握页岩气压裂返排液的水质对于处理技术的研究至关重要。表 1 是川南部分页岩气井压裂返排液离子成分分析情况,川南部分页岩气井压裂返排液 TSS 和细菌含量如表 1、表 2 所示。

表1 川南部分页岩气井压裂返排液水质离子成分

Table 1 Ion composition of fracturing flowback fluid in shale gas wells in southern Sichuan

返排液	成分/(mg·L ⁻¹)								TDS	水型
	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻		
1	11 020	485	48	219	16 330	0	0	461	28 560	NaHCO ₃
2	12 541	533	53	261	20 523	0	0	543	34 450	CaCl ₂
3	10 134	396	38	168	14 565	0	0	636	25 940	NaHCO ₃
4	15 159	963	62	479	26 923	0	0	212	43 800	CaCl ₂
5	17 833	972	62	553	31 557	0	0	270	51 250	CaCl ₂
6	11 196	664	52	363	19 088	0	0	235	31 600	CaCl ₂
7	7 467	291	25	167	12 358	0	0	479	20 790	CaCl ₂
8	12 697	602	51	310	20 633	0	0	380	34 670	CaCl ₂
9	15 669	855	72	568	26 481	0	0	250	43 900	CaCl ₂
10	10 468	463	35	176	16 330	0	0	485	27 960	CaCl ₂

表2 川南部分页岩气井压裂返排液 TSS 和细菌含量

Table 2 TSS and bacterial content of fracturing flowback fluid in shale gas wells in southern Sichuan

返排液样	TSS/(mg·L ⁻¹)	细菌含量/(个·mL ⁻¹)		
		硫酸盐还原菌 SRB	腐生菌 TGB	铁细菌 FB
11	623	1 × 10 ⁶ ~ 1 × 10 ⁷	1 × 10 ⁶ ~ 1 × 10 ⁷	1 × 10 ⁸ ~ 1 × 10 ⁹
12	1 540	> 1 × 10 ⁹	> 1 × 10 ⁹	> 1 × 10 ⁹
13	1 320	> 1 × 10 ⁹	1 × 10 ⁸ ~ 1 × 10 ⁹	> 1 × 10 ⁹
14	327	0	0	0
15	532	10 ~ 100	1 × 100 ~ 1 000	1 × 10 ~ 100
16	872	1 × 10 ⁴ ~ 1 × 10 ⁵	1 × 100 ~ 1 000	1 × 10 ~ 100

注:细菌含量检测按照 NB/T 14002.3—2015^[15]。

从表1可以看出,川南页岩气压裂返排液主要水型为氯化钙水型,TDS较高、硬度较高,离子种类较多,成分较为复杂,且水质变化较大(如TDS为20 790 ~ 51 250 mg/L),增大了处理难度。

从表2可以看出,川南页岩气压裂返排液TSS较高,且范围较广,而各种细菌含量差异巨大。细菌滋生是一个持续过程,即使细菌含量不高的返排液在一定条件下也会大量繁殖,这也是部分返排液初期颜色浅黄,后逐渐因硫酸盐还原菌滋生产生硫化氢与二价铁离子结合生成黑色硫化亚铁,从而使返排液变黑发臭的原因。

2.2 返排液预处理

2.2.1 水质软化

川南页岩气压裂返排液具有较高的硬度,无论是回用,还是外排,都需进行水质软化,避免回用地层后结垢伤害或对外排处理的反渗透膜、结晶蒸发装置的换热器等造成结垢堵塞。对于硬度较高、变化较大,且水量巨大的污水,水质软化采用化学沉淀法,利用氢氧根和/或碳酸根离子与钙镁等高价金属离子生成沉淀来降低硬度。由于化学沉淀产生的沉淀物粒径非常小(通常500 ~ 1 000 nm),部分以胶体形式悬浮,即使在絮凝剂的作用下也难以快速沉降下来,会导致大量的沉淀物和胶体进入后续过滤单元,造成过滤单元频繁堵塞和反冲洗。

本文采用碳酸盐与氢氧化钠的混合物作为复合水质软化剂对返排液进行化学沉淀处理,利用不

同沉淀物细颗粒的聚集作用形成较大的沉淀颗粒。复合水质软化剂对返排液化学沉淀后的颗粒粒径分布如图2所示。

从图2可以看出,采用复合水质软化剂进行化学沉淀后,产生的颗粒粒径较普通化学沉淀产生的沉淀物粒径(通常500 ~ 1 000 nm)大得多,平均粒径为2 270 nm,有利于在絮凝剂的作用下快速沉降下来,避免现场处理过程中造成结垢堵塞问题。

复合水质软化剂处理返排液的效果如表3所示。

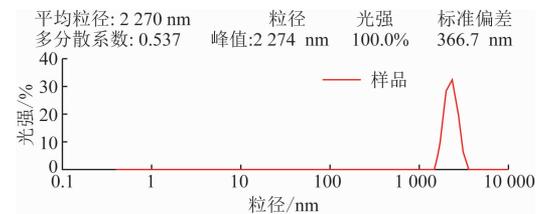


图2 水质软化后的沉淀物颗粒粒径

Fig. 2 Sediment particle size after water softening

表3 压裂返排液在水质软化剂下的软化效果

Table 3 Softening effect of fracturing flowback fluid under water softener

时间/min	硬度/(mg·L ⁻¹)	Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)
0	1 014	750	264
5	401	245	156
10	264	166	98
20	200	133	67
30	120	72	48

注:用量为理论沉淀完全的1.2倍计。

从表3可以看出,在30 min内,返排液的硬度从1 014 mg/L降至120 mg/L,不仅远低于NB/T 14002.3^[15]中回用的硬度要求(≤ 800 mg/L),也大幅低于反渗透膜进膜要求(≤ 250 mg/L),可以大幅减缓因结垢带来的地层伤害和后续处理设备堵塞问题。

2.2.2 絮凝沉降

页岩气压裂返排液中的悬浮物以及水质软化产生的沉淀与胶体等,可以通过化学絮凝的方式沉降下来。由于硫酸盐还原菌能将硫酸盐还原成硫化物,硫酸盐是其滋生的必要条件,而造成返排液变黑的硫化亚铁需要硫化氢与亚铁离子结合,因此本文絮凝处理时避免使用含铁离子和含硫酸根离子的无机絮凝剂,而采用以聚合氯化铝为主的无机絮凝剂与阳离子聚丙烯酰胺类有机絮凝剂进行复合应用。先加入以聚合氯化铝为主的无机絮凝剂,依靠相反电荷的静电中和,水解架桥,破坏悬浮物稳定性,使其被强烈吸附,通过黏结架桥和交联等作用,促使悬浮物聚集成絮体,再由阳离子聚丙烯酰胺类有机絮凝剂通过静电引力、范德华力及氢键力搭桥联结为更大的絮凝体(钒花)^[16],从而逐渐沉降下来,絮凝沉降效果如图3所示。

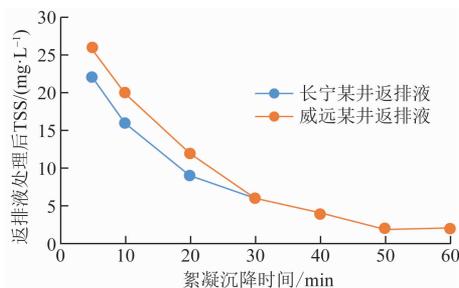


图3 页岩气压裂返排液絮凝沉降曲线

Fig. 3 Flocculation settlement curve of shale gas fracturing flowback fluid

从图3可以看出,以聚合氯化铝为主的无机絮凝剂与阳离子聚丙烯酰胺类有机絮凝剂对返排液的絮凝效果较好,钒花沉降速度较快,50 min可以将TSS降至2 mg/L以下。考虑到现场水质的变化情况,可以按照1.2倍的沉降时间(60 min)设计现场处理装置。由于絮凝沉降受原水的水质影响较大(原水TSS可低至200 mg/L,高至2 000 mg/L以上),并且由于现场连续处理,前期产生的絮体在沉降过程中受到后期持续产生的絮体在不断增加的影响,导致相同的沉降时间下现场处理效果较室内处理效果差,现场处理后的TSS一般在20 mg/L以上。

2.2.3 多级过滤

絮凝沉降后产生的清水进入过滤单元,依次通过自清洗过滤器(精度20 μm)和保安过滤器(精度

5 μm),依靠物理拦截进一步降低返排液中TSS,并限制悬浮物粒径大小。自清洗过滤器通过压力和时间设定实现自动反冲洗,保安过滤器定期更换滤芯。絮凝沉降后的清水中TSS为20~50 mg/L,较原水中TSS大幅降低;絮凝沉降后的清水经过自清洗过滤器过滤后,TSS进一步下降,通常在10~15 mg/L,而采用高精度的保安过滤器再次过滤后,清水中的TSS仅为1~7 mg/L。絮凝沉降的清水经多级过滤后,其TSS进一步降低;同时,采用两级精度不同的过滤器级配,逐级降低TSS,可以避免采用一级高精度过滤器带来的滤芯快速堵塞问题。

2.3 反渗透处理

反渗透膜的膜孔径非常小,在进反渗透膜之前需增加超滤系统CDTK-0.25-10-MFT-UF(UF,孔径在0.01 μm 以下)进行过滤,进一步降低返排液预处理后各种微细颗粒含量。常用的反渗透膜能将TDS达 3×10^4 mg/L的盐水进行脱盐处理。由于许多川南页岩气压裂返排液的TDS已超过 3×10^4 mg/L,甚至达 5×10^4 mg/L以上,因此,常用的反渗透膜不适用。现采用一种碟管式超级反渗透膜系统CDTK-16.0-11-MFT-SRO(SRO),在其导流盘设置的大量“凸点”,使滤液形成湍流,避免杂质在膜表面的吸附或盐结晶堵塞和降低膜通量,并通过高压泵可对TDS达 6×10^4 mg/L的返排液进行脱盐处理。与常规碟管式反渗透膜相比,性能上最大的区别在于耐高压(连续工作压力达16 MPa),适用的盐水矿化度高(进水TDS可达 6×10^4 mg/L)。由于SRO处理高浓度盐水时,得到清水TDS较高(氯化物含量 > 300 mg/L,不满足四川省地方标准DB51/190—93要求),因此采用SRO与卷式反渗透膜系统CDTK-2.0-8-MFT-RO(RO)串联的方式来处理返排液,将SRO脱盐后的清水再采用RO脱盐,实现了TDS达 6×10^4 mg/L的返排液脱盐处理。压裂返排液反渗透处理流程如图4所示。

从图4可以看出,返排液经预处理后首先经UF进行过滤,进一步去除微细颗粒,再按其TDS的大小

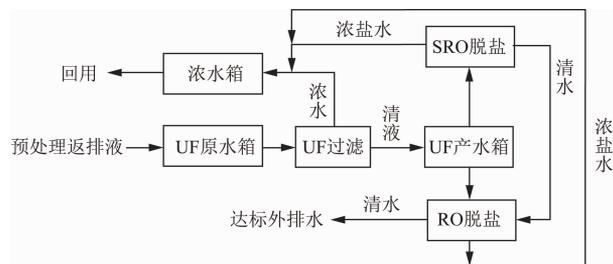


图4 压裂返排液反渗透处理流程

Fig. 4 Reverse osmosis treatment process of fracturing flowback fluid

分别进入 SRO 脱盐或进入 RO 脱盐。如果 UF 产水的 TDS > 30 000 mg/L, 则将产水泵入 SRO 进行脱盐处理; 如果 UF 产水的 TDS ≤ 30 000 mg/L, 则将产水泵入 RO 进行脱盐处理。SRO 脱盐处理的产水泵入 RO 进行二次脱盐, 进一步降低其 TDS, 满足外排水质要求。目前, 产生的浓盐水用于回用, 下一步考虑将反渗透膜脱盐与结晶蒸发工艺结合起来, 先脱盐实现部分达标外排, 再对浓盐水结晶蒸发, 得到的产物用作工业盐, 降低返排液外排处理成本。

本文中反渗透处理的关键之一在于 SRO。川南页岩气压裂返排液的 COD 通常在 1 500 mg/L 以内(大部分在 500 mg/L 以内), 通过絮凝沉降处理后的 COD 有一定程度降低, 但对于 RO 仍是一个挑战。与 RO 相比, SRO 的进水水质要求低, COD 容忍极限值在 1×10^4 mg/L, 一般运行可在 3 000 ~ 5 000 mg/L 范围内 (RO 为 100 mg/L 左右), TDS 最高可达 6×10^4 mg/L (RO 为 3×10^4 mg/L 左右), TSS 最高可达 5 mg/L (RO 为 1 mg/L 左右)。

2.4 现场试验

按照“预处理 + 膜处理”的返排液处理工艺流程建立了现场试验装置, 在长宁区块进行了现场试验, 分别处理 TDS 为 2×10^4 mg/L、 4×10^4 mg/L、 6×10^4 mg/L 左右的返排液, 处理后的水质达到外排要求。现场试验前, 对待处理的压裂返排液水质进行了分析, 发现其总 Fe 含量为 5 ~ 18 mg/L, TSS 为 20 ~ 1 200 mg/L, SRB 含量为 1×10^2 ~ 1×10^9 mg/L, FB 含量为 1×10^2 ~ 1×10^9 mg/L, TGB 含量为 1×10^2 ~ 1×10^7 mg/L, 氨氮含量为 31.8 ~ 101 mg/L, COD 含量为 102 ~ 227 mg/L, TDS 为 34 000 ~ 41 000 mg/L。试验 4×10^4 mg/L 的返排液直接采用原水, 试验 2×10^4 mg/L 的返排液用自来水稀释原水, 试验 6×10^4 mg/L 的返排液用氯化钠提高原水 TDS。

现场先按照水质软化、絮凝沉降、杀菌抑菌、多级过滤的方式对压裂返排液进行预处理, 满足进膜水质要求后进行超滤和两级反渗透膜脱盐处理, 处理效果如表 4 所示。

从现场压裂返排液外排处理的水质以及现场试验过程来看, 处理工艺相对稳定, 对于 TDS 为 2×10^4 ~ 6×10^4 mg/L 的返排液, 清水产率达 56.5% ~ 81.36% (RO 产水量与 SRO 进水量之比), 清水的 TSS、氯化物含量、COD、氨氮等关键污水指标均达到国家标准 GB8978—1996^[17] 和四川省地方标准 DB51/190—93^[18] 的一级指标要求, 验证了基于多级反渗透脱盐工艺处理页岩气压裂返排液的可行性, 可以实现页岩气压裂返排液外排处理。此外, 膜通量与进水 TDS 逆相关, 增大进水 TDS, 膜通量降低, 但在进水 TDS 达 6×10^4 mg/L 左右下, SRO 仍保持了较高的膜通量。

5 结论

(1) 川南页岩气压裂返排液的 TDS、硬度和 TSS 均较高, 离子种类多, 成分较为复杂, 水质变化较大, 细菌大量滋生, 细菌含量差异巨大, 安全环保风险高, 使得返排液处理难度大。

(2) 提出了适合川南页岩气压裂返排液的预处理工艺, 通过复合水质软化剂沉淀高价金属离子, 使返排液硬度降至 120 mg/L, 化学絮凝与自清洗过滤器、保安过滤器组合应用, 使返排液 TSS 降至 7 ~ 20 mg/L, 化学杀菌并起到抑菌作用, 避免了因细菌滋生带来的变黑发臭问题。

(3) 提出了适合川南页岩气压裂返排液的膜处理工艺, 通过 UF 进一步降低返排液 TSS, 并限制悬浮物粒径, 利用 SRO 与 RO 膜串联, 依靠其导流盘设置的大量凸点, 使滤液形成湍流, 避免膜堵塞, 实现了 TDS 达 6×10^4 mg/L 的返排液脱盐处理。

表 4 压裂返排液膜处理前后水质分析结果对比

类型	取样	TSS/ (mg·L ⁻¹)	TDS/ (mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ / (mg·L ⁻¹)	COD/ (mg·L ⁻¹)	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	水量/ (m ³ ·h ⁻¹)	膜通量/LMH
TDS 为 2×10^4 左右	UF 进水	1.0	17 800	9 790	51	16	9.98 (SRO 进水)	—
	SRO 出水	0	620	341	—	—	9.01	41.7
	RO 产水	0	34.7	18.2	21	0.1	8.12	45.0
TDS 为 4×10^4 左右	UF 进水	1.0	39 450	20 550	126	47	10.00 (SRO 进水)	—
	SRO 出水	0	1 273	663	—	—	7.59	35.6
	RO 产水	0	27.7	16.1	39	0.1	6.72	43.5
TDS 为 6×10^4 左右	UF 进水	1.0	56 700	31 205	128	49	9.98 (SRO 进水)	—
	SRO 出水	0	1 568	863	—	—	6.60	31.1
	RO 产水	0	30.6	17.8	41.9	0.115	5.64	42.5
备注	SRO 清洗周期为 7d 左右; RO 由于前端来水已经过 SRO, 按照 20 d 作为维护保养性清洗, 膜的能耗主要是电耗, 按进水量计算约为 50 kW·h/m ³ , 按出水计算为 61 ~ 88 kW·h/m ³							

(4) 现场试验表明,对于 TDS 为 $2 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$ mg/L 的返排液,采用多级反渗透膜脱盐处理,清水产率达 56.5% ~ 81.36%,清水的 TSS、氯化物含量、COD、氨氮等指标均达到 GB8978—1996 和 DB51/190—93 的一级指标要求。

(5) 建议开展反渗透脱盐产生的浓盐水处理工艺研究,将 MVR 或多效结晶蒸发工艺与反渗透脱盐工艺组合应用,实现页岩气压裂返排液零排放处理。

参 考 文 献

- [1] 卢培利, 陈潮, 黄永葵, 等. 页岩气开采压裂返排水对污泥活性的影响[J]. 中国环境科学, 2019, 39(6): 2452-2459.
Lu Peili, Chen Chao, Huang Yongkui, et al. The effect of the flowback water from shale gas extraction on the activated sludge[J]. China Environmental Science, 2019, 39(6): 2452-2459.
- [2] Silva T L S, Morales-Torres S, Castro-Silva S. An overview on exploration and environmental impact of unconventional gas sources and treatment options for produced water[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 200: 511-529.
- [3] 张一欣, 崔欣欣, 刘淑琴, 等. 三维电极耦合臭氧技术处理油田压裂返排液[J]. 中国环境科学, 2020, 40(5): 2270-2275.
Zhang Yixin, Cui Xinxin, Liu Shuqin, et al. Treatment of oil field fracturing flowback wastewater based on 3D/O₃ process[J]. China Environmental Science, 2020, 40(5): 2270-2275.
- [4] 王强, 朱冬昌, 夏国勇, 等. 实现页岩气“绿色”开发的配套工艺技术体系[J]. 天然气工业, 2018, 38(2): 125-130.
Wang Qiang, Zhu Dongchang, Xia Guoyong, et al. Technological series supporting the “green-development” of shale gas in China: a case study[J]. Natural Gas Industry, 2018, 38(2): 125-130.
- [5] 熊颖, 刘雨舟, 刘友权, 等. 长宁-威远地区页岩气压裂返排液处理技术与应用[J]. 石油与天然气化工, 2016, 45(5): 51-55.
Xiong Ying, Liu Yuzhou, Liu Youquan, et al. Recycling disposal technology and application of shale gas fracturing flowback fluid in Changning-Weiyuan area[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2016, 45(5): 51-55.
- [6] 熊春平, 向启贵, 罗小兰, 等. 页岩气压裂返排液达标排放执行标准及处理技术[J]. 天然气工业, 2019, 39(8): 137-145.
Xiong Chunping, Xiang Qigui, Luo Xiaolan, et al. Treatment techniques and execution standards for achieving emissions of shale gas hydraulic fracturing flowback fluids[J]. Natural Gas Industry, 2019, 39(8): 137-145.
- [7] 陈天欣, 赵靓, 王红娟, 等. 压裂返排液处理规模效应经济分析[J]. 油气田环境保护, 2020, 30(4): 25-27.
Chen Tianxin, Zhao Liang, Wang Hongjuan, et al. Economic analysis of scaled effect of fracturing flowback fluid treatment[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2020, 30(4): 25-27.
- [8] 刘付臣, 杨振周, 张晓飞, 等. 北美页岩气压裂返排液处理技术分析及其启示[J]. 化工管理, 2019(7): 119-121.
Liu Fuchen, Yang Zhengzhou, Zhang Xiaofei, et al. Analysis and enlightenment of shale gas fracturing flowback fluid treatment technology in North America[J]. Chemical Enterprise Management, 2019(7): 119-121.
- [9] 张永红, 金艳, 何化, 等. 页岩气采出水处理工艺试验研究[J]. 天然气与石油, 2019, 37(3): 88-93.
Zhang Yonghong, Jin Yan, He Hua, et al. Research on treatment process of shale gas wastewater[J]. Natural Gas and Oil, 2019, 37(3): 88-93.
- [10] 陈红均. 油田压裂返排液的深度处理技术应用研究[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2020, 40(14): 192-193.
Chen Hongjun. Application research on advanced treatment technology of oilfield fracturing flowback fluid[J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2020, 40(14): 192-193.
- [11] Chang H Q, Liu S, Tong T Z, et al. On-site treatment of shale gas flowback and produced water in Sichuan Basin by fertilizer drawn forward osmosis for irrigation[J]. Environmental Science and Technology, 2020, 54: 10926-10935.
- [12] Horn A D. Breakthrough mobile water treatment converts 75% of fracturing flowback fluid to fresh water and lowers CO₂ emissions [C]//SPE Americas E&P Environmental & Safety Conference. San Antonio: SPE, 2009: 23-25.
- [13] 林雯杰, 王菁, 孟宣宇, 等. 电-Fenton 法处理页岩气压裂返排液[J]. 环境工程学报, 2017, 11(2): 857-861.
Lin Wenjie, Wang Jing, Meng Xuanyu, et al. Treatment of shale gas fracturing flowback fluid by electro-Fenton process[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(2): 857-861.
- [14] 陈俊琛, 沙月华, 王东晖. 美国页岩气返排废水处理技术探讨及启示[J]. 水处理技术, 2018, 44(12): 20-25.
Chen Junshen, Sha Yuehua, Wang Donghui. Discuss and enlightenment of the treatment technologies of shale gas flowback wastewater in United States[J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(12): 20-25.
- [15] 国家能源局. 页岩气储层改造 第3部分: 页岩气藏压裂返排液回收与处理: NB/T 14002.3—2015[S]. 北京: 中国电力出版社, 2016.
National Energy Administration. Shale gas reservoir reconstruction. Part 3: recovery and treatment of fracturing flowback fluid in shale gas reservoir: NB/T 14002.3—2015[S]. Beijing: China Electric Power Press, 2016.
- [16] 周洪涛, 张裕良, 罗凯, 等. 页岩气压裂返排液处理效果影响因素研究[J]. 油气田环境保护, 2019, 29(6): 28-33.
Zhou Hongtao, Zhang Yuliang, Luo Kai, et al. The research of impact factors on flowback fluid treatments from shale gas production[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2019, 29(6): 28-33.
- [17] 国家环境保护总局, 国家技术监督局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
State Environmental Protection Administration, State Bureau of technical supervision. Integrated wastewater discharge standard: GB 8978—1996[S]. Beijing: China Standard Press, 1998.
- [18] 四川省技术监督局. 四川省水污染物排放标准: DB 51/190—93[S]. 成都: 四川科学技术出版社, 1993.
Sichuan Provincial Bureau of technical supervision. Sichuan water pollutant discharge standard: DB 51/190—93[S]. Chengdu: Sichuan Science and Technology Press, 1993.