

# 页岩气采出水处理及回用现状分析\*

王毅霖<sup>1</sup> 罗臻<sup>1</sup> 张晓飞<sup>1</sup> 谭树成<sup>2</sup>

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司; 2. 中国石油川庆钻探蜀渝公司)

**摘 要** 介绍了页岩气采出水的产排特征,国内页岩气采出水的处理及回用现状,并总结出 3 项采出水处理技术,即:回注、简单处理后回用及处理至 SY/T 6596—2004《气田水回注方法》达标,进行回注,以采出水复配压裂液为主要污水。这 3 种处理方式可以处理页岩气采出水,为污水达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》做技术储备,并降低采出水对土壤、地表水等可能造成的环境污染风险。

**关键词** 页岩气采出水; 处理技术; 回用

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2019.01.012

文章编号:1005-3158(2019)01-0044-04

## 0 引 言

页岩气作为近 10 年重要的非常规天然气资源,受到国内资源行业重点关注。在页岩气的开采过程中,使用水力压裂技术将压裂液高压注入到井中,用以破裂地下岩层,释放其中的页岩气,被注入到地层的水,会在页岩气产气的不同阶段返排,即压裂返排液和产出水,统称为采出水。目前,滑溜水体系的体积压裂技术和长井段水平井技术是页岩气开采现场应用最为广泛的技术。在压裂返排液返排阶段具有出水量大、含盐量较低、悬浮物量大的特点,但是持续周期较短,一般为 1~2 周,返排量为 10%~30%返排液量,之后进入产出水返排阶段,出水量逐渐降低,单井日产水量 1.6~16 m<sup>3</sup>[1],含盐量逐渐增高至与地层水基本一致,二价金属离子的含量不断升高,悬浮物大幅度降低,产出水的排放将伴随着页岩气后续开采的全程。由此可见,采出水的水质波动较大。

因水力压裂作业中使用的压裂液含有大量高分子聚合物[2],在采出水中,除压裂液组分外还夹带泥沙等污染物,并且以氯化钠为主的盐度逐步升高,部分区域地层中可能含有重金属及放射性元素随着产出水的返排夹带回地面,将对土壤、地表水造成环境污染的风险。

因此,针对页岩气采出水的处理及回用,对页岩气的开采成本有直接影响,如何将环境负影响降到

最低也需重点关注。本文将根据页岩气采出水的处理及回用现状介绍目前多种采出水处理的储备技术。

## 1 页岩气采出水处理方式

国内外对采出水的处理方式主要有 3 类,即回注、简单处理后回用及处理至达标。页岩气采出水的处理方式主要与当地法规政策、开采环境条件、采出水水质特点及处理成本有关。其中有直接影响的是当地法规政策,国内部分页岩气开采区域属于环境敏感区域,受地方环保部门的管理要求,不允许回注,必须回用或者处理达标。采出水受地域及开采工艺的影响,各地水质差异性大,且波动较大。现阶段,根据环境资源管理(Environmental Resources Management, EMR)数据显示,中国开采过程中的返排液 75%以回注方式进行处置[3],其次为处理回用复配压裂返排液。

## 2 页岩气采出水回注处理

### 2.1 页岩气采出水回注执行标准

目前,尚未有针对页岩气采出水、压裂返排液或产出水的国家标准出台,各页岩气开采单位按照属地环保部门要求,执行不同的回注标准。

部分页岩气开采单位参照 SY/T 6596—2004《气田水回注方法》要求进行回注,主要关注以下 4 项指标,见表 1。

\* 国家科技重大专项项目“页岩气等非常规油气开发环境检测与保护关键技术”课题 3“废弃物处理与利用技术”(2016ZX05040-003)、中国石油天然气集团公司重大科技专项“低碳与清洁发展关键技术研究与应用”课题 4“储层改造返排液循环利用及资源化技术与示范应用”(2016E-1204)。

王毅霖,2010 年毕业于内蒙古大学生态学专业,硕士。现在中国石油集团安全环保技术研究院有限公司从事难降解污水高效处理技术、污水脱盐深度处理工艺及污水生物脱氮处理技术方向的研究。通信地址:北京市昌平区沙河镇西沙屯桥西中国石油创新基地 A 座,102206。E-mail:wangyilin@cnpc.com.cn。

表1 回注水质控制指标(SY/T 6596—2004)

指标	范围	标准要求
悬浮固体含量/(mg·L <sup>-1</sup> )	K>0.2 μm <sup>2</sup>	<25
	K≤0.2 μm <sup>2</sup>	≤15
悬浮物颗粒直径中值/μm	K>0.2 μm <sup>2</sup>	<10
	K≤0.2 μm <sup>2</sup>	≤8
含油/(mg·L <sup>-1</sup> )		<30
pH值		6~9

## 2.2 页岩气采出水回注处理工艺技术

现场调研发现,因企业执行的回注标准不同,页岩气采出水处理的工艺技术路线不同。上游企业选择性地使用隔油、杀菌、重力沉降或化学絮凝、过滤等集成工艺,以降低水中的油含量、悬浮物含量等。因回注水水质要求较低,处理工艺较简单,现场调研回注压力约为8~9 MPa,设计注水量一般为40 m<sup>3</sup>/h,间歇运行,每次回注开启约半小时。

随着国家对于环保的日益重视,环保部门考虑将约束单井回注总量,并且针对回注地层是否对地下水有污染风险开展研究,虽尚无定论,但回注工艺逐渐受到政策约束,地方环保部门批准的回注井数量逐年减少,采出水回用将成为页岩气采出水处理的发展方向。

## 3 页岩气采出水回用处理

### 3.1 页岩气采出水回用执行指标

目前,四川地区页岩气开采单位多参考国家能源局制定的NB/T 14002.3—2015《页岩气储层改造第3部分:压裂返排液回收和处理方法》的要求进行体积压裂返排液回用处理。回用水质控制指标见表2。

表2 回用水质控制指标(NB/T 14002.3—2015)

水质指标	标准要求
pH值	6~9
钙镁离子含量/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤800(总硬度)
铁离子浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤10
悬浮物含量/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤1 000
SBR/(个·L <sup>-1</sup> )	≤25
FB/(个·L <sup>-1</sup> )	≤10 000
TGB/(个·L <sup>-1</sup> )	≤10 000
矿化度/(mg·L <sup>-1</sup> )	≤20 000
结垢趋势 <sup>[5]</sup>	无
配伍性	无沉淀,无絮凝

在陕西省地方标准DB 61/T 575—2013《压裂用滑溜水体系技术规范》中规定了滑溜水压裂液几项重要性能,对于采出水回用复配压裂液有明确要求,并对其他地区页岩气开采单位建立标准具有指导意义。

回用水质控制指标见表3。

表3 回用水质控制指标(DB61/T 575—2013)

水质指标	标准要求
pH值	6~8
表观黏度/(mPa·s)	≤10.0
表面张力/(mN·m <sup>-1</sup> )	≤28.0
界面张力/(mN·m <sup>-1</sup> )	≤1.0
降阻率/%	≥50.0
与地层水的配伍性	无沉淀或絮凝

### 3.2 页岩气采出水回用处理工艺技术

页岩气开采具有移动作业的特点,不适合原地建污水大规模处理装置。当前,我国少数石油公司针对所开发页岩气区块返排液的水质特性,通过室内实验和现场应用,研发出了可移动、模块化、撬装化返排液处理设备。返排液水量开采全流程有变化,需要设置缓冲沉降池,这些撬装化的设备从池子里抽水处理,可以实现相对小批量连续、间歇作业,处理量稳定。

陕西延长石油公司研究院杨志刚等<sup>[4]</sup>使用“隔油除砂→氧化→絮凝沉降→膜过滤”处理鄂尔多斯页岩盆地返排液,研发形成模块化撬装返排液处理回用设备,并在现场处理20 000 m<sup>3</sup>返排液,处理后出水既可用于回注,也可用于配制滑溜水压裂液。

中国石油川庆钻探公司刘飞等<sup>[5]</sup>设计了一套返排液处理回用或外排系统,系统处理能力90 m<sup>3</sup>/h,解决了钻磨桥塞和返排期间返排液中含有大量压裂砂等固体颗粒而分离处理难度大的问题。该系统包括:井口采油树→捕塞器→旋流除砂器(或旁通)→动力油嘴→缓冲罐→返排罐→多袋式双联过滤器→压裂液回收装置→污水处理模块。返排液经过精细化过滤后的出水可达到重复配制压裂液的要求;污水处理模块策划中,计划在多效蒸发、多级闪蒸、机械压缩蒸发或超级反渗透等技术中进行选择,对精细过滤模块出水进行深度处理去除盐分和COD,其出水达到外排的水质要求。

化学氧化、高级氧化、化学絮凝、电化学等技术都是较适合现场应用的返排液回用处理技术,为更好的使复配压裂液的黏度、张力、配伍性指标达到要求,必要时与清水、周边自然水体以一定比例掺入复配压裂液使用。

## 4 页岩气采出水外排处理

### 4.1 页岩气采出水执行指标

大多区域执行GB 8978—1996《污水综合排放标准》,其他地区执行更为严格的地方标准,在地方标准中增加TDS、氯化物的排放指标。具体参数如表4所示。

表 4 地方标准中 TDS、氯化物指标对比

标准名称	标准号	实施时间	标准限值	污染物名称	
				TDS/(mg·L <sup>-1</sup> )	氯化物/(mg·L <sup>-1</sup> )
辽宁省污水综合排放标准	DB 21/1627—2008	2008 年 8 月 1 日	直排	/	400(250 农田)
天津市污水综合排放标准	DB 12/356—2018	2018 年 2 月 1 日	一级	2 000	200
			二级	/	250
北京市水污染综合排放标准	DB 11/307—2013A/B	2014 年 1 月 1 日	A	1 000	/
			B	1 600	/
			特殊水域	2 000	/
上海市污水综合排放标准	DB 31/199—2009	2009 年 10 月 1 日	一级	/	/
贵州省境污染物排放标准	DB 52/864—2013	2014 年 1 月 1 日	一级	/	250

## 4.2 页岩气采出水外排处理工艺技术

目前,页岩气开采现场的压裂返排液基本无外排,以复配压裂液为主要处理途径,少量处理至回注,剩余无法复配或者回注的污水由开发单位拉运至属地符合环保部门要求的污水处理厂统一处理。

由表 4 分析可见,国家日益重视总氮总磷对于环境水体富营养化问题的影响,以及高含盐水体排放带来的流域周边土壤盐渍化、水体生态环境紊乱的问题。

在环境敏感区域,如四川省为保护地下浅层水水质,限制回注水新井数量以及单井回注水量,为降低成本,避免大水量拉运,属地开采单位将污水处理至达标作为首选方案。

TDS、氯化物的去除是本文着重关注的升级指标,该污染物去除的技术储备是各单位较为缺乏的。针对污水脱盐处理技术研究,形成了以蒸发脱盐、膜脱盐和电法脱盐等技术为代表的脱盐减量化技术体系,部分技术已经在海水淡化、物料浓缩、污水深度处理等领域得到了成功应用。蒸发脱盐技术主要有(低温)多效蒸发技术、多级闪蒸技术、机械压缩蒸发技术、膜蒸馏技术等。其优点是进水适应性较强、处理效果好。缺点是动力消耗高,特别是膜蒸馏技术热利用效率低且膜浸润和浓差极化问题尚未解决,无法工业化。膜脱盐技术主要有反渗透技术、纳滤技术、正渗透技术等。优点是截留效率高,操作压力低,运行成本较低。缺点是预处理费用较高,膜容易被污染,其中正渗透工艺的汲取液开发还不成熟。电法脱盐技术主要有电渗析技术、电吸附(电容析)技术、膜电容技术等。优点是适用盐度非常广、出水水质好、运行成本较低。缺点是抗结垢能力稍差,其中电吸附技术仅适用于低浓度污水脱盐,膜电容为近两年新兴技术,成熟度低。还有一些其他脱盐技术,如冷结晶法、溶剂萃取法等,前者适用于处理溶解度对温度敏感盐

类,但能耗较高,后者分离效果较好,无需外加能量,但是溶剂的添加和回收暂无很好的解决方法。

多效蒸发技术已经在中国石化气田水资源化综合利用领域实现工业化应用<sup>[6]</sup>,中国石化西南油气分公司于 2012 年 4 月在川西气田德阳地区正式运行处理规模为 360 t/d 的高氯废水低温多效蒸发处理工程。随着一期工程的有效开展,新建处理规模为 700t/d 的二期工程,工艺优化以后,实现了硫酸盐的单独回收,产水部分用作锅炉冷却水,一部分集中收集外排,氯化物排放指标达到 DB 51/190—93《四川省水污染物排放标准》一级标准,固体产物为氯化钠盐、硫酸钠盐制产品,少量杂盐定期做拉运处置。

将页岩气采出水处理至达标,不是单一技术可以实现的,它必将集成多种工艺共同作用。常规处理技术有生化技术、吸附技术、絮凝技术及化学氧化等,目前,该工艺尚未见页岩气采出水现场搭建工程规模的案例。随着地方标准的提标,以新增污水的 TDS、氯化物作为指标,结合污水水质特点,可以在多效蒸发、机械压缩蒸发、超级反渗透、冷冻结晶、电渗析、膜蒸馏等脱盐工艺中进行选择。

## 5 结 论

分析页岩气采出水主要有 3 种处理方式,即回注、简单处理后回用及处理至达标。现在以采出水复配压裂液为主要处理形式。3 种处理方式当中,处理至回用或达标对环境最为友好,因为执行的标准要求较严,技术成本也相对较高。

地方单位按照当地环保部门要求,执行的回注标准不同。回注处理技术的选择取决于各属地环保政策、地层特性等,因标准要求简单,处理技术相应简单。但是,从政策上讲,日益紧缩的环保政策,可能逐渐会对回注提出更高的要求,或者逐渐取缔回注这一处理方式。目前仅有少量研究针对页岩气返排液回注对地下水的影

展研究,高振兴<sup>[7]</sup>通过实验证明应该降低回注水中的CO<sub>2</sub>组分,因为它会加速地层方解石的溶解速率。回注标准的更新及判定其对地层造成的影响需要开展更多因素更深入的研究佐证。此外,回注井的安全是建立在做好通道隔层的加固的基础之上,应加强监测工作。

页岩气采出水的回用目前均未复配压裂液,其处理技术的选择取决于所复配压裂液时各企业执行的标准,因污水产生的行业限制,多为企业标准。开发现场多使用化学氧化、杀菌、化学絮凝等技术,页岩气开采时,周边环境有自然水体时,以一定比例掺复配压裂液使用,可以更好的使复配压裂液的黏度、张力、配伍性指标达到要求。采出水的回用是“十三五”节水减排的环保需求。

目前,因页岩气开采具有周期短的特性,在技术储备方面,要结合地方标准,并考虑撬装化处理设施,便于移动作业。少数具有前瞻性的开采单位,已经积极筹备基于达标处理的页岩气污水处理平台。本文强调地方外排标准中新增TDS、氯化物等指标,需页岩气开采单位重点关注并积极开展小试、中试研究,做好技术调研及储备。

特别强调做好脱盐技术的储备方案,建议选择适度脱盐、逐级浓缩、多种技术耦合的脱盐工艺流程以降低运行成本,提高脱盐效率及产水水质。

我国页岩气储量丰富,具有较大的开发潜力,现

场处理技术的选择不仅要考虑多撬装化处理设施,还应在技术集成、装置一体化、处理成本控制等方面深入研究。也为压裂液复配后,残余无法回用的废水的达标处理做技术储备。

#### 参考文献

- [1] 宋磊,张晓飞,王毅琳,等.美国页岩气巧裂返排液处理技术进展及前景展望[J].环境工程学报,2014,11:4721-4725.
- [2] 张东晓,杨婷云.美国页岩气水力压裂开发对环境的影响[J].石油勘探与开发,2015,42(6):801-807.
- [3] ERM. Recovered water management study in shale wells, ERM project 0243719[C]. Finally Report, 2014.
- [4] 刘飞,潘登,覃勇.页岩气藏压裂返排液回收处理技术探讨[J].钻采工艺,2015,38(3):69-72.
- [5] 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.
- [6] 杨贡林,许景媛,夏珊.气田废水中高盐、高钙的多效蒸发综合治理工程技术的应用研究[J].中国井矿盐,2018,49(3):7-10.
- [7] 高振兴.四川某地页岩气开发中压裂液组分演化及其对地下水的影[D].北京:中国地质大学,2017:7-9.

(收稿日期 2018-10-08)

(编辑 李娟)

(上接第40页)

- [11] WOLICKA D, SUSZEK A, BORKOWSKI A, et al. Application of aerobic microorganisms in bioremediation in situ of soil contaminated by petroleum products. [J]. Bioresource technology, 2009, 100(13): 3221-3227.
- [12] YEN C H, CHEN K F, KAO C M, et al. Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: Feasibility and comparison with common oxidants [J]. Journal of hazardous materials, 2011, 186: 2097-2102.
- [13] 金学锋,张国华,乔昌明,等.类芬顿试剂应用于地下水石油烃污染修复的实践[J].中国资源综合利用,2017,35(2):15-17.
- [14] 徐金兰,黄廷林, GROTENHUIS T. 呼吸试验评价化学氧化前后石油污染土壤微生物活性的研究[J].土木工程学报,2010(增刊):440-444.
- [15] 占升,郑义,李森,等.不同氧化剂活化过硫酸钠对土壤中多环芳烃降解的影响[J].浙江农业学报,2017,29(1):129-136.
- [16] 陈昌照,于文赫,陈宏坤,等.热洗后油泥砂化学氧化处理可行性研究[J].油气田环境保护,2017,27(2):14-17.
- [17] JURADO M, LOPEZ M J, SUAREZESTRELLA F, et al. Exploiting composting biodiversity: Study of the persistent and biotechnologically relevant microorganisms from lignocellulose-based composting [J]. Bioresource technology, 2014, 162(6): 283-293.
- [18] 王东旭.基于KEGG的代谢通路最短路径问题的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2007:1-44.

(收稿日期 2018-11-13)

(编辑 王蕊)