

页岩气压裂返排液处理技术的发展与应用

李 健 (四川页岩气勘探开发有限责任公司, 四川 成都 610051)

摘 要: 页岩气是重要的非常规天然气资源, 开采期间受开采技术、处理措施与管理等多种因素影响, 可能会造成废水污染、噪音污染和废气污染等。压裂技术是对页岩气储层产量作出改造的手段之一, 随着体积压裂等施工技术被大规模使用, 压裂液使用量也随之增加, 施工后会产生大量的反排液。本文从页岩气压裂反排液处理角度着手, 分析各处理技术在应用中的现状, 并探究技术优化方案, 为压裂返排液处理技术发展提供借鉴。

关键词: 页岩气压裂; 返排液; 处理技术

0 引言

从全世界能源资源开采与应用角度来看, 页岩气开发和应用属于研究焦点, 相比较于常规天然气, 页岩气具有很低的页岩地层渗透率, 开发期间存在较大难度。页岩气开发多采取水力压裂手段, 但施工后产生返排液不能符合环保要求, 基于页岩气发展与应用现状, 应用新型技术做好页岩气压裂反排液处理, 对降本增效和绿色开发意义重大。

1 页岩气压裂返排液概述

1.1 页岩气压裂返排液组成

当前页岩气开采期间主要使用的压裂技术, 其原理是对滑溜水压裂体系作出改造。滑溜水压裂液体系作为一种压裂液体系, 主要针对于改造页岩气储层而形成。滑溜水压裂液的组成有缓冲剂、杀菌剂、减阻剂、清水、黏土稳定剂、助排剂等十几种不同类型的添加剂组合而成。历经压裂施工后, 十几种添加剂会进入返排液体内, 但并非全部进入。返排压裂液内还含有支撑剂颗粒、原油、无机化合物污染物、有机化合物污染物、地层岩屑等物质^[1]。

1.2 返排液的危害性

页岩气压裂返排液基本是呈深色的溶液, 溶液中还含有大量硫酸盐还原菌代谢物, 臭味极其刺鼻。若返排液未经处理便排放进入周围的水体, 或者肆意漫流, 严重污染周围环境。

2 国内外页岩气压裂返排液处理技术现状

2.1 国外页岩气压裂返排液处理技术现状

近些年来, 国外针对于页岩气压裂返排液处理工作提出一些全新的技术手段, 这些技术手段的应用, 旨在对返排液内部的难以讲解的有机物质、悬浮物、原油等物质作出有效处理, 检验处理成果的标准, 为是否可达到国家规定的排放标准或重复使用标准。

MVR 蒸馏技术是指机械式蒸汽再压缩技术通过对二次蒸汽能量的重复利用, 从而降低对外界能源资源的使用需求量。MVR 蒸馏设备的组成包含有离心机、换热器、蒸发器等主要部件, 其主要功能是将压裂返排液中的重金属离子去除, 将返排液总矿化度降低^[2]。

臭氧催化氧化技术是联用活性炭与臭氧的处理技术, 设备组成有臭氧发生器、冷却水系统、空气气源处理系统、催化反应器系统等。该技术的使用, 是借助臭氧超强的氧化能力, 将压裂返排液中的细菌以及难以被降解的有机物予以去除。

电絮凝技术是根据电能作用, 在反应期间可以对电化学、电气浮、电凝聚作出协同处理, 其组成部件包含有过滤器、电絮凝反应器、电源等设备。该技术的主要功能是将返排液中的重金属离子以及悬浮物清理干净。

2.2 国内页岩气压裂返排液处理技术研究现状

国内在处理页岩气压裂返排液的时候, 基本采用“六步法”处理工艺和自然风干工艺。自然风干工艺的实质是建立其专门用于存储返排液的池子, 将返排液存储在理念, 利用风能和太阳能将其风干与蒸发, 最后将剩余的物质填埋在指定的位置。这种处理方法需要有较强的等待, 并且混合物中的重金属离子不能被风干和蒸发, 导致填埋区域内有着很高含量的重金属污染物, 造成土地浪费, 也容易对地下土层造成污染^[3]。

“六步法”处理工艺是以传统的“老三段”处理工艺为基础而研发的, 新的六步法分为沉降、萃取、电絮凝、混凝、氧化、吸附。第一步沉降。在调质缓冲池中排放入返排液, 对混合溶液作出简单的均质处理。第二步, 萃取。按照返排液混合物的物质含量配置化学药剂, 将药剂添加到返排液中完成萃取, 使其达到规定的黏度标准。第三步电絮凝处理与第四步混凝。将混凝剂放入液体中, 促使胶体离子相互之间发生碰撞, 使其通过凝结反应而形成颗粒较大的粒子, 脱去其中的水分, 对电絮凝处理结果作出优化。第五步氧化处理。利用氧化还原反应对水中的污染物作进一步处理, 氧化分解水中的有机污染物, 将胶体的稳定性破坏掉, 进一步降低压裂返排液黏度。第六步吸附。利用高温碳化或者活化制作生成疏水性活性炭, 将返排液中的污染物吸附, 从而达到处理的目标^[4]。

通过“六步法”处理工艺对返排液进行处理后, 便可以进行污染物检测, 将返排液回注到地层内。这种方法在应用期间可取得较为理想的处理效果, 但是其

处理流程相对复杂,并且我国当前的页岩气开采地区属于新开发区域,在周围地区并未配备有合适的回注井,在返排液运输期间需要支付运输费用,造成处理成本增加。

膜的选择透过性能够将返排液中的悬浮颗粒物、油污、重金属等物质作出分离,当前,处理压裂返排液期间,膜处理技术是应用较为普遍的方式之一,其包含有正向渗透、反渗透、纳滤、超滤以及微滤等。微滤膜在进行截留的时候,多以架桥截留、吸附截留和机械截留等方式完成。因为膜具有比较大的孔径,在进行过滤的时候只能将压裂返排液中的粒径超过 $100\mu\text{m}$ 的悬浮物质和胶体物质过滤,纳滤膜具有比较小的孔径,一般情况下,NF膜的表面位置带有电荷,电荷不同或者价态不同的离子,将会表现出不同的Donnan效应。可以分离出不同的价态离子,纳滤技术在应用过程中,可以将返排液中高浓度的TDS、二价铁离子和有机物等物质轻松去除。

正向渗透和反渗透两种处理技术,可以过滤掉返排液中粒径不超过 1Nm 的小分子物质,且过滤效果良好。正向渗透原理是通过使用膜的两侧溶液浓度差值形成渗透压差,促使水分子从高化学势朝向低化学势方向移动,这是一种比较新颖的处理技术,相比较于反渗透,正向渗透在应用中可采取无压操作方式,膜污染比较轻,并且具有可逆性,膜在使用过程中具有比较长的使用寿命,在处理水源的时候,同样具有比较低的成本支出。

2.3 国内与国外处理技术总结

当前国内和国外并未出现有效解决页岩气压裂返排液处理问题的措施,从环境保护、生产技术和页岩气发展角度考虑,充分使用水资源是未来发展的必要之势。深度研究返排液处理期间的水循环重复利用是工作的重中之重,只有这样才能将污染物含量降低,削减处理成本。

3 页岩气压裂返排液处理会技术创新

3.1 返排液回用水质标准

回用压裂返排液期间,其内部成分会影响回用质量及可行性,其技术性障碍物大多数是包含有交联剂、减阻剂在内的化学添加剂,同时还有微生物以及化学结垢等。当前在回用水质评价期间,仍旧对最低水质标准存在的争议,争议的源头是化学添加剂的类型不同和压裂液体系差异,会影响到铁离子、镁离子和钙离子等金属离子、氯离子对减阻剂的效果,在选取使用的减阻剂耐盐耐用度能力也在一定程度上对配液水质有着决定性要求。

交联冻胶压裂受到胍胶交联的影响,在进行配置的时候要对压裂液碱度、总硼含量等都有着一定程度的控制^[5]。另外,在返排液中的硫酸盐还原菌等微生物的活动情况,将会造成生物结垢,同时造成腐蚀风险加大。

在冻胶压裂中还会造成胍胶消耗,对压裂液体系稳定性造成不良影响。在确定返排液回用水质标准的时候,要与生产期间形成的液压体系相结合予以明确,其中研发耐盐耐硬度的减阻剂,是目前应用返排液回用技术的重要组成部分。

3.2 返排液回用技术创新

返排液水量特点、水质特点以及压裂液配液水质要求等都决定着返排液处理回用技术。在现场完成返排液回用处理,去除总悬浮颗粒物是最为基础的,在降低锶含量和钡含量过程中,建议采取化学沉淀方式完成,之后加入清水完成混合,使配液进行稀释,尽可能的满足压裂作业基本要求。从商业化角度来看,比较成熟的处理装置是哈里伯顿设计生产的移动式CleanWave水处理设备。该设备在处理返排液期间,首先调节好水质情况,其次以电絮凝工艺进行更进一步处理,最后对返排液作出详细过滤。处理过程中,流量可达到 $4\text{m}^3/\text{min}$,能够将返排液中的99%总铁和99%总悬浮颗粒物清除。

在返排液回注处理化解过程中可以将CleanWave水处理设备与CleanStream紫外杀菌工艺设备综合使用,作为处理返排液较为系统性的解决方案。根据资料调查结果显示,该系统已经被运用到Haynesville页岩区工程中,并且取得了良好的应用成果,在后期的工作中有着良好的可推广价值。Veolia公司针对返排液软化处理和去除悬浮颗粒物提出了一套名为Multiflo的技术,在处理返排液的时候,其流量可达到 $4.5\text{m}^3/\text{min}$,出水硬度值更是不超过 20mg/l ,浑浊度不超过 10NTU ,与当前行业制定出台的大多数返排液回用标准相符合^[6]。

实践结果显示,当前在处理返排液时使用的处理技术工艺是比较成熟的,返排液回用技术应用的关键和核心在于要与实际情况进行结合,寻找出具有较小占地面积、经济性水平较高、处理速度快的工艺处理技术和流程。

4 页岩气压裂返排液处理外排技术现状与发展

页岩气压裂返排液外排技术存在的应用难点在于其脱盐工艺,一般的,脱盐技术在应用期间具有比较高的成本支出和难度较大的处理工艺,并且这两项要素伴随着总溶解固体的含量增加而不断提升。在制备高纯工业用水期间以及海水淡化处理期间,反渗透工艺是应用比较普遍的一种脱盐处理技术,在压裂返排液脱盐处理期间,该技术也逐渐得到商业化运用,成为快速解决返排液外排的支撑性技术手段。但是,由于膜面出现结垢等各种影响因素,反渗透技术当进水TDS超过 40000mg/L 的时候,将会表现出很差的经济性^[7]。

通过对工艺进行比较,当TDS的含量保持在 $4 \times 10^4\text{mg/L}$ 到 $10 \times 10^4\text{mg/L}$ 的时候,机械蒸汽再压缩蒸发脱盐工艺将会呈现出良好的稳定性和优秀的处理效果。机械蒸汽再压缩蒸发脱盐技术需要利用压缩机对冷凝的二次蒸

汽进行压缩处理以便于二次利用,之后取代全新的蒸汽,将其作为加热源,对潜在的热能作出回收处理,使热能的使用效率得到进一步提升,并且大幅度降低蒸发的成本支出。该工艺在实施期间,不需要重新设计安装冷却塔,在一定程度上降低了对地面面积的占用率,可采取撬装式运行。该技术手段联合结晶器,可以实现返排液零排放,并且可将返排液中的氯化钠进行回收,降低工艺成本支出。在美国, Aquapure 公司生产制造的蒸发装置 NOMAD 2000 将该技术进行灵活性运用,并且在一些返排液处理工程中进行推广使用,提供相同类型产品的公司还有 Aquatech、GE Water & Process 等^[8]。

正渗透膜技术凭借其高效率 and 低能耗特点在工业界和学术界获得广泛应用,在北美地区的研究工作已经进入白热化阶段。在页岩气压裂返排液脱盐处理期间,正渗透膜技术应用的合理性和可行性被逐渐印证。在最近十几年时间内,膜蒸馏技术获得迅速发展,这种技术是一种新型高效膜分离技术,当高盐水脱盐处理时 TDS 含量高出 $12 \times 10^4 \text{mg/L}$,可以应用该技术,并且会取得比较好的使用效果,但是在当前页岩气压裂返排液处理施工期间,并未见到相应的报道。

5 页岩气压裂返排液管理的措施

我国政府部门针对于页岩气开发制定并发布了《页岩气发展规划》,为我国页岩气开采工作提供理论性的指导。当前,我国页岩气开发的工作要求相关技术人员要认清当前我国页岩气压裂返排液管理形势,对当前我国在处理返排液时应用的技术有比较系统性的认识,从而可保证在一定程度上实现页岩气开发的安全性、节能性和可持续性。在管理页岩气压裂返排液处理工作时,要学习和借鉴国内与国外先进的技术经验和管理理念,确保各项工作按部就班的展开。

对页岩气压裂返排液深井灌注技术标准体系作出系统性整理,从中寻找出当前该体系应用存在的问题,并且从不足点为出发点,提出合理的问题解决方案,使其不断健全和完善。通过返排液处理的实际情况,优化深井灌注处置设备,保证处理工作的安全性^[9]。

第二,组织开展关于页岩气压裂返排液处理回用技术的深度研究工作,在技术应用期间,要对废水产生量、水资源消耗量等作出全面的评价,保证要尽可能的降低其浪费的资源,达到可持续发展标准。着重对耐盐耐硬度压裂返排液的处理配方和体系进行优化,以更高效、简单的处理技术实现对返排液的处理。

第三,组织开展各种其他类型的废水回用配制页岩气压裂返排液或者无水压裂技术,保证水资源消耗量达到最小化,对周围的生态环境最好保护工作。

6 结束语

页岩气是我国经济发展中重要的能源资源之一,在新技术和新需求的推动下,页岩气开发和使用获得进一

步推进。在开发期间,由于技术原因,压裂返排液将会大量产生,若得不到及时有效的处理,将会导致返排液肆意横流而污染周边环境。传统的治理方案在践行期间,会因为压裂返排液组分不同、采取的处理工艺不同,导致处理效果存在差异。臭氧催化处理阶段处于起步阶段,这种处理方法具有比较快的处理速度和比较高的处理效率,臭氧氧化处理工艺与其他氧化技术进行结合,从而组合形成催化氧化体系,增加反应的效率和速度,能够对返排液中的有机物作出快速降解。但是这种类型的处理工艺具有比较高的处理成本。絮凝技术可对胶体污染物、悬浮物、色度等进行降解,但对有机物处理而言同样存在难度,可以将该技术作为页岩气压裂返排液的预处理技术。蒸馏处理技术可对高盐度返排液作出处理,但是处理期间要对其进行加热处理,加热期间具有比较大的热损失,且操作简易性不大,成本较高。膜分离技术可以对返排液中的 TDS、悬浮物、油污等处理干净,但是这种处理技术会产生严重的结垢和膜污染现象,在使用期间要尽可能的采取多中方案缓解膜污染、降低膜浓差极化现象,使得膜的使用周期延长,增加使用寿命,获取最好的经济效益。一般的,将其与其他返排液处理技术进行联合使用。在当前的处理技术中,最为有效的处理方法是化学处理,但是在实际应用中也会存在部分问题难以解决。伴随着研究工作的不断深入,新型工艺层出不穷,不同工艺相互之间进行组合,是未来压裂返排液处理技术发展的新趋势。

参考文献:

- [1] 王兵,王佩洁,祝伟,等.页岩气开发中压裂返排液的水质污染特征研究[J].安全与环境学报,2020(01):236-242.
- [2] 刘付臣,杨振周,罗臻,等.北美页岩气开发压裂返排液 Ozonix 水处理技术[J].化工管理,2021(34):201-203.
- [3] 饶维,刘文士,黄庆,等.四川页岩气开发压裂返排液和油基岩屑处理处置探析[J].环境影响评价,2019(01):1-19.
- [4] 刘付臣,杨振周,罗臻,等.北美页岩气开发压裂返排液 Ozonix 水处理技术[J].化工管理,2019(34):3.
- [5] 屈海清.页岩气压裂返排液回用处理技术研究与应用[J].云南化工,2019,46(04):154-155.
- [6] 黄靓,杨平.膜分离技术在页岩气压裂返排液处理中的应用[J].西部皮革,2017,39(10):25-26+81.
- [7] 姜桂芹.长宁页岩气压裂液返排液重复利用技术[J].当代化工,2019,48(07):1611-1614.
- [8] 吕一聪.关于页岩气压裂返排液处理技术的探究[J].清洗世界,2019,35(02):61-62.
- [9] 刘子源,宋亮,凌子茹.页岩气压裂返排液处理技术的调研与展望[J].石化技术,2020,27(12):290-292.