

页岩气采出水污染及处理技术进展

陆争光¹ 高 鹏² 马晨波¹ 韩善鹏¹ 王 坤¹ 张文博²

1. 中国石油大学(北京)油气管道输送安全国家工程实验室/城市油气输配技术北京市重点实验室, 北京 102249;
2. 中国石油天然气股份有限公司规划总院, 北京 100083

摘 要:页岩气已经成为全球油气资源开发的新亮点,其开采过程中会产生大量采出水,处理难度大,可能导致比较严重的水污染问题。首先基于国内外页岩气采出水水质指标,分析了页岩气采出水的主要组成特点,即组成复杂、“三高”、水质指标波动范围较大且大大超过了国内外污水回用标准;从水体污染通道、污染种类两方面,介绍了页岩气开采过程中导致的地下水、地表水污染;深入讨论了页岩气采出水采用的“一级预处理、二级软化、三级脱盐”处理工艺技术,评估了各种水处理技术的优缺点,指出我国页岩气采出水处理存在的问题并提出相应建议。该研究有利于页岩气采出水处理技术的选择和发展。

关键词:页岩气;采出水;水质特点;水污染;脱盐

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2015.06.022

0 前言

页岩气作为一种重要的非常规天然气资源,其开发具有生产周期长、开采寿命长、含气面积大及烃类运移距离较短等特点,且在全球的资源储量十分丰富,可采资源总量为 $187.6 \times 10^{12} \text{ m}^3$,主要分布在北美、亚洲、欧洲和非洲^[1-3],目前页岩气已经成为全球油气资源开发的新亮点。近十几年来,水平井和水力压裂技术的发展较为成熟,使得页岩气的大规模商业开发成为可能。但同时,页岩气资源的开发却容易导致空气污染、温室气体排放、辐射以及采出水污染等环境污染问题^[4-5],特别是采出水污染问题,已经引起世界各国政府和民众的关注。为此,本文在分析页岩气采出水组成特点的基础上,讨论了页岩气开发引起的水污染问题,系统讨论并评估了页岩气采出水的处理方式与相关技术,指出了我国页岩气采出水处理存在的问题并提出了相应建议。

1 页岩气采出水组成特点及污染分析

1.1 采出水组成特点

页岩气采出水的组成特点与其造成的污染、采出水

处理技术有着直接且密切的关系,因此,在研究页岩气采出水污染和处理技术前,有必要深入分析采出水的主要组成特点。与常规天然气和煤层气不同,页岩气渗透率较低,一般为 $10^{-6} \sim 10^{-5} \mu\text{m}^2$,页岩层几乎不含水,大多数情况下以返排时间来区别页岩气返排液和产出水,但目前缺少统一明确的区别定义方式^[6-7]。此外,页岩气返排液和产出水的主要组成相似且范围波动较大,因此,本文将页岩气返排液与产出水统称为采出水进行分析。

本文通过相关文献资料调研,对比了国内外典型页岩气田采出水的水质指标^[6,8-10],以及相应的污水回用标准主要指标^[8,11-12],见表1。

分析表1可得出,页岩气采出水的组成特点主要包括:

1) 采出水组成较为复杂。页岩气采出水的组成影响因素较多,主要取决于压裂液组成和页岩气储层性质。典型压裂液除了用于支撑裂缝开口的沙悬浮液外,还包括降阻剂、阻垢剂、胶凝剂、盐以及表面活性剂等15

收稿日期:2015-08-07

基金项目:国家自然科学基金项目“蜡与沥青质协同作用下固相沉积研究”(51204194)

作者简介:陆争光(1991-),男,安徽淮北人,硕士研究生,主要从事油气长距离管输技术的研究工作。

表 1 国内外页岩气田采出水与污水回用标准主要水质指标综合对比

测试项目	Marcellus 页岩气田	Barnett 页岩气田	国内南方某 页岩气田	美国污水回用 标准(循环冷却)	国内污水 回用标准
外观及臭味	未检测	未检测	黄/灰/黑色、 混浊、不透明	未明确规定	无不快感
pH 值	5.8~7.2	6.5~7.2	6.5~8.0	6~8	6.5~9.0
碱度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3$ 计)	48.8~327	238~1 630	未检测	350	350
COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	6.2~1 950	92.6~1 480	1 830~2 550	75	75
TSS/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	17~1 150	120~535	351~1 890	50	10
TDS/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3 010~261 000	16 400~97 800	35 000~72 600	500	未明确规定
油脂含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	7.4~103	88.2~1 430	19.6~52.5	未明确规定	<5
氯化物/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	26 400~148 000	16 500~72 400	25 500~39 000	425	300
有机碳含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.7~323	9.5~99.1	未检测	未明确规定	未明确规定
总钙/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	1 440~23 500	454~6 680	未检测	50	30~200
总钡/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	21.4~13 900	1.5~16.8	未检测	240	未明确规定
总铁/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	10.8~180	11.8~76.7	未检测	12	未明确规定
总钠/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	10 700~65 100	7 420~25 300	未检测	未明确规定	未明确规定
总镁/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	135~1 550	75.3~757	未检测	604	未明确规定

种以上的化学物质,而 8 % ~ 70 %^[10,13]的压裂液将会作为采出水返回地面。此外,包含部分压裂液组分的采出水还会与页岩气储层进行长时间的接触,从而混入储层中的悬浮物、重金属、放射性物质以及酚类酮类等物质。因此,页岩气采出水的组成较为复杂,不仅限于表 1 中的相关测试项目。

2)采出水水质指标普遍具有“三高”特点,即高化学需氧量(COD)、高溶解性总固体(TSS)、高悬浮物总含量(TDS)。国内外典型页岩气田的采出水水质指标在碱度、油脂含量以及金属含量方面存在较大差异,但是均表现出“三高”特点。相比国外的 Marcellus、Barnett 页岩气田,国内南方某页岩气田的 COD、TSS 及 TDS 中位值明显更高,这主要与页岩气勘探开采的储层地质条件有关。

3)开采阶段内的采出水水质指标波动范围较大。从采出水来源出发,首先,采出水中压裂液在不同开采阶段内的返回率差异较大,采出水中的多种化学物质返回量不同;另外,页岩气地质储层的物性组成在不同开采阶段和开采区域是不同的,接触储层掺入到采出水中的杂质也不尽相同。因此,不同开采阶段内的采出水组成差别较大,导致相应水质指标波动范围较大。

4)多数采出水水质指标大大超过了国内外污水回用标准。与国内外污水回用的水质指标标准相比,无论是国内还是国外的页岩气田采出水的 COD、TSS、TDS、油脂含量以及氯化物均较高。污水回用标准中部分重金属含量指标尚无明确规定,但采出水重金属含量指标均

大大超过 GB 8978-1996《污水综合排放一级标准》。

1.2 水污染分析

1.2.1 地下水污染

美国的 Marcellus 页岩气田一度因为地下水污染而停止开发,并且导致了公众对页岩气开发的强烈抵制。目前,我国正处于页岩气开发初期,开采技术与管理经验均不成熟,应以美国页岩气开发经验为鉴,在页岩气开发过程中防范地下水污染。

页岩气开采过程中的地下水污染一般包括两方面^[10,14-19]:

1)杂散烃类气体的污染,如甲烷、乙烷等烃类物质。相关研究表明,地下水中杂散烃类气体可以通过破裂的套管、井环、废弃的油气井或相邻的水力压裂储层进行泄漏运移,其可能的运移范围在页岩气开发储层 1 km 范围内^[15,18]。地下水中杂散烃类气体的混入量虽然不多,但很容易被地下水中的细菌氧化,消耗地下水中的氧,同时放出大量热量,从而增加砷等重金属在水中的溶解度,使地下水污染程度加重。此外,杂散烃类气体从地下水中逸出后还可能产生空气爆炸。

2)溶解性化学物质的污染。压裂液或采出水中的相关化学组分可能会在开采过程中渗入地下水中,导致地下水的溶解性化学物质污染。相关研究表明,作为页岩气优先开采的省份,我国湖南省页岩气开采地下水曾检测出重金属镉含量超标^[19]。此外,地下水中较多的卤素含量可能会与烃类气体发生化学反应,产生有毒的溶解性三卤甲烷,严重污染地下水。

1.2.2 地表水污染

由于页岩气开采使用的压裂液以及返回的采出水组分复杂,当页岩气井靠近河流湖泊或采出水排入地表水中时,容易使地表水发生水体污染,其污染通道主要包括以下四种^[15-16,20-21]:在开采过程中,压裂液或采出水发生泄漏,并流入附近的浅层地表水;储存在地面的采出水溢出或发生泄漏,流入附近的地表水中;采出水未经处理直接排放;出水未达到处理标准而排放。

基于采出水的组成特点和水体污染通道可知,地表水发生水体污染的种类比较多,包括盐、有机物、重金属以及有害微生物等。首先,采出水中的盐浓度,特别是氯化钠浓度较高,使得地表水中相应的盐浓度也上升,促进水体中有毒有害物质的混入或生长,如钡、锶、放射性镭以及有害微生物,不仅会对居民饮用水造成较大威胁,还会导致地表水的富营养化^[10,22-23]。另外,经美国科罗拉多的地表水污染研究表明,在同时开采石油、页岩气的区域周边,其地表水中的苯、甲苯、乙苯和二甲苯(BTEX)浓度均较高,会进一步加剧水体污染^[24]。

2 页岩气采出水处理技术

2.1 处理方式

页岩气采出水的处理方式主要与当地最新的政策法规、气田的开发方案、采出水水质特点、可用水处理设施以及技术经济性有关^[6,25],气田需要综合考虑以上因素以选择合理的采出水处理方式。页岩气采出水处理方式及其影响因素见图1。

目前,国内外对页岩气采出水的处理方式主要包括^[6,13,25-26]:

1) 深井回注,即经泵加压后,通过深井回注到指定的可接纳处理水的地质层。该方式适用于采出水水质符合回注水水质标准、附近具有可回注地层的页岩气田。截至2009年底,美国页岩气采出水采用深井回注的比例高于95%^[13]。该处理方式的优点是地面设施少、处理

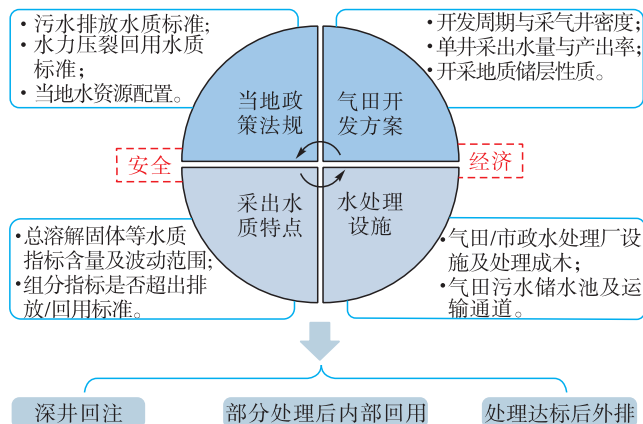


图1 页岩气采出水处理方式及其影响因素

工艺相对简单且水处理投资少,缺点是开采所需水资源消耗较大、回注深井数量需求量大以及回注水质标准越趋严格。

2) 部分处理后内部回用,即经过气田水处理厂部分处理并与清水混合,其后重新用于该页岩气田的水力压裂施工。该方式适用于现有技术达不到排放标准、当地水资源匮乏的页岩气田。其优点是节省水资源、环境污染小且处理成本低,缺点是回用于水力压裂的采出水组分较为复杂,容易造成钢管的腐蚀、气井壁阻塞以及产气效果不规律或下降等生产事故^[26]。

3) 处理达标后外排,即经气田的水处理厂或市政污水处理厂处理达到相应外排标准后,排入地表水中,可用于灌溉农田或牲畜饮水等。该方式适用于采出水TDS含量较小、附近缺乏回注地层、配备了水处理厂及相关设施的页岩气田。但是,由于市政污水处理厂一般无法去除总溶解固体,因此,在2008~2011年间,美国页岩气田逐渐由采用市政污水处理厂处理方式向采用气田污水处理厂处理方式转换,前者所占比例锐减^[25]。处理达标后外排的优点是可以减少页岩气开采对当地水资源的威胁、大幅减少对环境的影响,缺点是处理工艺复杂、建设与运行投资均比较大。

2.2 处理技术

由页岩气采出水组成特点分析可知,不同开采地区不同阶段内的采出水水质相差较大,因此其处理也存在一定差异,本文总结分析了页岩气采出水一般采用的三级处理技术^[6,8,27],见图2。

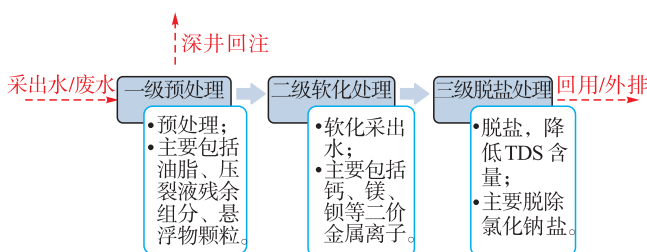


图2 页岩气采出水三级处理技术

2.2.1 一级预处理技术

一级预处理工艺是对采出水进行预处理,主要去除采出水中的油脂、压裂液残余成分以及悬浮物颗粒。目前,国内外采出水预处理中的油脂处理对象包括浮油、分散油以及乳化油^[28],当采出水中油脂成分主要为浮油时,采取“重力/沉降分离+电化学/化学絮凝”的处理技术较为经济合理;当采出水中油脂成分主要为分散油与乳化油时,传统采取“过滤/粗粒化+电化学/化学絮凝”的处理技术。其中,电化学絮凝与化学絮凝原理相似,但是电化学絮凝在处理污染种类要求、处理效率、总成本以及自动化控制方面均优于化学絮凝。此外,电化学

絮凝还可以与其他二级、三级处理中的相关技术相结合,以达到深度处理采出水的效果^[10],因此,建议气田水处理厂在一级处理工艺中根据采出水水质选用“重力分离/沉降分离/过滤/粗粒化+电化学絮凝”的工艺技术。

2.2.2 二级软化处理技术

二级软化处理技术是对采出水进行软化,即去除出水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 以及 Sr^{2+} 等金属离子。目前,工业处理废水中金属离子的方法包括电解法、离子交换法以及化学沉淀法等,其中化学沉淀法具有成本低、运行操作简便、工业应用成熟等特点,因此气田经常采取化学沉淀法对采出水进行处理。但是,传统的化学沉淀法对页岩气采出水的二级软化处理效果并不理想^[27],主要是由于页岩气采出水中的组分较为复杂。结合页岩气采出水水质特点,国外气田研究机构对传统的化学沉淀法进行了改进,如美国 Marcellus 页岩气田应用的 SSP 步进沉淀法^[8]、Veolia 公司开发的 Multiflo 技术^[6],二级软化处理效果明显提高。

表 2 三种脱盐技术对比

脱盐技术	驱动力	耐污性能	操作温度 /℃	可给水 TDS /(mg · L ⁻¹)	能耗
机械蒸汽压缩技术	蒸汽压差	强	60	64 000	高
膜蒸馏技术	低热蒸汽压差	适中	60 ~ 80	> 120 000 (优势显著)	低
正渗透法	化学势差 /渗透压差	适中	≥60	70 000 ~ 140 000	低

3 页岩气采出水处理存在的问题与建议

目前,我国页岩气开发试点少,整体生产规模偏小,包括页岩气采出水处理在内的地面集输技术尚处于探索初期阶段,缺乏水处理体系与相应的国家和行业标准,涉及到的水处理关键技术不成熟,而国外在长期的页岩气勘探开发中,积累了宝贵的水处理与管理经验,水处理技术也比较成熟。

因此,借鉴国外页岩气采出水处理经验,结合国内南方某页岩气田采出水的组成特点,对我国页岩气采出水处理提出以下建议:

1) 制定相应的页岩气采出水处理标准与政策法规。美国针对页岩气田开发制定或修改了一系列的环境保护政策,如《FRAC》法案,而我国目前主要借鉴或采用常规天然气与煤层气采出水处理的标准,存在许多漏洞。

2) 逐渐增加部分处理后内部回用这一处理方式的比例。我国页岩气优先勘探开发的地区(如四川盆地、山西及河西走廊等)大多处于缺水区域或附近,水资源比较短缺,且开发区域附近适合深井回注的地质较少,因此,应尽量采用内部回用处理方式以减少对当地水资源的威胁。

3) 采用两种或两种以上水处理技术结合的综合处理方式。不同的水处理技术具有其相应的优缺点,综合

2.2.3 三级脱盐处理技术

三级脱盐处理技术主要是为了对采出水进行脱盐,这也是三级处理技术中最难处理的阶段。相对于无效回注成本,脱盐成本较高,国外一般会在二级软化处理后直接回注地层,但是对于缺乏回注地层、水资源供给短缺的页岩气田,应当根据脱盐工艺技术指标与采出水水质特点选取合适的脱盐技术,降低采出水含盐量,达到回用或外排要求。页岩气采出水中的 TDS 含量较高是限制脱盐技术选择的主要因素^[25,29],比如,对于 TDS 接近 35 000 mg/L 的采出水,通过反渗透技术脱盐使水回收率达到 50 % 时,未被回收的采出水 TDS 含量将会达到 70 000 mg/L。

针对高含盐的采出水,经济合理的脱盐技术主要包括机械蒸汽压缩(MVC)技术、膜蒸馏(MD)技术以及正渗透法(FO)。相对而言,机械蒸汽压缩技术是海水淡化工业已成功广泛应用的成熟技术,膜蒸馏技术和正渗透法属于新兴的高效节能脱盐新技术,存在的问题还很多,有待进一步研究改进,三种脱盐技术的对比见表 2^[10,29]。

处理方式有利于弥补单个水处理技术的不足,而且可以灵活适应不同阶段内采出水组成变化较大的特点。

4) 探索研究适应于我国的处理工艺技术路径。传统采用的三级处理工艺中包括的水处理技术适应条件也有所不同,采用的工艺技术路径选择较多。应当根据当地页岩气田采出水的组成及特点,探索出适应各区域的工艺技术路径,如我国陆相页岩气田开发的“氧化降黏-絮凝沉降-固液分离-多级过滤”四步法处理工艺。

4 结论

1) 国内外页岩气采出水组成的主要特点有:组成较为复杂;水质指标普遍具有“三高”特点;开采阶段内的采出水水质指标波动范围较大;多数水质指标大大超过国内外污水回用标准。

2) 页岩气开采不当或采出水处理不达标可能会导致严重的水污染问题,主要包括地下水污染和地表水污染,其水体污染通道和种类均比较多。

3) 页岩气采出水处理方式选择的影响因素较多,采出水处理方式主要包括深井回注、部分处理后内部回用以及处理达标后外排。

4) 针对页岩气采出水,传统上采用三级处理技术,即一级预处理、二级软化、三级脱盐,其中各种水处理技

术均有其自身适用条件。我国应当借鉴国外积累的采出水处理经验,结合国内页岩气采出水的组成特点,探索研究出适应于我国的采出水处理工艺技术。

参考文献:

- [1] Wang Q, Chen X, Jha A N, et al. Natural Gas from Shale Formation-the Evolution, Evidences and Challenges of Shale Gas Revolution in United States [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 30: 1-28.
- [2] 姜福杰, 庞雄奇, 欧阳学成, 等. 世界页岩气研究概况及中国页岩气资源潜力分析[J]. *地学前缘*, 2012, 19(2): 198-211.
Jiang Fujie, Pang Xiongqi, Ouyang Xuecheng, et al. The Main Progress and Problems of Shale Gas Study and the Potential Prediction of Shale Gas Exploration [J]. *Earth Science Frontiers*, 2012, 19(2): 198-211.
- [3] Lester Y, Ferrer I, Thurman E M, et al. Characterization of Hydraulic Fracturing Flowback Water in Colorado; Implications for Water Treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 512-513: 637-644.
- [4] Vengosh A, Warner N, Jackson R, et al. The Effects of Shale Gas Exploration and Hydraulic Fracturing on the Quality of Water Resources in the United States [J]. *Procedia Earth & Planetary Science*, 2013, 7: 863-866.
- [5] Tian L, Wang Z M, Krupnick A, et al. Stimulating Shale Gas Development in China; A Comparison with the US Experience [J]. *Energy Policy*, 2014, 75: 109-116.
- [6] 刘文士, 廖仕孟, 向贵荣, 等. 美国页岩气压裂返排液处理技术现状及启示 [J]. *天然气工业*, 2013, 33(12): 158-162.
Liu Wenshi, Liao Shimeng, Xiang Qigui, et al. Status Quo of Fracturing Flowback Fluids Treatment Technologies of US Shale Gas Wells and Its Enlightenment for China [J]. *Natural Gas Industry*, 2013, 33(12): 158-162.
- [7] Rahm B G, Bates J T, Bertoia L R, et al. Wastewater Management and Marcellus Shale Gas Development: Trends, Drivers, and Planning Implications [J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 120: 105-113.
- [8] 宋磊, 张晓飞, 王毅琳, 等. 美国页岩气压裂返排液处理技术进展及前景展望 [J]. *环境工程学报*, 2014, 8(11): 4721-4725.
Song Lei, Zhang Xiaofei, Wang Yilin, et al. Frac-back Water Treatment Development and Perspective in United States [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(11): 4721-4725.
- [9] Akob D M, Cozzarelli I M, Dunlap D S, et al. Organic and Inorganic Composition and Microbiology of Produced Waters from Pennsylvania Shale Gas Wells [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 60(9): 116-125.
- [10] 吴青芸, 郑猛, 胡云霞. 页岩气开采的水污染问题及其综合治理技术 [J]. *科技导报*, 2014, 32(13): 74-83.
Wu Qingyun, Zheng Meng, Hu Yunxia. Shale Gas Produced Water Contamination and Its Comprehensive Treatment [J]. *Science & Technology Review*, 2014, 32(13): 74-83.
- [11] Yi L, Jiao W, Chen X, et al. An Overview of Reclaimed Water Reuse in China [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(10): 1585-1593.
- [12] 李昆, 魏源送, 王健行, 等. 再生水回用的标准比较与技术经济分析 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(7): 1635-1653.
Li Kun, Wei Yuansong, Wang Jianxing, et al. Water Reclamation: Standards Comparison and Cost Analysis [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(7): 1635-1653.
- [13] Lutz B D, Lewis A N, Doyle M W. Generation, Transport, and Disposal of Wastewater Associated with Marcellus Shale Gas Development [J]. *Water Resources Research*, 2013, 49(2): 647-656.
- [14] Wilson J, Wang V B Y. Sources of High Total Dissolved Solids to Drinking Water Supply in Southwestern Pennsylvania [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2013, 140(5): 5555-5566.
- [15] Vengosh A, Jackson R B, Warner N, et al. A Critical Review of the Risks to Water Resources from Unconventional Shale Gas Development and Hydraulic Fracturing in the United States [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(15): 8334-8348.
- [16] 钱伯章, 李武广. 页岩气井水力压裂技术及环境问题探讨 [J]. *天然气与石油*, 2013, 31(1): 48-53.
Qian Bozhang, Li Wuguang. Discussion on Hydraulic Fracturing Technology in Shale Gas Well Development and Relative Environmental Issues [J]. *Natural Gas & Oil*, 2013, 31(1): 48-53.
- [17] Vengosh A, Warner N, Jackson R, et al. The Effects of Shale Gas Exploration and Hydraulic Fracturing on the Quality of Water Resources in the United States [J]. *Procedia Earth & Planetary Science*, 2013, 7: 863-866.
- [18] Osborn S G, Vengosh A, Warner N R, et al. Methane Contamination of Drinking Water Accompanying Gas-Well Drilling and Hydraulic Fracturing [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(37): 8172.
- [19] 雷鸣, 曾敏, 王利红. 湖南市场和污染区稻米中 As、Pb、Cd 污染及其健康风险评价 [J]. *环境科学学报*, 2010, 30(11): 2314-2320.

-

Ding Bo, Zhu Baikang, Wen Jianjun. Research of Floating Roof Tank Seals Explosion Mechanism [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2014, 40 (3): 36-38.