

页岩气开采中 压裂废液处理技术的发展及应用

王毅霖 李 婷 张晓飞

(中国石油安全环保技术研究院)

摘 要 作为新型的天然气资源,近年来页岩气的开采力度不断增加。文章广泛调研页岩气开采过程中的场地修复、压裂废液处理等方面的环境污染风险,国内外现行压裂废液的处理工艺,系统分析了中和法、絮凝法和氧化法等处理工艺,并结合实际应用效果和企业需求对技术发展方向进行了预测,可为非常规油气资源开发领域提供理论参考。

关键词 页岩气;压裂废液;高级氧化法

中图分类号: X506

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2012)06-0053-04

0 引 言

页岩气作为一种重要的非常规天然气资源,近年来引起各界广泛的关注。2006年起,中国石油先后与挪威石油、埃克森美孚、壳牌、康菲等跨国石油公司开展联合研究,探索页岩气开发的国际合作方式。页岩气开采过程中会产生大量的压裂废液,其中含有胍胶、甲醛等多种有机添加剂,无机盐含量也较高,呈现高 COD 值、高含盐量、高稳定性的特征,常规处理工艺难以实现达标处理。压裂废液有强烈的刺激气味,黏度较大,难被降解,对环境的危害极大。这些化学物质进入水处理系统后将严重扰乱生产系统的正常运行,如大量消耗水处理药剂或降低水处理剂的处理效果,影响水体中的油滴及有害离子的去除,影响水处理过程中产生的污泥沉降,严重污染滤料等。压裂废液大多矿化度较高,含有原油、甲醛类及酚类等有害物质,对当地的水质有较大影响,会对油田的生产和长远发展造成不可估量的损失,因此压裂废液的处理是制约页岩气开发过程的关键环境问题。近年来,国内外学者对压裂废液的处理开展了大量研究,并取得一定进展,文章对现有的压裂液处理技术进行了系统调研,各技术现状及特点如下文所述。

1 压裂液处理技术

1.1 中和法

中和法主要针对酸化压裂废液而言,常用的中和

剂有 CaO 、 NaOH 、 Na_2CO_3 等。陈立荣^[1]在处理酸化废液时,选用 CaO 和 NaOH 复配中和剂,中和残酸迅速,产生污泥量少,而且 CaO 和 NaOH 反应产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 也具有一定絮凝和净化污水的作用。王建国等^[2]针对桥口油田的钻井、酸化及压裂等作业废液进行处理,探讨了废酸液中和预处理—废液混合—污泥吸附混凝沉降法处理作业废水的技术。采用酸液预中和,污泥吸附混凝沉降去除废液中的有害成分,再掺入采出污水的处理方式,作业废液中水质指标达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级,中和预处理后水质指标中总铁达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级。

1.2 絮凝沉降法

絮凝沉降是在压裂返排液中加入絮凝剂和助凝剂,使杂质、悬浮微粒沉降,实现固液分离,为目前水处理技术中重要的分离方法之一。复配絮凝剂对 COD_{Cr} 去除效果最好。何红梅等^[3]采用复配絮凝剂处理压裂废液,使废液的 COD_{Cr} 值从 2 298 mg/L 下降到 597 mg/L,大大改善了水质,实用价值较高。赵洪彬^[4]对呼伦贝尔油田含油污水开展污水达标现场实验,通过横向流聚结—气浮—两级过滤,使出水达到大庆油田低渗透油层回注水水质要求。絮凝沉降法尚存在药剂消耗量大、产生污泥量大等不足。

1.3 初级氧化法

向废液中投加氧化剂(如次氯酸钙、次氯酸钠、二

氧化氯等)使废液中的高分子有机物降解,从而降低 COD_{Cr} 含量。万里平^[5]在处理压裂废液时,采用次氯酸钠为氧化剂处理出水,结果表明,次氯酸钠在酸性条件下处理效果较好, COD_{Cr} 去除率约50%。刘真^[6]针对洗井压裂返排液特点,提出在紫外光照射的情况下,投加次氯酸钠处理絮凝后出水的方法。结果显示,该法能氧化分解水中难处理的大部分有机物, COD_{Cr} 去除率为75%,其氧化能力超过仅用次氯酸钠氧化的效果。

1.4 微电解法

微电解法又称为内电解法,它集氧化还原、絮凝吸附、催化氧化、络合及电沉积等作用于一体,主要是利用金属腐蚀原理,在废水中形成 Fe/C 原电池,电极反应产物具有高化学活性,使难降解的物质转变成易降解的物质。张爱涛等^[7]采用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 破胶—微波絮凝— Fe/C 微电解—微波 H_2O_2 氧化的方法证明,对油田酸化压裂废水进行处理的微波辅助工艺是可行的,其中 Fe/C 微电解单元,出水 COD_{Cr} 为147 mg/L,去除率达88%,同时还为后续的微波 H_2O_2 氧化提供 Fe^{2+} ,有利于后续反应。

微电解法具有以废治废的意义,且操作简单。但也存在一些问题,如反应器运行一段时间后,填料表面易钝化,填料易板结;酸性条件下易造成铁溶解;处理速度相对较慢等。

1.5 高级氧化技术

高级氧化技术(Advanced Oxidation Process,简称AOPs)是20世纪80年代发展起来的一种处理难降解有机污染物的新技术,它通过不同途径产生活性极强的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 几乎能无选择性地将在废水中难降解的有机污染物氧化降解成无毒或低毒的小分子物质,甚至直接矿化为二氧化碳和水及其它小分子羧酸,达到降解有机物的目的。

目前国内外高浓度难降解废水的AOPs主要包括芬顿氧化法、催化臭氧氧化法、超临界水氧化、 TiO_2 光催化氧化法、电催化氧化法。

1.5.1 芬顿氧化法

Fenton试剂催化氧化法(简称Fenton法)是一种高级氧化法,主要用于难处理的有机污染物。

芬顿法通常和其他方法联用。黄浪等^[8]采用铈铜铁屑/ H_2O_2 法预处理华北油田酸化废水,包含了微电解与Fenton法,使 COD_{Cr} 去除率高达90%以上,效果优于单独用Fenton法。周国娟等^[9]采用Fenton氧化—絮凝处理方法对压裂废水进行回注处理研究,

处理后压裂废水中的悬浮物含量为25 mg/L,平均腐蚀速率为0.011 mm/a,达到油田回注水的水质要求。杨丹丹等^[10]采用催化铁内电解加Fenton试剂氧化处理工艺,对德阳新场气田压裂返排液进行室内处理研究,返排液的 COD_{Cr} 可降至40 mg/L。刘士鑫^[11]等应用微电解法与Fenton法处理预先经混凝处理的港深11-8井压裂返排液,废水 COD_{Cr} 总去除率可达73%。

Fenton法存在的主要问题是设备易受腐蚀(H_2O_2 具有极强的腐蚀性);水色变深(有 Fe^{3+} 存在);污泥产生量大(氢氧化铁沉淀)等。

1.5.2 催化臭氧氧化技术

臭氧在碱性溶液中拥有2.07 V的氧化电位,其氧化能力仅次于氟。研究表明,影响臭氧化技术对油田作业废水 COD_{Cr} 去除效果的主要因素为pH值、 COD_{Cr} 和臭氧加入量^[12]。张红岩等^[13]采用混凝—臭氧氧化法处理三磺泥浆体系钻井废水, COD_{Cr} 去除率为77.2%;在pH值为12.5、氧化5 min时, COD_{Cr} 去除率达81.2%;混凝—氧化法两步反应的 COD_{Cr} 总去除率为95.7%,出水无色,达到了GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级。

臭氧具有强氧化性,且可自行分解,无二次污染,是理想的绿色氧化药剂。

1.5.3 超临界水氧化法

超临界水氧化法(SCWO)是20世纪80年代中期美国学者Modell提出的一种能破坏有机污染物结构的新型高效废水废物处理技术。王亮等^[14]研究了含油废水在超临界水中的氧化降解过程,并用自由基反应机理解释了超临界水氧化反应机理。结果表明,间歇式超临界水氧化反应装置处理含油废水, COD_{Cr} 去除率可达90%以上。SCWO法具有反应速率快、氧化分解彻底和无二次污染等优点。一般只需几秒至几分钟即可将废水中的有机物氧化分解,去除率可达99%以上。

1.5.4 TiO_2 光催化法

TiO_2 光催化法目前已成功应用于油田压裂液处理方面,其对于含油废水有较好的处理效果。王松等^[15]开展了“混凝—氧化—吸附—光氧化法”处理河南油田压裂返排液,并在该油田开展了中试,效果较好。张海燕等^[16]等以制备纳米级光催化活性催化剂为主要研究方向开展实验,取得了显著的效果。 TiO_2 作为催化剂之一,具有价格低廉、无毒、稳定等特性,但其回收利用方式一直未取得突破性进展。

1.5.5 电催化氧化法

电催化氧化法是通过电化学催化系统产生的

·OH与有机物之间的加成、取代和电子转移等过程使污染物降解、矿化。Santos等^[17]制备了Ti/Ru_{0.34}电极用于处理含油废水,在电流密度为100 mA/cm²时,50℃下电解70 h获得最大的COD_{Cr}去除率57%。王云海等^[18]利用自制的钛基镍锡掺杂二氧化锡电极在实验室条件下去除采油废水中的COD_{Cr},在温度25℃、电流密度6.4 mA/cm²、电解时间150 min、电极间距为10 mm的条件下,COD_{Cr}去除率达到83.3%,浊度去除率达到99.3%,出水COD_{Cr}达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级。

电催化法具有应用性强、高效、无二次污染和环境兼容性好等优点,但是其反应时间长,设备投资高等问题尚有待进一步研究。

1.6 生物生化法

生物生化法主要是通过微生物的代谢作用,使污水中呈溶解胶体状态的有机污染物转化为稳定的无害物质,使废水得以净化。刘军等^[19]以天津大港油田港深11-8井压裂返排液为研究对象,先用混凝—微电解—吸附预处理,再用生物法处理后,压裂返排液COD_{Cr}去除率达99.2%,水质达到GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级。何红梅等^[20]用混凝—Fe/C微电解—活性炭吸附法对大港油田港深11-8井的压裂返排液进行预处理,然后直接投加细菌进行生化处理,结果表明:预处理可将压裂返排液的COD_{Cr}去除65%,而且提高了压裂返排液的可生化性,降低后续生化处理的负荷;经过15 d的生化处理,COD_{Cr}去除率达98.6%。

生物生化法处理一般具有很强的针对性和可行性,其工艺简单,具有投资少,运行管理方便等优点;缺点是所需时间长,寻找优势菌种是一个迫切需要解决的问题。

1.7 吸附法

废水中含有很多未被氧化的有机物,可加入吸附剂(通常为多孔介质的粉末或颗粒)与废液混合,使其中的一种或多种污染物被吸附在多孔物质表面而被除去,实际应用较多的是活性炭颗粒,它吸附能力极强,能脱色除臭,去除水中微量有机污染物,对无机污染物也具有良好吸附能力。

万里平等^[21]同时采用双氧水氧化与活性炭吸附的方法处理川中酸化废水(微电解处理后),结果表明,该法能有效降低废水中污染物含量,COD_{Cr}去除率可达90%以上,与先氧化后吸附的分步法处理相比,该法可操作性强,投入费用低,处理效果好。吸附

法的主要不足是其对进水的预处理要求较高,因此往往只能放置在处理工艺流程的末端;优质的吸附剂吸附成本高,造成总处理成本增加;活性炭再生费用较高。

2 对压裂废液处理技术发展的建议

压裂废液的处理方式存在成本高,处理装置复杂,工艺繁琐等缺点;现有工程技术忽视了氧化破胶、混凝沉降中的一些重要环节。针对这一情况,建议今后开展以下研究工作:

◆ 自主开发研制新型高效专用水处理剂

混凝处理剂需要具有较强絮凝能力,较快沉降速度,较好分层效果,较小絮凝体体积等特点,并且在碱性和中性条件下均有同等效果。其发展方向主要有以下几个方面:高聚合度复合型无机高分子凝聚剂;具有高效絮凝能力且兼有防腐和杀菌等多种功能的有机高分子絮凝剂;有机金属聚合物类凝聚剂;无机凝聚剂和有机絮凝剂复合体系;微生物类环保型絮凝剂等。

◆ 研究开发新型高效压裂废液处理工艺

注重多元组合处理技术的开发,以研发技术可行且经济化的环保达标处理工艺。优化工艺:采用化学混凝处理技术、微电解、Fenton试剂催化氧化、高级氧化、微生物絮凝等新型水处理技术,并且研究联合应用。

◆ 研究新型钻井液体系

控制污染源,满足钻井工艺需要和防止环境污染,在治理环境污染的基础上研发泥浆处理剂,以替代现有难降解的泥浆处理剂。

◆ 技术引进与自主创新结合

需要加强对钻完井、储层改造等关键技术的自主创新和攻关,特别要加强远距离多分支水平井多段压裂等技术的研发,逐步形成适合我国页岩气特点的处理核心技术体系。

3 结束语

目前,常规采用的压裂废液处理工艺主要有“絮凝—隔油光催化氧化”,“混凝—NaClO氧化—Fe/C微电解—Fenton氧化—活性炭吸附”,“Fenton氧化—絮凝回注处理”,“絮凝—隔油—沉淀—双级氧化”,“化学脱稳—过滤—O₃/H₂O₂—复合催化氧化—深度氧化”等。上述组合工艺,可以实现单项技术的优势互补,提高处理效果、减少化学药剂用量、降低成本等。其中,高级氧化技术因其具有处理效率高、适应

性强等优点,成为近几年发展的热点,但其适应性还有待进一步研究,现多用于油田压裂废液处理研究。做好页岩气开采产生的压裂废液的处置和处理工作,引进和自主研发气田压裂废液的处理关键技术,是开展国内页岩气开采工作的技术保障。

参考文献

- [1] 陈立荣. 油田酸化废液现场处理[J]. 油气田环境保护, 1993, 3(3): 31-33.
- [2] 王建国, 张志伟, 卢世莲, 等. 作业废液预处理技术在桥口油田的研究与应用[J]. 内蒙古石油化工, 2009, 8(7): 30-32.
- [3] 何红梅, 赵立志, 黄禹忠. 高分子絮凝剂对压裂返排液处理的研究[J]. 化工时刊, 2003, 17(11): 51-53.
- [4] 赵洪彬. 呼伦贝尔油田已建含油污水系统达标处理现场实验[J]. 油气田地面工程, 2009, 28(3): 27-28.
- [5] 万里平. 探井残余压裂液无害化处理实验研究[D]. 成都: 西南石油学院, 2002.
- [6] 刘真. 井下作业废水处理的实验研究[J]. 油气田环境保护, 2000, 10(4): 19-21.
- [7] 张爱涛, 卜龙利, 廖建波. 微波工艺处理油田酸化压裂废水的应用[A]. 中国化工学会 2009 年年会暨第三届全国石油和化工行业节能节水减排技术论坛会议论文集(下)[C]. 2009.
- [8] 黄浪, 马自俊, 蔡永生, 等. 镀铜铁屑/ H_2O_2 法预处理油田酸化废水[J]. 工业水处理, 2006, 26(4): 28-30.
- [9] 周国娟, 秦芳玲, 屈撑国, 等. 油田压裂废水的 Fenton 氧化-絮凝回注处理研究[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2009, 24(5): 67-70.
- [10] 杨丹丹, 王兵. 催化铁内电解和 Fenton 试剂处理油田废水的研究[J]. 石油地质与工程, 2007, 21(4): 101-103.
- [11] 刘士鑫, 郭平, 赵立志. 内电解法与 Fenton 试剂法在压裂返排水处理中的联合应用[J]. 化工环保, 2004, 24(增刊): 199-201.
- [12] 秦芳玲, 屈撑国, 刘洋. 油田作业废水臭氧氧化处理技术的实验研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(2): 74-76.
- [13] 张红岩, 吕荣湖, 郭绍辉. 混凝-臭氧氧化法处理三磺泥浆体系钻井废水[J]. 过程工程学报, 2007, 7(4): 718-722.
- [14] 王亮, 王树众, 张钦明, 等. 超临界水氧化处理含油废水的实验研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(7): 546-549.
- [15] 王松, 曹明伟, 丁连民, 等. 纳米 TiO_2 处理河南油田压裂废水技术研究[J]. 钻井液与完井液, 2006, 23(4): 65-68.
- [16] 张海燕, 王宝辉. 光催化氧化处理含油废水的研究[J]. 化工进展, 2003, 22(1): 67-70.
- [17] Santos Marcos R G, Goulart Marilia O F, Tonholo Josealdo, et al. The Application of Electrochemical Technology to the Remediation of Oily Wastewater[J]. Chemosphere, 2006, 64(3): 393-399.
- [18] 王云海, 况均耀, 周喆, 等. 电化学催化氧化和电吸附脱盐技术处理采油废水[J]. 化工进展, 2009, 28(增刊): 117-120.
- [19] 刘军, 赵立志, 李建, 等. 生物法处理压裂返排液实验研究[J]. 石油与天然气化工, 2002, 31(5): 281-282.
- [20] 何红梅, 赵立志, 范晓宇. 生物法处理压裂返排液的实验研究[J]. 天然气工业, 2004, 24(7): 71-73.
- [21] 万里平, 刘宇程, 赵立志. 氧化-吸附法联合处理油田酸化废水[J]. 油气田环境保护, 2001, 11(2): 33-34.

(修回日期 2012-04-13)

(编辑 李娟)

如何开展环境文化建设

坚持政府主导, 彰显环境文化的导向性。环境文化作为正在崛起的新兴文化, 必须依靠政府的力量进行传播、引导、规范。在国家层面, 应抓紧制定环境文化建设纲要。纲要应汲取百家之精华, 听取最广泛的意见和建议。在地方层面, 由于我国地域辽阔, 各地社会经济状况与文化基础差异较大, 环境文化建设应根据各地不同情况, 针对不同对象, 分层次、分步骤进行具体的战略规划。为了突破当前环境文化建设载体滞后这一瓶颈制约, 地方政府应把载体建设作为环境文化建设的關鍵。通过开展生态文明创建活动, 开辟环保活动室、广播宣传室、阅报栏、黑板报、科普园等手段, 提高居民生态意识。

坚持传承创新, 彰显环境文化的教育性。环境文化的发展繁荣, 关键在于传承和创新。传统文化中蕴涵着丰富的生态意识, 环境文化建设应该在体现现代生态文明思想的基础上, 借鉴吸收具有深厚生态内涵的中国传统文明思想。各地要充分保留具有朴素生态意识的文化传统与遗迹, 发掘具有生态意识的传统文化载体, 这对于宣传生态文化具有重要的意义。在此基础上, 地方政府要提高公共财政支出中环境文化建设开支的比重, 充分发挥智囊智库作用, 联系实际研究生态文明建设中具有前瞻性、全局性、战略性的课题。致力培育具有地方特色的生态文化, 建设标志性的生态文化设施和集自然景观、人文景观于一体的文化设施, 如湿地文化、河流文化、野生动物文化, 在继承传统文化的同时传播生态和谐的新理念。此外, 充分重视民间环保力量, 制定出台培育引导环保文化有序发展的指导意见, 引导规范环保志愿者依法、理性、有序、有效地开展环境保护和环境宣教活动, 充分发动和挖掘公众中蕴藏的环保力量。

(摘编自 中华人民共和国环境保护部网 2012-11-02)