

# 页岩气增产采出水处理方法研究\*

万书宇<sup>1</sup> 李辉<sup>2</sup> 刘石<sup>3</sup> 胡恒<sup>4</sup> 秦柳<sup>2</sup> 周鋈<sup>2</sup> 徐冀林<sup>2</sup> 沈栩锐<sup>2</sup>

(1. 中国石油川庆钻探工程有限公司川西钻探公司; 2. 中国石油川庆钻探工程有限公司安全环保质量监督检测研究院;  
3. 中国石油川庆钻探工程有限公司质量安全环保处; 4. 中国石油川庆钻探工程有限公司钻采工程技术研究院)

**摘 要** 针对页岩气增产采出水易起泡,难以平稳蒸发脱盐的问题,利用“预处理+多效蒸发”处理方法,对井站两种不同性质的采出水进行中试,连续监测各工艺单元处理后水质及蒸发出水水质。结果表明:通过破乳混凝、催化氧化、电荷中和及除硬等步骤,能够完全消除泡排水起泡性;中试稳定运行7 d,两种泡排水蒸发出水水质稳定,COD浓度 $<55$  mg/L, $\text{NH}_4^+$ -N浓度 $<18$  mg/L,满足GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准; $\text{Cl}^-$ 浓度 $<21$  mg/L,满足DB 51/190—1993《四川省水污染物排放标准》要求。

**关键词** 页岩气增产采出水; 起泡性; 多效蒸发; 中试

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2020.02.003

文章编号:1005-3158(2020)02-0011-05

## 0 引 言

泡沫排水采气是从井口向井底注入某种能遇水起泡的表面活性剂,井底积水与起泡剂接触后,借助天然气流的搅动,生成大量低密度水泡沫,泡沫将井底积液携带到地面,达到排水采气的目的<sup>[1]</sup>。此过程中产生的废水为泡沫排水采气废水,简称泡排水。

近年来,由于页岩气工业的发展,表面活性剂广泛使用,泡排水产量不断增加,种类随着地质条件和构成的不同越来越复杂<sup>[2]</sup>。页岩气泡排水水质复杂,具有悬浮物高、 $\text{Cl}^-$ 高、可生化性差、悬浮颗粒物高、易起泡等特点<sup>[3-4]</sup>,如处理不当会对环境造成污染。因此,加强对页岩气泡排水处理工艺的研究,寻求一种有效、经济、可行的处理方法,具有一定的应用价值和环境效益。

## 1 泡排水处置技术现状

泡排水是一种采气废水,传统的处理采气废水主要采用的技术,如絮凝沉淀<sup>[5-7]</sup>、气浮<sup>[8]</sup>、电解<sup>[9-10]</sup>、芬顿氧化<sup>[11-12]</sup>、活性污泥法<sup>[13]</sup>和生物膜法<sup>[14]</sup>等,在处理泡排水时存在相应的缺陷。

目前针对泡排水的研究较少<sup>[15]</sup>,研究主要针对未加表面活性剂的传统采气废水<sup>[16]</sup>。梁兵等综合成本和处理效果,对比打井回注、膜分离、物理化学法、生物法和蒸发结晶法,认为蒸发结晶法是处理采气废水最有发展前景的方法<sup>[17]</sup>。新疆地区采气废水常用

的处理方法是将采气废水储于蓄水池,利用自然蒸发实现废水减量与盐分的浓缩。但这种方法受制于当地气候条件且占地面积大,易对地下水体造成污染<sup>[15]</sup>,而且泡排水具有易起泡的特性,不能平稳蒸发。

为此,提出预处理后采取多效蒸发的试验方案处理泡排水。对井站两种不同性质的泡排水进行中试,连续监测各工艺单元后泡排水及蒸发出水水质,考察指标为起泡性、COD、 $\text{NH}_4^+$ -N和 $\text{Cl}^-$ 浓度,连续运行7 d,以衡量方案的适用性和稳定性。

## 2 试验条件

### 2.1 中试装置

中试装置主要分为预处理和多效蒸发两部分,具体设备见表1。

表1 中试设备

设备名称	规格型号	数量
过滤罐/座	玻璃钢瓶 2 m <sup>3</sup>	3
两效强制循环蒸发器/台		1
电器液压系统/套		1
气动隔膜泵/台		2
水罐/座	3 m <sup>3</sup>	1
离心机/台		1
防爆空压机/台		1
PP罐/座	2 m <sup>3</sup>	2

\*基金项目:国家重大专项项目40“页岩气等非常规油气开发环境检测与保护关键技术”课题6“页岩气和煤层气开发环境保护技术集成及关键装备”(编号:2016ZX05040-006);中国石油集团公司项目“页岩气开发废弃物处理与利用关键技术研究与示范应用”(编号:2016E-1202)研究课题“页岩气等非常规油气开发环境检测与保护技术”。

万书宇,2010年毕业于成都信息工程大学环境工程专业,硕士,现在中国石油川庆钻探工程有限公司川西钻探公司从事环境保护、清洁生产工作。通信地址:四川省成都市成华区华油路143号,610051。E-mail:wansy\_sc@cnpc.com.cn。

### 2.2 试验水质

中试对来自井站不同性质的泡排水 X 和 Y 进行处理。两种泡排水水质差异较大,具体指标见表 2。

表 2 两种泡排水水质指标

指标	泡排水 X	泡排水 Y	标准
起泡性(50℃,30 s)/mm	130	60	
pH 值	6.7	7.1	6~9*
COD/(mg·L <sup>-1</sup> )	12 400	26 200	≤60*
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/(mg·L <sup>-1</sup> )	142	147	≤25*
Cl <sup>-</sup> /(mg·L <sup>-1</sup> )	13 100	11 100	≤350**

注: \* GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准; \*\* DB 51/190—1993《四川省水污染物排放标准》。

由表 2 可知,两种泡排水都具有易起泡、高含盐、高 COD、高 Cl<sup>-</sup> 等特性,pH 值满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准,COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 浓度不满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准,Cl<sup>-</sup> 浓度不满足 DB 51/190—1993《四川省水污染物排放标准》。

### 2.3 分析方法

起泡性采用罗氏泡沫仪,50℃静置 30 s,考察泡沫高度的变化<sup>[18]</sup>。

COD 分析采用 GB 11914—1989《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》改进方法<sup>[19]</sup>。

Cl<sup>-</sup> 分析采用 GB/T 15453—2008《工业循环冷却水和锅炉用水中氯离子的测定》。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 分析采用 HJ 535—2009《水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》。

主要试剂见表 3。

表 3 主要试剂

试剂名称	规格	用量/(kg·t <sup>-1</sup> 水)
破乳剂	YS-12	1.5
混凝剂	YS-33	2.0
催化剂	YS-53	0.36
氧化剂	YS-08	5.2
电荷中和剂	YS-01	6.0
混凝剂	YS-31	2.0

### 2.4 试验方法

中试工艺流程见图 1。

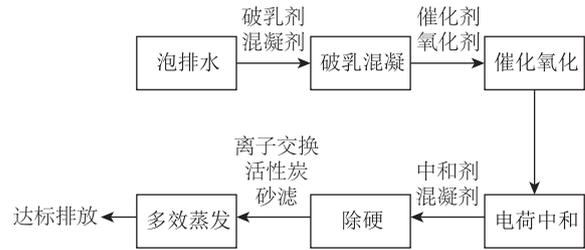


图 1 中试工艺流程

泡排水破乳混凝后,调节 pH 值,加入催化剂和氧化剂,反应 5 h;调节 pH 值至 7~8,加入电荷中和剂和混凝剂;除硬后,经离子交换、砂滤和活性炭吸附系统进入蒸发器,确保泡排水在蒸发器内不结垢。

两组泡排水均处理 7 d,处理量 4 m<sup>3</sup>/d。处理后的泡排水作为多效蒸发进水,蒸发器运行 6~8 h/d。

## 3 处理效果

### 3.1 预处理

在每个工艺单元后取水样进行水质分析,考察泡排水起泡性、COD、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 和 Cl<sup>-</sup> 浓度变化情况。

各处理单元对泡排水起泡性的影响见图 2。

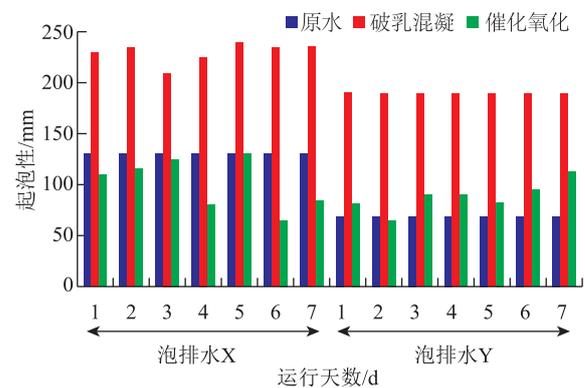


图 2 各处理单元对泡排水起泡性的影响

由图 2 可知,虽然两组泡排水初始起泡性能相差较大,但经过一系列处理后,起泡性能变为零,满足蒸发要求。泡排水经破乳混凝后起泡性明显增强,泡排水 X 增强近 80%,泡排水 Y 增强近 180%。这是由于在破乳混凝过程中去除了油类物质<sup>[20]</sup>,而油类物质具有破坏泡沫的作用<sup>[21]</sup>,因此破乳混凝后泡排水起泡性能增强。两组泡排水在催化氧化后,起泡性能大幅下降。这是由于在催化氧化过程中,一部分表面活性剂被氧化,起泡性下降。经过电荷中和过程,

两组泡排水起泡性能完全为零,即在 50℃ 的条件下,向分液漏斗中注入 500 mL 待测液体,从 450 mm 高度自由流下,冲击量筒中 50 mL 相同的待测液,液体相互碰撞过程中吸入空气而产生泡沫,液流停止 30 s 时的泡沫体积为零。

各处理单元对泡排水 COD 浓度的影响见图 3。

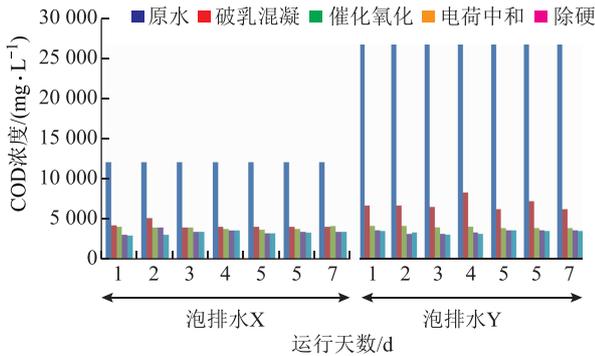


图 3 各处理单元对泡排水 COD 浓度的影响

由图 3 可知,虽然两组泡排水初始 COD 浓度相差较大,但经过一系列处理后,COD 浓度降低到 3 000 mg/L 左右。泡排水经过破乳混凝后 COD 浓度大幅降低,去除率达 70% 左右。谢鲲鹏等利用聚合氯化铝处理采气废水,最佳条件下 COD 去除率达到 90% 以上<sup>[22]</sup>。催化氧化过程中 COD 浓度略有降低,主要是部分简单有机物和表面活性剂被氧化。在电荷中和过程中,表面活性剂完全被去除,泡排水 COD 浓度进一步降低。在除硬过程中,泡排水 COD 浓度略有降低。

各处理单元对泡排水  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度的影响见图 4。

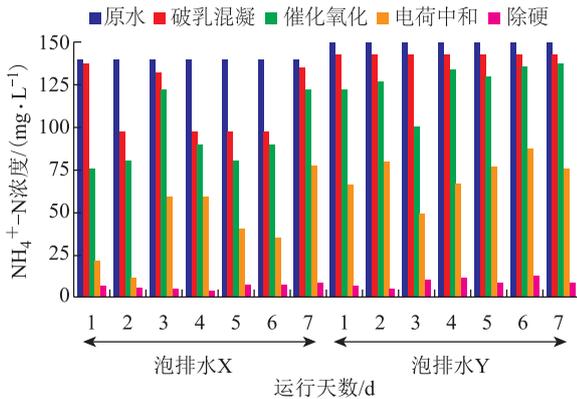


图 4 各处理单元对泡排水  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度的影响

由图 4 可知,虽然两组泡排水初始  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度相似,但经过一系列处理后, $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度由 150 mg/L 降低到 20 mg/L 左右。 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  在破乳混凝过程中

基本没有被去除,在催化氧化过程中有所下降。这是由于一部分  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  在催化氧化过程中被氧化,还有一部分  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  在碱性条件下溢出泡排水。 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  主要是在电荷中和及除硬过程中被去除。在电荷中和过程中,通过电荷异性相吸及试剂本身的吸附性能去除一部分  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和有机物。在除硬过程中,由于离子交换树脂具有去除  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的能力<sup>[23]</sup>,加之活性炭的吸附作用, $\text{NH}_4^+-\text{N}$  被进一步去除<sup>[24]</sup>。

各处理单元对泡排水  $\text{Cl}^-$  浓度的影响见图 5。

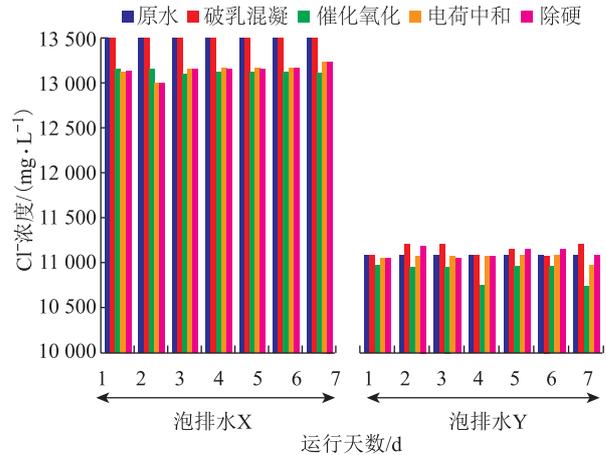


图 5 各处理单元对泡排水  $\text{Cl}^-$  浓度的影响

由图 5 可知,各处理单元对泡排水  $\text{Cl}^-$  浓度的影响不大。

### 3.2 预处理后泡排水蒸发出水

综上所述,虽然两组泡排水的性质有差异,但经过破乳混凝、催化氧化、电荷中和及除硬处理后,泡排水起泡性能为零,满足进蒸发条件;COD 浓度大幅降低,去除率达 80% 左右; $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度大幅降低,但  $\text{Cl}^-$  浓度变化不明显。这说明本工艺对不同性质的泡排水具有较好的处理效果,处理后可以进入多效蒸发系统。经过连续 7 d 的运行,泡排水经预处理后水质变化不大,说明泡排水预处理方法的稳定性良好。

对蒸发出水连续取样监测,考察泡排水蒸发出水的水质及处理后泡排水的稳定性。

泡排水蒸发出水水质指标随时间变化情况如图 6 所示,两组泡排水 COD 浓度随时间的增加逐渐下降。这是由于经过处理的泡排水中还有少量挥发性有机物,在蒸发初期迅速随蒸汽进入蒸发出水,随着时间的增加,泡排水 COD 浓度逐渐平稳,维持在 60 mg/L 左右,陈兴武等得到相似结论<sup>[25]</sup>。 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  和  $\text{Cl}^-$  两个指标一直在较低浓度,其中  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度随时间增

加略有下降。这是由于处理后泡排水偏弱碱性,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  随蒸汽进入蒸发出水, 随着  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  的蒸发, 泡排水变为中性,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度逐渐稳定。  $\text{Cl}^-$  浓度一直保持稳定, 基本维持在 20 mg/L 左右。且蒸发出水各项指标在 150 min 左右逐渐稳定, 与陈兴武等的研究结论一致<sup>[25]</sup>。

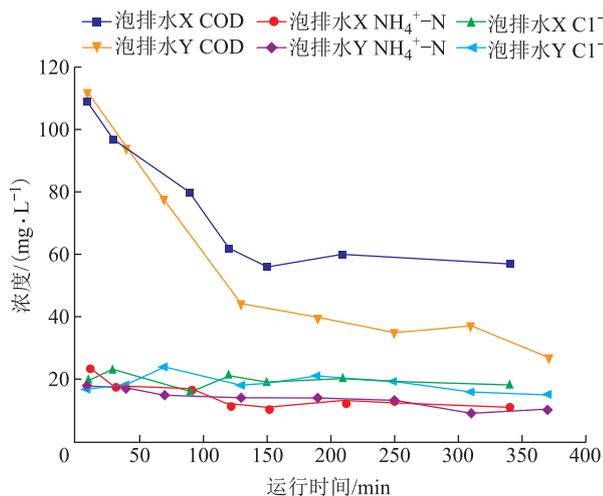


图 6 泡排水蒸发出水水质指标随时间变化情况

多效蒸发 150 min 后蒸发出水水质指标见表 4。

表 4 多效蒸发 150 min 后蒸发出水水质指标 mg/L

指标	泡排水 X	泡排水 Y	标准
COD	55	45	≤60*
$\text{NH}_4^+-\text{N}$	13	18	≤25*
$\text{Cl}^-$	21	20	≤350**

注: \* GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准; \*\* DB 51/190—1993《四川省水污染物排放标准》。

由表 4 可知, 蒸发出水 COD 和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准,  $\text{Cl}^-$  浓度满足 DB 51/190—1993《四川省水污染物排放标准》要求。

泡排水蒸发出水水质指标随运行天数变化情况如图 7 所示, 两组泡排水在连续 7 d 的运行过程中, 蒸发出水水质保持稳定。COD 浓度稳定在 45 mg/L 左右,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度稳定在 10 mg/L 左右,  $\text{Cl}^-$  浓度稳定在 20 mg/L 左右。其中 COD 和  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准,  $\text{Cl}^-$  浓度满足 DB 51/190—1993《四川省水污染物排放标准》, 说明本工艺对两组泡排水具有稳定性, 满足蒸发稳定运行的同时, 蒸发出水可以达标排放。

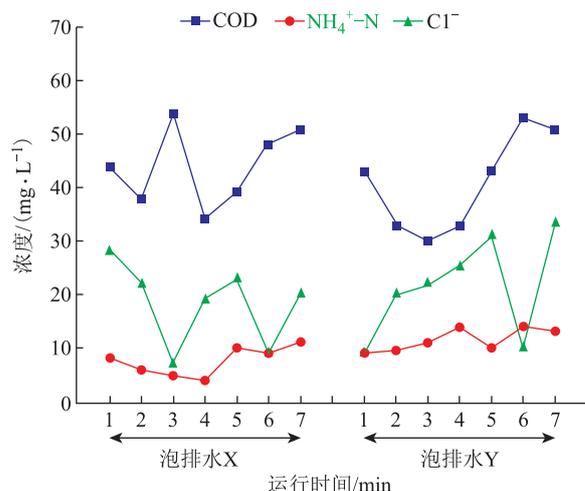


图 7 泡排水蒸发出水水质指标随运行天数变化情况

### 4 结 论

1) 本工艺对泡排水起泡问题具有适用性和稳定性, 通过破乳混凝、催化氧化、电荷中和及除硬等步骤进行预处理后, 完全消除泡排水起泡性。

2) 中试稳定运行 7 d, 两种泡排水蒸发出水水质稳定, COD 浓度 < 55 mg/L,  $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度 < 18 mg/L,  $\text{Cl}^-$  浓度 < 21 mg/L。

3) 泡排水经本工艺处理后, 蒸发出水在 150 min 后达到稳定, 彻底解决了两组不同性质泡排水的起泡问题。

4) 本工艺处理后出水 COD、 $\text{NH}_4^+-\text{N}$  浓度满足 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准,  $\text{Cl}^-$  浓度满足 DB 51/190—1993《四川省水污染物排放标准》要求。

### 参 考 文 献

- [1] 李振银. 排水采气工艺技术的探讨[J]. 新疆石油天然气, 2008, 4(增刊): 90-93.
- [2] 曾丽, 汪迎春. Fenton 试剂处理采气废水实验研究[J]. 成都大学学报(自然科学版), 2016, 35(2): 201-204.
- [3] 刘石. 化学法处理钻井废水实验研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2007: 1-45.
- [4] 胡志勇, 刘俊. 川西地区气田废水处理技术及应用[J]. 油气田环境保护, 2009, 19(2): 38-41.
- [5] 关卫省, 赵方周. 利用混凝法处理油田废水的研究[J]. 水处理技术, 1999, 25(5): 307-310.
- [6] 唐琼. 处理油田废水的多功能阳离子絮凝剂的合成及性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2003: 1-54.
- [7] 张莹, 龚泰石. 直流电絮凝法处理油田采出水试验研究[J]. 中国给水排水, 2008, 24(5): 61-64.
- [8] 申龙涉, 刘德俊, 姜维民, 等. 组合式气浮装置在油田

- 废水处理中的应用[J]. 工业水处理, 2007, 27(2): 86-87.
- [9] NGAMLERDPOKIN K, KUMJADPAI S, CHATANON P, et al. Remediation of biodiesel wastewater by chemical-and electro-coagulation: a comparative study [J]. Journal of environmental management, 2011, 92(10): 2454-2460.
- [10] 曹雯雯. 电化学法在水处理中的应用现状[J]. 科技与生活, 2010(15):132.
- [11] 李凡修, 陆晓华, 梅平, 等. 高级氧化技术用于油田废水处理的研究进展[J]. 油田化学, 2006, 23(2):188-192.
- [12] HODAIFA G, OCHANDO-PULIDO J M, RODRIGUEZ-VIVESS, et al. Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process [J]. Chemical engineering journal, 2013, 220:117-124.
- [13] LIU G H, YE Z F, TONGK, et al. Biotreatment of heavy oil wastewater by combined upflow anaerobic sludge blanket and immobilized biological aerated filter in a pilot-scale test [J]. Biochemical engineering journal, 2013, 72(2):48-53.
- [14] 李继宏, 胡筱敏, 李亮, 等. 膜生物反应器处理聚驱采油废水研究[J]. 环境污染与防治, 2013, 35(2):28-33.
- [15] 张锋, 陈小红, 张继红, 等. 采气废水中有机物去除方法[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1):264-268.
- [16] 蒋珍菊, 赵立志, 曾志农, 等. 混凝沉降—微电解—氧化—吸附法处理高 COD<sub>Cr</sub> 气田水[J]. 天然气工业, 2002, 22(2):86-89.
- [17] 梁兵, 张旭, 刘德华, 等. 蒸发结晶分离技术处理气田水的应用前景[C]//第三届全国特殊气藏开发技术研讨会. 2014.
- [18] 陈鹏, 张海燕, 纪婧, 等. 水基溶液起泡性能评价方法比较研究[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(1):128-132.
- [19] 张翠粉. COD<sub>Cr</sub> 测定中硫酸汞去除氯离子干扰的探讨[J]. 内蒙古环境保护, 2005, 17(1):26-27.
- [20] 张永强, 高宝玉, 卢磊, 等. 混凝法处理胜利油田聚合物驱采出水效果研究[J]. 山东大学学报(工学版), 2010, 40(1):98-102.
- [21] SCHRAMM L L, NOVOSAD J J. Micro-visualization of foam interactions with a crude oil [J]. Colloids & surfaces, 1990, 46(1):21-43.
- [22] 谢鲲鹏. 化学混凝—生物接触氧化处理高浓度油田采油废水的工艺条件研究[D]. 大连: 辽宁师范大学, 2003: 1-60.
- [23] 赖华. 离子交换树脂处理中低浓度氨氮废水的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2012:15-16.
- [24] 肖利萍, 张雪娇, 杨波. 污水处理中氨氮吸附剂的类型及经济性比较分析[J]. 水资源与水工程学报, 2010, 21(3): 1-4.
- [25] 陈兴武. 高盐气田水蒸发处理工艺的控泡与水质控制研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2014:51-52.

(收稿日期 2019-05-12)

(编辑 郎延红)

(上接第 10 页)

- [16] 马百灵, 金占伟. 水资源水环境投入产出分析[J]. 人民珠江, 2011, 32(4):64-67.
- [17] LAURENZI I J, JERSEY G R. Life cycle greenhouse gas emissions and freshwater consumption of Marcellus Shale Gas [J]. Environmental science & technology, 2013, 47(9):4896-4903.
- [18] CLARK C E, HORNER R M, HARTO C B. Life cycle water consumption for shale gas and conventional natural gas[J]. Environmental science & technology, 2013, 47(20):11829-11836.
- [19] MOELLER D, MURPHY D. Net energy analysis of gas production from the Marcellus Shale[J]. Biophysical economics and resource quality, 2016, 1(1):1-13.
- [20] CHANG Y, HUANG R Z, RIES R J, et al. Shale-to-well energy use and air pollutant emissions of shale gas production in China [J]. Applied energy, 2014, 125(4): 147-157.
- [21] JIANG M, HENDRICKSON C T, VANBRIESEN J M. Life cycle water consumption and wastewater generation impacts of a Marcellus Shale Gas Well [J]. Environmental science & technology, 2014, 48(3):1911-1920.
- [22] CLARK C E, HAN J, BURNHAM A, et al. Life-cycle analysis of shale gas and natural gas [R/OL]. (2012-01-27) [2019-08-10]. [https://publications. anl. gov/anl-pubs/2012/01/72060. pdf](https://publications.anl.gov/anl-pubs/2012/01/72060.pdf).
- [23] 贾婉琳, 曾勇, 张强斌, 等. 页岩气开采用水量影响因素分析[J]. 油气田环境保护, 2018, 28(2):46-50.

(收稿日期 2019-08-22)

(编辑 郎延红)