

# 压裂返排液处理技术现状及展望

侯保才 刘振华 杜俊跃 李凤霞

(中国石化华北分公司九普油气生产支持中心)

**摘要** 针对页岩气压裂返排液的特点、危害,综述了氧化-絮凝-过滤/吸附联合处理工艺、氧化-絮凝-电解-过滤/吸附联合处理工艺、氧化-絮凝-电解除-过滤/吸附-生化联合处理工艺的特点、适用性及处理效果,经过多种工艺处理后,压裂返排液中 COD 等污染物可以有效去除,出水可以达标。并对压裂返排液处理技术的发展前景进行展望,认为回收重复利用是未来压裂返排液处理的发展趋势。

**关键词** 压裂返排液; 处理技术; 絮凝沉淀; 生物处理; 回收利用

DOI: 10. 3969/j. issn. 1005-3158. 2015. 01. 014

文章编号: 1005-3158(2015)01-0041-03

## 0 引言

压裂作业是低渗透油藏及非常规油气藏开发的主要手段,通过压裂可以改善油气层渗透能力和解堵,压裂技术在老区油井挖潜、新井试油、单井增产及非常规油气开发、页岩气开发中发挥着重要作用。压裂返排液成分复杂,含有多种污染物,如未有效处理将对区域环境造成严重污染。

油气田污水处理常用的方法有絮凝沉淀法、过滤/吸附法、电解法、酸碱中和法、生物处理法等。作为油气田污水的一种,压裂返排液成分复杂,稳定性强,可生化性差,在实际处理过程中,通常是多种方法进行联合处理。

## 1 压裂返排液的特点及危害

压裂返排液中不仅含有大量化学添加剂,其在返排过程中还将地层中的有机和无机化合物、细菌、重金属以及放射性元素携带出来,与其他油气田污水相比具有污染物种类繁多、成分复杂、浓度高、黏度大、COD 高、矿化度高、稳定性高等特点。

压裂返排液如果不经过处理而外排,将会对周围环境造成危害,导致土壤板结盐碱化,地表水系污染,带来严重的环境污染和生态破坏问题。

## 2 压裂返排液处理技术

### 2.1 氧化-絮凝-过滤/吸附联合处理工艺

氧化破胶使返排液中的高分子物质氧化分解成小分子物质,降低废液黏度,提高传质效率,增加水处理药剂的分散与分解;絮凝可以改变水中多分散体系

表面电性,破坏废液胶体的稳定性,使胶体物质脱稳、聚集;过滤/吸附,去除水中不溶或微溶物,脱色除臭。氧化-絮凝-过滤/吸附是油气田污水处理常用工艺。王松等<sup>[1]</sup>采用“混凝→氧化→吸附→纳米 TiO<sub>2</sub> 光化学氧化”工艺处理河南油田压裂返排液,现场中试表明处理后出水各项检测指标均达到回注要求,甚至有些指标达到排放标准。荆国林、韩春杰<sup>[2]</sup>发现通过聚合氯化铝和聚丙烯酰胺混凝沉淀、双氧水一次氧化、活性炭吸附、二氧化氯二次氧化处理的大庆油田徐家围子压裂返排液,出水符合 GB 8978—1996《污水综合排放标准》。涂磊等<sup>[3]</sup>以仪陇 1 井压裂返排液为主要研究对象,提出了预氧化复合混凝→Fenton 试剂深度氧化→二次混凝的处理工艺,处理后废液的 COD 降低 84.8%。林孟雄等<sup>[4]</sup>研究发现四川德阳川江 566 井压裂返排液经过 KJ-I 破胶, PJJ 絮凝, CJH-1 固液分离, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 深度氧化处理,废液澄清透明,达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级排放标准。陈安英等<sup>[5]</sup>采用 KMnO<sub>4</sub>→混凝→臭氧深度氧化处理某石化公司的水基压裂液,最佳条件下废液的高锰酸盐指数去除率可达 86.5%。马超等<sup>[6]</sup>实验发现胜利油田水基胍胶压裂返排液通过破胶→絮凝→Fenton 试剂深度氧化处理,压裂液 COD 去除率可达 99.3%。杜贵君<sup>[7]</sup>以吉林油田压裂返排液为研究对象,实验发现经过絮凝、微波强氧化、活性炭毡处理、纳滤/反渗透集成工艺处理后,返排液 COD<sub>Cr</sub> 可以达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准要求。任武昂<sup>[8]</sup>发现陇东油田压裂返排液经过“预氧化→混凝→沉淀→超滤→臭氧催化氧化”等工艺优化组

侯保才, 2012年毕业于中国石油大学(华东)油田化学专业, 硕士, 现在中国石化华北分公司九普油气生产支持中心从事油气田环境工程方面的研究工作。通信地址: 山西省晋中市中都北路 99 号, 030600

合处理,废液的 COD<sub>Cr</sub>及悬浮物去除率最高可达 95% 以上。董健<sup>[9]</sup>室内研究发现樊家油田压裂返排液经过“机械格栅+隔油池+聚结气浮+絮凝气浮”预处理→陶瓷膜过滤→电渗析脱盐复合工艺处理,废液的 COD、石油类、离子含量、色度大幅度下降。黄飞等<sup>[10]</sup>实验研究表明,采用破乳→絮凝→沉淀→固液分离→氧化→调节 pH 值→过滤工艺处理页岩气开发井压裂返排液,出水能够达标排放。

### 2.2 氧化-絮凝-电解-过滤/吸附联合处理工艺

电解法集氧化还原、絮凝吸附、催化氧化、络合及电沉积等作用于一体,能够使大分子物质分解为小分子物质,降解的物质转变成易降解的物质,是污水深度处理的常用方法。张爱涛等<sup>[11]</sup>采用“Ca(OH)<sub>2</sub> 破胶→微波絮凝→Fe/C 微电解→微波 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化”法处理油田酸化压裂废水,处理后废水色度、SS 和 COD 均可达标排放,处理后废水的可生化性显著提高。万瑞瑞<sup>[12]</sup>采用“中和→混凝→NaClO 氧化→微电解”组合工艺处理庆平-13 压裂废水,实验表明,废水的浊度和石油类去除率分别达到 97.6% 和 98.0%,COD<sub>Cr</sub> 也从 4 937 mg/L 降至 637 mg/L,去除率为 87.1%。刘思帆<sup>[13]</sup>采用“中和→混凝→Fe/C 微电解→Fenton 催化氧化”处理西 328-346 井压裂废水,COD<sub>Cr</sub> 去除率高达 97.1%;对陇东地区某井场废液进行验证性试验,COD<sub>Cr</sub> 去除率均可达 75% 以上。

### 2.3 氧化-絮凝-电解-过滤/吸附-生化联合处理工艺

生物法是通过微生物的代谢作用来降解废水中有机物质和有毒物质,与其他污水处理方法相比,生物法最大的特点就是无二次污染。由于压裂返排液 COD 较高,因此在使用生物法处理之前通常需要采用氧化、絮凝、过滤等方法进行预处理,提高废液可生化性。钟显等<sup>[14]</sup>先采用混凝→Fe/C 微电解→活性炭吸附对港深 11-8 井压裂返排液进行预处理,再采用好氧微生物进行生化处理,处理后废液污染指标均达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。王婷婷<sup>[15]</sup>将 EB 系列菌种生物处理技术与化学气浮絮凝技术集成应用,可使压裂返排液 COD 处理结果达到油田回注要求或 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。董小丽等<sup>[16]</sup>研究发现安塞油田王窑作业区压裂废水经 Fenton 氧化→絮凝→SBR 联合处理后,压裂废水 COD 去除率达 95.4%,出水 COD 降至 190.4 mg/L,接近 GB 8978—1996《污水综合排放标准》二级标准。张方元等<sup>[17]</sup>针对吉林油田压裂返排液特性,设计出气浮→絮凝预处理→过滤→

MBR→活性炭吸附 DQS 模块化组合设备,在乾安采油厂应用表明,经该设备处理后的出水达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。刘音等<sup>[18]</sup>提出 ECHAP 强化复合水解酸化工艺,压裂返排液经曝气调节池、HAF 高效厌氧反应器、FSBBR 反应池、MEBR 池、臭氧接触氧化池、生物活性炭滤池等处理后可以达标排放。

## 3 结论及展望

压裂返排液成分复杂,处理成本高,设备投资大,工艺复杂。国内各大油气田压裂返排液的处理普遍是达标后回注。回注地层不仅会伤害地层,破坏地下水补排平衡,影响当地居民饮水安全,还造成资源浪费,增加生产成本,特别是在水资源缺乏区域。

国外对压裂返排液回用技术研究起步早,技术较为成熟,如 Barnett, Marcellus 页岩气田的压裂返排液主要处置方式是回收重复利用,中国石化华北分公司,中国石油集团西南油气田公司及延长石油集团等单位对压裂返排液重复利用开展了相应研究,并取得了一定效果。展望未来,随着国家对环境保护、节能减排的重视以及油气田开发技术的不断提升,水资源重复利用必将成为油气田未来发展的趋势,压裂返排液重复利用将是油气田开发的必然选择。因此,建议从以下方面开展研究工作:

- ◆ 开发绿色压裂液添加剂,从源头上减轻压裂返排液的处理难度和对环境的伤害。
- ◆ 开发高效、低污染水处理药剂,针对压裂返排液特性,将不同处理工艺进行组合,研制模块化移动式处理装置。
- ◆ 借鉴国外压裂返排液处理技术经验,解决当前压裂返排液重复利用面临的问题,开展压裂返排液回用技术研究。

### 参考文献

- [1] 王松,曹明伟,丁连民,等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 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): 65-93.
- [2] 荆国林,韩春杰. 火山岩深气层压裂返排废水高级氧化处理工艺研究[J]. 钻采工艺, 2007, 30(5): 123-125.
- [3] 涂磊,王兵,杨丹丹. 压裂返排液物理化学法达标治理研究[J]. 西南石油大学学报, 2007(29): 104-106.
- [4] 林孟雄,杜远丽,陈坤. 复合催化氧化技术对油气田压裂返排液的处理研究[J]. 环境科学与管理, 2007, 32(8): 115-118.
- [5] 陈安英,王兵,任宏洋. 压裂返排液预氧化-混凝-臭氧深度氧化复合处理工艺实验研究[J]. 化工科技, 2011, 19

- (3):26-30.
- [6] 马超,徐良伟,刘源,等.破胶-絮凝-深度氧化法处理残余压裂液实验研究[J].工业水处理,2012,32(9):69-71.
- [7] 杜贵君.油田压裂返排液处理技术实验研究[J].油气田环境保护,2012,22(4):55-57.
- [8] 任武昂.陇东油田井场废水汇入集输系统配伍性实验研究[D].西安:西安建筑科技大学,2012.
- [9] 董健.油田非常规压裂返排液处理室内试验研究[J].广东化工,2013,40(14):40-41.
- [10] 黄飞,陈湘萍,杨和平.页岩气压裂返排液处理工艺研究[J].环境科学与技术,2013,36(6L):174-176.
- [11] 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[J].化工进展,2009,28(S2):138-142.
- [12] 万瑞瑞.中和混凝-氧化法在油田压裂废水处理中的应用研究[D].西安:西安建筑科技大学,2012.
- [13] 刘思帆.油田压裂废水有机物降解技术的研究[D].西安:西安建筑科技大学,2012.
- [14] 钟显,赵立志,杨旭,等.生化处理压裂返排液的试验研究[J].石油与天然气化工,2006,35(1):70-72.
- [15] 王婷婷.压裂返排液生物处理实验研究[J].油气田环境保护,2012,22(4):41-44.
- [16] 董小丽,秦芳玲,马云,等.油田压裂废水的Fenton氧化-絮凝-SBR联合处理方法研究[J].石油化工应用,2013,32(5):95-99.
- [17] 张方元,李松棠,单煜巽.DQS设备在压裂返排液处理中的应用[J].油气田环境保护,2013,23(2):37-39.
- [18] 刘音,常青,曹阳,等.油田压裂反排液处理的研究进展[J].石油化工应用,2013,32(9):5-9.

(收稿日期 2014-03-27)

(编辑 王薇)

## 全国环境保护工作会议闭幕

2015年1月16日全国环境保护工作会议在京闭幕。会议传达学习了中央经济工作会议精神和李克强总理、张高丽副总理的重要批示,以习近平总书记重要讲话精神为指导,聚焦环保新常态,全面部署了2015年的工作。环境保护部部长周生贤强调,要用新常态来对照观察、分析判断环境形势,以新状态狠抓落实,全面完成“十二五”环保目标任务。周生贤指出,当前环保工作正处于解决新老问题的关键时期,需要我们树立强烈的问题意识,以重大问题为导向,在解决突出问题上有所突破。一要深刻认识“三期叠加”阶段的基本特征和工作要求,积极探索环境保护新路,主动适应环境保护新常态,推动环境保护工作迈上新台阶。二是要逐条逐项对照本级“十二五”环保规划的主要目标任务,寻找差距和不足,采取有针对性的措施,确保以硬措施完成“十二五”规划的硬任务。三要强化地方党委、政府环保责任,明确政府各职能部门的环保职责,不断完善环境保护工作机制,形成权责一致、各部门齐抓共管的工作格局。四要进一步明确环保部门环保执法主体地位,加强执法能力建设,强化环境执法监管。五要对现行污染物总量减排制度的核算办法和核算体系进行必要调整,深化环境影响评价制度改革,完善环境管理制度。六要规范各类考核检查,明确违规项目清理整顿要求,加强部门间统筹协调,加强指导支持力度,加强督促检查。

周生贤指出,全国环保系统要集中精力、锐意改革、攻坚克难,把每一项工作和政策措施落到实处。一要以新状态推进重点工作。必须坚持全面推进、重点突破的工作思路,统筹协调好污染防治、生态保护以及核与辐射安全监管工作,同时以解决损害群众健康突出环境问题为重点,做好环保为民的大文章。要以“咬定青山不放松”的精神深入实施《大气污染防治行动计划》,努力让“APEC蓝”成为中国蓝;以只争朝夕的劲头全面实施《水十条》,集中力量把劣V类水体治好;以锲而不舍的干劲抓紧编制实施《土壤污染防治行动计划》。二要以新状态深化环保改革。坚决克服等待、观望和畏难情绪,实实在在、真刀真枪推进改革攻坚。要通过立法、修法推动改革,尊重地方实践和群众首创精神推进改革,从优化环境保护部机关内部组织结构做起推进改革,用改革红利推动环保事业新的发展。三要以新状态强化环境法治。实施好新修订的《环境保护法》,贯彻落实好两办《通报》,是当前环保部门落实依法治国要求的集中体现和重点任务。要拿出守土有责、守土尽责的精神,严格执法,敢于碰硬,坚持有案必查、违法必究、有责必追,切实打出权威性、形成震慑力。四要以新状态加强作风建设。大力弘扬“崇尚实干、狠抓落实”的正能量,引导广大干部职工始终把干事创业谋发展作为最大责任,主动作为,善谋善为,勇于担当。

(摘编自 中华人民共和国环境保护部网 2015-01-28)