

页岩气产出水的可行性处理工艺研究

王美城¹, 王敏², 张宇州¹, 姚思聪¹, 王军荣³, 陈尧^{1*}

(1. 四川大学建筑与环境学院, 四川 成都 610065;

2. 中国石油化工有限公司西南油气分公司, 四川 成都 610065;

3. 北京京水建设集团有限公司, 北京 100089)

摘要: 针对页岩气产出水的合理处置及达标回用进行了研究, 探讨了处理工艺的可行性。首先投加 NaOH 和 Na₂CO₃ 进行碱化絮凝的预处理, 充分混合后过滤; 对滤后液进行三效蒸馏, 分离得到残余母液和一、二、三效蒸馏液; 针对水质超标的一效蒸馏液, 采用吸附光催化一体化处理方式, 处理后水样与二、三效水混合后可满足炼化企业回用水质指标; 针对残余母液, 采用吸附处理, 优选高效吸附剂, 有效降低水中的 COD 浓度, 利于后续的结晶脱盐处理或返排回注操作。

关键词: 页岩气产出水; 预处理; 蒸馏液; 吸附; 光催化

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0198-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.045

Study on feasible treatment technologies for shale gas produced wastewater

WANG Mei-cheng¹, WANG Min², ZHANG Yu-zhou¹, YAO Si-cong¹, WANG Jun-rong³, CHEN Yao^{1*}

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Southwest Oil and Gas Branch, Sinopec Corp., Chengdu 610065, China;

3. Beijing Jingshui Construction Group Co., Ltd., Beijing 100089, China)

Abstract: This paper studies the reasonable treatment and utilization of shale gas produced wastewater and discusses feasible treatment processes. Firstly, the waste water is pretreated through alkalization and flocculation with addition of NaOH and Na₂CO₃, and a supernatant is obtained after sufficient mixing and filtration. Secondly, three-effect evaporations are performed on the supernatant to separate the residue (mother liquor) and the first, second and third effect distillates. Thirdly, adsorption and photocatalytic integrated treatment is used to purify the first effect distillate, then the effluent water is mixed with the second and third effect distillates to meet the recycling water quality standards for refinery and chemical industry. Finally, the mother liquor from multiple-effect evaporations is treated by adsorption to reduce effectively COD content, which will be favorable for the subsequent treatment processes, i. e., crystal desalination, flowback or re-injection.

Key words: shale gas produced water; pretreatment; distillate; adsorption; photocatalysis

页岩气产出废水的成分复杂, 主要由有机物、悬浮物、水、溶解性离子等组成, 盐浓度、COD 和硬度离子较高, 同时含多种有机物、金属离子以及自然产生的放射性元素, 具有水质波动范围较大、可生化性差、处理难度大、处理成本高、固液分离难等特点。目前, 国内外针对页岩气产出水的处理方式主要有 3 种: ①经过预处理后回注地层; ②经过深度处理后外排; ③与开采过程产生的其他废水一起处理后资源化利用^[1-2]。处理方法包括化学混凝法、化学氧化法、高级催化氧化技术、生物法、电极法等^[3-4], 但均存在加药量大、工艺复杂、效率低、成本高等问题。另外, 国内部分页岩气厂家采用集中收集页岩气废水的方式, 定期交由特定的水处理公司专业处理, 但该方法存在水资源浪费严重、废水处理成本高、环境污染风险大等问题。因此, 为保证页岩气开采的可持续发展, 合理处置页岩气废水并进行循环利用, 进而缓解开采地的缺水现状并适当降低开采成本是很具有现实意义的。

四川省为我国页岩气开采的重要省份, 该省页岩气年开采量高达 50 亿 m³^[5], 相应地要产出 5.69 亿 t 废水, 这不仅增大了当地环境负担, 同时也进一步加剧了当地水资源的匮乏。本研究以四川某地页岩气开采井所产生的页岩气产出水为研究对象, 借鉴传统的油田废水的处理工艺, 在其基础上改进和调整, 采用碱式混凝法对原水进行预处理, 预处理后的废水通过多效蒸馏法进行二次处理, 从而分离得到各效蒸馏液与母液; 根据母液与蒸馏液的不同水质特点, 分别采用高效活性炭吸附及吸附光催化一体的方法对其进行处理, 最终处理后的母液可达到回注标准, 蒸馏液达到回用标准。整套工艺操作简单, 处理效果较为理想, 可行性高, 具有较大的推广价值。

1 材料与方法

1.1 原水水质

实验所用原水为四川某地页岩气开采井所得到

收稿日期: 2018-08-10; 修回日期: 2019-01-04

作者简介: 王美城 (1994-), 男, 硕士生; 陈尧 (1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为水污染控制与处理, 通讯联系人, chenyaoyao@scu.edu.cn。

的页岩气产出水,水质特点见表1。从表1可以看出,原废水呈弱酸性,与传统的油田废水相比较,COD值不高,SS和氨氮含量较低,氯离子浓度也相对较低(表明该页岩气废水中的含盐量略低于油田废水)。但页岩气废水中的氯离子含量仍高达15 000 mg/L,属于高氯盐废水,这对其余各项指标的检测和废水的后续处理十分不利。此外,虽然页岩气废水中含有COD物质较多,但因其高盐、高硬度离子(主要以钙镁离子为表征,约为600 mg/L),故可生化性较差,同时也不利于工业设备的直接处理。

表1 页岩气采出水和油田废水水质参数

分析指标	页岩气废水	油田废水 ^[6-8]
pH	6.46~6.69	6.5~7.2
COD/(mg·L ⁻¹)	550~700	500~2900
总悬浮物(SS)/(mg·L ⁻¹)	160~180	90~300
氨氮/(mg·L ⁻¹)	75~95	41~70
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	15200~16050	40000~55000
Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	560~625	769

1.2 实验器材

1.2.1 实验药品

本实验所用氢氧化钠、铬酸钾、碳酸钠、硫酸、硝酸银、氯化铵、斜发沸石和人造沸石等药品均为分析纯,均从成都科龙化工试剂厂购得;COD和氨氮指标检测所用试剂(COD专用试剂和氨氮专用试剂)购自连华科技;其他实验所用反应原料均为实验室制备。

1.2.2 实验仪器

本实验的COD、氨氮检测采用5B-1型快速消解仪(连华科技)和5B-3(C)型快速消解仪(连华科技);pH测定采用PHS-3C型pH计(上海雷磁);振荡实验用HZQ-F100全温振荡培养箱(苏州市培英实验设备有限公司);光催化的光源为PL-XQ 500 W 氙灯(北京普林塞斯科技有限公司);磁力搅拌器为HJ-3数显恒温磁力搅拌器(国华科技有限公司)。

1.3 分析方法

COD检测采用连华科技的快速消解法,氨氮测定采用分光光度法(HJ 535—2009)。pH、总悬浮物(SS)、氯离子浓度及钙镁离子浓度的检测方法均按照标准方法,分别采用玻璃电极法(GB/T 6920—86)、重量法(GB 11901—1989)、硝酸银滴定法(GB 11896—89)及EDTA滴定法(GB/T 7476—87)。

2 结果与分析

2.1 预处理

为降低废水处理的难度和后续处理的负荷,原水的预处理工艺十分必要,主要目的是去除水中的悬浮物及部分硬度离子,更利于后续的多效蒸馏工艺,减小系统的腐蚀和结垢。故而,预处理后的出水主要应满足pH=9.0~11.5,SS≤30 mg/L,钙镁≤150 mg/L,其余水质指标未做明确要求。

本实验中,预处理阶段采用碱式沉淀法对页岩气原水进行混凝沉淀并过滤。经验证,在页岩气原水中投加1.0 g/L NaOH与2.0 g/L Na₂CO₃,混合搅拌充分(搅拌速度200 r/min),5 min后,静置沉淀30 min并过滤,滤后出水的pH、SS、钙镁离子浓度等指标可达后续处理的水质要求。表2为预处理前后页岩气废水的各项参数对比。由表2可以看出,预处理后废水的pH从弱酸性增大到10以上,并且SS、钙镁离子浓度分别为18~19 mg/L和143~148 mg/L,均可达到预处理后的水质要求。但是该预处理方法对COD、氨氮及氯离子浓度的影响不大,还需进一步地达标处理。

表2 预处理前后页岩气废水水质参数对比

分析指标	处理前	处理后
pH	6.46~6.69	10.25~10.53
钙镁/(mg·L ⁻¹)	595~625	143~148
SS/(mg·L ⁻¹)	160~180	18~19
COD/(mg·L ⁻¹)	550~1700	563~1476
氨氮/(mg·L ⁻¹)	75~95	62~72
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	15200~16050	15300~15894

2.2 多效蒸馏

多效蒸馏目的是分离得到母液及各效蒸馏液,蒸馏液可回收利用,其水质指标需满足《炼化企业节水减排考核指标与回用水质控制指标》(Q/SH 0104—2007)。多效蒸馏系统由3个单效蒸发单元组成,蒸发装置采用强制循环外加热式蒸发器。具体操作工艺是将常压页岩气废水与循环泵送来的完成液充分混合,进入第一效换热器加热,加热介质为新蒸汽,被加热的混合物进入到第一效蒸发罐蒸发,同时气水分离。第一效的二次蒸汽作为第二效换热器的加热介质,第一效完成液通过循环泵加压,部分与页岩气废水混合进入第一效换热器,部分与第二效循环液混合,进入第二效换热器加热,然后进入到第二效蒸发罐蒸发,同时气水分离。第二效的二次

蒸汽作为第三效换热器的加热介质,第二效完成液通过循环泵加压,部分与第一效完成液混合进入第二效换热器,部分与第三效循环液混合,进入第三效换热器加热,然后进入到第三效蒸发罐被蒸发,第三效的二次蒸汽通过末端换热器冷凝进入冷凝液储罐,不凝气由真空泵抽走,第三效的完成液为最终浓缩液,前 2 效的二次蒸汽被冷凝后进入冷凝液储罐,具体工艺流程如图 1 所示。

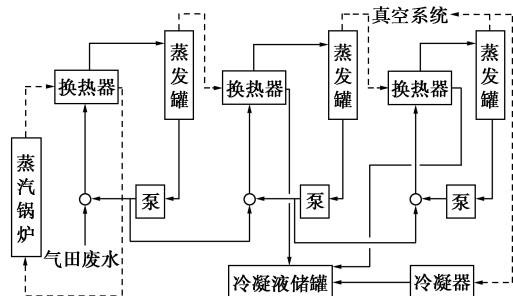


图 1 三效蒸馏工艺流程简图

多效蒸馏过程的主要控制参数见表 3,蒸馏结束后收集各效蒸馏液及最终的浓缩母液,检测各水样的 COD、氨氮、氯离子及 pH。

表 3 三效蒸馏工艺主要控制参数

各蒸馏液	蒸发量/ ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$	绝对压力/ kPa	蒸馏量/ mL
第一效	1392.6	99.2	101	200
第二效	1546.5	88.7	60	200
第三效	1775.8	68.4	32	420
母液	—	—	—	180

注:蒸馏量按 1 L 预处理后水样蒸馏计算。

表 4 为各效蒸馏液及母液的水质参数,该结果表明:①母液是最终浓缩液,为高氯高 COD 废水,COD 值高达 7 800 mg/L 以上,氯离子高达 50 000 mg/L ,难于处理,母液中基本不含氨氮,pH 偏中性,针对母液需有效降低 COD 值,以利于后续的脱盐结晶操作,或减小水质负荷,达到母液返排或回注的要求,实现母液零排放;②各效蒸馏液中,仅一效水水质超标,二效、三效蒸馏液的水质都满足回用要求,无需特别处理;③一效蒸馏液氯离子浓度相对较低,主要处理的对象为氨氮及 COD,因此采取有效措施降低一效水中的氨氮及 COD 含量,使处理后的一效水与二、三效水混合后可达到冷凝液回用标准(Q/SH 0104—2007),需满足氨氮不高于 10 mg/L ,COD 低于 60 mg/L 的要求。

表 4 各效蒸馏液水质参数

蒸馏液	COD/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氯离子/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH
母液	7833~12653	17	49969~67214	6.86~8.40
一效水	149~189	186~226	0~12	8.91~10.81
二效水	1.1~1.8	4.6~6	—	9.01~10.85
三效水	0.5~1.3	0~4.6	—	6.98~8.38

2.3 蒸馏液处理实验

蒸馏液的主要处理目标为 COD 和氨氮,尤其针对一效蒸馏液的高氨氮浓度,根据《炼化企业节水减排考核指标与回用水质控制指标》(Q/SH 0104—2007):氨氮不高于 10 mg/L ,COD 低于 50 mg/L ,考虑采用光催化的处理工艺,快速有效降低 COD 和氨氮值,使处理后的各效蒸馏液混合后达到回用标准,得以再次利用。

杨云等^[9]和杜冬云等^[10]的研究表明,人造沸石对氨氮具有良好的吸附去除效果,而人造沸石中的 4A 沸石具有与二氧化钛相似的骨架结构,且沸石骨架中存在空穴^[11],这为光催化降解 COD 提供了可能。本实验选取 4A 沸石对一效蒸馏液进行吸附光催化一体化处理,吸附、降解一效蒸馏液中的氨氮及 COD,具体操作如下:取一定量的一效蒸馏液,加入 10 g/L 的沸石,置于氙灯下(500 W),在不同光照时间(0~60 min)下进行吸附光催化一体化实验。实验在 100 mL 的石英烧杯中进行,并保持充分混合(搅拌速度为 150 r/min),反应完成后用 0.45 μm 的水系膜过滤,测得滤液的 COD 和氨氮值,结果如图 2 所示。

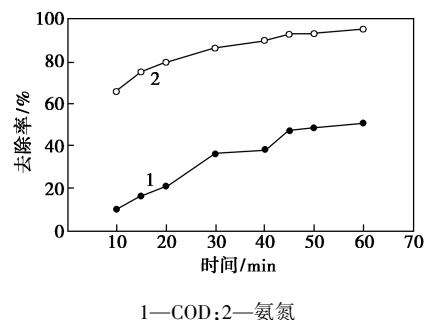


图 2 吸附光催化一体化实验结果

由图 2 可以看出,吸附光催化一体化可以有效地去除一效水中的 COD 和氨氮值,且随着光照时间的增加,对两者的去除率也稳步提高。当光照 60 min 时,COD 的去除率为 56.8%,氨氮去除率为 90.5%。且可以发现,当光照时间大于 45 min 后,处理后的一效水样中的 COD 值、氨氮值低于 106.8 mg/L

和 24.2 mg/L,此时的出水与二、三效蒸馏液混合,混合后的水样完全满足蒸馏液的回用标准(氨氮 < 10 mg/L, COD < 50 mg/L)。该法相较于杨德敏等^[12]的臭氧处理法操作简单,无须调节 pH,经济实用,且不会产生臭氧等副产物污染,反应 60 min 时对 COD 的去除率可达到 50.5%,较臭氧法的效率(48.35%)高。利用吸附光催化一体化处理一效蒸馏液,反应 45 min 后,出水与二、三效蒸馏液混合, COD 和氨氮已满足蒸馏液的回用标准。从经济性、便利性等角度考虑,吸附光催化一体化的处理方案操作简便,能耗少,能快速有效地去除掉蒸馏液中超标的 COD 和氨氮,可行性高。

2.4 母液处理实验

母液的成分复杂,含盐量高,无害化处理的目的是有效去除母液中的有机物质,降低 COD 含量,利于后续的母液蒸发结晶,或减小水质中的污染物负荷,达到母液返排或回注的要求,实现母液零排放。

实验中选取沸石、各种活性炭及分子筛作为吸附材料,取 100 mL 母液于一系列 150 mL 锥形瓶中,分别投加一定量的各吸附材料,其中活性炭和沸石投加量为 40 g/L,分子筛的投加量为 10 g/L,控制反应温度为 25℃,在 250 r/min 下振荡反应 60 min 后用 0.45 μm 水系膜过滤,检测滤后液的 COD 值,结果见表 5。

表 5 各吸附材料处理母液结果比较

吸附剂种类	投加量/ (g·L ⁻¹)	吸附处理后出水 COD 值/ (mg·L ⁻¹)
直径 1.5 mm 煤质炭	40	2650~3678
高效液相炭	40	3750~4307
中孔炭(200目)	40	2969~3362
水洗人造沸石	40	2969~4203
酸洗人造沸石	40	3273~3307
斜发沸石	40	4400~4420
分子筛(细)	10	5015~5047
分子筛(粗)	10	7530~7562
椰壳炭	40	2950~2988

从表 5 中可以看出,直径 1.5 mm 的煤质炭、200 目的中孔炭、水洗后的人造沸石、酸洗后的人造沸石及椰壳活性炭对母液的 COD 均有良好的吸附去除效果。经吸附处理后的母液 COD 均低于 3 500 mg/L,可达到回注要求。其中椰壳炭的效果最佳,吸附后滤液的 COD 浓度低于 3 000 mg/L。

3 结论与展望

经过对页岩气废水的全程处理,本实验总结出

一套可行的完整的页岩气产出水处理工艺,即①预处理:原水中加入 1.0 g/L NaOH 与 2.0 g/L Na₂CO₃ 进行碱式混合絮凝,充分混合后静置沉淀 30 min 过滤;②多效蒸馏:将絮凝预处理后的滤后水样进行三效蒸馏,从而分离得到母液和一、二、三效蒸馏液;③蒸馏液采用吸附光催化一体化处理一效蒸馏液,降低氨氮及 COD 值,吸附光催化时间为 45 min,反应后的水样与二、三效水混合后可满足回用标准,即混合水样的氨氮低于 10 mg/L, COD 低于 50 mg/L;④剩余母液则选用椰壳活性炭进行高效吸附去除,投加 40 g/L 的椰壳炭,250 r/min 下充分反应 1 h 后,使 COD 值达到回注要求。

该页岩气废水的完整处理方案操作性高,简单可行,在解决页岩气废水环境污染问题的同时又可实现废水的合理回用。经处理后的蒸馏液及母液均可达到循环利用的要求,能够有效地缓解页岩气开采地区缺水的现状,并且在一定程度上降低页岩气开采的成本,有利于页岩气开采事业的可持续性发展。该套工艺符合经济、绿色、环保的要求,能很好地实现页岩气废水的合理利用,对页岩气开采事业有良好的促进作用,具有很大的推广价值。

参考文献

- [1] 郭威.非常规压裂返排液无害化处理技术研究[D].成都:西南石油大学,2014.
- [2] 肖波.电催化氧化复合磁分离处理页岩气压裂返排液室内研究[J].石油与天然气化工,2017,46(4):109-114.
- [3] 李兰,杨旭,杨德敏.油气田压裂返排液治理技术研究现状[J].环境工程,2011,29(4):54-56.
- [4] 韩卓,郭威,张太亮.非常规压裂返排液回注处理实验研究[J].石油与天然气化工,2014,43(1):108-112.
- [5] Tian L, Wang Z, Krupnick A, et al. Stimulating shale gas development in China: A comparison with the US experience[J]. Energy Policy, 2014, 75: 109-116.
- [6] Kuyukina M S, Ivshina I B, Serebrennikova M K, et al. Oilfield wastewater biotreatment in a fluidized-bed bioreactor using co-immobilized Rhodococcus cultures [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(1): 1252-1260.
- [7] Zeng Y, Yang C, Zhang J, et al. Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(3): 991-996.
- [8] Campos J C, Borges R M, Oliveira F A, et al. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes [J]. Water Research, 2001, 36(2002): 95-104.
- [9] 杨云,宋梦然,于萍,等.人造沸石对氨氮废水的吸附及其电化学再生研究[J].工业水处理,2017,37(10):65-68.
- [10] 杜冬云,王伟利,于凤娥,等.沸石处理氨氮废水的研究[J].河南化工,2003,(9):15-17.
- [11] 徐如人.分子筛与多孔材料化学[M].北京:科学出版社,2004:61-63.
- [12] 杨德敏,夏宏,程方平.臭氧法深度氧化处理页岩气钻井废水[J].水处理技术,2016,42(2):88-91. ■