

工业技术

页岩气压裂返排液真空多效膜蒸馏脱盐处理与现场试验

王毅霖^{1,2*}, 张晓飞^{1,2}, 王丹^{1,2}, 罗臻^{1,2}, 王玉希^{1,2}

(1. 石油石化污染物控制与处理国家重点实验室, 北京 102206;

2. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司, 北京 102206)

摘要:开展了使用真空多效膜蒸馏处理页岩气压裂返排液的现场试验研究,考察了处理前后原水、浓缩液、淡水产水的 TDS、COD、氯化物等 11 项指标的变化情况及进水含盐量变化对膜蒸馏处理的影响,运行过程中对装置进行 30 d 的热端及冷端压力监测。结果表明,膜蒸馏具有较好的离子及有机物截留效果,运行较为稳定,随着试验进程推进,膜与物料接触侧发生结垢现象,由于其耐酸碱的特性,经过化学清洗,热端及冷端压力差得以有效恢复。优化运行参数,收水率最高达 87.8%,浓缩液最高含盐量可达到 29%。装置处理后的淡水水质较好,出水 COD、氯化物浓度分别为 5、102 mg/L,满足外排标准中对应指标的要求。

关键词:页岩气压裂返排液;真空多效膜蒸馏;脱盐;达标外排

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)05-0200-04

DOI:10.16606/j.cnki.iissn0253-4320.2023.05.038

Desalination treatment of shale gas fracturing flowback fluid by vacuum multi-effect membrane distillation and field test

WANG Yi-lin^{1,2*}, ZHANG Xiao-fei^{1,2}, WANG Dan^{1,2}, LUO Zhen^{1,2}, WANG Yu-xi^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Petroleum and Petrochemical Pollutants Control and Treatment, Beijing 102206, China;

2. The Research Institute of Safety & Environment Technology, China National Petroleum Corporation, Beijing 102206, China)

Abstract: A field test is performed to treat with shale gas fracturing flow-back fluid by vacuum multi-effect membrane distillation. The changes of 11 indicators including TDS, COD, and chlorides in raw water, concentrated solution, and permeate solution are examined before and after treatment. The effect of salt concentration in raw water on membrane distillation treatment are investigated. Pressure at the feed and permeate sections of the unit has been monitored for 30 days during operation. It is demonstrated that membrane distillation has a significant retention effect on ions and organic matters, and runs stably. Scaling develops on the interface between the membrane and the feed as the experiment proceeds. Because the membrane has resistance to acid and alkali, the pressure differential between the feed and permeate sections can be effectively recovered after chemical cleaning. The recovery rate of water can reach 87.8% under the optimized operating conditions, while the maximum salt concentration of the concentrate can reach 29%. Fresh water after being treated by the unit has a better quality, containing 5 mg·L⁻¹ of COD and 102 mg·L⁻¹ of chlorides, which can satisfy the requirements of China's national standard for the related indicators.

Key words: shale gas fracturing flowback fluid; vacuum multi-effect membrane distillation; desalination; meeting-standard emissions

膜蒸馏是膜技术与蒸发技术相结合的热驱动过程,热量和质量在驱动过程中同时传递,以疏水微孔膜两侧透过组分的蒸汽压差为动力,水蒸汽或挥发性物质穿过膜孔并在冷侧凝结,实现物料的分离或提纯。真空多效膜蒸馏(V-MEMD)技术是真空膜蒸馏技术的优化,利用多级闪蒸原理,建立微观化的多效膜蒸馏,使膜组件在低压状态下具有较低的操作温度及更高的浓缩效率,适用于处理热敏性物质和高浓度含盐废水。

随着国家稳油增气计划的实施,非常规天然气勘探开发力度不断加大,开发过程中产生的页岩气压裂返排液水量急剧上升。其水质特点为总溶解固体(TDS)、总悬浮物固体(TSS)、Cl⁻浓度高,成分随开发时间波动且构成复杂^[1-2]。部分省市对回注新井批复数量进行控制,区域回注能力与返排液产生量差距逐渐加大,复配回用常出现时空不匹配问题,达标外排是支撑气田可持续发展的有效途径之一,地方环保部门对页岩气压裂返排液达标外排提出了

收稿日期:2023-01-03;修回日期:2023-03-15

基金项目:中国石油天然气集团有限公司课题(2021DJ6602)

作者简介:王毅霖(1986-),女,硕士,高级工程师,研究方向为点源污水脱盐深度处理,通讯联系人,wangyilin@cnpc.com.cn。

更高的处理要求,四川省要求排放指标参照《农田灌溉水质标准》(GB 5084—2005)执行,氯化物浓度小于 $350 \text{ mg/L}^{[3]}$,处理难度加大。开发页岩气压裂返排液脱盐达标外排技术,成为该领域亟待解决的热点问题。

已有国内外多位学者开展了膜蒸馏处理页岩气压裂返排液/气田采出水的研究,Junghyun 等^[4]使用膜蒸馏处理页岩气采出水,最高收水率为 84%。有些学者针对真空多效膜蒸馏开展理论研究,或在海水淡化、干燥剂再生等系统中拓展应用途径^[5-8]。Andrés-Mañas 等^[9]设计基于海水淡化体系的真空多效膜蒸馏系统,并在进膜温度为 75°C ,流量为 150 L/h 实现装置最大蒸发量。

本研究以四川省某页岩气现场压裂返排液为处理对象,开展了真空多效膜蒸馏现场试验,为该技术在页岩气压裂返排液脱盐达标外排进一步应用提供指引。

1 现场试验部分

1.1 试验材料及仪器

主要试验药剂与材料:硫酸钠、氢氧化钠及盐酸,均为工业级;氢氧化钠及盐酸(优级纯);总硬度检测试剂盒(陆恒生物)。

主要试验仪器:DRB 数字式消解仪(美国哈希)、OIL420 红外分光测油仪(北京华夏科创)、TSSPORTABLE 浊度分析仪(美国哈希)、DR2800 分光光度计(美国哈希)、ICS-2000 离子色谱仪(美国戴安)、OPTIMA7000DV 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 PE)、AFS-9700 原子荧光光度计(北京科创海光)、Aqualog 紫外-可见吸收-三维荧光光谱仪(HORIBA Instruments Incorporated)、真空多效膜蒸馏装置(自制)。

1.2 真空多效膜蒸馏装置

页岩气压裂返排液的脱盐试验在自制的真空多效膜蒸馏装置中进行,该装置由膜组件、热循环系统、冷循环系统和收集系统 4 个部分构成,工艺构成详见图 1。膜片材质为聚四氟乙烯(PTFE),结构为板框式(plate and frame)。膜参数:材质 ePTFE、平均孔径 $0.45 \mu\text{m}$ 、孔径分布正态分布、接触角 142° 、浸润压力 $0.15\sim 0.22 \text{ MPa}$ 。

1.3 实验方法

(1)真空多效膜蒸馏处理页岩气压裂返排液试验

页岩气压裂返排液经过化学絮凝、电絮凝、电渗

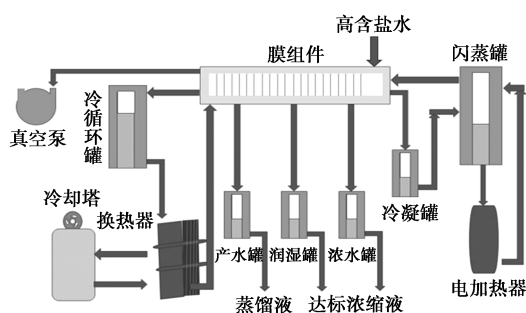


图 1 装置工艺构成图

析等工艺进行预处理及预浓缩,使进水符合进入真空多效膜蒸馏工艺进行深度浓缩,分析工艺单元处理前后多项污染物浓度的变化。

(2)装置运行稳定性

记录每日实验过程中的平均热端压力及冷端压力,取均值,对比开展试验研究过程中的 30 d 的变化情况,并分析化学清洗前后压力变化。

(3)处理不同浓度的页岩气压裂返排液

以页岩气压裂返排液经过电渗析装置处理后的浓水为本装置进水,调整真空多效膜蒸馏装置进水含盐量,分析进水含盐量对装置运行效果的影响。并考察装置浓缩极限浓度。

2 结果与讨论

2.1 页岩气压裂返排液水质分析

页岩气压裂返排液水质见表 1,可以看出,TDS

表 1 四川某区块页岩气压裂返排液水质

| 检测指标 | 检测结果 | 检测指标 | 检测结果 |
|--|-------------------|--|--------|
| pH | 6.84 | 浊度/NTU | 202 |
| 溶解性总固体/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 2.15×10^4 | 化学需氧量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 674 |
| 石油类/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 22 | 硬度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 1262 |
| 磷酸盐/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 15.9 | 六价铬/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | <0.004 |
| 亚硫酸盐/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 30.8 | 硫化物/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0.005 |
| 亚硝酸盐/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 4.5 | 二价铁/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0.04 |
| 钠/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 1.09×10^4 | 三价铁/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0.2 |
| 镁/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 78.2 | 碳酸盐碱度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0 |
| 钾/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 170 | 重碳酸盐碱度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 8.01 |
| 钙/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 587 | 锰/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0.74 |
| 锂/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 20.4 | 镍/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | <0.02 |
| 溴离子/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 73.6 | 铜/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | <0.006 |
| 铵离子/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 89.3 | 锌/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | <0.004 |
| 氟化物/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 4.9 | 砷/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0.0082 |
| 氯化物/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 1.40×10^4 | 硒/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 0.0007 |
| 硫酸盐/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 247 | 铋/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | <0.06 |
| 硝酸盐/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | 44.7 | 铅/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) | <0.07 |

浓度为 2.15×10^4 mg/L, 含盐量较高, 主要离子成分是 Na^+ 、 Cl^- ; 硬度、COD、浊度偏高, 在深度浓缩时, 可能会在膜表面发生结垢、有机污染或堵塞膜孔道, 在进入真空膜蒸馏前, 应对原水进行除硬、过滤, 并适度降解有机物, 降低膜污堵污染风险。

2.2 页岩气压裂返排液脱盐效果及主要污染物浓度变化

根据表 2 检测分析结果, 可以看出经过预处理及预浓缩后, 真空多效膜蒸馏工艺进水的 TDS、钠及氯化物分别浓缩了 2.19、1.97、1.99 倍, 趋势具有一致性; 钙、硫酸盐分别浓缩了 1.77、1.33 倍, 推测是由于装置长周期现场运行, 在疏水膜物料接触侧发生结垢, 水中损失了少量硬度离子。淡水水质较好, COD 降至 5 mg/L, 氯化物浓度降至 102 mg/L, 远低于四川省气田水达标外排标准限值, 即 COD 低于 100 mg/L, 氯化物浓度低于 350 mg/L。

表 2 真空多效膜蒸馏进出水污染物浓度变化 mg/L

| 检测项目 | 原水预浓缩液 | 浓水出水 | 淡水产水 |
|--------|--------------------|--------------------|-------|
| 溶解性总固体 | 1.23×10^5 | 2.69×10^5 | 654 |
| 化学需氧量 | 5890 | 9480 | 5 |
| 钠 | 4.74×10^4 | 9.34×10^4 | 108 |
| 氯化物 | 8.34×10^4 | 1.66×10^5 | 102 |
| 镁 | 18 | 46.5 | 0.32 |
| 钾 | 700 | 962 | 1.18 |
| 钙 | 223 | 394 | 1.62 |
| 锂 | 47.5 | 115 | 0.104 |
| 溴离子 | 630 | 1950 | 0.705 |
| 硫酸盐 | 83.5 | 111 | 0.603 |
| 硝酸盐 | 24.9 | 33.6 | 3.22 |

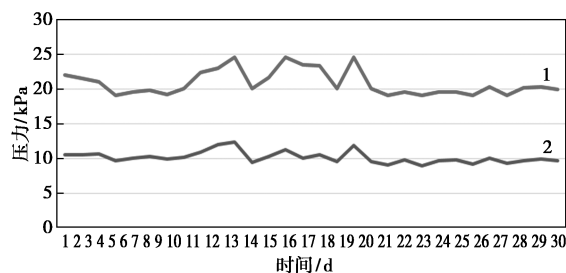
将多项污染物在反应终点时的去除率进行排序, 表 3 显示, 膜对有机物的截留效果较好, 去除率高达 99.92%, 排除硬度离子结垢影响, 其他离子截留效果从强到弱排序为: 溴离子 > 氯化物 > 钾 > 锂 > 钠 > 硝酸盐。

表 3 多项污染物去除率 %

| 项目 | 去除率 | 项目 | 去除率 |
|-------|-------|--------|-------|
| 化学需氧量 | 99.92 | 溶解性总固体 | 99.47 |
| 溴离子 | 99.89 | 硫酸盐 | 99.28 |
| 氯化物 | 99.88 | 钙 | 99.27 |
| 钾 | 99.83 | 镁 | 98.22 |
| 锂 | 99.78 | 硝酸盐 | 87.07 |
| 钠 | 99.77 | | |

2.3 装置运行稳定性验证

图 2 显示, 装置连续运行 30 d 热端压力与冷端压力波动趋势基本一致, 压差较为稳定, 第 14~16 d 时, 真空压力差 (ΔP) 有明显增大, 表明膜物料接触侧结垢堵塞, 需进行化学清洗, 用质量分数为 2% 的盐酸溶液作为洗液, 运行清洗模式 90 min, 再运行蒸汽清洗模式 60 min, 压力差恢复正常, 表明结垢物质被有效去除。



1—热端压力; 2—冷端压力

图 2 30 d 连续运行膜组件热端与冷端压力变化

表 4 可见, 进水流量分别设为 2、4、6 L/min 时, 化学清洗前后膜组件进出两端的压差分别降低了 23.77%、21.88%、22.22%, 平均下降 22.6%, 表明膜内流动阻力相抵, 结垢污染程度明显下降。

表 4 化学清洗前后不同进水流量下的压力差变化

| 进水流量/(L·min ⁻¹) | 清洗前压力差/kPa | 清洗后压力差/kPa |
|-----------------------------|------------|------------|
| 2 | 12.2 | 9.3 |
| 4 | 12.8 | 10.0 |
| 6 | 13.5 | 10.5 |

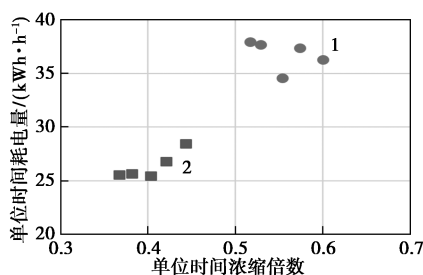
2.4 进水含盐量对脱盐效果的影响

通过试验期间每日耗电量、进水含盐量、浓水出水含盐量进行检测及统计, 分析进水浓度变化对装置运行效果的影响。数据统计结果见表 5, 分析结果见图 3 和图 4。

表 5 原水进水含盐量变化试验数据

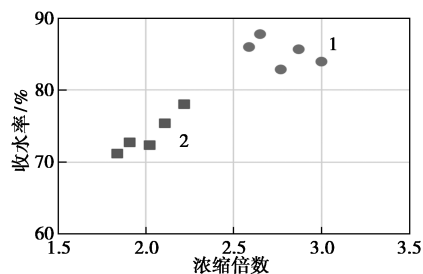
| 进水含盐量/% | 出水浓水含盐量/% | 单位时间耗电量/ (kWh·h ⁻¹) | 浓缩倍数 | 单位时间浓缩倍数 | 收水率/% |
|---------|-----------|---------------------------------|------|----------|-------|
| 1.20 | 3.1 | 37.9 | 2.6 | 0.52 | 86.0 |
| 1.70 | 4.5 | 37.7 | 2.6 | 0.53 | 87.8 |
| 2.30 | 6.6 | 37.4 | 2.9 | 0.57 | 85.7 |
| 3.00 | 9.0 | 36.3 | 3.0 | 0.60 | 84.0 |
| 4.30 | 11.9 | 34.6 | 2.8 | 0.55 | 82.9 |
| 7.40 | 16.4 | 28.4 | 2.2 | 0.44 | 78.1 |
| 9.40 | 19.8 | 36.8 | 2.1 | 0.42 | 75.4 |
| 11.30 | 22.8 | 25.4 | 2.0 | 0.40 | 72.4 |
| 14.01 | 25.7 | 25.6 | 1.8 | 0.37 | 71.2 |
| 15.21 | 29.0 | 25.7 | 1.9 | 0.38 | 72.8 |

从表5可见,淡水收水率最高可达87.8%,极限浓缩后浓水含盐量最高至29%。



1—进水含盐量<7%;2—进水含盐量>7%

图3 不同进水含盐量对单位时间浓缩倍数及耗电量的影响



1—进水含盐量<7%;2—进水含盐量>7%

图4 在不同进水含盐量进水条件下装置运行5h的收水率变化

由图3、图4可知,以进水含盐量7%为界限,随着进水浓度的升高,单位时间耗电量大幅下降,单位时间浓缩倍数缓缓降低,下降约3.58%,渗透通量下降伴随着收水率的下降。基于能耗考虑,该工艺更适于处理含盐量>7%的高含盐水。

3 结论

(1)真空多效膜蒸馏技术作为页岩气压裂返排液达标外排的深度处理技术,具有较好的污染物截留分离效果,淡水产水的水质好,出水COD降至5 mg/L,氯化物浓度降至102 mg/L,2项指标符合四川省气田水达标外排要求。膜组件对有机物的截留效果高达99.92%,离子截留效果从强到弱排序为:溴离子>氯化物>钾>锂>钠>硝酸盐。

(2)装置连续运行30 d,运行状态比较稳定,长期运行时,膜组件热端及冷端压力差产生波动,根据ePTFE的膜材料耐酸碱的特性,结垢污染通过有效的化学清洗恢复压力差。

(3)分析进水浓度变化对装置运行效果的影响,根据装置能耗情况评价,初步判断真空多效膜蒸馏技术适用于处理含盐量>7%的高含盐水,最高收水率可达到87.8%,浓缩液含盐量最高可达到29%。

(4)该工艺适用于页岩气压裂返排液深度浓缩减量化,浓缩后的浓水浓度高,前端配备有机物强化去除、离子分离工艺,浓缩液结晶后的产品纯度预期能达到工业盐标准。

(5)该技术及工艺的主要缺点是运行成本较高,若能有效地与采出水余热、太阳能等自然能源进行有效结合,能大幅降低运行成本,凸显产水水质优异的特点,除川渝地区的达标外排需求外,可以探索该技术更多应用途径。

参考文献

- [1] 李静,陈天欣,周微,等.页岩气压裂返排液外排处理技术研究现状及展望[J].工业水处理,2022,42(5):34-40.
- [2] Liu Wenshi, Sun Lingru, Tao Sha. Removal of Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} and Sr^{2+} from shale gas flowback water from the Sichuan Basin in China by chemical softening under the guidance of OLI Stream Analyzer: Precipitation behaviors and optimization study [J]. Water Science & Technology, 2020, 82(1):194-206.
- [3] 四川省环境保护厅.四川省页岩气开采业污染防治技术政策[Z].2018-02-01.
- [4] Junghyun Kim, Jungwon Kim, Seungkwon Hong. Recovery of water and minerals from shale gas produced water by membrane distillation crystallization [J]. Water Research, 2018, 129:447-459.
- [5] Florian Kiefer, Markus Spinnler, Thomas Sattelmayer. Multi-effect vacuum membrane distillation systems: Model derivation and calibration [J]. Desalination, 2018, 438:97-111.
- [6] Xing Yulei, Qi Chunhua, Feng Houjun, et al. Performance study of a pilot-scale multi-effect vacuum membrane distillation desalination plant [J]. Desalination, 2017, 403:199-207.
- [7] Abdullah Najib, Jamel Orfi, Hany Al-Ansary, et al. Assessing the impact of operating conditions on the energy and exergy efficiency for multi-effect vacuum membrane distillation systems [J]. Water, 2021, 13(11):1-28.
- [8] Boutikos P, Mohamed E S, Mathioulakis E, et al. A theoretical approach of a vacuum multi-effect membrane distillation system [J]. Desalination, 2017, 422:25-41.
- [9] Andrés-Mañas J A, Ruiz-Aguirre A, Ación F G, et al. Assessment of a pilot system for seawater desalination based on vacuum multi-effect membrane distillation with enhanced heat recovery [J]. Desalination, 2018, 443:110-121. ■