

美国页岩气压裂返排液处理技术现状及启示

刘文士¹ 廖仕孟² 向启贵¹ 翟圣佳³ 翁帮华¹

1. 中国石油西南油气田公司安全环保与技术监督研究院 2. 中国石油西南油气田公司 3. 环境保护部环境工程评估中心

刘文士等. 美国页岩气压裂返排液处理技术现状及启示. 天然气工业, 2013, 33(12): 158-162.

摘要 水力压裂技术是目前页岩气开发依靠的主要储层改造手段, 但采用该技术开采页岩气对水资源的消耗情况和压裂施工完成后返排液如何处置则引起了人们广泛的关注。为此, 以美国 Marcellus 页岩区和 Barnett 页岩区为例, 分析整理了其压裂返排液的水质特点与处置方式。在系统归纳美国页岩气开发过程中形成的返排液管理路线的基础上, 从处理回用和处理外排两个方面介绍了返排液处理技术现状及研究进展。结论认为: 从目前国外应用和研究现状来看, 页岩气压裂返排液处理的理论和技术是相对成熟的。进而结合我国页岩气开发的形势, 提出了符合实际的压裂返排液处理技术研究框架, 明确了研究主题, 提出了研究方向和目标建议: ①完善页岩气压裂返排液深井灌注技术标准体系; ②开展页岩气压裂返排液处理回用技术研究, 研发耐盐耐硬度压裂液体系及配方; ③开展其他废水回用配制页岩气压裂液体系或无水压裂可行性研究; ④探索压裂返排液外排技术应用的可能性。以期对上述热点问题的最终解决提供技术思路。

关键词 美国 页岩气 压裂返排液 处理回用 处理外排 中国 技术框架 研究建议 技术思路

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2013.12.024

Status quo of fracturing flowback fluids treatment technologies of US shale gas wells and its enlightenment for China

Liu Wenshi¹, Liao Shimeng², Xiang Qigui¹, Zhai Shengjia³, Weng Banghua¹

(1. HSE and Technical Supervision Research Institute of Southwest Oil & Gasfield Company, PetroChina, Chengdu, Sichuan 610041, China; 2. Southwest Oil & Gasfield Company, PetroChina, Chengdu, Sichuan 610051, China; 3. Appraisal Center for Environment & Engineering, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100012, China)

NATUR. GAS IND. VOLUME 33, ISSUE 12, pp.158-162, 12/25/2013. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: Hydraulic fracturing treatment is an important stimulation means of shale gas extraction; however, the disposal of huge amounts of water and flowback fluids arouses public concern. Therefore, in the case studies of the Barnett and Marcellus Shales in the United States, this paper analyzed and summarized the unique water quality features of flowback fluids and their disposal modes. Then, based on a summary of the management strategies on flowback fluids and in the US shale gas extraction process, the widely concerned issues and disposal techniques were introduced in the respect of post-frac treatment for recycle use and for disposal, which have been proved to be mature enough in terms of theory and technical application. Moreover, under the present situation of shale gas development in China, We presented the following directions and proposals for our further research on the disposal of the used water and flowback fluids after hydraulic fracturing treatment: (1) to improve the deep well injection technology system for flowback water disposal; (2) to conduct technical studies of the reuse of flowback water and to develop high salinity- and hardness-tolerant fracturing fluids; (3) to test the feasibility of employing other wastewater in preparing fracturing fluids and of adopting waterless fracturing treatment in shale gas exploration and development; (4) to explore the possibility of treating the flowback water for discharge. These studies will provide an idea of finding better solutions in this field.

Keywords: US shale gas, flowback fluid, treatment for reutilization, treatment for disposal, China, technical framework, proposal

基金项目:国家重点基础研究计划(973 计划)“中国南海相页岩气高效开发的基础研究”(编号:2013CB228006)。

作者简介:刘文士, 1984 年生, 博士; 2013 年毕业于美国匹兹堡大学并获得博士学位, 主要从事页岩气压裂返排液处理技术研究工作。地址: (610041) 四川省成都市高新区中国石油西南油气田公司安全环保与技术监督研究院。电话: 13708028467。E-mail: liuwenshi@petrochina.com.cn

页岩气在美国的大规模商业化开发改写了美国的能源版图,促进了相关产业的复苏,但同时也带来了旷日持久的环境争论。水力压裂技术是目前页岩气开发依靠的主要储层改造手段。根据美国环保署的统计,单口页岩气水平井耗水量一般在 7 600~19 000 m³,压裂作业完成后有 15%~80%返排液排至地面^[1]。压裂返排液由于曾与地层接触,往往有含量较高的金属离子、有机质和氯根等污染物,如处置不当,则存在环境污染风险。可以说,如何减少水资源消耗量、合理处置页岩气开发中产生的大量返排液已成为页岩气规模化开发的瓶颈问题之一^[2-3]。

为此,笔者系统整理了美国在页岩气开发过程中积累的水和废水管理经验,并提出了符合我国实际的压裂返排液处理技术研究框架,以期为保证我国页岩气可持续发展提供理论和现实参考。

1 美国页岩气压裂返排液水质特点及处置方式

严格意义上讲,水力压裂施工完成后,返排到地面的液体包括返排液和采出水。由于页岩层几乎不含水,与传统油气和煤层气不同,页岩气压裂返排液和采

出水的定义主要从阶段和时间上来加以区别。在施工中,“返排液”有时指完井阶段产生的废水,其处理处置成本作为完井成本的一部分^[4];也有公司定义为返排后 30 天内收集到的液体^[5]。为便于讨论,本文在此将返排液和产出水都统称为返排液。

1.1 页岩气压裂返排液水质特点

随着返排时间的延长,累积返排液量不断增加,返排液中总溶解固体、氯根、一些金属离子(总钙、总镁、总钡、总锶等)的含量也不断增高;尤其是在产出水阶段,由于与地层接触时间长,返排液中总溶解固体含量往往超过 10×10⁴ mg/L,同时也含有相对较高量的金属离子和有机物等。

表 1 列出了美国 Marcellus 页岩区和 Barnett 页岩区返排液的主要水质指标。从表 1 中可以看出,页岩气压裂返排液具有悬浮物多、总溶解固体含量高和成分复杂等特点。但不同页岩区由于地质条件差异等原因在某些水质指标上可能存在着较大差别:比如较之于 Barnett 页岩区,Marcellus 页岩区的压裂返排液中具有较高的总钡含量、总锶含量,较低的硫酸盐含量和较高的总溶解固体含量等。从每一项水质指标的波动幅度来看,即便是在同一页岩区,不同气井的压裂返排液也存在着一一定的差别。

表 1 美国 Marcellus 页岩区和 Barnett 页岩区主要返排液水质指标概况表¹⁾

水质指标	Marcellus 页岩区第 14 天返排液 ²⁾		Barnett 页岩区第 10~12 天返排液 ³⁾	
	范围	中位值	范围	中位值
pH 值	4.9~6.8	6.2	6.5~.2	7.1
总碱度	26.1~121	85.2	215~1 240	725
总悬浮固体含量	17~1 150	209	120~535	242
氯根含量	1 670~181 000	78 100	9 600~60 800	34 700
总溶解固体含量	3 010~261 000	120 000	16 400~97 800	50 550
总有机碳含量	1.2~509	38.7	6.2~36.2	9.75
油脂含量	7.4~103	30.8	88.2~1 430	163.5
硫化物含量	1.6~3.2	2	未测得	未测得
硫酸盐含量	0.078~89.3	40	120~1260	709
总钡含量	133~4 220	1 440	0.93~17.9	3.6
总锶含量	1 220~8 020	3 480	48~1550	529
总钙含量	8 500~24 000	18 300	1 110~6 730	1 600
总镁含量	933~1 790	1 710	149~755	255
总铁含量	69.7~158	93	12.1~93.8	24.9
总锰含量	2.13~9.77	4.72	0.25~2.20	0.86
总硼含量	13~145	25.3	7.0~31.9	30.3

注:1)本表据本文参考文献[6],除 pH 值以外,其余指标的单位均为 mg/L;2)基于 17 个返排液水样;3)基于 4 个返排液水样

1.2 页岩气压裂返排液处置方式

美国页岩气压裂返排液的处置主要包括以下几种方式。

1) 深井灌注。同石油和天然气开发过程中产生的伴生水一样,页岩气压裂返排液可通过深井灌注进行处置。按照美国环保署的要求,能够接纳上述废水的为第二类灌注井。相关法律对灌注井的选址、施工、运行以及法律责任等均有非常系统和明确的规定。截至 2008 年底,得克萨斯州共有 11 000 口经过美国环保署批准的第二类灌注井,从数量上略多于产气井,为 Barnett 区块页岩气开发产生的返排液提供了处置去向;相反,整个宾夕法尼亚州仅有 7 口符合要求的灌注井,运送到外州的费用提高了 Marcellus 页岩区压裂返排液的灌注成本,相关油气开发公司不得不寻找其他的返排液处置方案^[7]。

2) 市政污水处理厂处理后外排。根据 Lutz 等人的统计^[2],2008 年在 Marcellus 页岩区共有超过 $40 \times 10^4 \text{ m}^3$ 的气田废水(以压裂返排液为主)经市政污水处理厂处理后外排。由于市政污水处理厂工艺流程对水中总溶解固体几乎没有去除效果,Monongahela 流域部分地表水体曾短暂监测出高盐分,宾夕法尼亚州因而采取了更加严格的污水排放标准和管理要求。因此,从 2011 年开始,Marcellus 页岩区的市政污水处理厂不再接受页岩气压裂返排液。

3) 现场或中心建厂处理后回用。研究结果显示^[4],随着 Marcellus 页岩区开发规模的扩大和环保要求的日趋严格,返排液回用比例从 2008 年的不到 10% 上升到 2011 年的 70% 以上。该区域主要的油气开发公司比如 Range Resources、Anadarko、Atlas Energy 和 Chesapeake Energy 等均以全部回用作为目标^[8]。以 Range Resources 公司为例,早在 2009 年,该公司使用的约 $60 \times 10^4 \text{ m}^3$ 压裂液中就有 28% 为回用的返排液,17% 以上的页岩气井压裂施工中进行了返排液回用,包括 25 口高产井中的近一半,此间并没有出现影响产气效果的情况^[9]。

4) 现场或中心建厂处理后外排。针对多次回用后水质不再适合继续回用的返排液,或者因为现实原因回用成本较高的情况,现有的水处理服务技术能够达到外排标准要求^[10]。目前也有研究进行“零排放”处理技术的尝试,并回收氯化钠等副产品^[6]。

通过对美国页岩气压裂返排液管理现状的梳理可知,返排液管理技术路线建立在对政策法规、水质特点、地质条件、技术经济性、开发现状等因素的系统分析和综合评估上。图 1 整理了压裂返排液的可能处置

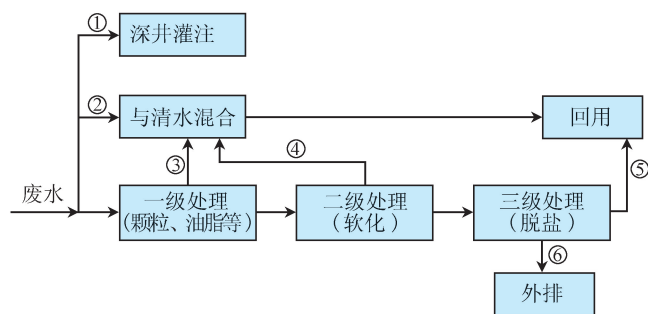


图 1 页岩气压裂返排液处置途径示意图

途径,返排液管理技术路线就是根据实际情况对①~⑥种途径进行合理选择和设计。

2 页岩气压裂返排液处理回用技术现状与发展方向

页岩气井压裂施工后早期返排的主要并非地质构造中的地层水,大量深井灌注意味着生物圈可利用水资源的损失。经济有效的返排液处理回用技术不仅可以减少水资源损失带来的区域性影响,而且还可以节省油气公司的运营成本,实现企业和社会的共赢。

2.1 返排液回用水质标准

压裂返排液中往往含有一系列影响回用的成分,其主要技术障碍是化学添加剂(比如减阻剂、交联剂等)效果、化学结垢、微生物活动、地层伤害等。对于水力压裂配液的最低水质要求目前还存有争议^[8],其主要争议来自于压裂液体系和采用化学添加剂的不同。对于滑溜水体系,返排液中的氯离子、金属离子(如钙、镁、铁等)等对减阻剂效果存在影响,所采用的减阻剂耐盐耐硬度能力的水平直接决定了一些配液的水质要求^[11];交联冻胶压裂由于胍胶交联要求配液中金属离子浓度更低,并且当采用硼酸盐做交联剂时还需控制总硼含量和压裂液碱度等。此外,微生物比如硫酸盐还原菌的活动不仅会产生生物结垢,而且可能加剧腐蚀风险,在冻胶压裂中还会消耗胍胶从而影响压裂液体系的稳定性。因此,返排液回用水质标准必须紧密结合生产中压裂液体系来确定,其中研发耐盐耐硬度的减阻剂是返排液回用技术的重要组成部分。

2.2 返排液处理回用技术

返排液处理回用技术取决于返排液水质、水量特点和压裂液配液水质要求。Halldorson 总结了在 Marcellus 页岩区的实践情况^[12],在井场现场处理回用的情况下,一般需去除总悬浮颗粒,建议化学沉淀去除总钡含量和总锶含量,然后与清水混合稀释配液即可满足压裂作业要求。目前商业化比较成熟的技术装

置有哈里伯顿公司开发的移动式 CleanWave™ 水处理系统,采用水质调节—电絮凝工艺—精细过滤等工艺流程,处理流量可达 $4 \text{ m}^3/\text{min}$,可去除 99% 的总悬浮固体和 99% 的总铁,适应总溶解固体含量在 $100 \sim 300\,000 \text{ mg/L}$ 的进水水质。与该公司 CleanStream™ 紫外杀菌工艺设备联用,可形成页岩气压裂返排液处理回用的全套技术解决方案,已在 Haynesville 页岩区等进行了工程应用并在其他非常规天然气领域得到了推广使用。Veolia 公司提供的 Multiflo 技术可同时完成悬浮颗粒去除和化学软化,处理流量可达 $4.5 \text{ m}^3/\text{min}$,出水硬度小于 20 mg/L ,浊度小于 10 NTU ,符合大多数处理回用的实际需求,是 Marcellus 等页岩区压裂返排液处理服务的主要提供商之一。

北美的工业实践表明,废水处理技术工艺是系统成熟的,返排液处理回用的关键在于结合实际合理选择经济有效、占地面积小、可移动式、处理速度快的工艺流程和技术。

3 页岩气压裂返排液处理外排技术现状和展望

返排液处理外排的主要技术难点在于脱盐工艺。一般来说,脱盐处理的难度和成本随着总溶解固体含量(TDS)含量的增加而增加。反渗透工艺是一种广泛用于高纯工业用水制备和海水淡化等的脱盐技术,也在压裂返排液脱盐处理中得到了商业化应用。但是,由于膜面结垢等因素,反渗透技术(Reverse Osmosis, 简称为 RO)在当进水 TDS 高于 $40\,000 \text{ mg/L}$ 时的技术经济性较差^[7]。

经过长期的工艺比选,当 TDS 含量在 $4 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 时,机械蒸汽再压缩蒸发(Mechanical Vapor Recompression, 简称为 MVR)脱盐工艺表现出了较好的处理效果和稳定性。该技术将需要冷凝的二次蒸汽通过压缩机压缩再次利用以替代新鲜蒸汽作加热源,回收了潜热,提高了热利用效率,降低了蒸发成本。此外,该工艺不需另设冷却塔,减少了占地面积,能进行撬装式运行;与结晶器联用时能做到液体零排放,并回收氯化钠以节省工艺成本。美国 Aquapure 公司的 NOMAD 2000 蒸发装置使用该项技术,已在一些压裂液处理工程中推广应用,提供同类型产品的还有 GE Water & Process、Aquatech 等公司。

此外,低能耗、高效率的正渗透膜(Forward Osmosis, 简称为 FO)技术正越来越得到学术界和工业界的重视,北美已有研究开始探索其应用于页岩气后期返排液脱盐处理的可行性^[13];膜蒸馏技术(Mem-

brane Distillation, 简称为 MD)作为近十年来迅速发展的一种新型高效膜分离技术,应用于 TDS 含量超过 $12 \times 10^4 \text{ mg/L}$ 的高盐水脱盐处理时被认为具有显著优势^[14],但目前尚未见到工程应用报道。

4 对我国页岩气压裂返排液管理的建议

我国政府于 2012 年发布《页岩气发展规划(2011—2015 年)》,批准成立“四川长宁—威远国家级页岩气示范区”和“滇黔北昭通国家级页岩气示范区”,计划 2015 年页岩气产量将达到 $65 \times 10^8 \text{ m}^3$,初步实现规模化生产。页岩气的开发形势要求我们必须尽快形成符合我国实际的压裂返排液管理技术方案。为保证页岩气可持续开发,在借鉴国外相关经验的基础上,建议着重开展以下几个方面的工作。

1)完善页岩气压裂返排液深井灌注技术标准体系,保障深井灌注处置返排液的安全性。

2)开展页岩气压裂返排液处理回用技术研究,减少水资源消耗量和废水产生量,重点是研发耐盐耐硬度压裂液体系及配方,以及简单高效的水处理技术。

3)开展其他废水回用配制页岩气压裂液或无水压裂可行性研究,最小化消耗水资源,保护区域生态环境。

4)探索压裂返排液处理外排技术应用的可能性,形成返排液全过程管理技术方案。

总之,从目前国外应用和研究的现状来看,页岩气压裂返排液处理的理论和技术是相对成熟的。制定符合我国实际的压裂返排液管理技术方案的关键在于借鉴国外先进技术,结合水处理理论开展应用创新,为页岩气规模化开发提供环保技术支持。

参 考 文 献

- [1] RAHM D. Regulating the hydraulic fracturing in shale gas plays: The case of Texas[J]. Energy Policy, 2011, 39(5): 2974-2981.
- [2] LUTZ B D, LEWIS A N, DOYLE M W. Generation, transport, and disposal of wastewater associated with Marcellus shale gas development[J]. Water Resources Research, 2013, 49(2): 647-656.
- [3] 李佳,王驰,田慧颖. 页岩气开发中应关注的环境问题[J]. 油气田环境保护, 2012, 22(6): 42-43.
LI Jia, WANG Chi, TIAN Huiying. Environmental concerns in the development of shale gas[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2012, 22(6): 42-43.
- [4] RAHM B G, BATES J T, BERTOIA L R, et al. Wastewater management and Marcellus shale gas development: Trends, drivers, and planning implications[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 120: 105-113.
- [5] ACHARYA H R, HENDERSON C, MATIS H, et al.

- Cost effective recovery of low-TDS frac flowback water for re-use[R] // Final report to United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory. Pittsburgh, Pennsylvania; United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory, 2011.
- [6] HAYES T, SEVERIN B F. Barnett and Appalachian Shale water management and reuse technologies[R] // Final report to Research Partnership to Secure Energy for America, Pittsburgh, Pennsylvania; United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory, 2012.
- [7] GREGORY K B, VIDIC R D, DZOMBAK D. Water management challenges associated with the production of shale gas by hydraulic fracturing[J]. Element, 2011, 7: 181-186.
- [8] RASSENFOSS S. From flowback to fracturing: Water recycling grows in the Marcellus Shale[J]. Journal of Petroleum Technology, 2011, 63: 48-51.
- [9] VEIL J A. Water management technologies used by Marcellus Shale gas producers[R] // Final Report to United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, Pennsylvania; United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory, 2010.
- [10] ALLEMAN D. Treatment of shale gas produced water for discharge[C] // EPA Technical Workshops for the Hydraulic Fracturing Study—Water Resources Management, 29-30 March 2011, Washington DC; EPA, 2011.
- [11] PAKTINAT J O, NEIL B, CARL A, et al. Critical evaluation of high brine tolerant additives used in shale slick water[C] // paper 141356-MS presented at the SPE Production and Operations Symposium, 27-29 March 2011, Oklahoma City, Oklahoma, USA, New York: SPE, 2011.
- [12] HALLDORSON B. Adaptive solutions for shale gas water management[C] // Hart DUG East (Marcellus) Conference, 2 November, 2010, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
- [13] SHAFFER D L, CHAVEZ L H A, BEN-SASSON M, et al. Desalination and reuse of high-salinity shale gas produced water: Drivers, technologies, and future directions[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 47(13): 9569-9583.
- [14] KARAPATAKI C. Techno-economic analysis of water management options for unconventional natural gas developments in the Marcellus Shale[D]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2010.

(收稿日期 2013-11-01 编辑 居维清)