

煤层气产出水处理与资源化技术研究进展

孙悦^{1,2}, 冯启言^{1,2}, 李向东^{1,2}, 杨虹^{1,2}, 陈璐^{1,2}

(1. 中国矿业大学 环境与测绘学院, 江苏徐州 221008;

2. 江苏省资源环境信息工程重点实验室, 江苏徐州 221008)

摘要: 煤层气田的大规模开发会带来一系列的环境问题, 其中, 煤层气产出水的污染控制及资源化问题最为突出。综述了国内外煤层气产出水的主要处理工艺和技术, 结合我国的主要煤层气田的具体情况, 提出了相应的建议。

关键词: 煤层气; 产出水; 处理技术; 资源化

中图分类号: X751 文献标识码: A 文章编号: 1006-8759(2010)06-0001-04

RESEARCH PROGRESS OF TREATMENT AND RESOURCE IN PRODUCED WATER ASSOCIATED WITH CBM OPERATIONS

SUN Yue^{1,2}, FENG Qi-yan^{1,2}, LI Xiang-dong^{1,2}, YANG Hong^{1,2}, CHEN Lu^{1,2}

(1. School of Environment & Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China. 2. Jiangsu Key Laboratory of Resources and Environmental Information Engineering, Xuzhou 221008, China)

Abstract: With the huge demand for energy in China, it has been increasingly attached importance to the development of Coal Bed Methane (CBM). Among a range of environmental problems caused by large-scale development of CBM, the produced water pollution control and resource is particularly outstanding. Based on analyzing the different characteristics of water pollution during CBM exploration, trial production and routine production, and reviewing the main treatment technology in China and overseas, some suggestions for treatment and resource of produced water on concrete conditions of China were proposed finally.

Keywords: CBM, produced water, treatment, resource

0 引言

煤层气是指赋存在煤层中以甲烷为主要成分、以吸附在煤基质颗粒表面为主并部分游离于煤孔隙中或溶解于煤层水中的气体, 往往将其简称为煤层甲烷(Coal Bed Methane, CBM)^[1]。我国是

一个煤炭资源大国, 煤层气储量相当丰富。根据相关资料预测, 全国在埋深 2 000 m 以浅, 拥有的煤层甲烷总资源量约为 $30 \times 10^{12} \sim 35 \times 10^{12} \text{m}^3$ ^[2,3]。截至 2007 年, 经国家认定的煤层气探明地质储量约 1 340 亿 m^3 , 可采储量约 470 亿 m^3 , 当年的产量为 47 亿 m^3 , 仅次于美国, 居世界第 2 位^[4]。

煤层气的开发如同其他矿产资源的开发一样, 会引起一些环境问题^[5-8], 井网密度大, 生态扰动剧烈; 对大气环境有不利影响, 这其中包括钻机排放的废气, 和集输过程中散逸的有害气体; 对水

环境的不利影响,勘探过程中的钻井作业、作为增产措施的压裂作业,以及排采过程排出的地层水都会恶化自然水体;对土壤、植物的不利影响,煤层气开发中产生的液体或固体废物排入土壤会造成土质劣化,抑制农作物生长,等等。

国内外的煤层气开采多以排水降压的方法进行,在开发过程中,疏排大量的煤层水是必然的,和常规天然气开发一样所需的钻井、压裂过程也产生大量废弃物。这些产出水进入地表水环境,对地表水质和水量均产生一定影响^[9]。本文综述了在煤层气勘探开发过程中不同阶段的水污染特征、危害和处理措施,以期对今后伴随煤层气产业发展,而日益严峻的水污染问题提供一定的借鉴作用。

1 煤层气开发过程中产出水的处理与资源化技术

1.1 勘探阶段

钻井液在油气勘探开发过程中必不可少。主要由粘土、钻屑、加重材料、化学添加剂、无机盐、油组成,形成一种多相稳定悬浮液,有比较高的pH值。其中对环境有害的成分包括油类、盐类、杀菌剂、某些化学添加剂、重金属(如汞、铜、铬、镉、锌及铅等)、高分子有机化合物生物降解产生的低分子有机化合物和碱性物质^[10]。目前对钻井废弃物的处理方法主要有:稳定/固化法、热处理法、回注法、生物处理法等。

1.1.1 稳定/固化法

稳定/固化法是指向废弃钻井液中加入固化剂,使其转化成类似土壤的固体,原地填埋或用作建筑材料等。稳定/固化法在全世界被广泛应用于固体废物的处理,但此法对有机污染物的处理尚存在不足,因为有机污染物易与粘合剂产生水合作用^[11,12]。

Al-Ansary 和 Al-Tabbaa^[13,14]将此法应用到合成基钻井废弃物的处理中,产物达到英国排放标准;A. Tunçan 等^[15]将水泥、石灰和粉煤灰作为粘合剂提高了固体产物的耐压强度和渗透性;Joshi^[16]等用波特兰水泥、粉煤灰、石灰和硅酸钠作为粘合剂进行了研究,可未对碳氢化合物和金属离子的沥出深入探讨。

1.1.2 热处理法

热处理法可有效降低有机污染物的数量和无

机污染物的活性,必须附有对无机物,如金属和某些盐类的后处理^[17],主要分为两种形式,一种是高温焚烧,另一种是热脱附。

(1) 高温焚烧

高温焚烧所需温度一般在 1200 ℃~1500 ℃,可以有效降低污染物的数量和毒性^[18],主要用于处理高毒性,可燃性高,不适合生物处理的有机污染物。运用高温燃烧,焚烧炉内需安置有除尘、回收和气体吸收的装置,用以去除污染物不完全燃烧的产物,防止粉尘、氮硫化物的二次污染。

(2) 热脱附

热脱附是指加热废弃物,使其挥发和半挥发性成分析出而达到固液两相分离的处理工艺。热脱附的主要优点是能除去废弃固相中几乎所有的油,但热脱附存在投资、维护费用高;操作水平要求较高;会产生二次污染物等缺点^[19]。

1.1.3 回注处理法

回注处理是指将钻井废弃物注入到地下岩层中作为最终处置的方法。一种是泥浆回注,另一种是盐穴储存。

(1) 泥浆回注需要将固体废物碾磨成微粒,再用水或其它液体混合成泥浆,将混合物压力提高到足以使岩石破裂,然后注入到适合的岩层中去^[20,21]。

(2) 盐穴储存是利用液体矿藏开采完后的老窟存放钻井废弃物,盐穴用于存放碳氢化合物产品已有几十年的历史,而用来处置油气田废弃物不超过 20 年^[22]。

1.1.4 生物处理法

生物处理钻井废弃物方法有多种。大致分为两类,一为土地处理,二为微生物处理。土地处理利用土壤本身所含生物群体对废弃物中有害要素进行代谢、转化和吸收,并可以使某些土壤的质地改良。微生物处理是指利用微生物将有机长链或有机高分子降解成为环境可接受的低分子或气体,或使某些高分子有机物絮凝并且沉积下来,包括堆肥、微生物反应器等。微生物处理的优势是对处置场周遭环境友好,较少挥发物产生,废弃物可有效被利用^[23,24]。

除以上一些方法外,一些研究者还提出蒸发浓缩处理法^[25]、超临界流体萃取法^[26]等,但尚未取得规模化应用。

1.2 试生产阶段产出水处理

试生产阶段的产出水 COD_{Cr} 可达 800~2 000

mg/L,其主要污染物来自于压裂液。压裂液中往往添加稠化剂、交联剂、pH值调节剂、杀菌剂、粘土稳定剂、破乳剂、助排剂等11大类20余种化学物质,成分极为复杂,主要的处理方法包括混凝沉淀法、氧化法等。

1.2.1 混凝沉淀法

混凝沉淀法是压裂液处理过程中常用处理手段,通过混凝沉淀作用,去除废水中微小悬浮物和胶体杂质等。钟显^[27]等用聚合氯化铝为混凝剂、聚丙烯酰胺作为助凝剂处理压裂液,结果 COD_{Cr} 降解率为13%,色度和悬浮物的处理效果极佳。涂磊^[28]等将PAC与PAJ复配使用,结果 COD_{Cr} 降低73%。何红梅等^[29]采用复配絮凝剂(PFS、PHP和粉煤灰)处理压裂液,使废液的 COD_{Cr} 值下降74%,为后续处理降低了难度。

1.2.2 氧化法

氧化法可以去除压裂液中较难处理的有机物。刘真等针对压裂液特点用次氯酸钠结合紫外光进行深度处理,可氧化分解难处理的一部分高分子有机物,对絮凝后残余COD的去除率达75%^[30],张宏^[31]、万里平^[32]等使用Fenton氧化法作为处理压裂液的重要步骤,得到了很好的试验效果。吴斌利用纳米 TiO_2 深度处理压裂液,使废水 COD_{Cr} 值达到国家污水排放二级标准^[33]。微电解法利用铁、碳两种物质在溶液中电化学反应产物的高化学活性,与废水中的许多组分发生氧化还原作用,破坏有机高分子的发色或助色基团,失去发色能力;使大分子物质分解为小分子物质,使难降解的物质转变成易降解的物质。万里平^[34]、李健^[35]使用此法,可使压裂液色度去除率接近100%, COD_{Cr} 去除率可达58%。Fenton催化氧化法作为一种高级氧化技术,可有效处理有机废水以提高其可生化性,或直接氧化降解废水中有机物使之稳定化。高莹莹等^[36]采用Fenton试剂处理压裂液, COD_{Cr} 去除率达到75.9%,对压裂液具有良好的处理效果。

1.2.3 联合法

由于压裂液是一种成分复杂、体系多变、 COD_{Cr} 高、色度高的具有刺鼻气味的粘稠液体,通常难以用单一的方法实现达标处理,为达到较好的处理效果,众多研究者多采用多种方法联合使用处理压裂液。郭学峰等采用Fenton催化氧化-化学沉淀-强化絮凝沉淀-过滤联合的方法处

理压裂液取得较好的效果^[37],张宏采用混凝-氧化-Fe/C微电解-Fenton催化氧化-活性炭吸附处理工艺,取得良好效果, COD_{Cr} 总去除率96%^[31],林孟雄等采用物理化学脱稳-过滤- O_3/H_2O_2 -复合催化氧化-深度氧化处理工艺,能够达到《污水综合排放标准》一级标准^[38]。景小强等采用絮凝-隔油及氧化法处理压裂液, COD_{Cr} 去除率达98.6%^[39],何伟采用混凝-内电解-吸附-生物降解的方法处理压裂返排液,出水达到了《污水综合排放标准》的一级标准^[40]。钟显等对压裂返排液在混凝-Fe/C微电解-活性炭吸附-活性污泥法进行处理, COD_{Cr} 去除率达到95%以上^[41]。李健等采用“混凝-萃取-微电解-活性炭吸附-催化氧化-生化”六步法处理压裂液,试验结果达到一级排放标准^[35]。

1.3 生产阶段产出水处理

此阶段产出水主要以高矿化、高盐度为特征,并含有少量重金属,而且产出水的水质因开采地区不同而不同,比如山西沁水盆地某煤层气田生产阶段排水水化学类型主要为 $Na-HCO_3$ 型;矿化度:1 100~2 200 mg/L; COD_{Cr} :10~130mg/L; Cl^- 可高达2 000 mg/L。而湖南冷试1井为 $Na-Cl$ 型,矿化度4 000~6 000 mg/L^[6,49]。开采阶段的产出水的处置包括^[42-45]:

(1)地面排放:这是已知最简单、最经济的产出水处理方法。美国亚拉巴马州将煤层气开采过程的产出水中,总矿化度低于2 000 ppm的部分排入附近河流或用于农田灌溉,排放时进行连续监测,保证污染物不超过排放标准。采用此种方法,应首先查明产出水及接纳水体的水质水量特征、接纳水体对产出水所含污染物的容纳能力以及产出水对接纳水体的水力影响。

(2)地面蒸发:利用地面蒸发池处理产出水,这一方法尤其适用于水质很差的产出水。存在渗漏和硫化氢蒸发污染环境,因此,应作适当处理。比如,在蒸发池中补充防渗物质,加处理剂防止 H_2S 挥发等。此法有一最大缺点,就是占地面积大,对地形有较高要求。近年,国外已不推荐使用此法。

(3)回注地下:美国圣胡安盆地煤层气开发产出水适合直接排入地表水体的量很少,大部分用注水井重新回注地下。这种方法受地层条件限制,费用较高。如采用此种方法处理产出水,需考虑以

下问题,目标地层的构造稳定性、隔水性、孔隙结构、渗透性、容纳能力、回注压力和回注水的水质。

2 对我国煤层气产出水处理与资源化的建议

我国由于煤层气勘探起步较晚,还没有建立起完善的水处理方法体系。针对煤层气开发过程周期长,阶段多,产生的废水污染源不同,组成不同,水量亦不同等特点,应根据其不同之处,区别对待。

我国适宜大规模开发煤层气的地区多分布在华北、西北干旱型地区,在当地,产出水不仅是污染物,而且是宝贵的水资源。经处理的煤层气采出水达到 GB5084-92《农田灌溉水质标准》可以用于农田灌溉,再视具体情况经深度处理,达到一定标准后可用于生活杂用,甚至居民饮用。

目前,我国已经在重大专项《大型油气田及煤层气开发》中开始系统研究,主要在预处理工艺的选择及药剂研发(包括过滤、吸附和阻垢等环节)、低温产出水处理、自控设备及降低成本等方面深入开展研究,吸收国外的技术与经验,以其尽快形成较为成熟的、适于我国煤层气产出水特点的处理技术。

参考文献

- [1]秦勇,傅学海,等.煤层气地质学[M].中国矿业大学出版社,2007.
- [2]孙茂远.中国煤层气开发利用与对外合作[M].北京:煤炭工业出版社,2000.
- [3]梁雄兵,程胜高,宋立军.煤层气勘探开发中水污染分析及防治对策[J].环境科学与技术,2006,29(1):50~51,63.
- [4]孙茂远.煤层气资源开发利用的若干问题[J].中国煤炭,2005,31(3):5~8,27.
- [5]黄盛初,刘文革,赵国泉.中国煤层气开发利用现状及发展趋势[J].中国煤炭,2009,35(1):5~10.
- [6]Fisher J B Environmental issues and challenges in coalbed methane production,2001.
- [7]胡连伍,陈海霞,杨卫国.地面抽采煤层气环境影响和管理对策探讨[J].能源环境保护,2009,23(3):38~42.
- [8]胡坤,陈明强,郭永存.浅谈煤层气资源化与环境保护[J].煤炭工程,2009,11:91~93.
- [9]曾荣,薛春纪,曹志鹏,等.开发利用煤层气的环境效应[J].陕西环境,2003,10(4):17~19.
- [10]赵雄虎,王凤春.废弃钻井液处理研究进展[J].钻井液与完井液,2004,21(2):43~48.
- [11]龙安厚,孙玉学.废钻井液无害化处理发展概况[J].西部探矿工程,2003,82(3):165~168.
- [12]胡连伍,陈海霞,杨卫国.地面抽采煤层气环境影响和管理对策探讨[J].能源环境保护,2009,23(3):38~42.
- [13]SUNDAY A. LEONARD, JULIA A. STEGEMANN. Stabilization or solidification of petroleum drill cuttings [J]. Journal of Hazardous Materials,2010, 174:463~472.
- [14]M.S. AL-ANSARY, A. AL-TABBAA, Stabilisation/solidification of synthetic petroleum drill cuttings[J]. Journal of Hazardous Materials,2007, 141:410~421.
- [15]A. TUNCAN, M. TUNCAN, H. KOYUNCU, Use of petroleum contaminated drilling wastes as sub-base material for road construction, Waste Manage. Res. 18(2000) 489~505.
- [16]R.C. JOSHI, R.P. LOHTIA, G. ACHARI, Fly ash cement mixtures for solidification and detoxification of oil and gas well sludges, Trans. Res. Rec. 1486 (1995) 35~41.
- [17]BANSAL, K.M., AND SUGIARTO, "Exploration and Production Operations - Waste Management A Comparative Overview: US and Indonesia Cases," SPE54345, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference, Jakarta, Indonesia, April 20~22, 1999.
- [18]MORILLON, A., J.F. VIDALIE, U.S. HAMZAH, S. SURIPNO, AND E.K. HADINOTO, "Drilling and Waste Management," SPE 73931, presented at the SPE International Conference on Health, Safety, and the Environment in Oil and Gas Exploration and Production, March 20~22, 2002.
- [19]ASME Shale Shaker Committee.Drilling Fluids Processing Handbook[M]. Gulf Professional Publishing,2005.
- [20]ARGONNE, "An Introduction to Slurry Injection Technology for Disposal of Drilling Wastes," brochure prepared by Argonne National Laboratory for the U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Petroleum Technology Office, September, 20, 2003.
- [21]PUDEK, M.G., B. BRYSON, AND J.A. VEIL, "Compendium of Regulatory Requirements Governing Underground Injection of Drilling Wastes," prepared by Argonne National Laboratory for the U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Petroleum Technology Office, February, 2003.
- [22]JOHN A. VEIL, MAURICE B. DUSSEAUT. Evaluation of Slurry Injection Technology for Management of Drilling Wastes,2003,5.
- [23]王眉山,郑毅.固废弃钻井液处理技术发展趋势[J].钻井液与完井液,2009,29(6):77~79.
- [24]MCMILLEN, S.J., R. SMART, R. BERNIER, AND R.E. HOFFMAN, "Biotreating E&P Wastes: Lessons Learned from 1992~2003," SPE 86794, presented at the Seventh International Conference on Health, Safety, and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, Calgary, Alberta, Canada, March 29~31, 2004.
- [25]CALLAHAN, M.A., A.J. STEWART, C. ALARCON, AND S.J. MCMILLEN, "Effects of Earthworm (Eisenia Fetida) and Wheat (Triticum Aestivum) Straw Additions on Selected Properties of Petroleum -Contaminated Soils," Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 21, No. 8, pp. 1658~1663, 2002.
- [26]何仲,刘希洁,何伦.日本废弃固体钻井物处理技术的发展新动向[J]. 钻井液与完井液,2009,26(2):115~117.

公司的发展,鼓励私人投资和国际资本进入低碳行业。

3.5 妥善处理新技术的引进及与经济的关系

在全国高度倡导节能降耗的大背景下,许多企业越来越多地尝试利用新技术和新工艺。然而有些时候,新的东西往往并不意味着更高的利润,反而可能还要面对更大的风险。我国目前引用的较多新技术都存在两方面的问题:一是技术上的可行性,二是技术上的商业性。目前中国企业在使用新技术方面仍然存在交着略显高昂的学费。为了将技术很快地进行转让以从中获利,个别国外企业把只进行过中试的项目提供给我国企业,而中国企业却要花大笔资金用于项目的引进,这样的项目虽然先进,但可能存在运行不稳定的隐患。因此中国的企业在引进新技术方面要量力而行,避免在追求效益的同时,盲目引进不成熟稳定的

技术。

4 结语

低碳经济的发展对中国的影响深远,必须清醒地认识到我们仍然处于经济高速发展,能源大量消耗的阶段。低碳经济的发展不仅是国家的能源安全问题,也关乎到中国经济未来三十年如何从量到质的飞跃,更是中国人在工业革命,信息革命落后的情况下,能否顺利超越,在低碳经济革命中脱颖而出的关键。

参考文献:

(上接第4页)

- [27]钟显.压裂返排液预处理的试验研究[J].内蒙古石油化工,2005(11):66~67.
- [28]涂磊.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.
- [29]何红梅,赵立志,黄禹忠.高分子絮凝剂对压裂返排液处理的研究[J].化工时刊,2003,17(11):51~53.
- [30]刘真.井下作业废水处理试验研究[J].油气田环境保护,2000,10(4):19~21
- [31]张宏.残余压裂液无害化处理技术的试验研究[J].化学与生物工程,2004(2):38~39.
- [32]万里平,李治平,王传军,等.油田压裂液无害化处理实验研究[J].河南石油,2002,16(6):39~42.
- [33]吴斌,王松,喻霞,等.纳米 TiO₂ 处理油田压裂废液研究[J].长江大学学报(自然科学版),2009,6(4):179~181
- [34]万里平,赵立志,孟英峰. Fe/C 微电解法处理压裂废水的研究[J].西南石油学院学报,2003,25(6):53~56.
- [35]李健,赵立志,刘军,等.压裂返排废液达标排放的实验研究[J].油气田环境保护,2002,12(3):26~28
- [36]高玺莹,王宝辉,彭宏飞,等.标准 Fenton 试剂处理压裂余液的实验研究[J].水资源与水工程学报,2010,21(2),139~141.
- [37]郭学峰,等.一种用于油气田压裂废液的处理方法[P].中国专利.

[1]任力.低碳经济与中国可持续发展[J].社会科学家,2009(2):47~50.

[2]UNRUH,G Escaping Carbon lock-in.2002.

[3]马学禄.低碳经济:可持续发展必由之路[J].城市住宅,2008,(5).

申请号:200810140459.6.

[38]林孟雄,杜远丽,陈坤,等.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.

[39]景小强,耿春香,赵朝成.胜利油田井下压裂废水处理研究[J].化工技术与开发,2008,37(6):36~38.

[40]何伟.复合法在处理压裂返排液时的最佳工艺流程[J].内蒙古石油化工,2008,1:80~81.

[41]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,2007,35(1):70~72

[42]R. GUNNESS. The true values and uses of coal seam gas water [J]. APCBM 2008 Symposium Brisbane, 22 ~ 24 September 2008.

[43]J. HARBISON , B. O'NEAL , C. HAZEL. Regulation of ground-water resources management with regard to coal seam gas development for Queensland. APCBM 2008 Symposium Brisbane, 22~24 September 2008.

[44]N. HUDSON, M. RUSHIN. Produced formation water quality parameters and impact on treatment/reuse options. APCBM 2008 Symposium Brisbane, 22~24 September 2008.

[45]潘红磊,吴东平.国外煤层气采出水处理及综合利用方法[J].煤矿环境保护,1997,11(3):27~28.