

# 膜蒸馏技术在页岩气废水处理中的研究进展

刘杰<sup>1</sup> 孟玉川<sup>2\*</sup>

1. 四川大学水利水电学院, 中国·四川 成都 610065

2. 四川大学水利水电学院, 四川大学水力学与山区河流开发保护国家重点实验室, 中国·四川 成都 610065

**摘要:** 页岩气通常通过水力压裂技术开采, 使用水力压裂技术的同时会产生大量的页岩气废水。这种废水由于时空地域的差别, 成分各有差异。这些废水通常成分复杂, 含有高浓度的盐分、有机物和重金属等污染物, 如何处理这些废水是页岩气开采面临的一大挑战。膜蒸馏技术作为一种新兴的水处理方法, 因其高效去除污染物和适应高盐废水的能力, 成为解决页岩气废水处理问题的一种潜在技术。论文综述了膜蒸馏技术在页岩气废水处理中的应用现状, 重点分析了膜污染和水质下降等技术挑战, 并探讨了通过开发新型膜材料和优化能源利用来解决这些问题的可能性。研究表明, 膜蒸馏技术的进一步发展有望为页岩气废水的可持续处理提供有效解决方案。

**关键词:** 页岩气废水; 膜蒸馏; 膜污染

## Progress of Membrane Distillation Technology in Shale Gas Produced Water Treatment

Jie Liu<sup>1</sup> Yuchuan Meng<sup>2\*</sup>

1. College of Water Resource and Hydropower, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, 610065, China

2. College of Water Resource and Hydropower State Key Laboratory of Hydraulics and Mountain River Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, 610065, China

**Abstract:** Shale gas extraction often relies on hydraulic fracturing, which generates large amounts of wastewater with varying compositions due to regional differences. This wastewater typically contains high levels of salts, organic matter, and heavy metals, posing a significant challenge for treatment. Membrane distillation, an emerging water treatment method, is promising due to its ability to efficiently remove contaminants and handle high-salinity wastewater. This paper reviews the application of membrane distillation in shale gas wastewater treatment, highlighting challenges such as membrane fouling and water quality deterioration. It also explores solutions through new membrane materials and energy optimization. The findings suggest that further development of membrane distillation could provide an effective solution for sustainable shale gas wastewater treatment.

**Keywords:** shale gas produced water; membrane distillation; membrane fouling

## 0 前言

页岩气作为一种非常规天然气资源, 很大程度上解决了能源短缺的问题。随着页岩气开采技术(水力压裂技术, Hydraulic Fracturing, 简称“水压压裂”技术)的不断进步, 页岩气的开采量迅速增加<sup>[1]</sup>。然而, 这一技术的使用同时伴随着大量的废水产生<sup>[2]</sup>。这些废水通常含有大量的盐分、有机污染物、重金属离子、放射性物质以及有毒化学物质。这些有害成分不仅对水资源造成威胁, 还会对环境和生态系统产生长期影响。因此, 如何有效、安全地处理这些废水, 已成为页岩气开发领域的重要课题。

膜蒸馏技术(Membrane Distillation, MD)是一种新兴的膜分离技术, 能有效去除大部分盐分、重金属和有机物, 尤其是在面对高盐度和复杂成分的页岩气废水时, 表现出良好的处理效果<sup>[3]</sup>。同时, 膜蒸馏技术中的膜材料可以针对不同的污染物进行优化, 具有较强的适应性和灵活性。与此同时, 膜蒸馏系统的膜污染及能耗问题以及膜材料的选择性问题, 也制约着其更为广泛的推广。所以, 攻克这些难题成为

确保膜蒸馏技术在页岩气废水处理中得以成功应用的核心所在。

为了系统地综述膜蒸馏技术在页岩气废水处理中的研究进展, 论文明确了研究的核心目标, 并重点探讨了该技术的原理、应用现状及其面临的挑战。首先回顾了膜蒸馏技术的基本理论及页岩气废水的特点, 接着分析其在页岩气废水处理中的实际应用效果, 最后对未来研究方向和应用前景进行了展望。

## 1 膜蒸馏技术概述

膜蒸馏(Membrane Distillation, 简称MD)是一种利用蒸汽压差作为驱动力在膜两侧进行物质分离的过程<sup>[1]</sup>。其基本原理是将热水侧(即进料溶液)与膜的另一侧(冷水侧)接触, 由于膜的疏水性, 水分子在热水侧蒸发形成蒸汽从膜孔扩散到冷水侧, 冷凝成液态水。

膜蒸馏技术的优势在于其对于非挥发性物质的截留率很高, 同时相对于蒸馏所需的能耗更低。由于膜蒸馏不依赖于高压, 因此设备成本较低, 操作安全性较高。

膜蒸馏主要分为四种配置方式（直接接触式膜蒸馏 DCMD、气隙膜蒸馏 AGMD、扫气式膜蒸馏 SGMD、真空膜蒸馏 VMD）。DCMD 适用于水为主要通量成分的应用，如海水淡化和水溶液浓缩。AGMD 适用于纯水生产和非挥发性溶质的浓缩。SGMD 通过吹扫气流来减少膜和冷凝表面之间的空气层，适用于挥发性组分的去除。VMD 通过真空来提高通量，适用于从稀溶液中去除挥发性组分。

## 2 膜蒸馏的膜污染

### 2.1 膜污染的影响因素

膜污染的影响因素主要来自进料溶液的成分、膜的表面特性和污染物类型<sup>[4]</sup>。污染物种类不同，膜可能受到无机污染、有机污染或生物污染。不同工业产生的废水成分差异很大，如高盐水、含油废水或含酸废水等，这些都会导致膜表面的污染和堵塞。

膜的结构和操作条件也是影响膜污染的重要因素。膜的孔隙结构和表面粗糙度会影响污染的程度，有些结构能提高抗污染性能。操作条件在高温高压下会加速污染物的沉积，更容易堵塞膜孔。此外，膜的抗湿性能（即膜的疏水性能）也非常关键，膜润湿会导致通量下降，影响膜蒸馏效能<sup>[5]</sup>。

### 2.2 膜污染的表现特征

膜蒸馏（MD）中的膜污染现主要表现在膜通量的下降。随着污染物在膜表面的积聚，膜孔隙可能被堵塞，导致水蒸气向渗透侧运动受阻。导致膜通量下降有多种因素，如污染物种类不同，如盐类、油脂或有机物等，在膜表面沉积附着会导致膜通量显著降低。

常见的污染表现是能耗的增加。由于膜通量的降低，系统需要额外的能量来维持相同的产水量。通常，这意味着需要更高的温度或压力来驱动水蒸气透过膜，从而导致整个系统的能源消耗上升，影响运行的经济性。长时间运行后，膜污染不仅影响通量和能耗，还可能导致膜表面出现明显的变化，如污渍、结垢或膜表面粗糙度的增加。

此外，膜污染还会影响水质。随着膜孔隙堵塞和污染物的积累，膜的分离性能逐渐降低，可能导致最终产水的盐度、pH 值和污染物浓度发生变化，无法满足预期的水质标准。因此，膜污染不仅仅影响膜的使用寿命，还对整体水处理效果产生负面影响。

## 3 页岩气废水水质特点

页岩气废水一般是指开采页岩气时使用水力压裂技术产生的返排液和产出水，其水质由于开采地层和开采技术而存在差异，通常含有高浓度总溶解固体（total dissolved solids, TDS）、高浓度有机化合物、悬浮物（suspended solids, SS）、重金属、天然存在的放射性物质（naturally occurring radioactive material, NORM）和油脂等<sup>[6]</sup>。

页岩气废水是一种成分复杂的废水，通常 TDS > 10g/L，并且含有复杂的有机物相比常见的高盐高有机物废水，页岩气废水的盐分更高，里面的有机物种类也更为复杂。由于不

同的开采地质条件不同，使用的水力压裂技术各有差异，所以不同的页岩气盆地，其废水的 TDS 含量差异很大，而且即便是同一个盆地，随着井的使用时间增加，废水的成分也会发生变化。在使用水力压裂技术开采页岩气时，会在水中添加各种添加剂，这就是页岩气废水中复杂有机物的来源，包括溶剂、表面活性剂、胶凝剂、交联剂、减摩剂、支撑剂、破乳剂、腐蚀抑制剂、黏土稳定剂、阻垢剂、生物杀灭剂、pH 调节剂、发泡剂、消泡剂、铁控制剂、酸和氧清除剂等<sup>[7]</sup>。

## 4 膜蒸馏技术在页岩气废水中的应用现状

### 4.1 膜蒸馏处理页岩气废水的膜结垢与缓解方法

在膜蒸馏技术处理页岩气废水中，膜表面结垢是常见的现象。结垢现象主要包括无机盐的沉积，这些无机盐包括石膏（CaSO<sub>4</sub>）、碳酸钙（CaCO<sub>3</sub>）、二氧化硅（SiO<sub>2</sub>）、氯化钠（NaCl）和硫酸镁（MgSO<sub>4</sub>）等。结垢会导致膜孔的破坏或堵塞，进而引起膜润湿现象。结垢的形成和沉积可以通过对页岩气废水进行一系列预处理来减少。

Gu<sup>[8]</sup>等人通过使用 Fe（II）活化的过碳酸钠（SPC）氧化预处理，对页岩气产生的水（SGPW）进行处理，使得处理后荧光有机物的含量降低了 54.52%。处理后水的疏水性组分从原始 SGPW 的 52.75% 降低到 SPC 处理后的 37.70%，Fe（II）/SPC 处理后的降至 27.20%。膜蒸馏的归一化通量稳定，增强了效能。Cho<sup>[9]</sup>等人探讨使用阻垢剂来减缓 MD 过程中结垢的形成，降低了膜污染速率，提高了处理高盐度废水的效率。Hsieh<sup>[10]</sup>等人研究了包括过滤、絮凝、诱导空气浮选（IAF）等多种预处理方法对于膜蒸馏的影响，UF 和絮凝 - 空气浮选（Coag-DAF）预处理在减少膜污染和结垢方面表现最佳。Robbins<sup>[11]</sup>等人采用了絮凝吸附作为预处理方法，使用了 FeCl<sub>3</sub> 作为絮凝剂，并结合了核桃壳过滤（WSF）技术。有效去除了聚乙二醇（PEG）和聚丙二醇（PPG）等表面活性剂（表面活性剂通常会导致膜润湿），降低了膜污染，提升了膜蒸馏的效能。Lu<sup>[12]</sup>等人使用调节 PH、混凝和沸石吸附的方式对页岩气废水进行预处理，提高了膜蒸馏处理页岩气废水的效率，并减轻了渗透液水质的恶化。

现有的研究探索使用不同膜处理页岩气废水较少，Alkhudhiri<sup>[13]</sup>等人使用微滤对采出水进行预处理，使用三种不同的膜（TF200、TF450 和 TF1000，孔径分别为 0.2 微米、0.45 微米和 1 微米）进行了膜蒸馏试验。揭示了随着孔径的增大，渗透通量增加（TF200、TF450 和 TF1000 膜的渗透通量分别从 1.5g/m<sup>2</sup>·s 增加到 1.9g/m<sup>2</sup>·s 和 2.2g/m<sup>2</sup>·s，分别对应孔径增大 125% 和 26%。能量消耗几乎与膜孔径无关）。

### 4.2 膜蒸馏与其他技术耦合处理采出水工艺

由于页岩气废水成分的复杂性，近年来，对于页岩气废水处理的耦合工艺逐渐被学者研究。Cao<sup>[14]</sup>等人研究了一种连续电凝—膜蒸馏一体化装置，用于处理页岩气废水。

实验中使用了铝电极、铁电极以及铝铁混合电极。证实了使用 5 个铝电极的电絮凝处理可获得最高的 TOC 去除效率 (42%), 显著减少了膜蒸馏过程中的膜污染。Jebur<sup>[15]</sup> 等人结合电凝—微滤—膜蒸馏技术处理压裂废水的方法, 该方法能够处理高 TDS 浓度的废水。电凝后, 废水的总有机碳 (TOC) 从 120mg/L 降低到 64mg/L。微滤后, TOC 进一步降低到 44mg/L, 达到了高质量的处理水标准。Sardar<sup>[16]</sup> 等研究了电凝 (electrocoagulation, EC) 与直接接触膜蒸馏 (DCMD) 相结合处理高盐度压裂废水 (HFPW) 的可行性。电凝实验结果表明, 随着电流的增加, 污染物的去除效率提高。虽然电凝, 结晶等工艺与膜蒸馏耦合能够取得巨大的处理效果, 但是耗费的能量过高, Ji<sup>[17]</sup> 等人采用重力驱动膜 (GDM) 与膜蒸馏 (MD) 集成系统, 通过不同的预处理方法 (如氧化、絮凝和颗粒过滤) 来改善 MD 的性能, GDM-MD 集成系统能够有效降低 MD 的污染和提高脱盐效率。该系统在经济上具有可行性, 极大的节省了能源, 与传统预处理方法相比, 成本降低了 55%。

## 5 结语

膜蒸馏技术是一种新兴的水处理技术, 具有很高的耐盐性, 可以直接产出纯水, 具有巨大的应用潜力。膜蒸馏的能耗问题可以与其他具有余热的废液、太阳能、地热能等热量作为蒸汽驱动的热量来源。目前使用如涂层、等离子体和电纺等技术针对膜蒸馏用膜进行改革展现了巨大的应用潜力, 可以在页岩气废水中实现水资源再利用, 大幅降低新水使用量, 提高水资源利用率。但是目前膜蒸馏技术主要处于实验室规模, 仍有技术瓶颈需要突破, 尽管近期研究在使用替代热源为膜蒸馏系统提供动力, 在处理高盐含油废水方面取得了一定的进展, 但是针对某盆地的页岩气废水水质特性对膜材料进行改性、提高合成工艺效果以获得高通量多孔渗透膜才是实现膜蒸馏技术突破的关键和重点。

## 参考文献:

- [1] CHANG H, LI T, LIU B, et al. Potential and implemented membrane-based technologies for the treatment and reuse of flowback and produced water from shale gas and oil plays: A review[J]. Desalination, 2019(455):34-57.
- [2] CHANG H, LIU B, CRITTENDEN J C, et al. Resource Recovery and Reuse for Hydraulic Fracturing Wastewater in Unconventional Shale Gas and Oil Extraction[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(23):13547-13548.
- [3] LAWSON K W, LLOYD D R. Membrane distillation[J]. Journal of Membrane Science, 1997, 124(1):1-25.
- [4] PANGARKAR B L, DESHMUKH S K, SAPKAL V S, et al. Review of membrane distillation process for water purification[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(7):2959-2981.
- [5] CHANG H, ZHU Y, HUANG L, et al. Mineral scaling induced membrane wetting in membrane distillation for water treatment:

Fundamental mechanism and mitigation strategies[J]. Water Research, 2023(247).

- [6] 董刚, 陈锐. 页岩气压裂返排液处理技术研究进展[J]. 化学工程师, 2023, 37(4):73-78.
- [7] GREGORY K B, VIDIC R D, DZOMBAK D A. Water Management Challenges Associated with the Production of Shale Gas by Hydraulic Fracturing[J]. Elements, 2011, 7(3):181-186.
- [8] GU S, QU F, QU D, et al. Improving membrane distillation performance by Fe(II) activated sodium percarbonate oxidation during the treatment of shale gas produced water[J]. Water Research, 2024(262):122139.
- [9] CHO H, CHOI Y, LEE S, et al. Membrane distillation of high salinity wastewater from shale gas extraction: effect of antiscalants[J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(55):26718-26729.
- [10] HSIEH I M, THAKUR A K, MALMALI M. Comparative analysis of various pretreatments to mitigate fouling and scaling in membrane distillation[J]. Desalination, 2021(509).
- [11] ROBBINS C A, YIN Y, HANSON A J, et al. Mitigating membrane wetting in the treatment of unconventional oil and gas wastewater by membrane distillation: A comparison of pretreatment with omniphobic membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2022(645).
- [12] LU M, CHANG H, YAN Z, et al. Water quality of shale gas produced water greatly influences the performance of membrane distillation[J]. Separation and Purification Technology, 2024(341):126927.
- [13] ALKHUHDHRI A, DARWISH N, HILAL N. Produced water treatment: Application of Air Gap Membrane Distillation[J]. Desalination, 2013(309):46-51.
- [14] CAO Y, MALMALI M, QIAN X, et al. Continuous electrocoagulation-membrane distillation unit for treating hydraulic fracturing produced water[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022(50).
- [15] JEBUR M, CHIAO Y-H, THOMAS K, et al. Combined electrocoagulation-microfiltration-membrane distillation for treatment of hydraulic fracturing produced water[J]. Desalination, 2021(500).
- [16] SARDARI K, FYFE P, LINCICOME D, et al. Combined electrocoagulation and membrane distillation for treating high salinity produced waters[J]. Journal of Membrane Science, 2018(564):82-96.
- [17] JI Z, WANG J, YAN Z, et al. Gravity-driven membrane integrated with membrane distillation for efficient shale gas produced water treatment[J]. Water Research, 2024(266):122332.

作者简介: 刘杰, 男, 中国陕西宝鸡人, 硕士, 从事高盐废水处理研究。

通讯作者: 孟玉川, 男, 中国四川成都人, 副教授, 从事生态水文及地下水科学、新兴污染物 (微塑料) 对 (水) 生态环境影响、同位素水文学、废水处理等研究。