

页岩气开采的水污染问题及其综合治理技术

吴青芸^{1,2}, 郑猛^{1,2}, 胡云霞^{1,2}

1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东省海岸带环境工程技术研究中心, 烟台 264003
2. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 烟台 264003

摘要 页岩气作为一种清洁、低碳、高储量的非常规天然气能源, 已成为全球油气资源勘探开发的新亮点。目前, 页岩气最主要的开采方式是水力压裂技术, 其开采过程需消耗大量淡水资源, 并产生巨量高盐废液。如何经济高效处理页岩气废液和实现水循环利用对页岩气的长足发展和环境保护有着举足轻重的意义。本文从页岩气开采的技术原理出发, 分析了开采过程中产生的废水成分特点, 讨论了可用于废水处理的技术, 包括重复使用法、机械蒸汽压缩法、膜蒸馏法、反渗透法、正渗透法、电絮凝技术、臭氧催化氧化技术等, 并评估了各种水处理技术的优势与不足, 表明了多种技术杂化综合的水处理系统将成为页岩气开采废水处理方案。

关键词 页岩气; 水力压裂; 返排水; 水污染; 废水治理

中图分类号 R730.58

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.13.013

Shale Gas Produced Water Contamination and Its Comprehensive Treatment

WU Qingyun^{1,2}, ZHENG Meng^{1,2}, HU Yunxia^{1,2}

1. Research Center for Coastal Environmental Engineering and Technology of Shandong Province, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China
2. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China

Abstract Shale gas is considered a form of clean unconventional natural gas with low carbon footprint and huge reserves, and has increasingly attracted attention as a new energy resource around the world. In recent years, the hydraulic fracturing technique has become very common in wells for shale gas drilling, which consumes tons of fresh water and produces a large amount of high salinity water. Managing the produced water and promoting cost-effective water reuse is a major challenge for maintaining the profitability of shale gas extraction while protecting public health and the environment. In this article, the hydraulic fracturing process is reviewed and the composition of shale gas produced water is analyzed. Then, the promising techniques of treating wastewater, including mechanical vapor compression, membrane distillation, reverse osmosis, forward osmosis, electrocoagulation, and ozone catalytic oxidation, are reviewed respectively, followed by a discussion on their advantages and challenges. It is concluded that the hybrid system combing more than one technique to treat wastewater could be a promising approach to real application.

Keywords shale gas; hydraulic fracturing; flowback water; water contamination; wastewater treatment

页岩气是一种以吸附、溶解、游离状态赋存于泥页岩中的清洁、低碳、非常规天然气资源。页岩气开发具有开采寿命长、产量高和生产周期长的优点, 已成为全球油气资源勘

探开发的新亮点。然而, 作为最成熟的页岩气开采方法——水力压裂技术, 将带来甲烷等温室气体释放、废水排放、地下水污染等环境问题, 已经引起各国政府和民众的高度关注^[1],

收稿日期: 2013-11-25; 修回日期: 2014-03-26

基金项目: 中国科学院烟台海岸带研究所“一三五”规划重点培育方向项目(Y355041041)

作者简介: 吴青芸, 助理研究员, 研究方向为聚合物分离膜的设计与制备, 电子信箱: qywu@yic.ac.cn; 胡云霞(通信作者), 研究员, 研究方向为液体分离膜的开发及其水处理应用, 电子信箱: yunxiahu@yic.ac.cn

引用格式: 吴青芸, 郑猛, 胡云霞. 页岩气开采的水污染问题及其综合治理技术[J]. 科技导报, 2014, 32(13): 74-83.

其中,以水污染问题最令人堪忧。美国麻省理工学院在《2011年天然气报告》中提到,过去10年间所有天然气井钻探地下水污染事件中,48%与天然气或钻井液有关,其他还包括井场表面泄漏、取水、井喷等(图1)^[1]。就页岩气开采而言,水力压裂不仅需要消耗大量淡水,而且所使用的压裂液可能造成地下水污染等不容忽视的问题。页岩气开发最早的美国因此引发争议,并导致许多地区和西欧一些国家在页岩气开发中面临巨大阻力^[2]。而中国作为淡水资源缺乏的国家,尤其在页岩气藏集中的地区缺水现象更为明显,更应该吸取美国等在页岩气开发中的许多经验教训,加强页岩气开发用水监管和废水治理。基于此,本文在分析页岩气开发过程中废水的主要来源和成分的基础上,着重围绕该废水治理方法的国内外相关研究进行综述。

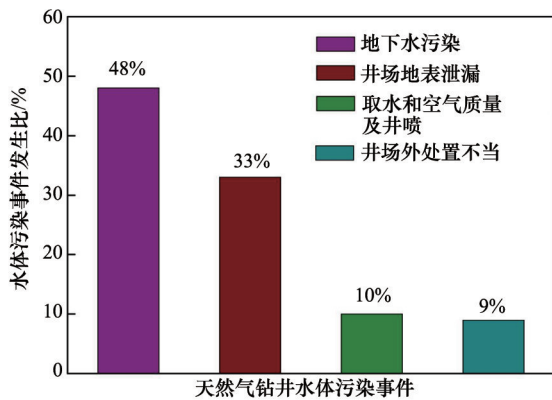


图1 天然气钻井水体污染事件分布

Fig. 1 Distribution of water pollution events due to well drilling of nature gas

1 页岩气开采的水污染问题

1.1 水污染成因

页岩气生产所需水量和废水的形成与其开采技术有着密切联系。与常规天然气不同,页岩气是一种渗透率超低的非常规天然气,其渗透率多在 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6} \mu\text{m}^2$,因而传统的天然气开采技术已不适用于有效获取页岩气。经过30年的探索,水平井和水平多段压裂技术已成为页岩气藏有效开发的主体技术。与垂直井相比,水平井可以大大增加页岩气层与井眼的接触长度,通常1口水平井的采气量相当于3~4口垂直井的采气量,从而提高开采效率,同时降低成本。页岩气井多采用大规模水力压裂,其技术原理是利用储层的天然裂缝或人为诱导产生裂缝系统,将含有各种添加剂的压裂液在高压下注入地层,进一步扩大储层裂缝网络,再通过支撑剂支撑裂缝来改善储层裂缝网络系统,从而达到增产目的(图2)^[4]。其中,清水压裂(又称减阻水压裂)以成本低、岩石渗透率高、易于彻底清洁进入气层的压裂液等特点,替代了此前使用的凝胶压裂液,尤其在低渗透油气藏储层改造中显示出良好的效果。然而,清水压裂技术对淡水资源或水质的破坏有以下3方面。

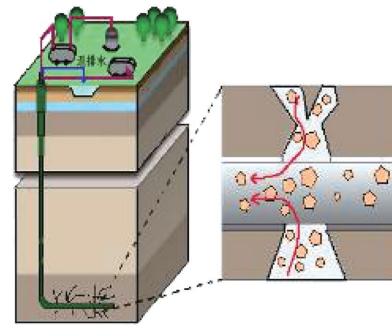


图2 水平井和水力压裂示意

Fig. 2 Scheme of horizontal well and hydraulic fracturing

首先,水平井和水力压裂技术需要消耗大量水资源,使页岩气开采成为一个高度密集型用水的过程。由于盐碱水会损坏设备,引发地层破坏,因而页岩气生产用水为淡水。这些淡水主要来自地表水(湖泊和河流)、地下水(井和蓄水层)、市政供水及之前压裂过程产生的废水。以美国马塞勒斯盆地页岩气开采为例,水平井需要用水 $1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^4 \text{ m}^3$,约为垂直井的3~6倍^[5]。耗水成本约为总开凿气井成本的25%~30%^[6]。另据统计,钻单口水平井的竖直段和水平段需消耗水总量约为400~4000 m^3 ,用以维持井底静液压、钻头冷却和岩屑携带等;而水力压裂过程还需要7000~18000 m^3 水,但具体用水量取决于具体的盆地结构和地质构造^[4]。不仅如此,行业用水量将随着开发规模的加大而不断攀升,从而造成该行业对淡水的依赖性、水源的供给紧张和取水竞争,这在水资源匮乏和水资源需求不断提高的地区尤为突出。

其次,页岩气开采产生的废液包含复杂的成分,主要来源于压裂液和页岩气地层。为了诱导储层裂缝和保护开采设备,水力压裂所使用的压裂液除了淡水,还包含了不同含量的减阻剂、杀菌剂、防垢剂、黏土稳定剂和表面活性剂等化学物质(表1)^[4]。2005—2009年,近750种化学试剂被用于压裂液,其中包括咖啡色渣液、胡桃壳等无毒组分,以及29种有毒物质^[7]。当然,压裂液的液体类型、组成、排量大小和加砂浓度等将因页岩气的储层地质和用水性质而发生差异。例如,美国马塞勒斯地区的页岩气开采所使用的压裂液通常不包含黏度改性剂。压裂液在水平井压裂结束后,预计在其生命周期中会有8%~15%^[8],10%~40%^[4]和30%~70%^[9]将返回至地表成为返排水。返排水经过页岩压裂后不仅保留了原有压裂液的化学物质,而且由于长时间接触地层岩石而混入悬浮有机物、油脂、天然放射性物质、重金属、酚类、酮类等多种污染物^[10-12]。这些污染物的含量还将随着压裂液与页岩气层接触时间的延长而增加。表2^[4]列举了美国巴尼特和马塞勒斯地区的页岩气返排水的主要组成。其中,返排水的溶解性总固体(TDS)可高达数 $1 \times 10^5 \text{ mg/L}$,约为海水的5倍^[4]。尽管这些以NaCl为主要成分的TDS(返排水还包含了大量的氯、碳酸氢盐、硫酸盐,以及钙、钡、铁等多种元素)不会直接危害人体健康,但它限制了返排水在农业灌溉、牲畜饮水等潜在

表1 典型压裂液的成分和含量
Table 1 Typical constituents of hydraulic fracturing fluid

成分	常用物质	体积分数/%	作用
水和沙	沙悬浮液	99.510	支撑裂缝开口
酸	盐酸	0.123	溶解矿物, 破开裂缝
降阻剂	聚丙烯酰胺, 矿物油	0.088	减小液体和管道间阻力
表面活性剂	异丙醇	0.085	增加压裂液的黏度
盐	氯化钾	0.060	卤载体液
胶凝剂	磷酸酯铝盐	0.056	提高压裂液的耐温性能
阻垢剂	乙二醇	0.043	避免管道结垢
pH 调节剂	碳酸钠, 碳酸钾	0.011	确保化学添加剂的效用
分解剂	硫酸盐	0.010	促使压裂液破胶返排
交联剂	硼酸钠, 三氯化锆	0.007	促进交联增稠
铁控制剂	柠檬酸	0.004	防止金属氧化物沉淀
阻蚀剂	N, N-二甲基甲酰胺	0.002	防止管道腐蚀
生物杀灭剂	戊二醛	0.001	抑制细菌生长

表2 美国巴尼特和马塞勒斯地区的页岩气返排水组成
Table 2 Flowback water compositions from Barnett and Marcellus shale gas production

地区	pH 值	TDS/	碱度/	悬浮固体总量/	有机碳总量/	生化需氧量/	氯含量/
		(mg·L ⁻¹)	(mg·L ⁻¹ CaCO ₃)	(mg·L ⁻¹)	(mg·L ⁻¹)	(mg·L ⁻¹)	(mg·L ⁻¹)
巴尼特地区	6.6~8.0	23600~98900	238~1630	36.8~253	9.5~99.1	92.6~1480	16500~72400
马塞勒斯地区	5.8~7.2	38500~238000	48.8~327	10.8~3220	3.7~323	6.2~1950	26400~148000
地区	碳酸氢盐/ (mg·L ⁻¹ CaCO ₃)	硫酸盐/ (mg·L ⁻¹)	钙/ (mg·L ⁻¹)	钡/ (mg·L ⁻¹)	铁/ (mg·L ⁻¹)	钠/ (mg·L ⁻¹)	镁/ (mg·L ⁻¹)
巴尼特地区	145~1300	145~994	454~6680	1.5~16.8	11.8~76.7	7420~25300	75.3~757
马塞勒斯地区	29.8~162	<0.031~106	1440~23500	21.4~13900	10.8~180	10700~65100	135~1550

再利用。除了上述有机或无机污染物外,返排水中还有大量细菌等微生物滋生。虽然压裂液中包含杀菌剂,但在长期露天储存条件下仍无法避免细菌生长。不仅如此,当压裂液被压入页岩气地层时,缺氧环境和高温条件都能加速细菌繁殖^[13]。返排水的成分复杂性给废水处理带来了更多挑战。另外,比较发现,返排水的具体组成与页岩气的地质密切相关,由此说明废水的处理方式应结合页岩气开采区域的特征。

第三,甲烷作为天然气的主要成分会释放进入水体而造成污染。Howarth 等^[15,16]指出页岩气开采过程中释放的甲烷可能大于传统气井的释放量。甲烷可从天然或人工压裂页岩过程中排出,或者来自于地层中的细菌。尽管甲烷在水中的溶解度不高(26 mg/L, 1.01×10⁵ Pa, 20°C),但它可被细菌氧化而消耗水中的溶解氧。水中溶解氧降低将进一步导致砷、铁等重金属元素在水中的溶解度增加,并且促进厌氧细菌增殖。另一方面,甲烷从水体脱气还可能造成爆炸或者空气污染。

1.2 水污染危害

页岩气开采对淡水的大量需求已与农用和家用水形成

竞争,更加剧了中国等缺水国家或地区的淡水资源短缺现状。目前,中国有13个省份被列为页岩气优先开采地区,但它们主要分布在较为缺水的西北和西南地区。一方面,这些地区的地质条件复杂,钻一口水平井的耗水量将达到10000~24000 m³。根据该需求量,假设在四川开采1.5×10⁹ m³页岩气,将消耗水量为1.71×10⁸ m³,约为四川省水需求量的10.5%。另一方面,优先开采地区中有7个省仍面临水资源短缺问题,其人均供水量少于2000 m³,低于世界平均水平的1/4。此外,位于中国西南地区的云南省和贵州省每年还将经受长达半年的干旱灾害期。页岩气开采对淡水资源的依赖无疑将使上述地区的水资源短缺现状更为严重,影响当地的农业和工业用水。

地下水污染是页岩气开采过程中需要面临的另一大问题,由此引起了人们对当前页岩气开采方法的强烈抵制。美国马塞勒斯地区的页岩气开发暂停就是水污染风险引发的结果。压裂液返排水的性质已经发生了本质变化,而且随着水平井数量增加,废水量将不断增大。美国就页岩气开采是否

污染地下水展开了大量调查和研究。杜克团队跟踪监测宾夕法尼亚州迪莫克地区的地下水,指出饮用水中发现痕量甲烷,提供了关于页岩气开采污染地下水质的证据。在部分较为严重的地区,当地居民甚至能点燃从水龙头放出的水中冒出的气体。此外,在美国马塞勒斯地区,距离页岩气井1 km的地区地下水可能被页岩气层污染^[17]。这一结果无疑给中国推进页岩气开发敲响了警钟。中国页岩气优先开采地区中位于北部和西北部的4个省约70%人口饮用地下水。根据国土资源部统计,中国90%的地下水已被污染,其中37%已严重至无法被用作饮用水,每年约有1.9亿人口因水体污染而致病,约6万人口死于水体污染^[18]。另外,地下水污染还可能通过农业灌溉进入食物。Lei等^[19]指出湖南省作为中国13个页岩气优先开采省份之一,其36%的种植大米中检测出镉含量超标。油气开采还可能导致有毒气体进入水体而造成污染。Wang等^[20]研究表明,河南省有81%的地下水被检测出苯酚,29%的地下水被检测出氰化物。

此外,由于页岩气井通常邻近河流等地表水,返排水排入地表水中将造成地表水体的污染^[21-24]。首先,地表水中悬浮性或深沉污染物的浓度增加,促进磷等营养物质的混入可能进一步导致地表水的富营养化^[25]。其次,返排水中存在细菌等有害微生物,一旦进入饮水源势必对人体造成危害^[13,26]。另外,大量取用地表水将引发地下水源补给失衡,加剧当地地下水的污染程度^[24]。例如,页岩气废水中大量氯和少量溴均可产生具有致癌性的消毒副产物,而且溴化消毒副产物的危害远大于氯化消毒副产物^[27]。由于传统的先稀释后排放的处置方式,地表水中的溴含量增加。在美国西南部的宾夕法尼亚州,当地油气矿厂的废水通常排入Monongahela河和Allegheny河中,取用这些河水的饮用水中检测出明显的溴化消毒副产物^[11]。

2 废水治理方案

针对废水中污染物的性质和含量,制定有效的废水治理方案对页岩气的长足发展和环境保护有着举足轻重的意义^[4]。传统处理油、气矿厂废水主要包括油水分离和悬浮固体去除,缺乏对TDS的处理。随后,深井注射成为页岩气开采废水最简单的处理方式,即将其直接注入废水处理井中,或者运输至特定的废水处理场后再注入处理井中。前者处理成本为1.5~2.0美元/159 L,后者为4.0美元/159 L^[28]。然而,该方法需要消耗资金和时间构筑废水处理井,而且容易造成地下水污染。基于操作便捷、处理高效、成本低等原则,将废水治理方案依据污染物的处置程度划分为3类:重复使用、物理法废水再生和化学法废水再生。

2.1 废水的重复使用

页岩气开采商选择废水的重复使用,即收集压裂液返排水,直接或简单预处理后重新用于水力压裂。该方法具有水处理成本低、环境污染小、页岩气的开采收率高等优点。但是,返排水用作压裂液,其组成变化将在不同程度上影响水

力压裂的效果。一方面,返排水的TDS大、悬浮物多、矿化度高和成分复杂等特点将改变返排水在压裂过程中的流体行为,同时降低添加剂的稳定性和作业能力;另一方面,返排水中的二价阳离子容易形成碳酸盐或硫酸盐沉淀,尤其是溶解性非常低的镉、铁、钡等金属硫酸盐,一旦沉积于气井壁而堵塞裂缝,将降低气产量。此外,随着返排水的多次重复使用,其中的污染物含量和种类变得更加复杂,水力压裂效率也随之下降。基于此,压裂液所用添加剂应具备更优异的稳定性和预去除二价阳离子是返排水重复使用前的必要阶段。

2.2 废水再生的物理方法

合理回收页岩气开采产生的废水可以有效缓解其对当地淡水资源的依存度,同时减少对周围水环境的破坏。根据浓缩污染物、回收淡水的再生原理,可用于页岩气开采废水脱盐的主要物理方法包括机械蒸汽压缩、膜蒸馏、反渗透和正渗透等。

2.2.1 机械蒸汽压缩

机械蒸汽压缩是较早被用于海水淡化和重油生产用水脱盐的方法^[29-32],其原理如图3^[33]所示。

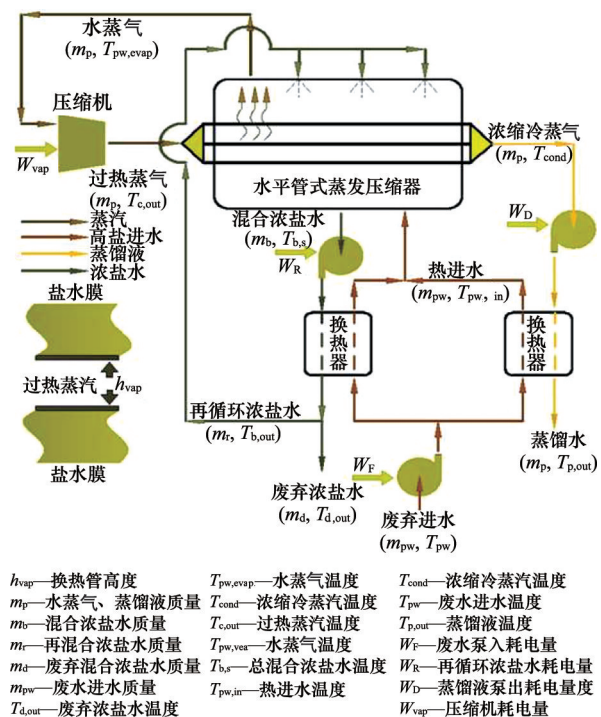


图3 机械蒸汽压缩过程原理

Fig. 3 Scheme of the mechanical vapor compression process

该方法工作原理简单,即利用电机驱动开路加热泵,将电能转换成热能以加热高盐度废水而使水蒸发,再通过压缩机使水蒸气凝结成水。通常,机械蒸汽压缩系统包含蒸发器、蒸汽压缩机和热交换器。首先,高盐度水经过热交换器

预热后进入蒸发器,与沉积在蒸发器中的盐分混合形成浆液。一部分浆液用于去除沉积的不溶固体,另一部分浆液被传送并喷淋于蒸发器内热交换管上,水分被加热成水蒸气。在蒸汽压缩机的抽吸作用下,水蒸气通过热交换管进行热交换并凝结成液态水,而未凝结的水蒸气将进行二次压缩。此后,通过泵将凝结水和盐碱水运出蒸发器,同时经过热交换器与待处理的高盐度水进行热交换。Veza等^[30]将经典的机械蒸汽压缩方法用于海水淡化,其蒸发器的操作温度为60°C,压缩比为1.1,淡水回收率约为40%。

目前,全球已有200套机械蒸汽压缩系统用于重油生产和海水淡化企业^[31]。在重油生产的废水治理中,机械蒸汽压缩技术以其操作简单、设备成本低、对废水的TDS要求较低、所得再生水的纯度较高、适于工业级脱盐等特点而优于传统的水体软化、过滤、弱酸阳离子交换等方法。现有的机械蒸汽压缩系统处理高盐度废水(TDS值为64000 mg/L)的能力约为每套每天600 m³,回收率为30%,能耗为13.6 kW·h/m³。在海水淡化领域,机械蒸汽压缩技术的海水处理能力约为每套每天500 m³,回收率为40%,能耗为10.4~11.2 kW·h/m³。与传统的膜分离技术相比,机械蒸汽压缩技术具有更强的耐污能力,因而减少了废水预处理的费用。然而,机械蒸汽压缩技术仍存在一些不足,如虽然该技术所需操作温度(约60°C)低于传统蒸馏方法,但仍需要消耗大量电能,能耗约为10.4~13.6 kW·h/m³^[29,30];另外,该技术的产能较低,日处理水量约为5000~6000 m³^[34]。

机械蒸汽压缩技术可用于页岩气废水的再生。美国Fountain Quail公司正利用该技术处理页岩气压裂返排水,热交换效率是影响其能耗的主要因素。为提高能源效率,该公司回收蒸发或浓缩过程中损失的热量,然后用于另外的蒸发过程。经过处理,返排水中的水分以纯净的蒸馏水形式被回收再利用,而压裂过程中所有的污染物和残留物则被浓缩成盐溶液。为了减少返排水在运输过程中的费用,移动式蒸汽压缩技术(MoVap)的兴起实现了在页岩气井原位处理废水至TDS值低于500 mg/L。

2.2.2 膜蒸馏技术

膜蒸馏是一项耦合传热和传质过程,并利用低级热驱动分离的新兴技术。根据蒸汽压差的产生方式和蒸汽压缩方式不同,膜蒸馏法又可细分为直接接触式、气隙式、脱气式、真空式膜蒸馏^[35]。其中,直接接触式是最简单和最常用的膜蒸馏方式,它被广泛用于不含易挥发溶质的液体脱盐和纯化。如图4^[36]所示,当废水在疏水微孔膜的一侧流动时,水蒸气在局部蒸汽压差的驱动下透过微孔膜膜孔向另一侧扩散。该技术的核心是微孔膜的疏水性致使液态废水难以润湿膜孔而被阻隔于微孔膜的一侧,同时保证水蒸气透过而被收集成纯水,以实现废水再生。为了改善膜蒸馏的水通量,科学家们研发出新型微孔膜,包括双层亲-疏水聚丙烯腈-聚偏氟乙烯(PVDF)中空纤维膜^[37]、单层海绵状PVDF中空纤维膜^[38]、超薄单层PVDF中空纤维膜^[39]、复合PVDF中空纤维

膜^[40,41],以及单层PVDF-聚四氟乙烯(PTFE)中空纤维膜^[42]。

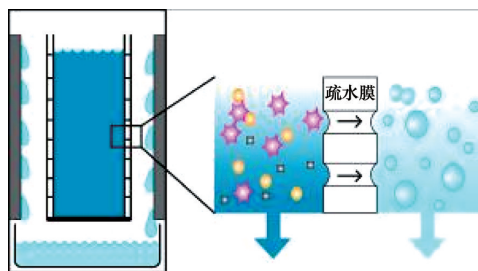


图4 膜蒸馏技术原理

Fig. 4 Scheme of membrane distillation process

膜蒸馏效率主要受废水和渗透水之间的温差、溶质组成的性质、废水的盐度等因素的影响。首先,依据Clausius-Clapeyron关系,蒸汽压的对数与温度的倒数成正比。在渗透水为常温的情况下,预处理废水的温度越高,所产生的蒸汽压差越大,蒸汽通量呈指数式增加,从而提高膜蒸馏效率^[43]。其次,溶质组成的性质可能改变微孔膜的润湿性和膜孔连通性,进而影响膜蒸馏效率。例如,当废水中含有乙醇等具有挥发性和水溶性的溶质时,这类溶质不仅容易受热挥发而透过微孔膜引发渗透水的二次污染,而且能降低废水的表面张力,改善微孔膜的润湿性,导致废水直接穿透微孔膜而造成膜蒸馏过程失效。含表面活性剂等溶质的废水同样存在降低微孔膜疏水性的问题^[36,44]。由于膜蒸馏用膜材料为疏水性,依据疏水相互作用,易遭受油、脂等物质粘附、沉积于微孔膜表面,直接表现为膜孔堵塞和润湿、水通量下降、传热和传质阻力增加等,最终造成膜蒸馏效率降低的不良现象。相比之下,废水盐度对膜蒸馏水通量的影响较小^[35,45]。Al-Obaidani等^[43]研究表明,当TDS值从35000 mg/L增加至75000 mg/L时,渗透水通量仅下降5%。

相比于机械蒸汽压缩法,膜蒸馏法可用热能替代电能,能耗约为680 kW·h/m³,回收能量的情况下能耗可降低至40 kW·h/m³。另外,膜蒸馏法对废水盐度的要求较低,适用于高盐度页岩气废水的再生处理。但是,疏水膜的润湿和污染问题将是限制膜蒸馏法应用的最大问题^[46]。如果直接运用膜蒸馏法处理页岩气废水,随着处理时间延长,碳酸钙等无机沉淀物将沉积于膜孔表面,由此增强了疏水膜的亲水性,势必降低膜蒸馏效率。

2.2.3 反渗透与正渗透技术

反渗透和正渗透技术是目前海水淡化领域中的两种水处理方法,主要用于高效截留水体中尺寸小于1 nm的小分子物质,适用于盐碱水脱盐^[47-50]。反渗透和正渗透的技术原理是在驱动力的作用下,盐碱水中的水分子从渗透膜的一侧向另一侧扩散,截留无机盐和有机小分子等污染物,以达到纯化水体的目的。然而,两者的驱动力决定了它们各自获取纯水的方式。如图5所示,反渗透是利用外界施加的压力克服由渗透膜两侧水体的盐度差引起的渗透压差,推动水分子逆

渗透压方向扩散,由此直接获得纯水。相比之下,正渗透的脱盐过程一般包括汲取液的稀释和纯水再生两个步骤。首先,正渗透借助渗透膜两侧水体的渗透压差自发驱动水分子由给水(低盐度、低渗透压)向汲取液(高盐度、高渗透压)扩散,然后除去汲取液中的盐分而获得纯水。正渗透的本质在于不同浓度的溶液之间存在化学势差^[47],这就要求汲取液的盐度高于给水,而且汲取液的盐分应易于除去。

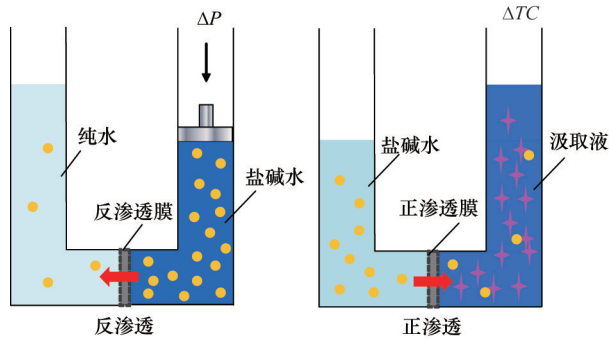


图5 反渗透和正渗透过程示意

Fig. 5 Scheme of reverse osmosis and forward osmosis processes

反渗透和正渗透在水处理应用中各具特色,而且与它们的工作原理相关,如表3所示。反渗透的水处理过程较为简单,但是需要提供外压,从而要求反渗透膜具备更优良的耐压性^[51]。基于此,反渗透可处理的废水盐度将受限于反渗透膜的耐压程度。另一方面,反渗透膜的抗污染性至关重要,在外界压力的推动下,污染物更倾向于在膜表面紧密堆积而造成不可逆的膜污染问题,因而膜表面抗污染改性是当前反渗透技术的研究热点之一。Miller等^[52]采用多巴胺沉积法修饰超滤膜和反渗透膜,提高其表面亲水性,然后用于页岩气的废水处理,在抗污染性能方面取得了良好的效果。对比而言,正渗透应用渗透压差取代外压,可通过简单和廉价的低压装置实现高盐度给水的脱盐,给水的TDS值可高达70000 mg/L^[53,54]。正渗透的低压操作可以减少分离膜的不可逆污染^[55],有利于提高水处理效率、降低给水预处理和膜后处理的成本和能耗、延长渗透膜的长期服役性能。Hickenbottom等^[56]采用商品HTI醋酸纤维素正渗透膜回收美国路易斯安那州北部的页岩气开采废水,结果表明正渗透可获得很高的有机和无机污染物的截留率,纯水回收率超过80%,而且膜污染可逆,并可通过渗透反冲洗有效清洗正渗透膜。不仅如此,正渗透易于集成模块化的水处理系统,而且在不需要外接电源的情况下用于页岩气井原位处理废水。

表3 反渗透与正渗透的比较

Table 3 Comparison between reverse osmosis and forward osmosis

渗透方式	驱动力	纯水获取方式	耐压性要求	抗污染性要求	海水淡化能耗/ (kW·h·m ⁻³) ^[57]	废水的TDS值/ (mg·L ⁻¹)
反渗透	外压,如水压	直接过滤	高	高	5	<40000
正渗透	化学势差或 渗透压差	先渗透汲取,再 去除汲取溶质	适中	适中	1	>70000

正渗透技术的关键之一是正渗透膜。用于处理页岩气废水或者高TDS含量废水的正渗透膜类型包括商业HTI醋酸纤维素膜(CTA)和聚酰胺薄膜复合膜(TFC-FO)。商业HTI膜由三醋酸纤维素膜和聚酯支撑层复合制备而成,厚度约为50 μm。该膜能在高有机质和悬浮固体含量等恶劣条件下有效使用,而且其良好的亲水性可有效降低污染和减小内浓差极化程度,但是仍存在易溶胀和分离选择层过厚(10~20 μm)的不足。界面聚合膜主要采用聚砜、聚醚砜等聚合物在聚酯无纺布表面构建不对称膜,而后采用界面聚合方法形成聚酰胺活性薄膜。与商业HTI膜相比,该类膜的分离选择层较薄,可有效提高渗透通量,但是其亲水性较弱、易受污染。因而,有效提高现有正渗透膜的综合性能至关重要。另一方面,正渗透用于水处理还与汲取液的配制和汲取溶质的选择密切相关。其中,汲取溶质需要满足能产生较高的渗透压、反向通量小、易于分离或浓缩、操作低成本、安全清洁等要求。根据纯水回收方式,汲取溶质主要分为牺牲型和回收型两大类。牺牲型溶质是利用汲取溶质受热分解为易挥发气体(如

CO₂或SO₂)而使纯水再生^[54,58-61]。例如,McGinnis^[62]公开了新型汲取溶质(如KNO₃和SO₂)用于海水脱盐的专利,他巧妙地利用了KNO₃在水中的溶解度随温度的变化,即饱和KNO₃水溶液在冷却过程中析出晶体。而稀释后的KNO₃水溶液再用于以SO₂水溶液作为汲取液的二次正渗透过程中,然后通过加热等方法去除SO₂而获得纯水。此外,CO₂和NH₃也可作为汲取溶质。将两者同时溶于水可得到碳酸氢铵(NH₄HCO₃),即一种强水溶性和易受热分解的溶质。McCutcheon等^[54,63,64]以NH₄HCO₃水溶液作为汲取液用于正渗透过程,并获得了较高的水通量和纯水回收率。回收型溶质是根据溶质尺寸选择反渗透^[65-68]、纳滤^[69,70]、超滤^[71]等方法回收稀释后的汲取溶质而获得纯水。常用的回收型溶质包括水溶性盐(如NaCl、KCl、CaCl₂、MgCl₂、MgSO₄、Na₂SO₄、C₆H₁₂O₆)^[68,70,72]和合成材料(如磁性纳米颗粒、响应性聚合物水凝胶和聚电解质等)^[61,67]等。前者主要用反渗透和纳滤等方法回收,而后的尺寸较大,可选择超滤收集。钟台生^[73]综述了正渗透汲取液的选择依据、分类、应用等方面的研究进展。

相比之下,正渗透更适于页岩气生产废水的再生处理。第一,正渗透的膜污染较弱,适用于组分复杂的页岩气废水处理。第二,正渗透对废水盐度的限制较少,选择合适的汲取液用以处理盐度较高的页岩气废水。值得注意的是,为了获取较大的渗透压和便于纯水回收,汲取溶质一般选择热分解牺牲型。 NH_3/CO_2 组合是目前最常用的热分解型溶质,制得的汲取液可获得渗透压大于 $2.02 \times 10^7 \text{ Pa}^{[63]}$,而且可在较为温和的条件下(温度低于 60°C , $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$)分解成气体,还可回收再利用。此外,该溶质可用于高盐度废水的脱盐(TDS值约为 $140000 \text{ mg/L}^{[63]}$)。最近,McGinnis等^[74]采用聚酰胺薄膜复合正渗透膜,以 NH_3/CO_2 组合正渗透脱盐技术处理马塞勒斯页岩气生产废水。该废水的TDS值为 $(73000 \pm 4200) \text{ mg/L}$,平均 CaCO_3 硬度为 $(17000 \pm 3000) \text{ mg/L}$ 。经过预处理和正渗透过滤后,纯水回收率为 $(64 \pm 2.2)\%$,纯水的TDS值为 $(300 \pm 115) \text{ mg/L}$ 。第三,正渗透处理页岩气废水的能耗低。McGinnis等^[74]提出的处理系统所需要消耗的热能为 $(275 \pm 12) \text{ kW} \cdot \text{h/m}^3$,低于同等条件下单级机械蒸汽压缩法能耗的42%。不仅如此,正渗透消耗的能量以低级的热能为主。

除此之外,不同膜种类(如超滤膜、纳滤膜、陶瓷膜)之间的膜组合技术也逐渐被应用于页岩气开采废水的预处理或深度处理^[52,58,75,76]。Jiang等^[75]就曾结合陶瓷膜过滤技术和离子交换技术解决马塞勒斯页岩气开采的返排水污染问题。此外,正渗透相关的组合技术在页岩气开采废水处理和回用中也有潜在的应用前景,如Li等^[77]报道了采用正渗透和真空膜蒸馏组合处理页岩气废水,其出水水质与市场矿泉水相当。不仅如此,正渗透与其他组合技术在高TDS处理领域具有广阔前景,包括正渗透-超高温反应^[78],正渗透-多级闪蒸/多效应蒸馏^[79]等技术。

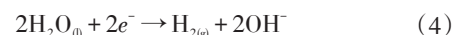
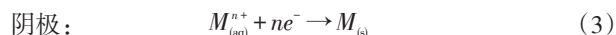
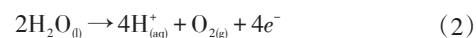
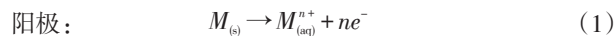
2.3 废水再生的化学方法

废水的重复使用和物理再生是从废水利用和回收的角度提出的页岩气生产废水处理方案。但是,它们不能从根本上消除废水中的有毒有害污染物。废水再生的化学方法则致力于除去废水中的污染物而实现水净化,主要包括电絮凝技术和臭氧催化氧化技术。

2.3.1 电絮凝技术

电絮凝技术是一项结合电化学、化学混凝和气浮的交叉水处理技术,已被广泛应用于食品、化工、石油等领域的有机污染物去除、废水脱氟和有毒重金属消除。其工作原理:在电源的作用下,电絮凝反应器发生电极反应;利用铁板或铝板作为反应器的阳极,经电解后阳极失去电子,发生氧化反应而产生铁离子或铝离子,如式(1)~式(4)所示;在合适的pH值条件下,经过水解、聚合及亚铁的氧化反应生成一系列铁或铝的羟基络合物、多核羟基络合物和氢氧化物作为絮凝剂;絮凝剂通过压缩双电层、吸附架桥、集卷网捕等作用使污水中的胶体污染物、悬浮物失去稳定性,并聚集吸附形成大

絮体;阴极产生的氢气形成微小的气泡吸附在絮体表面,使其上升至液体表面,最终与水分离而实现污染物的去除^[80]。



其中, M 为化学物质,下标s、aq、l、g分别为固态、水溶液、液态、气态。

电絮凝技术的核心与化学混凝相似,但其废水处理的效率更高、成本更低^[81],而且便于运载和操作。此外,该技术对污染物的种类要求不高,但在重金属(如铬、镉、铜、锌、砷)处理方面的优势胜于有机污染物,多用于复杂组分废水的前处理。更重要的是,电絮凝还常与其他技术联用以结合两者的优势达到深度处理废水的效果。例如,电絮凝与反渗透联用可以利用电絮凝预处理废水预防反渗透膜的污染^[82]。美国Halliburton公司推出的CleanWave技术是用车载电絮凝装置破坏页岩气开采产生的返排水中胶状物质的稳定分散状态。将返排水送入装置后,阳极释放的正电离子与胶状颗粒的负电离子结合并产生凝聚,另一方面,阴极产生的微小气泡附着在絮凝物促使较轻者漂浮到水面,再由分离器除去,而较重者则沉到水底排出。

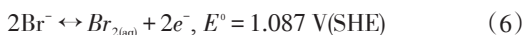
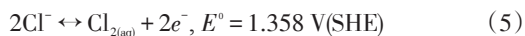
2.3.2 臭氧催化氧化技术

臭氧催化氧化技术是结合臭氧和催化剂催化氧化过程中生成羟基自由基的强氧化性来降解芳香族化合物和难降解的有机污染物。尽管臭氧的氧化电位(2.07 V)远高于常用的化学氧化剂,有很强的氧化能力,但单纯的臭氧氧化技术对污染物的去除具有选择性,一般优先去除反应速率快的污染物。因而,臭氧通常与催化氧化技术联用。其中,臭氧与负载了催化剂的活性炭联用,由催化反应器、空气气源处理系统、冷却水系统、臭氧发生器等部件组成,可用来去除页岩气开采产生的返排水中的难降解有机物和细菌。美国Ecosphere公司采用该处理方式辅以超声波催化,在不使用化学药剂的情况下,利用臭氧破坏细胞壁,从而杀灭细菌、抑制结垢。该装置还可用车载运输,具有很高的灵活性,有利于根据页岩气开采的区域性特征,调节处理速率而满足当地环境要求。

2.4 其他方法

页岩气废水中含有少量的溴(约 1 g/L)即对人体造成危害,因而有必要消除该部分溴^[83]。由于废水中同时含有大量的氯(表2),早期的银负载活性炭气凝胶吸附法和铝共沉淀法将优先去除氯,而溴的选择去除效率较差。其次,热蒸馏($2142 \text{ kJ/g}(\text{Br})$)、反渗透($11 \text{ kJ/g}(\text{Br})$)、纳滤、电渗析、电容去离子($412 \text{ kJ/g}(\text{Br})$)等脱盐过程用于除溴的能耗较大,远高于理论值($1.3 \text{ kJ/g}(\text{Br})$)。Sun等^[84]提出电解氧化法选择性地去除页岩气废水中的少量溴,将含溴废水置于电解器中,并用阳离子渗透膜将阴极和阳极隔开。此时,溴离子在阴极中被

氧化成溴,然后以气体形式脱离电极,再用碘化钾还原回收。该方法可以选择性去除溴的原因在于溴离子的氧化电势能(E^0 ,由标准氢电极SHE确定)低于氯,如式(5)~式(6)所示,因而可优先并完全消除溴离子。其另一大特点还在于高盐度的废水可作为天然电解液而用于电化学反应,从而降低能耗。



3 结论

全球高度重视页岩气的勘探和开采,随着其开采规模不断增大,由此带来的以返排水为主的废水污染问题日益严峻。为了满足生态环境发展的需要,选择能耗低、处理周期短、效率高、成本适中的返排水处理技术对于页岩气开发的可持续性具有重要意义。另一方面,返排水具有溶解性固体含量高、悬浮物含量高、成分复杂、不易降解、间歇式排放等特点。本文从返排水的特点出发,总结了适用于返排水处理的技术方法的基本原理和优势,为页岩气的良性开发提供了理论基础。

综合而言,目前提出的每项技术各具特色,但又存在各自的弊端。例如,重复使用法的使用次数有限,更重要的是污染物的复杂性将造成环境的不可预测污染风险。机械蒸汽压缩法和膜蒸馏法的处理效率依赖于返排水的组成,前者不适用于含有多种水的共沸物体系,而后者则受制于表面活性剂及乙二醇、异丙醇等低沸点溶剂。膜蒸馏法、反渗透、正渗透等涉及分离膜的技术,在应用过程中都存在不同程度的膜污染问题,由此制约了它们的水处理效率和应用范围。此外,电絮凝技术和臭氧催化氧化技术等化学方法通常需要后处理以去除污染物沉淀。

为了最大化地发挥各项技术的优势,尽可能弱化它们的不足,同时灵活应对返排水的成分复杂性,采用两项或两项以上技术结合的方法,即杂化水处理系统将成为未来发展的方向。Abdulgader等^[85]指出,离子交换与压力驱动的膜分离技术杂化用于水处理,可以达到有效减少膜污染、选择性去除污染物、降低脱盐成本等目的。例如,Jiang等^[75]结合微滤、超滤陶瓷膜分离法和离子交换法可有效去除马塞勒斯页岩气返排水中100%的悬浮物和99%以上的溶解性固体,并且控制成本约为18.4美元/ m^3 ,比预算成本低40%~70%。另一方面,返排水的TDS值很高,往往降低了其重复使用的效率和次数,并且限制了废水处理技术的选择范围,如反渗透技术对此类废水的处理能力有限,因而有必要引入适当的预处理过程,以保证水处理过程正常运行。

参考文献(References)

[1] Kerr R A. Natural gas from shale bursts onto the scene[J]. *Science*, 2010, 328(5986): 1624-1626.

[2] Rozell D J, Reaven S J. Water pollution risk associated with natural gas extraction from the marcellus shale[J]. *Risk Analysis*, 2012, 32(8): 1382-1393.

[3] Ekstrom V. The future of natural gas[R]. Massachusetts, USA: Massachusetts Institute of Technology, 2011.

[4] 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.

[5] Gaudlip A W, Paugh L O, Hayes T D. Marcellus shale water management challenges in pennsylvania[C]//Proceedings of SPE Shale Gas Production Conference. Texas, USA: Society of Petroleum Engineers, 2008.

[6] Thakre P, Shernkar L. Building momentum for advanced water technology solutions: The marcellus effect[R]. San Francisco, CA: The Artemis Project, 2011.

[7] Vidic R D, Brantley S L, Vandenbossche J M, et al. Impact of shale gas development on regional water quality[J]. *Science*, 2013, 340(6134): 1288-1288.

[8] 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.

[9] Council G W P, Consulting A. Modern shale gas development in the United States: A primer[M]. Oklahoma City: Ground Water Protection Council, 2009: 96.

[10] Kargbo D M, Wilhelm R G, Campbell D J. Natural gas plays in the marcellus shale: Challenges and potential opportunities[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(15): 5679-5684.

[11] Wilson J M, Van Briesen J M. Oil and gas produced water management and surface drinking water sources in pennsylvania[J]. *Environmental Practice*, 2012, 14: 288-300.

[12] Alley B, Beebe A, Rodgers J, Jr, et al. Chemical and physical characterization of produced waters from conventional and unconventional fossil fuel resources[J]. *Chemosphere*, 2011, 85(1): 74-82.

[13] Struchtemeyer C G, Elshahed M S. Bacterial communities associated with hydraulic fracturing fluids in thermogenic natural gas wells in north central texas, USA[J]. *Fems Microbiology Ecology*, 2012, 81(1): 13-25.

[14] Bonapace J, Giglio M, Moggia J, et al. Water conservation: Reducing fresh water consumption by using produced water for base fluid in hydraulic fracturing—case histories in argentina[C]//Proceedings of SPE Latin America and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Mexico: Society of Petroleum Engineers of AIME (SPE), 2012.

[15] Howarth R W, Santoro R, Ingraffea A. Methane and the greenhouse-gas footprint of natural gas from shale formations[J]. *Climatic Change*, 2011, 106(4): 679-690.

[16] Howarth R W, Santoro R, Ingraffea A. Venting and leaking of methane from shale gas development: Response to Cathles et al[J]. *Climatic Change*, 2012, 113(2): 537-549.

[17] Tollefson J. Gas drilling taints groundwater[J]. *Nature*, 2013, 498(7455): 415-416.

[18] Qiu J. Environmental science china to spend billions cleaning up groundwater[J]. *Science*, 2011, 334(6057): 745-745.

[19] 雷鸣, 曾敏, 王利红, 等. 湖南市场和污染区稻米中As、Pb、Cd污染及其健康风险评价[J]. *环境科学学报*, 2010, 30: 2314-2320.

Lei Ming, Zeng Min, Wang Lihong, et al. Arsenic, lead, and cadmium

- pollution in rice from Hunan markets and contaminated areas and their health risk assessment[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010, 30: 2314-2320.
- [20] 王玉梅, 党俊芳. 油气田地区的地下水污染分析[J]. *地质灾害与环境保护*, 2000, 11: 271-273.
Wang Yumei, Dang Junfang. Groundwater contamination analysis of oil and gas region[J]. *Journal of Geological Hazards and Environment Preservation*, 2000, 11: 271-273.
- [21] Zeng G M, Chen M, Zeng Z T. Shale gas: Surface water also at risk[J]. *Nature*, 2013, 499(7457): 154-154.
- [22] Ferrar K J, Michanowicz D R, Christen C L, et al. Assessment of effluent contaminants from three facilities discharging marcellus shale wastewater to surface waters in pennsylvania[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(7): 3472-3481.
- [23] Olmstead S M, Muehlenbachs L A, Shih J S, et al. Shale gas development impacts on surface water quality in pennsylvania[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(13): 4962-4967.
- [24] Entekin S, Evans-White M, Johnson B, et al. Rapid expansion of natural gas development poses a threat to surface waters[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2011, 9(9): 503-511.
- [25] Williams H F L, Havens D L, Banks K E, et al. Field-based monitoring of sediment runoff from natural gas well sites in Denton County, Texas, USA[J]. *Environmental Geology*, 2008, 55(7): 1463-1471.
- [26] Moore S L, Cripps C M. Bacterial survival in fractured shale-gas wells of the Horn River Basin[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2012, 51(4): 283-289.
- [27] World Health Organization. Environmental health criteria 216: Disinfectants and disinfectant byproducts[R]. Geneva: World Health Organization, 2000.
- [28] Rassenfoss S. From flowback to fracturing: Water recycling grows in the marcellus shale[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 2011, 63: 48-51.
- [29] Koren A, Nadav N. Mechanical vapour compression to treat oil field produced water[J]. *Desalination*, 1994, 98(1-3): 41-48.
- [30] Veza J. Mechanical vapour compression desalination plants: A case study [J]. *Desalination*, 1995, 101(1): 1-10.
- [31] Zimmerman Z. Development of large capacity high efficiency mechanical vapor compression (MVC) units[J]. *Desalination*, 1994, 96(1-3): 51-58.
- [32] 李清方, 刘中良, 庞会中, 等. 基于机械蒸汽压缩蒸发的油田污水脱盐系统及分析[J]. *化工学报*, 2011, 62(7): 1963-1969.
Li Qingfang, Liu Zhongliang, Pang Huizhong, et al. Process simulation and analysis of mechanical vapor compression based on oilfield waste water desalination systems[J]. *CIESC Journal*, 2011, 62(7): 1963-1969.
- [33] Shaffer D L, Arias Chavez L H, Ben-Sasson M, et al. Desalination and reuse of high-salinity shale gas produced water: Drivers, technologies, and future directions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(17): 9569-9583.
- [34] Lukic N, Diezel L L, Fröba A P, et al. Economical aspects of the improvement of a mechanical vapour compression desalination plant by dropwise condensation[J]. *Desalination*, 2010, 264(1/2): 173-178.
- [35] Alkudhiri A, Darwish N, Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review[J]. *Desalination*, 2012, 287: 2-18.
- [36] El-Bourawi M S, Ding Z, Ma R, et al. A framework for better understanding membrane distillation separation process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 285(1/2): 4-29.
- [37] Bonyadi S, Chung T S. Flux enhancement in membrane distillation by fabrication of dual layer hydrophilic-hydrophobic hollow fiber membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 306(1/2): 134-146.
- [38] Bonyadi S, Chung T S, Rajagopalan R. A novel approach to fabricate macrovoid-free and highly permeable PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation[J]. *AIChE Journal*, 2009, 55(3): 828-833.
- [39] Wang K Y, Chung T S, Gryta M. Hydrophobic pvdf hollow fiber membranes with narrow pore size distribution and ultra-thin skin for the fresh water production through membrane distillation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(9): 2587-2594.
- [40] Wang K Y, Foo S W, Chung T S. Mixed matrix pvdf hollow fiber membranes with nanoscale pores for desalination through direct contact membrane distillation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(9): 4474-4483.
- [41] Wang K Y, Yang Q, Chung T S, et al. Enhanced forward osmosis from chemically modified polybenzimidazole (PBI) nanofiltration hollow fiber membranes with a thin wall[J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, 64(7): 1577-1584.
- [42] Teoh M M, Chung T S. Membrane distillation with hydrophobic macrovoid-free pvdf-ptfe hollow fiber membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 66(2): 229-236.
- [43] Al-Obaidani S, Curcio E, Macedonio F, et al. Potential of membrane distillation in seawater desalination: Thermal efficiency, sensitivity study and cost estimation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 323(1): 85-98.
- [44] Lawson K W, Lloyd D R. Membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 124(1): 1-25.
- [45] Meindersma G W, Guijt C M, De Haan A B. Desalination and water recycling by air gap membrane distillation[J]. *Desalination*, 2006, 187(1-3): 291-301.
- [46] 代婷, 武春瑞, 吕晓龙, 等. 腐殖酸聚集体对膜蒸馏过程膜污染的作用机理[J]. *化工学报*, 2012, 63(5): 1574-1583.
Dai Ting, Wu Chunrui, Lü Xiaolong, et al. Effect of aggregated humic acid on membrane fouling in direct contact membrane distillation[J]. *CIESC Journal*, 2012, 63(5): 1574-1583.
- [47] Cath T Y, Childress A E, Elimelech M. Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 281(1/2): 70-87.
- [48] Linares R V, Yangali-Quintanilla V, Li Z Y, et al. Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane[J]. *Water Research*, 2011, 45(20): 6737-6744.
- [49] Hoover L A, Phillip W A, Tiraferri A, et al. Forward with osmosis: Emerging applications for greater sustainability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(23): 9824-9830.
- [50] 王亚琴, 徐铜文, 王焕庭. 正渗透原理及分离传质过程浅析[J]. *化工学报*, 2013, 64(1): 252-260.
Wang Yaqin, Xu Tongwen, Wang Huanting. Forward osmosis membrane process and its mass transport mechanisms[J]. *CIESC Journal*, 2013, 64(1): 252-260.
- [51] Greenlee L F, Lawler D F, Freeman B D, et al. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges[J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2317-2348.
- [52] Miller D J, Huang X, Li H, et al. Fouling-resistant membranes for the

- treatment of flowback water from hydraulic shale fracturing: A pilot study[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 437: 265–275.
- [53] Martinetti C R, Childress A E, Cath T Y. High recovery of concentrated brines using forward osmosis and membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 331(1/2): 31–39.
- [54] McCutcheon J R, McGinnis R L, Elimelech M. A novel ammonia-carbon dioxide forward (direct) osmosis desalination process[J]. *Desalination*, 2005, 174(1): 1–11.
- [55] Lee S, Boo C, Elimelech M, et al. Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 365(1/2): 34–39.
- [56] Hickenbottom K L, Hancock N T, Hutchings N R, et al. Forward osmosis treatment of drilling mud and fracturing wastewater from oil and gas operations[J]. *Desalination*, 2013, 312: 60–66.
- [57] Khaydarov R A, Khaydarov R R. Solar powered direct osmosis desalination[J]. *Desalination*, 2007, 217(1–3): 225–232.
- [58] Wang K Y, Teoh M M, Nugroho A, et al. Integrated forward osmosis – membrane distillation (FO–MD) hybrid system for the concentration of protein solutions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(11): 2421–2430.
- [59] McGinnis R L, McCutcheon J R, Elimelech M. A novel ammonia-carbon dioxide osmotic heat engine for power generation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 305(1/2): 13–19.
- [60] Li D, Zhang X, Yao J, et al. Composite polymer hydrogels as draw agents in forward osmosis and solar dewatering[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(21): 10048–10056.
- [61] Ge Q, Wang P, Wan C, et al. Polyelectrolyte-promoted forward osmosis-membrane distillation (FO–MD) hybrid process for dye wastewater treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(11): 6236–6243.
- [62] McGinnis R L. Osmotic desalination process: US, 6391205 B1[P]. 2013–11–25.
- [63] McCutcheon J R, McGinnis R L, Elimelech M. Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: Influence of draw and feed solution concentrations on process performance[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 278(1/2): 114–123.
- [64] McGinnis R L, Elimelech M. Energy requirements of ammonia-carbon dioxide forward osmosis desalination[J]. *Desalination*, 2007, 207(1–3): 370–382.
- [65] Ling M M, Chung T S. Novel dual-stage fo system for sustainable protein enrichment using nanoparticles as intermediate draw solutes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 372(1/2): 201–209.
- [66] Zhao S, Zou L. Effects of working temperature on separation performance, membrane scaling and cleaning in forward osmosis desalination[J]. *Desalination*, 2011, 278(1–3): 157–164.
- [67] Yangali-Quintanilla V, Li Z, Valladares R, et al. Indirect desalination of red sea water with forward osmosis and low pressure reverse osmosis for water reuse[J]. *Desalination*, 2011, 280(1–3): 160–166.
- [68] Bamaga O A, Yokochi A, Beaudry E G. Application of forward osmosis in pretreatment of seawater for small reverse osmosis desalination units [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2009, 5(1–3): 183–191.
- [69] Zhao S, Zou L, Mulcahy D. Brackish water desalination by a hybrid forward osmosis-nanofiltration system using divalent draw solute[J]. *Desalination*, 2012, 284: 175–181.
- [70] Tan C H, Ng H Y. A novel hybrid forward osmosis – nanofiltration (FO–NF) process for seawater desalination: Draw solution selection and system configuration[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2010, 13(1–3): 356–361.
- [71] Ling M M, Chung T S. Desalination process using super hydrophilic nanoparticles via forward osmosis integrated with ultrafiltration regeneration[J]. *Desalination*, 2011, 278(1–3): 194–202.
- [72] Achilli A, Cath T Y, Childress A E. Power generation with pressure retarded osmosis: An experimental and theoretical investigation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 343(1/2): 42–52.
- [73] Ge Q, Ling M, Chung T-S. Draw solutions for forward osmosis processes: Developments, challenges, and prospects for the future[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 442: 225–237.
- [74] McGinnis R L, Hancock N T, Nowosielski-Slepowron M S, et al. Pilot demonstration of the NH₃/CO₂ forward osmosis desalination process on high salinity brines[J]. *Desalination*, 2013, 312: 67–74.
- [75] Jiang Q Y, Rentschler J, Perrone R, et al. Application of ceramic membrane and ion-exchange for the treatment of the flowback water from marcellus shale gas production[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 431: 55–61.
- [76] Mondal S, Wickramasinghe S R. Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 322(1): 162–170.
- [77] Li X M, Zhao B L, Wang Z W, et al. Water reclamation from shale gas drilling flow-back fluid using a novel forward osmosis-vacuum membrane distillation hybrid system[J/OL]. *Water Science & Technology* [2014–03–26]. <http://www.iwaponline.com/wst/up/wst201403.htm>.
- [78] Park M Y, Kim E S. Thermodynamic evaluation on the integrated system of VHTR and forward osmosis desalination process[J]. *Desalination*, 2014, 337: 117–126.
- [79] Altaee A, Mabrouk A, Bourouni K. A novel forward osmosis membrane pretreatment of seawater for thermal desalination processes[J]. *Desalination*, 2013, 326: 19–29.
- [80] Mollah M Y A, Morkovsky P, Gomes J A G, et al. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 114(1–3): 199–210.
- [81] Akbal F, Camcı S. Comparison of electrocoagulation and chemical coagulation for heavy metal removal[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2010, 33(10): 1655–1664.
- [82] Den W, Wang C J. Removal of silica from brackish water by electrocoagulation pretreatment to prevent fouling of reverse osmosis membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 59(3): 318–325.
- [83] States S, Casson L, Cypriach G, et al. Bromide in the Allegheny river and THMS in Pittsburgh drinking water: A link with marcellus shale drilling [R]. Phoenix, AZ: University of Pittsburgh School of Engineering, 2011.
- [84] Sun M, Lowry G V, Gregory K B. Selective oxidation of bromide in wastewater brines from hydraulic fracturing[J]. *Water Research*, 2013, 47(11): 3723–3731.
- [85] Abdulgader H A, Kochkodan V, Hilal N. Hybrid ion exchange: Pressure driven membrane processes in water treatment: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 116: 253–264.

(责任编辑 王媛媛)