

压裂液返排液处理工艺的研究及进展

孙洪洋, 马彩文, 李新雨, 李昱达, 李越, 徐建根

重庆科技大学石油与天然气工程学院, 重庆

收稿日期: 2026年4月30日; 录用日期: 2026年6月3日; 发布日期: 2026年7月3日

摘要

水力压裂是非常规油气藏高效开发的核心技术, 但压裂作业产生的大量返排液成分复杂、矿化度高, 其处理与回用已成为制约行业绿色发展的关键问题。其中, 高价金属离子(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+})广泛存在, 不仅易引发结垢和储层伤害, 还会干扰压裂液体系稳定性, 是影响返排液资源化利用的重要因素。文章系统综述了压裂液返排液处理工艺的研究进展, 重点分析了物理法(如膜分离、吸附及蒸发结晶)、化学法(如混凝沉淀、高级氧化及化学软化)以及生物法在污染物去除与水质调控中的作用机理、适用范围及技术局限, 并将金属离子络合作用作为新兴研究方向加以重点展望。未来研究应聚焦于高选择性、可降解络合材料的开发, 以及与现有处理工艺的协同集成, 以实现压裂液返排液的高效处理与资源化利用。

关键词

压裂液返排液, 高价金属离子, 处理工艺, 返排液回用

Research and Progress on Treatment Technology of Fracturing Flowback Fluid

Hongyang Sun, Caiwen Ma, Xinyu Li, Yuda Li, Yue Li, Jiange Xu

School of Petroleum Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: April 30, 2026; accepted: June 3, 2026; published: July 3, 2026

Abstract

Hydraulic fracturing is a core technology for the efficient development of unconventional oil and gas reservoirs. However, the large volumes of flowback fluid generated during fracturing operations, characterized by complex composition and high salinity, have made its treatment and reuse a critical issue constraining the green development of the industry. Among the various constituents, high-

valence metal ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) are widely present and not only readily cause scaling and reservoir damage but also interfere with the stability of the fracturing fluid system, thereby significantly affecting the resource utilization of flowback fluid. This paper systematically reviews the research progress on treatment technologies for fracturing flowback fluid, with an emphasis on analyzing the mechanisms, applicability, and technical limitations of physical methods (e.g., membrane separation, adsorption, evaporation, and crystallization), chemical methods (e.g., coagulation and precipitation, advanced oxidation, and chemical softening), and biological methods in contaminant removal and water quality regulation. Furthermore, the complexation of metal ions is highlighted and discussed as an emerging research direction. Future studies should focus on the development of highly selective and degradable complexing agents, as well as their synergistic integration with existing treatment processes, to achieve efficient treatment and resource utilization of fracturing flowback fluid.

Keywords

Fracturing Flowback Fluid, High-Valent Metal Ions, Treatment Process, Flowback Fluid Reuse

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

水力压裂是非常规油气藏高效开发的核心技术，压裂液性能对于压裂效果起着决定性作用。然而，压裂作业后产生的大量返排液如何处理，已成为一个兼具环境压力与经济效益双重挑战的行业难题[1]。目前，油田压裂返排液的处理途径主要包括三种：回用于配制压裂液、回注至地层以及达标外排[2]。若采用回注地层的方式，则需对返排液进行多步处理以满足相关注入标准：首先通过投加破胶剂以降低其黏度，再结合絮凝沉降等工艺进一步净化，最后经滤料过滤与杀菌处理，在出水水质达到回注要求后方可回注地层[3]。然而，受季节变化、地层条件及水质波动等多种因素影响，返排液无法全部实现回用。加之压裂返排液的产生量持续增加，能够通过回用配液和回注处理的仅占其中一部分，大部分仍需处理至达标后方可外排。此外，针对压裂返排液的处理工艺复杂繁琐且成本较高[4]。因此，为实现水资源的可持续利用和提升环境保护，将返排液回用于配制新的压裂液是目前最理想的处置方式[5]。然而，返排液中高浓度高价金属离子的存在是制约其回用的核心难题，这些离子会严重干扰压裂液性能，导致黏度降低、携砂能力下降，直接影响压裂效果[6]-[8]。本文归纳了多工艺耦合技术在提高处理效率与降低运行成本方面的应用优势，并重点展望了金属离子络合作用作为新兴研究方向的发展前景。

2. 金属离子对返排液回用的核心制约

2.1. 金属离子的来源与演化特征

压裂返排液是压裂施工液与地层流体长期接触后的复杂混合体系，通常具有高矿化度、高悬浮物及复杂离子共存等特征。其中， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Fe^{3+} 等高价金属离子广泛来源于地层矿物溶解、黏土矿物阳离子交换以及铁质矿物氧化溶出过程。在压裂返排过程中，随着返排时间延长，地层水比例逐渐增加，高价金属离子浓度持续升高，使返排液表现出明显的离子富集特征[9]。

Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 主要来源于碳酸盐矿物(如方解石、白云石)溶解，而 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 则通常来源于黄铁矿、铁氧

化物等含铁矿物的氧化或溶出。此外，压裂液添加剂与地层矿物之间的化学作用也可能促进金属离子的释放。由于返排液经历了复杂的地层-流体耦合作用，其水质组成呈现显著动态变化特征。返排初期以施工液返排为主，离子浓度相对较低；而返排中后期地层水占比提高，多价金属离子迅速富集，导致返排液矿化度和硬度明显升高。

2.2. 金属离子对压裂液的影响机制

1) 电荷屏蔽作用导致聚合物结构塌缩

压裂液增黏剂如瓜胶(HPG)、羧甲基羟丙基瓜胶(CMHPG)及聚丙烯酰胺类聚合物，其增黏能力主要依赖于聚合物分子链在水中的充分伸展及链间缠结形成的空间网络结构。然而，高价金属离子由于具有较高电荷密度，能够显著压缩聚合物分子周围的双电层，削弱链间静电排斥作用，诱导聚合物链发生卷曲与构象塌缩[10]。

2) 配位络合作用干扰交联体系稳定性

高价金属离子还会通过配位络合作用影响压裂液交联体系稳定性。压裂液交联通常依赖硼酸盐或有机的交联剂与聚合物官能团之间形成稳定的三维网络结构，而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Fe^{3+} 能够与聚合物中的羟基、羧基及酰胺基等活性位点发生竞争性络合，占据部分交联位点，从而改变正常交联路径，导致交联延迟、交联不足甚至局部过度交联，进而造成凝胶结构不均一化。其中， Fe^{3+} 更易形成多齿配位结构，导致局部凝胶聚集和体系失稳。此外，金属离子与交联剂之间的竞争反应还会降低交联效率，使压裂液表现出较差的剪切稳定性和耐温性能[11]。

3) 氧化催化作用加速聚合物降解

除络合和沉淀作用外， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 还可能通过氧化还原反应加速聚合物降解过程。在高温条件下，Fe 离子能够参与类 Fenton 反应，生成羟基自由基等强氧化性活性物种，对聚合物主链产生攻击作用，导致分子链断裂及分子量下降。该过程会进一步降低压裂液黏度和耐温性能，并加速体系流变性能衰减[12]。

2.3. 金属离子对返排液规模化回用的制约

高价金属离子的存在显著限制了返排液规模化回用。过高的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及 Fe^{3+} 浓度会导致返排液无法直接用于重复配液，因此现场通常需要通过淡水稀释或预处理降低离子含量。

与此同时，为控制高价金属离子的负面影响，通常需要引入化学软化、螯合、絮凝沉降、氧化及膜分离等处理工艺。这不仅增加了药剂消耗和运行能耗，也提高了返排液处理成本。此外，复杂离子体系还可能导致施工过程中摩阻波动、配液稳定性下降以及设备结垢腐蚀等问题，进一步制约返排液低成本、绿色化和长期稳定回用[13]。

3. 压裂液返排液物理法处理工艺

3.1. 絮凝处理工艺

压裂液返排液絮凝处理工艺是一种基于混凝絮凝原理的常规水处理方法，通过投加无机混凝剂(如聚合氯化铝、聚合硫酸铁)与高分子絮凝剂(如聚丙烯酰胺)，在适宜 pH 和搅拌条件下，利用电中和、吸附架桥及网捕卷扫作用，使返排液中的悬浮物、胶体、有机物及部分多价金属离子聚集形成大颗粒絮体，并通过沉降或气浮实现固液分离，从而降低水体浊度和污染负荷，为后续深度处理提供良好条件[13]，工艺流程如图 1 所示。

崔青龙[14]针对压裂返排液中硼含量超标、影响回用配液或外排的问题，开展了化学氧化-絮凝工艺除硼的研究。通过筛选氧化剂和沉淀剂、优化投加量及预处理条件，并耦合絮凝工艺，确定最佳工艺参数。处理后滤液中硼质量浓度可降至 5 mg/L 以下，满足回用配液要求，部分水样甚至达到农田灌溉标准。

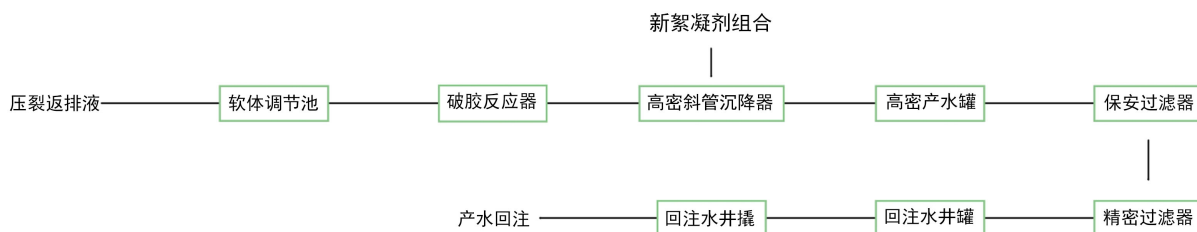


Figure 1. Flocculation treatment process flow [11]

图 1. 絮凝工艺处理流程[11]

赵迎秋等[15]针对煤层气压裂返排液中悬浮物和油含量高、难以直接回注的问题,开发了一种以聚硅酸聚合硫酸铁为混凝剂、丙烯酰胺与丙烯酸-1,2-亚乙酯基三甲基氯化铵共聚物为助凝剂的新型絮凝剂组合。处理后出水悬浮物质量浓度稳定在 6~8 mg/L、油质量浓度 3~5 mg/L、粒径中值 1.4~1.7 μm , 满足 SY/T5329-2022 回注水指标, 可直接回注地层。

童志明等[16]开展了电絮凝法与电氧化法的对比研究,分析了两者在污染物去除率、产气组成、阳极消耗及处理机理等方面的差异。电絮凝法以絮凝和氧化协同作用为主,中间活性物质以 H_2O_2 为主,电氧化法则以 O_3 介导的间接氧化为主;两者产气均以 H_2 为主,但电絮凝产 H_2 更多,电氧化产 H_2S 和 CO_2 更多。综合比较,电絮凝法对压裂返排液的处理效果优于电氧化法。

絮凝处理工艺具有投资低、处理量大、适应性强的优点,能高效降低浊度和部分 COD;也存在产生化学污泥、对溶解性有机物和盐分去除能力差、药剂成本随水质波动等不足,实践中常与氧化破胶等工艺联合使用以提升整体处理效果。

3.2. 高级氧化处理工艺

压裂液返排液的高级氧化处理工艺是以高级氧化工艺(AOPs)为核心,通过产生强氧化性的羟基自由基(OH)等活性物种,对水中难降解有机物(如瓜胶残留、表面活性剂等)进行无选择性氧化分解,将其转化为小分子甚至矿化为 CO_2 和 H_2O ,技术过程图如图 2 所示。常见工艺包括芬顿氧化法、臭氧氧化技术、光催化氧化及电化学氧化技术等。

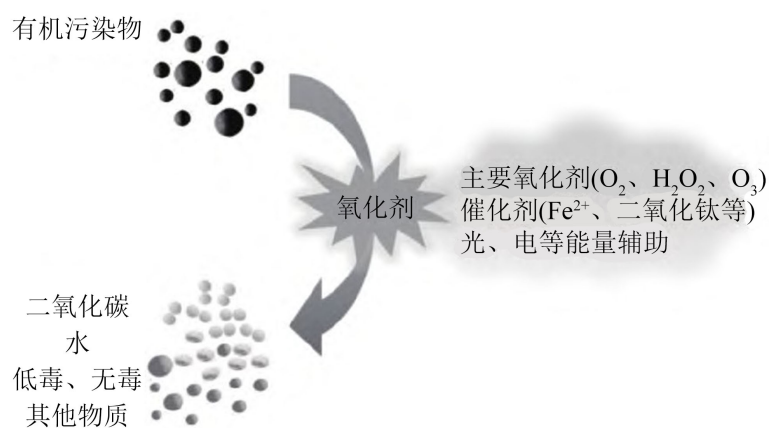


Figure 2. Advanced oxidation technology process [13]

图 2. 高级氧化技术过程[13]

芬顿氧化法处理压裂返排液的核心原理是:在酸性条件下,亚铁离子(Fe^{2+})催化过氧化氢(H_2O_2)分解,产生具有极强氧化能力的羟基自由基(OH)。该自由基能选择性地快速攻击返排液中高分子有机物的不饱

和键和芳香环, 将其氧化分解为小分子中间体, 并最终矿化为二氧化碳和水, 从而实现破胶降黏与 COD 的高效去除[17]。此外, 在传统芬顿氧化法基础上衍生出光芬顿法、电芬顿法等。

臭氧氧化技术处理压裂返排液的原理主要利用臭氧(O_3)自身的强氧化性($E^0 = 2.07 V$), 直接攻击废水中的不饱和键、芳香环等有机官能团, 使大分子有机物发生断裂分解; 同时, 在碱性条件或催化剂作用下, 臭氧可分解产生氧化能力更强的羟基自由基($\cdot OH, E^0 = 2.80 V$), 通过间接氧化途径非选择性地矿化有机污染物, 从而实现对压裂返排液中复杂有机物的高效降解与脱色[18]。

光催化氧化是一种高级氧化技术[19]。其核心是半导体光催化剂(如二氧化钛)在光照下, 产生具有强氧化性的电子-空穴对, 并生成羟基自由基等活性物种, 非选择性地攻击有机污染物分子, 将其矿化为无害的二氧化碳和水。

电化学氧化技术在处理压裂返排液等废水时, 通常包含直接氧化和间接氧化两种作用途径。直接氧化: 污染物被吸附到阳极表面后, 通过直接的电子转移被氧化分解, 这一过程依赖于电极材料的催化活性[20]。间接氧化: 阳极首先电解水或溶液中的电解质(如 Cl^-), 产生羟基自由基($\cdot OH$)、活性氯($Cl_2, HClO$)等强氧化性中间物种, 这些活性物质再扩散到溶液中与污染物反应, 将其矿化为 CO_2 和 H_2O [21]。

高级氧化处理工艺以产生羟基自由基($\cdot OH$)等强氧化性活性物种为核心, 通过非选择性氧化作用高效降解压裂返排液中的难降解有机物, 实现破胶降黏及 COD 去除, 具有反应速度快、处理效果好、适用范围广等优点; 但同时也存在运行成本较高、对反应条件要求严格、可能产生二次污染及在高盐高矿化度条件下效率受限等不足。

3.3. 生物处理工艺

压裂液返排液的生物处理工艺是利用微生物代谢作用对有机污染物进行降解的一类方法, 主要包括活性污泥法、生物膜法及厌氧/好氧耦合等形式, 其核心基于生物降解过程, 通过微生物将返排液中的可降解有机物(如部分压裂液添加剂、降解产物等)转化为 CO_2 、 H_2O 及生物质, 从而降低 COD 并改善水质[22]。该工艺运行成本相对较低、无二次污染, 但由于返排液通常具有高盐度、毒性强及可生化性差等特点, 会对微生物活性产生抑制, 因此常需通过预处理(如絮凝或高级氧化工艺)提高其可生化性, 并筛选或驯化耐盐菌群, 以实现稳定高效运行[23]。

Butkovskiy 等[24]通过对比臭氧氧化、颗粒活性炭吸附和好氧生物降解三种技术发现, 臭氧氧化对有机物去除效果不佳; 好氧生物降解能有效去除低分子量酸类和中性化合物, 但会生成 200~350 Da 的难降解中间产物; 而颗粒活性炭吸附则能靶向去除这些中间产物及分子量大于 115 Da 的有机物。基于此, 研究提出将好氧生物降解与活性炭吸附分段耦合的协同处理工艺, 以实现返排液中有有机物的高效去除。

钟显等[25]采用“混凝 + Fe/C 微电解 + 活性炭吸附”作为预处理, 对好氧生物处理的组合工艺进行了试验研究。预处理后废水的可生化性显著提高, 经过 35 天的生化处理, COD 从原水的 2246.4 mg/L 降至 91 mg/L, 总去除率达 96.1%, 出水水质达到《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)一级标准, 证明了生物法是处理压裂返排液的有效方法, 且微电解能大幅提升废水的可生化性。

王婷婷等[26]针对压裂返排液中高分子有机物难降解、COD 超标的问题, 从吉林油田返排液中筛选出高效降解菌 EB1 和 EB2, 并优化了处理条件。结果表明, 在振荡时间 48 h、温度 25℃、接种量 10%、EB1 与 EB2 按 1:1 混合的最佳条件下, COD 去除率可达约 23%~25%, 菌种在 pH 6~9、矿化度 3000~20,000 mg/L 范围内均具有良好的适应性, 且接种后废液黏度显著降低。该研究为压裂返排液生物处理的规模化应用提供了可行依据。

生物处理工艺利用微生物代谢作用降解压裂返排液中的可生化有机物, 将其转化为 CO_2 、 H_2O 及生物质, 从而降低 COD 并改善水质, 具有运行成本低、无二次污染等优点; 但由于返排液高盐度、毒性强

及可生化性差, 会抑制微生物活性, 通常需通过预处理和耐盐菌驯化提高处理效果, 因此该工艺多与氧化或吸附等方法耦合使用, 以实现稳定高效的有机物去除。

3.4. 渗透膜处理工艺

渗透膜处理工艺利用膜分离技术, 通过半透膜在压力驱动下实现溶质与溶剂的选择性分离, 常见形式包括纳滤(NF)和反渗透(RO)。该工艺能够高效去除溶解性盐类、有机物及多价金属离子, 实现水的深度净化与回用, 但对进水水质要求较高, 易受污染物引起膜污染和结垢影响, 因此通常需与絮凝、过滤或高级氧化等预处理工艺联用, 以降低膜污染风险并延长膜使用寿命[27]。

熊颖等[28]针对页岩气压裂返排液中总溶解性固体(TDS)含量高(达 6×10^4 mg/L)、常规反渗透膜难以处理以及结晶蒸发易结垢的问题, 开发了一种基于多级反渗透的脱盐处理技术。以水质软化、絮凝沉降和多级过滤为预处理, 采用超级反渗透(SRO)与反渗透(RO)膜串联进行深度脱盐。处理后清水产率达 56.5%~81.36%, 出水的悬浮物、氯化物、COD 和氨氮等指标均达到 GB 8978-1996 的一级排放标准, 实现了压裂返排液的高效脱盐与达标外排。

徐冰等[29]采用全生命周期评价(LCA)方法, 对“预处理 - 管式超滤 - 纳滤 - 电渗析 - 反渗透 - 机械蒸汽再压缩”膜集成工艺处理压裂返排液的过程进行了物耗、能耗、碳足迹及环境影响分析。该工艺处理 1000 kg 压裂返排液的碳足迹为 86.7 kgCO₂ eq, 其中预处理、管式超滤和机械蒸汽再压缩三个环节的贡献占比达 90.7%, 主要源于药剂投加和电能消耗; 敏感性分析显示电力 > 碳酸钠 > 氢氧化钠, 电力是最大影响因素。明确了减污降碳的关键环节, 为压裂返排液处理工艺的低碳优化提供了依据。

彭良梅等[30]针对页岩气压裂返排液成分复杂、浓度高、处理难度大的问题, 提出了全膜法处理工艺。该研究分析了返排液水质特征及传统处理技术的优缺点, 并以某页岩气田为例, 设计了“预处理 + 超滤 + 海水淡化反渗透 + 螺旋管式反渗透 + 机械蒸汽再压缩”的组合工艺。实际工程运行结果表明, 该工艺对 COD、硬度、石油类、电导率等污染物去除效果良好, 实现了压裂返排液的稳定达标排放。

对上述渗透膜处理工艺研究进行了总结, 如表 1 所示。渗透膜处理工艺通过纳滤(NF)和反渗透(RO)等膜分离技术, 在压力驱动下实现对压裂返排液中溶解性盐类、有机物及多价离子的高效去除, 可实现水的深度净化与回用, 具有出水水质好、脱盐效率高等优点; 但该工艺对进水水质要求较高, 易发生膜污染和结垢, 运行成本和能耗较大, 因此通常需配合预处理及多级膜集成工艺, 以保障系统稳定运行并提高整体处理效率。

Table 1. Summary of membrane treatment processes

表 1. 膜处理工艺整理

文献	进水 TDS/(mg·L ⁻¹)	核心工艺	关键指标/研究结论	工艺优势
熊颖等	6×10^4	预处理 + SRO + 多级 RO	清水产率 56.5%~81.36%; 出水达一级排放标准	规避结晶结垢, 脱盐效率高
徐冰等	高矿化度返排液	预处理 - 超滤 - 纳滤 - 电渗析 - RO-MVR	碳足迹 86.7 kgCO ₂ eq/1000kg; 电力为首要敏感因素	量化碳排放, 明确 低碳优化方向
彭良梅等	高矿化度返排液	预处理 + 超滤 + 海水淡化 RO + 螺旋管式 RO + MVR	对 COD、硬度、石油类 去除效果优异	工程适用性强, 运行稳定

3.5. 金属离子络合法

近年来, 以高价金属离子络合方法来处理压裂液返排液中金属离子的问题得到了广泛关注[31]。该技术通过向体系中投加高效络合剂, 能够选择性捕获并稳定高价金属离子, 从而有效阻止其产生沉淀、干

扰交联, 为返排液的高效回用提供了关键技术支持, 展现出良好的应用前景。高价金属离子络合屏蔽剂通过络合作用, 将游离高价金属离子转化为稳定的水溶性络合物, 阻断其与压返液组分的不良相互作用, 为返排液直接或复配配制滑溜水、胍胶压裂液提供关键技术支持, 可以实现返排液“低成本处理-规模化回用”。

许多专家学者对返排液高价金属离子络合剂进行研究, 来提高返排液的回用率。例如, 宋华等[32]开发出金属离子屏蔽剂 SY。该屏蔽剂能有效掩蔽 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等高价金属离子, 阻止其与 HPAM 分子结合, 使 HPAM 分子链重新舒展, 溶液黏度提高 28.4 mPa·s, 黏度保持率达 43.5%, 同时黏度稳定性显著提升。刘立宏等[33]通过添加 0.3% 金属离子螯合剂 BCG5 作为屏蔽剂, 有效络合金属离子, 防止结垢和沉淀, 保障了 BCG1 非交联压裂液体系的稳定性, 使其在 120℃、170 s⁻¹ 下剪切 120 min 后粘度仍保持 30 mPas 以上。

樊庆缘等[34]在可快速回用的防冻压裂液体系中加入了高价阳离子屏蔽剂。该屏蔽剂能与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等金属离子形成螯合物, 显著提高了体系的耐盐性能, 使返排液仅需简单过滤即可满足回用要求。李帅帅等[35]通过引入 0.08% 屏蔽剂 C, 有效屏蔽了硼离子, 将交联时间控制在 90~110 s 的合理范围内, 保障了压裂液在管道中的流动性能, 使返排液配制的压裂液在 120℃ 下剪切 120 min 后粘度仍大于 200 mPa·s。常青等[36]开发了低成本处理技术。采用有机多磷酸盐类屏蔽剂 BH-YB, 该剂能迅速与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子生成水溶性螯合物, 有效消除了金属离子对压裂液性能的影响, 使处理后的返排液能与清水按比例混合配制出性能合格的压裂液。

徐晓冰[37]在大庆页岩油返排液复配研究中, 发现返排液中未反应的残留交联剂会影响重新配液, 超过一定量时甚至会发生交联反应。通过对比筛选, 确定屏蔽剂~2 效果最佳, 其在添加量为 0.4%~0.5% 时能通过 H^+ 与返排液中残余交联剂反应, 有效阻止交联剂与脱胶结合, 使基液粘度从不起黏提升至正常水平, 满足施工要求。吕振虎等[38]开发了屏蔽剂 AH-1。根据屏蔽剂工作原理推导出加量计算公式, 确定安全离子浓度范围为 100~500 mg/L, 使玛湖地层水配制的压裂液在 90℃、170 s⁻¹ 下剪切 60 min 后粘度维持在 220 mPa·s 左右, 解决了溶胀时间久、交联冻胶热稳定性差的问题, 总结见表 2。

Table 2. Summary of metal ion complexation

表 2. 金属离子络合总结

作者	处理方法	主要作用	主要结果
宋华等	开发屏蔽剂 SY	屏蔽, 防止 HPAM 分子链卷曲	黏度提高 28.4 mPa·s, 体系稳定性显著增强
刘立宏等	添加螯合剂 BCG5	络合金属离子, 抑制结垢沉淀生成	120℃ 剪切 120 min 后黏度 > 30 mPa·s
樊庆缘	加入高价阳离子屏蔽剂	螯合, 提升耐盐性能	返排液经简单过滤后可直接回用
李帅帅等	添加屏蔽剂	屏蔽硼离子, 稳定交联时间	120℃ 剪切 120 min 后黏度 > 200 mPa·s
常青等	采用 BH-YB 屏蔽剂	螯合金属离子	处理后返排液可直接复配配制压裂液
徐晓冰	添加屏蔽剂	消除残余交联剂对体系的影响	基液黏度恢复至正常水平, 满足现场施工要求
吕振虎等	开发屏蔽剂 AH-1	弱化高价离子干扰, 提升体系热稳定性	高温剪切后黏度维持在 220 mPa·s 左右

结合行业通用分类标准, 本文将常用金属络合剂划分为有机膦酸类、氨基酸类、羟基羧酸类、绿色环保类、聚合物类五大类, 总结不同类别络合剂的结构特性、配位机理, 见表 3。

从以上研究可以发现, 高价金属离子络合的方法能够降低高价金属离子对压裂液返排液的影响, 提高压裂液返排液的回用率, 但对于溶液中金属离子的络合值没有具体的定量。

Table 3. Classification and summary of complexing & shielding agents**表 3.** 络合屏蔽剂分类总结

类别	典型药剂	核心配位官能团	配位化学机理	适配主要金属离子	优点
有机磷酸类	氨基三甲叉磷酸、氨基三亚叉磷酸、焦磷酸	膦酸基 (-POH)、氨基 (-NH-)	分子中膦酸基的氧原子、氨基的氮原子提供孤对电子，与金属离子形成多齿配位键，生成稳定五元螯环；焦磷酸为无机磷酸盐，依靠磷酸根氧原子配位，形成链状络合物，兼具螯合与分散作用	Ca、Mg、Fe、Ba	耐温性优异、化学稳定性高，低投加量下即可实现良好络合阻垢效果，抗盐污染能力强，适配高矿化度废水
氨基羧酸类	乙二胺四乙酸、二乙烯三胺五乙酸	羧基 (-COOH)、氨基 (-N=)	典型多齿螯合剂，氨基氮原子与羧基氧原子协同配位，可同时结合多个配位位点，与金属离子形成刚性五元螯环，络合配位比稳定，螯合物结构致密不易解离	Cu、Zn、Pb、Fe、重金属离子	络合稳定性极强、通用性广，对绝大多数过渡重金属离子螯合效果优异，水质适配性强
羟基羧酸类	柠檬酸、酒石酸	羟基 (-OH)、羧基 (-COOH)	依靠分子内相邻羟基与羧基的氧原子作为配位原子，与金属离子形成六元螯环，配位反应可逆性较强，在酸性条件下易发生解离，络合键柔性较强	Fe、Al、Ca、Mg	天然有机酸、无毒无害、生物降解性良好，原料成本低廉，腐蚀性低
绿色环保类	谷氨酸二乙酸钠、亚氨基二琥珀酸	羧基 (-COOH)、亚氨基 (-NH-)	改性氨基酸结构，多羧基、杂环氮原子协同配位，形成多元稳定螯环，配位模式灵活，可适配复杂离子环境，解离难度低且降解无残留	Hg、Cd、Fe、硬度金属离子	可完全生物降解、绿色无污染、低毒环保，重金属选择性络合能力强，适配环保排放标准
聚合物类	聚丙烯酸、聚环氧琥珀酸、水解聚马来酸酐	羧基 (-COOH)、醚键 (-C-O-C-)	高分子长链结构，侧链大量羧基为配位位点，可同时吸附络合多个金属离子，兼具螯合、分散、晶格畸变三重作用，阻止金属盐结晶沉淀	Ca、Mg、Sr、钡锶垢离子	分子量可控、分散效果优异，不易产生生物富集，耐高盐、耐硬水，工业适配性极强

4. 返排液处理工艺面临的挑战与发展趋势

压裂液返排液处理工艺在实际工程应用中面临多方面挑战：首先，返排液水质高度复杂且波动大，具有高矿化度、高 COD 及多价金属离子共存等特征，导致单一处理技术难以实现稳定达标；其次，高盐度及有毒有害组分会显著抑制生物降解过程，限制生物处理效率，同时也削弱絮凝剂和膜材料性能；高级氧化工艺和膜分离等深度处理技术虽效果显著，但普遍存在运行成本高、能耗大及二次污染(如污泥、浓盐水)处置困难等问题[39]；此外，膜系统易发生污染与结垢，长期稳定运行难度较大；最后，当前多工艺耦合体系虽可提升处理效果，但工艺复杂、调控难度高，缺乏针对不同区块水质的标准化与精细化设计方法，制约了其规模化推广与资源化利用。

近年来，高价金属离子络合屏蔽技术的出现与研究为解决这一难题提供了新的方向[40]。该技术通过向体系中投加高效络合剂，能够选择性捕获并稳定高价金属离子，从而有效阻止其产生沉淀、干扰交联，为返排液的高效回用提供了关键技术支撑，展现出良好的应用前景[41]。高价金属离子络合屏蔽剂通过螯合、络合或沉淀作用，可将游离高价金属离子转化为稳定的水溶性螯合物或惰性化合物，阻断其与压返液组分的不良相互作用，同时部分屏蔽剂还能调节体系 pH 值、改善稠化剂溶胀环境，为返排液直接或复配配制滑溜水、胍胶压裂液提供关键技术支撑，可以实现返排液“低成本处理-规模化回用”[42]。

为直观对比各类水处理方法对硬离子及有机污染物的处理效果，综合现有文献研究数据，从离子去除效果、污染物处理能力、技术应用、经济成本、运维条件及环境风险维度，对物理法、化学法、生物法、金属离子络合法进行横向对比，汇总关键性能指标，具体对比结果如表 4 所示。

Table 4. Flowback fluid treatment process comparison table**表 4.** 返排液处理工艺对比表

评价指标	物理法	化学法	生物法	金属离子络合法
Ca ²⁺ /Mg ²⁺ 去除率	中等, 仅可去除胶体态硬较好, 依靠化学沉淀除离子, 对水体中主流游离硬, 处理上限有限, 高硬态 Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 去除能力有限, 深度软化能力不足	较好, 依靠化学沉淀除离子, 对水体中主流游离硬, 处理上限有限, 高硬态 Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 去除能力有限, 深度软化能力不足	较差, 无针对性除硬机制, 仅依靠微生物微弱吸附作用, 无法用于高硬废水处理	优良, 靶向特异性螯合钙镁离子, 不受离子存在形态影响, 抗水质波动能力强、出水稳定性佳, 在深度软化工况下综合效果优于传统方法
COD去除率	较差, 仅物理截留悬浮有良好, 可氧化降解有机污染物, 有机净化能力薄弱	较好, 依靠化学沉淀除离子, 对水体中主流游离硬, 处理上限有限, 高硬态 Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 去除能力有限, 深度软化能力不足	高, 微生物分解降解有机污染物, 适配高有机负荷污水	中等, 不以 COD 去除为核心目的, 不过水质兼容性强, 可协同附带净化微量有机质, 不干扰主除硬工艺
技术成熟度	成熟; 门槛低、通用性强, 但处理精度低, 仅适用于低端预处理工序	高度成熟; 工业化普及度高, 但工艺老旧, 难以满足高精度软化水处理要求	较成熟; 适用于常规污水, 高硬度高盐极端水质耐受能力差, 应用局限性明显	新兴优质技术; 实验室技术体系完善, 现阶段处于工业化推广前期, 发展潜力巨大, 适配高端水处理场景
操作复杂性	设备自动化程度	需精准控制药剂投加量, 工艺调控要求较高	繁琐复杂; 菌群培养难度大, 运维难度极高	简便可控; 反应流程简短, 分离工序简易, 自动化适配性强, 人工干预少
二次污染风险	低; 无化学药剂添加, 仅产生固体滤渣、废弃滤膜, 易无害化处理	高; 化学药剂残留量大, 污泥产量大, 二次污染严重, 环保处理成本高	较高; 剩余生物污泥产量大, 污泥处置流程繁琐, 存在微生物次生污染风险	可控; 合规络合剂生物毒性低, 产物稳定性强, 无污泥固废产生, 通过简单分离即可规避残留污染
适用场景	预处理、低硬度污水、悬浮物含量高的水体	工业废水、高硬度污水、大批量常规污水	生活污水、高有机含量低硬度废水	通用性较强; 适配中高硬度、成分复杂工业废水, 适用于深度软化及高精度纯水

综合对比可知, 金属离子络合法除硬性能优良、反应条件温和、二次污染低、适配复杂高硬水质, 综合性能优于其余三种传统工艺; 现阶段存在络合剂成本偏高的短板, 随着新型低成本络合材料不断研发优化, 该技术工业化普及潜力极大, 具备良好的研究价值与应用前景。

5. 结论

1) 本文总结了压裂液返排液的常规处理方法。传统工艺虽能实现返排液处理, 但在经济性、运行稳定性和环保性方面均存在不足。随着石油行业发展, 压裂液用量急剧增加, 返排液储存压力持续增大, 亟需开发工艺简单、成本更低的处理方式。

2) 金属离子络合技术凭借其高选择性、可逆调控及与现有工艺耦合潜力大的特点, 成为新兴的研究方向与发展趋势。通过设计可降解、高稳定性的络合剂, 有望在温和条件下实现金属离子的高效锁定与分离, 从而简化处理流程、降低成本并提升返排液资源化利用水平。

基金项目

重庆科技大学研究生创新计划项目(YKJXC2520163)。

参考文献

- [1] 王海荣, 张金生, 李丽华, 等. 水基压裂液性能影响因素的研究[J]. 现代化工, 2014, 34(8): 95-97.
- [2] 李树国, 唱永磊, 汪大林, 等. 深层煤层气开发压裂返排液处理工艺技术研究[J]. 给水排水, 2025, 61(2): 87-91.
- [3] 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.
- [4] 张永红, 何化, 金艳. 页岩气开发压裂返排液处理工艺[J]. 天然气工业, 2022, 42(S1): 171-176.

- [5] 王满学, 刘建伟, 何静, 等. 水基压裂液重复使用技术的现状及发展趋势[J]. 断块油气田, 2018, 25(3): 394-397.
- [6] 王佳, 沈燕宾, 路建萍, 等. 压裂返排液回用影响因素研究[J]. 应用化工, 2022, 51(9): 2651-2653.
- [7] 吴丹, 胡莹露. EDTA 滴定法测水总硬度实验方法[J]. 实验室研究与探索, 2021, 40(6): 59-63, 123.
- [8] 王舒娅, 龙光明, 祁米香, 等. 钙镁含量测定方法的改进及应用[J]. 盐业与化工, 2011, 40(4): 37-39.
- [9] You, L., Xie, B., Yang, J., Kang, Y., Han, H., Wang, L., *et al.* (2019) Mechanism of Fracture Damage Induced by Fracturing Fluid Flowback in Shale Gas Reservoirs. *Natural Gas Industry B*, **6**, 366-373. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2018.12.005>
- [10] Qu, Z., Wang, J., Guo, T., Shen, L., Liao, H., Liu, X., *et al.* (2021) Optimization on Fracturing Fluid Flowback Model after Hydraulic Fracturing in Oil Well. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **204**, Article ID: 108703. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108703>
- [11] You, L., Zhang, N., Kang, Y., Xu, J., Cheng, Q. and Zhou, Y. (2021) Zero Flowback Rate of Hydraulic Fracturing Fluid in Shale Gas Reservoirs: Concept, Feasibility, and Significance. *Energy & Fuels*, **35**, 5671-5682. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00232>
- [12] Guo, S., Wang, B., Li, Y., Hao, H., Zhang, M. and Liang, T. (2022) Impacts of Proppant Flowback on Fracture Conductivity in Different Fracturing Fluids and Flowback Conditions. *ACS Omega*, **7**, 6682-6690. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06151>
- [13] 谢娟, 惠海伟, 温立宪, 等. 压裂返排液处理技术现状及发展[J]. 现代化工, 2022, 42(9): 31-35.
- [14] 崔青龙, 洪毛毛, 刘铭, 等. 化学氧化-絮凝工艺在压裂返排液除硼中的应用[J]. 油气田环境保护, 2024, 34(2): 31-36.
- [15] 赵迎秋, 许跃, 周启立, 等. 一种新絮凝剂组合在压裂返排液处理中的研究与应用[J]. 工业水处理, 2024, 44(11): 161-166.
- [16] 童志明, 吴达, 江南, 等. 电絮凝法与电氧化法处理压裂返排液对比研究[J]. 石油机械, 2021, 49(8): 82-90.
- [17] 马云, 崔家豪, 杜杰, 等. 油气田压裂返排液高级氧化工艺研究进展[J]. 化工进展, 2025, 44(S1): 441-450.
- [18] Queirós, S., Morais, V., Rodrigues, C.S.D., Maldonado-Hódar, F.J. and Madeira, L.M. (2015) Heterogeneous Fenton's Oxidation Using Fe/ZSM-5 as Catalyst in a Continuous Stirred Tank Reactor. *Separation and Purification Technology*, **141**, 235-245. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.046>
- [19] Guo, Y., Yang, L. and Wang, X. (2012) The Application and Reaction Mechanism of Catalytic Ozonation in Water Treatment. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, **2**, Article ID: 1000150. <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000150>
- [20] Chen, D., Yi, X., Ling, L., Wang, C. and Wang, P. (2020) Photocatalytic Cr(VI) Sequestration and Photo-Fenton Bisphenol a Decomposition over White Light Responsive PANI/MIL-88A(Fe). *Applied Organometallic Chemistry*, **34**, e5795. <https://doi.org/10.1002/aoc.5795>
- [21] Hu, Z., Cai, J., Song, G., Tian, Y. and Zhou, M. (2021) Anodic Oxidation of Organic Pollutants: Anode Fabrication, Process Hybrid and Environmental Applications. *Current Opinion in Electrochemistry*, **26**, Article ID: 100659. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.100659>
- [22] Fu, R., Zhang, P., Jiang, Y., Sun, L. and Sun, X. (2023) Wastewater Treatment by Anodic Oxidation in Electrochemical Advanced Oxidation Process: Advance in Mechanism, Direct and Indirect Oxidation Detection Methods. *Chemosphere*, **311**, Article ID: 136993. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136993>
- [23] 刘思帆. 油田压裂废水有机物降解技术的研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 西安建筑科技大学, 2012.
- [24] Butkovskiy, A., Faber, A., Wang, Y., Grolle, K., Hofman-Caris, R., Bruning, H., *et al.* (2018) Removal of Organic Compounds from Shale Gas Flowback Water. *Water Research*, **138**, 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.041>
- [25] 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, 2006(1): 70-72, 88-89.
- [26] 王婷婷. 压裂返排液生物处理实验研究[J]. 油气田环境保护, 2012, 22(4): 41-44, 88-89.
- [27] 王书月. 基于正渗透技术的印染废水反渗透浓水处理研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [28] 熊颖, 宋彬, 唐永帆, 等. 基于多级反渗透的页岩气压裂返排液处理技术[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(18): 7814-7819.
- [29] 徐冰, 张倩, 吴欢欢, 等. 基于 LCA 的压裂返排液膜集成工艺碳足迹分析和环境影响评价[J]. 化工进展, 2024, 43(12): 7105-7114.
- [30] 彭良梅, 罗成. 全膜法在页岩气压裂返排液处理中的应用[J]. 四川化工, 2022, 25(4): 24-27, 35.
- [31] 柯从玉, 彭丽, 李小玲, 等. 苏里格气田压裂液返排液重复利用的可行性[J]. 油田化学, 2020, 37(3): 409-414.
- [32] 宋华, 宋莹莹, 陈彦广, 等. 金属离子屏蔽剂对 HPAM 溶液的增黏作用[J]. 油田化学, 2013, 30(4): 548-552, 556.

-
- [33] 刘立宏, 陈江明, 刘通义, 等. 东北油气田压裂液返排液重复利用技术[J]. 钻井液与完井液, 2015, 32(4): 92-95+111-112.
- [34] 樊庆缘, 许飞, 张家志, 等. 可快速回用的防冻压裂液体系研究及应用[J]. 钻采工艺, 2021, 44(1): 120-124.
- [35] 李帅帅, 杨育恒, 陈效领, 等. 吉木萨尔页岩油压裂返排液再利用技术[J]. 油田化学, 2022, 39(2): 258-262.
- [36] 常青, 蔡景超, 张磊, 等. 页岩油压裂液返排液低成本处理及重复利用技术[J]. 内蒙古石油化工, 2024, 50(12): 82-85.
- [37] 徐晓冰. 大庆页岩油返排液复配研究及节能评价[J]. 石油石化节能与计量, 2025, 15(9): 21-26, 32.
- [38] 吕振虎, 汪志臣, 董景锋, 等. 新疆油田玛湖地层水配制有机硼胍胶压裂液的应用[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(30): 75-80.
- [39] 邹鹏, 王林, 张建华, 等. 高价金属离子对压裂返排液循环利用的影响及其室内处理研究[J]. 石油化工应用, 2016, 35(6): 135-138, 141.
- [40] He, M., Lai, X., Li, N., Xiao, Y., Shen, L., Liu, X., *et al.* (2015) Recovery and Treatment of Fracturing Flowback Fluids in the Sulige Gasfield, Ordos Basin. *Natural Gas Industry B*, **2**, 467-472. <https://doi.org/10.1016/j.ngib.2015.09.024>
- [41] Chen, F., Wang, K., Luo, M., Bu, T., Yuan, X., Du, G., *et al.* (2022) Treatment and Recycling of Acidic Fracturing Flowback Fluid. *Environmental Technology*, **43**, 2310-2318. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1876171>
- [42] 李芳, 侯岳, 田津杰, 等. 络合剂提升聚合物增黏能力实验研究[J]. 石油化工应用, 2021, 40(2): 106-108, 123.