

# 絮凝-酸析-NaClO-Fenton 联合处理页岩气产出水

王田丽<sup>1,2</sup> 杨阳<sup>1,2</sup> 韩霞<sup>1,2</sup>

(1. 山东省油田采出水处理及环境污染治理重点实验室; 2. 中石化石油工程设计有限公司)

**摘要** 以涪陵页岩气田产出水为对象,研究絮凝、酸析、次氯酸钠(NaClO)和 Fenton 氧化联合处理产出水 COD 的去除规律,考察了絮凝剂、NaClO、Fenton 试剂的加量以及体系 pH 值对去除率的影响。研究表明:单纯絮凝或酸析处理的 COD 去除率<25%,絮凝-酸析处理 COD 去除率>40%;絮凝-酸析后再进行 NaClO 氧化最高 COD 去除率为 80.34%,比原始水样直接 NaClO 氧化提高了 5.33%,对 NaClO 的需求量低于直接 NaClO 氧化,并能达到相同的 COD 去除效果;絮凝-酸析后水样进行 Fenton 氧化与原始水样直接 Fenton 氧化相比,COD 去除率提高了 6.07%;絮凝-酸析-NaClO-Fenton 联合处理 COD 去除率>90%,最高为 94.17%,比絮凝-酸析-NaClO 和絮凝-酸析-Fenton 分别提高了 13.83%和 5.27%。页岩气产出水经絮凝-酸析预处理,能达到削减后续 NaClO 和 Fenton 氧化负荷、降低药剂用量的目的,再经过 Fenton 试剂和 NaClO 对不同类型特征污染物选择性去除的联合作用,可达到较高的 COD 去除率。

**关键词** 页岩气产出水; COD; 絮凝; 酸析; NaClO; Fenton

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2023.01.007

文章编号:1005-3158(2023)01-0028-05

## Combined Treatment of Shale Gas Produced Water by Flocculation-Acidification-NaClO-Fenton

Wang Tianli<sup>1,2</sup> Yang Yang<sup>1,2</sup> Han Xia<sup>1,2</sup>

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Oilfield Produced Water Treatment and Environmental Pollution Control;  
2. SINOPEC Petroleum Engineering Corporation)

**ABSTRACT** Taking produced water from Fuling shale gas field as the research object, the COD removal rules of produced water from combined treatment of flocculation, acidification, NaClO and Fenton oxidation were studied. The effects of the dosage of flocculant, NaClO and Fenton reagent as well as pH value of the system on the removal rate were investigated. The results indicated that COD removal rate of flocculation or acidification treatment was less than 25%, and combined flocculation with acidification treatment was more than 40%. The maximum COD removal rate of NaClO oxidation after flocculation-acidification was 80.34%, which was increased by 5.33% compared with single NaClO oxidation of the original water sample. Moreover, Under the same COD removal effect achieved, the demand for NaClO was lower than that for single NaClO oxidation. The COD removal rate of Fenton oxidation after flocculation-acidification was increased by 6.07% compared with single Fenton oxidation of the original water sample. The COD removal rate of flocculation-acidification-NaClO-Fenton combined treatment was more than 90%, and the highest removal rate was 94.17%, which was increased by 13.83% and 5.27% compared with flocculation-acidification-NaClO and flocculation-acidification-Fenton, respectively. After the produced water from shale gas was treated by flocculation-acidification, it could reduce the load of N NaClO and Fenton oxidation and the dosage of reagent. Then, the high COD removal rate could be achieved by combined effect of Fenton reagent and NaClO on the selective removal for different types of characteristic pollutants.

**KEYWORDS** produced water from shale gas; COD; flocculation; acidification; NaClO; Fenton

## 0 引言

页岩气田气藏储层渗透率差,压裂作业是页岩气开发的首选方法<sup>[1-2]</sup>。压裂作业结束后,返回地表的污水包括返排液和产出水,产出水为产气生产过程中的采出水,其水质与完井阶段的返排液类似,是包含固体悬浮物、细菌、无机物和有机物的复杂多相分散体系,污染物种类多且含量高,化学需氧量(COD)含量极高<sup>[3-6]</sup>。针对页岩气田产出水,常见处理方法有电解法、化学絮凝法、芬顿(Fenton)氧化法、双氧水氧化法等,由于单一技术处理效果差,一般采取多种技术组合应用,常见的组合工艺有“Fenton氧化-絮凝-SBR”“微电解-Fenton-絮凝”“H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>预氧化-Fe/C微电解”“混凝-UV/Fenton”等<sup>[7-10]</sup>。这些联合工艺大大提高了产出水COD去除率,但受处理成本、水质波动等条件限制,各类处理技术也存在一定局限性,如针对部分水质Fenton氧化效率低、电化学氧化耗能大、极板消耗快等,产出水COD处理还需要深入的研究。目前,絮凝-酸析预处理技术应用在切削废水、钻井废水、胶粘废水、制浆废水等报道较多<sup>[11-12]</sup>,Fenton-HClO或Fenton-NaClO联合氧化在焦化废水、造纸废水、垃圾渗滤液等处理中成功应用<sup>[13-16]</sup>,对絮凝-酸析-NaClO-Fenton深度处理页岩气产出水少有报道。

为了探明絮凝-酸析-NaClO-Fenton联合法对页岩气田产出水COD的去除效果,选取涪陵页岩气田产出水,通过室内试验研究絮凝、酸析、Fenton和NaClO氧化相互联合作用下,产出水中COD的去除率及变化规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

水样取自涪陵页岩气田焦石坝区气井平台,COD为3 800 mg/L,pH值6.5,矿化度45 000 mg/L。

### 1.2 主要试剂仪器

试剂:FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,分析纯,临淄天德精细化工研究所;NaClO溶液(有效氯含量10%),工业级,河南众邦环保材料厂;NaOH固体,分析纯,临淄天德精细化工研究所;H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:sensION+pH3型pH/mV计,HACH公司;DRB200型COD快速消解仪,HACH公司;DR2800型水质分析仪,HACH公司;CP4202C电子天平,奥豪斯仪器;JJ-4A六联搅拌机,江苏金怡仪器科技有限公司。

### 1.3 试验方法

#### 1) 絮凝试验

取混合均匀的产出水500 mL于烧杯中,投加PAC进行絮凝净化,投加量分别为20,40,60,80,100 mg/L,投加后先250 r/min快速搅拌1 min,然后60 r/min慢速搅拌5 min,搅拌结束后,静置沉降30 min,取上清液进行COD测量或下一步试验。

#### 2) 酸析试验

取水样500 mL于烧杯中,加稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>将pH值分别调节为4,5,6,静置30 min,取上清液进行COD测量或下一步试验。

#### 3) NaClO氧化试验

取水样500 mL于烧杯中,加稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或NaOH溶液调节pH值到设定值,分别投加NaClO溶液10,20,30,40,50,60 mL/L,搅拌反应30 min后,加入20% NaOH溶液调节pH值至7.0,静置30 min后,取上清液进行COD测量或下一步试验。

#### 4) Fenton氧化试验

取水样500 mL于烧杯中,加稀H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>调节pH值到设定值,按试验所需投加FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O和30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,搅拌反应90 min后,加入20% NaOH溶液调节pH值至7.0,静置30 min后,取上清液进行COD测量或下一步试验。

## 2 结果与分析

### 2.1 絮凝-酸析联合对COD的去除效果

对产出水进行絮凝和酸析联合处理试验,分别考察了先絮凝后酸析(絮凝-酸析)和先酸析后絮凝(酸析-絮凝)对COD的去除效果,试验结果见图1。

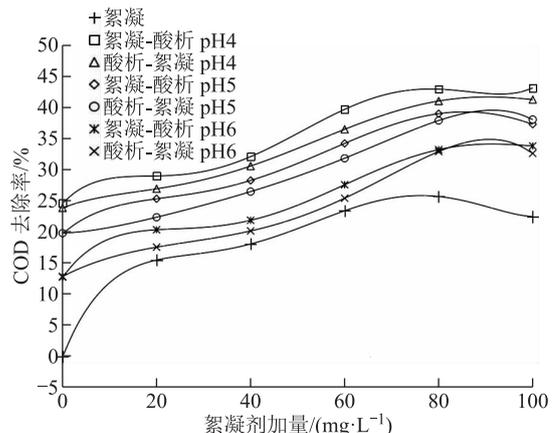


图1 絮凝和酸析联合对COD的去除效果

从图1可以看出,单纯絮凝净化的COD去除率随絮凝剂的增加呈先增加后降低的趋势,在加药量

80 mg/L 时, COD 去除率最高达到 25.67%。絮凝剂投加量为零, 酸析 pH 值为 4, 5, 6 时, COD 去除率分别为 23.85%, 19.71%, 12.75%, pH 值越低 COD 去除率越高, 但去除率均小于 25%。絮凝和酸析联合去除 COD 的效率高于单纯絮凝或酸析处理, 絮凝剂加量 60 mg/L 时, 絮凝-酸析处理 COD 去除率达到 40%。絮凝和酸析联合处理过程中, pH 值越低 COD 去除率越高, 与 pH 值为 4 时相比, pH 值为 5 和 6 的条件下, 絮凝-酸析处理 COD 去除率平均降低 4.59% 和 10.29%, 酸析-絮凝处理 COD 去除率平均降低 3.95% 和 9.76%。各组试验对 COD 去除率从大到小的顺序为: 絮凝-酸析(pH=4) > 酸析-絮凝(pH=4) > 絮凝-酸析(pH=5) > 酸析-絮凝(pH=5) > 絮凝-酸析(pH=6) > 酸析-絮凝(pH=6) > 絮凝。试验结果说明, 相同 pH 值条件下, 絮凝-酸析的 COD 去除效果要好于酸析-絮凝。

确定絮凝-酸析联合去除 COD 的最佳条件: 先加入 60 mg/L 的絮凝剂进行净化处理, 然后在 pH 值为 4 的条件下进行酸析。

### 2.2 絮凝-酸析-NaClO 对 COD 的去除效果

分别针对原始水样、絮凝-酸析后水样(2.1 试验确定的最佳絮凝-酸析条件下处理后的水样)进行 NaClO 氧化试验, 考察不同 NaClO 加量和不同 pH 值条件下 COD 的去除效果, 试验结果见图 2。

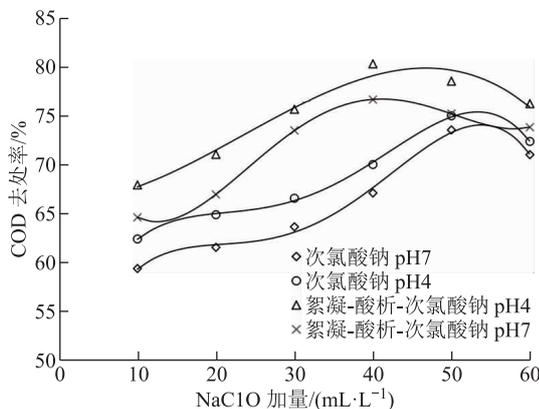


图 2 絮凝-酸析-NaClO 联合对 COD 的去除效果

从图 2 可看出, 絮凝-酸析与 NaClO 氧化具有较好的协同作用, 原始水样直接进行 NaClO 氧化, 在 pH 值为 4 和 7 条件下, COD 最高去除率分别为 75.01% 和 73.56%。而对絮凝-酸析后水样进行 NaClO 氧化, COD 最高去除率分别为 80.34% 和 76.67%, 提高了 5.33% 和 3.11%, 且能达到相同的 COD 去除效果, 絮凝-酸析后水样所需的 NaClO 投加量低于原始水样直接氧化的投加量; 絮凝-酸析后水样在 NaClO 投

加量为 40 mL/L 时, COD 去除率达到最高, 因此确定 NaClO 最佳投加量为 40 mL/L。在体系 pH 值为 4 的条件下, NaClO 对水样 COD 去除效果明显好于 pH 值为 7 时, 这主要与 NaClO 溶液性质有关, NaClO 溶液在 pH 值 4~6 时主要以 HOCl 形式存在, 当 pH > 6 时 HOCl 开始逐渐转变为氧化能力稍弱的 ClO<sup>-</sup> [17]。

针对最佳絮凝-酸析条件处理后的水样, 在 pH 值为 4、NaClO 投加量为 40 mL/L 条件下, 可实现较好的絮凝-酸析-NaClO 联合处理效果。

### 2.3 絮凝-酸析-Fenton 对 COD 的去除效果

首先固定 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 投加量为 330 mg/L, 在 pH 值为 2、反应时间为 1.5 h 条件下, 分别对原始水样、絮凝-酸析后水样进行 Fenton 氧化试验, 考察不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量条件下 COD 的去除效果, 得到最佳 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量, 结果见图 3; 然后固定最佳 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量, 在 pH 值为 2、反应时间为 1.5 h 条件下, 分别对原始水样、絮凝-酸析后水样进行 Fenton 氧化试验, 考察不同 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 投加量条件下 COD 的去除效果, 确定最佳 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 投加量, 结果见图 4; 最后固定最佳 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 投加量, 反应时间为 1.5 h 条件下, 分别对原始水样、絮凝-酸析后

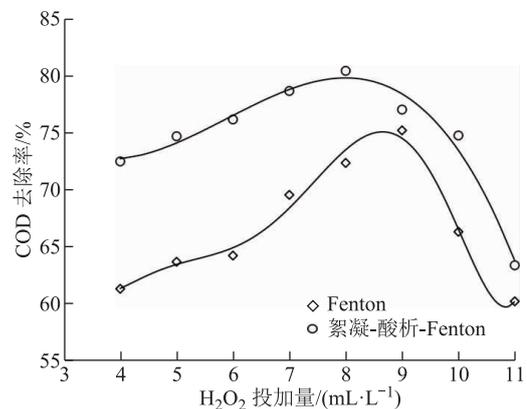


图 3 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加量下不同体系 COD 去除率

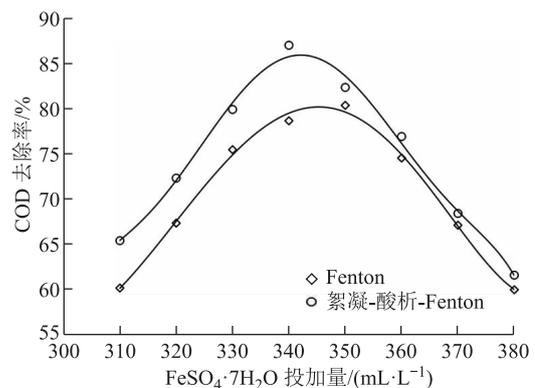


图 4 不同 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 加量下不同体系 COD 去除率

上水样进行 Fenton 氧化试验,考察不同 pH 值条件下 COD 去除率,结果见图 5。

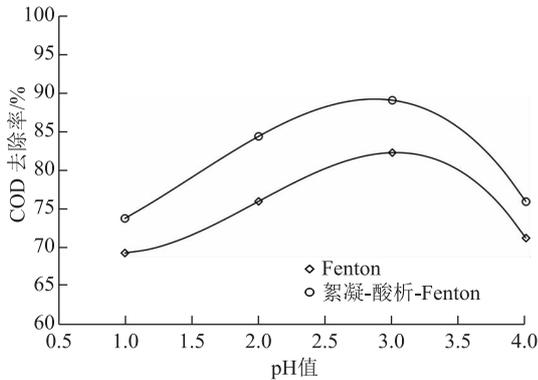


图5 不同 pH 值条件下不同体系 COD 去除率

从图 3、图 4 和图 5 可看出,药剂投加量和 pH 值对 COD 去除率的影响呈现先升高后降低的趋势,主要是由于亚铁离子催化  $H_2O_2$  分解产生  $\cdot OH$ ,  $\cdot OH$  的产生量与  $H_2O_2$  的投加量有直接关系,过量的  $H_2O_2$  会与  $Fe^{3+}$  和  $\cdot OH$  发生反应,影响氧化效果; $Fe^{2+}$  在合适浓度范围内,催化  $H_2O_2$  分解,但当  $Fe^{2+}$  浓度过高时, $Fe^{2+}$  与  $\cdot OH$  反应生成  $Fe^{3+}$ , $Fe^{3+}$  会与  $H_2O_2$  反应,削弱氧化效果<sup>[18]</sup>。pH 值过低时,溶液中  $H^+$  浓度过高, $\cdot OH$  与  $H^+$  的反应影响氧化效果;pH 值高时, $H_2O_2$  的稳定性和  $Fe^{2+}$  的催化反应都受影响。针对絮凝-酸析后水样,最佳 Fenton 氧化条件为  $H_2O_2$  投加量 8 mL/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  投加量 340 mg/L, pH=3。

相同条件下,絮凝-酸析后水样与原始水样对比,COD 去除率有不同程度的提高,且达到最高 COD 去除率时, $H_2O_2$  和  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  需求量小。

1)由图 3 可知,在不同  $H_2O_2$  投加量下,絮凝-酸析处理后水样的 COD 去除率比原水提高 1.81%~11.84%;对原始水样直接进行 Fenton 氧化,在  $H_2O_2$  投加量 9 mL/L 时 COD 去除率最高达到 75.01%,而絮凝-酸析后水样  $H_2O_2$  投加量 8 mL/L 时 COD 去除率最高达到 80.19%。说明在药剂量降低 1 mL/L 的条件下,COD 去除率增加了 5.18%。

2)由图 4 可知,在不同  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  投加量下,絮凝-酸析后水样的 COD 去除率比原始水样提高了 1.30%~8.32%;原始水样  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  最佳投加量 350 mg/L 时,COD 去除率为 80.32%,而絮凝-酸析后水样  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  最佳投加量 340 mg/L 时,COD 去除率为 86.94%。

3)由图 5 可知,在  $H_2O_2$  和  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  最佳投加量条件下,不同 pH 值条件下,絮凝-酸析后水样

与原始水样相比,COD 去除率平均提高了 6.07%。

## 2.4 絮凝-酸析后 NaClO 和 Fenton 联合对 COD 的去除效果

针对絮凝-酸析处理后的水样,分别进行先 NaClO 氧化后 Fenton 氧化(NaClO-Fenton)和先 Fenton 氧化后 NaClO 氧化(Fenton-NaClO)的试验,考察 Fenton 和 NaClO 对 COD 联合处理的效果。试验中 Fenton 氧化条件 pH 值为 3, $H_2O_2$  投加量 8 mL/L, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  投加量 340 mg/L;NaClO 氧化条件 pH 值为 4,NaClO 投加量为 40 mL/L,结果见图 6。

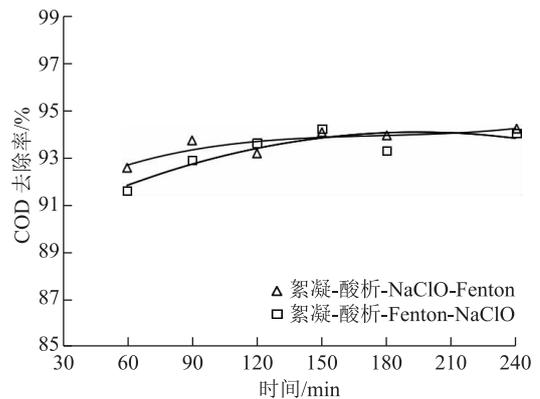


图6 絮凝-酸析后 NaClO 和 Fenton 联合对 COD 的去除效果

从图 6 可看出,絮凝-酸析后的水样经过 Fenton-NaClO 或 NaClO-Fenton 联合处理后,废液 COD 去除率达到 90% 以上,最高去除率为 94.17%,与絮凝-酸析-NaClO 和絮凝-酸析-Fenton 处理对比,COD 去除率分别提高了 13.83% 和 5.27%,说明 Fenton 和 NaClO 对 COD 的去除具有协同效应。联合氧化试验后水样放置不同时间,COD 去除率基本没有发生变化,说明氧化反应已在试验过程中完成,试验后水质达到稳定状态。在 Fenton 和 NaClO 不同氧化顺序下,COD 去除率为 91.58%~94.17%,Fenton 和 NaClO 氧化先后顺序对 COD 去除率没有显著影响 ( $P>0.05$ )。基于酸析最佳 pH 值为 4,NaClO 氧化最佳 pH 值为 4,Fenton 氧化最佳 pH 值为 3,若采用絮凝-酸析-Fenton-NaClO 联合处理顺序,酸析后水样首先需要加入酸液将 pH 值调节至 3.0 进行 Fenton 反应,结束后需要再次调节 pH 值至 4.0 进行 NaClO 氧化;若采用絮凝-酸析-NaClO-Fenton 联合处理,酸析后水样可直接进行 NaClO 氧化,省去一次调节 pH 值的步骤。因此,推荐絮凝-酸析-NaClO-Fenton 的联合处理顺序。

## 3 讨论

絮凝是废水深度处理的预处理环节,絮凝主要作

用是去除悬浮颗粒,但同时可以去除部分有机胶体物质,达到削减部分 COD 的目的。本试验所用的絮凝剂为 PAC, PAC 水解生成氢氧化铝聚合物,具有吸附架桥等作用,当 pH 值过低时,铝盐水解不充分,会影响絮凝效果,一般认为其水解的合适 pH 值为 6~9。在本试验中发现,先絮凝后酸析的 COD 去除效果好于先酸析后絮凝,可能是由于对水样先进行酸析处理,会使体系 pH 值处于较低的状态,影响了 PAC 的水解效果,减弱了絮凝净化效果,进而影响了 COD 去除效果。

酸析工艺是利用酸碱的中和作用或酸性条件下有机物的缩聚反应,将废水中有机物转化为难溶于水的物质去除,具有操作简单、可控性好和处理成本低等优势,被广泛应用于各种高浓度有机废水的预处理<sup>[19]</sup>。页岩气产出水中有机物类型包括长链烷烃、有机酸、有机酯、有机醇类、聚丙烯酰胺等表面活性剂,无机酸的加入能将表面活性剂中—COO—、—O—等亲水基团,酸析后变为—COOH、—OH 和—SO<sub>3</sub>H,转化为电中性的有机酸,破坏乳化液的稳定性<sup>[20-21]</sup>,部分溶解态或胶体态有机物会转化成为悬浮态,形成凝胶或沉淀析出;同时酸析还降低了水的粘度,有利于絮凝剂与水中的悬浮物相互作用,析出过程携带水中部分悬浮颗粒,在降低 COD 的同时还可以起到净化作用。乔瑞平等<sup>[11]</sup>对制浆废水用酸析-Fenton 试剂氧化法处理,pH 值为 3.0 时酸析效果最好,COD 去除率为 38.84%;吴文珍等<sup>[12]</sup>利用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 对切削废水进行酸析处理,认为酸析法只起到破乳作用,COD 去除率为 48.43%,处理效果较差;针对本试验水样,酸析对 COD 去除率最高为 24.60%。说明酸析法对 COD 的去除率较低,只能作为预处理工艺。

NaClO 氧化主要氧化基为 ClO<sup>-</sup>,Fenton 氧化主要氧化基为 ·OH,两个氧化基的氧化电位不同,降解的有机物种类也存在差异,有研究认为<sup>[22]</sup> Fenton 试剂对非极性有机物的氧化效果较好,可以将长链的、非极性的烷烃类等非极性有机物会转化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 去除,而次氯酸对大分子极性物质的氧化效果更好一些,通过两者联合作用,可以扩大可氧化降解有机物的种类范围,进而提高 COD 去除率。针对试验水样,采用 NaClO 和 Fenton 联合氧化,COD 去除率与絮凝-酸析-NaClO 和絮凝-酸析-Fenton 处理相比分别提高了 13.83% 和 5.27%,说明 Fenton 和 NaClO 对 COD 的去除具有协同效应。试验还表明,Fenton 和 NaClO 不同氧化顺序对 COD 去除率没有显著影响。而田晓宇<sup>[16]</sup>采用 Fenton 和 NaClO 联合

处理造纸废水,改变了 Fenton 与次氯酸的氧化顺序,处理效果却很不相同,认为 Fenton 试剂可将废水中的一些环类有机质的链打开,而打开链后的有机质只能被 NaClO 氧化,所以先采用 Fenton 氧化后采用 NaClO 氧化对废水 COD 降解效果更好。而针对本试验水样,分析认为 Fenton 和 NaClO 的协同作用主要体现在 ·OH 与 HClO 对不同特征污染物选择性去除的联合作用。

#### 4 结 论

针对涪陵页岩气产出水,首先进行絮凝-酸析处理,削减后续 NaClO 和 Fenton 氧化负荷,起到预处理的作用。Fenton 和 NaClO 联合氧化对产出水 COD 的去除具有协同效应,与 Fenton 或 NaClO 单独氧化相比去除率提高 5% 以上。絮凝-酸析-NaClO-Fenton 联合处理最佳工艺条件为:产出水加入 60 mg/L 的 PAC 净化处理,取上清液在 pH 值为 4 条件下酸析 30 min,酸析后的上清液先加入 40 mL/L 的 NaClO 氧化 30 min,再调节 pH 值为 3,加入 8 mL/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 340 mg/L 的 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 氧化 90 min,COD 去除率可达到 94.17%。

#### 参 考 文 献

- [1] LI J C, GONG B, WANG H G. Mixed integer simulation optimization for optimal hydraulic fracturing and production of shale gas fields [J]. Engineering optimization, 2015, 48(8): 1378-1400.
- [2] 邹才能,朱如凯,吴松涛,等.常规与非常规油气聚集类型、特征、机理及展望-以中国致密油和致密气为例[J].石油学报,2012,33(2):173-187.
- [3] 卢培利,邱哲,张代钧,等.页岩气开采返排废水有机污染物研究进展与展望[J].化工进展,2018,37(3):1161-1166.
- [4] 钟昇,林孟雄.油气田压裂液处理技术研究进展[J].安徽化工,2006(6):42-44.
- [5] 王俐,王永光.油田压裂废水处理技术现状综述[J].科协论坛(下半月),2013(10):30-31.
- [6] 刘思帆.油田压裂废水有机物降解技术的研究[D].西安:西安建筑科技大学,2012:19-21.
- [7] 董小丽,秦芳玲,马云,等.油田压裂废水的 Fenton 氧化-絮凝-SBR 联合处理方法研究[J].石油化工应用,2013,32(5):95-99.
- [8] 蒋宝云,李浩,董国如,等.微电解-Fenton 联合工艺处理酸化压裂废水[J].环境科学与技术,2010,33(增刊):327-331.
- [9] 周立辉.H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 预氧化对 Fe/C 微电解处理油田压裂废水的作用研究[J].西安建筑科技大学学报(自然科学版),2009,41(6):867-870.

(下转第 40 页)