

三维电催化氧化法处理压裂返排液 试验研究

许雅迪¹ 金艳² 陈亮³ 刘海燕³ 张明珂⁴

1. 中国石油工程建设有限公司西南分公司, 四川 成都 610041;
2. 华东理工大学国家盐湖资源综合利用工程技术中心, 上海 200237;
3. 中国石油西南油气田公司蜀南气矿, 四川 成都 646000;
4. 成都信息工程大学外国语学院, 四川 成都 610225

摘要:压裂返排液具有盐度高、COD高、TDS高和毒性强等特点,是一种难以被生物降解的工业废水。针对该类废水的特点,采用三维电催化氧化装置,研究了水力停留时间、进水pH、填料中氧化剂浓度及曝气量对COD、氨氮和总硬度的去除效果。由实验数据可知,当装置的水力停留时间介于1~3 h,进水水质呈弱酸性,填料中氧化剂浓度不超过300 mg/L,曝气量控制在0.5~3 L/min的范围内,COD、氨氮浓度及总硬度分别下降至211、153.23和230 mg/L。结果表明,三维电催化氧化装置能够有效处理压裂返排液,为压裂返排液高效处理技术的工程化应用提供参考。

关键词:压裂返排液;三维电极;电催化氧化

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2020.02.017

Pilot Test Study on Treatment of Fracturing Fluid by Three-Dimensional Electrochemical Oxidation Process

Xu Yadi¹, Jin Yan², Chen Liang³, Liu Haiyan³, Zhang Mingke⁴

1. China Petroleum Engineering & Construction Corp. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610041, China;
2. East China University of Science and Technology National Engineering Research Center for Integrated Utilization of Salt Lake Resources, Shanghai, 200237, China;
3. Shunan Gas Field, Southwest Oil & Gas Field Company, Chengdu, Sichuan, 646000, China;
4. College of Foreign Languages, Chengdu University of Information Technology, Chengdu, Sichuan, 610225, China

Abstract: Fracturing fluid is characterized by high salinity, high COD, high TDS and strong toxicity. It is a kind of industrial wastewater that is difficult to biodegrade. For the characteristics of this type of wastewater, the three-dimensional electrochemical oxidation device is used to study the effect of hydraulic retention time, initial pH, oxidant concentration and aeration on the removal of COD and ammonia nitrogen and total hardness. It can be seen from the experimental data that when the hydraulic retention time of the

收稿日期:2019-10-25

基金项目:“十三五”国家科技重大专项“页岩气地面工艺技术及高效设备研发”(2016 ZX 05037005)

作者简介:许雅迪(1994-),女,甘肃天水人,助理工程师,硕士,主要从事污水处理研究和工艺设计工作。E-mail:yadixu@foxmail.com

device is among 1 and 3 h, the influent water quality is weakly acidic, the oxidant concentration in the filler does not exceed 300 mg/L, and the aeration amount is in the range of 0.5 to 3 L/min, the concentrations of COD and ammonia nitrogen, total hardness were reduced to 211, 153.23 and 230 mg/L. The results show that the three-dimensional electrocatalytic oxidation device can treat the fracturing fluid effectively, which provides reference for the engineering application of the effective treatment technology of fracturing fluid.

Keywords: Fracturing fluid; Three-dimensional electrode; Electrocatalytic oxidation

0 前言

20 世纪初,全球工业化的快速发展大大提高了对清洁能源的需求量,因此,页岩气作为一种赋存于页岩系中低碳清洁的非常规天然气,对其的开采利用俨然成为世界关注的焦点。水力压裂作为页岩气开采的主流技术能经济有效地提高页岩气产量,但在水力压裂工作实施的过程中,会有大量压裂液返回地面^[1],这些液体被称为压裂返排液(FFFs)。由于 FFFs 具有盐度高、COD 高、TDS 高和毒性强^[2-3]等特点,这类废水很难被生物降解,若处理不当流入自然环境中,极易对生态和人类健康造成危害。因此,开发一种高效经济的 FFFs 处理装置具有重要意义。

1 FFFs 概况

1.1 FFFs 的来源、特点及危害

FFFs 主要包括水力压裂施工后剩余的压裂液和水平钻井口反排出的废液,该类废水 COD 高、水质稳定不易自然降解、色度高、毒性强且含有高浓度的盐,TDS 通常介于 10 000 ~ 60 000 mg/L^[4-5],若这些废水在未经处理或处理不当的情况下排放,其高盐度和溶解性化学物质会对自然环境和公共健康构成威胁。因此,FFFs 的处理研究受到了广泛关注。

1.2 FFFs 的研究现状

FFFs 的处理方法主要有物理法、生物法和化学法。物理法主要包括吸附法^[6]和膜分离法^[7]。吸附法主要是通过分子间的范德华引力,使废水中的大分子有机污染物和悬浮物颗粒附集在吸附剂表面,从而净化水体,该方法本质上只是对污染物进行原位转移^[8],故常被用于低浓度 FFFs 的预处理。膜分离法主要是通过选择性透过膜分离废水中的各组分以达到净化水体的目的,但膜材料昂贵^[9]且易受污染,工艺运行稳定性差,一般不予以考虑。

生物法是利用微生物本身的新陈代谢来净化水体的一种方法^[10],虽然该类方法处理成本低,但对于高有机物浓度的 FFFs 而言,其高 COD、强毒性的特点会抑制微生物的生长,甚至会威胁到微生物的存活,且生物法耗时过长,因此生物法常被用作 FFFs 的二级处理^[11]。

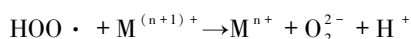
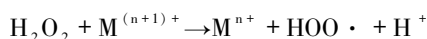
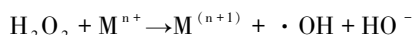
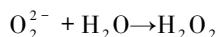
混凝沉淀法^[12]和催化氧化法^[13]是目前工业上常见的处理 FFFs 的化学方法。混凝沉淀法,即向废水中投加混凝剂,使废水中的大分子有机污染物和悬浮物颗粒脱稳形成大块絮状物沉淀至水体底部以达到净化水体的目的。但混凝沉淀法仅能去除 FFFs 中大颗粒污染物和悬浮物,且该工艺会产生大量污泥,提高废水中 SS 含量,造成二次污染,因此,混凝沉淀法常被作为 FFFs 的预处理手段^[14]。催化氧化法是通过化学反应、投加药剂或利用物理手段产生具有强氧化性的物质,如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧离子等,使废水中的大分子污染物断链,进一步氧化分解直至转化为 CO_2 和 H_2O 。近年来,为了从根本上实现 FFFs 的达标外排和回用,在各种技术中,电催化氧化工艺引起了越来越多的关注。

2 三维电极电催化氧化工艺

1969 年 Backhurst 等人^[15]提出“三维电极”的概念,它主要是基于传统的平板电极,在阳极与阴极之间填充颗粒状或碎片状材料,在适当的电压下,这些填充物将被极化形成大量带电的微电极。粒子电极的存在,提高了电极的电导率和传质效果,且这些粒子电极的比表面积大,可以比二维电极提供更多的活性位点,用于对污染物的吸附和氧化^[16],从而提高对废水的去除效率。

2.1 基本原理

本研究所采用的三维电化学体系,其填料组分包括活性组分和复合载体。其中,活性组分是由多种过渡族金属元素组成。在一定条件下,复合活性组分的催化作用将反应产生的氧化剂转化为强氧化性能的活性物质,超氧阴离子自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ ^[17]和羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ^[18],其中, $\cdot\text{OH}$ 是除 F_2 之外氧化性最强的氧化剂,其能够使钙镁离子与水分子分离脱稳,且通过 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 对吸附在催化氧化填料上的大分子污染物断链形成小分子污染物,最终氧化分解为 CO_2 和 H_2O 。全过程中的化学反应如下:



2.2 工艺特点

1) 该体系氧化能力强,有机污染物可被快速降解,显著提高了难降解有机物的 B/C,增强废水可生化降解性。

2) 活性组分由多种过渡族金属组成,原材料价格低廉^[19]。

3) 复合载体的比表面积大^[20],吸附能力强。

4) 对水质水量的负荷能力强,抗冲击能力强,装置运行稳定。

5) 工艺设备简单、操作维护方便。

本研究采用三维电催化氧化装置,将长宁区块某井经混凝沉淀预处理后的 FFFs 作为研究对象,探究该装置各运行参数对 COD、氨氮和总硬度的去除效果,并根据该废水各项污染指标的去除效果筛选出最佳的运行参数范围。

3 材料与方法

3.1 实验水质

选用长宁区块某井经混凝沉淀预处理后的 FFFs 作为研究对象, COD 浓度为 1 010 mg/L, 氨氮浓度为 402.5 mg/L, 总硬度达到 2 344.94 mg/L, pH 介于 5~6。

3.2 实验装置与方法

本研究所选用的三维电催化氧化装置由阴极室、阳极室和填料室组成,其中填料的主要组分是多种活性过渡金属和活性炭。该研究属于中试试验,其处理规模为 200 L/h。将废水通过提升泵进入装置内,并用 1 mol/L 的 NaOH 和 H₂SO₄ 调节进水 pH,在一定的曝气量下反应一定的时间后,取水样进行 COD、氨氮浓度及总硬度测定。

4 分析与讨论

4.1 水力停留时间对处理效果的影响

投加一定的填料,室温下曝气,每隔 1 h 取样测定,装置总运行 6 h,各污染物浓度随水力停留时间的变化见图 1。

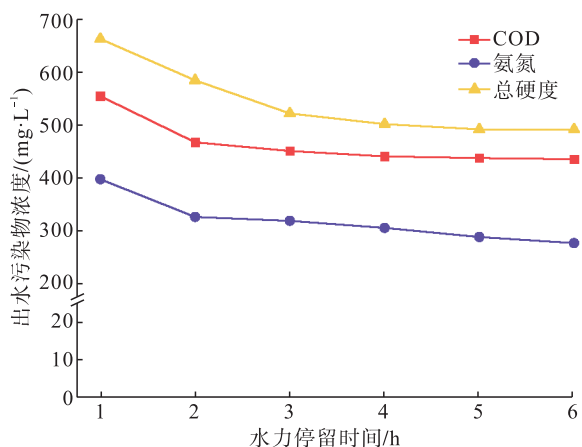


图 1 水力停留时间对 COD 和氨氮浓度及总硬度的影响图

Fig. 1 Effect of time on the concentration of COD and ammonia nitrogen, total hardness

由图 1 可以明显看出,装置运行 2 h 各污染物浓度有较大幅度的变化, COD 和氨氮浓度及总硬度分别下降至 468.4、327.54 和 585.5 mg/L, 随着装置继续运行,各污染物浓度下降趋势趋缓,最终分别保持在 436.6、278.03 和 492.78 mg/L。分析认为,长时间的反应,有效加速了体系的析氧反应,进一步提高了超氧阴离子自由基和 ·OH 产量,能够有效去除废水中的污染物。但是随着反应的继续,污染物浓度下降,减缓了体系的反应速率,因此去除效果不如之前明显。综合考虑工艺的高效经济性,最佳水力停留时间宜选用 1~3 h。

4.2 pH 对处理效果的影响

投加一定的填料,室温下曝气,进水 pH 分别设定为 2、3、4、5、6 和 7,装置运行 2 h 时各污染物浓度随进水 pH 的变化见图 2。

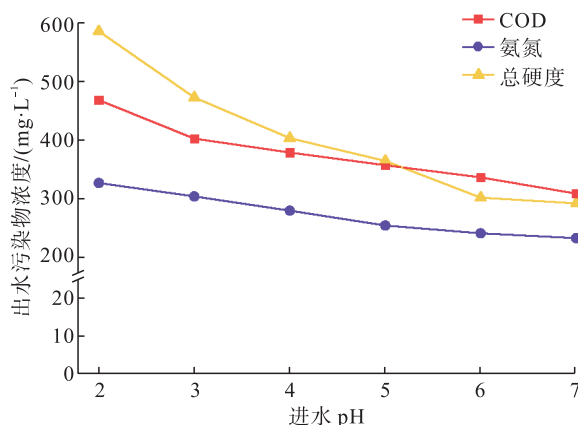


图 2 pH 对 COD 和氨氮浓度及总硬度的影响图

Fig. 2 Effect of pH on the concentration of COD and ammonia nitrogen, total hardness

由图 2 可知,随着进水 pH 的升高, COD 和氨氮浓度及总硬度逐渐下降。进水呈弱酸性时, COD 和氨氮浓度及总硬度分别为 357.64、255.10 和 365 mg/L。随着进水 pH 升高至进水呈中性时, COD 和氨氮浓度及总硬度分别为 309.49、233.86 和 292.88 mg/L。分析认为,体系 pH 越高,水电解会优先产生强氧化性的 ·OH,进而快速攻击废水中的污染物。但是由于工程中通过药剂投加来改变进水 pH 会占用一定的运行成本,因此进水水质宜保持其原本的弱酸性。

4.3 氧化剂浓度对处理效果的影响

体系处于弱酸性条件下,室温曝气,填料中氧化剂浓度分别为 100、200、300、400 和 500 mg/L,装置运行 2 h 时,各污染物浓度随填料氧化剂浓度的变化见图 3。

由图 3 可知,随着氧化剂浓度的增大, COD、氨氮和总硬度呈下降趋势。当氧化剂浓度低于 300 mg/L 时, COD 和氨氮浓度及总硬度分别为 304.88、206 和 301.47 mg/L。这

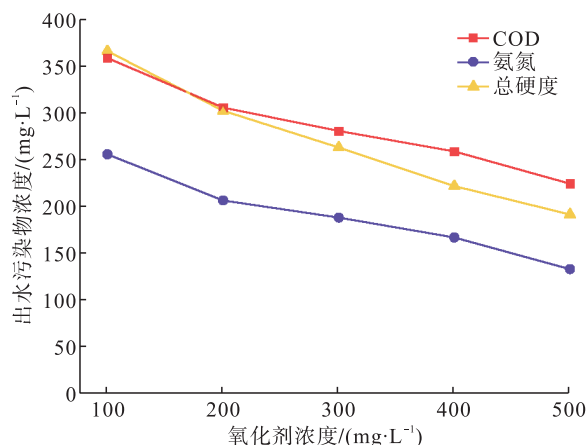


图3 氧化剂浓度对 COD 和氨氮浓度及总硬度的影响图

Fig.3 Effect of oxidant concentration on the concentration of COD and ammonia nitrogen, total hardness

主要是因为随着氧化剂浓度的增大,能够生产大量的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$,水中污染物随之被大量去除。当氧化剂浓度继续增大时,各污染物的去除效果趋于稳定,为平衡污染物的去除效果和经济学性,填料中氧化剂浓度不宜超过300 mg/L。

4.4 曝气量对处理效果的影响

体系处于弱酸性条件下,投加一定的填料,曝气量分别设定为0、0.5、1、1.5和2 L/min,装置运行2 h时,各污染物浓度随曝气量的变化见图4。

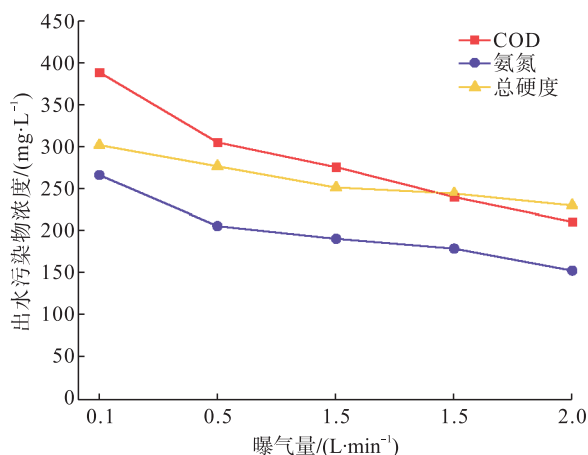


图4 曝气量对 COD 和氨氮浓度及总硬度的影响图

Fig.4 Effect of aeration rate on the concentration of COD and ammonia nitrogen, total hardness

由图4可知,COD和氨氮浓度及总硬度随曝气量的增加而降低,当曝气量不超过3 L/min时,COD和氨氮的浓度及总硬度分别下降至211、153.23和230 mg/L。这主要是因为,曝气过程中,随着曝气量的增大,可明显提高体系中反应物的传质速率,且溶液中的溶解氧不断增加,也对污染物起到了一定的氧化作用,因此最佳曝气量宜选用0.5~3 L/min。

5 结论

通过实验研究发现,当装置的水力停留时间介于1~3 h,填料中氧化剂浓度不高于300 mg/L,进水水质呈弱酸性,曝气量为0.5~3 L/min时,COD和氨氮的浓度及总硬度分别下降至211、153.23和230 mg/L。这说明三维电催化氧化装置能够在较短时间内释放大量的超氧阴离子自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 和羟基自由基 $\cdot\text{OH}$,不仅能快速破坏FFFs中的胶体、高分子物质对钙镁离子的螯合作用,还能使FFFs中的大分子污染物断链并最终被氧化分解为 CO_2 和 H_2O ,从而达到高效处理FFFs的目的。因此,三维电催化氧化工艺可作为一种高效清洁的FFFs处理工艺投用于实际工程中。

参考文献:

- [1] 于涛,丁伟. 油田化学剂[M]. 北京:石油工业出版社,2002.
Yu Tao, Ding Wei. Oilfield Chemicals [M]. Beijing: Petroleum Industry Press, 2002.
- [2] 秦树林,陈蕾,周可英. 矿区生活污水中污染物存在形态与分布规律研究[J]. 能源环境保护,2010,3(24):18-23.
Qin Shulin, Chen Lei, Zhou Keying. Study on the Existing Forms and Distribution Regularity of Contaminants of Sewage in Mining [J]. Energy Environmental Protection, 2010, 3 (24): 18-23.
- [3] 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(6):327-331.
Jiang Baoyun, Li Hao, Dong Guoru, et al. The Disposal of Acidizing and Fracturing Wastewater by Process Integration of Microelectrolysis-Fenton [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33 (6): 327-331.
- [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] Ferrer I, Thurman E M. Chemical Constituents and Analytical Approaches for Hydraulic Fracturing Waters [J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2015, 5: 18-25.
- [6] 卢另,齐雯,马睿. 二次混凝工艺处理石油压裂液废水的试验研究[J]. 中国石油和化工标准与质量,2017,37(17):188-189.
Lu Ling, Qi Wen, Ma Rui. Experimental Study on the Treatment of Petroleum Fracturing Fluid Wastewater by Secondary Coagulation Process [J]. China Petroleum and Chemical Standard and Quality, 2017, 37 (17): 188-189.
- [7] 池波. 新型一体化装置处理油田采出水的实验研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2006.

- Chi Bo. Research on the Treatment of Oilfield Produced Water by Integrated Equipment [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006.
- [8] 李登勇,潘霞霞,吴超飞,等. 氧化/吸附/混凝协同工艺处理焦化废水生物处理出水的过程及效果分析[J]. 环境工程学报, 2010, 4(8): 1719-1725.
- Li Dengyong, Pan Xiaxia, Wu Chaofei, et al. Process and Effectiveness Analysis of Treatment of Biologically Treated Coking Wastewater by Oxidation/Adsorption/Coagulation [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2010, 4(8): 1719-1725.
- [9] 唐受印,戴友芝,汪大翠. 废水处理工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 24-29.
- Tang Shouyin, Dai Youzhi, Wang Dahui. Wastewater Treatment Engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 24-29.
- [10] 冯爱辉. 化学混凝-SBR法处理含油废水试验研究[D]. 西安: 长安大学, 2006.
- Feng Aihui. Experimental Study on the Treatment of Oily Wastewater by Chemical Coagulation-SBR [D]. Xi'an: Chang'an University, 2006.
- [11] 宁方军,王宝辉,高玺莹. 残余压裂液污染防治技术综述[J]. 辽宁化工, 2009, 38(9): 667-669.
- Ning Fangjun, Wang Baohui, Gao Xiyong. Pollution Control Technology of Residual Fracturing Fluid [J]. Liaoning Chemical Industry, 2009, 38(9): 667-669.
- [12] 郑菊平. 混凝沉降法处理气田水的实验研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2006.
- Zheng Juping. Experimental Study of Measure of Flocculation and Sedimentation in Gas Field Water Treatment [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2006.
- [13] 彭宏飞. 油田压裂废液深度氧化处理研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2011.
- Peng Hongfei. Study on Oxidation Treatment of Waste Fracturing Fluid in Oilfield [D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2011.
- [14] 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.
- Zhong Sheng, Lin Mengxiong. Study on the Research Progress in Technology of Disposing Fracturing Waste Fluid in Oil-Gas Field [J]. Anhui Chemical Industry, 2006(6): 42-44.
- [15] Backhurst J R, Coulson J M, Goodridge F, et al. Preliminary Investigation of Fluidized Bed Electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1969, 116: 1600-1607.
- [16] Kas R, Hummadi K, Kortlever R, et al. Three-dimensional Porous Hollow Fibre Copper Electrodes for Efficient and High-rate Electrochemical Carbon Dioxide Reduction [J]. Nature Communications, 2016, 7: 10748.
- [17] Liu Wei, Ai Zhihui, Zhang Lizhi. Design of a Neutral Three-dimensional Electro-Fenton System with Foam Nickel as Particle Electrodes for Wastewater Treatment [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 243: 257-264.
- [18] Gorlin Y, Lassalle-Kaiser B, Benck J D, et al. In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Investigation of a Bifunctional Manganese Oxide Catalyst with High Activity for Electrochemical Water Oxidation and Oxygen Reduction [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(23): 8525-8534.
- [19] Lei Cheng, Sun Yuqing, Khan E, et al. Removal of Chlorinated Organic Solvents from Hydraulic Fracturing Wastewater by Bare and Entrapped Nanoscale Zero-valent Iron [J]. Chemosphere, 2018, 196: 9-17.
- [20] Chen W R, Sharpless C M, Linden K G, et al. Treatment of Volatile Organic Chemicals on the EPA Contaminant Candidate List Using Ozonation and the O_3/H_2O_2 Advanced Oxidation Process [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(8): 2