



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202305028

中图分类号 X703

文献标识码 A

纪轩宇, 胡敏莉, 刘百仓. 磁分离-精细过滤-超滤-碟管式反渗透耦合工艺高效回用页岩气压裂返排液[J]. 环境工程学报, 2023, 17(9): 2928-2936. [JI Xuanyu, HU Minli, LIU Baicang. Magnetic separation-fine filter-ultrafiltration -disk tube-reverse osmosis coupling process to realize the efficient reuse of shale gas fracturing flowback fluid[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(9): 2928-2936.]

磁分离-精细过滤-超滤-碟管式反渗透耦合工艺高效回用页岩气压裂返排液

纪轩宇, 胡敏莉, 刘百仓✉

四川大学建筑与环境学院, 成都 610065

摘要 页岩气压裂返排液高效处理回用是页岩气开发中亟待解决的关键问题之一。本研究在某页岩气开采平台上, 构建了“磁分离-精细过滤-超滤(UF)-碟管式反渗透(DTRO)”返排液处理工艺装备, 进行现场实验研究并分析污染物去除效能和机理。在优化运行条件下, 磁分离-精细过滤对浊度去除率达 95.5%, 精细过滤出水可内部回用于复配水力压裂液; DTRO 工艺对 TDS、DOC、总荧光强度去除率分别达 99.9%、98.7% 和 96.3%, 出水满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 和《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2021), 有望通过外排和灌溉等方式进行外部回用。此外, 装备运行直接处理成本约 34.90 元·m⁻³。相较其他技术, 本工艺兼具高效性与经济性。因此, 该工艺装备具有实现返排液高效回用的巨大应用潜力。

关键词 压裂返排液; 回用; 磁分离; 超滤; 碟管式反渗透(DTRO)

水力压裂技术的成功应用为页岩气增产开采提供重要保障^[1-2]。然而, 近年来, 该技术所造成的负面环境影响受到愈发广泛的关注^[3-4], 其中以水资源消耗和水环境污染问题最为突出^[4-5]。页岩气单井压裂液注入量超过 1 万 m³, 10%~70% 的注入液会在井的整个生命周期返回地表, 形成页岩气压裂返排液^[2,6]。返排液通常含有高浓度的总溶解固体(total dissolved solids, TDS)、复杂有害的有机化合物及天然放射性物质等^[7-8]。对返排液管理不当或意外泄露可能造成严重的环境污染。因此, 妥善管理返排液对于保障页岩气行业可持续发展、降低环境风险具有重要意义。

目前, 返排液管理办法主要包括深井灌注、内部回用以及外部回用等^[2,9]。深井灌注伴随污染地下水、诱发地震等风险, 且由于我国灌注井数量有限, 页岩气开采主要集中于西南地区, 地形复杂, 运输成本高, 故深井灌注并不是我国返排液主要的处置方法。内部回用是指将返排液经过简单处理后再次用于配置压裂液, 由于其兼具环保和经济的优势, 已成为现阶段最主要的管理方式。然而随着未来页岩气行业的逐渐成熟以及开采速率的下降, 返排液深度处理以实现外部回用(如外排、农田灌溉等)将成为返排液的最终管理办法。

在返排液回用过程中, 混凝^[10]、吸附^[11]、氧化^[12-14]、生物降解^[15-16]、膜分离(包括超滤、反渗透、正渗透、膜蒸馏等)^[6,17-21] 等处理技术均有一定报道。然而, 这些报道主要集中于实验室规模的小试研究, 缺乏中试或实际工程实验进一步探究处理技术或组合工艺应用的可行性。

因此, 本研究选择了一套运行稳定、处理效率高且占地小的“磁分离-精细过滤-超滤(ultrafiltration, UF)-碟管式反渗透(disk tube reverse osmosis, DTRO)”返排液处理回用组合工艺并构建了中试装置, 开展现场实验研究。在优化运行条件下, 对各工艺阶段出水水质进行全面检测, 分析污染物去除机理并探究该工艺

收稿日期: 2023-05-09; 录用日期: 2023-08-18

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52070134); 国家自然科学基金面上项目(52270075)

第一作者: 纪轩宇(1999—), 男, 硕士研究生, jxyvictory2016@163.com; ✉通信作者: 刘百仓(1981—), 男, 博士, 教授, bcliu@scu.edu.cn

装置高效回用返排液的潜力,为实现压裂返排液妥善管理、保障页岩气行业长足发展提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 实验材料

本研究在内江资中某页岩气开采区块开展现场实验。储存池主要收集周边页岩气压裂作业井的返排液,返排液经自然沉降后作为本研究的工艺原水。

主要采用的化学药剂包括聚合氯化铝 (polyaluminum chloride, PAC, 质量分数 28%)、精制铁粉 (粒径 0.05 mm)、聚丙烯酰胺 (polyacrylamide, PAM, 阳离子) 等。

1.2 实验装置及采样程序

本研究采用的处理回用工艺为“磁分离-精细过滤-超滤 (UF)-碟管式反渗透 (DTRO)”组合工艺。该实验装置主要由 3 套撬装式废水净化设备组成,包括:磁分离成套设备、过滤成套设备以及深度除盐成套设备。具体工艺流程及实验装置如图 1 所示。磁分离成套设备中主要包括三级混凝反应器、磁重介质澄清器、加药附属设备及磁重介质回收设备等;过滤成套设备中主要包括陶氏精密颗粒过滤器;深度除盐成套设备主要包括超滤、碟管式反渗透及相关附属设备。该装置的处理能力为 $65 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$,深度除盐成套设备处理能力为 $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。3 套撬装设备的尺寸均为 $10 \text{ m} \times 3 \text{ m} \times 3 \text{ m}$,便于交通运输。

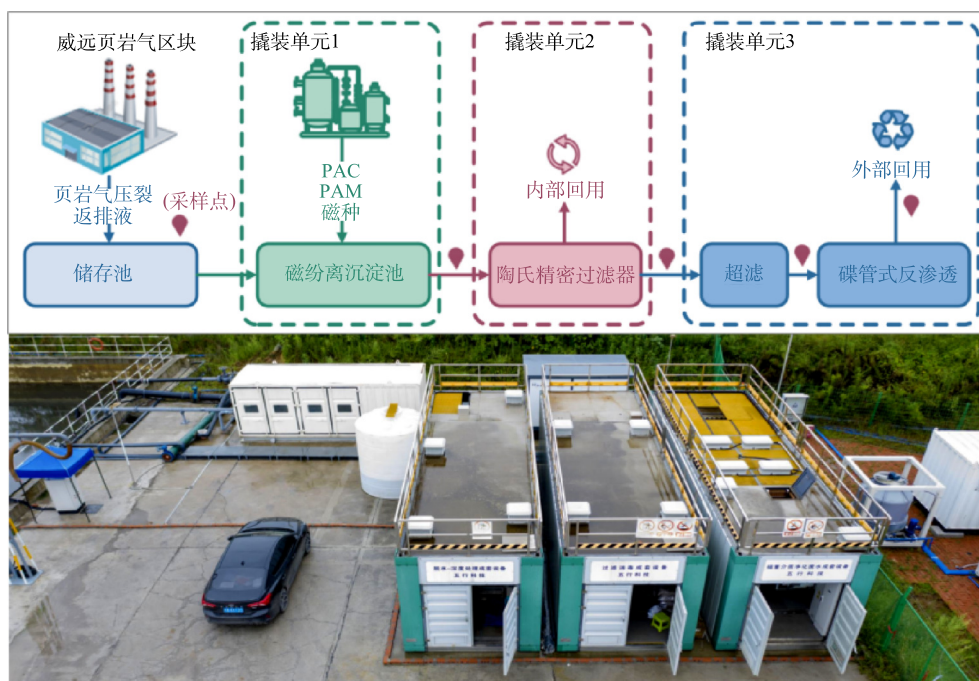


图 1 压裂返排液高效处理回用工艺流程及实验装置

Fig. 1 Technological process and experimental setup for treatment and reuse of fracturing flowback fluid in this study

压裂返排液通过废水提升泵提升至磁分离废水净化单元,在三级混凝反应器中,分别向返排液中投加 PAC、精制铁粉、PAM、磁重介质以及絮凝剂。PAC、精制铁粉、PAM 三者作为混凝剂,优化投量分别为 30 、 10 、 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。三级混凝反应器每一级水力停留时间为 5 min ,前 2 级搅拌速率为 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,最后一级搅拌速率为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。经过三级混凝反应器后,返排液中的悬浮颗粒及胶体聚集形成较大的含磁重介质的絮凝体,然后进入磁重介质澄清器 (水力停留时间为 30 min),经重力快速沉降后,去除水体中大部分的悬浮物、胶体等污染物,出水自流进入过滤中间水箱。此后,过滤提升泵将中间水箱的水提升至高精度过滤器,进一步去除返排液中悬浮颗粒及胶体,过滤出水一部分进入内部回用水池,另一部分进入超滤中间水箱 ($1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)。超滤单元所用膜材料为平板陶瓷超滤膜 (氧化铝,平均孔径为 100 nm),操作压力为 0.4 MPa ,过滤模式为浸没式死端过滤。废水经过超滤后,可满足 DTRO 进水水质要求,超滤出水进入反渗透中间水箱。

最后, 通过高压柱塞泵将中间水箱的水泵入 DRTO 系统, 有效去除水体中的无机盐分及有机污染物等。DTRO 所用膜材料为聚酰胺有机复合膜, 操作压力为 5.0 MPa, 设计回收率为 70%。

本研究采样点标注在图 1 工艺流程中, 所采集样品分别是储存池压裂返排液原水、磁分离处理出水、陶氏精密过滤器出水、超滤出水以及反渗透出水。为探究该装置处理页岩气压裂返排液的效能, 当系统在优化操作参数下运行稳定后, 于上述 5 个采样点采集样品。

1.3 分析方法

浊度采用美国哈希 2100Q 便携式浊度仪测定; PH 采用德国赛多利斯 PB-10 PH 计测定; 总溶解性固体 (TDS) 和电导率 (electrical conductivity, EC) 采用美国麦隆 Ultrameter II 6PFC 多功能水质检测仪测定; UV_{254} 及化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 采用美国赛默飞 Orion AquaMate 8000 分光光度计测定; 溶解性有机碳 (dissolved organic carbon, DOC) 及总溶解性氮 (total dissolved nitrogen, TDN) 采用日本岛津总有机碳分析仪 TOC-L CPH 和总氮测定单元 TNM-L 测定; 无机离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 及 SO_4^{2-}) 质量浓度采用美国戴安 ICS-1100 离子色谱仪测定, 阳离子和阴离子质量浓度测定分别采用 CS12A 和 AS11-HC 型色谱柱; 总铁 (Fe) 和总铜 (Cu) 质量浓度采用美国珀金埃尔默 PinAAcle 900T 原子吸收光谱仪测定。

有机物的疏水/亲水特性通过 XAD-8 树脂 (Supelite, 美国) 和 XAD-4 树脂 (Amberlite, 美国) 进行测定。XAD-8 和 XAD-4 树脂分别能够吸附返排液中的疏水和过渡性有机物, 而亲水性有机组分可以通过两种树脂, 以此可检测样品中的亲疏水有机组分的占比。

采用日本日立 F-7000 荧光分光光度计测定返排液中荧光有机物组成, 获得样品的的荧光激发-发射矩阵 (excitation-emission matrix, EEM) 光谱。所有返排液样品经 $0.45 \mu m$ 混合纤维素微孔滤膜过滤, 并稀释至 $UV_{254} < 0.05 \text{ cm}^{-1}$ 后进行检测。激发波长 (excitation, Ex) 范围为 200~400 nm, 采样间隔为 5 nm; 发射波长 (emission, Em) 为 200~550 nm, 采样间隔为 1 nm。样品的 EEM 光谱需减去现场空白的 EEM 光谱。

2 结果与讨论

2.1 装置处理效能分析

表 1 与表 2 分别展示了本装置不同工艺阶段样品的常规水质指标和离子浓度。由表 1 可知, 页岩气压

表 1 不同工艺阶段样品常规水质指标

Table 1 Conventional water quality indexes of samples at different process stages

样品	浊度/NTU	pH	TDS/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	EC/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	UV_{254}/cm^{-1}	COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	DOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TN/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
原水	161	7.07	20 580	33.46	0.095	625.43	33.26	30.23
磁分离	14.33	6.98	19 450	31.84	0.092	613.96	30.97	28.75
过滤	7.25	7.19	19 635	32.12	0.092	609.47	30.65	28.24
超滤	0.28	7.43	19 610	32.07	0.102	605.86	29.48	28.63
反渗透	0.19	6.41	14.39	0.03	0.004	1.14	0.38	1.06

表 2 不同工艺阶段样品离子浓度

Table 2 Ions concentrations of samples at different process stages

样品	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	F^-	Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}
原水	8 617.8	134.4	75.91	414.6	51.25	1.58	11 469.5	79.54	7.45
磁分离	8 201.2	126.5	72.81	400.5	7.46	1.67	11 501.8	76.94	7.98
过滤	7 794.1	117.9	69.89	398.7	5.48	1.15	11 369.4	73.04	6.66
超滤	7 799.2	108.4	67.56	378.3	1.18	1.12	11 505.8	70.81	5.9
反渗透	5.79	0.33	BDL ^a	BDL	BDL	BDL	3.62	0.034	0.39

注: ^a BDL: 低于检测限 ($0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。

裂返排液原水水质特征如下:盐度较高(TDS为 $20\,580\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),氯化物和钠离子质量浓度分别为 $11\,469.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $8\,617.8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,但低于美国马塞勒斯等地返排液盐度主要范围($40\,000\sim 280\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)^[6,22];中高浓度有机物(DOC为 $33.26\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,COD为 $625.43\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$);硬度较低, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 质量浓度分别为 75.91 、 414.6 、 $51.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,且所有样品中总铁和总铜质量浓度均低于检测限($<0.01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,故未在表2中展示)。

从表1可以看出磁分离和精细过滤工艺可有效去除浊度:原水经过磁分离单元处理后,浊度从 161 NTU 下降到 14.33 NTU ,下降了 91.1% ,经过过滤器过滤后,浊度下降到 7.25 NTU ,相较原水下降了 95.5% 。此外,由于磁分离工艺的吸附和卷扫作用^[23],磁分离对 Sr^{2+} 也有较高的去除效率(85.4%)。超滤几乎完全去除了浊度(0.28 NTU),较原水去除率达 99.8% ,可满足DTRO进水要求。但磁分离、精细过滤、超滤工艺对返排液中TDS、DOC、COD及主要无机离子均没有明显的去除效果。DTRO工艺几乎可以有效截留返排液中所有污染物。经DTRO处理之后,COD值,DOC和TN质量浓度分别下降至 1.14 (较原水去除率为 99.8%)、 0.38 (98.8%)、和 1.06 (96.5%) $\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,氯离子和硫酸根离子质量浓度分别降至 3.62 (99.9%)、 0.39 (94.8%) $\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其他指标去除率都大于 99% 。这些结果证实,DTRO工艺可有效去除返排液中各种污染物(无机离子及有机污染物)并将这些污染物转移到浓缩液中。

针对本研究测试的主要水质参数,根据《页岩气储层改造第3部分:压裂返排液回收和处理方法》(NB/T14002.3-2015)回用水推荐水质主要控制指标(悬浮固体含量 $\leq 1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总硬度 $\leq 800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总铁 $\leq 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,总矿化度 $\leq 20\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$),页岩气返排液精细过滤出水可达到内部回用标准。因此,本装备过滤出水一部分($64\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)进入内部回用水池,这部分出水再经过消毒杀菌(避免微生物生长繁殖造成设备设施腐蚀和采收率下降等问题)后即可配置新的压裂液,目前已成功回用于该平台周边页岩气井的压裂开采;另一部分进入超滤中间水箱($1\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$),作为深度除盐成套设备的进水以对UF-DTRO工艺处理返排液开展进一步研究。过滤出水相应的去向在图1(工艺流程)中也进行了明确标注。值得注意的是,返排液水质随着开采井地质条件、开采深度的差异以及返排时间的不同存在较大的变化^[24-26]。本研究返排液具有pH适中、低硬度等特点,故经过上述处理后可达内部回用要求。而对于pH偏酸或偏碱的返排液,需要在磁分离处理前先通过投加碱或酸将其pH调节至近中性以保证混凝及后续工艺的处理效果和正常运行;对于硬度或铁含量等较高的返排液,可考虑在磁分离工艺中同时投加化学沉淀剂(如碳酸盐、硫酸盐)去除硬度。

通过将本装置DTRO出水水质与《污水综合排放标准》(GB 8978-1996)和《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2021)进行对比发现,DTRO出水指标均满足标准规定的限值。本研究中,DTRO出水经收集后排放至附近河流(图1),也可用作装备运行过程中部分所需生产用水(如药剂配制用水、膜材料清洗用水等)。ZHOU等^[27]跟踪检测了返排液处理后排放在2a内对河流生态系统的影响,其中返排液采用 A^2O -MBR-芬顿氧化-沉淀过滤工艺进行处理,出水达《污水综合排放标准》(GB 8978-1996),返排液排放对河流河水化学组成、底栖无脊椎动物群落结构和生物多样性影响均非常有限,并且未发现典型有毒有机化合物(包括16种美国环保署优先控制的多环芳烃和6种邻苯二甲酸酯)在河流沉积物种的积累。ZHOU等^[28]探究了使用这种受返排液排放影响的河水进行稻田灌溉对农业生态系统的影响,结果表明:土壤和稻米中均未发生重金属的积累,且土壤微生物多样性在灌溉2a后呈增加趋势。值得注意的是,上述2项研究中返排液处理出水各项水质指标均显著高于本研究中DTRO出水,因此本工艺装备DTRO出水具有更为显著的外部回用(外排、农田灌溉)潜力。然而,相比于无机组成,返排液及其处理出水中有机组成尚未得到充分解析^[7],因此,更长期的排放和灌溉对环境生态系统、作物品质和产量可能造成的负面影响仍然值得广泛关注,进一步鉴定工艺出水中特定关键有机化合物对于正确认识出水环境风险和外部回用可行性具有重要意义。

此外,反渗透浓缩液的有效管理也是反渗透工艺应用中面临的巨大挑战。本研究中产生的DTRO浓缩液直接排放进返排液储存池,因此没有特别关注。然而,浓缩液的处理处置是中试实验放大到实际工程过程中必须要考虑的问题。大量研究应用吸附、高级氧化、氧化-生物耦合工艺等来降低浓缩液中的有机污染物浓度^[29];而电渗析、正渗透、膜蒸馏、机械蒸汽再压缩等技术有望对浓缩液进一步浓缩,实现整个工艺的近零排放^[30]。因此,进一步探究返排液浓缩液污染物在这些技术工艺中的去除效能和机理是返排液高效回用目标下的重要研究方向。

2.2 亲疏水性有机物去除效能分析

为研究工艺不同阶段出水中亲疏水性有机物的变化规律,使用 XAD 树脂对亲疏水化合物进行了分离。由图 2 可以看出,返排液原水中含有较高比例的亲水性有机物组分(67.6%),疏水组分占 25.7%,过渡组分占 6.7%,这与之前的研究结果一致^[31]。

经磁分离工艺处理,疏水类有机物去除率达到 20.5%,而亲水类有机物仅去除 1.6%,疏水有机物去除占总有机物去除的 76.4%。这是由于疏水性有机物更易于吸附在混凝过程中产生的絮凝体上,随着絮凝体一起沉淀,因此,混凝工艺对疏水性有机物有较好的去除效果。精细过滤主要是通过简单的物理截留和疏水吸附,进一步去除返排液中的悬浮颗粒和胶体,对溶解性有机物的去除率较低,因此,亲疏水性有机物组分及其含量变化并不明显。值得注意的是,经过超滤处理后,疏水类有机物较原水去除率达到 53.5%,而亲水类有机物却略有增加(9.7%)。经超滤(ultrafiltration, UF)后亲水类有机物的增加可能主要与进水浓缩以及微生物活动有关,这将在下一节荧光有机物分析中进行详细解释。最后,由于反渗透膜的较小孔径以及空间位阻效应,DTRO 工艺能够去除大部分的疏水和过渡有机物,去除率(相较于原水)分别达到 98.1%和 98.8%。另外,本研究中反渗透膜表面带有负电荷,而亲水性有机物在结构中通常包含更多的羧基、羟基等基团^[25],这些基团在水中易于电离而使化合物也带负电,从而增大有机物分子与膜表面间静电斥力。因此,在空间位阻与静电排斥等效应的共同作用下,DTRO 对亲水性有机物也有较好的去除效果(98.8%)。DTRO 出水中仍然是以亲水性有机物为主(77.1%),有研究表明,可能主要是由于吸附/扩散机制^[32],导致亲水性有机物相对更容易透过膜表面聚酰胺层,从而到达膜的出水一侧。

2.3 荧光有机物去除效能分析

不同工艺阶段样品荧光激发-发射矩阵(EEM)光谱如图 3 所示。采用荧光区域积分(FRI)将 EEM 光谱划分为 5 个区域: I 区为酪氨酸蛋白类物质(Ex/Em=220~250 nm/280~330 nm); II 区为色氨酸蛋白类物质(Ex/Em=220~250 nm/330~380 nm); III 区为富里酸类物质(Ex/Em=220~250 nm/380~480 nm); IV 区为可溶性微生物副产物(Ex/Em=250~440 nm/280~380 nm); V 区为腐殖酸类物质(Ex/Em=250~440 nm/380~540 nm)^[33-34]。根据 EEM 光谱,对每个区域对应的体积积分,可以定量分析返排液样品中荧光有机物的去除率, FRI 结果如图 4 所示。页岩气压裂返排液原水中各区域荧光有机物占比情况: I 区为 2.5%, II 区为 7.3%, III 区为 8.9%, IV 区为 30.0%, V 区为 51.3%,主要荧光有机物是腐殖质类有机物质以及可溶性微生物代谢产物类(主要由多糖、蛋白质、核酸等物质组成)。

磁分离工艺共去除了 12.8% 荧光类有机物(I 区为 39.0%, II 区为 31.2%, III 区为 8.3%, IV 区为 8.4%, V 区为 12.3%),各区荧光去除占总荧光去除比例为 V(49.2%)>IV(19.7%)>II(17.7%)>I(7.7%)>III(5.7%)。有研究表明,磁分离主要通过电性中和与疏水吸附机理去除废水中溶解性有机物^[35]。而区域 V(腐植酸类物质)处荧光主要与疏水性有机酸有关^[25],此类有机物更易于与阳离子混凝剂、絮凝剂发生电性中和,或吸附聚集到絮凝体上,从而通过沉淀去除,因此,磁分离对区域 V 处荧光有较好的去除效果,该结果也与磁分离过程中大量疏水性组分的去除相一致。过滤工艺进一步去除返排液中的细小悬浮颗粒、胶体及其吸附的有机物,进而实现对一部分荧光有机物的去除,总荧光去除率为(相较于磁分离出水):6.37%,各区域去除占总荧光去除比例分别为 V(43.5%)>III(27.8%)>IV(19.2%)>II(6.5%)>I(3.0%)。由表 1 可见,UF 处理后总有机物(DOC、COD 等指标)浓度降低。这可能是由于超滤膜对大分子有机物(高分子质量腐殖质和生物聚合物)的物理截留导致的。然而 UF 出水后荧光有机物浓度却有一定程度的增加(各区域增加比例分别为: I 区为 31.9%, II 区为 12.6%, III 区为 34.2%, IV 区为 11.0%, V 区为 18.7%,总荧光强度增加 17.4%)。事实

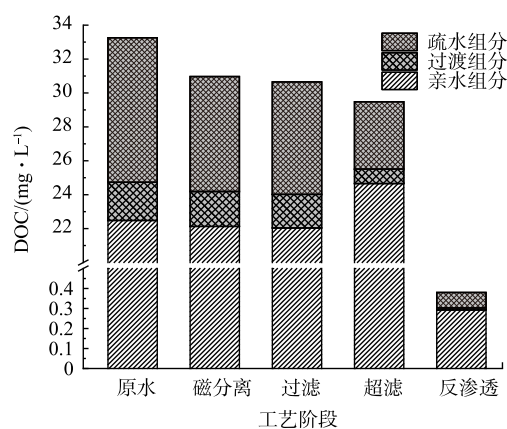


图 2 不同工艺阶段样品亲水、过渡及疏水类有机物组成

Fig. 2 Composition of hydrophilic, transphilic and hydrophobic organic compounds of samples at different process stages

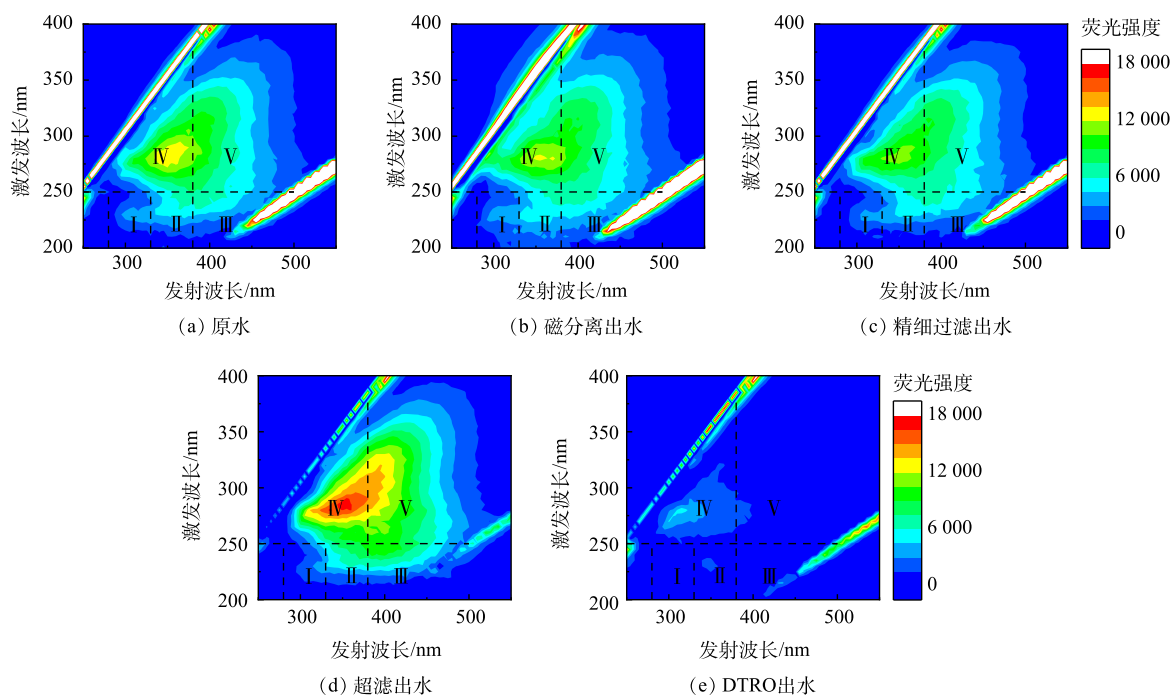


图 3 不同工艺阶段样品荧光激发-发射矩阵 (EEM) 光谱

Fig. 3 Fluorescence excitation-emission matrix (EEM) spectra of samples at different process stages

上, UF 处理返排液后荧光有机物浓度升高这一现象在之前的研究中已经有广泛的报道^[36-37]。一方面, 已有研究表明, 返排液中存在大量的微生物活动^[38], 而 UF 可以有效截留这些微生物, 使其在进水侧生长繁殖。因此, 微生物代谢对高分子量有机物的降解和低分子量微生物产物透过超滤膜可能是导致本研究中 UF 出水荧光有机物浓度增加的原因。这也与 UF 出水中可溶性微生物副产物 (区域 IV) 的荧光信号明显增强以及亲水性组分增加的实验结果相一致。另一方面, 在死端过滤的模式下, 由于超滤膜的作用, 部分污染物也被截留在反应器中, 进水浓缩也可能导致 UF 出水中荧光有机物浓度增加。最后, DTRO 工艺几乎去除了所有的荧光有机物, 较 UF 出水各区截留率分别为: I 区为 88.1%, II 区为 95.8%, III 区为 96.6%, IV 区为 95.8%, V 区为 97.0%, 总荧光截留率为 96.3%。DTRO 出水中荧光有机物占比为 I 区 6.2%, II 区 6.3%, III 区 8.7%, IV 区 35.3%, V 区 43.5%, 未截留荧光物质主要分布在 IV 区和 V 区, 可能包括部分微生物代谢产生的小分子有机酸。

2.4 系统经济分析

为对本工艺装备进行经济分析, 表 3 反映了该装备的运行成本, 主要包括电费、药剂费、膜元件替换费等。经计算可得, 本装备处理返排液的运行成本为 18.92 元·m⁻³。其中, 超滤工艺使用一套一体化平板陶瓷膜组件, 组件单价为 4.0×10⁴ 元·套⁻¹, 使用寿命以 5 a 计, 处理水量为 24 m³·d⁻¹, 折算耗膜元件费用为 0.91 元·m⁻³; DTRO 工艺中膜元件单价为 2.0×10⁴ 元·支⁻¹, 共使用 4 支, 则更换一次膜元件费用为 8.0×10⁴ 元, DTRO 膜元件使用寿命以 3 a 计, 则折算耗膜元件费用为 3.04 元·m⁻³。此外, 超滤和 DTRO 工艺中使用到的化学药剂主要包括酸碱清洗剂、阻垢剂、杀菌剂等。

除运行成本外, 设备运维需 2 人, 且年薪以 7.0×10⁴ 元·人⁻¹ 计算, 人工成本为 15.98 元·m⁻³, 则直接处

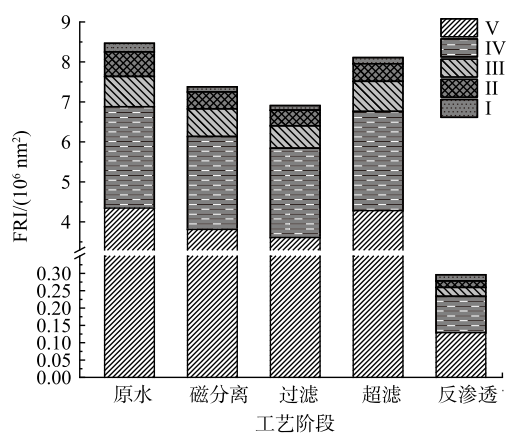


图 4 EEM 光谱的荧光区域积分 (FRI)

Fig. 4 Fluorescence regional integration (FRI) of EEM spectra

表3 运行成本分析
Table 3 Analysis of operating cost

工艺段	项目	消耗量	单价	金额/(元·m ⁻³)
磁分离	PAC	0.03 kg·m ⁻³	2.4 元·kg ⁻¹	0.07
	精制铁粉	0.01 kg·m ⁻³	2 元·kg ⁻¹	0.02
	PAM	0.001 kg·m ⁻³	12 元·kg ⁻¹	0.01
	污泥处置药剂	0.005 kg·m ⁻³	12 元·kg ⁻¹	0.06
	电耗	0.73 kWh·m ⁻³	0.65 元·kWh ⁻¹	0.47
精细过滤	电耗	0.51 kWh·m ⁻³	0.65 元·kWh ⁻¹	0.33
	电耗	5.57 kWh·m ⁻³	0.65 元·kWh ⁻¹	3.62
超滤	化学药剂	—	—	0.70
	超滤膜元件	—	—	0.91
DTRO	电耗	11.21 kWh·m ⁻³	0.65 元·kWh ⁻¹	7.29
	化学药剂	—	—	2.39
	DTRO膜元件	—	—	3.04

理成本合计 34.90 元·m⁻³。设备投资 400×10⁴ 元, 10 a 折旧, 检测维修费按投资 3% 计算, 设备折旧及检测维修费为 59.36 元·m⁻³, 则综合处理成本合计 94.26 元·m⁻³。上述经济分析是以深度除盐成套设备 (UF-DTRO 工艺) 处理能力, 即 24 m³·d⁻¹, 为基础进行计算的, 后续扩大工艺处理规模后, 成本有望进一步减少。

生物降解被认为是最经济的水处理技术之一, 然而由于页岩气返排液含盐量较高, 不利于微生物生长繁殖, 生物法处理返排液往往存在启动周期长、处理效果不佳等问题。罗臻等^[39] 构建了电絮凝-磁分离-电氧化工艺装备处理返排液, 悬浮物和 COD 去除率均可达 85% 以上, 装备出水可满足返排液内部回用的要求, 综合处理成本为 73.73 元·m⁻³, 然而该工艺对返排液中高盐含量无明显去除效果。相比之下, 本套工艺装备可在处理成本增加不大的情况下, 同时去除返排液中的无机盐和有机污染物, 实现返排液的外部回用。因此, 本工艺装备处理回用页岩气压裂返排液兼具高效性和经济性。

3 结论

1) 磁分离-精细过滤-超滤 (UF)-碟管式反渗透 (DTRO) 工艺装置对于实现页岩气压裂返排液高效回用具有巨大潜力。磁分离-精细过滤工艺可去除返排液中 95.5% 的浊度, 出水经消毒后可以满足返排液内部回用要求; 此外, DTRO 工艺对返排液中各类污染物去除率均大于 95%, DTRO 出水指标满足《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 和《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2021) 所规定限值, 有望通过返排液外部回用 (外排、农田灌溉) 实现水资源的循环利用, 缓解水资源短缺危机。

2) 磁分离工艺主要通过电性中和疏水吸附机理去除返排液中的溶解性有机物, 对于返排液中的疏水组分及腐殖酸类物质 (荧光区域 V) 有很高的去除效率; 进水浓缩以及微生物活动将高分子质量有机物降解为低分子质量微生物产物从而透过超滤膜可能是超滤出水中亲水有机组分以及荧光强度增加的原因; DTRO 出水的有机成分主要由亲水组分、可溶性微生物副产物 (荧光区域 IV) 及腐殖酸类物质 (荧光区域 V) 组成。

3) 本工艺装备处理返排液直接处理成本达 34.90 元·m⁻³, 综合处理成本达 94.26 元·m⁻³。相较于生物、氧化等技术具有经济、高效等优势。

参考文献

- [1] SUN Y, WANG D, TSANG D C W, et al. A critical review of risks, characteristics, and treatment strategies for potentially toxic elements in wastewater from shale gas extraction[J]. *Environment International*, 2019, 125: 452-469.
- [2] ZHONG C, ZOLFAGHARI A, HOU D, et al. Comparison of the hydraulic fracturing water cycle in China and North America: A critical review[J].

- Environmental Science & Technology, 2021, 55(11): 7167-7185.
- [3] HOU D Y, LUO J, AL-TABBAA A. COMMENTARY: Shale gas can be a double-edged sword for climate change[J]. *Nature Climate Change*, 2012, 2(6): 385-387.
- [4] 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).
- [5] YU M, WEINTHAL E, PATINO-ECHEVERRI D, et al. Water availability for shale gas development in Sichuan Basin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(6): 2837-2845.
- [6] 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.
- [7] JI X, TIRAFERRI A, ZHANG X, et al. Dissolved organic matter in complex shale gas wastewater analyzed with ESI FT-ICR MS: Typical characteristics and potential of biological treatment[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2023, 447: 130823.
- [8] XIE W, TIAN L, TANG P, et al. Shale gas wastewater characterization: Comprehensive detection, evaluation of valuable metals, and environmental risks of heavy metals and radionuclides[J]. *Water Research*, 2022, 220: 118703.
- [9] ESTRADA J M, BHAMIDIMARRI R. A review of the issues and treatment options for wastewater from shale gas extraction by hydraulic fracturing[J]. *Fuel*, 2016, 182: 292-303.
- [10] SHANG W, TIRAFERRI A, HE Q, et al. Reuse of shale gas flowback and produced water: Effects of coagulation and adsorption on ultrafiltration, reverse osmosis combined process[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 689: 47-56.
- [11] LIU Y, TANG P, ZHU Y, et al. Green aerogel adsorbent for removal of organic compounds in shale gas wastewater: High-performance tuning and adsorption mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129100.
- [12] VINGE S L, ROSENBLUM J S, LINDEN Y S, et al. Assessment of UV disinfection and advanced oxidation processes for treatment and reuse of hydraulic fracturing produced water[J]. *ACS ES& T Engineering*, 2021, 1(3): 490-500.
- [13] TANG P, LIU B, ZHANG Y, et al. Sustainable reuse of shale gas wastewater by pre-ozonation with ultrafiltration-reverse osmosis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123743.
- [14] 林雯杰, 王菁, 孟宣宇, 等. 电-Fenton法处理页岩气压裂返排液[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(2): 857-861.
- [15] TANG P, XIE W, TIRAFERRI A, et al. Organics removal from shale gas wastewater by pre-oxidation combined with biologically active filtration[J]. *Water Research*, 2021, 196: 117041.
- [16] TANG P, XIE W, TIAN L, et al. Oxidation-biotreatment-membrane combined process for external reuse of shale gas wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 291: 120920.
- [17] TONG T Z, CARLSON K H, ROBBINS C A, et al. Membrane-based treatment of shale oil and gas wastewater: The current state of knowledge[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13(4).
- [18] GUO C, CHANG H, LIU B, et al. A combined ultrafiltration-reverse osmosis process for external reuse of Weiyuan shale gas flowback and produced water[J]. *Environmental Science-Water Research & Technology*, 2018, 4(7): 942-955.
- [19] HE C, VIDIC R D. Application of microfiltration for the treatment of Marcellus Shale flowback water: Influence of floc breakage on membrane fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 510: 348-354.
- [20] HE C, WANG X, LIU W, et al. Microfiltration in recycling of Marcellus Shale flowback water: Solids removal and potential fouling of polymeric microfiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 462: 88-95.
- [21] 刘宇程, 吴东海, 袁建梅, 等. 膜蒸馏处理页岩气井压裂返排液[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 48-54.
- [22] GETZINGER G J, O'CONNOR M P, HOELZER K, et al. Natural gas residual fluids: Sources, endpoints, and organic chemical composition after centralized waste treatment in Pennsylvania[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14): 8347-8355.
- [23] 骆欣. 含镭放射性废水的处理方法研究进展[J]. *华北科技学院学报*, 2014, 11(3): 72-76.
- [24] NI Y, ZOU C, CUI H, et al. Origin of flowback and produced waters from Sichuan Basin, China[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14519-14527.
- [25] ROSENBLUM J, THURMAN E M, FERRER I, et al. Organic chemical characterization and mass balance of a hydraulically fractured well: From fracturing fluid to produced water over 405 days[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 14006-14015.
- [26] BARBOT E, VIDIC N S, GREGORY K B, et al. Spatial and temporal correlation of water quality parameters of produced waters from devonian-age shale following hydraulic fracturing[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2562-2569.
- [27] ZHOU S, LI Z, PENG S, et al. Combining eDNA and morphological approaches to reveal the impacts of long-term discharges of shale gas wastewaters on receiving waters[J]. *Water Research*, 2022, 222: 118869.
- [28] ZHOU S, LI Z, PENG S, et al. River water influenced by shale gas wastewater discharge for paddy irrigation has limited effects on soil properties and microbial communities[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2023, 251: 114552.
- [29] PÉREZ-GONZÁLEZ A, URTIAGA A M, IBÁÑEZ R, et al. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates[J]. *Water Research*, 2012, 46(2): 267-283.
- [30] TONG T Z, ELIMELECH M. The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: Drivers, technologies and future directions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13): 6846-6855.
- [31] LIU Y, WU Q, CHEN C, et al. An efficient system of aerogel adsorbent combined with membranes for reuse of shale gas wastewater[J]. *Desalination*, 2022, 526: 115545.
- [32] LICONA K P M, GEAQUINTO L R D O, NICOLINI J V, et al. Assessing potential of nanofiltration and reverse osmosis for removal of toxic pharmaceuticals from water[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 25: 195-204.
- [33] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [34] 姚璐璐, 涂响, 于会彬, 等. 三维荧光区域积分评估城市污水中溶解性有机物去除[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(2): 411-416.

- [35] HE Y, LIU J W, SONG P B, et al. Magnetic hybrid coagulant for rapid and efficient removal of nitrogen compounds from municipal wastewater and its mechanistic investigation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417.
- [36] LIU X, TANG P, LIU Y, et al. Efficient removal of organic compounds from shale gas wastewater by coupled ozonation and moving-bed-biofilm submerged membrane bioreactor[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344: 126191.
- [37] TANG P, SHI M, LI X, et al. Can pre-ozonation be combined with gravity-driven membrane filtration to treat shale gas wastewater?[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 797: 149181.
- [38] CLUFF M A, HARTSOCK A, MACRAE J D, et al. Temporal changes in microbial ecology and geochemistry in produced water from hydraulically fractured Marcellus shale gas wells[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(11): 6508-6517.
- [39] 罗臻, 张晓飞, 张华, 等. 页岩气压裂返排液电化学处理现场试验研究[J]. *工业水处理*, 2022, 42(10): 118-124.

(责任编辑: 曲娜)

Magnetic separation-fine filter-ultrafiltration -disk tube-reverse osmosis coupling process to realize the efficient reuse of shale gas fracturing flowback fluid

JI Xuanyu, HU Minli, LIU Baicang*

College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China

*Corresponding author, E-mail: bcliu@scu.edu.cn

Abstract Efficient treatment and reuse of shale gas fracturing flowback fluid is one of the key problems to be solved in shale gas development. In this study, a flowback liquid treatment device with the magnetic separation-fine filter-ultrafiltration (UF) -disk tube-reverse osmosis (DTRO) coupling process was constructed on a shale gas mining platform, and field tests were conducted to study and analyze the pollutant removal efficiency and mechanism. Under the optimized operating conditions, the turbidity removal rate by magnetic separation-fine filtration process reached 95.5%, and the effluent from fine filtration could be reused internally for reconfiguring hydraulic fracturing fluid. The removal rates of TDS, DOC and total fluorescence intensity by DTRO could reach 99.9%, 98.7% and 96.3%, respectively, and the DTRO effluent could meet the limits stipulated in the Integrated Wastewater Discharge Standard (GB 8978-1996) and the Standard for Irrigation Water Quality (GB 5084-2021), which is expected to be reused externally through approaches including discharge and irrigation. In addition, the direct operating cost of the device was about 34.90 yuan·m⁻³. Compared with other technologies, this process presented higher efficiency and economy. Therefore, the process device had a great application potential for highly efficient reuse of flowback fluid.

Keywords fracturing flowback fluid; reuse; magnetic separation; ultrafiltration; DTRO