

页岩气采出含砷废水处理工艺研究

唐吉丹¹ 张永红¹ 何 化¹ 张明珂²

1. 中国石油工程建设有限公司西南分公司, 四川 成都 610041;

2. 成都信息工程大学外国语学院, 四川 成都 610225

摘 要:页岩气采出含砷(As)废水含盐量高且成分复杂,采用捕集分离+深度吸附复合工艺对页岩气采出废水中的重金属 As 进行去除。试验结果表明:对于低浓度页岩气采出含 As 废水, COD、SS、TDS 和 As 的最大去除率分别为 33.5%、95.3%、0.36% 和 80%;对于高浓度页岩气采出含 As 废水, COD、SS、TDS 和 As 的最大去除率分别为 34.9%、96.4%、0.97% 和 97.8%。通过深度吸附的低浓度与高浓度页岩气采出含 As 废水中的重金属 As 均未被检出, As 排放符合 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》Ⅲ类水质标准。此种创新捕集分离+深度吸附复合工艺为页岩气采出废水在重金属 As 处理工艺方面提供了基础性数据和技术支持。

关键词:页岩气;采气废水;重金属捕集剂;除 As;吸附

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2020.01.015

Study on Treatment Process of Arsenic-Containing Shale Gas Wastewater

Tang Jidan¹, Zhang Yonghong¹, He Hua¹, Zhang Mingke²

1. China Petroleum Engineering & Construction Corp. Southwest Company, Chengdu, Sichuan, 610041, China;

2. School of Foreign Languages. Chengdu University of Information and Technology, Chengdu, Sichuan, 610225, China

Abstract: The arsenic-containing shale gas wastewater has high salinity and complex composition. In this study, capture separation and deep adsorption composite processes were used to remove heavy metal arsenic from shale gas wastewater. The experimental results showed that the maximum removal rates of COD_{Cr}, SS, TDS, and As from low concentration arsenic-containing shale gas wastewater were 33.5%, 95.3%, 0.36% and 80% respectively. As for the higher concentration of arsenic-containing shale gas wastewater, the maximum removal rates of COD_{Cr}, SS, TDS, and As were 34.9%, 96.4%, 0.97% and 97.8% respectively. The heavy metal arsenic from low and high concentration of arsenic-containing shale gas wastewater could be extensively removed by deep adsorption and consequently be in compliance with the water quality standards of class Ⅲ in *Environmental Quality Standards for Surface Water* (GB 3838-2002). This novel method for the treatment of arsenic by capture separation and deep adsorption composite processes provides the basic data and technical support for arsenic removal applications from shale gas wastewater.

Keywords: Shale gas; Gas production wastewater; Heavy metal capture agent; Arsenic removal; Adsorption

收稿日期:2019-07-24

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:唐吉丹(1993-)女,四川成都人,助理工程师,硕士,主要从事废水中重金属去除研究工作。E-mail:465315030@qq.com

0 前言

页岩气是一种新型的低碳、清洁以及高储量的非常规天然气资源,具有产量高、生产周期长等优点,已成为全球能源领域以及油气资源勘探开发的焦点^[1-2]。但对页岩气资源大量的开发,也造成了温室气体排放、辐射、空气污染、以及采出水污染等多种环境问题。其中,采出水对水环境带来的污染问题日趋严重,引起了各方面的广泛关注。目前,页岩气开采的主要方式为水力压裂技术,该技术是利用高压将大量的淡水、化学药剂以及沙子的混合物注入地层,进而对页岩层进行液压破碎,将其中的天然气资源释放出来^[3]。

页岩气开采过程中产生的废水主要来自于压裂液、返排水以及产出水^[4],其成分复杂,包含了悬浮有机物、油脂、天然放射性物质、重金属、酚类、酮类等多种污染物^[5]。水力压裂技术产生的废水含盐量较高,溶解性总固体(TDS)含量一般为 10 000 ~ 300 000 mg/L^[6],且含有重金属 As。页岩气开采过程中产生的废水中含有重金属 As,As 是一种具有高毒性的类金属元素,水体中 As 含量超标将会对人体和环境造成严重危害^[7]。若不对该废水进行妥当处置,将会对环境造成巨大影响。

目前,含 As 废水的主要处理技术有混凝法^[8]、沉淀法^[9]、离子交换法、膜分离法^[10]、吸附法^[11]以及生物法^[12]。近年来,有诸多研究学者利用重金属捕集剂对废水中的重金属进行有效去除。胡运俊等人^[13]通过制备不同的重金属捕集剂,对水中微量 Hg(II)去除进行了探讨研究;刘志勤等人^[14]制备了一种重金属捕集剂,对重金属 Cu²⁺和 Ni²⁺有很好的去除效果;Navarro 等人^[15]合成了一种重金属捕集剂,在废水中非过渡金属离子浓度较高的条件下,对废水中 Cu²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Pb²⁺和 Zn²⁺仍具有较好的去除能力;Matlock 等人^[16]合成的一种重金属捕集剂处理含汞、铅废水,去除率都在 99% 以上。重金属捕集剂可以和重金属离子进行络合以产生难溶于水且稳定的螯合物^[17]。重金属捕集剂处理效果不受 pH 值以及共存离子的影响,而吸附法具有成本低、效果好以及回收利用率高等优点,近年来得到了广泛的应用^[18]。目前,对于高 COD、高含盐量的页岩气采出含 As 废水处理尚无报道,因此本研究采取捕集分离+深度吸附复合工艺,对页岩气采出含 As 废水中的 As 进行有效去除,处理后的出水符合 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》Ⅲ类水质标准。

1 试验材料与方法

1.1 材料

1.1.1 主要试剂

聚丙烯酰胺(PAM)为市售成品,重金属捕集剂

MRT-M 12 与重金属吸附材料均为实验室按比例制备。

1.1.2 主要仪器

多头测速磁力搅拌器(HJ-6 B,金坛市盛威实验仪器厂)、蠕动泵(BT 600 S,上海重逢科学仪器有限公司)、便携式 pH 测定仪(FB 10,杭州艾普仪器设备有限公司)、便携式 TDS 测定仪(DDBJ-350,上海精密仪器仪表有限公司)。

1.1.3 水样

试验水样来自于四川某气田页岩气开采作业排出废液。

1.2 试验与分析方法

1.2.1 试验方法

As 捕集过程。取 1 L 含 As 水样置于多头磁力搅拌器中,调节转速为 550 r/min,加入一定量 10% 重金属捕集剂溶液,反应 30 min 后,再分别加入 2% PAM 溶液,搅拌反应 5 min 后,静置 15 min,取上清液过滤后测定水质 pH 值与 COD、TDS、SS 和 As 的含量。

深度吸附反应。加入一定量吸附剂,将最佳 As 捕集剂投加量下的反应后滤液利用蠕动泵从一级吸附柱底部通入,蠕动泵的流量为 10 mL/h,分别测定一级出水、二级出水 pH 值与 COD、TDS、SS 和 As 的含量。页岩气采出含 As 废水处理工艺流程见图 1。

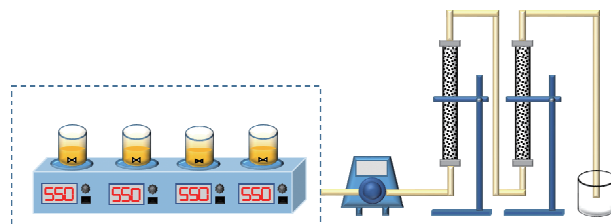


图 1 页岩气采出含 As 废水处理工艺流程图

Fig. 1 Treatment process of arsenic-containing sewage from shale gas

1.2.2 分析方法

试验过程中 pH 值、COD_{Cr}、TDS、SS 以及 As 的分析检测方法见表 1。

表 1 分析与检测方法表

Tab. 1 The method of analysis and detection

指标	分析/检测方法	标准/仪器
pH 值	玻璃电极法	pH 计
COD _{Cr}	高氯重铬酸钾消解法	GB/T 10247-2008
TDS	玻璃电极法	便携式 TDS 测定仪
SS	重量法	水和废水监测分析方法(第四版)
As	氢化物发生法	原子荧光光度计

2 试验结果与讨论

2.1 低浓度含 As 废水 As 去除效果研究

2.1.1 MRT-M 12 投加量的影响

将原水水质条件 pH 值为 7.25、COD 浓度为 976.82 mg/L、

TDS 浓度为 19.44 g/L、SS 浓度为 171 mg/L、As 浓度为 0.55 mg/L 的 1 L 废水分别加入编号为 1#、2#、3#、4# 的反应器中,再分别加入 10% MRT-M 12 捕集剂 1、4、8、12 mL,反应 30 min 后,再各加入 1 mL 2% PAM 溶液,搅拌反应 5 min 后,静置 15 min,测定上清液的 pH 值以及 COD、SS、TDS 和 As 的含量,并计算其去除率,结果见图 2。

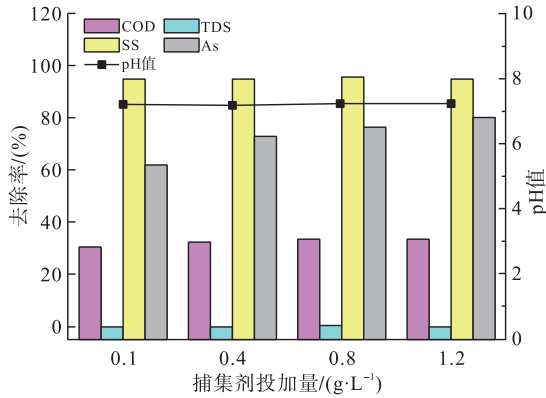


图 2 MRT-M 12 投加量对低浓度含 As 废水处理的影响柱状图
Fig. 2 Effect of MRT-M 12 dosage on treatment of low-concentration shale gas arsenic-containing wastewater

表 2 深度吸附对低浓度含 As 废水处理结果表

Tab. 2 Treatment results of deep adsorption on low-concentration shale gas arsenic-containing wastewater

水样名称	pH 值	COD 含量/(mg·L ⁻¹)	TDS 含量/(g·L ⁻¹)	SS 含量/(mg·L ⁻¹)	As 含量/(mg·L ⁻¹)
1 号原水					
原水	7.23	981.72	19.57	175	0.50
加药反应滤液	7.16	646.40	19.52	9	0.18
一级过柱出水	9.83	—	19.46	9	未检出
二级过柱出水	10.81	—	19.05	8	未检出
2 号原水					
原水	7.18	1 003.00	19.56	203	0.51
加药反应滤液	7.20	673.20	19.55	8	0.17
一级过柱出水	9.75	—	19.56	8	未检出
二级过柱出水	10.54	—	19.54	7	未检出

由表 2 可以看出,当 1 号原水与 2 号原水分别通过一级和二级过柱后,As 含量均未被检出,说明进一步的深度吸附过程对重金属 As 可以达到 100% 去除。但深度吸附对于 TDS、SS 几乎没有去除效果,且一级、二级出水 pH 值均有所升高。

2.2 高浓度含砷废水砷去除效果研究

2.2.1 MRT-M 12 投加量的影响

将原水水质条件 pH 值为 7.20、COD 浓度为 981.72 mg/L、TDS 浓度为 19.57 g/L、SS 浓度为 195 mg/L、As 浓度为 4.53 mg/L 的 1 L 废水分别加入编号为 1#、2#、3#、4# 反应器中,再分别加入 10% MRT-M 12 捕集剂 1、4、8、12 mL,反应 30 min 后,再各加入 1 mL 2% PAM 溶液,搅拌反应 5 min 后,静置 15 min,测定上清液 pH 值以及 COD、SS、TDS 和 As 的含量,并计算其去除率,结果见图 3。

由图 2 可知,不同投加量下溶液的 pH 值变化不大,均在 7 左右。当 MRT-M 12 投加量从 0.1 g/L 上升到 1.2 g/L 时,COD、SS 以及 TDS 的去除率几乎没有变化,COD 的去除率均大于 30%,SS 的去除率均大于 94%,对于 TDS,几乎没有去除效果。说明 MRT-M 12 对于 SS 的去除具有较好的效果,但是 MRT-M 12 投加量含量变化对 COD、SS 以及 TDS 的去除几乎没有影响。As 的去除率随着 MRT-M 12 投加量的增加而增加,当投加量从 0.1 g/L 上升到 1.2 g/L 时,As 的去除率从 61.8% 升高至 80%,但当 MRT-M 12 投加量大于 0.8 g/L 时,对于 As 的去除率没有明显增加,趋于平缓趋势。为考虑工程应用中经济成本的问题,本试验对于低浓度含砷废水的处理选择 0.8 g/L 作为最佳投加量来进行试验。

2.1.2 深度吸附工艺的影响

将 1 L 在 MRT-M 12 最佳投加量下进行 As 捕集反应过后的溶液连续通过一级和二级吸附柱,然后分别对一级和二级出水中的 pH 值以及 COD、SS、TDS 和 As 含量进行测定,结果见表 2。

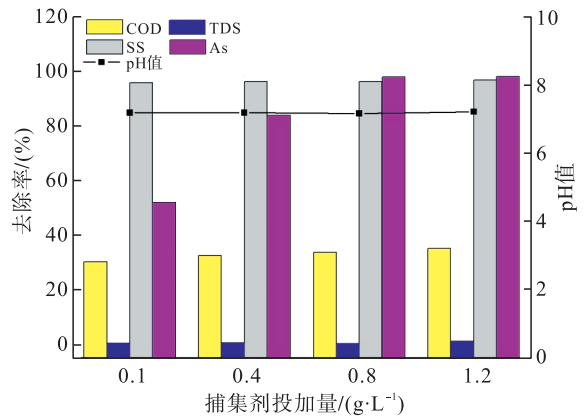


图 3 MRT-M 12 投加量对高浓度含砷废水处理的影响柱状图
Fig. 3 Effect of MRT-M 12 dosage on treatment of high-concentration shale gas arsenic-containing wastewater

由图 3 可以看出,在不同 MRT-M 12 投加量下,高浓度的含 As 废水中 COD、SS 以及 TDS 的去除率同低浓度含 As 废水处理结果几乎一致,变化甚微。高浓度的含 As 废水中 As 的去除率同样随着 MRT-M 12 投加量的增加而增加,当投加量从 0.1 g/L 上升到 1.2 g/L 时,As 的去除率从 51.9% 增加至 97.8%,但当 MRT-M 12 投加量大于 0.8 g/L 时,As 的去除率增加趋势变缓,同低浓度含砷废水处理结果一致。为考虑工程应用中经济成本的问题,本试验对高浓度含砷废水的处理选择 0.8 g/L 作为最佳投加量来进行试验。又因为捕集剂 MRT-M 12 与 As 形成的沉淀质量较轻,难以进行自然沉降,所以需要利用高分子絮凝剂 PAM 的吸附架桥作用^[19-20],使得质量较小的沉淀物絮凝产生比较大的矾花,进而通过分离去除,以提高 As 的去除效果。研究表明,絮凝剂 PAM 的加入主要起絮凝作用,对于重金属的去除效果微弱^[14]。絮凝效果对比见图 4。

表 3 深度吸附对低浓度含砷废水处理结果表

Tab.3 Treatment results of deep adsorption on high-concentration shale gas arsenic-containing wastewater

水样名称	pH 值	COD 含量/(mg·L ⁻¹)	TDS 含量/(g·L ⁻¹)	SS 含量/(mg·L ⁻¹)	As 含量/(mg·L ⁻¹)
1 号原水					
原水	7.21	1 002.31	19.67	195	4.53
加药反应滤液	7.18	675.20	19.58	11	0.15
一级过柱出水	9.53	—	19.52	7	未检出
二级过柱出水	10.32	—	19.33	8	未检出
2 号原水					
原水	7.19	1 005.60	19.66	188	4.53
加药反应滤液	7.16	679.10	19.59	10	0.13
一级过柱出水	9.47	—	19.46	8	未检出
二级过柱出水	10.27	—	19.39	7	未检出

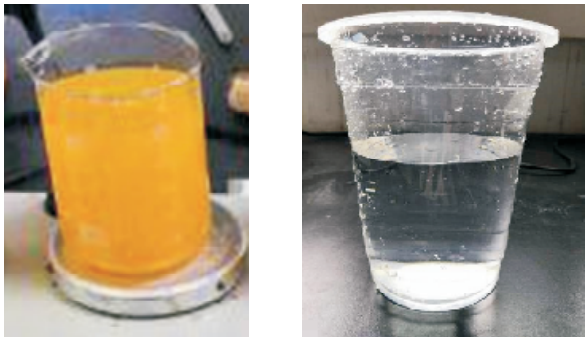


图 5 页岩气采出含砷废水进水水质与出水水质对比照片

Fig.5 Comparison of influent and effluent shale gas arsenic-containing wastewater

从图 5 可以看出,最终的出水水质清澈透明,较原水在色度上有很大改善。

根据表 3 显示,经过一级和二级过柱后深度吸附的 1 号原水与 2 号原水,As 含量均未被检出,表明深度吸附过

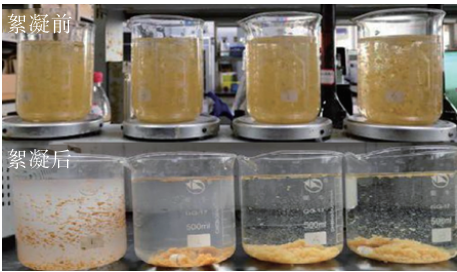


图 4 PAM 加入前后絮凝效果对比照片

Fig.4 Comparison of flocculation effects before and after PAM addition

2.2.2 深度吸附工艺的影响

将 1 L 在 MRT-M 12 最佳投加量下进行 As 捕集反应过后的溶液连续通过一级和二级吸附柱,然后分别对一级和二级出水中的 pH 值以及 COD、SS、TDS 和 As 含量进行测定,并计算其去除率,结果见表 3。原水与最终出水比较见图 5。

程可以将重金属 As 完全去除。同低浓度含 As 废水处理效果一致,深度吸附对于高浓度含 As 废水的 TDS、SS 几乎也无去除效果,且一级、二级出水 pH 值也都有所上升。

3 结论与建议

本研究采用捕集分离+深度吸附复合工艺对页岩气采出的低浓度与高浓度含 As 废水进行了处理。在捕集分离过程中,重金属 As 捕集剂的最佳投加量为 0.8 g/L,且对低浓度的含 As 废水的 COD、SS、TDS 和 As 的最大去除率分别为 33.5%、95.3%、0.36% 和 80%,对高浓度的含 As 废水的 COD、SS、TDS 和 As 的最大去除率为 34.9%、96.4%、0.97% 和 97.8%。通过深度吸附的低浓度和高浓度含 As 废水中的 COD、SS、TDS 去除率变化不大,但重金属 As 含量未被检出,As 排放能够达到 GB 3838-2002《地表水环境质量标准》Ⅲ类水质标准。进一步为实际

工程中页岩气采出含砷废水处理提供技术支撑。

参考文献:

- [1] Wang Q, Li Rongrong. Research Status of Shale Gas: A Review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 74: 715-720.
- [2] 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.
Wu Qingyun, Zheng Meng, Hu Yunxia. Shale Gas Produced Water Contamination and Its Comprehensive Treatment [J]. Science & Technology Review, 2014, 32 (13): 74-83.
- [3] 杨长军, 田庆华, 张 悦. 页岩气开采水环境压力与污染防治技术探讨[J]. 四川环境, 2015, 34(4): 146-151.
Yang Changjun, Tian Qinghua, Zhang Yue. Discussion on Water Environment Pressure and Water Pollution Control Technologies in Shale Gas Exploitation [J]. Sichuan Environment, 2015, 34 (4): 146-151.
- [4] 常 蓓. 页岩气开发区域地下水污染物的特征分析[D]. 北京: 华北电力大学, 2017.
Chang Bei. Study on the Contaminants' Spatial Characteristics in Shale Gas Reservoirs [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2017.
- [5] 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.
- [6] Cho H, Choi Y, Lee S. Effect of Pretreatment and Operating Conditions on the Performance of Membrane Distillation for the Treatment of Shale Gas Wastewater [J]. Desalination, 2018, 437: 195-209.
- [7] Wang C, Luan J, Wu C. Metal-organic Frameworks for Aquatic Arsenic Removal [J]. Water Research, 2019, 158: 370-382.
- [8] Zouboulis A, Katsoyiannis I. Removal of Arsenates from Contaminated Water by Coagulation-direct Filtration [J]. Separation Science and Technology, 2002, 37 (12): 2859-2873.
- [9] 梁慧锋, 刘占牛. 除砷技术研究现状[J]. 邢台学院学报, 2005, 20(2): 96-98.
Liang Huifeng, Liu Zhanniu. An Overview of Arsenic Removal Techniques [J]. Journal of Xingtai University, 2005, 20 (2): 96-98.
- [10] 刘瑞霞, 王亚雄, 汤鸿霄. 新型离子交换纤维去除水中砷酸根离子的研究[J]. 环境科学, 2002, 23(5): 88-91.
Liu Ruixia, Wang Yaxiong, Tang Hongxiao. Removal of Arsenate by a New Type of Ion Exchange Fiber [J]. Environmental Science, 2002, 23 (5): 88-91.
- [11] Mohan D, Pittman C U. Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbents—A Critical Review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142 (1-2): 1-53.
- [12] Jong T, Parry D L. Removal of Sulfate and Heavy Metals by Sulfate Reducing Bacteria in Short-term Bench Scale Upflow Anaerobic Packed Bed Reactor Runs [J]. Water Research, 2003, 37 (14): 3379-3389.
- [13] 胡运俊, 盛田田, 薛晓芹, 等. 重金属捕集剂对水中微量 Hg(II) 的处理研究[J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3486-3492.
Hu Yunjun, Sheng Tiantian, Xue Xiaoqin, et al. Research on Low-level Hg (II) Removal from Water by the Heavy Metal Capturing Agent [J]. Environmental Science, 2013, 34 (9): 3486-3492.
- [14] 刘志勤, 陈 锋. 高分子重金属螯合剂 PATD 的制备及其去除 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 性能[J]. 环境工程学报, 2015, 9(10): 4724-4730.
Liu Zhiqin, Chen Feng. Preparation of Polymeric Heavy Metal Chelator PATD and Its Performance for Cu^{2+} and Ni^{2+} Removal [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2015, 9 (10): 4724-4730.
- [15] Navarro RR, Wada S, Tatsumi K. Heavy Metal Precipitation by Polycation-Polyanion Complex of PEI and Its Phosphonomethylated Derivative [J]. Journal of Hazardous Materials, 2005, 123 (1-3): 203-209.
- [16] Matlock MM, Howerton B S, Atwood D A. Irreversible Precipitation of Mercury and Lead [J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 84 (1): 73-82.
- [17] 李仕文. 重金属捕集剂的应用进展研究[J]. 环境科学与管理, 2017, 42(8): 107-109.
Li Shiwen. Application Progress of Heavy Metal Capture Agent [J]. Environmental Science and Management, 2017, 42 (8): 107-109.
- [18] 廖家隆, 张喆秋, 陈丽杰, 等. 含砷废水处理研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2018, 9(1): 86-91.
Liao Jialong, Zhang Zheqiu, Chen Lijie, et al. Research Progress of Arsenic-containing Wastewater Treatment [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2018, 9 (1): 86-91.
- [19] 李清峰. 重金属捕集剂处理电镀重金属废水的试验研究及其工程应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
Li Qingfeng. Research of Treatment Technology of Plating Wastewater by Heavy Metal Chelator and Its Engineering Practice [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012.
- [20] 郝奎奎. 具有捕集重金属功能的高分子絮凝剂 CSAX 的制备与性能研究[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2009.
Hao Xuekui. Study on the Preparation and Performance of Macromolecule Flocculant CSAX with the Function of Trapping Heavy Metal [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2009.