

硫酸铝混凝法处理页岩气钻井废水实验

唐一鸣, 刘丹, 李启彬, 冯梅, 易晓莹

(西南交通大学地球科学与环境工程学院, 四川 成都 610097)

摘要:通过探究混凝法处理页岩气钻井废水处理效果,可为水净化处理实际应用提供科技支撑。以川西地区某平台聚合物泥浆页岩气钻井废水为研究对象,比选了4种不同混凝剂,确定投加混凝剂硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3]$ 和助凝剂聚丙烯酰胺(PAM)对钻井液废水进行处理,采用单因素和正交实验筛选出最佳工艺条件,通过计算化学需氧量(COD_{Cr})的去除率、色度变化、紫外-可见吸收光谱、三维荧光光谱,研究了 $Al_2(SO_4)_3$ 和PAM复合混凝钻井液废水的特性与污染物去除原理。结果表明,硫酸铝混凝法处理页岩气钻井废水的最佳混凝条件为 $Al_2(SO_4)_3$ 投加量1.0 g/L, PAM投加量50 mg/L, pH值8左右,搅拌时间为3 min,此时钻井液废水COD_{Cr}、色度和UV₂₅₄去除率分别可达到81.92%、99.40%和81.02%。紫外-可见光谱显示,混凝能明显降低钻井液废水的有机物浓度;三维荧光光谱表明,混凝能去除钻井废水中结构较为稳定的羧甲基纤维素(CMC),极大程度地降低钻井液废水中有机污染物的量。处理后废水中的各项污染指标均有较大降幅,且经混凝处理后钻井液废水的分子结构趋于简单,为后续的进一步处理减轻了负荷。需要进一步探究去除过程中烃类物质的荧光吸收峰在一段时间内增强的原因,以及混凝法与其他净水方法协同处理废水技术。

关键词:化学混凝; 钻井废水; COD_{Cr}去除率; 三维荧光光谱

中图分类号:X784 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3075(2020)04-0108-08

随着我国天然气工业的不断发展,在页岩气开发过程中,由于泥浆流失、渗漏、冲洗设备等原因,会产生大量带泥浆和油污的钻井液废水(张光雪等, 2009)。钻井液废水中含有大量复杂的高分子化合物、石油、悬浮物、重金属、氯化物、酚类和表面活性剂等(袁志平等, 2010),具有化学需氧量(COD_{Cr})高、色度高、复杂性和难以降解等特点(童富良, 2008)。钻井液添加剂中大量的有机高分子聚合物,若不经妥善处理便排放于自然界中,可能对环境造成严重污染(朱墨等, 1994)。

有研究表明,混凝法处理钻井液废水是目前国内最广泛、处理成本最低的方法。利用混凝法处理含有高浓度有机物、多种无机盐类、高污染石油类物质的废水取得了较好的效果(王承智和石荣, 2002);在去除废水中污染物的同时,减少了对周围环境的污染,但存在不能达标排放的问题(刘宇程等, 2013)。目前的研究大多着眼于工艺参数优化,鲜见针对聚合物泥浆钻井液废水的污染物特性和混凝原理

的相关报道(邓磊等, 2017)。鉴于此,针对聚合物泥浆钻井液废水水质,通过研究其水质污染特性,比选了几种常用混凝剂,最终选用硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3]$ 和聚丙烯酰胺(PAM)复合混凝对钻井液废水进行处理。设定单因素和正交实验,筛选出最佳工艺条件;通过污染物的去除率、色度变化、紫外-可见吸收光谱和三维荧光光谱,探究 $Al_2(SO_4)_3$ 和PAM复合混凝钻井液废水的特性与污染物去除原理,旨在为聚合物泥浆钻井液废水的混凝处理提供了理论依据和参考。

1 材料与方 法

1.1 废水来源

本实验所用钻井液废水自四川省兴文县某页岩气钻井现场,废水主要来源于页岩气开采阶段聚合物水基泥浆及其冲洗废水,废水主要存放在储罐中。钻井液废水主要成分有聚丙烯酰胺(PAM)、羧甲基纤维素(CMC)、聚纤维素(PAC)等,外观颜色呈黄色,有明显的刺激气味,污染严重,主要水质指标见表1所示。

1.2 仪器与试剂

本次实验使用的仪器和设备包括ICS-1100离子色谱仪(美国IDEAL)、HORIBAAqualog-UV-800C三维荧光光谱仪(日本堀场)、Lambda 950紫

收稿日期:2018-02-09

作者简介:唐一鸣,1993年生,男,硕士研究生,研究方向为环境科学与工程。E-mail:122699515@qq.com

通信作者:刘丹,1957年生,男,教授,研究方向为工程水环境效应及其控制。E-mail:liudan-swju@163.com

外-可见光谱仪(美国 Perkin-Elmer)、APLMD-6 型微波快速 COD 测定仪(中国奥谱勒)、pH S-3C⁺酸度计(成都方舟)和 HJ-6 型磁力搅拌机(万丰仪器)。

实验药品包括浓硫酸、硫酸亚铁铵、邻菲罗啉、重铬酸钾、氢氧化钠、盐酸、硫酸汞、硫酸银、硫酸铝、聚丙烯酰胺,均为分析纯。

表 1 钻井废水水质特性

Tab.1 Characteristics of drilling wastewater

指标	COD _{Cr} / mg · L ⁻¹	UV ₂₅₄ / AU · cm ⁻¹	色 度	pH	氨氮/ mg · L ⁻¹	S ²⁻ / mg · L ⁻¹
钻井废水	3500	4.46	2.33	8.73	0.3	20

1.3 实验方法

本次实验采用烧杯实验,室温下取 200 mL 废水至 500 mL 烧杯中,用 0.5 M 硫酸调节水样 pH 值到预定值,将烧杯置于磁力搅拌机上,再按实验所需剂量加入一定量的混凝剂和助凝剂,启动磁力搅拌器,反应一定时间在量筒中静置沉降,取上清液测定其 pH、氧化还原电位(ORP)、色度(CN)、化学需氧量(COD_{Cr})和荧光光谱吸光度值(UV₂₅₄)。

1.4 分析方法

pH 值采用玻璃电极法测定;氧化还原电位采用 ORP 仪测定; $\rho_{\text{COD}_{\text{Cr}}}$ 采用重铬酸钾法测定;将混凝

后的样品过 0.45 μm 滤膜,并用二级反渗透超纯水稀释 5 倍后进行三维荧光光谱和紫外-可见光谱分析测定。三维荧光光谱的固定激发波长狭缝为 5 nm,扫描速率为 600 nm/min,激发波长(λ_{Ex})为 200~550 nm,发射波长(λ_{Em})为 200~650nm。图谱的绘制、等高线设置等采用 Origin 8.0 软件进行处理。

紫外-可见光谱的扫描范围为 200~800 nm,步长为 1.0 nm。色度(CN)的计算公式(张华等, 2005)为:

$$\text{CN} = \frac{A_{436}^2 + A_{525}^2 + A_{620}^2}{A_{436} + A_{525} + A_{620}}$$

式中: A_{436} 、 A_{525} 、 A_{620} 分别表示在 436、525 和 620 nm 处的吸光度。

2 结果与分析

2.1 混凝剂选择

实验选取常用的混凝剂氯化铁(FeCl_3)、聚合硫酸铁(PFS)、聚纤维素(PAC)、硫酸铝[$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]共 4 种混凝剂作比选,聚丙烯酰胺(PAM)作为助凝剂。固定 PAM 投加量为 10 mg/L,考察不同混凝剂随着各种投加量的变化对处理效果的影响,实验结果见图 1。

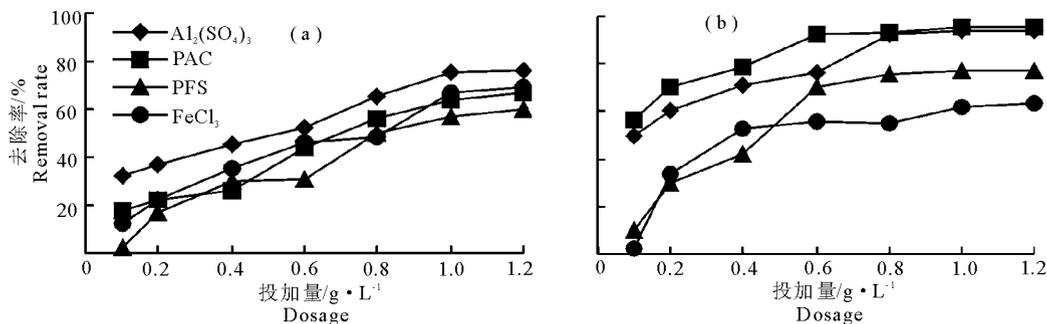


图 1 化学需氧量(a)和色度(b)去除率随混凝剂投加量的变化

Fig.1 Variation of COD_{Cr} (a) and CN (b) removal rates with dosage of the four flocculants

由图 1-a 可见,4 种混凝剂对废水 COD_{Cr} 的去除率均随各自投加量的增加而逐渐增大,当投加量达 1.0 g/L 时,混凝剂对废水 COD_{Cr} 的去除率均达到最大,此后继续增大投加量去除率基本不再变化。从去除效果来看, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对废水 COD_{Cr} 的去除率最高,达到 76.7%,其次为 FeCl_3 ,PAC 和 PFS 的去除效果相对较差。鉴于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 去除率优于其他 3 种混凝剂,因此本次实验选择 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作为混凝剂。

2.2 混凝工艺条件优化

在对废水初步研究的基础上,确定了影响混凝

反应的主要因素,通过单因素实验和正交实验,考察了各个因素的影响并确定了最佳反应条件。

2.2.1 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量的影响 调节钻井废水的 pH 值为 9,控制 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 g/L,PAM 投加量为 10 mg/L,测定其对 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 PAM 复合混凝效果的影响,实验结果见图 2。

由图 2 可知,随着混凝剂的投加量增大,废水 COD_{Cr}、UV₂₅₄ 和色度去除率的去除率不断上升,当投加量为 1.0 g/L 时,COD_{Cr} 去除率最大,达到 76.7%,同时 UV₂₅₄ 和色度去除率分别达到 81.6%

和 97.5%。由于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加到废水中时会发生反应,生成 $[\text{Al}_6(\text{OH})_{14}]^{4+}$ 、 $[\text{Al}_8(\text{OH})_{15}]^{3+}$ 、 $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}]^{5+}$ 等带正电荷的高价聚合离子,这些物质通过对溶解性有机物的电中和以及络合吸附的共同作用,去除水中溶解性有机物 (Matilainen et al, 2005)。当继续增大 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的投加量时,絮体由于带有过多正电荷而互相排斥,使脱稳的胶体再次稳定 (Rivas et al, 2010; 申丽芬等, 2014), 导致 COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度去除率呈现平稳趋势,因此从处理效果和经济上考虑, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 最佳投加量为 1.0 g/L。

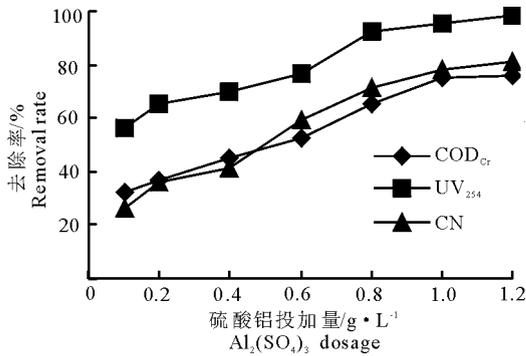


图2 硫酸铝投加量对 COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度去除率的影响
Fig.2 Effect of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosage on COD_{Cr} , UV_{254} and CN removal efficiency

2.2.2 PAM 投加量的影响 钻井液废水经历混凝后,絮体较松散,为了加快沉降速度,提高对 COD_{Cr} 和色度的去除率,需在混凝过程中投加一定量的助凝剂 PAM。在混凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量为 1.0 g/L,且其他条件不变的情况下,加入适量 PAM,实验结果见图 3。

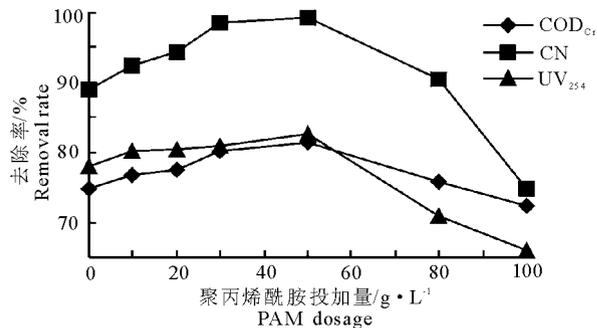


图3 硫酸铝 PAM 投加量对 COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度去除率的影响
Fig.3 Effect of PAM dosage on COD_{Cr} , UV_{254} and CN removal efficiency

由图 3 可知, PAM 在一定程度上能够提高混凝效果,随着助凝剂 PAM 投加量的增加,上层清液中悬浮的颗粒明显减少, COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度去除

率都是先增加后平稳再减小,当 PAM 为 50 mg/L 时, COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度去除率都达到最大值,这是由于当加入助凝剂后, PAM 长链在絮体之间架桥,使絮体变得致密,加速絮体的沉淀,使得 COD_{Cr} 去除率提高;但由于 PAM 为高分子有机物,过量后会使废水中的有机物含量增多,废水的 COD_{Cr} 变大,同时 PAM 的过量投加使水质变得粘稠,先前形成的矾花被打碎 (Nan et al, 2016)。因此,助凝剂 PAM 最佳投加量为 50 mg/L。

2.2.3 pH 值的影响 通过上述单因素实验,确定 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 PAM 的最佳投加量,在同等条件下,调节钻井废水的 pH 值为 6、7、8、9、10、11,探究钻井液废水在不同 pH 值情况下混凝处理的效果,实验结果见图 4。

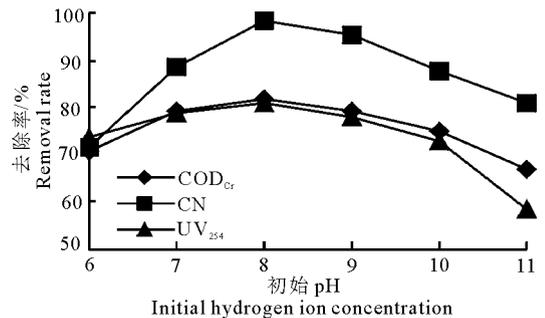


图4 混凝初始 pH 值对 COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度去除率的影响
Fig.4 Effect of initial pH on COD_{Cr} , UV_{254} and CN removal efficiency

从图 4 可知, pH 值对废水 COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度的去除率具有较大影响。随着 pH 值的增大, COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度的去除率不断上升,当 pH 值为 8 时, COD_{Cr} 去除率达到最大值 81.0%;当 pH 值继续增大, COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度的去除率均呈下降趋势。这是因为当 pH 值较小时,聚集的 Al^{3+} 易与 H^+ 形成络合物;当 pH 值较大时,易与 OH^- 形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等物质,使得聚 Al^{3+} 不易与废水中的污染物结合,导致混凝反应不能顺利进行,从而降低了混凝处理效率。

2.2.4 混凝搅拌时间的影响 在混凝过程中,搅拌时间也是一个重要的因素。在 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、PAM 投加量、pH 均值均为最佳值的条件下,探究搅拌时间对废水处理的影响,实验结果见图 5。从图 5 可知,混凝搅拌时间对废水 COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度的去除率具有一定影响,随着混凝搅拌时间的增加, COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度的去除率不断上升,混凝搅拌时间为 3 min 时, COD_{Cr} 去除率达到最大值;当混凝搅拌时间继续增大, COD_{Cr} 、 UV_{254} 和色度的去除率保持不

变。这是因为合适的搅拌时间会促进微粒间的碰撞, 有利于混凝反应的进行。而随着搅拌时间的继续增加, 混凝效果达到最大, 此后继续增加搅拌时间去除率基本不再变化。

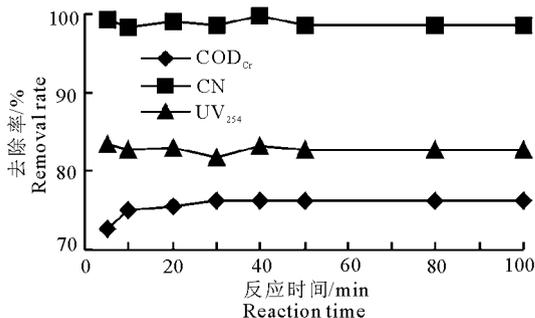


图 5 混凝搅拌时间对 COD_{Cr}、UV₂₅₄ 和色度去除率的影响

Fig.5 Effect of stirring time on COD_{Cr}, UV₂₅₄ and CN removal efficiency

2.2.5 正交实验 根据以上实验结果分析, 本次实验选取 Al₂(SO₄)₃ 投加量(A)、PAM 投加量(B)、pH 值(C)、反应时间(D)作为考察因素, 每个因素选取 3 个水平, 选用 4 因素 3 水平的正交实验 L₉(3⁴) 开展 9 组实验, 实验因素水平见表 2, 正交实验结果见表 3。

表 2 因素水平设计

Tab.2 Experimental designs of different factors and levels

水 平	因 素			
	A	B	C	D
	Al ₂ (SO ₄) ₃ 投加量/ g · L ⁻¹	PAM 投加量/ g · L ⁻¹	初始 pH	反应 时间/ min
1	0.3	0.01	6	0.5
2	0.5	0.03	8	3
3	0.8	0.05	10	5

表 4 钻井废水水质特性

Tab.4 Comparison of drilling wastewater characteristics before and after treatment

指标	COD _{Cr} /mg · L ⁻¹	UV ₂₅₄ /AU · cm ⁻¹	色度	pH 值	氨氮/mg · L ⁻¹	S ²⁻ /mg · L ⁻¹
处理前废水	3500	4.46	2.335	8.73	0.3	20
处理后废水	850	0.847	0.013	6.30	<0.05	<0.5
去除率/%	81.92	81.00	99.40	-	83.40	97.50

2.3 光谱特性

2.3.1 紫外-可见光谱 从图 6 可以看出, 钻井废水原水在 250~300 nm 范围显示出强大的吸收, 说明有共轭的两个不饱和键存在, 此吸收带为 π-π* 跃迁所产生的 K 吸收带, 说明一定含有共轭二烯结构或 α,β 不饱和醛酮结构, 同时也可能带有精细结构, 可能是芳环, 该吸收带为单个苯环的特征 B 带或某些杂环的特征吸收带; 在 300~350 nm 范围均有一定强度的吸收, 显示存在醛酮中的碳基。由于

表 3 正交实验结果

Tab.3 Results of orthogonal experiment

编 号	因 素				COD _{Cr} / mg · L ⁻¹	COD _{Cr} 去除率/%
	A	B	C	D		
1	0.2	0.01	6	0.5	2305	34.1
2	0.2	0.03	8	3	2198	37.2
3	0.2	0.05	10	5	2228	36.3
4	0.6	0.01	8	5	1667	52.4
5	0.6	0.03	10	3	1775	49.3
6	0.6	0.05	6	0.5	1832	47.7
7	0.8	0.01	10	3	882	74.8
8	0.8	0.03	6	5	1019	70.9
9	0.8	0.05	8	0.5	642	81.9
K ₁	35.9	53.8	50.9	55.0		
K ₂	49.8	52.5	57.1	53.2		
K ₃	75.8	55.2	53.5	53.2		
R	39.9	2.8	6.2	1.8		

通过表 3 正交实验结果中的极差 R 值可知, 上述 4 个因素影响钻井液废水混凝效果的顺序如下: Al₂(SO₄)₃ 投加量 > pH 值 > PAM 投加量 > 反应时间, 即 Al₂(SO₄)₃ 投加量是主要影响因素, 其次为 pH 值, 最后是 PAM 投加量和反应时间。通过对正交实验分析, 从 K 值可以得出各因素的最佳水平, K 值越大, 该水平的处理效果越好, 比较不同因素的 COD_{Cr} 去除率, 确定最佳混凝方案为 A₃B₃C₂D₂, 即 Al₂(SO₄)₃ 投加量 0.8 g/L, PAM 投加量 50 mg/L, pH 值在 8 左右, 混凝时间为 3 min。

通过以上实验, 考虑了混凝剂及助凝剂的投加量、pH 值、混凝时间对钻井液废水混凝效果的影响, 通过单因素和正交试验确定了钻井液废水预处理的最佳条件, 预处理后的水质分析结果见表 4。从表 4 可以看出, 实验所确定的最佳实验条件对该钻井液废水具有明显的处理效果。

钻井现场所使用的是聚合物泥浆体系, 泥浆的主要成分有聚纤维素、聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素钠(CMC)、钻井液用防塌润滑剂(FRH)以及土壤中的腐殖酸等大分子物质, CMC 由于多个羧基离解而以大阴离子状态存在, 借静电引力和疏水作用而形成离子缔合物, 在 250 nm 作用具有较强的吸收, 而 260~270 nm 为与腐殖质相关的特征吸收峰(曾凤等, 2011)。由此可以推测原水的吸收值由聚纤维素和羧甲基纤维素等大分子物质所贡献。

有研究表明,硫酸铝对大分子量有机物去除效率较高(周玲玲等,2009),通过不同混凝剂处理后的出水的吸光度值可知,钻井废水的吸光度显著减低,表明混凝作用能明显降低废水中大分子物质浓度,且其吸光度值随着混凝剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 投加量增加而显著下降。这与 2.2 中混凝剂投加量和 COD_{Cr} 、色度和 UV_{254} 的结果一致,推测可能是由于废水中的大分子物质浓度与钻井废水 COD_{Cr} 大小之间呈线性正相关,随着钻井废水中 CMC 等物质浓度的降低,钻井废水吸光度和 COD_{Cr} 值均显著下降。

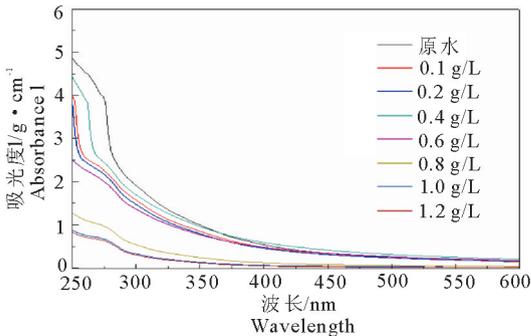


图 6 不同硫酸铝投加量的紫外-可见光谱

Fig.6 UV-Vis spectra after adding different

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosages

2.3.2 三维荧光光谱 近年来,三维荧光光谱技术广泛应用于水体中 DOM 组成结构的研究上(Sanchez et al,2014)。三维荧光光谱反映了光谱强度随激发波长和发射波长变化的情况,能较完整地展示光谱信息,具有高灵敏度、高选择性、快速检测以及无需化学试剂等优点。钻井废水中的有机污染物除饱和烃不发荧光外,其他组分均有发光现象,主要是多环芳烃和杂环化合物(刘伟等,2004)。因此,三维荧光光谱在定性和定量测定钻井废水中污染物的成分中有很广的应用空间(杜树新等,2010)。

图 7 显示,钻井废水水样的荧光光谱都集中在 $\lambda_{\text{EX}}=235\sim 255\text{ nm}$, $\lambda_{\text{EM}}=320\sim 420\text{ nm}$ 的区域,包含了 4 个荧光峰(Peak A~D),分别为荧光峰 A(可见区类富里酸荧光峰, $\lambda_{\text{EM}}=235\sim 260\text{ nm}$, $\lambda_{\text{EM}}=405\sim 420\text{ nm}$)(周璟玲等,2014);荧光峰 B(钻井液添加剂峰, $\lambda_{\text{EM}}=300\sim 305\text{ nm}$, $\lambda_{\text{EM}}=415\sim 420\text{ nm}$)(王富华等,2001);荧光峰 C(二环、三环芳香烃化合物峰, $\lambda_{\text{EM}}=225\sim 230\text{ nm}$, $\lambda_{\text{EM}}=320\sim 360\text{ nm}$);荧光峰 D(单苯环有机物峰, $\lambda_{\text{EM}}=280\sim 285\text{ nm}$, $\lambda_{\text{EM}}=310\sim 320\text{ nm}$)(刘伟等,2004)。

荧光强度间接表征了废水中荧光有机物(fluorescence organic matter, FOM)的相对含量,以各荧

光峰平均荧光强度之和 $\sum I_i (i = \text{Peak A} \sim \text{D})$ 表示废水中 FOM 的综合含量(郝瑞霞等,2007),以荧光强度降低百分比表示荧光有机物的去除效果。混凝作用对钻井废水 FOM 的去除效果如图 8 所示。

从图 7a-c 可以看出,随着混凝的进行,光谱图中的特征荧光物质峰在不断变化。钻井废水原水中含有 CMC、FRH 钻井液添加剂,因此荧光峰 B 在原水中显示较强的吸收,而在随着混凝的进行,荧光峰 B 强度持续降低,表明混凝作用可以有效降低废水中的钻井液添加剂;荧光峰 A、C、D 对应高分子量烃类物质(周燕,2014),可能是由于 CMC、FRH 钻井液添加剂等物质对其荧光吸收存在部分干扰,在混凝作用去除了废水中钻井液添加剂物质后,使得烃类物质的荧光吸收峰增强(王富华等,2001)。但从图 8 可以看出,总体荧光强度在持续降低,说明钻井废水中荧光有机物浓度可通过混凝作用有效去除,这与 COD_{Cr} 的去除规律一致。废水的总荧光强度去除率和 COD_{Cr} 及 COD_{Cr} 去除率均具有很好的线性相关性,则说明废水荧光峰的荧光强度与废水中 DOM 的浓度是呈线性关系(赖波等,2011a)。对比图 7-a 和图 7-c 可以发现,荧光峰 A 发生了蓝移,主要是由大分子有机物分解为小分子有机物或者破坏了稠环芳烃的多环结构等原因引起的,由于高分子量烃类物质的进一步降解,消减了部分 C=C,生成了碳链更短的小分子不饱和烃导致蓝移现象的发生(Chen et al,2002;王丽莎等,2007;赖波等,2011b)。

对比图 7-c 与图 7-d 可以看出,混凝出水在 Fenton 试剂处理后,在芬顿处理前后,荧光峰 Peak A~D 的荧光强度显著下降,各类荧光物质峰均得到消除,说明混凝处理去除钻井废水水中较为复杂的 CMC、FRH 钻井液添加剂等物质后,混凝出水中剩余的有机物可通过 Fenton 反应有效去除小分子物质。

3 讨论

3.1 硫酸铝复合混凝法处理的最佳工艺条件

钻井废水是油气田钻井作业过程中产生的一种高浓度难降解的特殊工业废水,是泥浆的高倍稀释物和油类的混合物。其组成和污染物浓度随钻井液体系、井深、钻井地层的变化而变化,具有多变性、复杂性、分散性等特点(梁宏等,2013)。四川地区部分井场钻井废水水质见表 5。

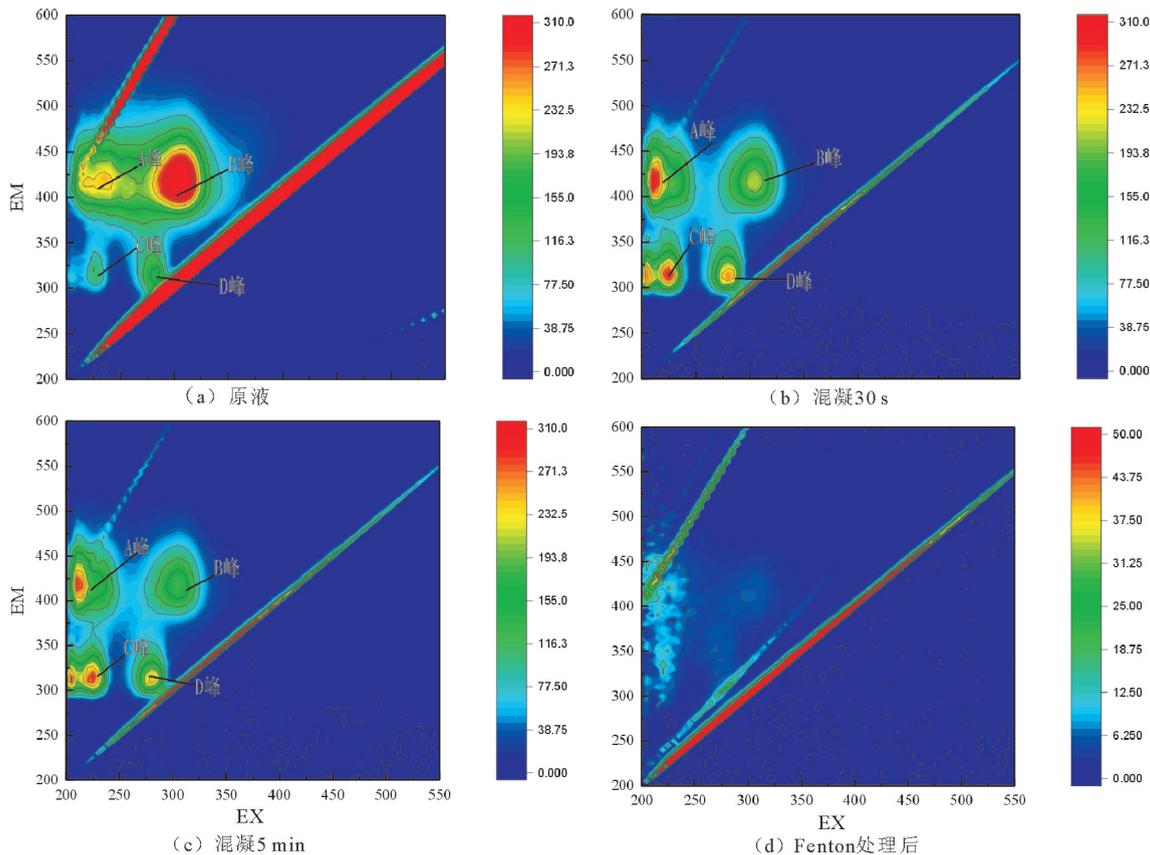


图 7 混凝处理钻井废水前后的三维荧光光谱

Fig.7 Three-dimensional fluorescence spectrum of drilling waste before and after coagulating

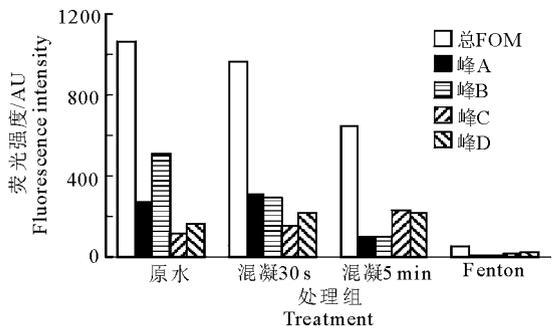


图 8 混凝处理钻井前后废水中荧光有机物的去除率

Fig.8 FOM removal rate of drilling wastewater after treatment

本次实验所用废水为四川省某页岩气钻井现场的聚合物钻井废水, 其中因其聚合物含量高, 污染物质被稳定的胶体体系包裹, 常规的处理方法很难将污染物质全部清除(冀忠伦等, 2009)。本研究利用 $Al_2(SO_4)_3 - PAM$ 复合混凝处理聚合物泥浆页岩气钻井废水, 取得了较好的处理效果。结果表明, 工艺最佳混凝条件为 $Al_2(SO_4)_3$ 投加量 1.0 g/L , PAM 投加量 50 mg/L , pH 值 8 左右, 搅拌时间为 3 min, 钻井液废水 COD_{Cr} 、色度和 UV_{254} 去除率分别可达到为 81.92%、99.40% 和 81.02%。

表 5 不同钻井废水水质特性

Tab.5 Characteristics of different drilling wastewater

井号	钻井液体系	废水颜色	$COD_{Cr}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$SS/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$Cl/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	S^{2-}/mg	数据来源
磨 47	聚磺	黑褐	8943	3760	1590	<0.5	李洪兴等, 2009
广安 104	聚合物	浅红	4102	8180	3220	<0.5	李洪兴等, 2009
M3-3	油基	黑褐	17100	20	427	0.743	李盛林等, 2017
M27	聚磺	黑棕色	14256	1104	2144	247	邓磊等, 2017
宁 215	钾聚	浅棕	3500	2200	1100	20	本研究

3.2 混凝法去除有机污染物的作用机理

钻井废水中主要溶解性有机物由紫外光区的聚纤维素、聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素、钻井液用防塌润滑剂等聚合物添加剂、芳香烃类化合物及可见区

类富里酸物质组成。一方面, 混凝能明显降低钻井废水中高分子物质浓度(周玲玲等, 2009), 破坏废液的胶体结构, 减少尾水中的污染物含量(Matilainen et al, 2005); 另一方面, 三维荧光结果显示, 荧光峰

A发生了蓝移,主要是由大分子有机物分解为小分子有机物(王丽莎等,2007;赖波等,2011b),表明混凝能去除钻井废水中结构较为复杂的羧甲基纤维素等聚合物(李建等,2014),极大程度地降低钻井废水中有机污染物的量,且经混凝处理后钻井液废水的分子结构趋于简单,而针对混凝无法去除的部分有机物,可通过Fenton反应快速降解。

参考文献

邓磊,黄文章,蒋姝,等,2017. PAC-PAM复合混凝处理钻井液废水研究[J]. 广州化工, 45(11):88-90.

杜树新,杜阳锋,武晓莉,2010. 基于三维荧光导数光谱的水体有机污染物浓度检测[J]. 光谱学与光谱分析, (12): 3268-3271.

郝瑞霞,曹可心,邓亦文,2007. 三维荧光光谱法表征污水中溶解性有机污染物[J]. 分析试验室, 26(10):41-44.

冀忠伦,周立辉,任建科,等,2009. 长庆低渗透油田废弃钻井液处理探讨[J]. 油气田环境保护, 19(3):28-30.

赖波,周岳溪,窦连峰,等,2011a. ABS废水处理过程中芳香类有机污染物三维荧光特性的变化规律[J]. 光学学报, 31(1):249-254.

赖波,周岳溪,庞翠琴,等,2011b. 电芬顿降解苯乙酮过程中有机物三维荧光特征的变化规律[J]. 光谱学与光谱分析, 31(6):1574-1578.

李洪兴,安利,叶林祥,等,2009. 钻井液废水处理及回收利用[J]. 天然气工业, 29(3):74-76.

李健,刘雅南,刘宁,等,2014. 羧甲基纤维素的制备研究及应用现状[J]. 食品工业科技, 35(8):379-382.

李盛林,蒋学彬,张敏,等,2017. 页岩气钻井废水减量化和回用技术[J]. 油气田环境保护, 27(3):32-35.

梁宏,王林元,吴思斯,等,2013. 三维电极法处理钻井液影响因素分析[J]. 环境工程学报, 7(5):1854-1858.

刘伟,胡斌,于敦源,等,2004. 我国重质油的三维荧光特征及其地质意义[J]. 物探与化探, 28(2):123-125.

刘宇程,袁建梅,2013. 高浓度钻井液废水的混凝-催化氧化处理[J]. 环境工程学报, 7(1):108-112.

申丽芬,孙宝盛,张燕,2014. PAC和PAM复合混凝剂对垃圾渗滤液预处理的研究[J]. 工业水处理, 34(2):59-61.

童富良,2008. 钻井液废水处理研究[J]. 天然气与石油, 26(1):64-66.

王承智,石荣,2002. 含油废水处理方法综述[J]. 辽宁师专学报(自然科学版), 4(1):104-108.

王富华,邱正松,鄢捷年,等,2001. 钻井液添加剂的荧光特性评价[J]. 钻井液与完井液, 18(3):1-5.

王丽莎,胡洪营,藤江幸一,2007. 污水氯和二氧化氯消毒过程中溶解性有机物变化的三维荧光光谱解析[J]. 环

境科学, 28(7):118-122.

袁志平,方曦,黄志宇,等,2010. 聚合物钻井液的处理研究[J]. 油气田环境保护, 20(4):11-14.

张华,彭勤纪,李亚明,等,2005. 现代有机波谱分析[M]. 北京:化学工业出版社.

张雪光,陈武,梅平,2009. 油田作业液的主要成分对混凝处理含油废水影响研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 6(4):66-69.

周璟玲,席宏波,周岳溪,等,2014. 石化废水处理过程中荧光有机物变化特征及去除效果[J]. 光谱学与光谱分析, 34(3):704-708.

周玲玲,张永吉,孙丽华,等,2008. 铁盐和铝盐混凝对水中天然有机物的去除特性研究[J]. 环境科学, 29(5): 1187-1191.

周燕,2014. 基于三维荧光光谱技术的水质有机物检测方法研究[D]. 唐山:河北联合大学.

朱墨,夏斌,张进,1994. 废钻井液对环境污染及固化处理室内研究[J]. 油气田环境保护, (2):3-11.

曾凤,霍守亮,席北斗,等,2011. 猪场废水厌氧消化液后处理过程中DOM变化特征[J]. 环境科学, 32(6):1687-1695.

Chen J, Gu B, Le E J Boeuf, et al,2002. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions[J]. Chemosphere, 48(1):59-68.

Lu R H, Mu B, Zhang H Y, et al, 2008. Treatment of drilling wastewater using a weakly basic resin[J]. Petroleum Science, 5(3):275-279.

Matilainen A, Lindqvist N, Tuhkanen T,2005. Comparison of the efficiency of aluminium and ferric sulphate in the removal of natural organic matter during drinking water treatment process[J]. Environmental Technology Letters, 26(8):867-75.

Nan J, Yao M, Chen T, et al, 2016. Breakage and regrowth of flocs formed by sweep coagulation using additional coagulant of poly aluminium chloride and non-ionic polyacrylamide[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 23(16): 1-13.

Rivas J, Prazeres A R, Carvalho F, 2010. Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation-Flocculation and Aerobic Biodegradation[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 58(13):7871-7877.

Sanchez N P, Skeriotis A T, Miller C M, 2014. A PARAFAC-based long-term assessment of DOM in a multi-coagulant drinking water treatment scheme[J]. Environmental Science & Technology, 48(3): 1582-1591.

Treatment of Polymer Mud Shale Gas Drilling Wastewater by Coagulation with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -PAM

TANG Yi-ming, LIU Dan, LI Qi-bin, FENG Mei, YI Xiao-ying

(College of Faculty of Geosciences and Environmental Engineering, Southwest Jiaotong
University, Chengdu 610097, P.R.China)

Abstract: As the natural gas industry has developed in China, drilling wastewater has become a hot topic in industrial wastewater treatment. In this investigation, the removal efficiency of coagulation for treating shale gas drilling wastewater from western Sichuan was studied, aiming to provide technical support for practical applications. Four different flocculants [ferric chloride (FeCl_3), pre-hydrolyzed ferric sulfate (PFS), polyaluminium chloride (PAC) and aluminum sulfate $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$] were compared. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, augmented with the coagulant aid, polyacrylamide (PAM), was found to be the optimal flocculant for advanced treatment of drilling wastewater. Optimum coagulation conditions were determined by single factor and orthogonal experiments. The physicochemical characteristics of the treated drilling wastewater were analyzed and compared with untreated wastewater using measurements that included chemical oxygen demand (COD_{Cr}), cyanide (CN^-), UV - Vis absorption and the three-dimensional fluorescence spectrum. The pollutant removal mechanism by $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ coagulation was also investigated. The optimized coagulation conditions were as follows: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dosage, 1.0 g/L; PAM dosage, 50 mg/L; pH, 8; stirring time, 3 min. Under the above conditions, the removal rates of COD_{Cr} , CN and UV_{254} of the drilling fluid wastewater reached 81.92%, 99.4%, and 81.02%, respectively. Analysis of the three-dimensional fluorescence and UV - visible spectra indicated that coagulation treatment significantly decreased the concentration of macromolecular organic matter in drilling wastewater. Carboxymethyl cellulose (CMC) in the drilling wastewater was quickly removed and contributed to a significant decrease in the organic content of drilling wastewater. All pollution parameters in the drilling wastewater decreased after treatment with the [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$]-PAM composite coagulant. Colloids in the wastewater were destabilized, simplifying the solution chemistry and aiding with further treatment of the wastewater. Future research should focus on why the fluorescence absorption peak of hydrocarbons increases during degradation of organic matter and on development of synergistic technologies for wastewater treatment and water purification.

Key words: chemical coagulation; drilling fluid wastewater; COD_{Cr} removal; three-dimensional fluorescence spectrum