



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201811198

中图分类号 X741

文献标识码 A

王兵, 王佩洁, 祝伟, 等. 混凝-吸附联用预处理页岩气压裂返排液[J]. 环境工程学报, 2019, 13(10): 2475-2481.

WANG Bing, WANG Peijie, ZHU Wei, et al. Pre-treating fracturing flow-back fluid of shale gas by coagulation-adsorption[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(10): 2475-2481.

## 混凝-吸附联用预处理页岩气压裂返排液

王兵<sup>1,2,\*</sup>, 王佩洁<sup>1</sup>, 祝伟<sup>3</sup>, 熊明洋<sup>1</sup>, 任宏洋<sup>1,2</sup>

1. 西南石油大学化学化工学院, 成都 610500

2. 四川省环境保护油气田污染防治与环境安全重点实验室, 成都 610500

3. 中国石油塔里木油田公司质量安全环保处, 库尔勒 841000

第一作者: 王兵(1972—), 男, 硕士, 教授。研究方向: 油气田环境保护。E-mail: wangb@swpu.edu.cn

\*通信作者

**摘要** 为降低液相中有机污染负荷, 采用烧杯实验和气相色谱-质谱联用技术研究和分析了混凝-吸附法联用预处理页岩气压裂返排液的可行性。结果表明: 精制硅藻土(硅藻土 J)投加有利于污染物的去除, 联用顺序和吸附反应时间可以影响处理效果; 先投加硅藻土  $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应 30 min 后再投加 PAC  $2000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , COD 和浊度去除率分别达到 57% 和 87%; 混凝-吸附联用能去除水中 22 种有机污染物, 大部分烷烃类、醇类、邻苯二甲酸二丁酯和卤代烃得到很好的去除。PAC 和硅藻土 J 联用比传统混凝/吸附可以更高效地降低溶液有机负荷物, 可以作为一种页岩气压裂返排液预处理的方法。

**关键词** 混凝; 吸附; 有机污染物; 页岩气压裂返排液

目前, 国内外开发页岩气主要采用水力压裂的方法。水力压裂法主要是将压裂液(即水和化学试剂组成的混合液)和固体颗粒支撑剂在高压条件下泵入地层深处的岩石, 压裂页岩层, 形成缝隙, 使页岩气更流畅地从岩石裂缝中释放<sup>[1]</sup>。压裂完成后, 压裂液与页岩中的水混合作为返排液返回地面。非常规页岩气快速发展产生了许多环境问题, 压裂过程中耗水量大和压裂液中添加的化学物质可能导致地下水和地表水污染<sup>[2]</sup>。页岩气压裂返排液具有成分复杂<sup>[3]</sup>、较高的化学需氧量(COD)<sup>[4]</sup>、处理难度大<sup>[5-6]</sup>的特点, 因而目前最具有挑战性的工业污水之一<sup>[2,7]</sup>。因此, 有必要找到具有成本效益的处理方案, 以实现这种快速增长的非常规能源的可持续发展。

“深井回注技术”是前几年页岩气压裂返排液较普遍的处理方式, 由于基础设施限制并且只有在地下深层地层具有足够的孔隙度能接收压裂返排液的地方才能使用深井回注技术, 因此, 许多井场由于地理位置的限制无法进行深井回注<sup>[8-9]</sup>。同时, 深井回注有诱导地震发生的潜在风险<sup>[10]</sup>, 故其可行性越来越低。目前, 为了减轻水资源的压力并节约成本, 业界更趋向于将返排液重复用于压裂或处理达标后直接外排<sup>[11-12]</sup>。

混凝沉降是油气行业普遍采用的污水处理工艺, 适用于大体积压裂返排液处理<sup>[13]</sup>, 可用于页岩气压裂返排液的预处理阶段<sup>[14-15]</sup>。混凝-吸附联用的实质属于强化混凝技术范畴<sup>[16]</sup>, 主要是利用

收稿日期: 2018-11-30; 录用日期: 2019-04-11

基金项目: 国家科技重大专项(2016ZX05062)

吸附剂大的比表面积、微孔结构和表面反应性来吸附难以被混凝去除的溶解性有机物质<sup>[17]</sup>,同时密度大的吸附剂可作为絮体的凝结核,可加快絮体沉降速度而且能减少混凝产生的污泥量<sup>[18]</sup>,将两者优势互补,可提高废水有机污染物的去除率<sup>[19-20]</sup>。

本研究对四川省长宁地区页岩气压裂返排液进行预处理,旨在研究混凝-吸附联用作为页岩气压裂返排液中有机污染物去除的预处理工艺的可行性,为后续研究提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料、药剂和仪器

实验以四川宜宾市长宁县某页岩气井场压裂返排液为研究对象,所取水样呈黄褐色,浑浊,黏度较低,有异味,含有悬浮物和杂质。对压裂返排液的基本性能进行测试,测试方法参见文献中的方法<sup>[21]</sup>,测试结果如下:溶液 pH 为 7~8,水温 50~60 °C,浊度 22.8 NTU,化学需氧量(COD)为 580 mg·L<sup>-1</sup>,氯离子浓度 24 389 mg·L<sup>-1</sup>,总悬浮物浓度 74.13 mg·L<sup>-1</sup>,溶液 Zeta 电位为 -17.35 mV。

药剂:硅藻土 J 购于吉林省嘉鹏硅藻土研发有限责任公司;聚合氯化铝(PAC)购于巩义市新一代净水材料厂;COD 测定试剂购于哈希公司。

仪器:MY3000-6F 六联搅拌机(武汉市梅宇仪器有限公司);DRB200 数字消解器(哈希公司);ET76020 浊度测定仪(罗威邦公司);PALS 190 Plus Zeta 电位分析仪(美国布鲁克海文公司);7890A-5925C 气质联用仪(美国安捷伦科技有限公司)。

### 1.2 实验方法

1) 混凝-吸附联用实验。实验在室温下(25 °C)进行,取页岩气压裂返排液样品 500 mL,使用六联搅拌机进行搅拌。投加 PAC 后,以 300 r·min<sup>-1</sup> 快搅 1 min,再以 50 r·min<sup>-1</sup> 慢搅 5 min;投加吸附剂后,100 r·min<sup>-1</sup> 慢搅 30 min,最后静置沉降 30 min。先投加 PAC 或同时加入 PAC 和硅藻土 J 时,300 r·min<sup>-1</sup> 快搅 1 min 后,100 r·min<sup>-1</sup> 慢搅 30 min,最后静置沉降 30 min。除了联用顺序实验,所有实验均在 PAC 之前投加硅藻土 J。在沉降结束后,使用移液管在水面下 3 cm 处取上清液以测定溶液浊度,将处理后样品用 0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤,测定溶液 COD。

2) 处理后挥发性有机污染物分析。固相微萃取对水样进行前处理之后进样,通过 7890A-5925C 气质联用仪对处理前后水中有机污染物进行表征。气相色谱条件:柱箱温度 40 °C,进样温度 250 °C。载气:氦气,不分流进样。升温程序:40 °C 保持 3 min,以 5 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 150 °C 保持 2 min,以 10 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升温至 300 °C 保持 5 min;总流量为 7 mL·min<sup>-1</sup>,平衡时间为 0.5 min。质谱条件:电子轰击(EI)离子源;离子源温度 200 °C,接口温度 220 °C,溶剂延迟时间 0.1 min,扫描速度 1 000 u·s<sup>-1</sup>,质荷比  $m/z$  为 33.00~500.00。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混凝-吸附联用可行性研究

由图 1 可知,随着 PAC 投加量的增加,COD 和浊度去除率先升高后呈下降趋势, $\zeta$  电位最初保持为负值逐渐接近 0 并最终变为正值。当 PAC 投加量增加到 2 000 mg·L<sup>-1</sup> 时, $\zeta$  电位接近等电点,COD 和浊度去除率达到最大,分别为 33.0% 和 63.6%;当投加量 > 2 000 mg·L<sup>-1</sup> 时,COD 和浊度去除率下降但变化不大, $\zeta$  电位值继续增大,由负值变为正值。

水样  $\zeta$  电位为 -17.35 mV,投加 PAC 后, $\zeta$  电位迅速上升。随着 PAC 投加量的逐渐增加,其水解产生带正电荷的水和羟基离子逐渐增多,阳离子进入胶体压缩扩散层, $\zeta$  电位逐渐趋近于 0 并靠

近等电点，胶体脱稳开始集聚，形成絮体并沉降<sup>[22]</sup>，混凝效果达到最佳。当 PAC 用量继续增加，污染物处理效果变化不大且呈下降趋势，这可能归因于混凝剂的过量添加造成多羟基金属络合离子电荷剩余， $\zeta$  电位变成正值并逐渐增大，它们之间的排斥力使体系重新稳定，凝聚效果下降。因此，可选择 PAC 投加量  $2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  进行后续混凝-吸附联用实验。结果表明，仅投加硅藻土 J 进行吸附时，COD 去除率随着投加量的升高而升高，达到  $8\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，COD 去除率最大为 24.9%，再增加投加量，去除率几乎不再变化。

与单独投加硅藻土 J 相比，PAC 的投加有利于 COD 去除效果的提升 (图 2)。随着 2 种处理剂投加量的增加，COD 去除率逐渐升高。在 PAC 投加量为  $2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和硅藻土 J 剂量为  $8\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，COD 去除率可以达到 57%，比只投加 PAC 或硅藻土 J 时去除率分别提升了 24% 和 27%。可以看出，投加硅藻土 J 可以达到强化混凝的目的，混凝-吸附联用是一种有效可行的处理方法。

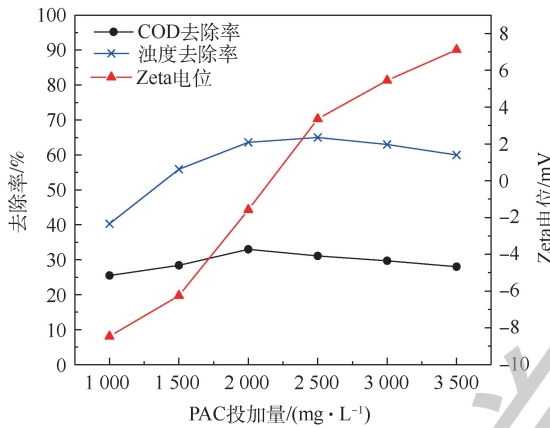


图 1 PAC 投加量对污染物去除率及 Zeta 电位的影响

Fig. 1 Effect of PAC dosage on removal efficiency of pollutants and Zeta potential

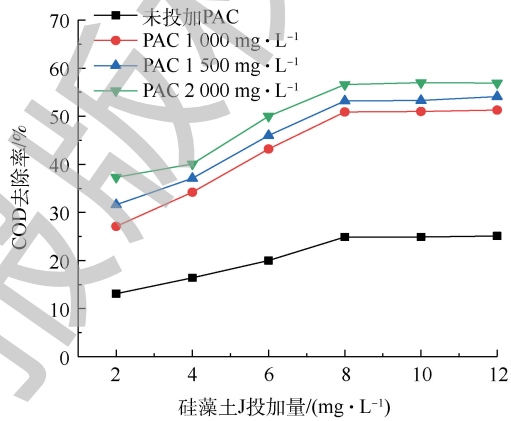


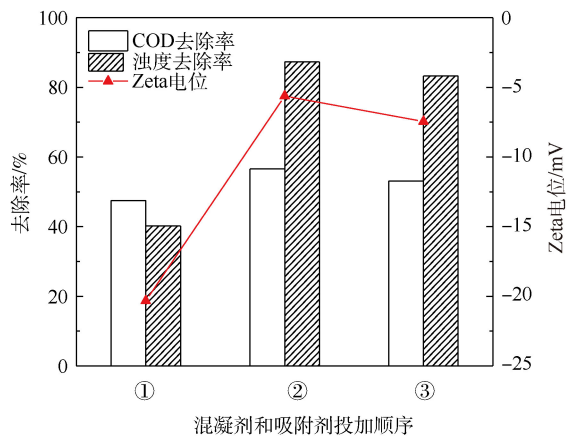
图 2 硅藻土 J 投加量对 COD 去除率的影响

Fig. 2 Effect of diatomite dosage on removal efficiency of COD

### 2.2 混凝-吸附联用顺序的确定

从图 3 可以看出，混凝剂和吸附剂的投加顺序对污染物的去除效果影响很大。先投加硅藻土 J 或 2 种处理剂同时投加的处理效果较先投加 PAC 效果好，先投加吸附剂时处理效果最佳，达到了溶液的最大污染物去除率，COD 的去除率达到 57%，浊度降低 87%。先投加硅藻土 J 或 2 种处理剂同时投加时， $\zeta$  电位分别为  $-5.62\ \text{mV}$  和  $-7.45\ \text{mV}$ ，更接近等电点，絮体形成迅速且致密；而在 PAC 之后加入硅藻土， $\zeta$  电位为  $-20.33\ \text{mV}$ ，远离等电点，絮体松散，残留浊度高。

已有研究表明：硅藻土表面在 pH 2~12 时带负电荷<sup>[23]</sup>，先向水样中投加硅藻土 J，能将



注：①先投加 PAC 再投加硅藻土 J；②先投加硅藻土 J；③同时投加 PAC 和硅藻土 J。

图 3 处理剂添加顺序对污染物去除率和 Zeta 电位的影响

Fig. 3 Effect of the addition sequence on removal efficiency of pollutants and Zeta potential

小分子有机物和呈电中性的有机物吸附<sup>[24]</sup>；继而投加混凝剂，混凝对胶体态物质和大分子有机物有良好的去除<sup>[25-26]</sup>；此外，硅藻土可以嵌入絮体中作为絮体凝结核，改善絮状物的结构并增加絮体密度，使沉降速度加快。先投加 PAC 后再加入硅藻土 J 时，大多数硅藻土颗粒可能仅吸附在絮体的表面，使絮体  $\zeta$  电位降低，水中胶体物质重新稳定，其余的硅藻土颗粒分散在溶液中会导致样本浊度升高，故采用先投加硅藻土 J 进行混凝-吸附联用实验。

### 2.3 混凝-吸附时间的确定

吸附剂对吸附质的吸附过程需要一定的反应时间才能取得较好的效果。因此，采用先投加硅藻土 J 后投加 PAC 的方式，考察其中吸附段反应时间对污染物去除效果的影响，如图 4 所示。由图 4 可知，30 min 前，随着吸附时间的延长，污染物去除效果变好；30 min 后，吸附过程逐渐达到平衡，去除效果不再随时间的变化而有明显改变。当吸附时间为 30 min 时，COD 和浊度去除率分别达到 57% 和 87%。

刚投加吸附剂时，水相中的污染物浓度与吸附剂表面浓度差较大，吸附剂表面的孔道和基团化学活性较高，污染物会迅速转移到吸附剂表面的吸附位点上<sup>[27]</sup>；随着时间的推移，水相中竞争能力较强的污染物在吸附剂上已逐渐达到饱和，吸附速度变缓。为了使混凝和吸附时间具有更好的匹配性，并考虑综合处理成本，确定先投加硅藻土 J 吸附 30 min 后再投加 PAC。

### 2.4 处理前后挥发性有机物分析

页岩气压裂返排液中含有压裂时用于钻井的残留化学添加剂，含量不高但是成分复杂<sup>[5]</sup>。图 5 显示了页岩气压裂返排液处理前后的总离子丰度，原水水样中检测到 43 种有机污染物。表 1 列出了检出的 6 类主要有机污染物。

在原水中检测到的有机污染物中包括烷烃类 28 种、芳香烃类 1 种、卤代烃类 4 种、醇类 8 种、酯类 1 种和酮类 1 种。投加硅藻土 J 后，有机污染物减少 7 种，卤代烃类得到良好的去除；进一步投加 PAC 后，有机物种类较原水水样减少了 22 种，可以将  $C_{20}$  以下的饱和直链烷烃和邻苯二甲酸二丁酯完全去除，醇类物质可部分消除。

综合上述分析，混凝-吸附联用能够有效去除多种有机物，可为后续浓缩分离除盐段出水和不凝气 COD 达标提供保障。因此，混凝-吸附联用可以作为一种有效的页岩气压裂返排液预处理方法。

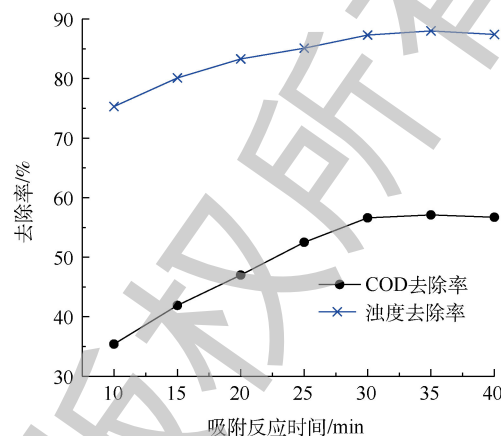


图 4 不同吸附时间联用混凝污染物去除率对比

Fig. 4 Comparison of pollutants removal efficiencies by joint coagulation-adsorption at the different adsorption times

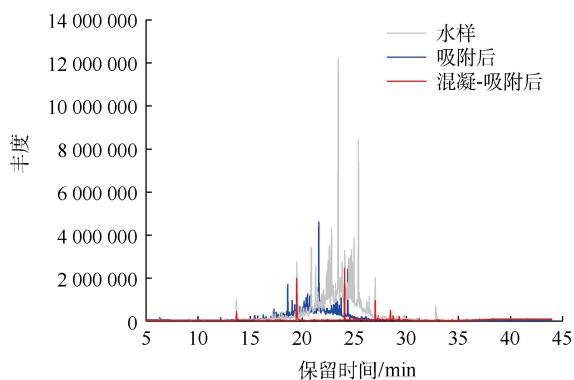


图 5 GC-MS 分析

Fig. 5 Analysis of GC-MS



表 1 主要有机污染物种类分析

Table 1 Analysis of main organic pollutants

处理方法	GC-MS检出物质/种	GC-MS检出主要有机污染物
实验原水	43	2,3,6-三甲基辛烷；正己烷；甲基环己烷；间二甲基环己烷；2-甲基辛烷；异丙基环己烷；3-二甲基壬烷；2-环己基丁烷；3-甲基癸烷；正十一烷；2,3-二甲基癸烷；3-甲基十一烷；1,1-二甲氧基壬烷；2,10-二甲基十一烷；2,6-二甲基十一烷；2,5-二甲基十一烷；2-甲基十二烷；7-亚甲基十三烷；4-甲基十四烷；十五烷；十六烷；2,6,10-三甲基十五烷；十七烷；10-甲基十九烷；2-甲基二十烷；二十烷；1-戊基-2-丙基环戊烷；二乙基环戊烷；反式十氢化萘；硝基氯仿；2-溴壬烷；1,11-二溴十一烷；1-碘十一烷；2-己基-1-癸醇；环庚烷甲醇；2-丁基-1-辛醇；1-癸醇；2-己基-1-辛醇；癸基十四醇；2-甲基癸醇；3,7,11-三甲基-1-十二烷醇；邻苯二甲酸二丁酯；戊基环戊环烯酮
仅投加硅藻土J	36	2,3,6-三甲基辛烷；正己烷；甲基环己烷；间二甲基环己烷；2-甲基辛烷；异丙基环己烷；3-二甲基壬烷；2-环己基丁烷；3-甲基癸烷；正十一烷；2,3-二甲基癸烷；3-甲基十一烷；1,1-二甲氧基壬烷；2,10-二甲基十一烷；2,6-二甲基十一烷；2,5-二甲基十一烷；2-甲基十二烷；7-亚甲基十三烷；4-甲基十四烷；十五烷；十六烷；2,6,10-三甲基十五烷；十七烷；2-甲基二十烷；二十烷；反式十氢化萘；2-己基-1-癸醇；环庚烷甲醇；2-丁基-1-辛醇；1-癸醇；2-己基-1-辛醇；癸基十四醇；2-甲基癸醇；3,7,11-三甲基-1-十二烷醇；邻苯二甲酸二丁酯；戊基环戊环烯酮
先投加硅藻土J 再投加PAC	21	2,3,6-三甲基辛烷；甲基环己烷；间二甲基环己烷；2-甲基辛烷；异丙基环己烷；3-二甲基壬烷；2-环己基丁烷；3-甲基癸烷；3-甲基十一烷；2,10-二甲基十一烷；2,6-二甲基十一烷；2,5-二甲基十一烷；2-甲基十二烷；7-亚甲基十三烷；4-甲基十四烷；2,6,10-三甲基十五烷；2-甲基二十烷；反式十氢化萘；2-甲基癸醇；3,7,11-三甲基-1-十二烷醇；戊基环戊环烯酮

### 3 结论

1) 混凝剂 PAC 和硅藻土 J 联用具有去除页岩气压裂返排液中 COD 和浊度的能力。与仅投加 PAC 相比，硅藻土 J 的添加能有效加强吸附架桥作用，产生高密度、高强度的可沉降絮体。在 PAC 投加量为  $2\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和硅藻土 J 剂量为  $8\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，有更好的污染物去除率和沉降效果。

2) 联用顺序和硅藻土 J 作用时间可影响污染物的处理效果。在 PAC 之前或同时添加硅藻土可以大幅提高 COD 和浊度的去除率，吸附剂硅藻土 J 在 PAC 前 30 min 投加时处理效果最佳，COD 的去除率达到 57%，浊度降低 87%。

3) 混凝-吸附联用能去除多种有机污染物，有效降低页岩气压裂返排液有机负荷。硅藻土 J-PAC 联用，可处理去除页岩气压裂返排液种污染物 22 种，去除了大部分烷烃类、醇类、卤代烃和邻苯二甲酸二丁酯。

4) PAC 和硅藻土 J 作为混凝剂和吸附剂进行混凝-吸附联用处理液页岩气压裂返排液，比传统的混凝/吸附处理工艺更有效、可行，能更好地降低有机负荷，并可为降低后续处理难度和成本提供参考。

### 参 考 文 献

- [1] 黄靓, 李慧强, 杨平. 页岩气压裂返排液的组成及处理技术[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(S2): 166-171.
- [2] 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.
- [3] WARNER N R, JACKSON R B, DARRAH T H, et al. Geochemical evidence for possible natural migration of Marcellus

- Formation brine to shallow aquifers in Pennsylvania[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(30): 11961-11966.
- [4] 冯栩, 鲍晋, 苟杰, 等. 页岩气压裂返排液的序批式生物膜处理研究[J]. *工业水处理*, 2018, 38(6): 50-53.
- [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] 陈文娟, 张健, 朱江, 等. 油田压裂返排液组合深度处理工艺研究进展[J]. *工业水处理*, 2016, 36(5): 10-14.
- [7] GHANBARI E, DEGHANPOUR H. The fate of fracturing water: A field and simulation study[J]. *Fuel*, 2016, 163: 282-294.
- [8] 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.
- [9] LUTZ B D, LEWIS A N, DOYLE M W. Generation, transport, and disposal of wastewater associated with Marcellus Shale gas development[J]. *Water Resources Research*, 2013, 49(2): 647-656.
- [10] ELLSWORTH W L. Injection-induced earthquakes[J]. *Science*, 2013, 341(6142): 1225-1229.
- [11] RAHM B G, BATES J T, BERTOIA L R, et al. Wastewater management and Marcellus Shale gas development: Trends, drivers, and planning implications[J]. *Journal of Environmental Management*, 2013, 120: 105-113.
- [12] NICOT J P, SCANLON B R, REEDY R C, et al. Source and fate of hydraulic fracturing water in the Barnett Shale: A historical perspective[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2464-2471.
- [13] 杨德敏, 夏宏, 程方平. 页岩气压裂返排废水的混凝处理效能研究[J]. *工业水处理*, 2016, 36(9): 32-34.
- [14] 许剑, 李文权. 页岩气压裂返排液处理工艺试验研究[J]. *石油机械*, 2013, 41(11): 110-114.
- [15] 陈清莲, 罗跃, 彭楚翱. 一种用于页岩气压裂返排液絮凝处理的PADD絮凝剂制备及应用[J]. *石油天然气学报*, 2014, 36(3): 139-141.
- [16] 杜文婷. 炼厂废水蒸发回用处理工艺的水质控制技术研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2014.
- [17] BASHIR M J K, XIAN T M, SHEHZAD A, et al. Sequential treatment for landfill leachate by applying coagulation-adsorption process[J]. *Geosystem Engineering*, 2016, 20(1): 9-20.
- [18] ROSENBLUM J S, SITTERLEY K A, THURMAN E M, et al. Hydraulic fracturing wastewater treatment by coagulation-adsorption for removal of organic compounds and turbidity[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016, 4(2): 1978-1984.
- [19] 孙钰林, 丁然, 高迎新, 等. 工业园区废水深度处理的活性炭吸附-混凝技术中试研究[J]. *给水排水*, 2018, 54(1): 85-90.
- [20] 唐艳. 混凝吸附法处理煤矿废水的研究[J]. *四川建材*, 2016, 42(5): 36-37.
- [21] 樊炜. 压裂返排液处理技术研究[J]. *化工技术与开发*, 2016, 45(3): 55-56.
- [22] 裴旋. 耦合离子交换功能基团的絮凝剂的混凝性能和机理研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2014.

- [23] SHENG G, WANG S, HU J, et al. Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2009, 339(1): 159-166.
- [24] 王煜杰. 预氧化复合混凝-吸附预处理珠江水中的有机污染物的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [25] 别楚君, 姚迎迎, 董秉直. 基于高效液相凝胶色谱与三维荧光光谱研究饮用水中溶解性有机物去除规律[J]. *给水排水*, 2017, 53(2): 27-33.
- [26] 毕传健. 强化混凝技术在集中式印染废水处理厂的应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2017.
- [27] 严涵. 石墨烯类材料对水体中多种污染物的吸附去除研究[D]. 南京: 南京大学, 2015.

(本文编辑: 郑晓梅, 张利田)

## Pre-treating fracturing flow-back fluid of shale gas by coagulation-adsorption

WANG Bing<sup>1,2,\*</sup>, WANG Peijie<sup>1</sup>, ZHU Wei<sup>3</sup>, XIONG Mingyang<sup>1</sup>, REN Hongyang<sup>1,2</sup>

1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China

2. Key Laboratory of Environmental Pollution Prevention on Oil and Gas Fields and Environmental Safety in Sichuan, Chengdu 610500, China

3. Safety and Environmental Protection Department, PetroChina Tarim Oilfield Company, Korla 841000, China

\*Corresponding author, E-mail: wangb@swpu.edu.cn

**Abstract** In this study, to reduce the organic pollution load in the liquid phase, the feasibility of the coagulation-adsorption for hydraulic fracturing flow-back fluid of shale gas pre-treatment was analyzed and discussed by Jar tests and gas chromatography-mass spectrometry. The results showed that the addition of refined diatomite (diatomite J) was beneficial to pollutants removal, and the addition sequence and adsorption reaction time had effects on the treatment results. When first dosing diatomite J at  $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  and 30 minutes reaction, then dosing PAC at  $2\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , the removal efficiencies of COD and turbidity were 57% and 87%, respectively. Coagulation-adsorption integrated process could remove 22 organic pollutants in fluid, and most of the alkanes, alcohols, dibutyl phthalate and halogenated hydrocarbons. This indicated that joint of PAC and diatomite J was more efficient to reduce the organic pollutants in fluid than traditional coagulation/adsorption method, and it can be used as an effective method for treating hydraulic fracturing flow-back fluid of shale gas.

**Keywords** coagulation; adsorption; organic pollutants; fracturing flow-back fluid of shale gas