



文章栏目：环境生物技术

DOI 10.12030/j.cjee.202106147

中图分类号 X52

文献标识码 A

高楚玥, 张安龙, 陈甜甜, 等. 油田压裂返排液的厌氧处理特性[J]. 环境工程学报, 2021, 15(10): 3378-3386.

GAO Chuyue, ZHANG Anlong, CHEN Tiantian, et al. Anaerobic treatment characteristics of oilfield fracturing flowback fluid[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(10): 3378-3386.

油田压裂返排液的厌氧处理特性

高楚玥¹, 张安龙^{1,2}, 陈甜甜¹, 张雨笛¹, 谢怡俐¹, 王先宝^{1,2,✉}

1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安 710021

2. 中国轻工业水污染控制工程技术研究中心, 西安 710021

第一作者: 高楚玥(1997—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制理论与技术。E-mail: 249823915@qq.com

✉通信作者: 王先宝(1986—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 水污染控制理论与技术。E-mail: wangxianbao@sust.edu.cn

摘要 油田压裂返排液中含有高浓度有机物、盐类物质和悬浮物等污染物, 如不妥善处置直接外排会对环境产生严重危害。以配制的胍胶压裂返排液为研究对象, 采用厌氧颗粒污泥对其进行处理, 以 COD、TOC 去除率及甲烷产量为考察指标, 研究了压裂返排液的厌氧生物降解特性。结果表明, 压裂返排液经 168 h 厌氧处理后, COD 和 TOC 由处理前的 $1\ 735.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $698.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $277.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $94.9\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 去除率分别为 84.0% 和 86.4%, 每克 COD 能产生 688.2 mL 的甲烷。采用红外光谱、紫外可见光谱以及三维荧光光谱对压裂返排液厌氧处理过程中有机物的组分及光谱特性进行了分析, 发现厌氧生物处理可显著去除压裂返排液中芳香族化合物和类腐殖酸等物质。凝胶渗透色谱分析结果表明, 压裂返排液中分子质量小于 200 Da 的有机物在厌氧处理过程中被优先去除。此外, 将厌氧工艺出水进行好氧生物处理, COD 去除率仅为 22.2%, 说明厌氧处理后的压裂返排液可生物降解性较差, 需要采用高级氧化等方法进行深度处理。

关键词 压裂返排液; 厌氧生物处理; 颗粒污泥; 有机物

水力压裂技术是一项油气田增产的重要手段^[1]。在水力压裂过程中, 会产生大量压裂返排液, 这些返排液中含有高浓度的有机物、盐类物质、悬浮物、重金属及天然存在的放射性物质等污染物^[2], 若处理不当直接外排, 将会对周围土壤、地表水系^[3]、大气环境^[4]等造成严重污染。

有机物是压裂返排液的主要污染物, 目前大多数研究采用物理化学法去除返排液中的有机物, 如混凝沉淀法^[5]、Fenton 氧化法^[6]及臭氧催化氧化法^[7]等。虽然物理化学法对返排液中有机物有较好的去除效果, 但处理成本较高; 另外, 反应的副产物如芬顿铁泥等可能会给环境带来二次污染。与物理化学方法相比, 生物处理法不仅可以有效去除压裂返排液中有机污染物, 同时还具有显著的经济优势^[8-9], 因此, 生物法对压裂返排液的处理效果受到了许多学者的关注。

目前, 去除压裂返排液中有机物的生物处理技术主要包括活性污泥法、好氧颗粒污泥法、生物膜法等。由于压裂返排液中含有高浓度有机污染物且水质复杂多变, 因此, 通常采用组合工艺对返排液进行处理。YANG 等^[10]采用絮凝-Fenton 氧化-SBR 组合工艺处理油田压裂返排液, COD 去除率达到 97.1%; 王海蒙^[11]采用 Fenton 氧化-混凝沉降-水解酸化-SBBR-活性炭吸附的组合工艺处

收稿日期: 2021-06-29; 录用日期: 2021-09-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52000126); 陕西省重点研发计划(2017ZDXM-SF-096)

理压裂返排液，COD 去除率达到 99% 以上。然而，有研究发现单一生物法对返排液同样具有较好的处理效果。陈翱翔等^[9]采用好氧颗粒污泥处理压裂返排液，其 COD 去除率为 74%~81%；KEKACS 等^[12]采用好氧生物法处理返排液，其 COD 去除率可达到 90% 以上。可以看出，目前压裂返排液的生物处理以好氧生物处理法为主。虽然好氧生物处理法可实现对压裂返排液的高效处理，但好氧生物法能耗大、处理成本高。而与好氧工艺相比，厌氧生物处理技术具有回收能源、运行成本低等优势^[13]，已经成为高浓度有机废水处理的主流工艺。有研究^[14-15]表明，厌氧工艺可以有效去除油田采出水中的难降解有机化合物，而有关压裂返排液厌氧生物处理的研究尚未见报道。

本研究采用厌氧颗粒污泥处理压裂返排液，研究了压裂返排液的厌氧生物降解特性，同时监测了甲烷的产量，以评估能源回收潜力；此外，对厌氧处理前后的废水样品进行了表征，以评价有机物组分和分子质量分布的变化，以期压裂返排液厌氧处理技术的工程应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 模拟压裂返排液的配制

实验所用胍胶、有机硼交联剂、破胶剂等均为油田在用商品，配液用水为实验室自来水。首先配制 0.4% 胍胶溶液，根据需求向胍胶溶液中加入一定量的破胶剂(过硫酸铵)，搅拌均匀，得到压裂液基液；按照一定交联比向基液中加入有机硼交联剂并搅拌均匀，即可得到可挑挂的压裂返排液冻胶。将压裂返排液冻胶在 80 °C 下破胶 1 h，得到模拟压裂返排液。模拟压裂返排液呈灰黄色，COD 为 $(8\ 425\pm 120)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，TOC 为 $(3\ 752\pm 75)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，TDS 为 $(6\ 720\pm 150)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，pH=9.4±0.5，电导率为 $(13.2\pm 0.4)\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

1.2 压裂返排液厌氧生物降解实验

实验所用的接种污泥取自某造纸厂的厌氧反应器，污泥质量浓度为 $(52\ 400\pm 290)\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，pH 为 7.2，采用产甲烷潜力分析仪(洛克泰克，RTK-BMP-I)进行序批式实验。

1) 研究初始浓度对压裂返排液厌氧处理的影响。设置 4 个厌氧反应器，分别编号为 A、B、C、D，向反应器中加入 150 mL 的厌氧颗粒污泥和 150 mL 不同浓度的模拟压裂返排液，各反应器中 COD 分别为 917.5、2 012.2、3 632.3 和 4 380.7 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ，将 pH 调节至 7.0 ± 0.1 ，并通氮气 5 min 以达到厌氧环境。实验期间，反应器中的温度和搅拌强度分别控制在 35 °C 和 $80\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ ，使用氢氧化钠溶液吸收反应器中产生的 CO_2 ，并每天记录甲烷产量。甲烷累计产量基本平稳时则认为反应结束，取样测定各个反应器中耗氧有机物的质量浓度(以 COD 计)，考察其初始浓度对压裂返排液厌氧处理的影响。

2) 研究压裂返排液的厌氧生物降解特性。向反应器里接种 240 mL 厌氧污泥和 60 mL 模拟压裂返排液作为实验组，向另一组反应器中接种 240 mL 厌氧污泥和 60 mL 自来水作为对照组，以消除颗粒污泥自身厌氧消化对产气量的影响。实验条件及操作同上步研究。所有实验均设置 3 组重复，定期取样用于 COD、TOC、分子质量和官能团等指标的测定。

1.3 好氧降解压裂返排液厌氧出水实验

取污水处理厂好氧池末端泥水混合液 2 L 于烧杯中，静置沉淀，弃去上清液，加入纯水，反复淘洗 3 次。分别取 500 mL 淘洗后的活性污泥和经厌氧处理后的压裂返排液于烧杯中(污泥质量浓度约为 $3\ 800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)，曝气使溶解氧质量浓度在 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上，定时取样测定 COD 值。

1.4 分析测定方法

COD 采用哈希 DRB 200COD 快速消解仪和 DR3900 分光光度计进行测定；TOC 采用总有机碳测定仪(德国 Elementar 公司，vario TOC)测定；废水有机物成分利用紫外可见分光光度计(岛津，UV2600A)和荧光光谱仪(英国爱丁堡，爱丁堡 FS5)进行分析；利用凝胶色谱分析仪(Waters 公司，

Waters 2695 GPC) 测定废水中的分子质量分布。有机物官能团的变化采用真空傅里叶红外光谱仪(德国布鲁克公司, Vertex70)进行鉴定。取样品 10 mL, 在 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻干燥 48 h, 将干燥后的样品与溴化钾充分混合研磨, 制成压片, 然后进行红外光谱分析。扫描范围为 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 初始浓度对压裂返排液厌氧生物处理的影响

通过控制压裂返排液添加量, 分析压裂返排液厌氧处理过程中有机物初始浓度对厌氧消化性能的影响, 结果如表 1 所示。当反应结束时, A、B、C、D 反应器中 COD 去除率分别为 80.2%、84.0%、86.4% 及 85.4%。可以看出, 不同初始浓度下的 COD 去除率相差不大, 说明初始浓度对压裂返排液有机物的厌氧生物降解没有显著影响。此外, 由图 1 可以看出, 不同耗氧有机物(以 COD 计)初始浓度下的厌氧处理过程中累计甲烷产量呈现相似的变化趋势, 均表现为在实验初始阶段甲烷产量迅速升高, 随后增长速度变缓直至趋于平稳, 说明耗氧有机物(以 COD 计)初始浓度并不影响压裂返排液厌氧生物降解过程。以上结果表明, 耗氧有机物初始浓度的变化不会影响压裂返排液厌氧生物降解, 只会影响反应时间, 因此在后续的实验中将采用较低的初始耗氧有机物浓度以加快实验进度。

2.2 压裂返排液厌氧生物降解特性

1) COD、TOC 去除及甲烷产量。图 2 反映了压裂返排液厌氧消化过程中 COD、TOC 及甲烷产量的变化情况。由图 2(a) 可知, 前 12 h, COD 值迅速降低, 由 $1\ 735.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $685.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD 去除率达到 60.5%; 在反应 12~48 h, COD 值缓慢下降, 由 $685.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降低至 $341.7\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 经过 48 h 的厌氧消化, COD 基本趋于稳定, 最终 COD 值为 $277.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD 去除率为 84.0%。

TOC 的变化如图 2(b) 所示。在前 24 h, TOC 值迅速下降, 由 $698.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $215.5\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TOC 去除率为 67.8%; 经过 48 h 的厌氧消化, TOC 降低至 $105.2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 并几乎趋于稳定, 最终 TOC 为 $94.9\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, TOC 去除率为 86.4%, 与 COD 的去除效果基本相当。在生物法处理压裂返排液的研究^[8]中发现, 曝气生物滤池可去除压裂返排液中 99% 以上的有机成分; ZHANG 等^[16]利用好氧颗粒污泥处理页岩气返排液, TOC 去除率为 $(79\pm 1)\%$; 钟显等^[17]通过曝气塘处理压裂返排液, COD 去除率可达到 91.1%。在本研究中, 压裂返排液经过厌氧处理, COD 和 TOC 去除率分别可达到 84.0% 和 86.4%, 表明压裂返排液可以进行厌氧生物处理, 并且具有较好的厌氧降解特性。

产气量是评价废水厌氧处理性能的重要指标。反应过程中累计甲烷产量变化如图 2(c) 所示。

表 1 不同初始浓度下厌氧处理压裂返排液过程中 COD 的变化

Table 1 COD changes during anaerobic treatment of fracturing wastewater at different initial concentrations

反应器编号	COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		COD去除率/%
	反应前	反应后	
A	917.5	181.5	80.2
B	2 012.2	321.1	84.0
C	3 632.3	492.3	86.4
D	4 380.7	638.7	85.4

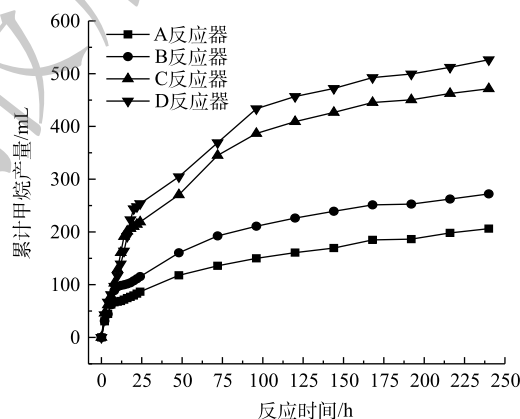


图 1 不同初始浓度下压裂返排液厌氧处理过程中累计甲烷产量的变化

Fig. 1 Cumulative methane production changes during anaerobic treatment of fracturing wastewater at different initial concentrations

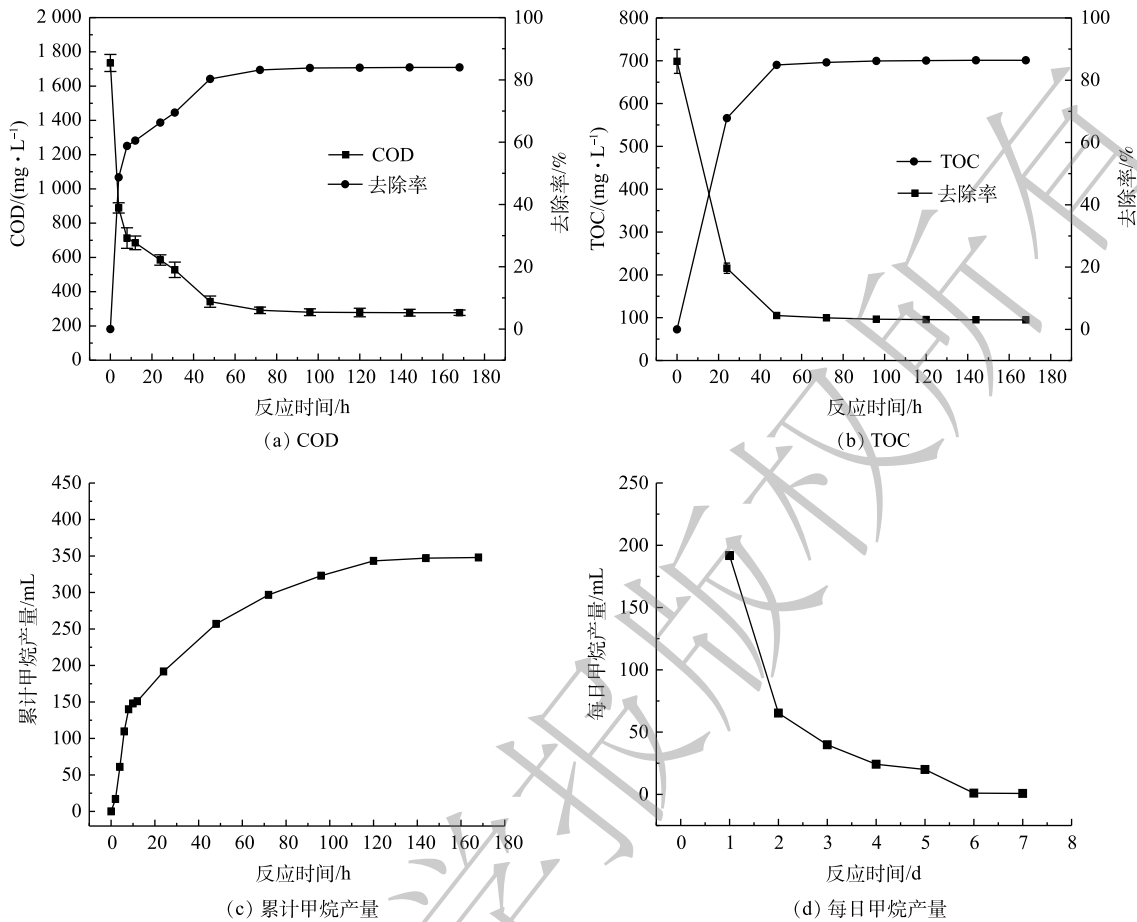


图 2 厌氧处理过程中 COD、TOC 的去除及甲烷产量

Fig. 2 COD and TOC removal and methane production

在前 12 h，甲烷产量迅速升高，累计甲烷产量达到 151.9 mL，这与有机物在此阶段发生快速降解现象相吻合；之后随着有机物降解速度减慢，每日甲烷产量逐渐降低，使得累计甲烷产量增加缓慢且最终趋于稳定，反应结束时累计甲烷产量为 347.9 mL，每克耗氧有机物(以 COD 计)能产生 688.2 mL 的甲烷。

2) 红外光谱分析。通过红外光谱分析可以识别水样中有机化合物的特征官能团和特定分子结构^[18]。图 3 为压裂返排液厌氧生物处理过程中的红外光谱分析结果。由图 3 可知，压裂返排液处理前的特征吸收峰有 3 420、2 927、1 600、1 420、1 091、964 cm^{-1} 。600~900 cm^{-1} 为指纹图谱区，此处吸收峰表明废水中含有不饱和键^[19-20]。樊月^[21]对压裂返排液进行红外光谱分析，得到了类似的特征吸收峰。3 350~3 500 cm^{-1} 处的吸收峰是 O—H 键的伸缩振动，说明废水中含有大量糖类有机物^[22]；胍胶是一种由半乳糖和甘露糖组合而成的多聚糖，说明压裂返排液中有机物的主要有机成分为糖类物质，这与 FERRER 等^[23]、LESTER 等^[24]的研究结果一致。2 900~

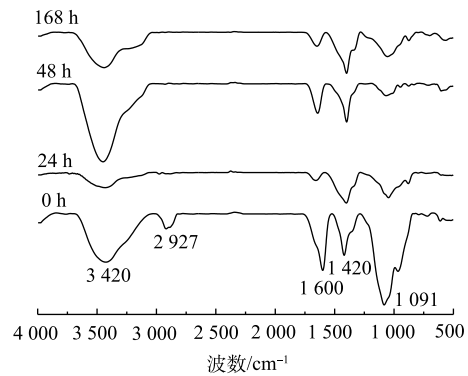


图 3 压裂返排液厌氧处理过程中的红外光谱图

Fig. 3 FTIR analysis of anaerobic treated fracturing flowback fluid

3 000 cm^{-1} 处为 C—H 键伸缩振动吸收峰, 表明未处理返排液中含有饱和烷烃类物质。1 580~1 620 cm^{-1} 处为与羧酸 C=O 键共轭的芳香族 C=C 双键伸缩振动, 表明返排液中含有芳香烃类有机化合物。1 390~1 420 cm^{-1} 处为羧酸类 O—H 的弯曲振动^[18], 此处存在吸收峰可能是由于返排液中胍胶被氧化断键生成大量含有羧基的物质所致。950~1 125 cm^{-1} 处的吸收峰是多糖类化合物 C—O 键的伸缩振动^[25]。由此可见, 未处理的压裂返排液中含有大量残留的胍胶以及含有不饱和双键类、芳香类等有机污染物。

压裂返排液经过 24 h 厌氧处理后, 位于 3 420、2 927、1 091 cm^{-1} 处的吸收峰强度急剧降低, 返排液中有机物得到有效降解, 这与 COD 在此阶段快速降低的情况一致。1 600 cm^{-1} 处吸收峰发生偏移至 1 640 cm^{-1} , 经分析, 该峰为单核芳烃的 C=C 的伸缩振动峰^[25]。这表明压裂返排液经厌氧微生物作用, 将有机物芳环结构逐渐分解为单个的芳香环。而随着生物反应的进行, 1 420 cm^{-1} 处吸收峰转移至 1 398 cm^{-1} , 1 300~1 400 cm^{-1} 为脂肪族化合物 C—H 的伸缩振动, 这表明压裂返排液中的羧酸类污染物可能逐渐降解为脂肪族类化合物。

当处理 48 h 时, 1 091 cm^{-1} 处峰强度进一步减少, 说明胍胶被氧化降解; 而 3 420 cm^{-1} 处的吸收峰增大, 表明胍胶分子经厌氧微生物氧化降解后产生了其它含有 O—H 基团的物质。另外 1 640 cm^{-1} 处峰增大, 推测 1 635~1 645 cm^{-1} 处的吸收峰可能是羧酸根中 C=O 的伸缩振动峰, 也可能是水的 O—H 的面内振动峰^[26], 此处峰增大可能是由于胍胶被氧化断键生成大量羧基, 这与郭广军等^[26]和韩洪晶等^[27]在研究胍胶降解过程中得到的结论类似。随着反应进行至 168 h 时, 各个峰强度均有所降低, 说明压裂返排液中有机物得到进一步降解。红外光谱分析结果表明, 压裂返排液中有机物在厌氧条件下可以得到有效的降解。

3) 紫外可见光谱分析。图 4 反映了压裂返排液厌氧处理过程中 UV-Vis 的变化情况。由图 4 可知, 未处理的压裂返排液在紫外光波长范围内出现了芳香族化合物的特征吸收峰, 在 200~210 nm 处出现显著的由苯环结构环状共轭系统 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的 E 带吸收; 在 230~280 nm 出现了明显的 B 带吸收^[28]。FU^[29] 对压裂返排液进行紫外光谱分析, 也发现了类似的特征吸收峰。UV₂₅₄ 是评价水中有机物的重要指标^[30]。有研究^[31]表明, UV₂₅₄ 能够反映包括芳香族化合物在内的具有不饱和和双键结构的物质, UV₂₅₄ 值越高代表溶液中的不饱和物质越多。SUVA₂₅₄ 代表水样中芳香成分和总溶解性有机质之间的比率, 计算方法为吸光度强度除以溶解性有机质含量, 其值越高表示测定水样中的水生腐殖物质含量越多^[32]。

由表 2 可以看出, 压裂返排液厌氧处理过程中, 在反应 24 h 时, B 带、E 带特征吸收峰的吸光度值急剧降低, 并且 UV₂₅₄、SUVA₂₅₄ 均降低, 说明废水中芳香族化合物可能被降解, 苯环结构可能被破坏, 这与红外光谱分析结果一致, 也与 COD 在此阶段快速降低的情况相

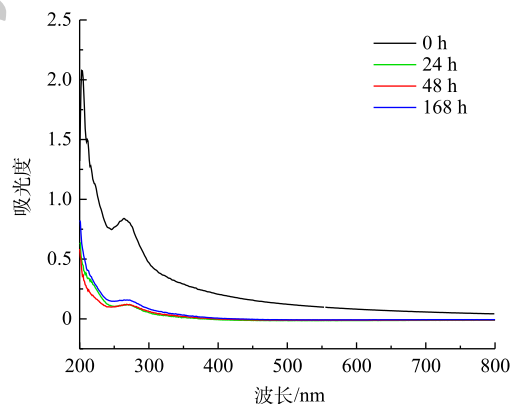


图 4 压裂返排液厌氧处理过程中的紫外可见光谱图

Fig. 4 UV-Vis spectra analysis of anaerobic treated fracturing flowback fluid

表 2 压裂返排液厌氧处理过程中 UV₂₅₄ 及 SUVA₂₅₄ 的变化

Table 2 Changes of UV₂₅₄ and SUVA₂₅₄ during anaerobic treatment of fracturing flowback fluid

反应时间/h	UV ₂₅₄	SUVA ₂₅₄
0	0.78	0.11
24	0.11	0.05
48	0.10	0.10
168	0.15	0.16

吻合。在反应 48 h 时，B 带特征吸收峰有所减弱， UV_{254} 降低、 $SUVA_{254}$ 升高，这是因为厌氧微生物将压裂返排液中易生物降解的多糖等非芳香类物质大量去除，而芳香族物质去除较少，其结果导致 $SUVA_{254}$ 升高^[33]。在李达^[34]、单莉莉^[25]的研究中也出现类似现象。在 168 h 时，B 带特征吸收峰略微增大， $SUVA_{254}$ 升高，这是微生物代谢过程中产生的溶解性代谢副产物导致的^[35]。YAN 等^[32]在研究生物处理淀粉废水时也得到了类似结论。

4) 三维荧光光谱分析。三维荧光光谱可以提供大量关于溶解性有机物演化的信息^[19]。压裂返排液在处理各时段的三维荧光光谱如图 5 所示。根据 CHEN 等^[36]的研究结果，图 5 中可以辨别出以下主要荧光峰：峰 A(Ex 250~400 nm, Em 380~500 nm) 为类腐殖酸物质；峰 B(Ex 250~400 nm, Em 280~380 nm) 为可溶性微生物代谢产物；峰 C(Ex <250 nm, Em <380 nm) 为芳香族蛋白质类物质及峰 D(Ex 220~250 nm, Em 380~450 nm) 为富里酸类物质。由图 5 可以看出，在厌氧处理前 24 h 中，由于有机物在厌氧微生物的作用下发生快速降解，压裂返排液中出现的荧光峰强度明显降低，压裂返排液中荧光物质得到有效去除；随着生物反应的进行，各个峰的荧光强度进一步降低。当处理时间为 168 h 时，芳香族蛋白质类物质的荧光峰几乎完全消失，说明厌氧处理对压裂返排液中蛋白类物质有较好的处理效果。这与张一欣等^[37]的研究结果一致。而此时可溶性微生物代谢产物、类腐殖酸物质及富里酸类物质荧光峰强度均有所升高，这是由于微生物在降解废水中有机物的同时产生了腐殖酸等物质^[38]，这与紫外光谱分析结果一致。另外，经过微生物的酶促作用，易生物降

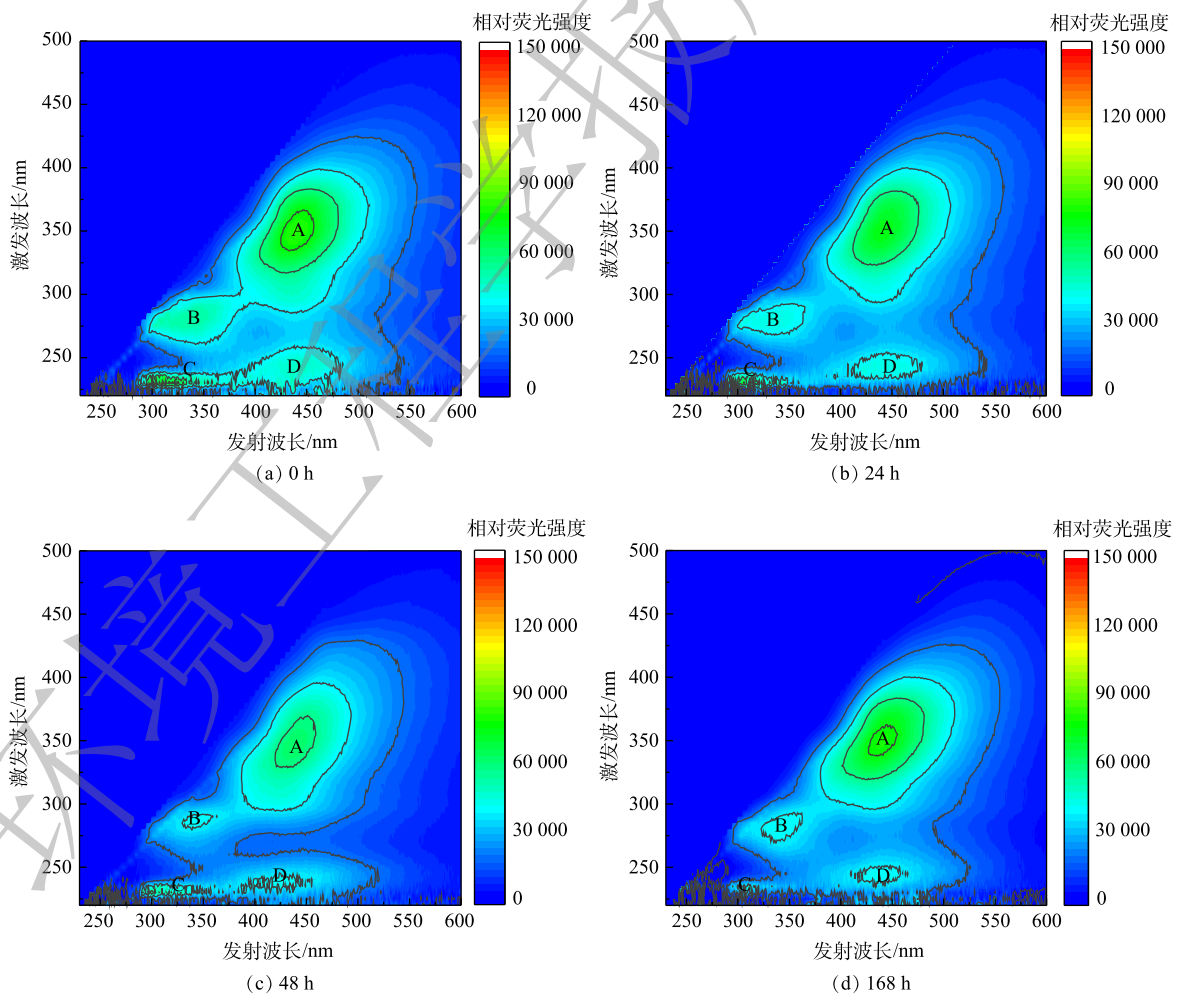


图 5 压裂返排液厌氧处理过程中的三维荧光光谱图

Fig. 5 EEM fluorescence spectra analysis of anaerobic treated fracturing flowback fluid

解的蛋白类物质也会转化为腐殖质等物质^[39]。李达^[34]、YAN等^[32]的研究中也发现,随着反应的进行,腐殖酸类物质相应增多。

5) 分子质量分析。图6为压裂返排液厌氧处理过程中溶解性有机质的凝胶渗透色谱图。据报道,停留时间越短的有机物具有越高的表观分子质量^[40]。由图6可以看出,压裂返排液处理前在保留时间为5.4、8.8、10.07、10.7、12.2、13.8及15.1 min有明显的吸收峰,其中在5.4、8.8及10.7 min处的峰面积较大,表明原水中有机物分子质量主要分布在在3 000 Da以上、1 000~3 000 Da以及200~1 000 Da。金鹏康等^[41]对压裂返排液中有机物分子质量进行分析,也得到了类似的分布。随着生物反应进行,

当处理时间为24 h时,仅在5.4、8.8、10.07和12.2 min有明显吸收峰,13.8 min和15.1 min处的吸收峰消失,说明分子质量小于200 Da的有机物被降解,这可能是由于小分子质量有机物容易被生物降解,被微生物优先利用,转化为甲烷,因此,此时甲烷的产气量也快速升高,COD含量快速下降,这与图2中的结果吻合。此时5.4 min处吸收峰面积明显减少,这是由于水解酸化细菌将分子质量在3 000 Da以上的大分子有机物降解转化为小分子物质。当处理时间为48 h时,保留时间为5.4、8.8和10.07 min的峰面积减少,而保留时间为12.2 min的峰面积增加。这说明在厌氧微生物的作用下,压裂返排液中的大分子物质被进一步分解为小分子物质。当处理时间为168 h时,在保留时间为5.4 min和8.8 min处的峰面积略有增加,分子质量在3 000 Da以上和1 000~3 000 Da的有机物增多。这是因为微生物代谢过程中产生了大分子的腐殖酸类物质^[25]。YAN等^[32]在研究生物处理淀粉废水时也发现了随着反应进行分子质量有增加的现象。此结果与三维荧光、紫外光谱研究结果相一致。

2.3 好氧工艺处理压裂返排液厌氧出水的效果

表3反映了好氧工艺降解压裂返排液厌氧出水过程中COD的变化情况。结果表明,经24 h好氧处理后,COD由处理前的170.5 mg·L⁻¹降低至132.6 mg·L⁻¹,去除率仅为22.2%。通过对压裂返排液厌氧出水的三维荧光光谱(图5)分析可知,压裂返排液经过厌氧处理后简单的芳香族蛋白质等易生物降解物质的荧光峰基本上消失。然而,由于类腐殖酸物质自身的难降解性以及微生物自身的新陈代谢作用,导致厌氧出水中类腐殖酸物质仍然占有较高的比例。类腐殖酸的大量存在可能是限制好氧工艺处理压裂返排液厌氧出水的主要因素,因此,需要采用高级氧化等方法对其进行深度处理。

3 结论

1) 压裂返排液具有良好的厌氧生物降解特性。经过168 h厌氧处理,COD和TOC由处理前的

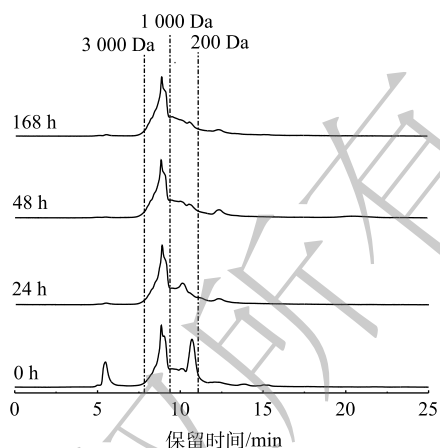


图6 厌氧处理过程中有机物分子质量变化
Fig. 6 Molecular weight changes during anaerobic treatment of fracturing flowback fluid

表3 好氧降解压裂返排液厌氧出水过程中COD的变化情况

Table 3 COD changes during aerobic treatment of the effluent after anaerobic treatment

反应时间/h	COD/(mg·L ⁻¹)	COD去除率/%
0	170.5	—
4	158.7	6.9
8	146.1	14.3
12	138.3	18.8
24	132.6	22.2

1 735.2 mg·L⁻¹ 和 698.5 mg·L⁻¹ 分别降低至 277.2 mg·L⁻¹ 和 94.9 mg·L⁻¹, 对应的去除率分别为 84.0% 和 86.4%, 每克耗氧有机物(以 COD 计)能产生 688.2 mL 的甲烷。

2) 厌氧生物处理可以显著去除压裂返排液中残余的胍胶、芳香族化合物和类腐殖酸等有机物, 从而实现对有机物的高效去除。

3) 压裂返排液中有机物分子质量主要分布在 3 000 Da 以上、1 000~3 000 Da 以及 200~1 000 Da, 厌氧处理将分子质量小于 200 Da 的有机物优先去除, 同时将大分子有机物分解为小分子物质, 从而进一步被微生物降解再得以去除。

参 考 文 献

- [1] ZHANG Z. Combined treatment of hydroxypropyl guar gum in oilfield fracturing wastewater by coagulation and the UV/H₂O₂/ferrioxalate complexes process[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 77(3): 565-575.
- [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(15): 292-303.
- [3] 李乐楠. 油田压裂返排液处理技术研究综述[J]. *石化技术*, 2018, 25(1): 193.
- [4] 黄靓, 李慧强, 杨平, 等. 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): 172-177.
- [5] 王志强, 王新艳, 郝华伟. 混凝预处理油田压裂返排液试验研究[J]. *广东化工*, 2014, 41(8): 47-49.
- [6] 高玺莹, 王宝辉, 彭宏飞, 等. 标准Fenton试剂处理压裂余液的实验研究[J]. *水资源与水工程学报*, 2010, 21(2): 139-141.
- [7] 冀忠伦, 周立辉, 赵敏, 等. 臭氧催化氧化处理压裂废液的实验研究[J]. *环境工程*, 2011, 29(S1): 117-119.
- [8] RILEY S M, OLIVEIRA J, REGNERY J, et al. Hybrid membrane bio-systems for sustainable treatment of oil and gas produced water and fracturing flowback water[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 171: 297-311.
- [9] 陈翔翔. 好氧颗粒污泥SBR处理页岩气开采水力压裂返排废水的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- [10] YANG J, LIANG H, LIU Y H, et al. Treatment of oilfield fracturing wastewater by a sequential combination of flocculation, Fenton oxidation and SBR process[J]. *Environmental Technology*, 2014, 35(21/22/23/24): 2878.
- [11] 王海蒙. 预处理+生物法处理压裂废水的实验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- [12] KEKACS D, DROLLETTE B D, BROOKER M, et al. Aerobic biodegradation of organic compounds in hydraulic fracturing fluids[J]. *Biodegradation*, 2015, 26(4): 271-287.
- [13] RITTMANN B E, MCCARTY P L. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*[M]. McGraw-Hill Education, 2001.
- [14] SU D, CONG L, WANG J, et al. Treatment of oil-field produced water by combined process of anaerobic baffled reactor (ABR)-biological aerated filter (BAF): A pilot study[J]. *International Journal of Environment and Pollution*, 2009, 38(1/2): 69-80.
- [15] LI G, GUO S, LI F. Treatment of oilfield produced water by anaerobic process coupled with micro-electrolysis[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2010, 22(12): 1875-1882.
- [16] ZHANG X, CHEN A, ZHANG D, et al. The treatment of flowback water in a sequencing batch reactor with aerobic granular sludge: Performance and microbial community structure[J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 1065-1072.
- [17] 钟显, 赵立志, 杨旭, 等. 生化处理压裂返排液的试验研究[J]. *石油与天然气化工*, 2006(1): 70-72.
- [18] PENG S, HE X, PAN H. Spectroscopic study on transformations of dissolved organic matter in coal-to-liquids wastewater under integrated chemical oxidation and biological treatment process[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 70: 206-216.
- [19] WANG K, LI W, GONG X, et al. Spectral study of dissolved organic matter in biosolid during the composting process using inorganic bulking agent: UV-vis, GPC, FTIR and EEM[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 85: 617-623.
- [20] 孙秀玥, 唐珠, 杨新萍. 活性污泥胞外多聚物提取方法的比较[J]. *环境科学*, 2018, 39(7): 3306-3313.
- [21] 樊月. 油田压裂废水的微波/化学氧化联合处理方法研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2016.
- [22] 周圆, 李怀波, 郑凯凯, 等. 新型组合工艺处理印染废水中试效能及微生物菌群分析[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(11): 126-137.
- [23] FERRER I, THURMAN E M. Chemical constituents and analytical approaches for hydraulic fracturing waters[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2015, 5: 18-25.
- [24] LESTER Y, YACOB T, MORRISSEY I, et al. Can we treat hydraulic fracturing flowback with a conventional biological process? The case of Guar Gum[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2013, 1(1): 133-136.
- [25] 单莉莉. CSTR-EGSB-SBR与电化学氧化联合处理纤维素乙醇废水的效能与机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [26] 郭广军, 周利英, 何建平, 等. 瓜尔胶及其衍生物的过硫酸铵氧化降解研究[J]. *化学研究与应用*, 2010, 22(12): 1546-1550.
- [27] 韩洪晶, 杨元林, 王宝辉. 绿色氧化剂K₂FeO₄对瓜尔胶的降解实验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(6): 2057-2061.
- [28] 李才华, 姜枫, 邹秋爽, 等. 臭氧-过硫酸盐工艺深度处理垃圾焚烧渗沥液[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2233-2240.

- [29] FU H. Treatment of oilfield fracturing wastewater[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2017, 35(17): 1743-1749.
- [30] WANG Y, WU X, YI J, et al. Pretreatment of printing and dyeing wastewater by Fe/C micro-electrolysis combined with H₂O₂ process[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 2017(3): 707-717.
- [31] 刘璐. 典型煤化工废水中特征污染物的迁移转化及废水毒性削减研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
- [32] YAN H, NIAN Y, ZHOU Y, et al. A detailed dissolved organic matter characterization of starch processing wastewater treated by a sedimentation and biological hybrid system[J]. *Microchemical Journal*, 2017, 130: 295-300.
- [33] WESTERHOFF P, PINNEY M. Dissolved organic carbon transformations during laboratory-scale groundwater recharge using lagoon-treated wastewater[J]. *Waste Management*, 2000, 20(1): 75-83.
- [34] 李达. 水解酸化-UASB工艺处理煤制气废水的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [35] 卜琳. 垃圾渗滤液溶解性有机物在生化-物化处理中的降解规律[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [36] 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.
- [37] 张一欣, 崔欣欣, 刘淑琴, 等. 三维电极耦合臭氧技术处理油田压裂返排液[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(5): 417-422.
- [38] 李志华, 余科, 唐姚辉, 等. 污水厂活性污泥荧光物质的温度敏感性[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3399-3404.
- [39] 周明罗, 陈海焱, 谌书, 等. 移动床生物膜技术处理校园污水过程中DOM的光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(7): 2160-2165.
- [40] LI W, XU Z, WU Q, et al. Characterization of fluorescent-dissolved organic matter and identification of specific fluorophores in textile effluents[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(6): 4183-4189.
- [41] 金鹏康, 贺栋, 刘岚, 等. 压裂废水粘度对二氧化锰臭氧催化氧化处理特性的影响[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(10): 3719-3724.

(责任编辑: 曲娜)

Anaerobic treatment characteristics of oilfield fracturing flowback fluid

GAO Chuyue¹, ZHANG Anlong^{1,2}, CHEN Tiantian¹, ZHANG Yudi¹, XIE Yili¹, WANG Xianbao^{1,2,*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China

2. China Light Industry Water Pollution Control Engineering Center, Xi'an 710021, China

*Corresponding author, E-mail: wangxianbao@sust.edu.cn

Abstract Oilfield fracturing flowback fluid contains pollutants such as high concentrations of organic matter, salinity, and suspended solids. If oilfield fracturing flowback fluid is not disposed properly, direct discharge would cause severe harm to the environment. In this study, anaerobic granular sludge was employed to treat the prepared guar gum fracturing flowback fluid, and its anaerobic biodegradation characteristics was explored with COD and TOC removal rates and methane production as the indicators. The results demonstrated that after 168 h treatment, COD and TOC decreased from 1 735.2 mg·L⁻¹ and 698.5 mg·L⁻¹ before anaerobic treatment to 277.2 mg·L⁻¹ and 94.9 mg·L⁻¹ after anaerobic treatment with the corresponding removal rates of 84.0% and 86.4%, respectively. Meanwhile, the evolution of dissolved organic matter (DOM) in oilfield fracturing flowback fluid during the anaerobic biological treatment was investigated. The DOM was sampled at different treatment stages and characterized through Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, fluorescence excitation-emission matrix (EEM), and UV-Vis. The results revealed that organic pollutants such as aromatic compounds and humic substances could be significantly removed by anaerobic biological treatment. Gel permeation chromatography (GPC) indicated that the organic matter with molecular weight (MW) less than 0.2 kDa was first removed during the anaerobic treatment. In addition, aerobic biological treatment was used to treat the effluent from anaerobic treatment unit and the COD removal efficiency was only 22.2%, indicating that the fracturing flowback after anaerobic treatment had low biodegradability and the advanced oxidation method would be needed for deep treatment.

Keywords fracturing flowback fluid; anaerobic biological treatment; granular sludge; organic compound