



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202003193

中图分类号 X523

文献标识码 A

刘研萍, 饶玉凤, 兰森, 等. “三气”合采产出水的加载絮凝预处理响应面优化[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 215-223.

LIU Yanping, RAO Yufeng, LAN Miao, et al. Optimization of loading flocculation pretreatment of produced water from “three gases” co-mining using response surface methodology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 215-223.

“三气”合采产出水的加载絮凝预处理响应面优化

刘研萍¹, 饶玉凤¹, 兰森¹, 刘新春², 琚丽婷³, 琚宜文^{3,*}

1. 北京化工大学环境科学与工程系, 北京 100029

2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049

3. 中国科学院大学地球与行星科学学院, 中国科学院计算地球动力学重点实验室, 北京 100049

第一作者: 刘研萍(1972—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 环境污染控制。E-mail: liuyyp@mail.buct.edu.cn

*通信作者: 琚宜文(1963—), 男, 博士, 教授。研究方向: 非常规能源地质与开发。E-mail: juyw03@163.com

摘要 为了提高煤系“三气”合采出水水质, 采用响应面方法研究优化了加载絮凝预处理的效果。通过 Box-Behnken 实验设计, 选取 PFS 投加量、APAM 投加量、污泥回流量为主要影响因素, 以 COD 去除率为响应值, 建立相关数学模型, 并对模型进行优化分析和实验验证。结果表明, 根据实验数据建立的二次多项式数学模型具有高度显著性 ($P < 0.0001$), 决定系数 $R^2 = 0.987$, 实验值和预测值之间具有很好的拟合度。得到的最佳工艺条件为 PFS 投加量 $28.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、APAM 投加量 $9.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、回流污泥量为 $239.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在此条件下, COD 去除率预测值为 37.32%, 实测值为 37.41%, 二者偏差为 0.09%。Zeta 电位降为 -4.08 mV 。系统处理后出水可达标回用于相关旱作农田灌溉, 这对于产出水的资源化利用具有重要意义。

关键词 煤系“三气”合采; 产出水; 响应面法; COD 去除率; 加载絮凝

由于煤与石油开采利用带来的环境问题, 勘探开发高效洁净的能源正受到世界各国的重视。煤系气是赋存在煤系中且可洁净利用的非常规天然气, 主要包括煤层气、页岩气、致密砂岩气。在全球存储资源丰富, 产量增长迅速, 可缓解能源供需矛盾。在煤系中这 3 种非常规天然气储层往往相互叠置, 整体赋气; 而开发单一类型的天然气将会造成资源浪费, 同时也增加开发成本。因此, 优势储层组合开采成为煤系非常规天然气的开发目标^[1]。美国进行了煤层气与致密砂岩气的合采^[2]。之后我国学者提出了致密气、煤层气和页岩气合采煤系气综合开发思路; 近几年在鄂尔多斯盆地东缘煤系储层组合中实施了“致密气、煤层气和页岩气”合采示范工程(简称煤系“三气”合采), 对我国煤系非常规天然气资源的最大化开发和提高综合效益具有重要战略意义^[3-6]。

煤系气开采会产生大量的伴生水。煤系“三气”合采产出水的水量 and 水质受地质和排采时间等因素影响, 具有高浊度、高硬度、高盐度、高有机物等特点^[7-15]。目前, 非常规天然气开采过程中的产出水处理研究主要集中在对煤层气井产出水 and 页岩气井产出水方面, 而对煤系气开发中致密砂岩气井产出水处理研究较少, 关于“三气”合采产出水的研究更是鲜有报道。

煤系气产出水预处理环节非常重要, 目前主要预处理工艺有微电解法、絮凝法、芬顿催化氧

收稿日期: 2020-03-30; 录用日期: 2020-06-23

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2016ZX05066006)

化法等以及2种或多种工艺联用等。主处理工艺为冻融/蒸发、电容、离子交换、电吸附、膜分离和人工湿地系统等^[16]。在工程应用中,反渗透发挥了主要作用。LI等^[17]研究表明,反渗透降低了煤层气水的盐度和钠吸收率,可将出水用作灌溉水。SINGH等^[18]结合地理、社会技术和法规等其他情况,研究了在某些含煤地区反渗透将煤层气产出水脱盐净化为饮用水的可行性。

有些学者采用化学方法处理产出水。袁建梅等^[19]开展了非均相催化-臭氧氧化工艺处理页岩气钻井废水的研究,采用 MnO_2 作为催化剂进行了臭氧氧化处理,COD去除率可达80%。但是,臭氧氧化处理容易产生溴酸盐,造成潜在的二次污染。苏晓倩等^[20]投加聚合氯化铝和聚丙烯酰胺药剂絮凝沉降去除煤层气产出水中悬浮物。鞠然等^[21]通过预氧曝气氧化-电容去离子组合工艺处理煤层气产出水,通过曝气氧化,将煤层气产出水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 氧化形成 $Fe(OH)_3$ 、 MnO_2 絮状沉淀,从而降低原水的铁锰含量;电容去离子技术可进一步脱除其他离子。房继德等^[22]对煤层气产出水在物理吸附预处理后进行阶梯式复合型人工湿地处理,悬浮物去除率达99.13%,重金属去除率达90%以上,但是对全盐量的去除效果不明显。王美城等^[23]针对页岩气产出水的合理处置及达标回用进行了研究,采用NaOH和 Na_2CO_3 进行碱化絮凝与三效蒸馏联合处理,并对残留液和蒸馏液进行了资源化利用。陈俊琛等^[24]研究开发出了臭氧氧化-絮凝-正渗透膜模块化装置用于页岩气产出水回用,经过处理后的产出水可达到直接外排或回用的水质要求。KIM等^[25]探究了膜蒸馏结晶(MDC)处理页岩气采出水的可行性,通过优化运行条件,MDC可以有效可持续回收低能耗的水和矿物质,证明预处理后进行膜蒸馏结晶处理是可行的。GUO等^[26]评估了超滤(UF)-反渗透(RO)组合工艺在中国威远页岩气开发区处理产出水的性能。

本文对临兴区块“三气”合采产出水处理技术进行了实验研究,确定了加载絮凝-微电解-纳滤-反渗透的综合处理工艺。采用加载絮凝作为预处理工艺,是将污泥以一定比例回流,加大了混合池的悬浮物固体浓度,增加了细小颗粒的碰撞概率,强化颗粒和化学药剂对絮体的吸附,极大程度上加快了絮体形成速度,形成的絮体较大,可增加絮体沉淀速度,从而提高了悬浮物的沉降性^[27-28],具有对药剂投加量的波动变化适应性强、出水水质更加稳定、节省药剂投加量、节约工况运行成本等优点^[29-31]。根据研究区水质浊度大和高盐度等特点,采用响应面方法对加载絮凝工艺进行优化,以期后续多元膜处理提供适宜的水质,并保证煤系“三气”合采产出水处理系统的稳定持续运行以及产出水的资源化利用提供重要技术支撑。

1 材料与方法

1.1 水质

本实验采集的煤系“三气”合采产出水主要来自临兴区块某集气站,该地位于鄂尔多斯盆地东北缘,平均日产气量约 $50\text{ m}^3\cdot\text{d}^{-1}$,水质特征如表1所示。

表1 “三气”合采产出水水质

Table 1 Produced water quality from three natural gases co-mining

pH	COD/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	SS/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	全盐量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	电导率/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Na^+ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	K^+ /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mg^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Sr^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
6.57	2 615.38	619.5	57 375	79.2	14 190	1 619	557.6	674.4
Ca^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ba^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cu^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Zn^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	As^{5+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cd^{2+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cr^{6+} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cl^- /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	F^- /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
3 006	998.2	0.71	1.78	0.19	0.07	4.14	29 242.88	365.82

1.2 实验方案

加载絮凝的响应面优化。根据前期单因素实验结果^[16],采用响应面方法(response surface methodology, RSM)对加载絮凝进行实验条件优化,选择聚合硫酸铁(PFS)混凝剂投加量、阴离子聚

丙烯酰胺 (APAM) 助凝剂投加量和回流污泥量作为影响因子, 回流的絮凝污泥浓度为 $207.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。设计因子水平编码如表 2 所示。

1.3 分析方法

水质检测方法中重金属采用 ICP-OES 法, 阴离子采用分光光度法, COD 采用氯气校正重铬酸钾法, 悬浮物和全盐量采用重量法, pH 采用玻璃电极法^[16]。

2 结果与讨论

2.1 水质特性分析

根据表 1 中主要的离子绘制了水质三线图 (图 1)。由表 1 和图 1 可知, 产出水浊度为 1 000 NTU 以上, COD 为 $2\ 600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上; 含盐量特别高, 达到 $57\ 375 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Na^+ 和 Cl^- 分别占全盐量的 24.73% 和 50.97%。同时, 水质硬度也很高, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度合计达到 $3\ 563.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 美国水质协会 (Water Quality Association, WQA) 标准将原水硬度分为六级, 极硬为最高等级 (其标准为 14.0 GPG 以上, 以钙与镁离子计 $1 \text{ GPG}=17.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$); 研究区产出水的硬度为 $3\ 563.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (208.4 GPG), 远超过极硬最低要求, 水质硬度极高。由此可见, 煤系气开采过程中的产出水属于高盐、高硬度、高浊度、高有机物的地下水。

临兴区块的地下水系统受其中的天桥泉域岩溶水系和柳林泉域岩溶水系的影响, 地下水在研究区汇流并滞缓, 使得该区地层水样矿化度非常高^[31]。该区块的地下水矿化度整体分布异常高, 为 $20\ 000\sim 50\ 000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 水质类型主要为 CaCl_2 型和 NaHCO_3 型, 部分为 Na_2SO_4 型、 MgCl_2 型和 NaCl 型等^[27]。

2.2 加载絮凝预处理的响应面优化

响应面分析是将体系的响应作为一个或多个因素的函数, 运用图形技术将这种函数关系显示出来, 以供凭借直觉的观察来选择实验设计中的最优化条件。囊括了实验设计、建模、检验模型适合性、寻求最佳组合条件等实验和统计技术; 通过对过程的回归拟合和响应曲面与等高线的绘制, 可方便地求出响应于各因素水平的响应值。在各因素水平的响应值的基础上, 找出预测的响应最优值以及相应的实验条件。

1) 建立模型及方差分析。采用 Box-Behnken 实验设计法对加载絮凝实验条件进行优化, 进行了 17 组实验, 设计方案及响应值结果如表 3 所示。

以 COD 去除率为响应值, 对模型进行拟合程度分析。COD 去除率的模型决定系数 R^2 为 0.987, 说明此模型拟合效果好, 98.7% 以上的响应值变化均可解释。COD 去除率有 97.2% 的变异分布在 3 个因子中, 不能解释 2.8% 的结果。信噪比均大于 21.485, 表明模型有足够的分辨能力, 实验结果合理; 变异系数均小于 10%, 这说明模型变异性较小, 拟合是可信准确的。

表 2 加载絮凝的响应面优化实验设计

Table 2 Experimental design of loading flocculation using RSM

水平	因素		
	(A)PFS投加量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(B)APAM投加量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(C)回流污泥量 (体积分数)/($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)
-1	20	8	0.8
0	26	9.5	1.1
1	32	11	1.4

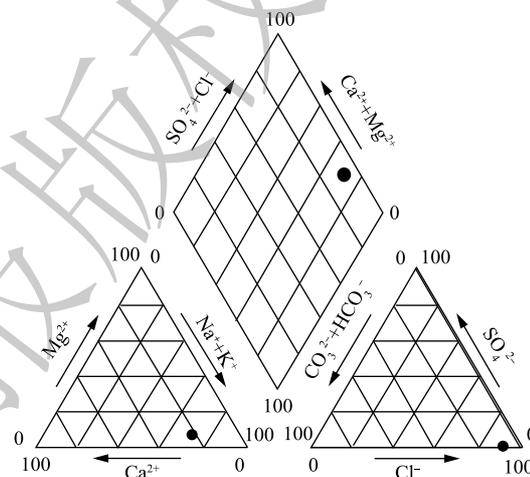


图 1 水质帕博三线图

Fig. 1 Piper three-line diagram of water quality

以 COD 去除率为响应值, 通过回归拟合得到了此响应值与各变量的二次多项拟合方程, COD 去除率的编码值 Y_1 和实际值 Y_2 分别如式 (1) 和式 (2) 所示。

$$Y_1 = 36.552 + 1.834A + 1.428B + 1.181C + 0.827AB + 2.222AC - 0.943BC - 2.596A^2 - 2.691B^2 - 5.333C^2 \quad (1)$$

$$Y_2 = -176.719 + 1.820A + 23.533B + 122.12C + 0.093AB + 1.23AC - 2.09BC - 0.072A^2 - 1.194B^2 - 59.2C^2 \quad (2)$$

为判断模型的拟合程度, 对上述模型分别进行方差分析。在方差分析中, 对实验结果在检验水平 $\alpha=0.05$ 下进行 F 检验, P 值代表 $F(\alpha)>F$ 的概率, 若某项的 $P<0.05$, 表明该项对模型影响显著, 分析结果见表 4。由表 4 可知, 通过 COD 去除率的方差分析得到的二次多项式模型 $F=62.22$ 、 $P<0.0001$, 说明在水平 $\alpha=0.05$ 下模型显著, 其可以用来预测响应值。失拟项 $F=0.25$ 、 $P=0.8561$, 失拟项不显著, 说明模型的拟合程度高, 可取。模型中一次项 A、B、C 的 $P<0.05$, 说明 PFS 投加量、APAM 投加量、污泥回流量均对 COD 去除效果显著; 另外模型中交互项 AB、AC、BC 的 $P<0.05$, 表明 PFS 投加量、APAM 投加量、污泥回流量 3 个因素间两两存在交互作用, 并且均对结果影响显著。根据 P 值的大小可以判断各影响因素对响应值的响应程度, P 值越小, 响应程度越大, $P(A)<P(B)<P(C)$, 表明这 3 个因子对 COD 去除率的影响程度顺序为 PFS 投加量>APAM 投加量>回流污泥量。

2) 等值线图 and 响应面图分析。响应曲面图和等高线图可以直观地将因素间的交互作用对响应值的影响显示出来。COD 去除率的响应曲面图和等高线图如图 2 所示。等高线均为椭圆形, 说明两两因素间的交互作用对 COD 去除效果显著。图 2(a)、图 2(b) 为污泥回流量为 $1.1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PFS 投加量和 APAM 投加量的交互作用对 COD 去除率影响的情况。可以看出, PFS 和 APAM 投加量分别在 $26.0\sim 29.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $9.50\sim 10.25 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率达到最大

值。当 PFS 投加量在 $20.0\sim 32.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率随投加量增多而先升高后降低, 这主要是因

表 3 响应曲面实验结果

Table 3 Experimental results of response surface methodology

实验组号	(A)PFS投加量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(B)APAM投加量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(C)污泥回流量/ ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD去 除率/%
1	26	9.5	1.1	36.11
2	20	11	1.1	30.32
3	26	8	1.4	29.23
4	26	9.5	1.1	37.26
5	20	8	1.1	28.78
6	32	11	1.1	35.43
7	26	11	0.8	29.73
8	26	9.5	1.1	37.2
9	26	11	1.4	29.87
10	32	8	1.1	30.56
11	32	9.5	0.8	26.99
12	26	9.5	1.1	35.27
13	32	9.5	1.4	34.13
14	26	8	0.8	25.32
15	26	9.5	1.1	36.93
16	20	9.5	0.8	27.56
17	20	9.5	1.4	25.83

表 4 COD 去除率模型方差分析

Table 4 Variance analysis of COD Removal model

项目	平方和	自由度	均方差	F值	P值
模型	276.29	9	30.70	62.22	<0.0001
A	26.72	1	26.72	54.16	0.0002
B	16.42	1	16.42	33.27	0.0007
C	11.19	1	11.19	22.67	0.0021
AB	2.77	1	2.77	5.62	0.0496
AC	19.67	1	19.67	39.87	0.0004
BC	3.55	1	3.55	7.20	0.0314
A ²	28.37	1	28.37	57.50	0.0001
B ²	30.37	1	30.37	61.56	0.0001
C ²	119.65	1	119.65	242.52	<0.0001
残差	3.45	7	0.49		
失拟	0.55	3	0.18	0.25	0.8561
纯误差	2.90	4	0.73		
总离差	279.74	16			

为在 PFS 水解产物的电性中和、吸附架桥以及网捕沉淀作用下，部分难溶性有机物以沉淀形式去除，有机物含量减少；而因过多 PFS 水解产物产生的相斥电荷导致污染物难以凝聚成絮体，导致 COD 的去除效果下降。当 APAM 投加量在 $8\sim 11\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，COD 去除率随投加量的增多而下降，主要由于随着 APAM 投加量增加，其水解形成的长链高分子物质对颗粒和胶体的吸附架桥作用增强，部分难溶性有机物以絮体沉淀形式去除，有机物含量减少；而作为线性水溶性阴离子型有机高分子，APAM 投加量过多会导致部分残留于上清液中，影响 COD 去除效果^[30]。

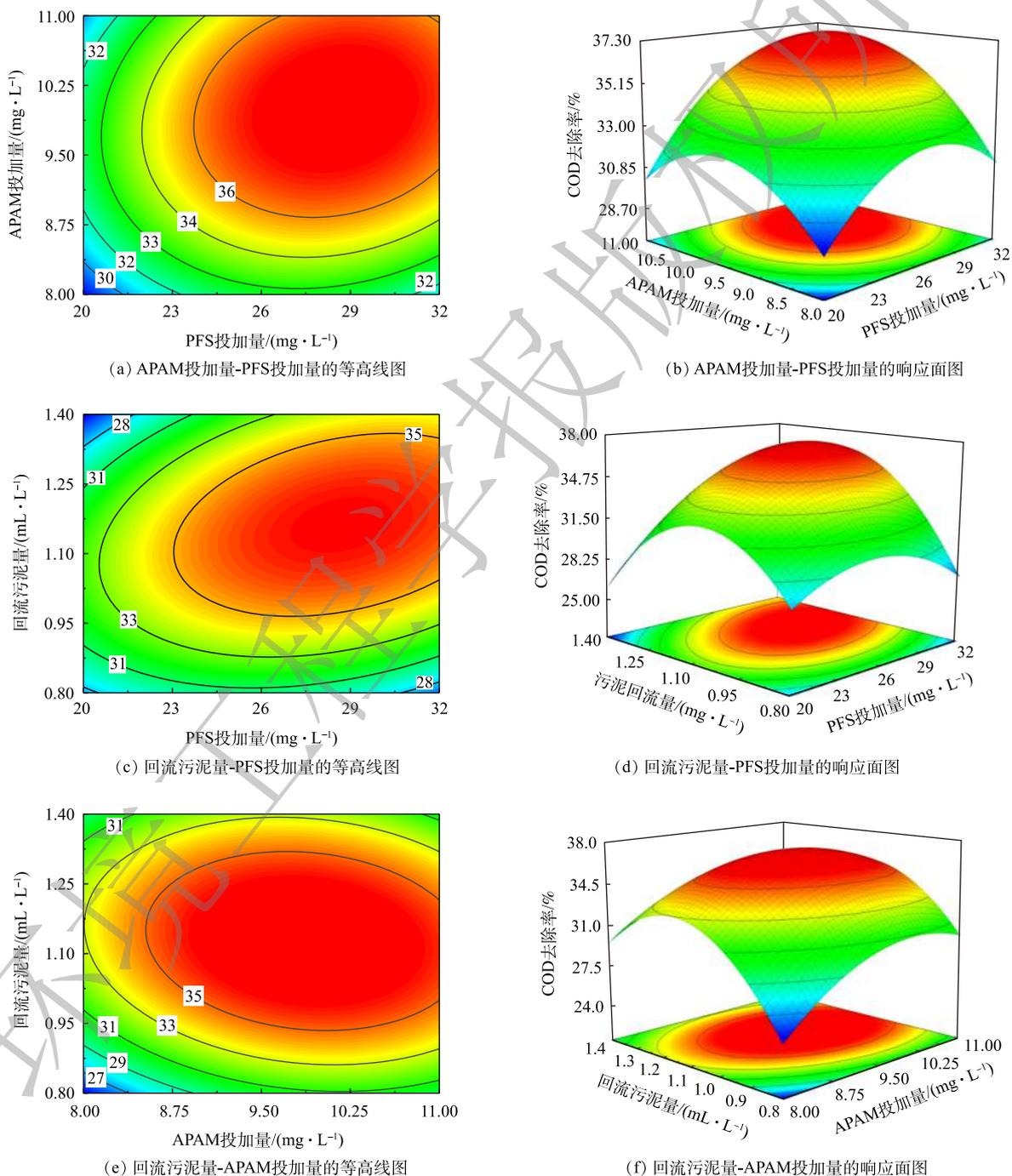


图 2 COD 去除率等高线图和响应面图

Fig. 2 Contour plot and response surface plot of COD removal rate

图 2(c)、图 2(d) 是 APAM 投加量为 $9.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, PFS 投加量与回流污泥量之间交互作用对 COD 去除率的影响情况。PFS 投加量为 $20.0\sim 32.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率先上升后下降, 与 APAM 投加量一定时 COD 去除率随 PFS 投加量增多而变化的趋势相同。在回流污泥量为 $0.8\sim 1.1 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 增加回流量, COD 去除率先升高后下降。主要因为随回流污泥量的增加, 污泥中剩余药剂的释放增多, 颗粒间的碰撞概率增强^[28], 水中污染物质有效成团的沉降效果明显, COD 去除率降低; 但回流污泥过量, 反而会使原先吸附于污泥中的污染物重新释放出来, 导致水中的 COD 含量上升, 去除效果变差。

图 2(e)、图 2(f) 是 PFS 投加量为 $26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, APAM 投加量与回流污泥量之间交互作用对 COD 去除率影响的等高线和响应面图。当回流污泥一定时, APAM 投加量为 $8\sim 11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率先升高后下降; APAM 投加量一定时, COD 去除率随回流污泥量由 $0.8 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加至 $1.4 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$ 而先升高后降低。

3) 模型优化验证。对 COD 去除率进行模型拟合得出的最优条件如表 5 所示, 由于最优条件组合均不在响应面实验设计表中, 因此对最优条件结果进行验证和比较。模型拟合的最优条件下的实验预测值为 37.32%, 实测值为 37.41%, 实测值略高于预测值, 表明模型拟合的结果有效。因此, 加载絮凝的最优实验条件为 PFS 投加量 $28.88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、APAM 投加量 $9.96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、回流污泥量为 $1.155 \text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$, 折算回流污泥质量浓度为 $239.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

表 5 BBD 最优条件验证
Table 5 Verification of BBD optimized conditions

BBD参数优化	最优条件			COD去除率 预测值/%	COD去除率 实测值/%
	(A)PFS投加量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(B)APAM投加量/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	(C)污泥回流量/ ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)		
BBD实验设计	26	9.5	1.1	—	37.26
模型拟合	28.88	9.96	1.155	37.32	37.41

采用响应面分析确定了加载絮凝的最佳工艺条件, 在此条件下, 出水 COD 为 $1\ 636.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD 去除率 37.41%; 浊度为 11.3 NTU, 浊度去除率 98.93%。同时, Zeta 电位由原水的 6.17 mV 降为 -4.08 mV , Zeta 电位用来表征胶体体系的稳定性, Zeta 电位绝对值越低, 颗粒间的吸引力大于排斥力, 越容易发生混凝聚沉。由此可见, 经响应面方法优化加载絮凝处理明显改善了产出水水质, 为后续处理提供了较好的水质条件。

2.3 系统综合处理效果

加载絮凝出水再经铁碳微电解-纳滤-反渗透处理, 反渗透膜出水达标回用, 达到《农田灌溉水质标准》(GB 5084-2005) 旱作标准。

作为主处理工艺, 纳滤膜采用陶氏 NF270-1812, 截留分子量 150 Da ; 反渗透膜采用 BW30-1812, 截留分子量 80 Da ^[16]。纳滤膜的最佳操作压力 1.25 MPa , 回收率 85%, 运行结束后水力冲洗 15 min, 每 6 d 采用纯水-2% 柠檬酸(质量分数)+氨水- Na_2EDTA +硫酸进行化学清洗。反渗透膜的最佳操作压力 4 MPa , 回收率为 55%, 运行结束后, 水力冲洗 15 min, 每 18 h 用纯水-2% 柠檬酸+氨水- Na_2EDTA +硫酸进行化学清洗。

由表 6 可知, 铁碳微电解工艺出水电导率为 $52.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, COD 为 $541.6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD 去除率为 66.9%。纳滤膜对二价离子去除效果明显, 其中 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 的去除率 79.39%~85.63%; 反渗透膜单元去除了 97% 以上的金属离子, 其主要作用是去除一价离子以及其他离子, 对 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 去除率达 91% 以上。纳滤-反渗透的 COD 去除率达 94.3% 以上。

表 6 各处理单元出水水质

Table 6 Effluent quality of each treatment units

处理单元	pH	COD/ (mg·L ⁻¹)	SS/ (mg·L ⁻¹)	全盐量/ (mg·L ⁻¹)	电导率/ (mS·cm ⁻¹)	Na ⁺ / (mg·L ⁻¹)	K ⁺ / (mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Sr ²⁺ / (mg·L ⁻¹)
原水	6.57	2 615.38	619.5	57 375	79.2	14 190	1 619	557.6	674.4
加载絮凝	6.73	1 636.7	5.2	52 336	71.06	13 660	1 594	534.9	645.6
微电解	5.42	541.6	7.6	34 192	52.5	11 531	1 594	387.2	309.3
纳滤	5.65	310~330	—	19 580	35~38	8 954~10 061	894~1 100	53.66~79.8	36.58~49.35
反渗透	5.71	30.41	—	853~978	0.93~1.03	494.3~508.7	76~78	2.1~2.3	2.7
处理单元	Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Ba ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Cu ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Zn ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Cd ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Cr ⁶⁺ / (mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ / (mg·L ⁻¹)	As ⁵⁺ / (mg·L ⁻¹)	F ⁻ / (mg·L ⁻¹)
原水	3 006	998.2	0.71	1.78	0.07	4.14	29 242.88	0.19	365.82
加载絮凝	2 660	899.2	0.62	1.32	0.03	3.65	29 053.91	—	—
微电解	2 253	20.4	0.6	1.31	0.03	3.65	28 030.9	—	—
纳滤	246.8~350	1.2~2.93	0.4~0.58	1.02~1.28	0~0.03	2.85~3.52	23 321~25 571	—	—
反渗透	11	0.1~0.2	<0.01	<0.01	—	—	357~381	—	—

3 结论

1) 本研究建立了响应面模型, 实验数据建立的二次多项式拟合方程具有高度显著性 ($P < 0.000 1$), 决定系数 R^2 为 0.987, 说明实验值和预测值之间具有很好的拟合度, 可用此模型来分析和预测加载絮凝的处理效果。得到的最佳工艺条件为 PFS 投加量 $28.88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、APAM 投加量 $9.96 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、回流污泥量 $239.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; 在此条件下, COD 去除率的实验预测值为 37.32%, 实测值为 37.41%, 二者偏差为 0.09%; 加载絮凝出水浊度和 COD 分别为 11.3 NTU 和 $1 636.7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; Zeta 电位降为 -4.08 mV , 改善了产出水水质。

2) 加载絮凝预处理出水再经过微电解-纳滤-反渗透处理, 纳滤膜主要作用是去除二价离子, 对 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 的去除率为 79.39%~85.63%。反渗透膜可以去除 97% 以上的金属离子, 其主要作用是去除一价离子以及其他离子, 对 Na^+ 、 K^+ 和 Cl^- 去除率达 91% 以上。系统出水达标回用。用于相关旱作农田灌溉, 为产出水的资源化利用提供技术支撑。

参考文献

- [1] 毛峥, 赵俊. 煤系“三气”合采可行性及技术研究[J]. 当代化工, 2018, 47(11): 2430-2434.
- [2] OLSON T, HOBBS B, BROOKS R, et al. Paying off for Tom Brown in White River Dom Field's tight sandstone, deep coals[R]. The American Oil and Gas Report, 2002.
- [3] 据宜文, 颜志丰, 李朝锋, 等. 我国煤层气与页岩气富集特征与开采技术的共性与差异性[C]//中国煤炭学会煤层气专业委员会, 中国石油学会地质专业委员会. 2011年煤层气学术研讨会论文集. 2011: 478-485.
- [4] 胡进奎, 杜文凤. 浅析煤系地层“三气合采”可行性[J]. 地质论评, 2017(S1): 99-100.
- [5] 秦勇, 吴建光, 申建, 等. 煤系气合采地质技术前缘性探索[J]. 煤炭学报, 2018, 43(6): 1504-1516.
- [6] 孟尚志, 李勇, 王建中, 等. 煤系“三气”单井筒合采可行性分析: 基于现场实验井的讨论[J]. 煤炭学报, 2018, 43(1): 168-

174.

- [7] 杨兆彪, 吴丛丛, 张争光, 等. 煤层气产出水的地球化学意义: 以贵州松河区块开发实验井为例[J]. 中国矿业大学学报, 2017, 46(4): 830-837.
- [8] 焦雯, 唐书恒, 张松航, 等. 煤层气井产出水离子及同位素演化特征研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(12): 168-176.
- [9] 刘嘉. 不同排采时期煤层气采出水处理方法研究[J]. 应用化工, 2019, 48(7): 1535-1539.
- [10] GOLDING S D, BOREHAM C J, ESTERLE J S. Stable isotope geochemistry of coal bed and shale gas and related production waters: A review[J]. International Journal of Coal Geology, 2013, 120(6): 24-40.
- [11] WANG B, SUN F J, TANG D Z, et al. Hydrological control rule on coalbed methane enrichment and high yield in FZ Block of Qinshui Basin[J]. Fuel, 2015, 140: 568-577.
- [12] 李灿, 唐书恒, 张松航, 等. 沁水盆地柿庄南煤层气井产出水的化学特征及意义[J]. 中国煤炭地质, 2013, 25(9): 25-29.
- [13] 张松航, 唐书恒, 李忠城, 等. 煤层气井产出水化学特征及变化规律: 以沁水盆地柿庄南区块为例[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(2): 292-299.
- [14] 卫明明, 琚宜文. 沁水盆地南部煤层气田产出水地球化学特征及其来源[J]. 煤炭学报, 2015, 40(3): 629-635.
- [15] UTPAL M, CHATTOPADHYAY G N. Qualitative assessment of coal bed methane produced water for developing safe disposal strategies[J]. Environmental Earth Sciences, 2018, 77(15): 558-566.
- [16] 兰森. 煤系三气合采产出水的多元膜处理工艺优化研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [17] LI G H, SJURSEN H P. Characteristics of produced water during coalbed methane (CBM) development and its feasibility as irrigation water in Jincheng, China[J]. Journal of Coal Science and Engineering (China), 2013, 19(3): 369-374.
- [18] SINGH U, COLOSI L M. Water-energy sustainability synergies and health benefits as means to motivate potable reuse of coalbed methane-produced waters[J]. AMBIO, 2019, 48(7): 752-768.
- [19] 袁建梅, 杨德敏. 非均相催化臭氧氧化深度处理钻井废水的效能研究[J]. 工业水处理, 2014, 36(8): 31-40.
- [20] 苏晓倩, 郭超. 煤层气采出水悬浮物处理方法研究[J]. 中州煤炭, 2014, 19(3): 115-116.
- [21] 鞠然, 王刚. 电容去离子用于煤层气采出水脱盐处理技术研究[J]. 环境生态学, 2019, 1(3): 79-84.
- [22] 房继德, 张洪勋, 琚宜文. 煤层气产出水的人工湿地构建与处理效果研究[J]. 环境工程, 2017, 35(5): 20-24.
- [23] 王美城, 王敏, 张宇州, 等. 页岩气产出水的可行性处理工艺研究[J]. 现代化工, 2019, 39(3): 198-201.
- [24] 陈俊琛, 沙月华, 王东晖. 页岩气产出水回用处理模块化装置开发[J]. 江苏科技信息, 2019, 36(29): 35-37.
- [25] KIM J, KIM J, HONG S. Recovery of water and minerals from shale gas produced water by membrane distillation crystallization[J]. Water Research, 2018, 129(1): 447-459.
- [26] 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.

- [27] 梁梓庆. 污泥回流工艺处理含氟工业废水的中试及机理研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [28] 朱丽榕, 柯水洲, 朱佳, 等. 传统与加载絮凝工艺处理铜镍废水的污泥特性对比研究[J]. 环境工程, 2018, 36(4): 147-152.
- [29] 郭建东, 王智超. 加载絮凝在水处理中的应用进展[J]. 能源环境保护, 2011(5): 40-43.
- [30] 刘研萍, 李文龙, 朱佳, 等. 加载絮凝-超滤-反渗透组合工艺处理PCB电镀废[J]. 化工环保, 2019, 39(1): 16-21.
- [31] 陈煜权, 何伟. 加载絮凝对微污染水的治理效果及应用前景[J]. 环境工程, 2016, 34(S1): 58-61.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅)

Optimization of loading flocculation pretreatment of produced water from “three gases” co-mining using response surface methodology

LIU Yanping¹, RAO Yufeng¹, LAN Miao¹, LIU Xinchun², JU Liting³, JU Yiwen^{3,*}

1. Department of Environmental Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Key Laboratory of Computational Geodynamics, College of Earth and Planetary Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author, E-mail: juyw03@163.com

Abstract In order to improve the produced water quality from “three gas” co-mining in coal measures, response surface method was used to study and optimize the effect of loading flocculation pretreatment. Through the Box-Behnken test design, PFS dosage, APAM dosage and sludge return flow were chosen as the main influencing factors, and COD removal rate was taken as the response index to establish the relevant mathematical model, then the optimization analysis and test verification of the model was conducted. The results showed that the quadratic polynomial mathematical model based on the experimental data was highly significant ($P < 0.0001$), with $R^2 = 0.987$. Good fitting occurred between the experimental data and predicted data. The optimal process conditions were PFS dosage of $28.88 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, APAM dosage of $9.96 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ and reflux sludge of $239.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Under these conditions, the predicted value of COD removal rate was 37.32%, the measured value was 37.41%, with the deviation of 0.09% between them. Zeta potential decreased to -4.08 mV . After the system treatment, the effluent can meet the reuse standard for irrigation of relevant dry farmland, it is of great significance for the resource utilization of the produced water.

Keywords “three gas” co-mining in coal measures; produced water; response surface methodology; COD removal rate; loading flocculation