

涪陵页岩气田泡排气井产出水中 DOM 特征分析

邱绮玥^{1,2,3}, 崔 艳⁴, 郑泽旭⁵, 张召基^{2,3}

(1. 福建农林大学资源与环境学院, 福建福州 350002; 2. 中国科学院城市环境研究所宁波城市环境观测研究站, 福建厦门 361021; 3. 宁波(北仑)中科海西产业技术创新中心, 浙江宁波 315830; 4. 中石化江汉油田分公司荆州采油厂, 湖北荆州 434020; 5. 中石化重庆涪陵页岩气勘探开发有限公司, 重庆 408014)

[摘要] 泡排产出水是涪陵页岩气田气井增产过程中出现的气井污水。与增产前的普通页岩气产出水相比, 泡排产出水中的有机物含量显著增加, 潜在环境风险加大。目前对此类产出水的有机污染物组成特征的认识还十分缺乏。以同一区域普通页岩气产出水为对照, 分别从水质、二维荧光光谱和溶解性有机物(DOM)分子组成特征方面, 详细研究了泡排产出水的化学特性。结果显示: 泡排产出水的 COD_{Cr} 与氨氮含量明显升高, 急性毒性激增; 二维荧光光谱分析表明, 普通产出水的有机物含量上升主要与类蛋白质有机物有关, 而泡排产出水相比普通产出水含有更多的腐殖质; 采用傅立叶变换离子回旋共振质谱对两类产出水的 DOM 组成进行检测, 分析结果显示泡排产出水的 DOM 中脂肪类和蛋白质有机物相对偏高, 有机物总体饱和度更高, 分子组成更为复杂, 且含氧官能团较少, 更不易被氧化。因此, 需要更加关注泡排产出水的环境风险, 在产出水的处理与回用过程中重视难降解有机物的有效削减。

[关键词] 页岩气; 泡排采气; 产出水; 溶解性有机物

[中图分类号] TE992.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)04-0154-08

Analysis of DOM characteristics in produced water of foam drainage wells in Fuling shale gas field

KUANG Qiyue^{1,2,3}, CUI Yan⁴, ZHENG Zexu⁵, ZHANG Zhaoji^{2,3}

(1. College of Resources & Environment, Fujian Agriculture & Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. Ningbo Observation and Research Station, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 3. CAS Haixi Industrial Technology Innovation Center in Beilun, Ningbo 315830, China; 4. Jingzhou Oil Production Plant, Sinopec Jiangnan Oilfield Company, Jingzhou 434020, China; 5. Sinopec Chongqing Fuling Shale Gas Exploration and Development Co., Ltd., Chongqing 408014, China)

Abstract: Foam drainage produced water (PW) is the gas well effluent that generate during the stimulation process of gas production in Fuling shale gas field. Compared with the conventional shale gas PW before the stimulation, the organic content in the foam drainage PW is significantly increased, posing an elevated risk to the environment. There is a lack of understanding of organic pollutant composition characteristics of such PW. The chemical characteristics of PW from foam drainage gas were investigated in detail in terms of water quality, two-dimensional fluorescence spectra and molecular composition of dissolved organic matter (DOM), respectively, using the PW from ordinary shale gas in the same region as a control. The results showed that the COD_{Cr} and ammonia nitrogen concentrations in the PW of foam drainage increased significantly, and the acute toxicity spiked. Two-dimensional fluorescence spectroscopy analysis showed that the increase of organic matter content in ordinary PW was mainly related to protein-like organic matter, while the foam drainage PW contained more humic substances. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry was used to detect the DOM composition of the two types of PW, and the re-

[基金项目] 国家科技重大专项(2016ZX05060-022); 国家自然科学基金面上项目(41977414)

sults showed that DOM of the foam drainage PW was relatively high in fat and protein-like organic matter, with a higher overall saturation of organic matter, a more complex molecular composition, and fewer oxygen-containing functional groups, which were less likely to oxidation. Therefore, it is necessary to pay more attention to environmental risk of Foam drainage PW, as well as to effective reduction of refractory organics in the process of PW treatment and reuse.

Key words: shale gas; foam drainage gas; produced water; dissolved organic matter

水力压裂是页岩气井核心的开采方式,由此带来的气井污水环境风险问题已引起广泛关注^[1]。涪陵页岩气田建成初期各气井水质较为稳定,后续为维持和增加部分气井的产能,逐步采用泡排的方式生产。该措施是将起泡剂注入井底,减小液体表面张力,以恢复产气量并提高采收率^[2]。泡排增产方式会使气井污水的污染成分发生显著变化,直接导致复杂有机物和氨氮等污染物含量显著增加,不仅增加了气井污水的环境风险,也显著加大产出水集中处理的难度。以涪陵页岩气田为例,泡排增产方式对气田产出水处理厂的预处理段、膜分离脱盐和浓水蒸发结晶等工艺段提出了更高的运行要求。

研究气井污水中溶解性有机物(DOM)的组成特性是明确其环境风险及建立高效污染防控策略的重要前提。传统DOM解析方式主要基于吸收光谱、荧光光谱和普通质谱,虽然可以定性定量解析DOM组成的主要类型,然而对有机物实际复杂组分的高分辨解析仍存在明显不足。这一不足可通过超高分辨有机质谱的应用得到充分改善^[3-4]。

傅立叶变换离子回旋共振质谱(FT-ICR MS)是一种高效的超高分辨率质谱,它能从分子层面明确有机物的C、H、O、N、S及其主要同位素组成^[5],除用于研究天然水体、土壤中的DOM外,近年来也广泛用于分析污水的DOM分子组成^[3],包括气井污水。T. DITTMAR等^[4]采用FT-ICR MS分析了马塞勒斯页岩气井水力压裂液、返排液和产出水中的卤化有机物。Z. BOTTA-DUKÁT等^[6]通过FT-ICR MS结合高通量测序,分析了页岩气产出水早期储存过程中有机物分子和微生物结构的变化。与传统气井污水的环境水化学研究相比,页岩气泡排气井污水的研究仍较为缺乏。笔者采用FT-ICR MS详细解析了泡排产出水的DOM分子组成特征,可为此类污水的环境风险防控提供基础性和系统性的环境水化学信息。

1 材料与方法

1.1 样品来源

产出水样品取自涪陵页岩气田焦石坝产建区的气井分离器,根据前期调研情况,选取普通非泡排气井平台(平台A、平台B、平台C)和泡排气井平台(平台D、平台E、平台F)作为研究对象。两类气井平台的选择综合考虑了投产时间和区域内平台分布的特点,每个平台的产出水取样量为5 L,其中1 L进行预处理,用0.45 μm水系聚砜醚滤膜(Pall, USA)过滤,并用pH为1的盐酸调节水样pH至2,冷藏保存,用于后续的DOM超高分辨有机质谱分析。将原水与预处理后的水样立即放入4℃冰箱保存。

1.2 常规水质特性分析

水样pH在采样时用HQ40d便携式多参数水质检测仪(美国HACH公司)进行现场测定。氨氮、硝态氮、亚硝态氮、总磷、氯离子、总有机碳(TOC)、COD、总溶解性固体(TDS)、金属与非金属离子含量根据标准方法进行检测。急性毒性采用绿色发光菌水质急性毒性筛查试剂盒(JQ TOX-kit IV, 北京金达清创环境科技有限公司)进行测定。

1.3 二维荧光分析

将水样稀释至 $UV_{254} < 0.3 \text{ cm}^{-1}$ 以减少内滤效应,用F-4600荧光分光光度计(日本Hitachi公司)对水样进行同步荧光光谱检测。激发光谱范围为 $\lambda_{\text{Ex}} = 200 \sim 500 \text{ nm}$,间隔5 nm,激发狭缝为10 nm,扫描速率为1 200 nm/min,波长差常数 $\Delta\lambda = \lambda_{\text{Em}} - \lambda_{\text{Ex}} = 50 \text{ nm}$ 。

1.4 FT-ICR MS分析

对过滤酸化后的水样进行固相萃取,在Bond Elut-PPL柱(1 g/mL, 美国Aligent公司)^[6]中分别加入3倍柱体积(15 mL)的色谱级甲醇和15 mL酸化超纯水(pH=2)进行淋洗。随后以0.5 mL/min的流速将300 mL预处理后水样通过萃取柱,使水样中的有机物充分吸附在萃取柱上。上样结束后用3倍柱体积的酸化超纯水淋洗并用氮吹仪去除柱内水分,

最后用 10 mL 甲醇洗脱柱内有机物,再用氮吹方式将洗脱液浓缩至 1 mL 用于 FT-ICR MS 测试。

FT-ICR MS 仪(9.4 T Solarix XR, 德国 Bruker 公司),电离源为电喷雾(ESI),负离子模式。进样速度为 180 $\mu\text{L}/\text{h}$,毛细管入口电压为 4 500 V,毛细管出口电压为-500 V,离子源六级杆累计时间 0.05 s,八级杆频率为 5 MHz,射频为 350 Vp-p,四级杆 Q1 m/z 170,飞行时间为 0.65 ms,质量范围为 150~1 000 m/z 。采样点数选用 4M,扫描谱图叠加 128 次以提高信噪比。

1.5 数据统计方法

DOM 的二维荧光相关光谱的相关性分析采用 R 软件(v4.0.2)中的 corrplot 包(v0.87)绘制相关性图,利用 corr2D 进行二维相关光谱分析,绘制同步和异步光谱^[7],以水样中的有机物含量作为扰动因素。两类产出水的 DOM 化学多样性分析参考生物多样性的计算方法,利用 FT-ICR MS 数据计算水样的丰富度(D_R)、基于丰度的多样性(D_A)及功能多样性(D_F)^[8],其中 D_R 表示有机物分子的数量, D_A 采用基尼-辛普森多样性指数表示有机物分子的多样性,与其丰度与均匀度有关, D_F 则用 Rao 熵表示有机分子功能的多样性,量化样品中有机物的化学性质^[6]。

该部分数据分析使用 MATLAB(R2018a, 美国 Math-Works)。计算公式见式(1)~式(3)。

$$D_R=N \quad (1)$$

$$D_A=1-\sum_{i=1}^N p_i^2 \quad (2)$$

$$D_F=\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N p_i \cdot p_j \cdot |c_i - c_j| \quad (3)$$

式中: N ——检测数的有机分子个数;

p_i ——第 i 个分子的归一化信号强度;

c_i ——第 i 个分子的定量化学性质。

选取 3 个化学性质计算其功能多样性:(1)碳原子数量,表示 DOM 分子大小和分子质量。(2)氢碳比(H/C),表示化合物的饱和度。(3)碳的标称氧化态(NOSC)^[9],与化合物的 H/C 和 O/C 比率(N/C 和 S/C 的贡献很小)直接相关,表征 DOM 分子的氧化还原状态,间接表示物质极性。NOSC>0 的 DOM 分子为氧化态,<0 的为还原态。计算式为 $\text{NOSC}=4-[(4\text{C}+\text{H}-3\text{N}-2\text{O}-2\text{S})/\text{C}]$ 。

2 结果与讨论

2.1 页岩气井泡排产出水的常规理化特性

取两类各 3 个气井平台的产出水进行常规理化指标分析,结果如表 1 所示。

表 1 普通与泡排产出水的水质分析

Table1 Water quality analysis of conventional and foam drainage PW

序号	性质	完钻井深/m	pH	总氮/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	氨氮/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	硝态氮/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	亚硝态氮/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总磷/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Cl ⁻ /($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	COD _{Cr} /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	TDS/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Sb/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	急性毒性/%
A	普通	5 415	6.06	89.37	69.07	14.70	0.02	0.29	17.29	1 515.83	74.91	40.31	58.71	31.70
B		4 901	6.20	64.30	47.75	6.34	0.01	0.00	11.83	146.12	30.46	24.34	48.91	41.42
C		5 060	5.90	73.43	57.13	7.46	0.02	0.29	11.50	2 80.80	38.61	24.62	51.27	31.96
D	泡排	5 150	5.92	91.80	80.33	15.95	0.01	0.34	15.11	1 641.33	328.90	36.31	64.21	99.94
E		4 415	6.50	200.13	95.41	20.88	0.17	0.34	9.41	4 746.50	2 360.58	25.92	61.22	96.39
F		4 919	6.31	80.43	59.60	11.47	0.03	0.44	13.66	474.80	141.32	28.44	65.39	82.72

从外观观察,普通气井平台的产出水较澄清,而泡排气井平台的产出水均呈黄色,过滤后澄清,过滤速度远慢于普通产出水。但从表 1 可见,泡排产出水的氯离子、主要无机离子(如硫酸盐、溴、碘等)及 TDS 含量与普通产出水的差异不大,总氮、急性毒性及有机物含量则明显升高。这一结果也从产出水处理站的进水水质变化得到验证。

受投产时间、开采方式、生产井段及生产过程等的影响,即使处于同一地层,不同气井之间的产出水水质仍存在较大差异^[10-11]。在有机物含量方面,对

于单一气井而言,从投产返排开始的约几个月时间内,有机物含量会呈现较为明显的降低至稳定的变化过程^[12]。另外,页岩气井层位深度也会影响产出水中的有机物含量。据报道,龙马溪组页岩气地层中的有机碳含量由上至下不断增大^[13],可见在投产年限接近的普通产出水中,有机物含量与钻井深度呈正相关关系,地层有机物对其影响较大。这些都有可能是引起产出水有机物含量较高的原因。除此之外,起泡剂的加入也会影响产出水的水质。起泡剂一般是由羟基类、醚及醚醇类、吡啶类和酮类等

机物组成的复杂表面活性剂。与水力压裂添加的复杂有机物类似,在气井高温(100~150 °C)、高压(5~8 MPa)和高盐环境下,起泡剂与地层有机物均会发生生物化与微生物的转化或矿化^[14]。这一厌氧转化过程与产出水在地面早期收集过程中有机物的特性变化存在明显差异,部分井下有机物(如戊二醛杀菌剂)在高盐条件下降解过程被抑制^[14]。本研究中投加起泡剂的气井已稳定产气几年以上,井下有机物虽然转化缓慢,但残留的有机物总量相对较低,且类型一般是井下环境难转化的有机物聚集体。加入起泡剂后虽然也可能存在表面活性剂井下转化的途径,但其有机物总含量仍相对高于普通气井(见表1)。

产出水的组成较为复杂,为评价水体中共存污染物的综合生物效应和水体安全性,采用操作简单、灵敏度高、检测速度较快的发光细菌法检测产出水样品的生物毒性^[15]。通过污染物含量与急性毒性的关联分析发现,产出水的急性毒性与总氮、锑含量的相关性较高,此外,急性毒性与有机物含量有一定正相关关系(见图1)。因此,泡排产出水的环境风险和处理难度均有所上升。综上所述,有机物变化是加入起泡剂后产出水水质变化的主要特征,有必要对泡排产出水的DOM组成进行深入分析,在了解其有机物组成的基础上,为风险防控提供科学依据。

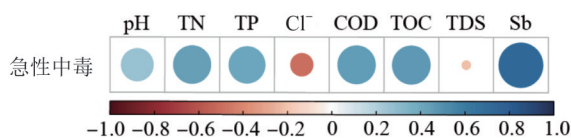


图1 发光菌急性毒性与部分水质指标的相关性分析

Fig. 1 Correlation analysis of acute toxicity of luminescent bacteria and water quality indicators

2.2 页岩气井泡排产出水DOM的二维荧光光谱特性

二维相关光谱可以表征样品随扰动因素变化的特征信息,同步光谱显示出样品光谱信号之间的协同程度,异步光谱显示光谱信号的强度变化顺序^[16]。图2为6个产出水DOM的二维荧光相关光谱图,扰动因素为是否加入起泡剂及有机物含量。

在同步相关光谱中出现两个明显的自相关峰,一个 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 为280 nm/330 nm,与类蛋白质有机物有关,另一个 $\lambda_{Ex}/\lambda_{Em}$ 为350 nm/400 nm,与类腐殖酸有机物有关。这说明产出水中有机物波动较大的成分

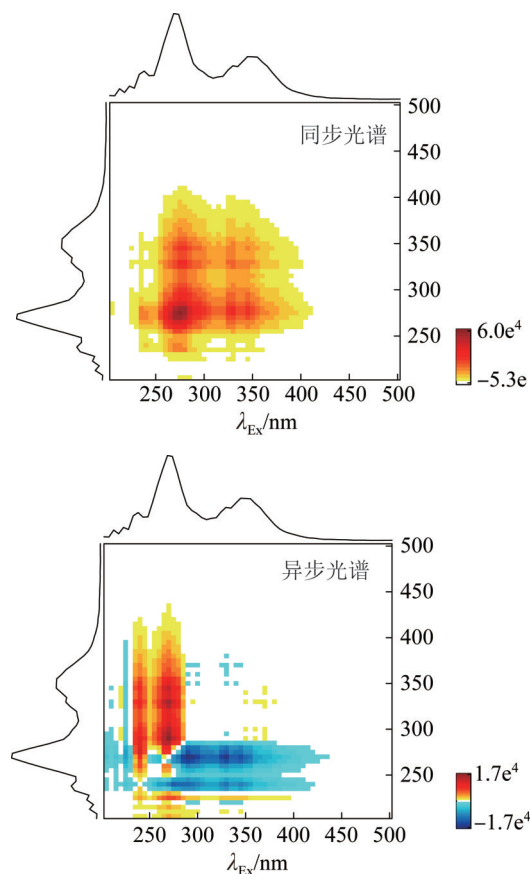


图2 产出水样品的二维荧光相关光谱

Fig. 2 Two-dimensional fluorescence spectroscopy of PW samples

主要是类蛋白质和类腐殖酸。异步光谱结果显示,280 nm波长处与350 nm波长处成正比,说明类蛋白质物质先于类腐殖质变化,推测普通产出水中有机物含量上升主要与类蛋白质有机物有关,而泡排产出水相比普通产出水含有更多腐殖质。Y. LI等^[17]分析了炼油厂废水及处理水的DOM分子组成,结果表明在生物氧化过程中,废水中的类腐殖物质是难降解组分。同时,腐殖质物质也是常见的消毒副产品(DBP)前体^[18]。此外,腐殖酸也是引起反渗透(RO)膜有机污染的最重要来源之一^[19]。因此,类腐殖质有机物可能是泡排产出水中影响气井污水处理厂处理效果的主要成分。

2.3 页岩气井泡排产出水DOM的分子组成特征

利用FT-ICR MS分析了两类页岩气产出水DOM样品的组成。按照分子组成划分,FT-ICR MS检测结果将产出水DOM中的有机物分为CHO、CHON、CHOS、CHONS四类,各气井中不同种有机物的相对含量如图3所示。

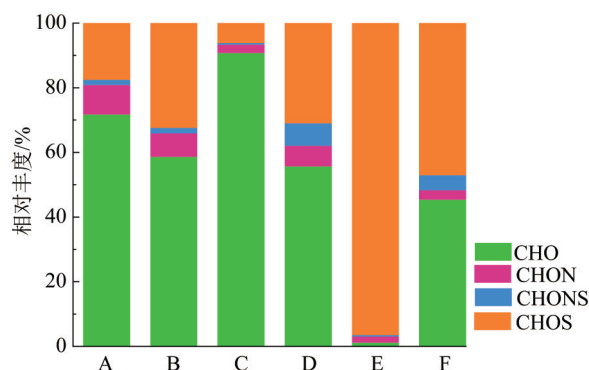


图3 两类产出水 DOM 样品中的有机物类型占比

Fig. 3 Proportion of organic matter in DOM samples of two types of PW

由图3可见,泡排产出水的组分差异较大,CHOS类有机物的相对含量较高,CHONS的相对占比也高于普通产出水,说明泡排产出水中的有机物成分更为复杂,有机硫化物含量更高。DOM组成的差异主要是由不同泡排平台的起泡剂不同,以及原有井下有机物差别共同造成的。

产出水样品中检测的有机分子数目及各项指标的加权平均值见表2。

表2 产出水样品中测得的有机分子数及各项指标的加权平均值

Table 2 Number of organic molecules, weighted average of index in the output water samples

序号	性质	C_{wa}	m/z_{wa}	H/C_{wa}	O/C_{wa}	DBE_{wa}
A	普通	10.39	214.87	1.09	0.48	5.61
B		10.65	228.58	1.47	0.48	3.68
C		9.15	187.36	0.90	0.48	5.76
D	泡排	14.63	279.23	1.44	0.34	3.83
E		15.03	296.16	2.02	0.23	1.05
F		14.18	277.78	1.46	0.35	3.74

由表2可见,泡排产出水 DOM 分子组成中的加权平均碳原子数(C_{wa})和 m/z 都比普通产出水的高,表明泡排产出水 DOM 中含有更多大分子有机物。此外,泡排产出水 DOM 的加权 H/C 值也更高,加权氧碳比(O/C)值和等效双键(DBE)值更低,表明泡排产出水 DOM 中的有机物的饱和度更高,且含氧官能团更少。

不同平台产出水的 DOM 丰度、类型及功能多样性情况如图4所示。

由图4可见,泡排产出水 DOM 的有机物含量较高,但 FT-ICR MS 检测出其有机分子数目较普通产出水的要少。两类产出水 DOM 的分子多样性差异较小,均匀度相似。由于 FT-ICR MS 上机测样时使

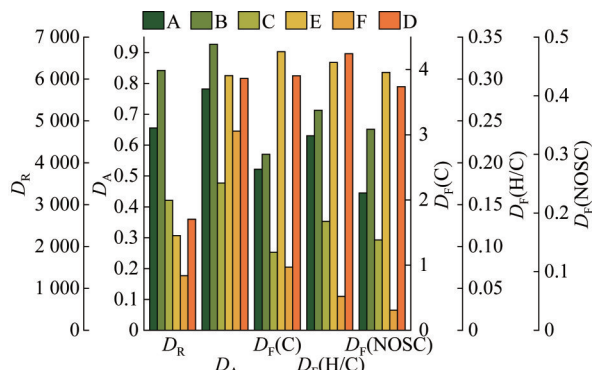


图4 平台产出水 DOM 丰度、类型与功能多样性

Fig. 4 Abundance, type, and functional diversity of DOM in PW of platforms

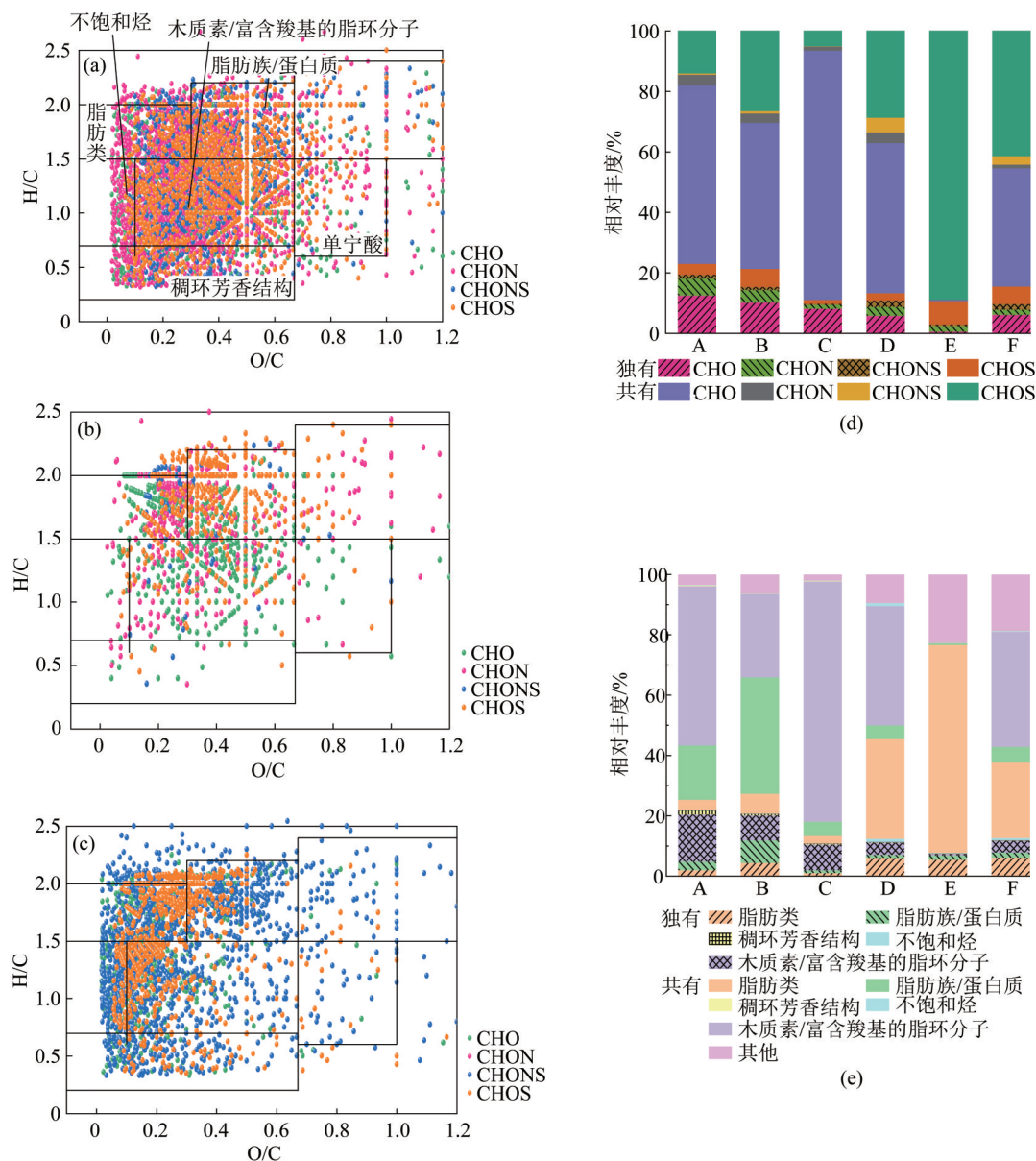
用的溶剂为甲醇,无法检测不溶于甲醇的有机物,因此在固相萃取及检测过程中有机物会有一定程度的损失。也可能是泡排产出水中不溶于甲醇的有机物含量较高,故固相萃取出的有机物分子数较低。气井平台 E 产出水的 COD 大幅高于其他产出水,但分子数、功能多样性都显著低于其余样品。这一般是由 DOM 中含有相对含量非常高的化合物,丰度较低的化合物未能检出而导致的。因此,后续对比多样性时使用 D 及 F 两个平台的泡排产出水与普通产出水进行对比。

功能多样性指数的性质与选定指标性质相同,如, $D_F(C)$ 为 2 表示从分子集合体中随机选择两个分子的预期碳原子数量差异为 $2^{(20)}$ 。从图4看,泡排产出水表现出更高的 $D_F(C)$ 、 $D_F(H/C)$ 、 $D_F(NOSC)$,说明泡排产出水 DOM 中的有机分子组成更复杂,大分子与小分子有机物混合,既包含生物可利用度较高的化合物,也包含更具活性的高 NOSC 化合物。

对比普通产出水与泡排产出水 DOM 的有机分子组成差异,可发现有 1 441 种共有的有机物,两类产出水 DOM 中独有的有机分子数目分别为 6 558、3 395(见图5)。其中,泡排产出水 DOM 中独有的 CHOS 及 CHONS 数目较多,进一步说明泡排水中的有机硫化物含量较高。由图5(d)可见,普通产出水与泡排产出水共有的 CHON 类化合物较少,独有的较多,说明此类有机物组成差别较大。从图5(e)来看,普通产出水中独有的大部分为木质素/富含羧基的脂环分子(CRAM)和脂肪族/蛋白质类有机物,泡排产出水 DOM 中独有的有机分子大部分为脂肪类有机物。共有的脂肪类有机

物在普通产出水中占比较小,在泡排水中相对丰度较高;共有的脂肪族/蛋白质类有机物在普通产出水中占比较高,在泡排水中相对丰度较小。结合普通产出水加权O/C更高的结果,推测部分泡排

产出水中的脂肪族/蛋白质类有机物可能在复杂的化学过程中转化为低氧的脂肪类有机物,或低氧的脂肪类有机物因某些原因无法转化为高氧的脂肪族/蛋白质类有机物。



(a)普通产出水独有分子范氏图;(b)共有范氏图;(c)泡排产出水独有分子范氏图;(d)种类比例;(e)成分比例。

图5 普通和泡排产出水的DOM分子差异

Fig. 5 DOM molecular differences between conventional and foam drainage PW

由于两类产出水的化合物类型相对含量较相似,选取B、D两个气井平台产出水进行对比,见图6。

由图6可见,普通产出水DOM中的 O_x 类化合物以

$O_2 \sim O_8$ 为主, O_xS_1 类化合物以 $O_3S_1 \sim O_9S_1$ 为主,而泡排产出水DOM中则分别以 O_2 和 O_4 以及 O_3S_1 和 O_4S_1 为主。

泡排产出水DOM的有机分布较为集中,且 O_x 类化合物的DBE值较高。普通产出水DOM中 O_xS_1 类

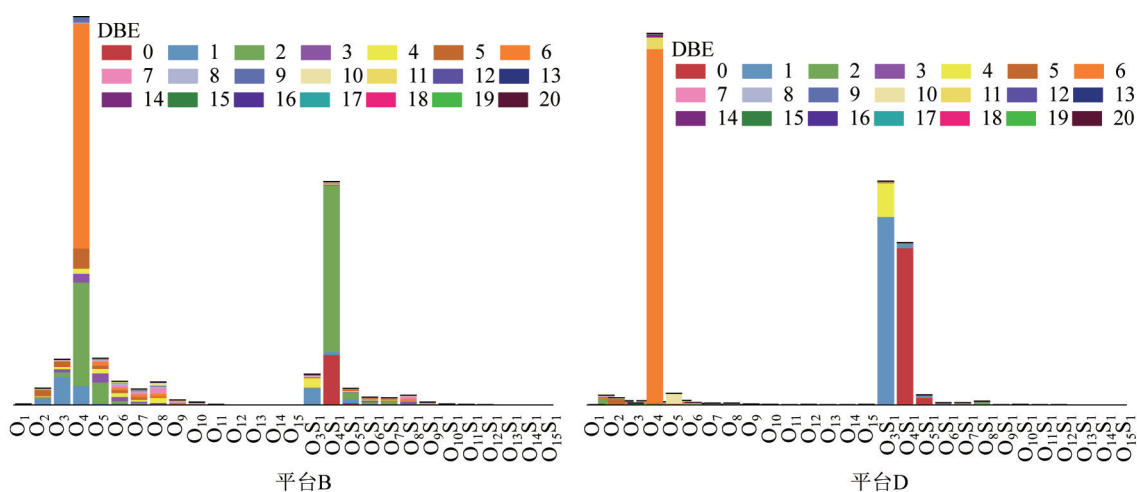


图6 B、D平台产出水的化合物丰度

Fig. 6 Compound abundance of PW from B and D platforms

化合物的DBE多在1~2,且含氧量越高,DBE值越大;而泡排产出水的比值大多在0~1,说明泡排产出水DOM分子集合体的饱和度更高(与表2结果一致),其含硫化合物主要为长链脂肪族化合物。起泡剂的主要成分为表面活性剂,常加入辅助剂增加起泡效果^[21]。文献报道的经验化学式与本实验中的测试结果并不完全匹配,推测其在压裂过程中经过复杂的井下反应改变了有机物的结构与组成,但未能彻底降解矿化。另外,在两类产出水DOM的分子集合体中,相对含量高的有机物类型也存在差异。在3个普通气井平台产出水的DOM中, $C_8H_6O_4$ 是相对含量最高的有机物,DBE值为6。J. L. LUEK等^[22]对压裂液的质谱分析中也检测出该有机物,故推测其来源于水力压裂液的人工添加剂;泡排产出水DOM中丰度较高的有机物为 $C_{14}H_{28}O_3S_1$,其DBE值为1,推测可能为环硫醚。这两种相对含量最高的有机物均在各自的DOM分子集合体中存在,证明其来源并非起泡剂或消泡剂。

2.4 泡排产出水污染防治的启示

通过两类产出水的常规水质检测以及DOM分子组成分析可知,与普通产出水相比,泡排产出水的有机物含量相对更高,急性毒性更强,有机物成分也更为复杂,潜在环境风险和达标处理难度均加大。因此,在页岩气田实施泡排增产过程中需重视气井污水收集处置的环境风险与技术难度。深入了解泡排产出水有机物组成为分析起泡剂对产出水环境风险造成的影响提供了水化学特征的基础数据,也可

为产出水处理与回用工艺的改良提供科学依据。以涪陵页岩田为例,现有的集中式产出水达标处理流程为混凝—Fenton氧化—电化学氧化—多介质过滤—两级反渗透—浓水结晶蒸发组合工艺^[1],采用FT-ICR MS揭示DOM在不同处理工艺单元中的迁移转化规律,可为有效提升难降解有机物的预处理效果、减轻二次污染物提供详细的有机物指纹图谱信息。根据测试结果,由于泡排产出水的DOM组成含有更多的大分子、类腐殖质/蛋白质和脂肪族类有机化合物,其达标处理工艺的预处理过程对高级氧化提出了更高要求,同时脱盐环节膜污染防控需更加重视复杂难降解有机物的清洗与污染预防。

DOM多样性与环境条件的关联分析可以反映难降解有机物高效转化的影响因素,为针对性提供污染物定向控制技术提供关键科学依据。目前污水处理过程中DOM分子集合体迁移转化规律的研究仍较少,对于FT-ICR MS分析过程也集中于元素组成的分析,研究产出水DOM组成时可结合其他分析手段进行表征,如核磁共振等,以得到更完整的DOM分子组成信息。

3 结论

对普通产出水和泡排产出水的常规水质项目和DOM组成进行研究,发现采用泡排采气技术进行增产,所添加的起泡剂在地层中短期内不能充分降解。相比普通产出水,泡排产出水的有机物含量增加、成分更复杂,潜在环境风险增大。二维荧光相关光谱分析表明泡排产出水含有更多的类腐殖质有机

物。采用FT-ICR MS分析,发现泡排产出水DOM中的有机硫化物含量较高,且主要为长链的脂肪族化合物。泡排产出水DOM中的有机物总体饱和度高,且含氧官能团较少,不易被氧化。

从DOM多样性的角度分析,泡排水中DOM组成更复杂,不仅含有饱和度较高的有机物,生物可利用性较高的有机物也相对较多。需要更加关注泡排产出水的环境风险与达标处理难度。

参考文献

- [1] O'DONNELL M C, GILFILLAN S M V, EDLMANN K, et al. Wastewater from hydraulic fracturing in the UK: assessing the viability and cost of management[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2018, 4(2): 325-335.
- [2] FEI Y, JOHNSON R L, GONZALEZ M, et al. Experimental and numerical investigation into nano-stabilized foams in low permeability reservoir hydraulic fracturing applications[J]. *Fuel*, 2018, 213(3): 133-143.
- [3] QIU J, LÜ F, ZHANG H, et al. Data mining strategies of molecular information for inspecting wastewater treatment by using UHRMS[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2021, 31: e00134.
- [4] DITTMAR T, KOCH B, HERTKORN N, et al. A simple and efficient method for the solid-phase extraction of dissolved organic matter (SPE-DOM) from seawater[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6(6): 230-235.
- [5] MARSHALL A G, HENDRICKSON C L, JACKSON G S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 1998, 17(1): 1-35.
- [6] BOTTA-DUKÁT Z. Rao's quadratic entropy as a measure of functional diversity based on multiple traits[J]. *Journal of Vegetation Science*, 2005, 16(5): 533-540.
- [7] GEITNER R, FRITZSCH R, POPP J, et al. corr2D: Implementation of two-dimensional correlation analysis in R[J]. *Journal of Statistical Software*, 2019, 90(3): 1-33.
- [8] MENTGES A, FEENDERS C, SEIBT M, et al. Functional molecular diversity of marine dissolved organic matter is reduced during degradation[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2017, 4: 194.
- [9] RIEDEL T, BIESTER H, DITTMAR T. Molecular fractionation of dissolved organic matter with metal salts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(8): 4419-4426.
- [10] 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.
- [11] 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(20): 292-303.
- [12] ROSENBLUM J, THURMAN M, FERRER I, et al. Organic chemical characterization and mass balance of a hydraulically fractured well: From fracturing fluid to produced water over 405 days[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(23): 14006-14015.
- [13] 董大忠,高世葵,黄金亮,等.论四川盆地页岩气资源勘探开发前景[J]. *天然气工业*, 2014, 34(12): 1-15.
DONG Dazhong, GAO Shikui, HUANG Jinliang, et al. A discussion on the shale gas exploration & development prospect in the Sichuan Basin[J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(12): 1-15.
- [14] KAHRELAS G A, BLOTEVOGEL J, CORRIN E R, et al. Downhole transformation of the hydraulic fracturing fluid biocide glutaraldehyde: Implications for flowback and produced water quality[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(20): 11414-11423.
- [15] HE Y, FLYNN S L, FOLKERTS E J, et al. Chemical and toxicological characterizations of hydraulic fracturing flowback and produced water[J]. *Water Research*, 2017, 114(7): 78-87.
- [16] NODA I. Frontiers of two-dimensional correlation spectroscopy. Part 1. New concepts and noteworthy developments[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2014, 1069(12): 3-22.
- [17] LI Y, FANG Z, HE C, et al. Molecular characterization and transformation of dissolved organic matter in refinery wastewater from water treatment processes: Characterization by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(11): 6956-6963.
- [18] YANG J, LI W, ZHU Q, et al. Identification, Formation and predicted toxicity of halogenated DBPs derived from tannic acid and its biodegradation products[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22): 13019-13030.
- [19] ZHAO X, WU Y, ZHANG X, et al. Ozonation as an efficient pretreatment method to alleviate reverse osmosis membrane fouling caused by complexes of humic acid and calcium ion[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13(4): 55.
- [20] TANENTZAP A J, FITCH A, ORLAND C, et al. Chemical and microbial diversity covary in fresh water to influence ecosystem functioning[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(49): 24689-24695.
- [21] FERRER I, THURMAN E M. Analysis of hydraulic fracturing additives by LC/Q-TOF-MS[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2015, 407(21): 6417-6428.
- [22] LUEK J L, GONSIOR M. Organic compounds in hydraulic fracturing fluids and wastewaters: A review[J]. *Water Research*, 2017, 123(16): 536-548.

[作者简介] 邝绮玥(1998—), 硕士研究生。E-mail: qykuang@iue.ac.cn. 通讯作者: 张召基, 研究员。E-mail: zjzhang@iue.ac.cn.

[收稿日期] 2023-03-08(修改稿)