

活性炭处理页岩气压裂返排液研究

曾善文*, 张睿思

重庆远达烟气治理特许经营有限公司科技分公司, 重庆

收稿日期: 2026年7月17日; 录用日期: 2026年8月21日; 发布日期: 2026年8月28日

摘要

为解决页岩气压裂返排液有机物难降解问题, 本文以未活化活性炭为对照, 探究投加量、吸附时间对活化活性炭处理效果的影响。结果表明, 工艺参数对处理效果存在明显阈值效应, 当活性炭投加量为3.33 g/L、吸附反应时间90 min时, 返排液有机物去除率可达82.99%, 为本研究最优工况。该工艺实用性强, 可结合组合工艺优化运行, 为返排液预处理提供技术依据。

关键词

页岩气, 压裂返排液, 活性炭

Research on Treatment of Shale Gas Fracturing Discharge Liquid with Activated Carbon

Shanwen Zeng*, Ruishi Zhang

Chongqing Yuanda Flue Gas Treatment Concession Co., Ltd. Science and Technology Branch, Chongqing

Received: July 17, 2026; accepted: August 21, 2026; published: August 28, 2026

Abstract

To address the problem of refractory organic pollutants in shale gas fracturing flowback fluid, this paper adopts inactivated activated carbon as the control group to explore the effects of dosage and adsorption time on the treatment performance of acid-activated activated carbon. Results demonstrated a clear threshold effect of process parameters: at a dosage of 3.33 g/L and an adsorption time of 90 minutes, the organic compound removal rate reached 82.99%, representing the optimal operating conditions. This process is highly practical and can be integrated into combined processes

*通讯作者。

for optimization, providing a technical basis for wastewater pretreatment.

Keywords

Shale Gas, Fracturing Drainage Fluid, Activated Carbon

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

页岩气作为我国重要的非常规清洁能源，在水力压裂增产作业过程中会产生大量压裂返排液。该废水组分极其复杂、可生化性差、处理难度高，已成为制约页岩气产业绿色可持续发展的主要环保痛点之一[1]。若未经有效预处理，返排液中的污染物不仅会对周边水体、土壤等生态环境造成潜在污染风险，还会在生产系统中引发设备结垢、膜组件堵塞等一系列问题，从而显著增加后续深度处理的成本与难度，严重制约废水资源化回用进程。因此，开发并应用高效、经济、稳定的预处理技术，对于实现页岩气开发的环保目标与经济效益至关重要。

目前，国外在压裂返排液处理领域多采用高级氧化、膜分离等成熟工艺，这些技术虽然处理效果相对稳定，但其高昂的初始投资与日常运维成本，难以适配国内大多数页岩气田对低成本、规模化处理的迫切需求[2]。相比之下，活性炭吸附工艺对废水中各类小分子溶解性有机物展现出优良的去除效果，能够有效降低后续处理单元的污染负荷、显著改善出水水质，尤其适合作为气田返排液预处理的优选技术。然而，现阶段国内相关研究多集中于将活性炭与其他工艺复合联用并进行整体优化改良，而针对活性炭吸附工艺本身在页岩气压裂返排液这一特定水质条件下的处理性能、工艺适配条件以及最优运行参数体系，仍缺乏系统、深入的基础性探究[3]。因此，本文开展活性炭吸附工艺试验，探究其对返排液有机物的去除效能、优化运行参数，明确技术应用优势与适用工况，为页岩气压裂返排液高效预处理及资源化利用提供试验参考。

2. 材料和方法

2.1. 废水来源

本研究用页岩气压裂返排液来自西南地区某页岩气场站压裂返排液，根据国家及行业标准方法测得相关水质情况如下表1所示：

Table 1. Water quality detection results of shale gas fracturing flowback fluid

表 1. 页岩气压裂返排液水质检测结果

参数	pH	TSS	TDS	电导率	COD	NH ₄ ⁺ -N
单位	无量纲	mg/L	mg/L	μS/cm	mg/L	mg/L
数值	7.35	315	18,700	9680	2557	76

2.2. 实验步骤

实验以未活化活性炭与活化改性活性炭为研究对象，对比两种活性炭材料对页岩气压裂返排液的处理

效果。活性炭吸附剂活化处理参考文献[4], 过程如下, 将购置的活性炭(200 目)在 80℃下烘干 2 h, 然后用去离子水冲洗活性炭 3 次, 再去除细粉; 取 10 g 湿炭于烧杯中, 加 100 mL 去离子水, 加入 3 mL 盐酸(37%), 磁力搅拌 3 小时, 在真空抽滤机上用去离子水洗至中性, 80℃烘干备用。活化过程可参见下图 1。

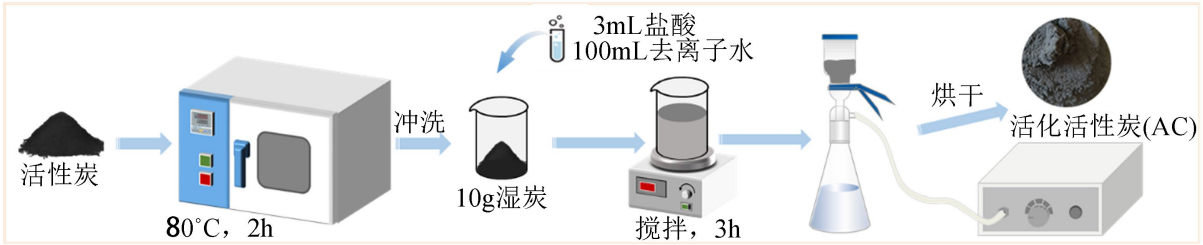


Figure 1. Activation flow chart of activated carbon
图 1. 活性炭活化流程图

实验实施步骤如下, 在 5 个 250 mL 锥形瓶中加入 150 mL 返排液原液, 摇晃均匀后分别加入 0.5 g 未活化活性炭作为空白对比以及 0.1、0.3、0.5、0.7g 活化后的活性炭, 在 25℃、转速 500 rpm 条件下进行磁力搅拌, 分别于 1 h、1.5 h、2 h 取样, 用 0.8 μm 针式过滤器过滤水样, 然后测过滤后滤液化学需氧量(COD)。

2.3. COD 测试

参考 HJ 828—2017 对实验 COD 进行测试[5], 步骤如下, 取 10.0 mL 稀释后水样(如表 1, 原液 COD 为 2557 mg/L 且 TDS 浓度为 18,700 mg/L, 故需适当稀释), 加 10 mL 重铬酸钾标准液、0.4 g 硫酸汞溶液(作用是掩蔽水样中的氯离子, $m(\text{HgSO}_4):m(\text{Cl}) \geq 20:1$)、防爆沸玻璃珠; 加 30 mL 硫酸-硫酸银溶液, 回流加热 2 小时, 冷却至室温; 加 80 mL 水、3 滴试亚铁灵指示剂, 用硫酸亚铁铵标准液滴定至溶液由橙红变蓝绿为终点; 同步做蒸馏水空白实验, 代入如下公式(1)计算 COD 浓度(mg/L):

$$COD_{Cr}(O_2, \text{mg/L}) = (V_0 - V_1) \times C \times 8 \times 1000 / V \tag{1}$$

其中, C 为硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L; V_0 为滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量, mL; V_1 为滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量, mL; V 为水样的体积, mL。

2.4. COD 去除率计算

本实验 COD 去除率是评价活性炭对压裂返排液处理效果的重要指标, COD 去除率通过下式(2)来计算。

$$\eta = (COD_1 - COD_{t_2}) / COD_1 \times 100\% \tag{2}$$

其中, η 为 COD 去除率; COD_1 为原水 COD 浓度, mg/L; COD_{t_2} 为不同取样时刻 COD 浓度, mg/L。

3. 结果与讨论

活性炭处理压裂返排液实验结果见下表 2。

Table 2. Summary of treatment results of fracturing flowback fluid by activated carbon
表 2. 活性炭处理返排液结果汇总表

样品	投加量(g)	时间(min)	残留 COD (mg/L)	COD 去除率 η (%)
活性炭	0	90	2498 ± 56	2.31 ± 2.19

续表

未活化活性炭	0.5	90	818 ± 20	68.00 ± 0.78
活化活性炭	0.1	90	1432 ± 41	44.00 ± 1.60
活化活性炭	0.3	90	895 ± 23	65.00 ± 0.90
活化活性炭	0.5	90	435 ± 15	82.99 ± 0.59
活化活性炭	0.7	90	537 ± 19	79.00 ± 0.74
活化活性炭	0.5	60	665 ± 22	74.00 ± 0.86
活化活性炭	0.5	120	384 ± 14	84.98 ± 0.55

由表 2 可知, 未投加活性炭时, 返排液 COD 去除效率在 5%以内, 基本没有去除效果; 采用 0.5 g/150mL (约 3.33 mg/L)未活化活性炭处理返排液时, 可将其 COD 从 2557 mg/L 降低到 818 mg/L, COD 去除效率为 68%; 相同处理条件下, 活化后的活性炭对返排的 COD 吸附能力明显增强, 其最大去除率为 82.99%。这是因为活化预处理对活性炭有“扩孔 + 表面改性”的作用, 一方面酸会刻蚀碳骨架, 打通封闭孔道、增加微孔/中孔数量, 大幅提升比表面积和孔容; 另一方面引入羧基、羟基等含氧酸性基团, 增强对极性污染物(如醇类、酸性污染物)的吸附选择性[6]。

对比投加量的影响, 从表 2 中明显可见, 随着投加量从 0.1 g/150mL (约 0.67 mg/L)增加到 0.5 g/150mL (约 3.33 mg/L)时, 活性炭对压裂返排液 COD 去除效率从 44%提升到 82.99%, 当投加量增加到 0.7 g/150mL (约 4.67 mg/L)时, COD 去除效果略有下降为 79%, 这可能是由于投加的活性炭过多导致滤液中存在少量未被分离的活化活性炭, 从而影响了 COD 的浓度检测。这说明投加量的多少直接影响了活性炭对压裂返排液的处理效果, 且更多的投加量明显有更好的处理效果, 但当投加量过高时可能会对处理效果有负面影响。对比反应时长的影响, 反应时长从 60 min 提升到 90 min, 其去除效果从 74%提升到 82.99%, 若将反应时间延长 1/3 到 120 min 时, 虽然 COD 去除率仍在增长, 从 82.99%提升至 84.98%, 但速率明显降低(60~90 min 的去除率为 9%, 而 90~120 min 的去除率仅 2%)。这说明反应时长与去除效率整体呈现正相关关系, 但反应时间过长时其反应速率会下降。分析投加量增加而反应速率下降的原因有如下几点: ① 过量粉末活性炭在水溶液中发生团聚, 颗粒之间相互堆叠遮蔽大量微孔吸附位点, 可供有机污染物进入的有效孔道数量减少, 造成有效吸附面积下降; ② 过量炭粉易形成稳定胶体微细颗粒; 即便采用滤膜过滤, 长时间吸附体系内存在少量有机物脱附现象, 叠加炭颗粒团聚效应, 共同促使去除效率小幅回落; ③ 体系内可吸附有机底物总量有限, 继续增加吸附剂无法持续提升污染物总量去除, 单位炭吸附容量显著衰减, 呈现明显收益递减规律。因此, 综合考虑反应时间、反应效果和反应速率, 认为投加量 0.5 g/150mL (约 3.33 mg/L)、反应时间 90 min 为最优选择。

综合国内外相关研究成果, 普通商用活性炭直接处理页岩气压裂返排液, 在投加量 4~5 g/L、吸附 30~120 min 条件下, COD 去除率大多处于 35%~65%; 采用酸/碱改性活性炭处理同类废水, 最优工况 COD 去除率普遍介于 70%~85%。本研究制备盐酸液相活化活性炭, 在投加量 3.33 g/L、吸附 90 min 条件下 COD 去除率可达 82.99%, 以更底吸附剂投加量实现了优良的有机物去除效果, 药剂单耗优于多数未改性活性炭, 证明盐酸活化方式能够有效提升活性炭吸附利用效率。

客观地说, 本研究仅开展实验室批次静态吸附试验, 尚未考虑连续流运行、悬浮物持续干扰、活性炭长期饱和和失效等现场工况条件; 同时实验结果表明, 虽然活性炭可以去除废水中大部分 COD, 但处理后出水 COD 仍约 400 mg/L, 无法满足直接排放标准。究其原因, 吸附出水中残余大量小分子难吸附极性有机物, 仅依靠碳吸附难以实现彻底去除。与混凝-吸附、高级氧化等耦合工艺对比, 单一活性炭吸附无法矿化难降解有机污染物, 仅适合作为前端预处理单元, 不能独立承担深度处理任务, 工程应用中

需要配套后续深度处理工艺, 消除残余污染物带来的水环境风险[2]。

此外, 页岩气压裂返排液普遍具有高 TDS 特征, 盐离子共存会对活性炭吸附行为产生双向影响。正面作用体现为盐析效应, 水体电解质降低疏水性有机物溶解度, 促进大分子胶质、烃类向活性炭表面迁移; 同时金属离子能够中和炭表面电荷, 削弱静电排斥, 有利于部分极性有机组分吸附[7]。负面抑制作用来源于离子竞争与孔隙堵塞风险, 高浓度无机阳离子抢占孔道吸附位点, 与极性有机物形成竞争吸附; 长期高盐运行条件下, 无机盐存在结晶沉积、堵塞微孔的可能性, 造成活性炭有效比表面积下降, 并且小分子极性难降解有机物受盐离子的抑制作用更为突出[7] [8]。综合分析, 高 TDS 环境有利于活性炭去除返排液中高分子量有机物, 但会削弱其对小分子难降解组分的吸附能力, 后续可设置梯度盐度对照试验, 定量明确 TDS 阈值对吸附性能的影响规律。

4. 结论

本次研究证实, 活化改性可通过扩孔重构孔隙结构、引入极性含氧官能团的双重增效机制, 显著提升活性炭对页岩气压裂返排液有机污染物的吸附能力, 处理性能明显优于未活化活性炭。活性炭投加量与吸附时间均为影响处理效果的关键参数, 存在明显阈值特征, 本试验确定的最优工况(投加量 3.33 g/L、吸附时间 90 min, 有机物去除率 82.99%)可实现高效稳定预处理。本研究局限性在于仅开展实验室静态吸附试验, 未考虑现场连续运行、水质环境波动等实际工况影响, 且单一活性炭吸附仅能有效去除大分子有机物, 处理后出水仍残留小分子难降解污染物, 无法直接达标排放。初步成本核算表明, 该工艺成本主要来源于药剂、能耗及废炭处置, 活性炭热再生循环利用可有效降低运维费用, 更适用于小规模废水预处理场景。工程应用中, 建议采用活性炭预处理耦合芬顿等高级氧化组合工艺, 利用活性炭截留大分子有机物、降低处理负荷, 依托芬顿等高级氧化技术深度降解残留小分子顽固污染物, 可实现页岩气压裂返排液的达标处理。

参考文献

- [1] 李静, 陈天欣, 周微, 等. 页岩气压裂返排液外排处理技术研究现状及展望[J]. 工业水处理, 2022, 42(5): 34-40.
- [2] 熊颖, 周厚安, 熊钢. 基于臭氧与超声氧化降低页岩气压裂返排液 COD [J]. 化工进展, 2022, 41(4): 1834-1839.
- [3] 姚兰, 李还向, 焦炜, 等. 压裂返排液重复利用技术现状及展望[J]. 油田化学, 2022, 39(3): 548-553.
- [4] 刘剑, 凤依, 谭雄文, 等. 酸改性活性炭对 EDTA 废水的吸附[J]. 材料导报, 2015, 29(20): 81-86.
- [5] 环境保护部. HJ 828—2017 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017. https://www.mee.gov.cn/ywgz/fgbz/bz/bzwb/jcffbz/201704/t20170410_409547.shtml
- [6] 建晓朋, 许伟, 侯兴隆, 等. 活性炭改性技术研究进展[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(5): 66-72.
- [7] Butkovskiy, A., Bruning, H., Kools, S.A.E., Rijnaarts, H.H.M. and Van Wezel, A.P. (2017) Organic Pollutants in Shale Gas Flowback and Produced Waters: Identification, Potential Ecological Impact, and Implications for Treatment Strategies. *Environmental Science & Technology*, **51**, 4740-4754. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05640>
- [8] Butkovskiy, A., Faber, A.H., Wang, Y., Grolle, K., Hofman-Caris, R., Bruning, H., *et al.* (2018) Removal of Organic Compounds from Shale Gas Flowback Water. *Water Research*, **138**, 47-55. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.041>