

# 非均相催化臭氧化处理钻井废水的研究

陈丹丹<sup>1</sup> 王波<sup>2</sup> 袁增<sup>3</sup> 唐郭璇<sup>1</sup> 王海琼<sup>1</sup> 郑婉莹<sup>1</sup>

(1. 西南石油大学化学化工学院; 2. 上海市政工程设计研究总院(集团)有限公司;

3. 中国石油西南油气田分公司重庆气矿)

**摘要** 以油田钻井废水为处理对象,采用基于臭氧的非均相催化氧化处理工艺,负载了  $\text{MnO}_2$  催化剂强化臭氧处理效果,实验对比分析单独臭氧化和非均相催化臭氧化的处理效果差异,确定最佳工艺参数条件。X射线衍射分析表明,过量浸渍法制备的催化剂中含有大量活性组分  $\text{MnO}_2$ ,使非均相催化臭氧化去除钻井废水 COD 的效率提高了 45.8%。经工艺优化后,确定非均相催化臭氧化处理钻井废水最佳条件为:催化剂加量 50 mg/L、反应 pH 值为 11、反应温度 20℃、臭氧浓度 85 mg/L、处理时间 50 min,此时废水 COD 最大去除率为 83.1%。通过 5 次重复实验验证,催化剂和系统稳定性几乎不受影响,出水均达到 GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。

**关键词** 钻井废水; 催化剂; 非均相催化臭氧化; COD 去除率

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2021.02.003

文章编号:1005-3158(2021)02-0011-04

## Study on the Treatment of Drilling Wastewater by Heterogeneous Catalytic Ozonation Process

Chen Dandan<sup>1</sup> Wang Bo<sup>2</sup> Yuan Zeng<sup>3</sup> Tang Guoxuan<sup>1</sup> Wang Haiqiong<sup>1</sup> Zheng Wanying<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering of Southwest Petroleum University;

2. Shanghai Municipal Engineering Design Institute(Group)Co. Ltd;

3. Chongqing Gas Field of PetroChina Southwest Oil & Gas Field Company)

**ABSTRACT** Taking oilfield drilling wastewater as the treatment object, using the ozone-based heterogeneous catalytic oxidation process loaded with  $\text{MnO}_2$  catalyst to enhance the ozone treatment effect. The experiment compared and analyzed the difference between the treatment effect of single ozonation and heterogeneous catalytic ozonation, the optimal process parameter conditions was obtained. The X-ray diffraction results showed that the catalyst prepared by excessive impregnation method contained substantial activity fractions of  $\text{MnO}_2$ , which increased the ozonation treatment efficiency of COD for drilling wastewater to 45.8%. After the optimization process, the optimal conditions for the treatment of drilling wastewater by heterogeneous catalytic ozonation were determined as follows: catalyst dosage of 50 mg/L, pH value of 11, temperature of 20℃, ozone concentration of 85 mg/L and processing time of 50 min, the COD removal rate was reached to 83.1%. The stability of the catalyst and the system was almost unaffected after 5 repeated experiments. The final effluent COD met the first-level standard of GB 8978—1996 “Comprehensive Wastewater Discharge Standard”.

**KEY WORDS** drilling wastewater; catalyst; heterogeneous catalytic ozonation; the COD removal rate

## 0 引言

钻井废水是油气田勘察和开发过程中产生的一种特殊工业废水,是钻井液、采出液、地下水、原油等与生产污水或雨水混合后的产物<sup>[1-2]</sup>。钻井废水具有组成复杂、可生化性差、各类污染物浓度高等特点<sup>[3]</sup>。同时,钻井废水中含有的化学添加剂、重金属和高分

子有机化合物等有害成分对人类健康和环境会构成潜在危害。目前,国内外常采用化学法、物理法和生物法 3 种方法处理钻井废水,但是均具有处理效率低、处理成本高等<sup>[4-5]</sup>缺点。因此,研究如何高效、低成本的处理钻井废水已成为国内外关注的焦点。

非均相催化臭氧化技术是一种新型的高级氧化

技术,由近年发展起来,因其高效绿色等优点而成为人们关注的焦点。其特征在在于,在常温常压反应条件下,以金属氧化物( $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等)作为固体催化剂来加速液相或气相的反应速率,从而促进臭氧的分解,进而生成一系列高活性、强氧化性的中间产物·OH或易被臭氧分解的络合物,从而使得臭氧对有机物的降解能力增强<sup>[6-7]</sup>。非均相催化臭氧化与均相催化臭氧化相比较而言,具有处理效率高、处理成本低、处理所需能耗少、无二次污染等优点<sup>[8]</sup>。本文基于 $\text{MnO}_2$ 催化剂的特性,对非均相催化臭氧化处理钻井废水的反应条件进行优化,并对其高效降解的原因进行深入分析,同时对催化剂重复利用性和系统处理稳定性进行研究,为该技术的推广运用提供参考依据。

## 1 材料与方

### 1.1 废水水质

实验所用钻井废水由四川某污水处理站提供,COD高达8 764 mg/L,经混凝、氧化预处理后用于本实验研究。预处理后的钻井废水主要水质指标如表1所示。

表1 预处理后钻井废水的水质指标

指标	数值
COD/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	542.3
石油类/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	22.7
$\text{Cl}^-$ /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	1 248.5
色度/倍	64
pH值	7~8
SS/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	102

由表1可知,该钻井废水各项指标均超出了GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准的要求,其中COD超标最多,因此,本研究以钻井废水COD为主要控制指标。

### 1.2 实验装置

非均相催化臭氧化装置如图1所示。实验在自制有机玻璃反应柱中进行,其高为600 mm,直径为40 mm,有效容积为700 mL。在实验开始之前,分别先后多次用自来水和蒸馏水对反应器进行冲洗,然后取500 mL调好pH值的钻井废水于反应器中,再加入适量固体多相催化剂,通过微孔曝气头连续投加流

量为0.5 L/min的臭氧,同时加以搅拌,使臭氧、水溶液以及催化剂在反应器中充分接触,从而发生气、液两相反应,臭氧尾气由质量分数为2%的KI溶液进行吸收。每隔10 min从取样口取5 mL水样,并立刻转入到0.1 mol/L的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中,终止臭氧化反应,取样测定COD值。

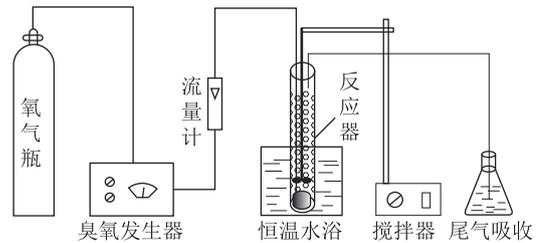


图1 臭氧催化氧化实验装置

### 1.3 分析方法

废水COD值采用化学需氧量重铬酸盐法测定;废水石油类采用OIL480型红外分光测油仪进行测定; $\text{Cl}^-$ 采用硝酸银滴定法测定;色度采用稀释倍数法测定;pH值采用PHS-25型精密pH计测定;SS采用MSS-2型SS测定仪;催化剂物相分析采用X射线衍射仪;臭氧浓度采用碘量法测定。

钻井废水COD去除率计算公式:

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\eta$ 为废水COD去除率,%; $C_0$ 为臭氧化处理前废水COD浓度,mg/L; $C$ 为臭氧化处理后废水COD浓度,mg/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征与制备

本研究以 $\text{SiO}_2$ 为载体, $\text{MnO}_2$ 为催化剂活性组分,采用过量浸渍法制备,制备过程包括浸渍、干燥、定型、过筛和焙烧<sup>[4]</sup>,并用X射线衍射分析所制得的催化剂,结果如图2所示。

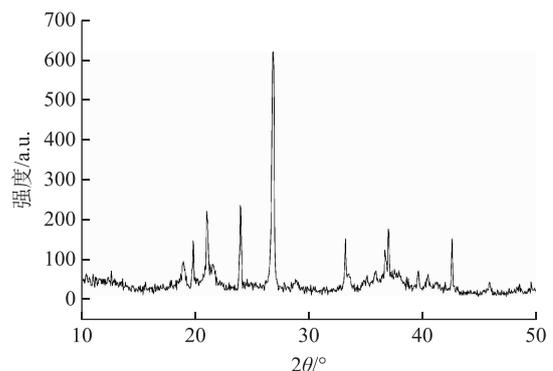


图2 锰系催化剂的XRD图谱

Mn 氧化物类型较多且晶体特征较差,属于非晶类型,由于 Mn 原子的价层电子构型为  $3d^5 4s^2$ ,最高氧化态为 +7, Mn 氧化物中 Mn 的价态从 +2 价至 +6 价都可能存在,且在催化剂制备过程中影响因素较多,造成  $Mn(NO_3)_2$  受热分解过程中生成了多种价态的 Mn 氧化物 ( $MnO_x$ ),单一金属氧化物很难按照一定的周期性在空间排列形成晶体<sup>[9]</sup>。由图 2 可以看出,图中强度较大的几个衍射峰分别在  $2\theta$  为  $19.8^\circ$ ,  $21.0^\circ$ ,  $24.0^\circ$ ,  $26.8^\circ$ ,  $33.2^\circ$ ,  $37.0^\circ$  和  $42.6^\circ$  处出现,与  $MnO_2$  标准图谱 PDF(12-0141) 位置一致,说明催化剂中含有大量的  $MnO_2$ 。

## 2.2 催化剂加量对处理效果的影响

取预处理后的钻井废水 500 mL,在反应的初始 pH 值为 9、反应温度为  $20^\circ\text{C}$ 、臭氧浓度为  $85\text{ mg/L}$  的条件下,考察催化剂加量对钻井废水处理效果的影响,在时间点 10, 20, 30, 40, 50 min 取样,测定水样的 COD 值,计算 COD 的去除率,结果如图 3 所示。

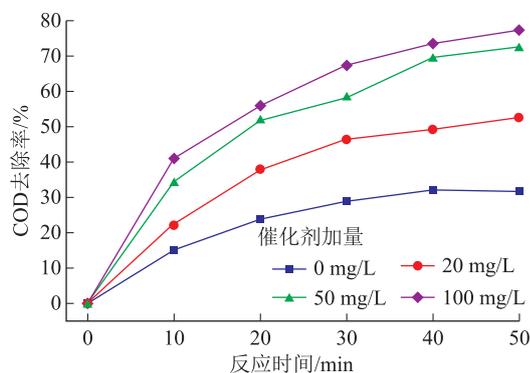


图3 催化剂加量对废水处理效果的影响

由图 3 可知,随着催化剂加量的增加,钻井废水 COD 去除率不断升高,相比于单独臭氧氧化效果大幅提升。随着反应时间的增加,废水的 COD 去除率呈不断上升的趋势,催化剂加量越大,废水 COD 去除速率增长越快。在反应时间为 50 min 时,催化剂加量为 20, 50, 100 mg/L 对 COD 去除率分别达到 52.5%, 72.5% 和 77.4%,比单独臭氧氧化分别提高了 20.9%, 40.9% 和 45.8%。这是因为加入催化剂的反应体系比表面积增大,增强催化剂对臭氧和有机物的吸附作用,有利于催化剂对臭氧的分解,在催化剂与臭氧的协同作用下,臭氧的利用率和水中  $\cdot\text{OH}$  的生成量得到了显著的提高,从而使得废水中的有机污染物得到有效降解<sup>[3]</sup>。在反应时间为 40 min 时,催化剂加量为 50 mg/L 和 100 mg/L 对 COD 去除率分别为 69.4% 和 73.8%,可见催化剂加量并非越大越好。这主要是因为催化剂加量增加使比表面积更大,但加量达到

一定值后,溶液中因臭氧量有限抑制了催化剂催化性能的充分利用,反而造成体系中有机的过多吸附,减缓有机物的传质效果。另外,催化剂加量增加可以提高  $\cdot\text{OH}$  的产量,但过多的  $\cdot\text{OH}$  会引起相互之间的淬灭效应,降低反应几率,从而使 COD 去除率不再增加。因此,综合考虑确定催化剂最佳投加量为  $50\text{ mg/L}$ 。

## 2.3 反应 pH 值对处理效果的影响

反应 pH 值对于臭氧在溶液中的有效分解和催化剂的表面活性均有重大影响,因此本节对反应 pH 值进行重点考察。调节反应体系的 pH 值为 5, 7, 9, 11, 催化剂加量为  $50\text{ mg/L}$ ,反应温度为  $20^\circ\text{C}$ ,臭氧浓度为  $85\text{ mg/L}$ ,分别在 10, 20, 30, 40, 50 min 时间点取样测定 COD 值,结果如图 4 所示。

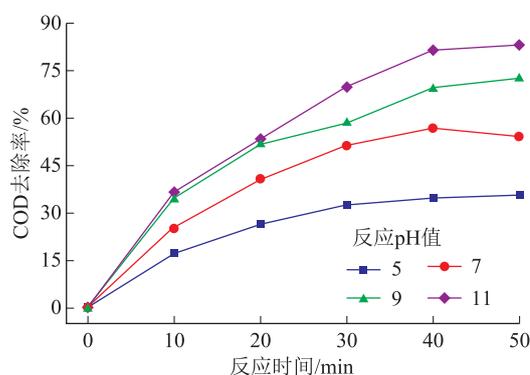


图4 反应体系 pH 值对废水处理效果的影响

由图 4 可以看出,随着反应 pH 值的增加,废水 COD 去除率不断升高。当反应时间为 50 min, pH 值为 5, 7, 9, 11 时,钻井废水的 COD 去除率分别为 35.4%, 54.2%, 72.5%, 83.1%。这是因为反应体系的 pH 值与催化剂的催化活性有着密切关系。酸性条件下,体系仅能产生少量自由基且不能稳定存在;随着 pH 值升高,催化剂的活性增强,进一步强化臭氧的分解和有机物与催化剂的结合,使得反应速率升高, COD 去除率升高。另外, pH 值的升高能够促进反应体系产生更多的  $\cdot\text{OH}$ ,这对催化氧化反应的进行起到一定的促进作用,同时还有利于  $\text{O}_3$  捕获催化剂表面的电子产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ ,但是过高的 pH 值,会增加自由基相互之间碰撞的几率,从而引起自身的淬灭效应。另一方面,高浓度自由基会成为体系自由基捕捉剂,从而导致自由基链式反应传递受阻<sup>[10]</sup>。实验结果表明,在体系 pH 值为 11 时,非均相催化臭氧化的处理效果最好。

## 2.4 反应温度对处理效果的影响

为考察非均相催化臭氧化体系的温度对钻井废水处理效果的影响,改变反应体系的温度为 10, 20, 30,

40℃,在催化剂加量为 50 mg/L、反应 pH 值为 11、臭氧浓度为 85 mg/L 的条件下,分别在 10,20,30,40,50 min 时间点取样测定废水 COD,结果如图 5 所示。

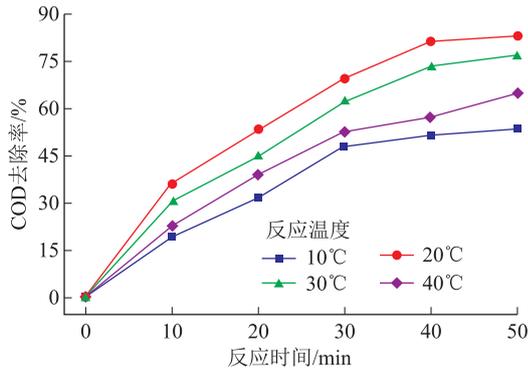


图 5 反应温度对废水处理效果的影响

由图 5 可知,不同反应温度下,非均相催化臭氧化处理钻井废水的效果有所差异,在反应时间为 50 min,温度为 10,20,30,40℃时,对应的 COD 去除率分别为 53.9%,83.1%,77.1%,65.1%。可以看出,随着反应温度的升高,COD 去除率先升高再降低,在温度为 20℃时达到最大。这是因为臭氧的分解和溶解度受温度的影响,当温度太低时,臭氧的分解速率和催化剂活性都有所下降,影响臭氧化反应速率;当反应温度不断升高时,由阿伦尼乌斯公式( $\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A$ )可知,反应温度越高,化学反应的速率就越快,但过高的温度会导致臭氧在未被催化剂吸附之前就已在高温下分解为氧气,不能在催化剂的作用下产生具有更强氧化性的·OH<sup>[7]</sup>,从而降低 COD 去除率。因此,确定非均相催化臭氧化处理钻井废水的最佳反应温度为 20℃。

### 2.5 臭氧浓度对处理效果的影响

在催化剂加量为 50 mg/L、pH 值为 11、温度为 20℃时,分别在 10,20,30,40,50 min 时间点取样测定废水 COD 值,不同臭氧浓度对钻井废水 COD 去除率的影响如图 6 所示。

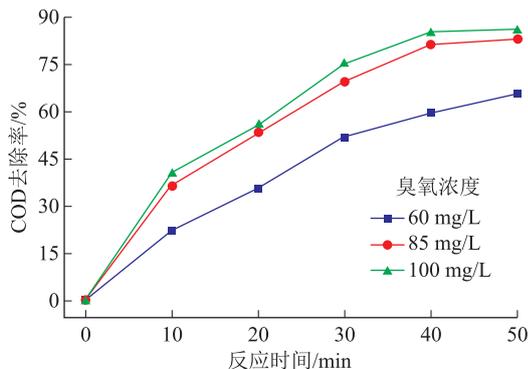


图 6 臭氧浓度对废水处理效果的影响

由图 6 可知,废水 COD 去除率随着臭氧浓度的增加而逐渐增大。当臭氧浓度从 60 mg/L 增加至 85 mg/L 时,COD 去除率迅速升高,最大增量达到 21.8%;当臭氧浓度从 85 mg/L 增加到 100 mg/L,COD 去除率上升趋势逐渐平缓。这主要是因为浓度较低的臭氧和·OH 能与水中浓度一定的有机物充分接触反应,使得 COD 去除率随着臭氧浓度的增加而迅速升高。当臭氧浓度逐渐增大时,臭氧作为电子受体体会使催化剂表面空穴与电子复合几率降低,从而使·OH 的生成量增大;但是,当臭氧浓度进一步增大后,会造成臭氧与·OH 直接反应,引起·OH 的淬灭效应,从而降低了 COD 去除率。因此,综合考虑确定最佳臭氧浓度为 85 mg/L。

### 2.6 催化剂重复利用性和系统稳定性实验

为了验证催化剂的重复利用性和系统处理效果的稳定性,在相同的条件下,重复进行了 5 次实验。实验条件为优化出的最佳反应条件,即催化剂加量 50 mg/L,反应 pH 值为 11,反应温度 20℃,臭氧浓度 85 mg/L,反应时间 50 min。实验结果如图 7 所示。

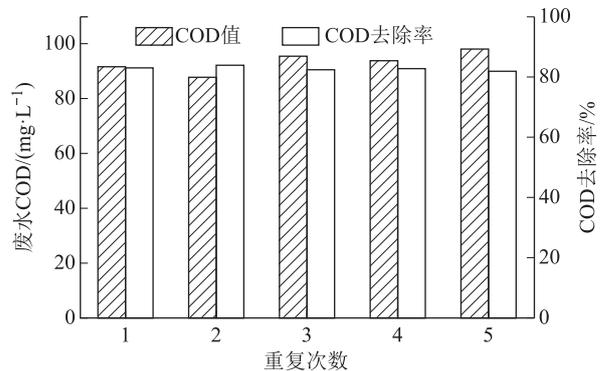


图 7 重复实验对废水 COD 及其去除率的影响

由图 7 可以看出,在最佳条件下,5 次实验处理后的废水 COD 均小于 100 mg/L,平均为 93.3 mg/L,去除率维持在 82.8%左右。随着重复实验次数的增加,出水 COD 由 91.6 mg/L 缓慢升至 98.1 mg/L,COD 去除率从 83.1%降低至 81.9%。这主要是因为随着重复实验次数的增加,催化剂的利用次数相应增加,催化剂在一定程度上会受到臭氧气体的扰动,使得相互之间的碰撞几率增大,引起催化剂中的活性组分 Mn<sup>2+</sup> 少量溶出,从而使得处理效率略微降低。另一方面,处理量较小的静态反应器也可能导致处理效果小幅波动。总之,催化剂的利用次数对非均相催化臭氧化处理钻井废水的效果几乎没有影响,催化剂的重复利用性和系统稳定性很强,为其在实际工程应用中提供强有力的支撑。

(下转第 20 页)