页岩气勘探开发钻井固废特性鉴别研究*

王海峰[1,2] 何社云[2] 王 军[2] 周正清[2]

(1. 中石化石油工程设计有限公司;2. 中石化江汉石油工程设计有限公司)

摘 要 为实现清水钻屑、水基钻屑和油基钻屑 3 类钻井固废的资源化处理处置,对现有页岩气勘探开发产生的 3 类钻井固废的成分进行固废特性的鉴别。分析了固废的来源与产生方式,根据 GB 5085.1～6—2007 从氧化性、摩擦感度、遇水放气、腐蚀性对危险废物特性进行鉴别,从浸出毒性、毒性物质含量、急毒性物质初筛、生物毒性评价方面对危险废物进行毒性鉴别,根据 GB 18599—2001《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》对其进行一般工业固废的鉴别。结果表明:3 类钻井固废不具有 GB 5085—2007《危险废物鉴别标准》所规定的易燃性、反应性等危险固废特性指标;3 类钻井固废生物毒性远低于危险固废所规定的最低值,水基钻屑和油基钻屑热解灰渣的生物毒性评价结果均为无毒;除 pH 值高于 9.0 之外,3 类固废的浸出液其他指标均低于 GB 18599—2001 中第Ⅱ类一般工业固废标准要求。

关键词 页岩气; 清水钻屑; 水基钻屑; 油基钻屑; 油基钻屑热解灰渣

DOI:10.3969/j.issn.1005-3158.2021.02.004 **文章编号**: 1005-3158(2021)02-0015-06

Research on Identification of Solid Waste from Shale Gas Exploration and Development Drilling

Wang Haifeng[1,2] He Sheyun[2] Wang Jun[2] Zhou Zhengqing[2]

(1. *Sinopec Petroleum Engineering Design Co., Ltd.*; 2. *Sinopec Jianghan Petroleum Engineering Design Co., Ltd.*)

ABSTRACT In order to realize the resource treatment and disposal for the three kinds of drilling solid waste, including the clean water drill cuttings, water-based drill cuttings and oil-based drill cuttings, the components of the three kinds of drilling solid waste produced by shale gas exploration and development were identified by the characteristics of solid waste method. According to GB 5085.1～6—2007, the sources and generation methods of solid wastes were analyzed. The characteristics of hazardous wastes were identified from oxidation, friction sensitivity, out-gassing in contact with water, and corrosiveness. The characteristics of hazardous waste were identified from leaching toxicity, toxic substance content, initial acute toxicity and biological toxicity evaluation. According to GB 18599—2001 "*General Industrial Solid Waste Storage and Disposal Pollution Control Standards*" to identify the general industrial solid wastes. Results showed that the three types of drilling solid waste do not have the flammability and reactivity specified in GB 5085—2007 "*Hazardous Waste Identification Standard*"; the biological toxicity of the three types of drilling solid waste was much lower than that of the hazardous solid waste. Moreover, the biological toxicity evaluation results of the pyrolysis residue from water-based drill cuttings and oil-based drill cuttings were non-toxic. Except for the pH value higher than 9.0, the leachate indicators of the three types of solid waste were lower than GB 18599—2001 Class II general industrial solid waste standard requirements.

KEY WORDS shale gas; clean water drill cuttings; water based drill cuttings; oil based drill cuttings; oil based drill cuttings pyrolysis residue

*基金项目:国家科技重大专项《涪陵页岩气开发示范工程》2016ZX05060 资助。

王海峰,2009 年毕业于中国海洋大学海洋化学专业,博士,现在中石化石油工程设计有限公司从事固废资源化利用和油气田环境污染治理的科研与工程设计工作。通信地址:山东省东营市济南路 49 号,257099。E-mail:18561220493@163.com。

0 引 言

页岩气开发以大位移井、丛式水平井为主，在钻井过程中会产生大量的钻井固废。页岩气田钻井固废分为清水钻屑、水基钻屑、油基钻屑 3 类。在钻井过程中切削地层岩石而产生的碎屑通过清水带出的岩屑称为清水钻屑，采出后用作井场消防沙或者铺设井场。在钻井过程中通过水基钻井液带出的岩屑称为水基钻屑，水基钻井液中含有膨润土、润滑剂、纯碱等物质，水基钻屑主要处理方式是固化填埋，也有资源化利用的报道[1]。在钻井过程中通过油基钻井液带出的岩屑称为油基钻屑，已经被列入《国家危险废物名录》，因此必须对其进行无害化处理。油基钻屑处理技术主要有热处理法[2-6]、清洗技术[7-9]、超临界萃取技术[10]、微生物法[11-12]、溶剂萃取技术[13]等无害化、减量化处置技术，但是仍然缺乏实用的经济高效处理手段。与钻井固废的无害化处理相比，钻井固废作为资源化原料进行回收利用，可以最大限度地减轻此类固废的环境危害，降低固废处理成本，还能创造一定的经济效益。因此，开展页岩气钻井固废的资源化利用，采用环境友好、技术可行、经济合理的钻井固废回收利用途径，促进油气勘探开发与环境保护、资源回收协调发展，对页岩气行业的可持续发展具有重要意义。对现有页岩气钻井固废的成分及其处理产物进行固废特性的鉴别，是开展钻井固废资源化利用的前提，且将有力推动页岩气勘探开发钻井固废的资源化处理。

1 研究内容与方法

1.1 固废的来源与产生方式

页岩气钻井固废来源于钻井的不同环节，在由上到下的不同钻井段，分别产生清水钻屑、水基钻屑和油基钻屑，其中清水钻屑产生于导管段、一开及二开中上部地层。二开下部地层、三开分别为水基钻井段和油基钻井段，在钻井过程中需要添加专用的水基、油基钻井液，并产生不同性质的钻屑。

钻井现场对不同钻屑进行分类收集，水基钻屑分离后进入钻井液不落地处理系统。油基钻屑经密封收集后，于示范区几个分散处理站内进行油基钻屑的矿物油回收处置。涪陵页岩气田钻井固废产生过程示意见图 1。

油基钻屑中矿物油回收方式为高温热解，矿物油回收后产生一定量的热解灰渣需最终处置。因此，当前涪陵页岩气田亟待资源化处置的 3 类钻井固废分别为清水钻屑、水基钻屑、油基钻屑热解灰渣等。某页岩气井钻井液主要成分一览见表 1。

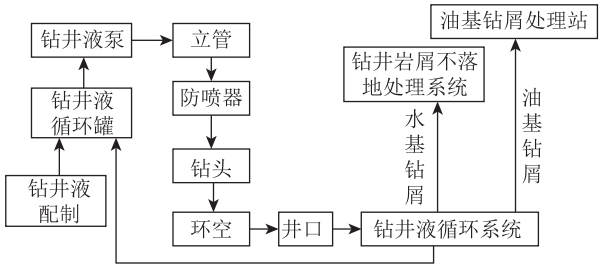


图 1 涪陵页岩气田钻井固废产生过程示意

表 1 某页岩气井钻井液主要成分一览

钻井液	添加剂	主要组成物质
水基钻井液	膨润土	蒙脱石晶胞，含有 Ca、Mg 等阳离子
	低黏降滤失剂	低黏羧甲基纤维素钠盐
	降滤失剂	水解聚丙烯腈-钾盐
	絮凝剂	聚丙烯酰胺(PAM)
	pH 值调节剂	NaOH、Na_2CO_3 等
	堵漏剂	超细碳酸钙
	高黏降滤失剂	高黏度羧甲基纤维素钠
	重晶石粉(加重剂)	$BaSO_4$
油基钻井液	柴油	9～18 个碳原子的烷烃
	乳化剂	表面活性剂混合物
	降滤失剂	腐植酸、木质素等
	润滑剂	非离子表面活性剂混合物
	增黏剂	季铵盐蒙脱石
	封堵剂	高分子聚合物
	$CaCl_2$ 盐水	$CaCl_2$、H_2O
	酸溶性暂堵剂	粉状矿物质、软质纤维等

1.2 危险废物特性鉴别与钻井固废样品选取

对于未知危险废物，必须鉴别其特殊性，以制定正确的处理过程。危险物质的特性鉴别主要包括易燃性、腐蚀性、反应性。本研究对 3 类钻屑类型(清水钻屑、水基钻屑、油基钻屑热解灰渣)按照 GB 5085.1～6—2007 进行危险特性鉴别。在标准温度和压力(25℃，101.3 kPa)下因摩擦或自发性燃烧而起火，经点燃后能剧烈而持续地燃烧并产生危害的固态废物将认定为固态易燃性危险废物。危险废物浸出液 pH≥12.5 或者 pH≤2.0 将认定为具备腐蚀性。具有爆炸性质(如常温常压下不稳定，无引爆条件下发生剧烈变化，或受强起爆剂作用或在封闭条件下加热，能发生爆炸反应的固体废物)、与水或酸接触产生易燃气体或有毒气体、废气氧化剂或有机过氧化物(如对热、振动或

摩擦极为敏感的含过氧基的废有机过氧化物）均为反应性危险废物。

选取不同区域、不同作业单位、不同生产时间的钻屑样品，充分保证样品的代表性，其中清水钻屑选取了两个平台的堆体样品；水基钻屑选取了两个平台的堆体样品；油基钻屑热解灰渣选取了两家油基钻屑热解处理单位的灰渣样品。

1.3 一般工业固废的鉴别

假如 3 类页岩气钻井固废的危险固废特性检测结果表明不具有危险固废的特性，则按照 GB 18599—2001《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》的规定，进行第Ⅰ、Ⅱ类一般工业固废的鉴别，以进一步明确 3 类钻井固废的污染物含量水平，为合理处置此类固废提供科学依据。

2 结果与讨论

2.1 3 类钻井固废基本特性

采用 X 射线荧光光谱分析（XRF）对 3 类钻井固废进行成分测定，结果见表 2。

表 2　3 类钻井固废主要成分一览

主要成分	清水钻屑	水基钻屑	油基钻屑热解灰渣
SiO_2/%	42.98	43.97	55.42
Al_2O_3/%	3.24	2.35	7.9
Fe_2O_3/%	1.50	0.96	2.07
MgO/%	1.01	1.12	1.58
CaO/%	38.03	39.93	7.12
Na_2O/%	0.3	0.15	0.91
K_2O/%	0.55	0.3	1.83
P/‰	0.74	0.45	0.34
S/‰	1.27	3.71	20.44
Cl/‰	3.77	5.73	6.24
Ti/‰	1.526	2.45	26.19
Mn/‰	0.15	0.21	0.46
Sr/‰	1.25	1.88	3.78
Ba/‰	1.91	2.59	95.22
F/‰	0.035	0.59	2.38

3 类钻井固废的主要组成元素包括 Ca、Si、Al、Mg、Fe、Ba、C、O、K、P、S、Cl、Ti、Mn、Sr、Ba、F 等。主要的矿物化学组成 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、MgO、CaO、Na_2O、K_2O 等，其中 SiO_2 的含量最高。水基钻屑和清水钻屑中 CaO 含量都在 30%以上，而油基钻屑热解处理灰渣中的 CaO 含量则较低。Ba 和 S 含量较高，主要是因为钻井过程中添加了大量的重晶石（$BaSO_4$）用作钻井加重剂，井越深加重剂含量越高，Ba 含量与产生该钻井固废的钻井深度相一致。

2.2 危险废物特性鉴别结果

1）氧化性

依据 GB 5085.5—2007《危险废物鉴别标准 反应性鉴别》进行鉴别。固体氧化性检测结果表明：在反应器中，3 类样品所有检测个体均未检测出火焰，可见其不具有易燃性，3 类钻屑氧化性鉴别结果见表 3。

表 3　3 类钻屑氧化性鉴别结果

样品类型	燃烧时间大于 324 s
油基钻屑热解灰渣 1	√
油基钻屑热解灰渣 2	√
清水钻屑 1	√
清水钻屑 2	√
水基钻屑 1	√
水基钻屑 2	√

注：依据 GB 5085.5—2007《危险废物鉴别标准 反应性鉴别》。

2）摩擦感度

摩擦感度是用于测定固体废物中含能材料，如：起爆药、猛炸药、发射药和烟火剂等的机械摩擦敏感度。仪器配备有摩擦装置，在荷重臂上加上所要求的砝码，使磁棒贴在试样上，瓷板自动来回移动，人工观察试样测试现象，根据是否出现“爆炸”“分解”和“无反应”来判定结果。依据 GB 5085.5—2007《危险废物鉴别标准 反应性鉴别》进行鉴别，3 类钻屑摩擦感度测定结果见表 4。

表 4　3 类钻屑摩擦感度测定结果

样品类型	无反应
油基钻屑热解灰渣	√
水基钻屑	√
清水钻屑	√

注：依据 GB 5085.5—2007《危险废物鉴别标准 反应性鉴别》。

3 类页岩气钻屑固废在最大荷载的情况下仍然没有出现“爆炸”或“活化”等情况，表明 3 类页岩气固废均不具有反应性。

3）遇水放气

确定固体废物与水起反应是否会放出危险数量

的可能燃烧的气体，仪器自动测量固体物质遇水放出气体产生速度。仪器均未检测到 3 类钻井固废遇水有反应性气体释放，表明 3 类钻井固废无此类的反应性特性。

4）腐蚀性

按照 GB 5085.1—2007《危险废物鉴别标准 腐蚀性性鉴别》要求，所有 3 类固废样品水平振荡浸出液 pH 值均在 2.5～12.5，因此，3 类钻井固废不具有腐蚀性。

2.3 危险废物毒性鉴别结果

1）浸出毒性

按照 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》要求，采用硫酸硝酸法和专用翻转振荡器进行浸出液的制备，然后检测浸出液中相应的污染物含量。3 类钻井固废的浸出毒性分析表明页岩气的 3 类钻井固废无挥发性有机物和不挥发性有机物。浸出液中含量相对较高的物质为无机物和金属元素，其中 Zn、Ba、Ni 含量检出明显，特别是油基钻屑热解处理灰渣中，其含量相对较高，但仍低于危险固废的限值，3 类钻井固废浸出液中无机元素含量见表 5。在已检测的多个井场样品中，得到的检测结果与表 5 相似。

表 5 3 类钻井固废浸出液中无机元素含量 mg/L

项目	标准限值*	清水钻屑	水基钻屑	油基钻屑热解灰渣
Cu	100	0.040	0.048	0.598
Zn	100	0.613	0.648	12.638
Cr	1	N. D.	0.013	0.887
Ni	5	0.030	0.033	0.914
As	5	N. D.	N. D.	N. D.
Ba	100	0.070	0.145	9.787
Be	0.02	N. D.	N. D.	N. D.
Pb	5	N. D.	N. D.	N. D.
Cd	5	N. D.	N. D.	N. D.
Hg	0.1	N. D.	N. D.	N. D.
Se	1	N. D.	N. D.	N. D.
Ag	5	N. D.	N. D.	N. D.

注：* GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》；N. D. 表示“未检出”。

2）毒性物质含量

根据 3 类钻井固废的浸出液污染物含量特征，参照 GB 5085.6—2007《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》要求，对水基钻屑和油基钻屑热解灰渣两类钻井固废中的典型毒性物质含量进行了检测，结果见表 6。

表 6 水基钻屑与油基钻屑热解灰渣主要污染物含量 mg/L

检测项目	水基钻屑	油基钻屑热解灰渣
菲	0.012	0.06
二氯甲烷	0.007	0.007
对二甲苯	N. D.	0.008
六氯丁二烯	0.006	N. D.
可吸附有机卤素	0.143	0.146
氰化物	N. D.	0.035 4

注：依据 GB 5085.6—2007《危险废物鉴别标准 毒性物质含量鉴别》；N. D. 表示“未检出”。

由表 6 可知，水基钻屑中可检出极少量的多环芳烃（菲）、挥发性有机物（二氯甲烷、六氯丁二烯）和可吸附卤素；油基钻屑热解处理灰渣中可检出极少量多环芳烃（菲）、挥发性有机物（二氯甲烷、对二甲苯）、可吸附卤素和氰化物。其折算含量未超过毒性物质含量鉴别标准。

3）急毒性物质初筛

依据 GB 5085.2—2007《危险废物鉴定标准 急性毒性初筛》、GB/T 21804—2008《化学品 急性经口毒性固定剂量试验方法》，分析测定 3 类钻井固废样品对小鼠造成的半数致死量 LD_{50}。

实验结果如下：3 个样品的给药剂量在 2 000 mg/kg 体重时，受试小鼠 24 h 内均未出现明显中毒及死亡现象，均能健康存活，延长观察期至 14 d，小鼠在 14 d 内均未出现明显中毒及死亡现象，活动正常，受试组与对照组小鼠解剖后均未发现明显器官损伤及病变。

4）生物毒性评价

为评价现有 3 类钻井固废浸出液生物毒性，参照 GB/T 15441—1995《水质 急性毒性的测定 发光细菌法》，以费氏弧菌为模式微生物[14-15]，以 3 类钻井固废浸出液为待测液，开展了相应的生物毒性检测，结果见表 7。

表 7 3 类钻井固废生物毒性检测结果（调节 pH 值 6.0～8.0）

样品	EC_{50}/(mg·L^{-1})	毒性分级
清水钻屑 1	＞25 000	无毒
清水钻屑 2	＞25 000	无毒
水基钻屑 1	＞25 000	无毒
水基钻屑 2	＞25 000	无毒
油基钻屑热解处理灰渣 1	＞25 000	无毒
油基钻屑热解处理灰渣 2	＞25 000	无毒

注：依据 GB/T 15441—1995《水质 急性毒性的测定 发光细菌法》。

由表 7 可知，3 类钻屑类型的浸出液生物毒性均为无毒。

2.4 3 类钻井固废一般工业固废检测结果

一般工业固废的鉴定参照 GB 5086.1—1997《固体废物 浸出毒性浸出方法 翻转法》、HJ 557—2010《固体废物 浸出毒性浸出方法 水平振荡法》制样方法，将获得的浸出液与 GB 8978—1996《污水综合排放标准》进行比较，以确定工业固废等级，清水钻屑、水基钻屑、油基钻屑热解灰渣浸出液检测结果见表 8。

表 8　清水钻屑、水基钻屑、油基钻屑热解灰渣一般工业固废检测结果

项目	最高允许排放浓度*	清水钻屑		水基钻屑		油基钻屑热解灰渣	
		1#	2#	1#	2#	1#	2#
pH 值	6～9	9.31	9.56	8.86	9.15	8.17	8.00
COD_{Cr}/(mg·L^{-1})	500	45.87	53.59	28.88	32.59	96.38	88.57
石油类/(mg·L^{-1})	30	N.D.	N.D.	0.13	0.51	3.74	3.63
总氰化物/(mg·L^{-1})	1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
氨氮/(mg·L^{-1})	50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
磷酸盐/(mg·L^{-1})	1.0	0.19	N.D.	N.D.	0.21	0.01	0.30
Cu/(mg·L^{-1})	2.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.135	0.208
Zn/(mg·L^{-1})	5.0	0.122	0.231	0.654	0.380	3.051	4.691
Mn/(mg·L^{-1})	5.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hg/(mg·L^{-1})	0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
烷基汞	不得检出	N.D.	—	—	—	N.D.	—
Ce/(mg·L^{-1})	0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cr/(mg·L^{-1})	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
As/(mg·L^{-1})	0.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Pb/(mg·L^{-1})	1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ni/(mg·L^{-1})	1.0	0.009	0.006	0.012	0.010	0.150	0.093

注：* GB 8978—1996《污水综合排放标准》；N.D. 表示“未检出”。

由表 8 可以看出，除清水钻屑、水基钻屑浸出液中 pH 值超标以外，其他检测项目均未超过 GB 8978—1996《污水综合排放标准》的限值。根据 GB 18599—2001《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》规定，浸出液检测结果中除 pH 值高于 9.0 以外，其他检测指标均低于第Ⅱ类一般工业固废标准要求。清水钻屑、水基钻屑浸出液 pH 值较高，推测是页岩气钻井过程人为投加的碱液所致。

3　结论与建议

3.1 结 论

本研究以中石化重庆涪陵页岩气田勘探开发产生的 3 类钻井固废为研究对象，检测分析了典型井场 3 类钻井固废的基本特性，分别进行了危险废物毒性鉴别、一般工业固废的鉴别。

1）页岩气开发 3 类钻井固废中，除清水钻屑外，另外两种固废的污染物主要来源于钻井中所添加的成分复杂的钻井液；其次为地层含有的污染物，以及两种钻井固废初步处置过程产生的污染物。

2）页岩气钻井勘探所形成的清水钻屑、水基钻屑及油基钻屑热解灰渣检测结果表明：3 类钻井固废不具有 GB 5085—2007《危险废物鉴别标准》所规定的易燃性、反应性等危险固废特性指标；生物毒性评价结果表明 3 类钻井固废生物毒性远低于危险固废所规定的最低值，水基钻屑和油基钻屑热解灰渣的生物毒性评价结果均为无毒。

3）3 类钻井固废的一般工业固废的鉴别分析表明，浸出液检测结果中除 pH 值高于 9.0 以外，其他检测指标均低于 GB 18599—2001《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》第Ⅱ类一般工业固废标准要求。

3.2 建 议

1）需进一步了解典型页岩气钻井过程所添加的钻井液成分、含量。

2）在现有页岩气钻屑分类处置基础上，强化钻屑的处理措施，如稳定和调节 pH 值。

3）对于钻屑浸出液中有机物的遗传毒性进行持续深入的研究，特别是典型井场环境下，浸出液在实际环境条件胁迫下的生态毒性以及潜在的健康风险，以更加完善页岩气开发过程的环保措施。

参 考 文 献

[1] 王超强,熊德明,梅旭东,等.页岩气水基钻屑制备烧结砖技术及试验[J].中国陶瓷,2016,52(12)56-59.

[2] 郭文辉,孟祥海,肖超,等.热脱附技术处理油基钻屑实验研究[J].油气田环境保护,2018,28(4):38-41.

[3] 柳亚芳.在五大洲处理50万吨油基钻屑的经验[J].国外油田工程,2007,23(7):35-39.

[4] ROBINSON J,KINGMAN S,SNAPE C E,et al. Microwave treatment of oil contaminated drill cuttings-towards a comentcial system[J]. SPE,127064.

[5] HOU Y F,QI S D,YOU H P,et al. The study on pyrolysis of oil-based drilling cuttings by microwave and electric heating[J]. Jounal of environmental management,2018,228(15):312-318.

[6] ROBINSONA J P,KINGMANA S W,SNAPEA,C E,et al. Scale-up and design of a continuous microwave treatment system for the processing of oil-contaminated drill cuttings[J]. Chemical engineering research and design,2010,88:146-154.

[7] 位华,何焕杰,王中华,等.油基钻屑微乳液清洗技术研究[J].西安石油大学学报,2013,28(4):90-93.

[8] 白鹤,武卫锋,翁良宇,等.化学清洗处理高含油率油基钻屑的研究[J].油气勘探与开发,2018,36(3):76-80.

[9] 孙根行,符丹,王丽芳,等.热洗法处理页岩气开采油基钻屑工艺研究[J].现代化工,2017,37(3):104-107.

[10] 李赵,杜国勇,朱盟翔,等.超临界CO_2萃取废弃油基钻屑的实验研究[J].石油与天然气化工,2016,45(3):93-96.

[11] 单海霞,何焕杰,刘晓宇,等.油基钻屑的生物处理[J].江南大学学报,2013,12(4):470-474.

[12] 郁丽萍,吕静,章诗辞,等.页岩气油基钻屑降解菌群的构建及其降解特性[J].环境污染与防治,2018,40(10):1101-1105.

[13] 刘宇程,陈媛媛,梁晶晶,等.复合溶剂萃取法处理油基钻屑实验研究[J].应用化工,2019,48(1):93-96.

[14] 李秀珍,李斌莲,范俊欣,等.油田化学剂和钻井液生物毒性检测新方法及毒性分级标准研究[J].钻井液与完井液,2004,21(6):44-46.

[15] 张妍,周守菊,马云谦,等.钻井液组分及体系生物毒性测试方法研究[J].石油钻探技术,2009,37(8):18-22.

(收稿日期 2020-05-25)
(编辑 王 薇)

(上接第14页)

3 结 论

1)过量浸渍法制得的催化剂试样经X射线衍射分析,催化剂中含有大量的活性组分MnO_2。催化剂的加入使氧化反应比表面积大大提高,促进臭氧的高效分解并产生大量·OH,有利于有机污染物的快速降解,非均相催化臭氧化相比于单独臭氧氧化对钻井废水的COD去除率提高了45.8%。

2)非均相催化臭氧化处理钻井废水切实可行,在最佳条件为: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时,废水COD去除率达到最大,为83.1%。

3)根据重复实验结果,催化剂和系统稳定性几乎不受影响。废水COD值从542.3 mg/L稳定降至93.3 mg/L,达到了GB 8978—1996《污水综合排放标准》一级标准。

参 考 文 献

[1] LU RONGHU,HUANG GUOHE,ZHANG HONGYAN,et al. Treatment of drilling wastewater by combined coagulation-ultraviolet fenton-pressurized biological processes[J]. Journal of environmental engineering,2010,136(3):281-287.

[2] 张淑侠,王振华,吕宁超,等.聚磺钻井废水物化-生物协同处理技术[J].环境工程学报,2015,9(8):3803-3808.

[3] 杨德敏,袁建梅.$O_3/TiO_2/Al_2O_3$处理钻井废水的试验研究[J].工业水处理,2014,34(6):69-72.

[4] 刘宇程,袁建梅.高浓度钻井废水的混凝-催化氧化处理[J].环境工程学报,2013,7(1):108-112.

[5] 陈立荣,李辉,蒋学彬,等.橇装式钻井废水深度连续处理装置及其应用[J].天然气工业,2014,34(4):131-136.

[6] 吴小娟,王兵,杨德敏,等.多相催化臭氧化处理采油废水试验研究[J].水处理技术,2012,38(2):79-83.

[7] 邓凤霞,邱珊,岳秀丽,等.非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水[J].浙江大学学报(工学版),2015,49(3):555-563.

[8] 游洋洋,卢学强,许丹宇,等.多相催化臭氧化水处理技术研究进展[J].环境工程,2014,32(1):37-41.

[9] 张悦,王兵,任宏洋.O_3/Mn_2O_3对钻井废水多相催化臭氧化试验研究[J].环境科学学报,2015,35(10):3185-3192.

[10] SUI MINGHAO,XING SICHU,LI SHENG,et al. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst[J]. Journal of hazardous materials,2012,228(8):227-236.

(收稿日期 2020-09-27)
(编辑 刘晓辉)