

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2015.0075

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

Zhang Y, Wang B, Ren H Y. 2015. Experimental study of O_3/Mn_2O_3 heterogeneous catalytic ozonation on drilling wastewater[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 35(10): 3185-3192

O_3/Mn_2O_3 对钻井废水多相催化臭氧氧化试验研究

张悦¹, 王兵^{1,2,*}, 任宏洋^{1,2}

1. 西南石油大学化学化工学院, 成都 610500

2. 中国石油 HSE 重点实验室西南石油大学研究室, 成都 610500

收稿日期: 2014-07-27 修回日期: 2015-02-07 录用日期: 2015-02-27

摘要: 通过静态试验, 探讨了 Mn_2O_3 催化剂对钻井废水催化臭氧氧化处理效果. 分别考察了催化剂加量、pH 值、反应时间、反应温度和强化剂对钻井废水 COD 去除率的影响, 通过正交试验得到了最佳工艺条件, 对钻井废水氧化过程中的产物进行了分析, 并探讨了 Mn_2O_3 催化剂的稳定性. 结果表明: Mn_2O_3 加量从 $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率由 43.6% 增加到 54.3%; pH 分别为 5、11 时, COD 去除率分别为 45.4% 和 64.3%; 反应温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, COD 去除率最高达到 59.1%; 随着反应时间的延长, COD 去除率也随之增加, 反应时间为 40 min 时, COD 去除率达到 85.3%; 由正交试验得知影响因素的主次关系为催化剂加量 > 反应 pH > 反应温度 > 反应时间, 最佳处理工艺条件为催化剂加量 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 值 11, 反应温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 35 min; 在 25 min 时, Ca^{2+} 的引入使 COD 去除率增大了 7.1%; 钻井废水中的有机物得到降解和矿化; Mn_2O_3 催化剂重复使用 10 次后, 对钻井废水 COD 降解率影响不大, 锰离子的溶出量在反应 15 min 后稳定在 $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Mn_2O_3 催化剂稳定性较好.

关键词: Mn_2O_3 催化剂; 钻井废水; 臭氧; 多相催化

文章编号: 0253-2468(2015)10-3185-08 中图分类号: X703 文献标识码: A

Experimental study of O_3/Mn_2O_3 heterogeneous catalytic ozonation on drilling wastewater

ZHANG Yue¹, WANG Bing^{1,2,*}, REN Hongyang^{1,2}

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500

2. China Petroleum Key Laboratory of HSE, Research Laboratory of Southwest Petroleum University, Chengdu 610500

Received 27 July 2014; received in revised form 7 February 2015; accepted 27 February 2015

Abstract: By static test, the effect of catalyst Mn_2O_3 on the ozonation of drilling wastewater was investigated. The influence of the catalyst quantity, pH value, reaction time, reaction temperature and enhancer on drilling wastewater COD removal efficiency were studied. The optimum process condition was obtained by using orthogonal experiment. The products in the process of drilling wastewater oxidation and the stability of Mn_2O_3 catalyst was analyzed. The results showed that when dosage of Mn_2O_3 was increased from $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ to $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the COD removal rate increased from 43.6% to 54.3%; When pH were 5 and 11, COD removal rate were 45.4% and 64.3% respectively. When the reaction temperature was $20\text{ }^\circ\text{C}$, the highest COD removal rate reached 59.1%. With the extension of reaction time, the COD removal rate was increased. And when the reaction time was 40 min, the COD removal rate reached 85.3%. The significance of influence factors analyzed by orthogonal experiment was in the following order: catalyst dosage > pH > reaction temperature > reaction time, and the optimum conditions were catalyst dosage $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 11, reaction temperature $25\text{ }^\circ\text{C}$, reaction time 35 min. At the time of 25 min, COD removal rate increased 7.1% by the introduction of Ca^{2+} . The degradation and mineralization of the organic matter in drilling wastewater can be achieved. Mn_2O_3 catalyst after reuse ten times did not have obvious affect on the degradation rate of the drilling wastewater COD. The dissolubility dosage of manganese ion was $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ after 15 min. The performance of Mn_2O_3 catalyst is stable.

Keywords: Mn_2O_3 catalyst; drilling wastewater; ozone; heterogeneous catalytic

基金项目: 中石油科技管理部科技开发项目“公司发展战略与科技基础工作决策支持研究”基金项目(No.2011D-5008-01); 西南石油大学大学生开放实验基金项目(No.KSZ13065)

Supported by the Development Project “Company Development Strategy and Technology Based Decision Support Research” of Science and Technology Department of CNPC(No.2011D-5008-01) and Southwest Petroleum University College Students Experimental Project(No.KSZ13065)

作者简介: 张悦(1989—), 女, E-mail: 137621216@qq.com; * 通讯作者(责任作者), E-mail: wangb@swpu.edu.cn

Biography: ZHANG Yue(1989—), female, E-mail: 137621216@qq.com; * **Corresponding author**, E-mail: wangb@swpu.edu.cn

1 引言 (Introduction)

钻井污水(童富良, 2008; Guo *et al.*, 2013; 吴新民等, 2013; 王慧云等, 2011) 是钻井作业过程中产生的一种特殊工业废水, 含有石油、重金属盐类、难降解的有机物、泥沙、细菌等有毒有害物质, 具有复杂性、多变性、分散性等特点, 其呈黑褐色不透明的胶体状态, 有浓厚的刺鼻气味和腐臭味. 臭氧催化氧化 (Hu *et al.*, 2008; Kwong *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2009) 技术由于具有能耗低、降解效率高和不造成二次污染等优点, 已成为去除钻井废水中难降解有机污染物的高效处理技术(魏令勇等, 2013). 由于催化剂的种类繁多, 不同种催化剂就表现出不同的催化活性(卢堂俊等, 2010; 王美艳等, 2009; 岳琳等, 2013). 为此, 应从某种特定的催化剂及实验研究对象的特征或废水水质情况等方面进行深入研究, 为废水处理工艺提供有价值的依据.

本研究基于 Mn_2O_3 的催化氧化特性, 以钻井废水为处理对象, 考察 Mn_2O_3 催化剂加量、pH、反应温度、反应时间和强化剂的引入对钻井废水催化臭氧氧化效果的影响, 通过正交试验得出最佳的处理工艺条件, 以及对 Mn_2O_3 催化剂的稳定性能进行了研究, 也为工业应用提供基础.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料

钻井废水取自四川某气田, COD 为 $8764.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 经过混凝预处理后用于试验研究, 经过预处理的水质指标如表 1 所示. 臭氧由臭氧发生机现场制备, 以纯度为 99.99% 的氧气为气源, O_3 浓度为 $85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 采用 2% 的 KI 溶液吸收臭氧尾气. Mn_2O_3 催化剂由实验室采用沉淀-烧法制备, 在反应沉淀时间为 1 h、焙烧温度为 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间为 4 h, 通过 XRD 表征得到主晶相结构为 Mn_2O_3 的催化剂, 并且通过 BET 比表面积测定其比表面积为 $184.5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、孔隙度为 66.78%, 为不规则细小颗粒状. 试验中所使用的硫酸亚铁、硫酸汞、浓硫酸、重铬酸

表 1 预处理后钻井废水的水质指标

指标	COD/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Cl^- / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	色度	pH
结果	542	1248.6	80	7.6

钾、硫酸亚铁铵、等均为分析纯, 由成都科龙化工试剂厂生产.

2.2 实验装置与方法

臭氧经微孔曝气头通入高为 600 mm, 直径为 40 mm, 有效容积为 700 mL 的自制有机玻璃反应器, 实验装置如图 1 所示. 自来水为循环冷却介质. COD(化学需氧量)的测定采用 GB11914-89—重铬酸钾法. 中间产物的测定采用 Aglient 7890/5975C GC/MS, DB-5 ms 色谱柱(规格为 $30 \text{ m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.25 \text{ } \mu\text{m}$) 进行分析, 取进样量为 $1 \text{ } \mu\text{L}$, 采用恒压模式, 不分流进样. 升温程序: 初始温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 2 min; 以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 $120 \text{ }^\circ\text{C}$; 以 $15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升至 $270 \text{ }^\circ\text{C}$, 保持 15 min. 进样口温度 $280 \text{ }^\circ\text{C}$, 离子源温度 $280 \text{ }^\circ\text{C}$, 质谱扫描离子范围为 $35 \sim 600 \text{ amu}$, 全扫描模式, 溶剂延迟 3 min.

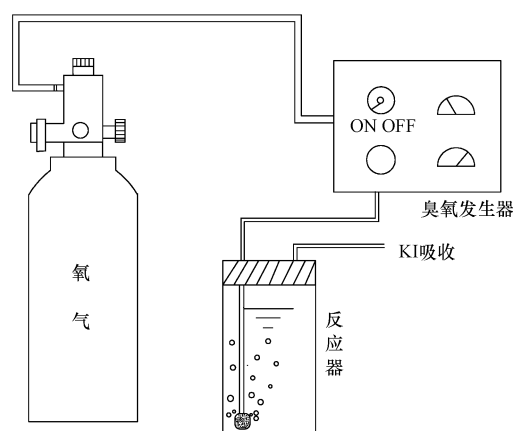


图 1 实验装置图

Fig.1 The chart of experimental apparatus

3 结果与讨论 (Results and discussion)

3.1 催化剂加量对 COD 去除率的影响

考察不同催化剂投加量对 Mn_2O_3 催化臭氧氧化去除 COD 的影响, 实验结果见图 2. 随着催化剂投加量的增加, COD 去除率也随之增加, 当催化剂投加量分别为 25、50、 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD 的去除率分别为 43.6%、54.3% 和 48.1%, 比单独臭氧氧化分别提高了 6%、15.7% 和 10.5%.

在催化剂为低剂量的条件下, COD 去除率是随着催化剂的增加而增大. 催化剂投加量的增大, 在反应体系中将存在着更大的比表面积和更多的表面活性位置, 能够增强催化剂对臭氧和有机物的吸附作用并能产生更多的羟基自由基, 使 COD 去除率增大 (Shahamat *et al.*, 2014). 但当催化剂投加量增加

至 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,使得短时间内反应体系中产生的羟基自由基浓度激增,过多的羟基自由基之间会产生猝灭,导致羟基自由基总量降低,从而 COD 去除率反而下降(戚霁等,2013).可见,催化剂投加量存在一个最佳值为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

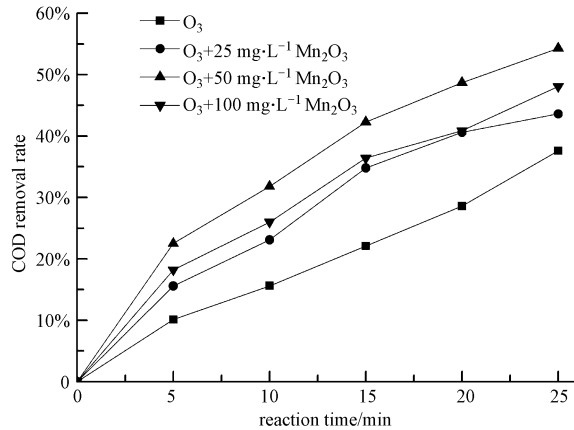


图2 Mn_2O_3 加量对 COD 去除率的影响

Fig.2 Effect of Mn_2O_3 catalyst concentration on COD removal rate

3.2 pH 对 COD 去除率的影响

反应体系 pH 的不同会影响反应体系总羟基自由基的产生量,从而导致非均相催化臭氧氧化的处理效果不同.在催化剂投加量为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,考察 pH 分别为 5、7、9、11 时, Mn_2O_3 催化臭氧氧化对 COD 去除率的影响,实验结果如图 3 所示.

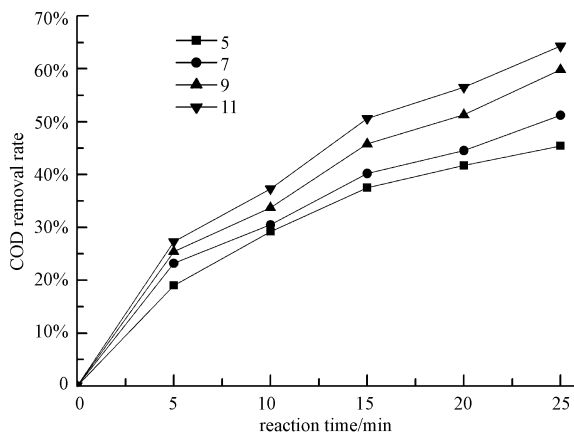


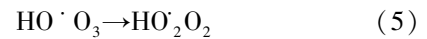
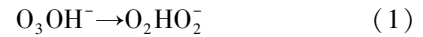
图3 pH 对 COD 去除率的影响

Fig.3 Effect of pH on COD removal rate

反应 25 min, pH 为 5、7、9、11 时,钻井废水的 COD 去除率分别达到 45.4%、51.2%、59.8%、64.3%,随着 pH 值的不断升高,钻井废水的 COD 去除率不断升高.

在臭氧的链式反应中,氢氧根可作为引发剂引

发 O_3 分解:



臭氧在水中循环链式分解产生超氧自由基、超氧化氢自由基、氢化臭氧自由基、氧分子、羟基自由基和臭氧羟基自由基等中间态的高活性自由基.由上式可以看出, OH^- 可以促进臭氧的链式分解,增加 $\cdot OH$ 的生成量.因此, pH 升高意味着更多的氢氧根,有利于臭氧的分解,促进臭氧分解生成氧化性更高且非选择性的羟基自由基,使钻井废水中有机污染物得到氧化去除.

3.3 反应温度对 COD 去除率的影响

臭氧的分解和溶解度都随着温度的不同而变化,为了考察反应体系温度对催化臭氧氧化钻井废水的影响,对反应体系温度为 10、20、30、40 $^{\circ}C$ 时,钻井废水的 COD 去除率进行了研究,实验结果见图 4.

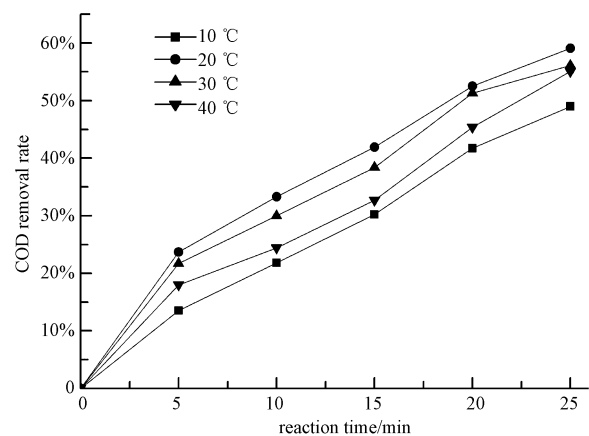


图4 温度对 COD 去除率的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on COD removal rate

不同反应体系温度下,非均相催化臭氧氧化钻井废水 COD 去除率都随着反应时间的延长而增大,随着温度的升高呈现先增加后下降的趋势.在反应时间为 25 min,反应体系温度为 10、20、30、40 $^{\circ}C$ 时,非均相催化臭氧氧化处理钻井废水 COD 去除率分别为 49%、59.1%、56.1% 和 55.1%.水体温度为 20 $^{\circ}C$ 时,处理效果最佳.

当反应体系温度太低时,臭氧的分解速率和催化剂活性都有所下降,影响催化臭氧氧化反应.反应体系温度的升高有利于参与催化臭氧反应的分子活化能的降低,从而加快臭氧氧化的反应速率,臭

氧分子的分解速率也随着水温的升高而加快,更有利于产生羟基自由基降解钻井废水中的 COD.但当反应体系温度过高时,臭氧在催化剂吸附之前就已经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羟基自由基,从而影响催化臭氧氧化反应对有机物的去除效果(张莉莉,2012).因此,非均相催化臭氧氧化反应中存在一个最佳反应温度.从实验中可知,非均相催化臭氧氧化处理钻井废水的最佳反应温度为 20 ℃.

3.4 反应时间对 COD 去除率的影响

在臭氧浓度和臭氧流量固定的条件下,不同的反应时间即臭氧投加量不同,对非均相催化臭氧氧化技术处理钻井污水的效果也不同.选取单一因素考察得出的最佳条件下:臭氧流量 $0.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,催化剂加量 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应 pH 为 11,反应温度为 20 ℃,搅拌强度为 $700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,运用非均相催化臭氧氧化技术处理钻井污水,测定不同反应时间点的 COD 值,考察非均相催化臭氧氧化处理钻井污水的最佳反应时间.

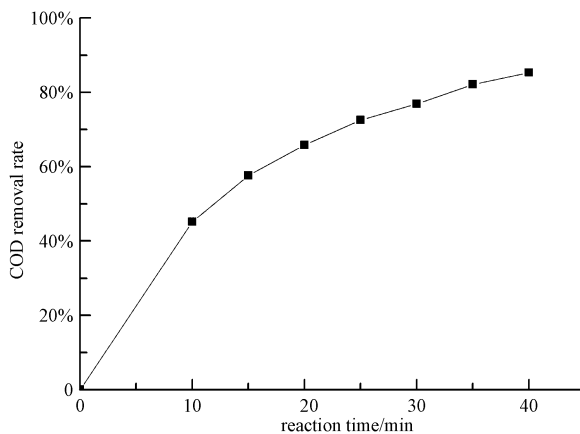


图 5 反应时间对 COD 去除率的影响

Fig.5 Effect of reaction time on COD removal rate

表 2 液相中 O_3 浓度随时间的变化

Table 2 O_3 concentration change in the liquid over time

反应时间/min	0	5	10	15	20
液相中 O_3 浓度/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	7.5	7.0	7.1	6.9	7.3

得出处理钻井污水的最优反应时间,对非均相催化臭氧氧化技术在实际应用中有着重要意义,是设计非均相催化臭氧氧化处理钻井污水处理工艺的重要参数,反应时间的多少,决定了整个工艺的处理能力和处理过程的停留时间.由表 2 看出,在臭氧氧化过程中液相中臭氧浓度保持不变,这是因为实验

是在连续曝气的条件下进行的.因此,最佳反应时间是在液相中臭氧浓度一定的情况下进行考察.图 5 所示,随着反应时间的增加,钻井污水的 COD 不断下降,COD 去除率不断升高,在氧化反应时间为 40 min 时,钻井污水的 COD 降到 $79.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,COD 去除率达到 85.3%,在 35 min 和 40 min 时,COD 去除率分别为 82.1%和 85.3%,提高了仅仅 3.2%.说明在非均相催化臭氧氧化处理钻井污水的过程中,氧化反应时间越长即臭氧投加量增加,臭氧氧化效率越高.但是随着时间的增加,COD 在单位时间内降低的越来越少,臭氧利用效率下降.这是因为初期污染物浓度高,氧化剂与污染物接触密切,部分物质被氧化成为 CO_2 , CO_2 在水中形成 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 都是较强的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂,两者共同作用使 $\cdot\text{OH}$ 减少,导致 COD 去除效率降低(王利平等,2013);另外,非均相催化臭氧氧化过程中大分子有机物被氧化成为小分子的酸和醇等有机物,而臭氧与其反应的速率较慢,在反应初期,催化剂表面活性位点较多,臭氧被分解为羟基自由基的浓度较大,COD 降低幅度也比较大,随着反应时间的延长,催化剂表面活性位点被前期分解得到的小分子吸附,进而 COD 去除率下降速率变小.因此,考虑到非均相催化臭氧氧化处理钻井污水的去除效率和经济成本,选择非均相催化臭氧氧化处理钻井污水的最佳反应时间为 35 min.

3.5 催化臭氧氧化过程中影响因素的正交试验

影响非均相催化臭氧氧化处理钻井污水处理效果的因素主要包括催化剂加量、反应 pH、反应温度、反应时间(臭氧加量)等.实验进行了非均相催化臭氧氧化处理钻井污水影响因素的正交实验,得出非均相催化臭氧氧化处理钻井污水的最佳处理工艺.反应条件:臭氧浓度为 $85 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,搅拌速度为 $700 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,臭氧流量为 $0.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.其正交实验的因素水平如表 3 所示,实验结果如表 4 所示.

表 3 非均相催化臭氧氧化处理钻井污水影响因素水平表

Table 3 Factors affecting level table of heterogeneous catalytic ozonation on drilling wastewater

	1	2	3
催化剂加量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ (A)	25	50	75
反应 pH (B)	10	11	12
反应温度/ $^{\circ}\text{C}$ (C)	15	20	25
反应时间/min(D)	30	35	40

由表 4 可以看出,催化剂加量为非均相催化臭氧氧化处理钻井污水中最关键的影响因素,上述各影响

因素的主次关系依次为: 催化剂加量 > 反应 pH > 反应温度 > 反应时间. 非均相催化臭氧氧化技术处理钻井污水的最佳处理工艺组合为 $A_2B_2C_3D_2$, 即: 在催化剂加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应 pH 为 11, 反应温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 35 min 条件下, 非均相催化臭氧氧化技术处理钻井污水的效果最好, 能够达到对 COD 去除的最好效果.

表 4 非均相催化臭氧氧化处理钻井污水影响因素正交实验结果
Table 4 Orthogonal experiment results of heterogeneous catalytic ozonation on drilling wastewater

	1(A)	2(B)	3(C)	4(D)	COD 去除率
1	1	1	1	1	62.4%
2	1	2	2	2	68.2%
3	1	3	3	3	63.8%
4	2	1	2	3	78.9%
5	2	2	3	1	82.8%
6	2	3	1	2	77.9%
7	3	1	3	2	74.5%
8	3	2	1	3	76.9%
9	3	3	2	1	71.8%
K_1	194.4	215.8	217.2	217	
K_2	239.6	227.9	218.9	220.6	
K_3	223.2	213.5	221.1	219.6	
k_1	64.8	71.9	72.4	72.3	
k_2	79.9	75.9	73	73.5	
k_3	74.4	71.2	73.7	73.2	
R(极差)	15.1	4.7	1.3	1.2	

3.6 催化强化剂对催化臭氧氧化的影响

在非均相催化臭氧氧化处理钻井污水中, 有机物与臭氧或羟基自由基的氧化降解过程中会产生部分的 CO_2 , CO_2 溶解于水中形成 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- , 这两种离子都是羟基自由基的抑制剂 (王群等, 2010), 它们的存在势必抑制臭氧向羟基自由基的分解转化, 影响非均相催化臭氧氧化的处理效果. 因此, 引入能够去除水体中形成的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的某种物质, 将会强化非均相催化臭氧氧化处理钻井污水的效果.

实验测定了随着反应时间的延长, 反应体系中 CO_3^{2-} 浓度的变化, 由图 6 可以看出, CO_3^{2-} 浓度随着反应的进行而增大, 进而与 $\cdot\text{OH}$ 反应影响处理效果. 实验进一步以 Ca^{2+} 为强化剂, 考察 Ca^{2+} 的引入对非均相催化臭氧氧化处理钻井污水效果的影响. 调节 pH 为 11, 加入 Ca^{2+} , 反应温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 催化剂加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 臭氧流量为 $0.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, 分别在 5、10、

15、20、25 min 时间点取样, 测定水样的 COD, 实验结果如图所示.

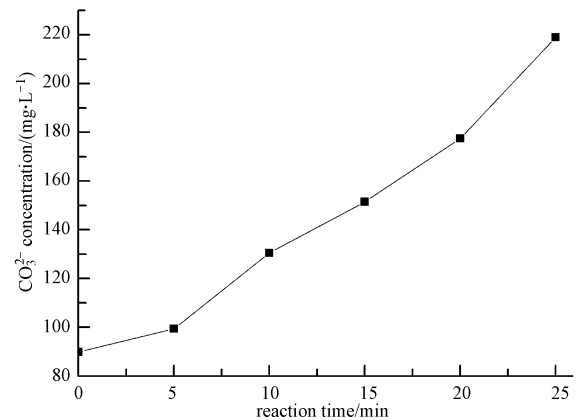


图 6 CO_3^{2-} 浓度随时间的变化

Fig.6 The change of CO_3^{2-} concentration over time

由图 7 可以看出, 引入强化剂后, 钻井污水 COD 的去除率有一定幅度的提高. 在反应前 15 min, COD 去除率的提高效果不是很明显, 只有略微的上升, 在反应 20、25 min 时, COD 去除率分别提高了 4.8% 和 7.1%. 由于臭氧或羟基自由基与有机物的反应需要一定的历程, 在反应初期生成的 CO_2 少, 产生 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 等羟基自由基的抑制剂也较少, 因此在初期不会较大地影响非均相催化臭氧氧化的反应. 在氧化反应进行到一定程度后, 一些有机物被完全氧化降解为 CO_2 和 H_2O , 羟基自由基的抑制剂出现, 就会导致非均相催化臭氧氧化处理钻井污水 COD 的去除率降低, 强化剂 Ca^{2+} 的存在能够很好的与 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 结合并将其去除, 从而进一步提高非均相催化臭氧氧化的去除效果.

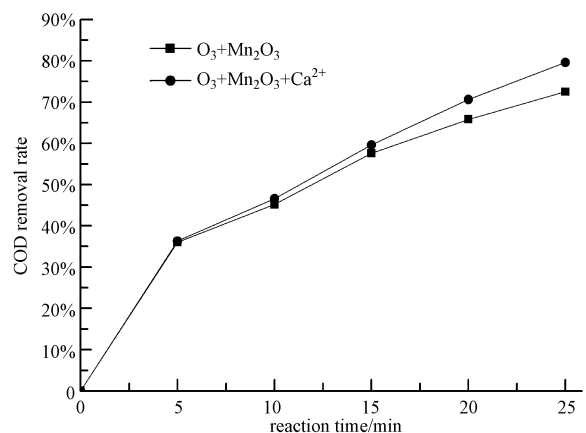


图 7 Ca^{2+} 对 COD 去除率的影响

Fig.7 Effect of Ca^{2+} on COD removal rate

3.7 钻井污水氧化产物的测定

在非均相催化臭氧氧化处理钻井污水的实验过程中,分别对氧化 0、10、20 min 的水样进行紫外分光光度和 GC-MS 分析,其谱图如下所示。

由图 8 可知,原水在 190~215 nm 内有较多吸收带,在 280 nm 附近有吸收带,说明钻井废水中可能存在醛、酮、羧酸及其衍生物等不饱和杂原子的化合物,如—NO₂、—C=O、—CHO 等基团化合物,饱和烷烃类化合物以及封闭共轭体系的芳香环结构化合物.经过非均相催化臭氧氧化处理后,280 nm 处的吸收带消失,且随着反应时间的延长,近紫外区吸收带数减少,在 220~350 nm 内无吸收,说明氧化处理后芳香族、不饱和杂原子化合物消失,该体系化合物是脂肪烃、脂环烃或他们的简单衍生物,在 190 nm 处有近紫外末端强吸收,可知体系中可能存在饱和烷烃化合物。

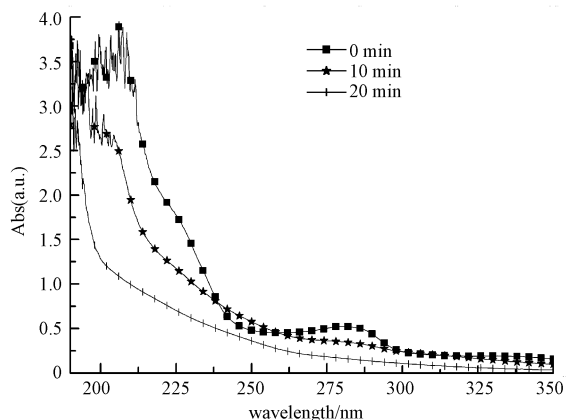


图 8 钻井污水氧化过程的紫外分析谱图

Fig.8 Uv spectra of drilling wastewater during oxidation process

图 9 为钻井废水催化臭氧氧化过程中的质谱图,由图可知原水中的主要物质为苯并二氧杂苯($m/z = 78$),随着反应时间的延长,苯并二氧杂苯被降解.反应 10 min 时,检测到中间产物庚醛($m/z = 70$)、5-甲基-3-己酮($m/z = 43$)、己醛($m/z = 56$)、硝基苯($m/z = 77$)等;反应 20 min 时,苯并二氧杂苯、庚醛等响应度均较低,说明有机污染物基本得到降解。

由此可得,在非均相催化臭氧氧化处理钻井污水过程中,钻井污水的物质结构发生了变化,其共轭双键转化为饱和烷烃,使得钻井污水 COD 值降低,钻井污水的有机物得到了矿化和降解。

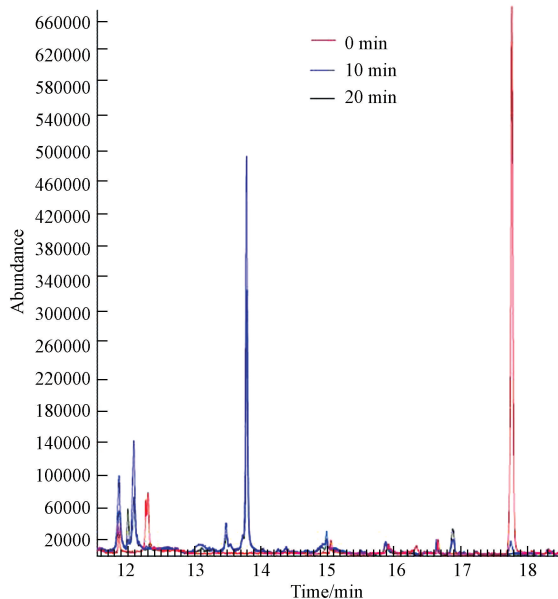


图 9 钻井污水氧化过程的 GC-MS 图

Fig.9 GC-MS analysis of drilling wastewater after oxidation process

3.8 催化剂的稳定性能研究

实验考察催化剂的重复利用性和稳定性,按照非均相催化臭氧处理钻井废水的最佳工艺条件:臭氧流量 $0.1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,催化剂加量 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,反应 pH 为 11,反应温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 35 min,重复利用催化剂,测定其对钻井废水 COD 的去除率,以及锰离子的溶出情况,实验结果如图所示。

由图 10 可以看出,随着催化剂利用次数的增加,COD 的去除率没有较大的变化,在氧化反应进行 35 min 时,第 1 次、第 5 次和第 10 次重复利用的催化剂对钻井污水 COD 的去除率分别为 82.1%、81%和 81.6%.说明催化剂的利用次数对非均相催

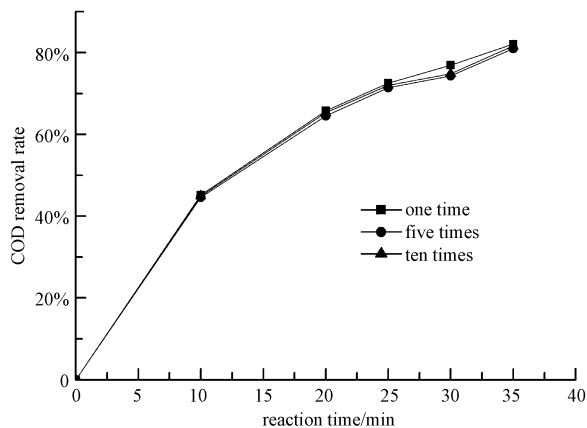


图 10 催化剂重复利用次数对钻井污水 COD 去除率的影响

Fig.10 Effect of catalyst recycle number on drilling wastewater COD removal rate

化臭氧化处理钻井污水的效果几乎没有影响。

由图 11 可知,反应体系溶液中的 Mn 离子在非均相催化臭氧化过程中有一定的流失,随着氧化时间的增加,催化剂的流失量先增加,后趋于稳定,在氧化反应达到 15 min 后,催化剂流失量趋于稳定。分析其原因为:催化剂活性组分的流失包括制备过程中吸附 Mn 离子的流失和自身组分 Mn 离子的流失,由于在催化剂制备的反应沉淀过程中,吸附有少量的 Mn 离子,导致反应体系溶液中的 Mn 离子含量升高,但随着吸附的 Mn 离子扩散完全后,溶液中的 Mn 离子含量不再增加,催化剂中的活性组分 Mn 离子没有随着反应时间的增加而出现流失,并没有影响到催化剂的催化效果,催化效果还是明显增加。说明活性组分的流失对催化剂的性能影响较小,能够稳定的催化臭氧的分解,强化非均相催化臭氧化的处理效果。因此,催化剂的重复利用性和稳定性很强,催化剂的稳定性和重复利用性可以保证非均相催化臭氧化技术的处理效果,为其在实际工程中应用提供强有力的支撑。

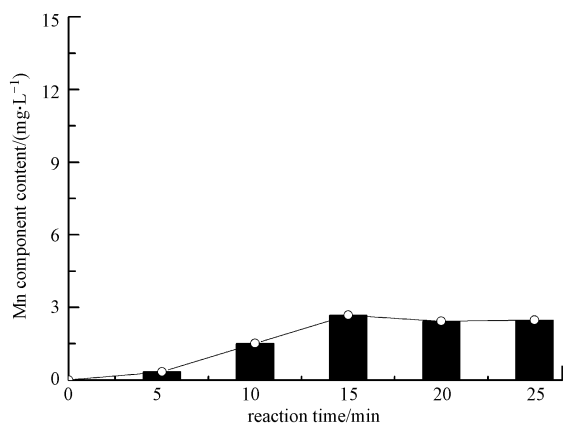


图 11 锰离子溶出情况

Fig.11 The situation of manganese ion dissolution

4 结论 (Conclusions)

1) 与单独臭氧对比,催化剂 Mn_2O_3 的加入明显提高了钻井废水 COD 去除率。当 Mn_2O_3 投加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, COD 去除率达到 54.3%, 比单独臭氧氧化提高了 16.7%。且随着 Mn_2O_3 投加量的增加, COD 去除率呈现先上升后下降的趋势。pH 对非均相催化臭氧化有较大的影响, 当 pH 分别为 5、11 时, COD 去除率分别为 45.4%、64.3%。体系温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, COD 去除率最大为 59.1%, 且随着反应时间的延长, COD 去除率也随之增大。

2) 通过正交试验, 得出非均相催化臭氧化处理钻井废水中各影响因素的主次关系为: 催化剂加量 > 反应 pH > 反应温度 > 反应时间; 最佳工艺条件为: 催化剂加量为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应 pH 为 11、反应温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 35 min。

3) 在非均相催化臭氧化处理钻井污水过程中, Ca^{2+} 的引入使 COD 去除率提高了 7.1%。在催化臭氧化构成中产生了羟基自由基抑制剂 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- , Ca^{2+} 的加入可以有效消耗掉 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- , 从而强化了非均相催化臭氧化效果。

4) 钻井废水在催化臭氧化处理过程中, 物质结构发生了变化, 其共轭双键转化为饱和烷烃, 有机物得到了矿化和降解。

5) Mn_2O_3 在被重复使用 10 次后, 在最佳工艺条件下, 对钻井废水 COD 去除率达到 81.6%, 与被第 1 次使用的 COD 去除率 82.1% 相差不多; 反应 15 min 后, 锰离子的溶出量达到稳定, 且小于 $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明催化剂的稳定性和重复利用性都很强, 能在较长时间下强化非均相催化臭氧化反应, 催化剂具有持久性和稳定性。

责任作者简介: 王兵, 男, 教授。长期从事油气田勘探开发过程中生态环境保护、清洁生产、污染物减量化与无害化处理等方面教学科研工作。西南石油大学教学名师, CNPC 西南石油大学 HSE 重点研究室负责人, 成都市安全生产监督管理委员会特聘专家。E-mail: wangb@swpu.edu.cn。

参考文献 (References):

- Guo J X, Cui Y J, Cao J J. 2013. Treatment of drilling wastewater from a sulfonated mud system[J]. *Petroleum Science*, 10(1): 106-111
- Hu C, Xing S T, Qu J H, et al. 2008. Catalytic ozonation of herbicide 2, 4-D over cobalt oxide supported on mesoporous zirconia[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(15): 5978-5983
- Kwong C W, Chao C Y H, Hui K S, et al. 2008. Catalytic ozonation of toluene using zeolite and MCM-41 materials [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(22): 8504-8509
- Li Y, Chun H, Yu L N, et al. 2009. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 43(7): 2525-2529
- 卢堂俊, 李剑超, 孙洪霞, 等. 2010. CWPO 催化剂的制备及对直接紫 D-BL 染料废水的脱色 [J]. *中国环境科学*, 30(9): 1213-1218
- 戚霖, 邓慧萍, 刘浩. 2013. 应用铈-活性炭催化剂的臭氧催化氧化工艺处理水中的茈和茈萸 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 51(6): 1200-1206
- Shahamat Y D, Farzadkia M, Nasser S, et al. 2014. Magnetic

- heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater [J]. *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 12(1): 1-12
- 童富良. 2008. 钻井废水处理研究[J]. *天然气与石油*, 26(1): 64-66
- 王慧云, 全先高, 石茂建, 等. 2011. PAFSi-PAM⁺-CTAB 复合体系在胜利油田钻井废水处理中的应用[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 35(3): 163-167
- 王利平, 倪可, 郭宇川, 等. 2013. 超声-非均相催化臭氧氧化处理印染废水试验研究[J]. *工业给排水*, 39(9): 137-141
- 王美艳, 朱天乐, 樊星. 2009. 低浓度苯系物在室温下的 MnO_x/Al₂O₃ 催化 O₃ 氧化[J]. *中国环境科学*, 29(8): 806-810
- 王群, 杨一, 刘娟昉, 等. 2010. 二氧化铈催化分解水中臭氧的性能研究[J]. *中国给水排水*, 26(11): 130-132
- 魏令勇, 马静园, 刘月佳. 2013. 臭氧多相催化氧化预处理石油炼制污水[J]. *石油化工*, 42(2): 210-215
- 吴新民, 胡翠玲, 薛晨, 等. 2013. 陕北钻井废水深度处理试验研究[J]. *水处理技术*, 39(11): 120-124
- 岳琳, 王开红, 郭建博, 等. 2013. 多金属硝酸盐电催化降解染料废水的研究[J]. *中国环境科学*, 33(1): 88-94
- 张莉莉. 2012. 臭氧-催化协同脱除挥发性有机物的试验研究[D]. 杭州: 浙江大学