



文章栏目：固体废物处理与资源化

DOI 10.12030/j.cjee.201903064

中图分类号 X741

文献标识码 A

陈红硕, 刘阳生. 逆流萃取+臭氧氧化联合工艺处理油基岩屑的效果[J]. 环境工程学报, 2020, 14(1): 209-216.

CHEN Hongshuo, LIU Yangsheng. Effect of countercurrent extracting+ozone oxidation combined process treating oil-based cuttings[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(1): 209-216.

逆流萃取+臭氧氧化联合工艺处理油基岩屑的效果

陈红硕, 刘阳生*

北京大学环境科学与工程学院, 北京 100871

第一作者: 陈红硕(1988—), 男, 博士研究生, 工程师。研究方向: 固废处置。E-mail: chenhongshuo2011@163.com

*通信作者: 刘阳生(1968—), 男, 博士, 教授。研究方向: 固废处理与资源化。E-mail: yliu@pku.edu.cn

摘要 为解决页岩气开采过程中产生的油基岩屑的资源化、无害化处理问题, 采用逆流萃取+臭氧氧化联合的方法对其进行处理, 并分别对逆流萃取、臭氧氧化环节的工艺参数进行了优化。结果表明, 在最优条件下, 经过处理后的油基岩屑的含油率可由原始的 39.42% 降低到 0.18%, 达到了 GB 4284-2018 中规定的处置要求, 处理过程中回收的油分可重新用于配制钻井液。通过对油基岩屑固相的表征, 发现其具备臭氧催化氧化催化剂的明显特征, 是一种天然的臭氧催化氧化催化剂, 并从反应动力学角度对臭氧氧化环节的反应特性进行了定量分析。结果表明, 其满足一级反应动力学特征, 反应活化能为 $6.194 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。以逆流萃取+臭氧氧化为核心的联合工艺为油基岩屑的资源化、无害化处理提供了参考。

关键词 逆流萃取; 臭氧氧化; 油基岩屑; 反应动力学; 活化能

在页岩气的开采过程中, 产生了大量的油基岩屑, 典型单井产生的油基岩屑可高达 $150\sim 220 \text{ m}^3$ ^[1]。由于油基岩屑中含有多环芳烃、重金属、蒽、茈、酚类等物质^[2], 在长期堆放而不及时的情况下, 会对周边的地下水、土壤以及大气产生严重污染, 从而可进一步影响动植物的正常生长及人类的健康^[3]。我国已将其列入《国家危险废物目录》, 隶属于其中的 HW08 大类^[4]。油基岩屑的高效、环保处理已成为制约页岩气开采的一个重要因素^[3]。

在油基岩屑处理领域, 目前常见的处理工艺主要包括焚烧处理工艺^[5-6]、热脱附处理工艺^[7-8]、热水洗处理工艺^[9-10]以及萃取处理工艺^[11-12]等 4 种工艺。相比较而言, 焚烧处理工艺不能实现对油基岩屑中油分的回收利用, 造成资源的浪费, 且在焚烧过程中会产生 NO_x 、 SO_x 等二次污染物^[12]; 热脱附工艺存在着易结焦、能耗高且经其处理后的油基岩屑无合理用途等缺陷^[1]; 单纯热水洗工艺仅能实现油基岩屑的资源化、减量化目标, 难以达到无害化的处理要求^[10]; 传统的萃取工艺存在着溶剂用量大、运行成本高且处理后的油基岩屑无法满足无害化目标等不足^[10-11]。开发一种高效、环保且可实现资源化与无害化双重目标的油基岩屑处理技术已成为油基岩屑处理领域的一个关键难题^[1]。

收稿日期: 2019-03-09; 录用日期: 2019-05-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21077002)

为解决油基岩屑的资源化、无害化处理问题,研究了以逆流萃取+臭氧氧化为核心的联合工艺的处理效果,并分别对逆流萃取、臭氧氧化环节的工艺参数进行了优化。结果表明,在最优条件下,经过处理后的油基岩屑的含油率可由原始的39.42%降低到0.18%,达到了GB 4284-2018中规定的处置要求^[13],处理过程中回收的油分可重新用于配制钻井液。以逆流萃取+臭氧氧化为核心的联合工艺为油基岩屑的资源化、无害化处理提供了一种参考。

1 材料与方法

1.1 实验原料

实验的主要原料包括氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、正己烷(C_6H_{14})、甲苯(C_7H_8)、碳酸钠(Na_2CO_3),均为分析纯;四氯化碳(CCl_4)为色谱级;石油醚、石脑油,均为工业级;所用油基岩屑来源于某页岩气开采井场。

1.2 实验装置

实验装置包括分析天平(AL104型,上海梅特勒-托利仪器公司)、真空烘箱(DZF-1B型,长沙金拓实验器材有限公司)、机械搅拌装置(E60-H型,上海欧河机械设备有限公司)、红外测油仪(ET1200型,上海欧陆科仪有限公司)、旋转蒸发仪(RE-52AA型,上海亚荣生化仪器厂)、台式离心机(TGL-10B型,上海安亭科学仪器厂)、水浴锅(HH-11-1型,常州蒙特仪器制造有限公司)、臭氧发生器(RQ-A-5型,山东瑞清臭氧设备有限公司)、孟氏洗瓶(1313型,泰兴市铭泰科教仪器设备有限公司)。

1.3 实验方法

将油基岩屑搅拌均匀后,称取250 g加入到2 000 mL的烧杯中,按照设定好的液固比(萃取剂与油基岩屑的质量比)加入萃取剂,搅拌均匀后,将烧杯放入水浴锅,设定好萃取级数、萃取温度、萃取时间等条件后,完成逆流萃取实验。实验结束后,进行连续分离操作,分离出来的油分进行回收,萃取剂进行回用,分离出来的油基岩屑放入到真空烘箱(-0.1 MPa, 60 °C)烘干后,取出5 g进行含油率的测试实验,剩余部分作为臭氧氧化环节的用料。

将逆流萃取处理后的油基岩屑加入到孟氏洗瓶中,调整液固比为3:1,采用HCl或NaOH对其pH进行调节后,将孟氏洗瓶放入水浴锅中进行臭氧氧化实验。臭氧氧化实验结束后,将孟氏洗瓶中的浆液在 $3\ 000\ r\cdot\min^{-1}$ 的离心条件下完成固液分离操作,液相进行回用,固相(尾矿)在真空烘箱(-0.1 MPa, 60 °C)烘干后,测试含油率。总体工艺流程如图1所示,其中逆流提取环节的工艺流程如图2所示。

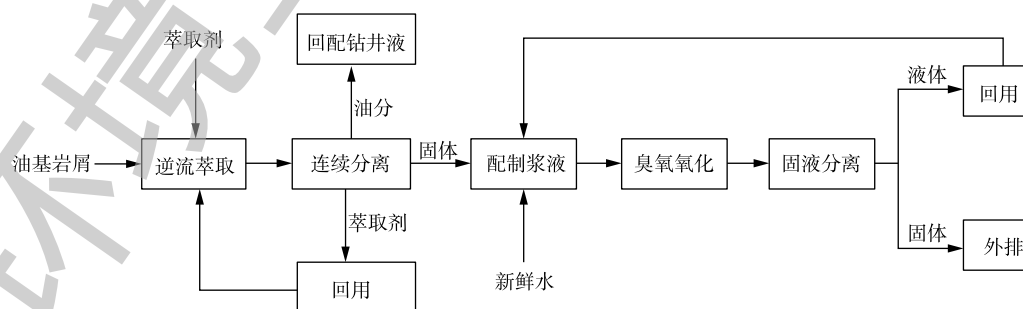


图1 油基岩屑处理总体工艺流程

Fig. 1 Overall process of oil-based cuttings treatment

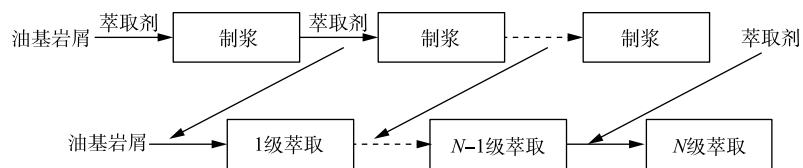


图 2 逆流提取环节工艺流程

Fig. 2 Process flow of countercurrent extraction

1.4 分析方法

油基岩屑的含水率采用烘干法^[14]进行测试，含油率采用索氏抽提-分光光度法^[13]进行测试，含固率采用差量法^[15]进行测试，油分中的元素组成采用元素分析仪来进行测定，其中 C、H、N、S 等 4 种元素的含量通过燃烧色谱法^[15]来定量分析，O 含量通过差量法^[16]来测定。

油基岩屑固相的表面形态由扫描电子显微镜 (SEM) 法^[17]进行分析；催化剂的组分与比例情况由 X-ray fluorescence (XRF) 法^[18]进行分析；催化剂的零电荷点 pH (pH of zero point charge, pH_{pzc}) 根据文献中提到的方法^[17]进行测定，比表面积、孔径和孔体积等参数采用氮气吸附/解吸的方法^[19]进行研究。

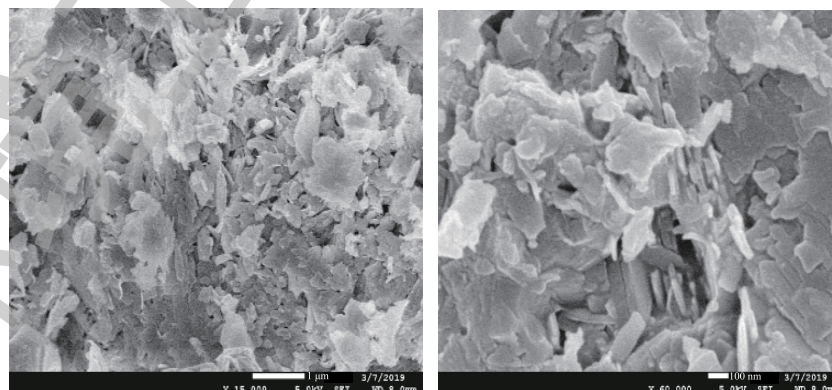
2 结果与讨论

2.1 油基岩屑的性质与组成

实验研究中所用到的油基岩屑外观呈油黑色且伴有明显的油味，其三相组成为 39.42% 油相、0% 水相、60.58% 固相。油基岩屑中油分的密度、黏度、pH 依次为 $0.9176 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $38.72 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 、8.75。油分的元素分析依次为 82.06% C、14.54% H、1.96% O、0.35% N、1.09% S。说明其油分具有较高的回收利用价值。基于此，在工艺的定型过程中，先采用逆流萃取的方式将其大部分油分进行回收利用，实现资源化目标，针对残余的难以清洗的油分，进一步采用臭氧氧化的方式进行无害化处理。

2.2 油基岩屑固相的表征结果

采用 SEM、XRF 和 BET 等手段分别对油基岩屑固相的表面形态、化学组成及比表面积、孔径和孔体积等参数进行了表征。结果表明，该油基岩屑表面具有较多的孔结构，其平均孔径为 22.35 nm，属于介孔范畴，孔体积为 $1.06 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ，其比表面积为 $240.20 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。其化学组成为 SiO_2 65.75%， Al_2O_3 19.32%，CaO 5.56%， Fe_2O_3 3.52%，MgO 1.55%， Na_2O 1.67%， K_2O 2.10，其他 0.53%。其中 Fe、Al、Na、K 等均为臭氧催化剂所需要的活性金属元素^[19]，是一种天然的臭氧催化剂。基于此，采用臭氧氧化的方式作为其深度处理的方法，以实现其无害化目标。图 3 为扫描电镜图。



(a) 15 000倍

(b) 60 000倍

图 3 固相不同放大倍数下的扫描电镜图

Fig. 3 SEM images of solid phase at different magnification

2.3 不同因素对逆流萃取效果的影响

1) 不同萃取剂对萃取后油基岩屑含油率的影响。在萃取剂与油基岩屑质量比(液固比)为3:1、萃取时间为30 min的条件下,研究了复合萃取剂、甲苯、石油醚、石脑油和正己烷5种不同萃取剂对萃取效果的影响,萃取结果如图4所示。可以看出,5种萃取剂均在40℃左右取得最佳的萃取效果,其中甲苯的萃取效果最优,为3.24%,复合萃取剂次之,为3.85%,考虑到二者的萃取效果相差不多,但甲苯的危险性较高,因此,确定复合萃取剂为萃取环节的优选萃取剂。

2) 萃取级数对萃取后油基岩屑含油率的影响。在萃取温度为40℃、液固比为3:1、萃取时间为30 min的条件下,研究了萃取级数对萃取效果的影响,依次设定萃取级数为1~5级,萃取结果如图5所示。可以看出,当萃取级数增加到3级时,萃取效果开始趋于稳定,后续进一步增加萃取级数,含油率变化不明显。因此,将最佳萃取级数定为3级。

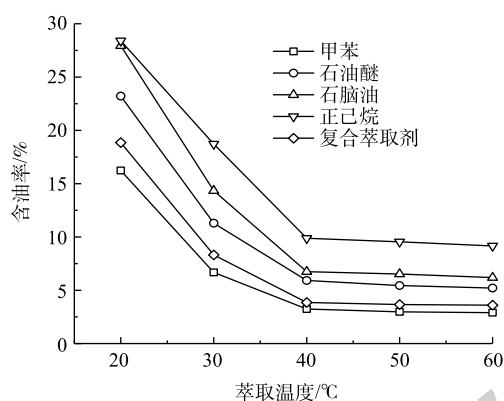


图4 不同萃取剂对萃取后油基岩屑含油率的影响

Fig. 4 Influence of different extraction agents on oil content of the extracted oil-based cuttings

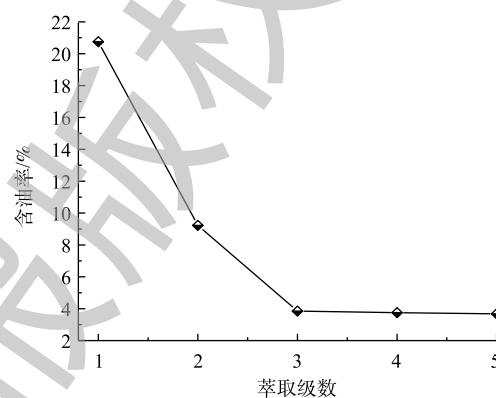


图5 萃取级数对萃取后油基岩屑含油率的影响

Fig. 5 Influence of extraction series on oil content of the extracted oil-based cuttings

3) 液固比对萃取后油基岩屑含油率的影响。在萃取温度为40℃、萃取级数为3级、萃取时间为30 min的条件下,研究了液固比对萃取效果的影响,萃取结果如图6所示。可以看出,最佳液固比为3:1。

4) 萃取时间对萃取后油基岩屑含油率的影响。在萃取温度为40℃、萃取级数为3级、液固比为3:1的条件下,进一步研究了萃取时间对萃取效果的影响,结果如图7所示。可以看出,最佳萃

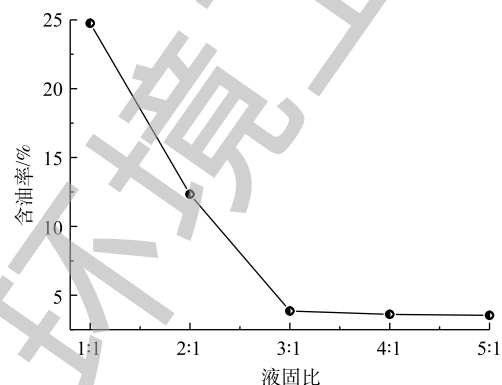


图6 液固比对萃取后油基岩屑含油率的影响

Fig. 6 Influence of liquid-solid ratio on oil content of the extracted oil-based cuttings

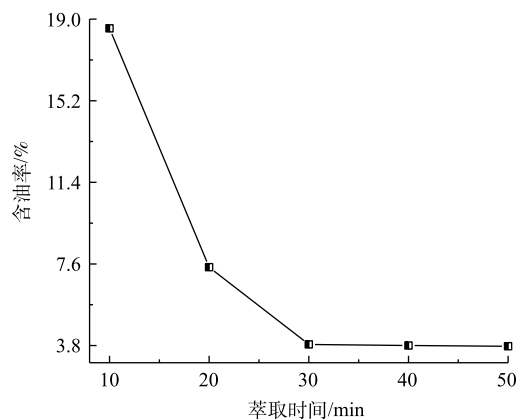


图7 萃取时间对萃取后油基岩屑含油率的影响

Fig. 7 Influence of extraction time on oil content of the extracted oil-based cuttings

取时间为 30 min。综上, 确定出萃取段的最优条件为萃取温度 40 °C、液固比 3:1、萃取时间 30 min, 由图 7 可以看出, 在最优条件下, 经萃取后的油基岩屑含油率可降低到 3.85%。

2.4 不同因素对臭氧氧化效果的影响

1) 臭氧氧化时间对臭氧氧化后油基岩屑含油率的影响。在臭氧氧化温度为 45 °C、pH 为 9、臭氧通量为 $3.5 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下, 研究了臭氧氧化时间对臭氧氧化效果的影响, 结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, 随着臭氧氧化时间的增加, 油基岩屑的含油率整体呈先逐步降低后趋于平缓的趋势, 在 30 min 之前, 油基岩屑的含油率变化较为明显, 30 min 之后, 变化逐步平缓。综合考虑处理效果与处理成本, 确定臭氧氧化段的适宜处理时间为 30 min。

2) 臭氧氧化温度对臭氧氧化后油基岩屑含油率的影响。在 pH 为 9、臭氧用量为 $3.5 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 、臭氧氧化时间为 30 min 的条件下, 研究了臭氧氧化温度对臭氧氧化效果的影响, 结果如图 9 所示。由图 9 可以看出, 随着温度的升高, 油基岩屑的含油率呈先降低后又逐步升高的趋势, 其拐点出现在 45 °C 左右。出现这种现象的原因是由于提高臭氧氧化过程的反应温度有助于臭氧分子的分解, 以产生活性更高的 $\cdot\text{OH}$, 从而加强去油的效果; 但当溶液中 $\cdot\text{OH}$ 过量时, 会发生淬灭反应, 并且随着温度的升高, 臭氧在水中的溶解度也会呈逐渐降低的趋势^[20], 这 2 个方面导致了温度超过 45 °C 后, 油基岩屑含油率不降反升。因此, 确定臭氧氧化段的最佳温度为 45 °C。

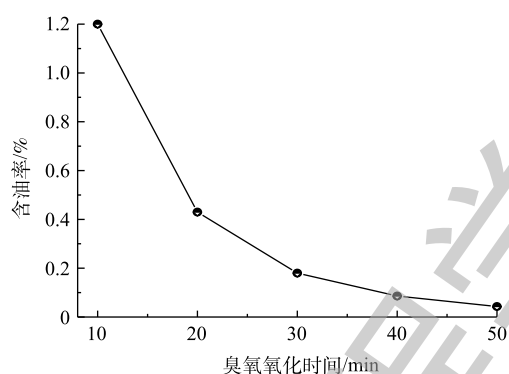


图 8 臭氧氧化时间对臭氧氧化后油基岩屑含油率的影响

Fig. 8 Influence of time on oil content of ozone oxidized oil-based cuttings

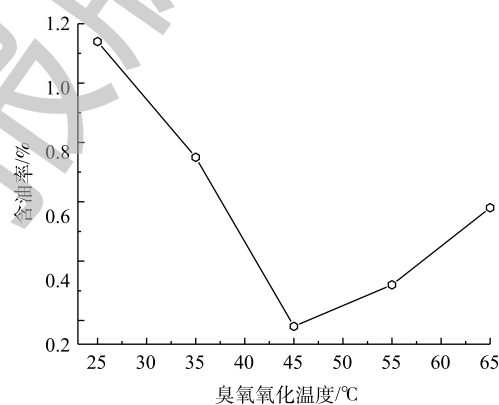


图 9 臭氧氧化温度对臭氧氧化后油基岩屑含油率的影响

Fig. 9 Influence of temperature on oil content of ozone oxidized oil-based cuttings

3) 臭氧用量对臭氧氧化后油基岩屑含油率的影响。在 pH 为 9、臭氧氧化时间为 30 min、臭氧氧化温度为 45 °C 的条件下, 研究了臭氧用量对臭氧氧化效果的影响, 结果如图 10 所示。由图 10 可以看出, 在臭氧用量由 $1.5 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 逐步增加到 $3.5 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 的过程中, 油基岩屑的含油率呈快速降低的趋势, 出现这种现象的原因是: 在 $1.5\sim 3.5 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, 随着臭氧浓度的增加, 溶液中的 O_3 和 $\cdot\text{OH}$ 都会快速增加, 加强了油基岩屑中油分的分解; 进一步增加臭氧用量, 在 $3.5\sim 5.5 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, 油基岩屑含油率的变化不再明显, 主要是由于溶液中 O_3 达到了饱和状态。因此, 确定臭氧的最佳用量为 $3.5 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

4) pH 对处理效果的影响。在臭氧用量为 $3.5 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 、臭氧氧化温度为 45 °C、臭氧氧化时间为 30 min 的条件下, 研究了 pH 对臭氧氧化效果的影响, 结果如图 11 所示。由图 11 可以看出, 在 pH 为 3~11 时, 油基岩屑含油率的整体变化趋势为先升高后降低再逐步平缓。pH 能够影响含油率, 主要是由于 OH^- 能够引发 O_3 分解产生 $\cdot\text{OH}$ ^[21], 此外, pH 还能决定水分子中或油基岩屑固相表面的羟基带电情况^[20], 即当溶液的 pH 高于催化剂的零点电荷 pH 时, 催化剂的表面将会发生去质

子化反应,反之将会发生质子化反应。在较低的 pH 范围内,反应以单独的 O_3 作用为主,随着 pH 的升高, $\cdot OH$ 的作用逐渐加强^[21],这 2 种作用的相互抑制导致了 pH 在 3~5 内油基岩屑的含油率不降反升。随着 pH 的进一步升高, $\cdot OH$ 的产生量逐步增多,其反应优势逐步体现,因此,在 pH 为 5~9 内,油基岩屑的含油率快速降低,但当 $\cdot OH$ 的量增大到一定程度后,其相互之间会发生

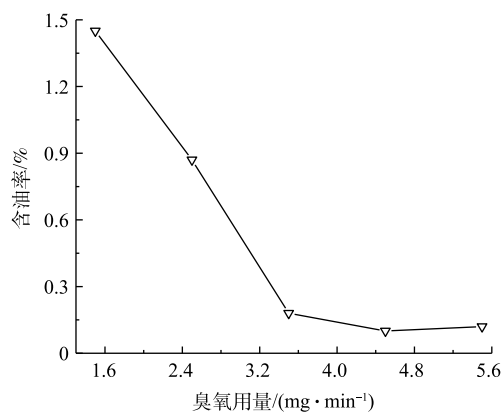


图 10 臭氧用量对臭氧氧化后油基岩屑含油率的影响
Fig. 10 Influence of amount of ozone on oil content of ozone oxidized oil-based cuttings

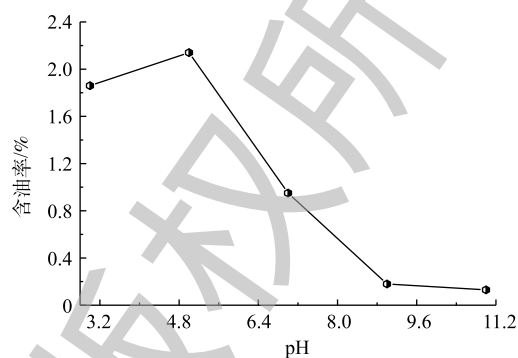


图 11 pH 对臭氧氧化后油基岩屑含油率的影响
Fig. 11 Influence of pH on oil content of ozone oxidized oil-based cuttings

淬灭反应,这导致 pH 大于 9 之后,油基岩屑含油率的最佳 pH 为 9。

2.5 臭氧氧化反应动力学

由图 12 可以看出,油基岩屑的臭氧氧化过程满足一级反应动力学规律。根据 Arrhenius 公式(式(1))以及一级反应动力学方程^[22](式(2)),可以求出该臭氧氧化过程的反应速率常数 k 及反应的活化能 E_a ,求解结果:臭氧氧化段的反应活化能为 $6.194 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $35\text{ }^\circ\text{C}$ 下的反应速率为 0.076 min^{-1} , $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下的反应速率常数 k 为 0.082 min^{-1} 。

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\frac{dC_t}{dt} = -kC_t \quad (2)$$

2.6 尾矿的综合指标分析

臭氧氧化后的油基岩屑(尾矿)经过真空烘干后,进行了含油率及常见重金属元素含量的测试分析实验。尾矿含油率的测试结果为 0.18%,达到了 GB 4284-2018 中规定的 0.3% 的处理要求^[13];重金属的检测结果见表 1,可以看出,尾矿中各项重金属的含量满足了 GB 4284-2018 中的 B 级标准^[13]。

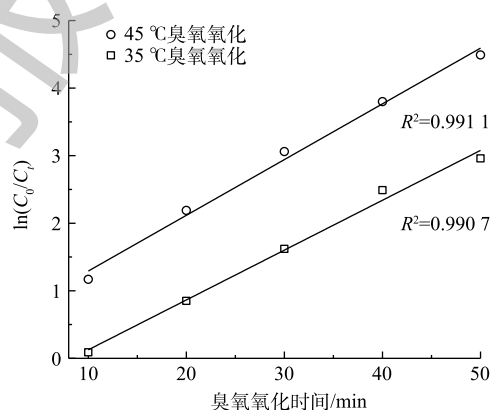


图 12 不同温度下的反应速率拟合图
Fig. 12 Fitting diagram of reaction rates at different temperatures

表 1 尾矿重金属含量
Table 1 Heavy metal content in tailing $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

重金属类别	测定值	GB 4284-2018 B级标准值
镉及其化合物(以Cd计)	<10	<15
汞及其化合物(以Hg计)	0	<15
铅及其化合物(以Pb计)	<160	<1 000
铬及其化合物(以Cr计)	175	<1 000
砷及其化合物(以As计)	<60	<75
铜及其化合物(以Cu计)	260	<1 500
锌及其化合物(以Zn计)	335	<3 000
镍及其化合物(以Ni计)	80	<200

3 结论

1) 以逆流萃取+臭氧氧化为核心的联合工艺较好地解决了页岩气开采过程中产生的油基岩屑的处理难题, 为油基岩屑的无害化、资源化处理提供了一种参考。

2) 逆流萃取段的最佳工艺参数为萃取温度 40 ℃、液固比 3:1、萃取时间 30 min。在此条件下, 经萃取后的油基岩屑含油率可由最初的 39.42% 降低到 0.18%。臭氧氧化段的最佳工艺参数为臭氧氧化温度 45 ℃、臭氧氧化时间 30 min、臭氧用量 3.5 mg·min⁻¹、pH 9。在此条件下, 经臭氧氧化处理后的油基岩屑含油率可降低到 0.18%, 达到了 GB 4284-2018 中规定的 0.3% 的处理要求, 且各项重金属含量也完全满足了 GB 4284-2018 中的 B 级标准。

3) 通过对油基岩屑固相的表征, 发现其具有比表面积大、孔隙度高, 且 Fe、Al、Na、K 等活性金属元素丰富的特征, 是一种天然的臭氧氧化用催化。该臭氧氧化过程满足一级反应动力学模型, 其反应活化能为 6.194 kJ·mol⁻¹。

参 考 文 献

- [1] 李开环. 涪陵地区页岩气开采固体废物污染特性及资源化环境风险研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2018.
- [2] MONIKA D, ANIL K, ANJANA J, et al. Assessment of hydrocarbon degradation potentials in a plant-microbe interaction system with oil sludge contamination: A sustainable solution[J]. *International Journal of Phytoremediation*, 2017, 19(12): 1085-1092.
- [3] 罗振华, 梁泊, 李虎, 等. 我国页岩气开发环境影响评价模型研究[J]. *现代化工*, 2017, 37(11): 10-16.
- [4] YUAN J H, LUO D K, XIA L Y, et al. Policy recommendations to promote shale gas development in China based on a technical and economic evaluation[J]. *Energy Policy*, 2015, 85(4): 194-206.
- [5] 孙根行, 王丽芳, 符丹, 等. 废弃油基钻井岩屑焚烧处理基础[J]. *钻井液与完井液*, 2017, 34(3): 59-63.
- [6] 郑婷婷, 涂妹, 刘莎丽, 等. 含油钻屑热解析及焚烧处理技术研究[J]. *化工管理*, 2015, 2(4): 146-147.
- [7] 苏勤, 何青水, 张辉, 等. 国外陆上钻井废弃物处理技术[J]. *石油钻探技术*, 2010, 12(9): 106-110.
- [8] 丛培超, 秦宗伦, 刘阳, 等. 页岩气钻井平台含油废弃物治理技术研讨[J]. *环保钻井液*, 2014, 12(6): 144-150.
- [9] 谢水祥, 蒋官澄, 陈勉, 等. 利用化学强化分离-无害化技术处理废弃油基钻井液[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(2): 425-430.
- [10] 张博廉, 操卫平, 赵继伟. 油基钻井岩屑处理技术展望[J]. *当代化工*, 2014, 5(12): 2603-2605.
- [11] 李赵, 杜国勇, 朱盟翔, 等. 超临界CO₂萃取废弃油基钻屑的实验研究[J]. *安全与环保*, 2016, 45(3): 93-96.
- [12] 单海霞, 何焕杰, 王中华, 等. 咪唑类离子液体对油基钻屑的处理[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(3): 1837-1841.
- [13] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 农用污泥污染物控制标准: GB 4284-2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [14] 全坤, 宋启辉, 刘光全. 固废及土壤含油量检测方法研究进展[J]. *油气田环境保护*, 2017, 27(6): 5-7.
- [15] AZIM A A A, ABDUL-RAHEIM A R M, KAMEL R K, et al. Demulsifier systems applied to breakdown petroleum sludge[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2011, 78(2): 364-370.
- [16] KHAIRUTDINOV V F, AKHMETZYANOV T R, GABITOV F R, et al. Extraction of oil-products from oil sludge with the

- use of liquid and supercritical fluid extraction processes with propane-butane extractant[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2016, 34(4): 372-378.
- [17] 秦宏, 马金鞍, 王擎, 等. 热化学清洗与溶剂萃取法处理页岩油泥[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(2): 851-857.
- [18] ALTENOR S, CARENE B, EMMANUE E, et al. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165(1/2/3): 1029-1039.
- [19] WANG D, XU H D, MA J, et al. Strong promoted catalytic ozonation of atrazine at low temperature using tourmaline as catalyst: Influencing factors, reaction mechanisms and pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354(6): 113-125.
- [20] BAI Z Y, YANG Q, WANG J L. Catalytic ozonation of sulfamethazine antibiotics using Fe_3O_4 /multiwalled carbon nanotubes[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2018, 37(2): 678-685.
- [21] ZHANG T, MA J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 279(1): 82-89.
- [22] TISA F, RAMAN A A A, DAUD W M A W. Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2014, 146(4): 260-275.

(本文编辑: 王萌萌, 郑晓梅, 张利田)

Effect of countercurrent extracting+ozone oxidation combined process treating oil-based cuttings

CHEN Hongshuo, LIU Yangsheng*

College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding author, E-mail: ysliu@pku.edu.cn

Abstract During treating oil-based cuttings produced in the process of shale gas exploitation, two key problems, such as resource utilization and harmless treatment, need to be solved. A combined method of reflux extracting + ozone oxidation was used to study its treating effect for this oil-based cuttings, and the process parameters of reflux extracting and ozone oxidation were optimized respectively. Under the optimal conditions, the oil content of the treated oil-based cuttings could be reduced from the 39.42% to 0.18%, which met the disposal requirements stipulated in GB 4284-2018, while the oil recovered in the process could be reused to prepare fresh drilling fluid. Through the characterization of solid phase of oil-based cuttings, it was found that it was a natural ozone-catalyzed oxidation catalyst, which had the obvious characteristics of ozone-catalyzed oxidation catalyst. The reaction kinetics of ozone oxidation were analyzed quantitatively, and the result showed that it satisfied the kinetic characteristics of the first order reaction, and the reaction activation energy was $6.194 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The combined method of reflux extracting + ozone oxidation provides a reference for the resourceful and harmless treatment of oil-based cuttings.

Keywords reflux extracting; ozone oxidation; oil-based cuttings; reaction kinetics; activation energy