

UV- H_2O_2 协同降解水中聚丙烯酰胺研究

崔宝臣^{1,2}, 崔福义¹, 刘淑芝²

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090;

2. 大庆石油学院 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318)

摘要: 采用 UV- H_2O_2 氧化降解水中聚丙烯酰胺, 研究了 H_2O_2 浓度、反应温度、时间、pH 值和水质对降解聚丙烯酰胺的影响。结果表明, 在 H_2O_2 的质量浓度为 330 mg/L、反应时间为 90 min, 反应温度为 50 和 pH 值为 4.6 的最佳条件下, 对聚丙烯酰胺的质量浓度为 250 mg/L 的配制水去除率为 100%; 对聚丙烯酰胺的质量浓度分别为 250、276 mg/L 的模拟地层水和油田含聚污水去除率分别为 68.9% 和 56.0%。水质对 UV- H_2O_2 降解聚丙烯酰胺有影响。

关键词: 聚丙烯酰胺; 双氧水; 紫外光

中图分类号: X703.1; X741 文献标识码: A 文章编号: 1009- 2455(2007) 06- 0022- 03

Degradation of polyacrylamide in water with UV- H_2O_2

CUI Bao- chen^{1,2}, CUI Fu- yi¹, LIU Shu- zhi²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China)

Abstract: UV- H_2O_2 was used for the oxidation degradation of polyacrylamide in water, the effects of concentration of H_2O_2 , reaction temperature, reaction time, pH value and water quality on the degradation of polyacrylamide were studied. The experimental results showed that, under the optimal reaction condition that the mass concentration of H_2O_2 was 330 mg/L, the reaction time was 90 min, the reaction temperature was 50 , the pH value was 4.6, the removal rate of polyacrylamide was 100% in distilled water which polyacrylamide mass concentration was 250 mg/L; meanwhile, for the simulant formation water and the oilfield polymer- bearing sewage which the mass concentration of polyacrylamide were 250 and 276 respectively, the removal rate reached 68.9% and 56.0% respectively. Water quality had effect on the degradation of polyacrylamide.

Keywords: polyacrylamide; hydrogen peroxide; ultraviolet light

油田聚合物驱采油技术大大提高了原油的采收率, 同时也产生了大量含有聚丙烯酰胺(HPAM)的污水, 由于粘度高, 使得水中的油滴及固体悬浮物的稳定性增强, 因此该污水难以处理^[1-2]。近年来, 许多研究表明高级氧化方法是降解油田污水中 HPAM 的有效技术, 陈颖等^[3]研究了光催化氧化降解水中 HPAM 的可行性; 雒维国等^[4]对采油污水中 HPAM 的化学降解特性进行了研究; 张铁锴等^[5]研究了 Fenton 法去除油田污水中 HPAM 的可行性。

UV- H_2O_2 是一种将 H_2O_2 与紫外光辐照相结合的能有效氧化降解有机物的高级氧化技术。本文利

用 UV- H_2O_2 方法对油田聚合物驱油污水中的 HPAM 进行氧化降解, 后续可采用常规的油田水处理技术对污水进行再处理, 为解决油田含 HPAM 污水处理难题提供了新的方法。

1 材料与方法

1.1 试验用水

HPAM 溶液的配制: 用蒸馏水配制含 HPAM 溶液(简称配制水), 用于进行降解条件选择

基金项目: 黑龙江省教育厅资助项目(11511017)

收稿日期: 2007- 03- 06; 修回日期: 2007- 07- 18

试验。

模拟地层水的配制: 按照 NaCl 、 KCl 、 CaCl_2 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaSO_4 、 NaHCO_3 的质量浓度分别为 2.574、15、47、193、84、2 087 mg/L 用蒸馏水配制模拟地层水(简称模拟水), 用于评价水质的影响。

实际聚驱污水: 取自大庆油田采油四厂。

1.2 试验方法

将上述 3 种试验用水分别置于石英反应器内, 加入一定量 H_2O_2 , 磁力搅拌, 并在 25 W 紫外灭菌灯下照射, 每隔一定时间取样, 采用淀粉-碘化镉分光光度法^[6]测定 HPAM 含量, 以 HPAM 的去除率作为评价依据。

2 结果和讨论

2.1 降解方法对比

在 pH 值为 4.0, 反应温度为 50 条件下, 分别用 UV、 H_2O_2 、UV- H_2O_2 处理 $\rho(\text{HPAM})$ 为 250 mg/L 的配制水样, 其中 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 330 mg/L, 考察上述 3 种反应体系对 HPAM 的降解效果, 结果见图 1。

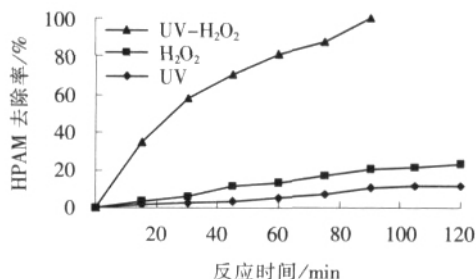


图 1 降解方法对比试验结果

Fig. 1 Results of experiment on contrast of different degradation methods

由图 1 可看出, 单独使用紫外光时, HPAM 的去除率较低, 反应 120 min 去除率只能达到 11.9%; 单独使用过氧化氢反应 120 min, HPAM 的去除率为 22.9%; 当两者结合时, 90 min 时去除率就可达到 100%。由于 H_2O_2 在紫外光照射下可分解形成氧化性极强 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 其在水中的氧化还原电位为 2.80 V, 高于 H_2O_2 (1.776 V)。 $\cdot\text{OH}$ 自由基一旦形成, 会诱发一系列的自由基链反应, 通过电子转移等途径使水中的有机污染物氧化为 CO_2 和 H_2O , 因而势必加速 H_2O_2 氧化降解 HPAM 的反应。

2.2 过氧化氢浓度对 HPAM 去除率的影响

在 pH 值为 4.6, $\rho(\text{HPAM})$ 为 250 mg/L, 反应

温度为 50 条件下, 反应 90 min 时不同 H_2O_2 浓度下配制水中 HPAM 在 UV- H_2O_2 体系中降解情况见图 2。

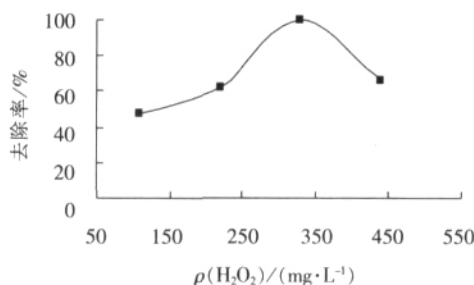


图 2 H_2O_2 浓度对 HPAM 去除率的影响

Fig. 2 Effect of concentration of H_2O_2 on removal rate of HPAM

由图 2 可看出, 随着 H_2O_2 浓度的增加 HPAM 的去除率不断提高, 但当 $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 达到 330 mg/L 时, 去除率不再提高。一方面 H_2O_2 通过紫外光照射分解产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$, 表现为 H_2O_2 浓度增加, $\cdot\text{OH}$ 的量也跟着增加, HPAM 的降解速率加快; 另一方面, H_2O_2 作为 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂 ($\cdot\text{HO} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$), 当其浓度增加时, 消耗的 $\cdot\text{OH}$ 就多, 因此表现为 HPAM 降解速率降低^[7]。

2.3 温度对 HPAM 去除率的影响

在 pH 值为 4.6, $\rho(\text{HPAM})$ 为 250 mg/L, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 330 mg/L 条件下, 反应 90 min 时不同温度下配制水中 HPAM 在 UV- H_2O_2 体系中降解情况见图 3。由图 3 可知, 随着温度升高 HPAM 去除率逐渐提高, 在 50 下去除率达到最高值, 为 100%, 然后温度升高去除率反而下降。这是因为提高温度激活了自由基, 同时温度升高也加快了 H_2O_2 分解, 降低了氧化效果。

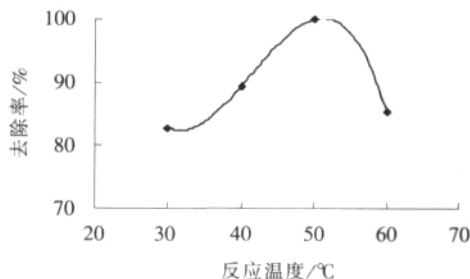


图 3 温度对 HPAM 去除率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on removal rate of HPAM

2.4 pH 值对 HPAM 去除率的影响

图 4 为反应 90 min 时不同 pH 值下配制水中 HPAM 在 UV- H_2O_2 体系中降解情况, 其反应条件为 $\rho(\text{HPAM})$ 为 250 mg/L, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 330 mg/L,

反应温度为 50 。

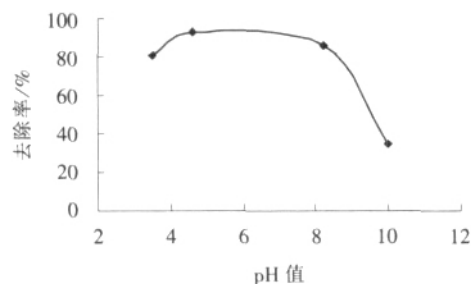


图 4 pH 值对 HPAM 去除率的影响

Fig. 4 Effect of pH on removal rate of HPAM

由图 4 可知, 在 pH 值为 4.6 时降解效果最好。pH 值为 10.0 时降解效果最差, HPAM 的去除率仅为 34.4% 左右。这可能与 H_2O_2 在不同 pH 条件下的稳定性有关, 在酸性和中性条件下 H_2O_2 较稳定, 分解较慢; 在碱性条件下 H_2O_2 很不稳定, 容易分解为 H_2O 和 O_2 而使其浓度降低, 从而影响 $\cdot OH$ 自由基的生成, 使 HPAM 的降解速率下降。

2.5 水质对 HPAM 去除率的影响

在反应温度为 50、 ρ (HPAM) 为 250 mg/L 和 ρ (H_2O_2) 为 330 mg/L 条件下, 考查了水质对 HPAM 去除率的影响, 结果见图 5。

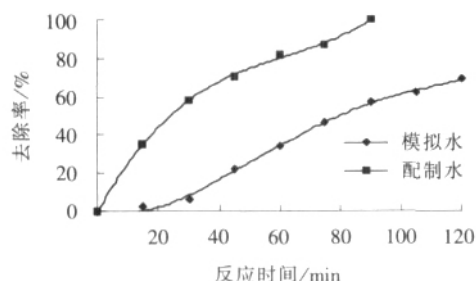


图 5 水质对 HPAM 去除率的影响

Fig. 5 Effect of water quality on removal rate of HPAM

由图 5 可知, 配制水中的 HPAM 去除率比模拟水中的 HPAM 去除率高, 说明水质对 HPAM 氧化效果具有较大影响。模拟水中的 Cl^- 、 HCO_3^- 等阴离子的存在对 $\cdot OH$ 具有捕获作用^[8], 从而抑制了 UV- H_2O_2 系统对 HPAM 的降解作用。

2.6 UV- H_2O_2 对实际油田含聚污水处理效果

取大庆采油四厂聚合物驱油污水, 污水中油、HPAM、悬浮物的质量浓度分别为 126、276、32 mg/L, pH 值为 8.6, 在反应温度为 50、 ρ (H_2O_2) 为 330 mg/L 条件下采用 UV- H_2O_2 对该油田含聚污水进行处理, 试验结果见图 6。由图 6 可知, 处理 120 min 时 UV- H_2O_2 对油田含聚污水中 HPAM 的去

除率为 56.0%, 为后续进一步处理创造了条件。

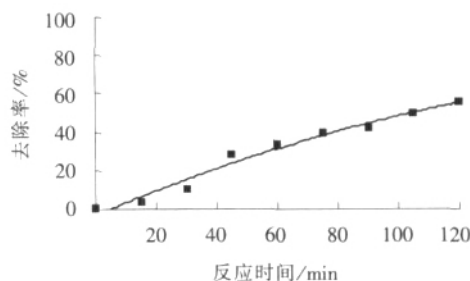


图 6 对油田含聚污水处理效果

Fig. 6 Removal rate of HPAM in oilfield polymer-bearing wastewater

3 结论

UV- H_2O_2 组合降解 HPAM 比单独使用 H_2O_2 或 UV 效果好, UV 具有明显的促进作用, 其降解反应主要是通过 $\cdot OH$ 自由基的形成而进行的。

对配制水 HPAM 降解最佳条件为 ρ (H_2O_2) 为 330 mg/L, 反应温度为 50 和 pH 值为 4.6, 反应 90 min 时 HPAM 的去除率为 100%。

水质对 UV- H_2O_2 降解 HPAM 有影响, 模拟地层水中 HPAM 的去除率为 68.9%, 对油田含聚污水中 HPAM 的去除率为 56.0%。

参考文献:

- [1] 魏平方, 邓皓, 邹斌. 含油污水处理技术与发展趋势[J]. 油气田环境保护, 2000, 10(1): 34-36.
- [2] 冯家潮, 赵健森. 聚合物驱采出液油、水分离特性[J]. 国外油田工程, 1994, 10(4): 1-5.
- [3] 陈颖, 崔军明, 王宝辉, 等. 光催化氧化降解水中聚丙烯酰胺的可行性研究[J]. 大庆石油学院学报, 2001, 25(2): 82-83.
- [4] 雒维国, 徐苏欣, 王世和. 采油污水中聚丙烯酰胺的化学降解特性研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2004, 5(12): 38-42.
- [5] 张铁锴, 吴红军, 王宝辉, 等. Fenton 法去除油田污水中聚丙烯酰胺的可行性分析[J]. 工业用水与废水, 2005, 36(3): 39-41.
- [6] 杨世光, 杨林, 饶小桐. 聚丙烯酰胺浓度的测定——碘淀粉比色法的改进[J]. 西南石油学院学报, 1992, 14(2): 105-110.
- [7] 吴祖成, 李伟. UV/ H_2O_2 系统光催化氧化降解苯酚废水[J]. 化工学报, 2001, 52(3): 277-280.
- [8] 胡勤海, 王志荣, 陈艳, 等. UV/ H_2O_2 氧化降解甲基叔丁基醚 (MTBE) 的试验研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2006, 33(4): 439-443.

作者简介: 崔宝臣(1967-), 男, 吉林梨树人, 博士研究生, 主要研究方向为油田污水处理, (电话)0459-6503502(电子信箱) cuibaochen2005@163.com.