

UV/H₂O₂/TiO₂催化氧化法对油田采出水中多环芳烃的处理效果*

马虹¹ 李婷¹ 陈冰^{1,2**} 张小飞¹

(1. 华北电力大学区域能源环境系统优化教育部重点实验室, 北京, 102206;

2. 纽芬兰纪念大学工程与应用科学学院, 圣约翰斯, 加拿大, A1B 3X5)

摘要 针对油田采出水中含有多环芳烃种类多且较难去除的特点,选取了菲和芴两种代表性多环芳烃作为研究对象,采用UV/H₂O₂/TiO₂技术对油田采出水中多环芳烃的处理效果进行了研究;考察了在254 nm波长紫外光照射下,TiO₂投加量、H₂O₂投加量、pH值和光照时间对水样中的菲和芴处理效果的影响.实验结果显示,处理初始浓度为1000 μg·L⁻¹的菲、芴时,TiO₂用量为2.2 g·L⁻¹、H₂O₂用量为0.12 mmol·L⁻¹、pH值为7、光照时间1.5 h时,去除效果较好.

关键词 油田采出水,多环芳烃,UV/H₂O₂/TiO₂.

随着我国油田的不断开发,地层中的石油逐渐减少,油田通常通过注水保持油层压力来提高采油率,在稠油区则通过注入高压蒸汽来降低原油的粘度以便于开采.注水或注入高压蒸汽都会增加原油的含水率,许多地区采出的原油含水率已达70%—80%,一些油田甚至高达90%^[1-2].从含水原油经过油水分离工艺处理后,分离出来的水称为“油田采出水”.油田采出水成分非常复杂,含有大量石油、悬浮物且其矿化度很高^[3-5].据分析,在油中,烃类物质占95%—99.5%,其它仅占0.5%—5%.烃类化合物主要为烷烃、芳烃、不饱和烃、稠环和杂环化合物,其中烷烃和芳烃含量最高.某油田采出水中含有多环芳烃34种,为萘及其衍生物、茚及其衍生物、菲、芴^[6-7].

多环芳烃(PAHs)是典型的具有“致癌、致畸和致基因突变”特性的持久性有机污染物(POPs),严重威胁着人类的身体健康^[8].常用的PAHs处理方法主要有3类:物理法、化学法和生物降解法.目前应用各种现代氧化技术处理废水中的PAHs得到了广泛的研究,其中尤以光催化氧化技术最受关注^[9].Fujishima和Honda^[10]在1972年首次发现,在光电反应中,光辐射二氧化钛(TiO₂)可实现水的持续氧化还原.UV/H₂O₂/TiO₂催化氧化法具有高稳定性和高效性,可以将水中的有机物彻底降解为无机物,除了紫外光(UV)对有机物的破坏作用和过氧化氢(H₂O₂)本身的氧化作用以外,H₂O₂在UV光的照射下产生羟基自由基·OH,对有机物具有更强的氧化能力,因此能够有效地分解难降解的有机物^[11-13].

UV/H₂O₂/TiO₂光催化技术是目前国内外用于处理工业废水的一种先进技术,然而将该方法应用在油田采出水处理的研究还很少.作为初步探索,本文以菲、芴为代表的PAHs为研究对象,研究了在254 nm条件下,UV/H₂O₂/TiO₂体系中处理PAHs的过程和效果;通过实验室控制单因素实验条件,对光催化氧化油田采出水中PAHs的影响因素如TiO₂投加量、pH值、H₂O₂投加量、光照时间等进行研究,为利用UV/H₂O₂/TiO₂法处理含PAHs的油田采出水提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用的油田采出水为实验室自配模拟废水,其中含菲、芴的浓度均为1000 μg·L⁻¹.实验室用的二氧化钛(TiO₂)为锐钛矿晶型(北京化工厂);30%的过氧化氢(H₂O₂)为分析纯试剂(北京化工厂);固

2012年6月6日收稿.

* 国家自然科学基金项目(51179070)资助.

** 通讯联系人, Tel: +1(709) 864-8958; E-mail: bingchen05@gmail.com

相萃取装置为 QSE-12(天津旗美科技有限公司);固相萃取小柱为 Cleanert PEP 小柱(天津博纳艾杰尔科技有限公司);循环水真空泵为 SHZ-Ⅲ(上海亚荣生化仪器厂);旋转蒸发器为 RE-52A(上海亚荣生化仪器厂).气相色谱-质谱联用仪为 Agilent 7890A/5975GC-MSD.

1.2 分析方法

本实验采用固相萃取-气相色谱/质谱联用方法(GC-MS)对 PAHs 进行检测.

1.2.1 固相萃取方法

1 L 水样中加入 20 mL 10% 的硝酸溶液.

(1)活化:5 mL 异丙醇和 5 mL 水分别流过萃取小柱;

(2)过样:将处理的水样过萃取小柱;

(3)淋洗:5 mL 淋洗液淋洗萃取小柱(300 mL 水 + 700 mL 甲醇 + 2.1 g Na₂HPO₄ + 2.04 g KH₂PO₄);

(4)抽干:用循环水真空泵抽真空 30 min;

(5)洗脱:用 4 mL 洗脱液洗脱萃取小柱(90 mL 异丙醇 + 10 mL 冰醋酸 + 200 mL 甲苯,加入到 1 L 石油醚中),收集洗脱液;

(6)用旋转蒸发器浓缩、定容.

1.2.2 气相色谱-质谱分析方法

色谱条件^[14-16]:HP-5MS(30 cm × 0.25 mm × 0.25 μm)毛细色谱柱,载气 He,柱前压 0.03 MPa,流速 1 mL·min⁻¹.进样量 1 μL.进样口温度 260 ℃,不分流进样.初始温度 40 ℃,保持 4 min,以 10 ℃·min⁻¹ 的速度升温至 270 ℃,保持 20 min.

质谱条件:EI 电离方式,电离源 70 eV,采用全离子扫描方式,质量范围 45—600 amu,倍增器电压 1478 V,离子源温度 230 ℃,四极杆温度 150 ℃.菲的特征离子 178(179、176),保留时间 20.953 min. 芴的特征离子 166(165、167),保留时间 18.696 min.

2 结果与讨论

利用 UV/H₂O₂/TiO₂光催化氧化法处理油田采出水中 PAHs 的反应中,TiO₂投加量、H₂O₂投加量、pH 值、紫外光照时间和反应温度会对催化反应效果产生影响.根据实际条件,实验温度定为室温.分别探讨了在 254 nm 波长条件下,TiO₂投加量、H₂O₂投加量、pH 值和紫外光照时间 4 个影响因素对光催化处理效果的影响.

2.1 TiO₂量对多环芳烃去除率的影响

对于 100 mL 水样,保持 H₂O₂投加量为 0.06 mmol·L⁻¹,pH 值为 7,光照时间为 1.5 h 条件下,改变 TiO₂的投加量,研究 TiO₂用量对 PAHs 去除效果的影响,实验结果见图 1.由图 1 可知,100 mL 水样中,TiO₂用量为 2.2 g·L⁻¹时去除率最好,可达到 69.7%.在 TiO₂投加量低于 2.2 g·L⁻¹时,PAHs 的去除率是随着 TiO₂投加量的增加而逐渐增大,说明适当增加 TiO₂量能增大光催化降解反应速率;而在 TiO₂用量高于 2.2 g·L⁻¹时,PAHs 去除率有所下降,说明 TiO₂投加量过多,会造成颗粒对紫外光的屏蔽散射作用而影响溶液的透光率,降低光反应效率^[9,17].

2.2 H₂O₂量对多环芳烃去除率的影响

对于 100 mL 水样,在保持 TiO₂用量为 1.45 g·L⁻¹,pH 值为 7,光照 1.5 h 条件下,改变 H₂O₂加入量,探讨 H₂O₂用量对 PAHs 去除率的影响,实验结果如图 2.图 2 可知,随着 H₂O₂用量的增加,PAHs 去除率不断增加.当 H₂O₂用量增加到 0.12 mmol·L⁻¹时,PAHs 的去除率最高,达到 66.5%,继续增加 H₂O₂用量,PAHs 的去除率有所下降.分析认为,过量的 H₂O₂会与羟基自由基·OH 发生反应,使 H₂O₂的分解无效,降低去除效果;同时过量的 H₂O₂在溶液中产生大量气泡,会阻碍反应的进行.

2.3 pH 值对多环芳烃去除率的影响

对于 100 mL 水样,在保持 TiO₂用量为 1.45 g·L⁻¹,H₂O₂投加量为 0.06 mmol·L⁻¹,光照 1.5 h 条件下,改变 pH 值,探讨 pH 对 PAHs 去除率的影响,实验结果如图 3 所示.由图 3 可知,当 pH 值为 7 时,

PAHs 的去除率较高,当 pH 值较低或较高时去除率明显下降,在 pH 值为 12 时,去除率有所上升.这是因为 H_2O_2 光解产生 $\cdot\text{OH}$ 与溶液 pH 值有关,会发生 $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{H}^+$ ($\text{p}K_a = 11.6$) 和 $\text{HO}_2^- + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{O}_2^-$ 两种反应^[18-19]. 因此在酸性条件下,会抑制 $\cdot\text{OH}$ 的产生,降低反应效率;而在碱性条件下光解效率会相对更高,产生更多的 $\cdot\text{OH}$,提高降解效率.

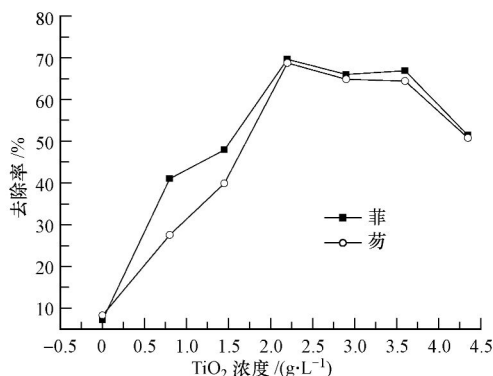


图1 TiO_2 用量对多环芳烃去除率的影响

Fig.1 Effect of TiO_2 dosage on the removal rate of PAHs

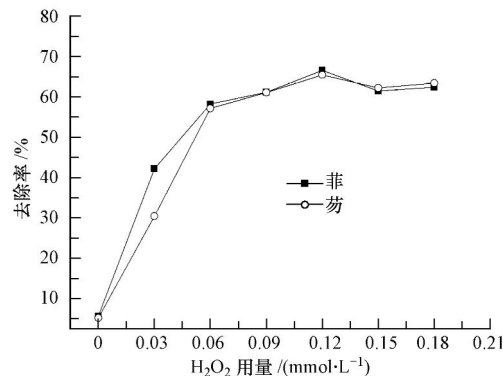


图2 H_2O_2 用量对多环芳烃去除率的影响

Fig.2 Effect of H_2O_2 dosage on the removal rate of PAHs

2.4 光照时间对多环芳烃去除率的影响

100 mL 水样中,保持水样 pH 值为 7, H_2O_2 投加量为 $0.06 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, TiO_2 用量为 $1.45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 条件下,改变光照时间,探讨光照时间变化对 PAHs 去除率的影响,实验结果见图 4. 由图 4 可知,光照时间在 0—1.5 h 时,PAHs 的去除率明显增加;而在 1.5 h 以后,PAHs 的去除效果没有明显变化. 分析认为, H_2O_2 含量随着反应的进行逐渐减少,导致羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的产生受到限制,并且光照时间过久时, H_2O_2 分解产生 H_2O 和 O_2 ,使 H_2O_2 的利用率降低^[19],导致 PAHs 去除效果没有明显变化.

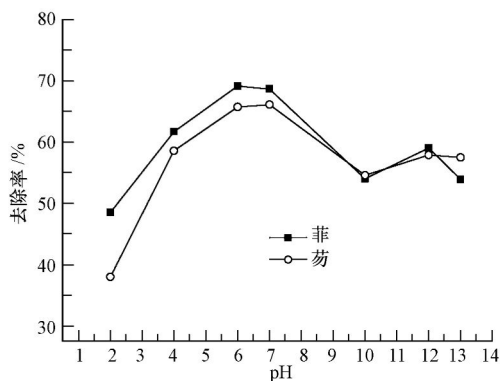


图3 pH 值对多环芳烃去除率的影响

Fig.3 Effect of pH value on the removal rate of PAHs

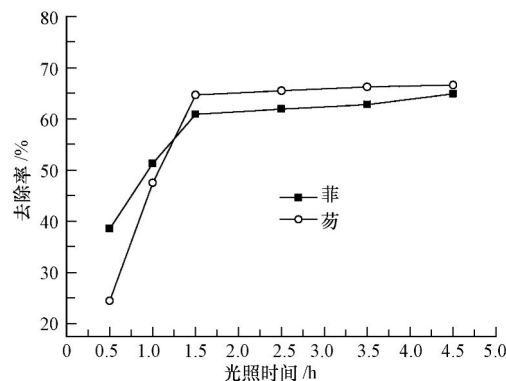


图4 光照时间对多环芳烃去除率的影响

Fig.4 Effect of illumination time on the removal rate of PAHs

3 结论

本文采用 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ 光催化氧化技术,配制油田采出水模拟水样,考察了在 254 nm 波长紫外光照射下, TiO_2 投加量、 H_2O_2 投加量、pH 值和光照时间 4 个因素对水样中多环芳烃中菲和芴处理效果的影响. 结果显示,菲、芴初始浓度为 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, TiO_2 的投加量 $2.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 用量 $0.12 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 7,光照时间为 1.5 h 时,都能得到良好的去除效果. 采用 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ 光催化法处理油田采出水中 PAHs 是一种良好途径,但由于 TiO_2 粉体非常小,在废水中难以回收,需要进一步研究提高 TiO_2 光催

化剂光催化活性的方法,如进行表面修饰、复合 TiO₂ 催化剂和 TiO₂ 固定化技术等.在实际应用中,可以将其作为深度处理方法,先用其它处理方法处理,再采用 UV/H₂O₂/TiO₂ 法继续处理,不仅可以降低处理成本,同时还能拓宽其使用范围.

参 考 文 献

- [1] 杨云霞,张晓健. 我国油田采出水处理回注的现状和技术发展[J]. 给水排水,2000,26(7):32-35
- [2] 徐婷,苏宏智,李友平. 采油废水回注处理技术的现状及展望[J]. 污染防治技术,2010,23(1):70-73
- [3] 周卫东,佟德水,李罗鹏. 油田采出水处理方法研究进展[J]. 工业水处理,2008,28(12):5-8
- [4] 李静,祁万军,吉庆林. 油田污水处理研究[J]. 过滤与分离,2010,20(2):26-29
- [5] 巩翠玉,刘春波,侯万国. 微纳气泡法处理采油废水[J]. 环境化学,2011,30(6):1208-1209
- [6] 陈进富,黄军荣,吴芳云. 油田采油污水的 COD_{cr} 构成分析[J]. 工业水处理,2002,22(8):29-31
- [7] 李凌波,严松,曾向东,等. 油田采出水中有机物组成分析[J]. 石油化工,2002,31(6):472-475
- [8] 李新荣,赵同科,张文新,等. 区域环境中多环芳烃的皮肤接触暴露水平[J]. 环境化学,2010,29(5):893-903
- [9] 孙广垠,宋吉娜,张娟. TiO₂ 光催化氧化法深度处理印染废水的研究[J]. 工业水处理,2009,29(8):25-27
- [10] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. Nature, 1972, 37: 238-245
- [11] Hidaka H, Zhao J, Satoh Y, et al. Photo-degradation of surfactants. Part VII: Photocatalysis mineralization of phosphorus-containing surfactants at TiO₂/H₂O₂ interfaces [J]. Mol Catal, 1994, 88(1): 239-248
- [12] 夏璐,鲁栋梁,陆园叶. 光电协同催化降解 2-氯-4-甲氧基苯酚[J]. 环境化学,2009,28(4):483-486
- [13] 王又蓉. 工业废水处理问答[M]. 北京:国防工业出版社,2007:61-128
- [14] Orecchio S, Ciotti V P, Culotta L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coffee brew samples: Analytical method by GC-MS, profile, levels and sources [J]. Food and Chemical Toxicology, 2009, 47(4): 819-826
- [15] 李丽,许秋瑾,梁存珍,等. 某癌症高发区水中多环芳烃测定及其风险评价[J]. 环境化学,2012,31(4):490-496
- [16] Du X Y, Liu J L, Xin J, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil sampled from an oilfield: Analytical method by GC/MS, distribution, profile [C]. Jilin: Sources and Impacts, 2010
- [17] 张泽彪,刘勤增,崔明超. UV/H₂O₂ 法处理焦化废水的试验研究[J]. 环境科技,2010,23(1):5-7
- [18] Legrini O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical process for water treatment [J]. Chem Rev, 1993 (93): 671-698
- [19] Sheng Y S, Ku Y, Lee K C. The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation and UV/H₂O₂ processes [J]. War Res, 1995(29): 907-914

UV/H₂O₂/TiO₂ catalytic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oilfield produced water

MA Hong¹ LI Ting¹ CHEN Bing^{1,2*} ZHANG Xiaofei¹

(1. MOE Key Laboratory of Regional Energy and Environmental Systems Optimization, Resources and Environmental Research Academy, North China Electric Power University, Beijing, 102206, China; 2. Faculty of Engineering and Applied Science, Memorial University of Newfoundland, St. John's, NL A1B 3X5, Canada)

ABSTRACT

It is challenging to remove a variety of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the produced water generated from oil and gas production. This paper selected phenanthrene and fluorene as the studying objects, focused on the UV/H₂O₂/TiO₂ method and the treatment efficiency for PAHs. We investigated the influence of the dosage of TiO₂ and H₂O₂, pH and UV (254 nm) irradiation time on phenanthrene and fluorene removal in the water samples. The results showed that the optimal treatment conditions for phenanthrene and fluorene removal (initial concentration of 1000 μg·L⁻¹) were determined as TiO₂ dosage of 2.2 g·L⁻¹, H₂O₂ dosage of 0.12 mmol·L⁻¹, pH value of 7.0, exposure time of 1.5 h.

Keywords: oilfield produced water, polycyclic aromatic hydrocarbons, UV/H₂O₂/TiO₂.