

Fenton 试剂处理油田含聚污水中聚丙烯酰胺的实验研究

邵强, 闫光绪, 郭绍辉

中国石油大学(北京)化工学院环境中心, 北京, 102249

摘要: 通过对我国油田含聚污水污染状况进行分析, 提出处理油田含聚污水的关键是去除污水中的聚丙烯酰胺 (HPAM), 本文采用 Fenton 试剂氧化处理聚丙烯酰胺污水。结果表明: 在 40℃、pH=3、Fe²⁺和 H₂O₂ 浓度分别为 3mmol/L、9.8mmol/L 时 HPAM 的降解率能达到 88% 以上, COD 降解率达到 98% 以上。并对 Fenton 试剂反应机理进行了初步探讨。

关键词: Fenton 试剂; 含聚污水; 聚丙烯酰胺; 反应机理

1 前言

随着油产量的递减和高采出油含水量的出现, 目前我国很多油田已普遍进入了后期三次采油阶段, 如何提高采收率是摆在我国油田的一个重大问题。其中, 聚合物驱油作为油田三次采油的一项重要技术, 目前我国一些油田(如大庆油田、胜利油田等)已得到了广泛的应用, 油田采油由以往单独的注水驱油(水驱)逐步转变为采用水驱和聚合物驱油并存的方法, 其中聚合物驱油在油田采油技术中占据着越来越重要的作用。但随着聚合物驱油技术的广泛应用, 其所带来的问题也日益严重: 聚合物驱油采油所需注水量极大; 大量含聚合物(含聚)污水的外排造成严重的环境污染; 同时含聚污水的回注造成近井地带油层污染, 注水压力上升, 注水困难, 产油量下降, 含水率上升等一系列的问题^[1]。目前我国聚合物驱油技术广泛采用聚合物就是聚丙烯酰胺 (HPAM), 由于其具有良好的水溶性和增稠性, 在聚驱采油中得到了广泛的应用, 但是其所产生的含有聚丙烯酰胺的污水由于具有粘度大、水中油滴及固体悬浮物在聚丙烯酰胺及其水解产物的作用下乳化稳定性强^[2]等特点, 处理起来非常困难, 一直是油田污水处理中的一个难题。

本文认为处理油田含聚污水的关键就是去除污水中的聚丙烯酰胺 (HPAM), 提高污水水质, 降低污水粘度, 便于后续方法进一步处理, 同时保证污水在处理

后回注时不会对油面地层造成污染破坏。因此，本文提出采用 Fenton 试剂 ($\text{H}_2\text{O}_2+\text{Fe}^{2+}$) 氧化去除含聚污水中的聚丙烯酰胺 (HPAM)，进而降低污水的粘度，破坏其产生的乳化稳定性，利于后续处理方法对污水进行深度处理。

我们知道，羟基自由基·OH 对于一般生物难降解和物化方法难以奏效的有机污水有着很强的氧化处理效果，其对有机污水的氧化效果仅次于 F_2 ，高于其他的氧化剂。本文所采用的 Fenton 试剂氧化法就是通过 H_2O_2 和 Fe^{2+} 作用产生·OH，使其具有极强的氧化性，来处理含聚污水中的 HPAM。Fenton 氧化法属于典型的高级氧化法 (AOP 法)，就是在水处理过程中以羟基自由基·OH 作为主要氧化剂的氧化过程，成为 AOPs 过程，并将此过程应用于水处理成为 AOP 法。与其他传统的水处理方法相比，AOP 法具有以下三个特点^[3]：(1) 产生大量的非常活泼的羟基自由基·OH，其氧化能力仅次于氟。·OH 无选择地直接与废水中的污染物反应将其降解为一氧化碳、水和无害物，不会产生二次污染；(2) AOP 法反应速度很快，能在很短的时间内达到处理的要求；(3) 既可作单独处理，又可与其他处理过程相匹配，如作为生化处理前的预处理可降低处理成本。

本文利用 Fenton 试剂氧化去除聚丙烯酰胺 (HPAM)，并考察了可能影响其降解效果的因素。如 pH 值、温度、 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的用量等。

2 实验部分

2.1 主要仪器和药品

2002 型水浴恒温振荡器 (常州国华电器有限公司)，UV757CRT 紫外可见分光光度计，5B-6 型 COD 速测仪 (兰州连华环保科技有限公司)，PHS-3E 型 pH 计 (上海雷磁仪器厂)

30%过氧化氢 (北京北化精细化学品有限责任公司)， $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (北京现代东方精细化学品)，均为分析纯，聚丙烯酰胺 ($\text{MW} > 300$ 万)

2.2 聚丙烯酰胺污水的测定方法

2.2.1 聚丙烯酰胺浓度测定方法

聚丙烯酰胺浓度的测定采用淀粉—碘化镉分光光度法^[4]。

聚丙烯酰胺标准曲线：

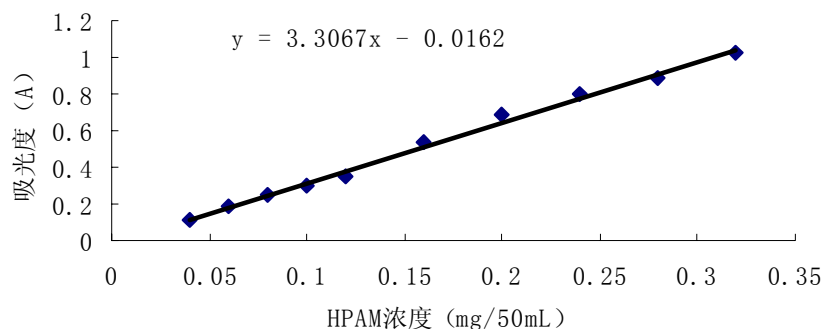


图 1 聚丙烯酰胺溶液标准曲线

2.2.2 聚丙烯酰胺化学需氧量 (COD) 测定方法

参照 5B-6 型 COD 速测仪使用说明书。

2.3 基本实验方法

配制浓度为 200mg/L 的聚丙烯酰胺溶液，分别取 100mL 的聚丙烯酰胺溶液放入 250mL 的锥形瓶中，用盐酸调节溶液的 pH 值至所需值，分别加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体和 H_2O_2 到所需浓度，放入恒温水浴振荡器中恒温震荡 15min，静置 60min 后取上清液，测定聚丙烯酰胺溶液浓度和 COD 值。

3 结果与讨论

3.1 各反应因子对 Fenton 试剂氧化处理 HPAM 效果的影响

3.1.1 pH 值

由于 Fe^{2+} 在溶液中的存在形式受制于溶液的 pH 值，因此，Fenton 试剂只有在酸性条件下才能反应，在中性和碱性条件下都不能发生氧化反应生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 。我们在酸性条件下考察 pH 对处理效果的影响：设定反应温度 35°C ， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量为 1.32mmol/L ， H_2O_2 的投加量为 19.6mmol/L ，调节溶液的 pH 值。由图 1 所示，当 $\text{pH}=3$ 时，聚丙烯酰胺的降解率最高，能达到 80% 以上，而当 pH 值较低或较高时，聚丙烯酰胺的去除率都在 80% 以下，其中 $\text{pH}<3$ 时，降解率有明显的下降，因此我们认定 $\text{pH}=3$ 是 Fenton 试剂氧化处理聚丙烯酰胺的最佳 pH 值。按照经典的 Fenton 试剂反应原理^[5]，pH 值在 Fenton 氧化反应中对于羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的生成起着非常重要的作用。在高 pH 值时 ($\text{pH}>4$)，由于水合氢铁配合物的生成，减缓了 $\cdot\text{OH}$ 的生成速度，当 pH 值高于 9 时，这种水合氢铁配合物更进一步的生成 $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ ；而当 pH 值小于 2 时，由于生成了 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

这种复合体而减缓了 Fenton 氧化反应速度，而这种复合体在过氧化氢的存在下更加延缓了 Fenton 反应速度。并且 H_2O_2 在 H^+ 离子浓度很高的情况下溶化生成稳定的 $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ 离子，而这种离子使过氧化物变得具有亲电性而提高其稳定性，并可能减少与 Fe^{2+} 的充分反应。因此本文选定 $\text{pH}=3$ 为其处理 HPAM 的最佳 pH 值。

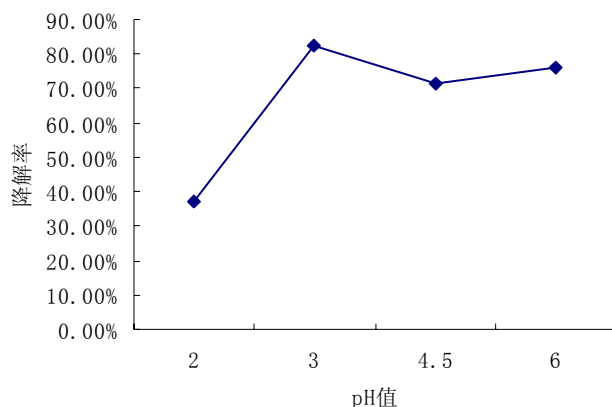


图 2 pH 值对处理效果的影响（浓度降解率）

3.1.2 温度 ($^{\circ}\text{C}$)

固定聚丙烯酰胺溶液的 pH 值为 3， $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量为 1.32mmol/L ， H_2O_2 的投加量为 19.6mmol/L ，设定不同的反应温度，反应 15min，其浓度的降解率随温度变化见图 3：

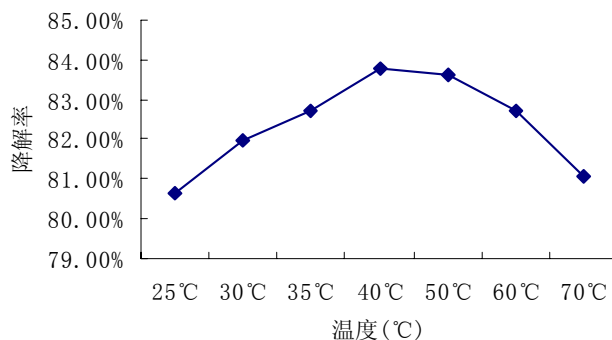


图 3 反应温度对处理效果的影响（浓度降解率）

由图 3 我们可以看出，在反应温度 $\leq 40^{\circ}\text{C}$ 时，聚丙烯酰胺的降解率随着温度上升而增加，但增幅不大；当反应温度 $> 40^{\circ}\text{C}$ 时，随着温度的上升，其降解率有着不同程度的下降。本文认为，当反应温度 $\leq 40^{\circ}\text{C}$ 时，随着温度的上升会使反应中分子的平均动能增加，导致反应速率增快；而对于一个复杂的反应体系，一般存在着正副两个反应，当反应温度 $> 40^{\circ}\text{C}$ 时，温度的增加不仅加快了正反应的速度，同时也加快了副反应速度。并且，过高的温度会造成 H_2O_2 的部分分解而使

H_2O_2 的反应效率降低, 导致处理效果的下降^[6-7]。由此本文认定 Fenton 试剂氧化处理聚丙烯酰胺溶液的最佳反应温度为 40°C 。

3.1.3 反应时间

在 $\text{pH}=3$, 反应温度 40°C 的最佳实验条件下, 我们继续考察反应时间对处理效果的影响。 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 H_2O_2 的投加量依然分别为 1.32mmol/L 和 19.6mmol/L , 分别考察不同反应时间后的处理效果。

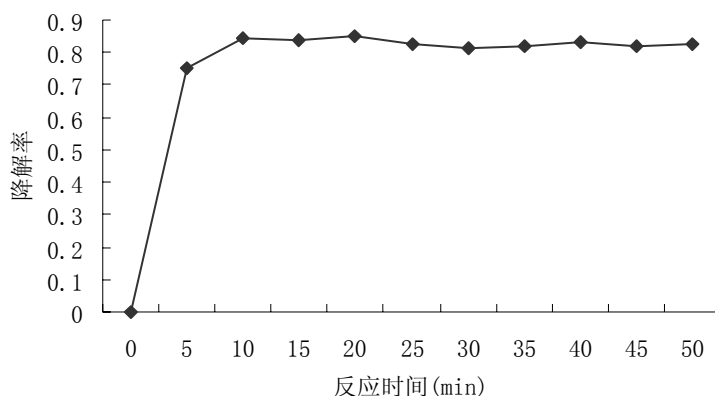


图 4 反应时间对处理效果的影响 (浓度降解率)

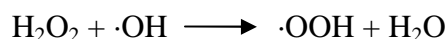
如图 4 所示, 反应开始前 10min 内处理效果随反应时间上升很快, 能够迅速达到 84% 以上; 反应时间在 10min 后, 降解率基本维持稳定, 降解率在 83%~86% 浮动。通过对反应时间对处理效果的影响我们可以清楚地看出, Fenton 试剂氧化处理聚丙烯酰胺溶液从动力学来说是一个典型的二阶段反应, 前 10min 的降解速率远高于 10min 后的降解速率, 因此, 反应的前 10min 属于第一阶段反应, 10min 后属于第二阶段反应。第一阶段由于 Fenton 试剂很快生成大量的 $\cdot\text{OH}$, 迅速氧化 HPAM; 而在二阶段中, 生成的 Fe^{3+} 和 H_2O_2 反应成为 Fenton 试剂处理 HPAM 的主要反应, 但由于 Fe^{3+} 的催化性能比 Fe^{2+} 低很多, 和 H_2O_2 反应生成自由基的同时也生成了 H^+ 和 OH^- , 而且 Fe^{3+} 还会和有机物质和或中间产物生成络合物, 多方面原因造成了二阶段反应速率比一阶段降低很多^[8]。

3.1.3 Fe^{2+} 和 H_2O_2 浓度

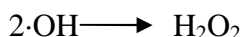
确定了以上两个反应最佳参数 pH 值和反应温度, 我们考察 Fe^{2+} 和 H_2O_2 浓度对处理效果的影响, 固定聚丙烯酰胺溶液的 $\text{pH}=3$, 反应温度为 40°C , 分别考察 $[\text{Fe}^{2+}]$ 和 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的浓度变化对处理效果的影响, 并把溶液的 COD 值变化纳入此次考察的指标。由图 4 我们可以看出, 当 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的投加量高于 39.2mmol/L 时, Fenton 试剂对 HPAM 的降解率随着 $[\text{Fe}^{2+}]$ 的增加先降低后增加, 最后维持在 80%

以下；而当 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的投加量小于 39.2mmol/L 时，对 HPAM 的降解率随着 $[\text{Fe}^{2+}]$ 的增加而增加，当 $[\text{Fe}^{2+}]$ 高于 3mmol/L 时，降解率不再增加，并且有着不同程度的下降，其最佳降解率发生在 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为 9.8mmol/L， $[\text{Fe}^{2+}]$ 在 2~3mmol/L 范围内，降解率可达到 88% 以上。由图 5 从聚丙烯酰胺溶液的 COD 变化我们可以看出，当 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 高于 19.6mmol/L 时，对聚丙烯酰胺溶液有着很大的影响，随着 $[\text{Fe}^{2+}]$ 的增加溶液的 COD 值先增加后降低，但处理后最小 COD 值仍高于原水 COD 值；当 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 小于 9.8mmol/L 时，溶液的 COD 值随着 $[\text{Fe}^{2+}]$ 的增大而不断降低，当 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为 9.8mmol/L， $[\text{Fe}^{2+}]$ 在 3~5mmol/L 之间时能达到 COD 处理的最佳效果，可使溶液的 COD 值降至 1mg/L。因此，由图 4、5 总结得出，Fenton 试剂处理 200mg/L 的聚丙烯酰胺溶液 $[\text{Fe}^{2+}]$ 和 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 最佳投加量分别为 3mmol/L 和 9.8mmol/L，其最佳 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 在 1:3 左右。

对图 4、5 进行分析我们可以看出，设定 $[\text{Fe}^{2+}]$ 在 3mmol/L 左右，随着 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的增加 HPAM 的降解率先增大后降低，溶液的 COD 先降低后升高，本文认为当 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 摩尔比大于 1:3 时，随着 H_2O_2 浓度的增加，产生的 $\cdot\text{OH}$ 不断增多，HPAM 的降解率也越来越高，溶液的 COD 也迅速降低；而当 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 小于 1:3 时，随着 H_2O_2 浓度的增加不但不能通过分解生成更多的 $\cdot\text{OH}$ ，较高浓度的 H_2O_2 反倒会造成自身分解反应的加剧，并且过高浓度的 H_2O_2 本身可以清除 $\cdot\text{OH}$ ：



并且过高的 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 能够将 Fe^{2+} 氧化生成 Fe^{3+} ，降低了 $\cdot\text{OH}$ 的生成效率^[6]；溶液的 COD 值升高主要由于 H_2O_2 本身具有一定的还原性，过高浓度的 H_2O_2 导致了溶液 COD 值的升高^[9]。当 $[\text{H}_2\text{O}_2]$ 为 10mmol/L 左右时，HPAM 的降解率随着 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ 的不断增大而增大，当增大到 1:3 时，随着 $[\text{Fe}^{2+}]$ 的继续提高，HPAM 的降解率并没有继续提高，反倒随着 $[\text{Fe}^{2+}]$ 的提高不断降低；从 Fenton 反应机理来看，出现这种结果可能因为投入的催化剂 Fe^{2+} 浓度过高时，很快与 H_2O_2 迅速反应生成大量的 $\cdot\text{OH}$ ，部分 $\cdot\text{OH}$ 还未来得及与 HPAM 反应便发生了以下副反应：



这样就直接导致了 H_2O_2 利用率降低；并且 Fenton 体系中如果 Fe^{2+} 过高，还存在着 Fe^{2+} 与生成的 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 Fe^{3+} ，消耗了大量的 $\cdot\text{OH}$ ；并且过多的 Fe^{2+} 还会存在着与 H_2O_2 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的可能，使溶液颜色变深^[10]。

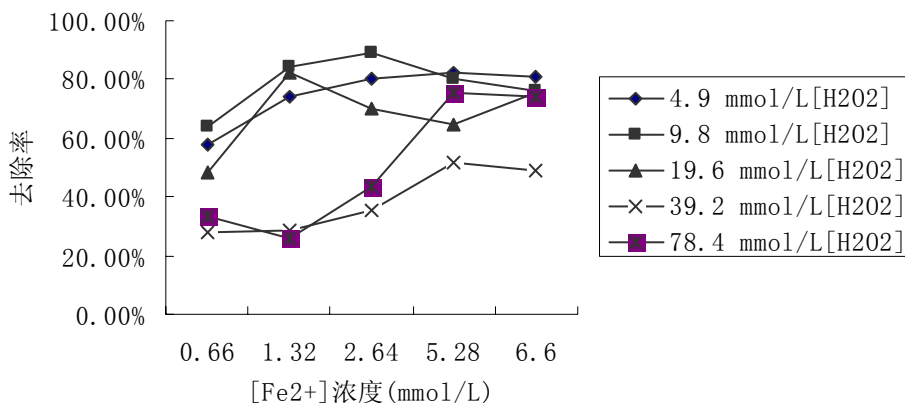


图 4 不同浓度[Fe²⁺]和[H₂O₂]反应处理效果 (HPAM 去除率)

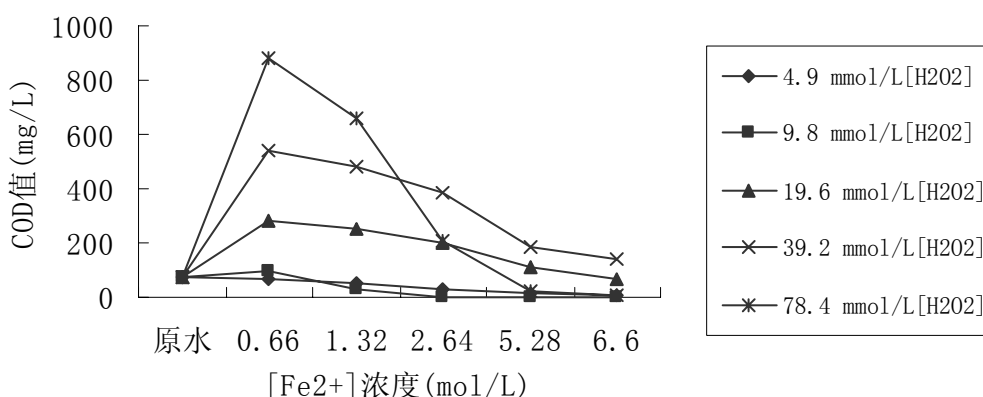


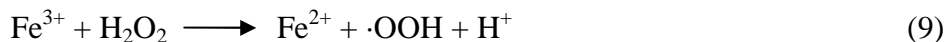
图 5 不同浓度[Fe²⁺]和[H₂O₂]反应处理效果 (COD 变化)

4 Fenton 试剂氧化处理 HPAM 的机理研究

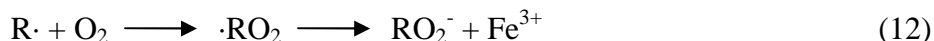
自 1894 年 H.J.H.Fenton 发现 H₂O₂/Fe²⁺体系的氧化作用以来, 该体系即以 Fenton 试剂而闻名, 在工业废水处理方面得到了广泛应用, 特别是处理有机污水特别是难以生化降解的有毒有害有机污水是一种非常有效的方法, Fenton 试剂的反应机理已被很多人研究, 目前比较公认的机理就是在本文前言中所叙述的 H₂O₂ 在催化剂 Fe²⁺存在的条件下产生氧化能力很强的羟基自由基·OH, 与三价铁离子共存时, 由于 Fe³⁺与 H₂O₂ 反应缓慢地生成 Fe²⁺, 接着 Fe²⁺再与 H₂O₂ 迅速反应生成·OH, ·OH 与有机物质 RH 反应生成有机游离基 R·, R·进一步氧化最终使有机物结构发生碳链裂变, 氧化为 CO₂ 和 H₂O, 从而使废水的 COD 值大大降低。·OH 的生成过程和其与有机物质反应的过程中还有很多副反应产生, 副反应的发生受很多外界条件影响, 如温度、pH 值等, 我们也在本文验证了这些条件对 Fenton 试剂氧化处理聚丙烯酰胺的影响。下面是 Fenton 试剂可能存在的一系

列反应^[11]:

在有机物质(RH)存在的条件下:



可能存在的一些副反应降低 Fenton 试剂的氧化能力:



5 结论

(1) 采用 Fenton 试剂处理聚丙烯酰胺污水取得了良好的效果, 通过在不同 pH 值、温度、 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的投加量的实验条件下处理 200mg/L 的聚丙烯酰胺溶液进行对比实验, 得出当 pH 为 3, 反应温度 40℃, Fe^{2+} 和 H_2O_2 浓度分别为 3mmol/L、9.8mmol/L 时, 出水 HPAM 浓度为 22.14mg/L, 降解率能达到 88% 以上; COD 值为 1mg/L, 降解率达到 98% 以上。

(2) Fenton 试剂氧化反应属于典型的 AOP 法, 其处理能力的好坏取决于生成的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的多少。

参考文献

- [1] 刘国荣, 徐群, 左海强. 油田含聚污水絮凝处理技术研究. 流体机械, 2005, 33(10):8~10
- [2] 冯家潮等. 聚合物驱采出液油水分离特性. 国外油田工程, 1994, (4):1~5
- [3] 王春敏, 步启军, 王维军. 有机废水处理的高级氧化技术研究. 内蒙古石油化工, 2005, (12):8~10

- [4] 胡俊明, 毛维友, 何勤功. 碘-淀粉比色法测定微量聚丙烯酰胺. 石油化工, 1983, 12(7):430~434
- [5] Ipek Gulkaya, Gulerman A. Surucu, Filiz B. Dilek. Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. Journal of Hazardous Materials B136 (2006) :763~769
- [6] 王春敏, 步启军, 王维军. Fenton 法处理焦化废水的实验研究. 辽宁化工, 2006, 35(3):147~149
- [7] Yang Deng, James D.Englehardt. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. Water Research. 2006, (40):3683~3694
- [8] 张铁楷等. Fenton 试剂氧化降解聚丙烯酰胺的机理研究. 化学工程师, 2004, 9:6~8
- [9] 陈传好等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制. 环境科学, 2000, 21(3):93~96
- [10] 陈国华, 欧阳秀欢, 张永. Fenton 试剂对久效磷的降解实验研究. 中国海洋大学学报, 2006, 36(4) :655~659
- [11] K.H.Chan, W.Chu. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine. Chemosphere, 2003, 51:305~311

The experimental study on removal of Polyacrylamide in the oilfield

Polymer-bearing wastewater

Shao qiang, Yanguang_xu, Guoshao_hui

Environment center, Faculty of Chemical Science and Technology, China University of Petroleum, Beijing, 102249

Abstract

Through the analysis of pollution status of Polymer-bearing wastewater in our oilfield, it is suggested that the key point of treatment to Polymer-bearing wastewater in oilfield is the removal of polyacrylamide, this paper adopted Fenton's reagent to remove HPAM in Polyacrylamide-bearing wastewater. The result show that: At 40°C, pH=3, the concentration of Fe^{2+} and H_2O_2 were 3mmol/L and 9.8mmol/L, the HPAM was removed over 88%, COD removals was over 98%. And this paper discussed the reaction mechanism of the Fenton's reagent primarily.

Keywords: Fenton's reagent; Polymer-bearing wastewater; Polyacrylamide; reaction mechanism