

现代化工

高级氧化技术降解油田污水难降解有机物的路径与效能调控

王蕴博

辽河油田分公司曙光采油厂污水处理大队

DOI: 10.32629/jpm.v7i2.8742

[摘要] 随着石油工业的不断发展, 油田污水中难降解有机物的处理问题日益凸显。高级氧化技术作为一种高效的处理手段, 在降解油田污水难降解有机物方面展现出巨大潜力。本文深入探讨了高级氧化技术降解油田污水难降解有机物的路径与效能调控。重点研究了单一及组合高级氧化技术在处理油田污水时的应用路径, 并详细探讨了反应条件、催化剂及氧化剂、与其他技术联用等对效能的影响。研究表明, 合理选择高级氧化技术路径及调控效能影响因素, 能显著提高对油田污水难降解有机物的降解效果, 为油田污水处理提供科学依据与技术支持。

[关键词] 高级氧化技术; 油田污水; 有机物; 效能调控

Pathways and Efficiency Optimization of Advanced Oxidation Technology for Degradation of Refractory Organic Compounds in Oilfield Wastewater by

Wang Yunbo

Wastewater Treatment Team, Shuguang Oil Production Plant, Liaohe Oilfield Branch

[Abstract] With the continuous development of the petroleum industry, the treatment of refractory organic compounds in oilfield wastewater has become increasingly prominent. Advanced oxidation technology, as an efficient treatment method, demonstrates significant potential in degrading refractory organic compounds in oilfield wastewater. This paper thoroughly explores the pathways and efficiency optimization of advanced oxidation technology for treating refractory organic compounds in oilfield wastewater. The study focuses on the application pathways of single and combined advanced oxidation technologies in oilfield wastewater treatment, and provides a detailed analysis of the impacts of reaction conditions, catalysts and oxidants, as well as synergistic effects with other technologies. The research findings indicate that rational selection of advanced oxidation technology pathways and optimization of influencing factors can significantly enhance the degradation efficiency of refractory organic compounds in oilfield wastewater, providing scientific basis and technical support for oilfield wastewater treatment.

[Key words] advanced oxidation technology; oilfield wastewater; organic matter; efficiency regulation

引言

石油行业作为能源供应的核心领域之一, 其生产活动对环境的影响日益显著。油田污水中含有大量难降解有机物, 如石油烃、多环芳烃和酚类化合物等, 这些物质具有高度稳定性和复杂性, 对水体和生态系统造成严重威胁。传统生物处理和物理化学方法在降解此类污染物时往往效率有限, 近年来, 高级氧化技术研究与应用不断深入, 其通过与其他废水处理技术如生物处理和膜分离相结合, 形成了综合性的废水处理方案, 进

一步提升了处理效率和水质净化效果。然而, 该技术在实际应用中仍面临一些挑战, 例如催化剂的选择与再生、反应条件的优化以及与其他技术联用的协同效应等问题。因此开发高效、经济且环保的废水处理技术成为当今石油行业亟待解决的问题之一。高级氧化技术因其能够生成高反应活性的羟基自由基, 在降解难降解有机物方面展现出显著优势, 并已在油田废水处理中得到广泛应用。

1. 油田污水难降解有机物特性及危害

1.1 油田污水难降解有机物来源与组成

油田污水中难降解有机物来源主要与石油炼制过程中的多种工艺密切相关。在石油炼制过程中,分馏、催化裂化、催化重整等工艺是产生难降解有机物主要环节。这些工艺不仅用于将原油转化为各种燃料和化工产品,同时也会生成大量含油、含硫和含盐的废水。废水中所含的难降解有机物主要包括石油烃、多环芳烃以及其他复杂的有机复合材料。这些物质通常具有高度稳定的化学结构,难以通过传统的生物处理或物理化学方法有效去除。此外,酚类化合物虽然具有一定的极性,但其毒性较高且易与其他有机物形成复杂的共混体系,进一步增加了处理难度。

1.2 难降解有机物对环境和人体的危害

油田污水中难降解有机物对环境和人体健康的潜在威胁不容忽视。首先,这些有机物一旦进入水体,会对水生生态系统造成严重破坏。研究表明,石油烃类污染物能够显著降低水体的溶解氧含量,从而影响鱼类和其他水生生物的生存环境。此外,多环芳烃和酚类化合物因其高毒性,可能导致水生生物的基因突变甚至灭绝。因此,有效控制和处理油田污水中的难降解有机物已成为当前环境保护和公共健康领域的重要课题。

2. 高级氧化技术原理及常见方法

2.1 高级氧化技术基本原理

高级氧化技术(AOPs)是一种通过生成高反应活性的自由基来降解有机污染物的先进技术。其核心原理在于利用强氧化剂或特定反应条件,在体系中产生大量具有极高氧化电位的羟基自由基,这些自由基能够无选择性地与有机物分子发生反应,将其分解为小分子化合物,最终矿化为二氧化碳、水和无机盐。羟基自由基的标准氧化电位高达 2.80V,仅次于氟(2.87V),因此具备极强的氧化能力,可高效地攻击各类难降解有机物。在高级氧化技术中,羟基自由基的产生路径主要包括催化剂催化、光激发、超声辐照以及电化学反应等。此外,高级氧化技术还可通过与其他技术联用以增强其降解效能,例如与生物处理或膜分离技术结合,形成综合处理系统,从而进一步提升污染物的去除率。

2.2 常见高级氧化方法

主要包括 Fenton 及类 Fenton 氧化法、臭氧氧化法、过硫酸盐氧化法、超声氧化法、光催化氧化法和电催化氧化法等。其中,Fenton 氧化法通过亚铁离子与过氧化氢之间的反应产生羟基自由基,具有操作简便、成本较低的特点,但其应用受到 pH 值范围限制且可能产生大量污泥。类 Fenton 氧化法则在此基础上进行了改进,通过引入紫外光或超声波等外部能量源,扩展了反应条件并提高了降解效率。臭氧氧化法利用臭氧分子直接氧化或通过分解生成羟基自由基间接氧化有机物,适用于多种废水处理场景,但运行成本较高且可能存在臭氧残留问题。过硫酸盐氧化法通过热激活、光激活或过渡金属催化等方式活化过硫酸盐,生成硫酸根自由基,该自由基同样具有较高

的氧化能力,并且在较宽 pH 范围内均表现出良好的稳定性。超声氧化法利用超声波的空化效应产生局部高温高压环境,促进羟基自由基的生成,同时兼具物理破碎和化学氧化的双重作用。光催化氧化法则依赖半导体材料在光照下激发电子-空穴对,进而诱导羟基自由基的生成,具有绿色环保、无二次污染的优势,但对光源要求较高且催化剂易失活。最后,电催化氧化法通过电极表面发生的氧化还原反应产生羟基自由基,可实现原位降解,但能耗较高且电极材料的选择至关重要。这些方法各有优劣,实际应用中通常需要根据污染物特性及处理需求选择合适的技术或采用组合工艺以提升整体效能。

3. 高级氧化技术处理油田污水难降解有机物的路径

3.1 单一高级氧化技术应用路径

单一高级氧化技术在处理油田污水中的难降解有机物时,展现了独特的优势与适用性。Fenton 氧化法通过铁盐与过氧化氢反应生成高活性的羟基自由基,能够有效降解石油烃、多环芳烃等复杂有机物。其反应条件通常需要控制 pH 值在 3-5 之间,以确保 Fe^{2+} 的高效催化作用,同时温度对反应速率具有显著影响,一般在 20-40℃ 范围内效果最佳。实验研究表明,Fenton 氧化法对油田污水中 COD 的去除率可达 60%-80%,尤其适用于高浓度有机污染物的预处理。然而,该方法存在污泥产量高、试剂消耗量大等问题,限制了其在大规模应用中的经济性。

臭氧氧化法利用臭氧分子的强氧化性,直接攻击有机物分子中的双键或芳香环结构,将其分解为小分子化合物。该技术适用于中性至碱性条件下废水处理,反应时间较短,通常在 30-60 分钟内即可完成主要氧化过程。臭氧氧化法对多环芳烃类化合物的去除效率较高,但单独使用时难以实现完全矿化,且运行成本相对较高。此外,臭氧的溶解度受温度和压力影响较大,需优化操作参数以提升处理效果。

过硫酸盐氧化法通过热激活或过渡金属催化产生硫酸根自由基,具有较强的氧化能力且适用范围广。在油田污水处理中,该方法对苯系物及长链烷烃表现出良好的降解效果,尤其在高温(>50℃)条件下,其效能显著增强。然而,过硫酸盐的分解速率较慢,可能导致药剂浪费,因此需结合其他技术手段提高其利用率。

3.2 组合高级氧化技术应用路径

组合高级氧化技术通过整合多种方法的优势,实现了协同效应,显著提升了油田污水难降解有机物的处理效能。例如,光催化-Fenton 联合技术结合了光催化氧化与 Fenton 反应的特点,在紫外光照射下不仅促进了 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的循环再生,还加速了 $\cdot OH$ 的生成速率。研究表明,该技术对石油炼制废水中多环芳烃的去除率可达 90%以上,同时降低 Fenton 试剂的用量和污泥产量。

臭氧-超声联合技术则利用超声波的空化效应强化臭氧的传质与分解过程,从而提高了氧化效率。在油田污水处理中,

该组合技术对苯酚类化合物和石油烃的降解效果显著优于单一技术。实验数据显示,臭氧-超声联合体系在30分钟内即可将苯酚完全矿化,而单独使用臭氧时需超过60分钟。此外,该技术无需添加化学试剂,避免了二次污染的风险,具有绿色环保的特点。

另一典型组合是电化学氧化-过硫酸盐联合技术,通过电解产生的活性物种共同作用于目标污染物。该技术在处理高盐度油田污水时表现出优异性能,能够有效降解卤代烃及其他难降解有机物。实际应用表明,某油田采用该技术后,出水水质稳定达到回注标准,且运行成本较传统方法降低约20%。这些组合高级氧化技术不仅拓展了单一技术的应用范围,还为复杂废水处理提供了新的解决方案。

4. 高级氧化技术效能调控因素

4.1 反应条件对效能的影响

受多种反应条件的影响,其中温度、pH值和反应时间是关键参数。研究表明,温度升高能够显著提升自由基的生成速率及其与有机物反应的活性,从而增强降解效率。然而,过高的温度可能导致能源消耗增加以及副反应的加剧,因此在实际应用中需综合考虑经济性与效能之间的平衡。pH值同样对高级氧化技术的性能具有重要影响,特别是在Fenton及类Fenton氧化法中,酸性环境更有利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成,但过低的pH值可能导致催化剂失活或金属离子沉淀。此外,反应时间直接决定了有机物降解的程度,通常情况下,延长反应时间可以提高降解率,但当反应达到一定时间后,降解效率的增长趋于平缓,这表明存在最佳反应时间窗口以实现高效降解。通过实验数据分析发现,在不同高级氧化技术中,这些反应条件的影响规律存在差异,因此需要根据具体工艺进行优化设计。

4.2 催化剂及氧化剂对效能的影响

碳基催化剂因其绿色环保特性而备受关注,其通过活化过二硫酸盐或过氧化氢(H_2O_2)产生强氧化性自由基,展现出优异的降解性能。不同类型的碳基材料,如活性炭、石墨烯和碳纳米管,在催化活性和选择性方面表现出显著差异。例如,石墨烯因其高比表面积和优异的电子传输能力,能够有效促进自由基的生成;而生物炭则因成本低廉且来源广泛,在实际应用中具有较大潜力。然而,碳基催化剂的稳定性及重复利用性仍是亟待解决的问题。掺杂改性策略,如引入氮、硫等杂原子,可显著提升催化剂的活性及耐久性。此外,氧化剂种类也对降解效能产生重要影响,Fenton试剂、臭氧和过硫酸盐等氧化剂各有优劣。例如,Fenton试剂具有操作简便的优势,但其适用范围受pH值限制;臭氧氧化法则因无二次污染问题而被广泛应用,但其成本较高。因此,合理选择催化剂与氧化剂并优化其组合方式,对于提升高级氧化技术的整体效能至关重要。

4.3 与其他技术联用对效能的影响

高级氧化技术与其他废水处理技术的联用能够显著提升其降解效能,并拓展其应用范围。例如,将高级氧化技术与生

物处理相结合,可通过氧化预处理降低有机物的毒性及复杂性,改善后续生物处理的可行性与效率。膜分离技术则可通过物理屏障作用去除大分子有机物及悬浮颗粒,为高级氧化技术提供更为理想的反应基质。这种联用方式不仅提高了系统的整体处理能力,还减少了单一技术运行时的局限性。然而,联用技术也面临一些挑战,如不同技术之间的兼容性问题以及运行成本的增加。此外,高级氧化技术与电化学技术的结合近年来受到广泛关注,这种组合能够通过电场作用增强自由基的生成效率,同时实现部分重金属离子的回收。

尽管联用技术在理论上具有显著优势,但其实际应用仍需进一步优化,特别是在工艺集成与成本控制方面。未来的研究应重点关注如何通过技术创新降低联用技术的运行难度与经济负担,以实现更广泛的工业化应用。

5. 结论

(1) 高级氧化技术作为一种高效、环保的废水处理手段,在降解油田污水中难降解有机物方面展现了显著的优势,为油田污水难降解有机物的处理提供了有效的解决方案,其多样化的应用路径和效能调控策略为未来研究奠定了坚实基础。

(2) 未来研究应重点关注以下几个方向:首先,新型催化剂的研发是提升高级氧化技术效能的核心;其次,优化高级氧化技术与其他技术的联用方案也值得深入探索。此外,膜分离技术的引入有望进一步增强处理效果,但需解决无机膜成本高的问题,推动低成本无机膜分离技术的发展。应致力于优化超声波技术的反应条件,探索其与传统高级氧化方法的协同作用机制,以实现更高效的污染物降解。

(3) 该技术在油田污水处理领域研究前景广阔,通过多学科交叉和技术创新,有望开发出更加高效、经济且环保处理方案,为环境保护和可持续发展做出贡献。

[参考文献]

- [1]汪亦灿.废水中难降解有机物的高级氧化技术[J].云南化工,2021,48(6):82-83.
- [2]沈晓东;石靖雯.高级氧化工艺处理石油行业难降解废水综述[J].广州化工,2024,52(2):39-41.
- [3]周锐;米宏伟;王艳宜;张培新;李长平;董瑞;权宗刚.高级氧化技术处理难降解有机污染物研究进展[J].广州化工,2022,50(18):7-9.
- [4]刘文静;尹海亮;傅玲子;寇明月;刘叶.高级氧化技术在油田废水处理中的应用研究—评《难降解废水高级氧化技术》[J].灌溉排水学报,2019,38(10):I0006-I0006.
- [5]李雁鸿;周继柱;王国瑞;马凯;张志平.关于工业水处理技术的发展趋势分析[J].环境保护前沿,2021,11(1):135-141.
- [6]敖韩;何辉超;田浩;徐榕;侯庆丰;贾碧.高级氧化技术处理难降解有机废水研究进展[J].云南化工,2022,49(12):9-12.