

O_3/H_2O_2 氧化页岩气产出水有机物动力学及机理研究*

陈天欣^{1,2} 赵 靓^{1,2} 周 微^{1,2} 梁朝程^{1,2} 徐炳科^{1,2} 王 越^{1,2} 徐 波^{1,2} 刘 钰³

(1. 中国石油西南油气田公司安全环保与技术监督研究院; 2. 页岩气评价与开采四川省重点实验室; 3. 西南石油大学)

摘 要 对 O_3/H_2O_2 氧化页岩气产出水降解有机物动力学、特征污染物苯胺降解动力学及机理进行实验分析, 研究结果表明: 页岩气产出水有机物、苯胺降解符合一级反应动力学; 臭氧分子的分解符合零级反应动力学。通过液相色谱-质谱(LC-MS)分析 O_3/H_2O_2 氧化苯胺降解过程中间产物, 发现 O_3/H_2O_2 氧化法不能完全将页岩气产出水矿化为二氧化碳和水, 只是将复杂有机物分子转化为结构简单的直链烷烃或者羧酸类物质, 需与其他氧化方式相结合才可将有有机物完全去除, 并提出了降解返排液中苯胺的两条可能途径, 为 O_3/H_2O_2 氧化工艺实际应用提供理论依据。

关键词 O_3/H_2O_2 氧化; 页岩气产出水; 苯胺; 降解途径

DOI: 10.3969/j.issn.1005-3158.2021.06.005

文章编号: 1005-3158(2021)06-0022-06

Study on the Kinetics and Mechanism of Organic Contaminants Removal in Shale Gas Produced Water Via O_3/H_2O_2 Oxidation Process

Chen Tianxin^{1,2} Zhao Liang^{1,2} Zhou Wei^{1,2} Liang Chaocheng^{1,2}
Xu Bingke^{1,2} Wang Yue^{1,2} Xu Bo^{1,2} Liu Yu³(1. Safety, Environment and Technology Supervision Research Institute of PetroChina Southwest Oil and Gas Field Company;
2. Sichuan Key Laboratory of Shale Gas Evaluation and Exploitation;
3. Southwest Petroleum University)

ABSTRACT The study mainly analyzed the kinetics of degradation of organics in O_3/H_2O_2 oxidized shale gas produced water, the kinetics and mechanism of aniline degradation of characteristic pollutants were analyzed experimentally, and the research results showed that: shale gas produced water and aniline degradation conform to first-order kinetics; ozone the decomposition of molecules conforms to the zero-order reaction kinetics; the intermediate product of O_3/H_2O_2 oxidation aniline degradation process is analyzed by liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS), and it is found that O_3/H_2O_2 oxidation cannot completely mineralize shale gas produced water into carbon dioxide and water, it only converts complex organic molecules into straight-chain alkanes or carboxylic acids with simple structure. It needs to be combined with other oxidation methods to completely remove the organics. Two possible possibilities for degrading aniline in the flowback liquid are proposed. It provides a theoretical basis for the actual process application of O_3/H_2O_2 oxidation.

KEY WORDS O_3/H_2O_2 oxidation; shale gas produced water; aniline; degradation pathway

0 引 言

页岩气高盐产出水处置是制约页岩气规模有效开发的因素之一, 其处理技术一直是近年的研究热

点。页岩气产出水含有环状有机物、酚类、含氮(或硫)有机物, 具有组成成分复杂、降解难、处理难度大等特点, 是处理技术需要解决的关键问题^[1]。近年

* 基金项目: 中国石油天然气股份有限公司重大科技专项“西南油气田天然气上产 300 亿立方米关键技术研究与应用”(编号: 2016E-06)。

陈天欣, 2014 年毕业于中国石油大学(北京)化学工程专业, 现在中国石油西南油气田公司安全环保与技术监督研究院从事安全环保工作。通信地址: 四川省成都市天府大道北段 12 号, 610041。E-mail: 395602361@qq.com。

来,以臭氧为核心的高级氧化技术,如 O_3/H_2O_2 ^[2]、 O_3/UV ^[3]、 $O_3/催化剂$ ^[4]等,被广泛应用于处理石化废水、印染废水及各种难降解有机污染物^[5]。由于 O_3/H_2O_2 氧化技术具有反应迅速、氧化能力强、不产生新污染物等优点,被推荐用于页岩气产出高盐复杂有机废水处理^[6-7],但对于 O_3/H_2O_2 高级氧化技术处理页岩气产出水的效果、动力学及机理鲜见报道^[8]。

本文在已报道的最佳处理条件下,通过液相色谱-质谱(LC-MS)分析页岩气产出水在 O_3/H_2O_2 氧化后的降解产物,提出页岩气产出水降解有机物动力学和特征污染物苯胺降解动力学、降解途径,以期为工艺实际应用提供理论依据。

1 实验

1.1 实验装置与方法

实验装置包括臭氧发生系统、反应器装置以及臭氧吸收装置,如图 1 所示。臭氧发生器采用空气源,产生量为 0~15 g/h。臭氧曝气方式采用射流微孔曝气,此方法可以增加臭氧在液相中的传质面积,提高传质速率。反应器装置由 $\varphi 78.5\text{ mm} \times 75\text{ mm}$ 的圆柱形亚克力玻璃反应器和磁力搅拌器组成。通过臭氧发生器来制备臭氧,臭氧经气体流量计控制流量后进入反应区参与反应。

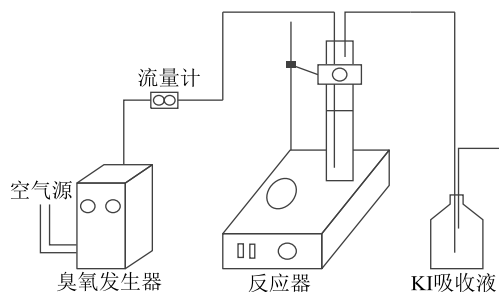
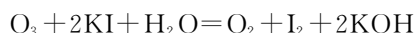


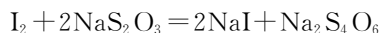
图 1 实验装置示意

首先通入臭氧 5~10 min 以排空空气。然后在反应器中加入页岩气产出水原水,并保持臭氧产生速率为 15 g/h,臭氧与页岩气产出水中的有机物在反应器内发生氧化反应,反应后的过量臭氧会在末端被碘化钾溶液吸收。每间隔一定时间,从玻璃反应器顶端的取样口取样,分析样品的 pH 值、总有机碳(TOC)及中间产物等。反应产生的尾气经碘化钾溶液吸收后排入空气中。

实验中臭氧的消耗量用碘化钾法测定,经过反应后过量的臭氧利用碘化钾吸收,臭氧可与碘化钾水溶液反应生成游离碘,其反应式为:



其中采用质量分数为 20% 的碘化钾溶液作为吸收剂,吸收完成后,以淀粉溶液作为指示剂,通过硫代硫酸钠标准溶液进行滴定,滴定至吸收液的颜色完全消失即为终点,记录硫代硫酸钠标准溶液的用量,其反应式为:



通过硫代硫酸钠标准溶液的用量计算臭氧的消耗量,计算公式见式(1):

$$\rho = A \times B \times 24 \quad (1)$$

式中: ρ 为臭氧质量,mg;A 为硫代硫酸钠标准溶液用量,mL;B 为硫代硫酸钠标准溶液浓度,mol/L。

1.2 页岩气产出水有机物定性分析

采用 LC-MS(Agilent 7890B-5977A)对产出水原水中的有机污染物组分进行定性分析,测定的主要条件为:Agilent C18(1.8 μm , 2.1 mm $\times$ 50 mm)色谱柱流速 0.25 mL/min,柱温 30 $^{\circ}\text{C}$;流动相中甲醇与水体积比为 20:80(体积比),进样体积为 50 μL ;质谱离子源为电喷雾离子化(ESI)源,喷射电压 4.0 kV,毛细管电流 30 nA。通过 NIST MSsearch2.0 质谱数据库解析,得到页岩气产出水总离子流色谱图,见图 2。

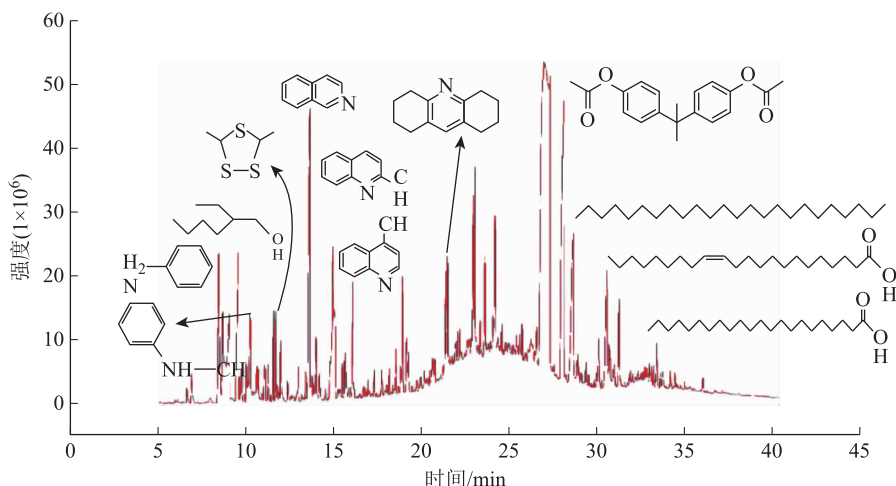


图 2 页岩气产出水离子流色谱图

结果表明:页岩气产出水中包含 30 种烃类,有机物组成复杂。从图 2 可以看出,页岩气产出水主要含杂环类、烃类、酚类、酸类、酯类、醇类、胺类、醛类等有机物。其中,含量较高的包括苯胺、N-甲基苯胺、2-乙基-1-己醇、3,5-二甲基-1,2,4-三硫代环戊烷、异喹啉、2-甲基喹啉、4-甲基喹啉、N-苯基环己胺、1,2,3,4,5,6,7,8-八氢吡啶、邻苯二甲酸二丁酯、2,2-双(对乙酰氧基苯基)丙烷、二十四烷、芥酸、二十二烷酸等。

2 结果与讨论

2.1 O_3/H_2O_2 氧化反应动力学

页岩气产出水经过 O_3/H_2O_2 氧化后形成多种产物,难于对单一污染物进行臭氧化反应动力学分析^[9],因此本文从宏观角度出发,借鉴单一污染物 O_3/H_2O_2 氧化动力学参数的测试过程,以综合指标 TOC 为分析对象来研究不同条件下 TOC 降解表现的反应速率常数。

初始页岩气产出水的 TOC 浓度为 102.8 mg/L,在臭氧投加浓度为 15 g/h,反应温度为 25℃,反应时间为 90 min 的条件下,考察 pH 值分别在 3,7,11 时页岩气产出水有机物降解过程与零级、一级和二级反应的契合程度,并表现反应速率常数的变化。

其中 TOC 降解的过程可近似用公式(2)描述:

$$-\frac{dc_{TOC}}{dt} = kc_{TOC}^n c_{O_3}^m \quad (2)$$

式中: c_{TOC} 为有机物浓度,mg/L; t 为时间,min; c_{O_3} 为臭氧浓度,g/h; k 为动力学常数; n, m 为反应级数。

在试验过程中,臭氧发生器采用了最大功率,使反应中的臭氧供应充足,可认为臭氧浓度基本不变,因此将公式(2)变形为公式(3):

$$-\frac{dc_{TOC}}{dt} = kc_{TOC}^n \quad (3)$$

当 n 分别为 0,1,2 时,反应即为零级反应、一级反应和二级反应,该公式可分别变形为式(4)、式(5)、式(6):

$$c_{TOC} = -kt + C \quad (4)$$

$$\ln c_{TOC} = -kt + C \quad (5)$$

$$\frac{1}{c_{TOC}} = -kt + C \quad (6)$$

分别测定 TOC 反应后浓度 c 、初始浓度 c_0 与反应时间 t ,并计算关系式 $(c - c_0) - t$ 、 $\ln(c/c_0) - t$ 和 $(1/c - 1/c_0) - t$ 的变化规律,根据实验数据,拟合结果分别见图 3~图 5,模拟结果的反应速率常数及相关系数见表 1。

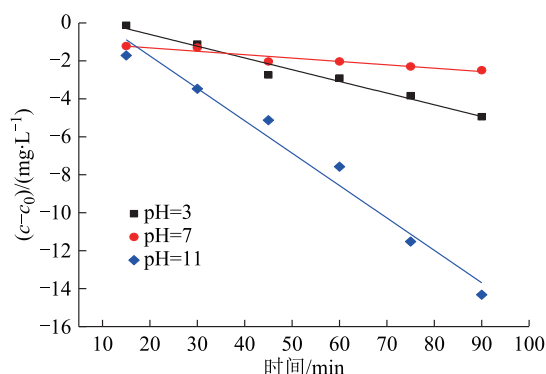


图 3 基于零级反应的有机物降解动力学拟合图

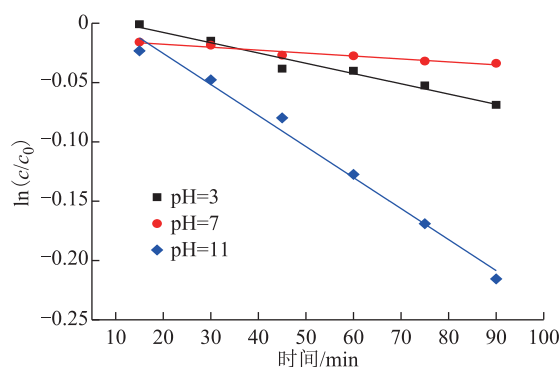


图 4 基于一级反应的有机物降解动力学拟合图

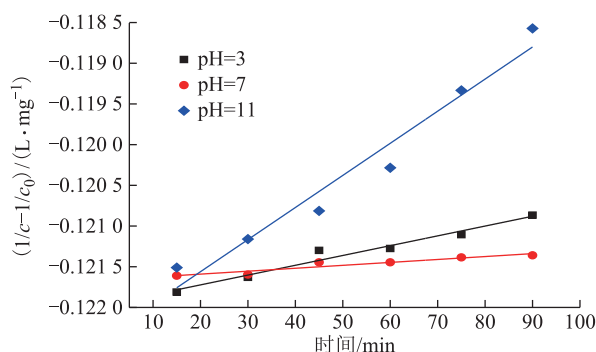


图 5 基于二级反应的有机物降解动力学拟合图

由图 3~图 5 可以发现,pH 值为 3,7,11 时,一级反应模拟的相关系数(R^2)比零级反应模拟和二级反应模拟的相关系数(R^2)大,表明 O_3/H_2O_2 氧化对页岩气产出水有机物的降解可以用表观一级反应动力学方程来描述。此外,表 1 显示有机物降解的表观反应速率常数随 pH 值增加先变小后变大,pH 值为 7 时表观反应速率常数最小,pH 值为 11 时达到最大。

一级反应的表观反应速率常数为 $0.000\ 26 \sim 0.002\ 62\ \text{min}^{-1}$,相比较其他 O_3/H_2O_2 废水处理报道的速率常数低 1~2 个数量级^[10-12],主要原因可能是页岩气产出水属于高含盐废水且碱度通常大于 100 mg/L,而产出水中的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 均会消耗羟基自由基

表 1 O₃/H₂O₂ 氧化动力学模拟参数结果

反应级数	pH 值	真实水质	
		反应速率常数*	相关系数(R ²)
零级反应模拟	3	0.061 34	0.962 06
	7	0.018 7	0.883 93
	11	0.171 05	0.967 76
一级反应模拟	3	0.000 86	0.963 51
	7	0.000 26	0.884 84
	11	0.002 62	0.986 39
二级反应模拟	3	0.000 01	0.934 07
	7	0.000 004	0.845 85
	11	0.000 04	0.926 22

注: * 由于计算中 TOC 的浓度单位以 mg/L 测定,且无法转化为 mol/L,故反应速率常数的单位零级反应时为 mg/(L·min),一级反应时为 min⁻¹,二级反应时为 mg⁻¹·L·min⁻¹。

(·OH),同时 CO₃²⁻ 还消耗一部分 H₂O₂,抑制了 O₃/H₂O₂ 对有机物的降解^[13]。此外,水中高含量的 Cl⁻ 对羟基自由基(·OH)的消耗也抑制了有机物的降解^[14]。臭氧分子与有机物的直接氧化反应有两种理论:一是臭氧分子利用自身的偶极结构,与含有不饱和键的有机物发生加成反应;二是臭氧分子利用亲电特性与活泼的芳香族化合物以及去质子化胺类进行反应^[13]。说明臭氧分子与有机物的直接氧化反应具有高选择性,并且生成产物多为醛和羧酸,不能与臭氧进一步反应,无法完全矿化^[15]。

2.2 O₃/H₂O₂ 氧化机理分析

1) 特征污染物筛选

为了确定页岩气产出水的特征有机物类别及含量较高的有机物,参照美国环保署优先污染物和中国优先污染物列表,筛选出几种重点风险有机物,其中美国环保署优先污染物(4 种):苯胺、乙苯、2,4-二甲基苯酚、萘;中国优先污染物(6 种):3,4-二甲基苯酚、乙苯、2,4-二甲基苯酚、萘、2,6-二甲基苯酚、苯胺。对以上物质进行定量分析,结果见表 2,其中低于检测限的物质未列出。

表 2 页岩气产出水定量分析结果 μg/L

有机物	含量
苯胺	301
2,4-二甲基苯酚	61.1
萘	<2.5
乙苯	<0.8

从表 2 可知,苯胺是页岩气产出水中含量较高(约 301 μg/L)的优先有机污染物之一,属于中国优先污染物列表中的物质;在美国环保署规定筛选的优先污染物中,乙苯和萘含量低于检测限,2,4-二甲基苯酚的含量仅检出 1 次,且含量(61.1 μg/L)低于苯胺。综合考虑,后续研究将苯胺作为特征有机物。

2) 苯胺降解过程的质谱分析

为了进一步阐明 O₃/H₂O₂ 氧化降解苯胺的过程,对反应时间为 10,20,30,40,50,60 min 的水样分别进行 LC-MS(Waters 2695-Quattro Ultima Pt 液相色谱-质谱/质谱仪)测定,测定结果见图 6。

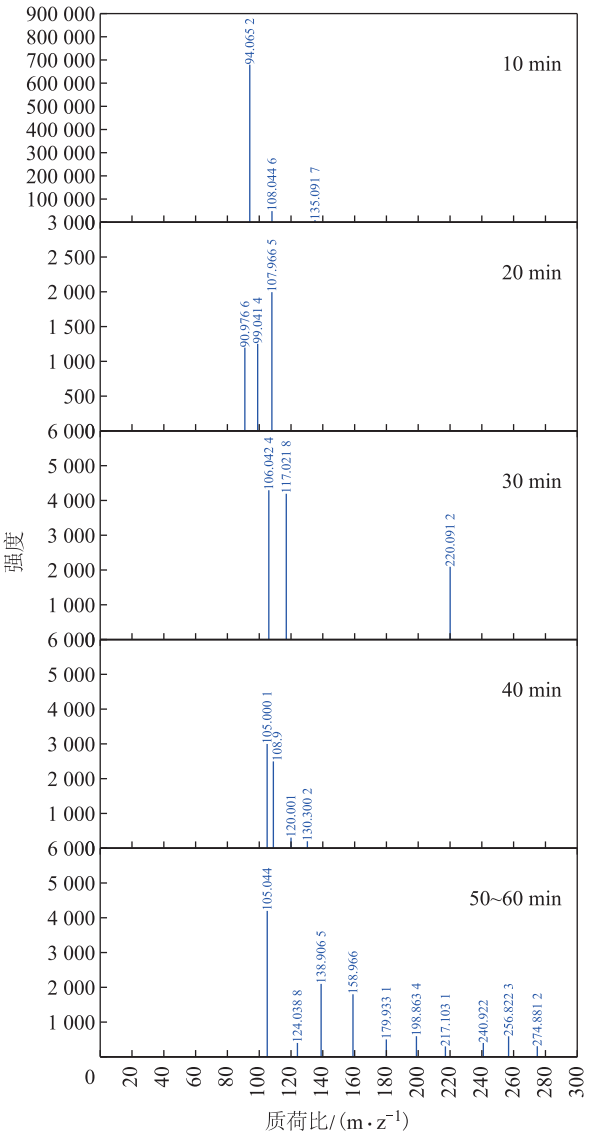


图 6 不同时间下 O₃/H₂O₂ 氧化苯胺的中间产物质谱图

从图 6 可以看出,反应 10 min 时苯胺废水的质谱图有 3 个色谱峰,色谱峰分子质子化后的离子质荷比 94.1 m/z,为 [M+H]⁺ 离子,应与苯胺对应;质荷

比 108.0 m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 与 4-亚氨基环己-2,5-二烯酮对应。

反应 20 min 时苯胺废水的质谱图中出现两个新的色谱峰, 质荷比分别为 91.0, 99.0 m/z, 但色谱峰不显著。主要色谱峰质荷比 108.0 m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 分子量为 107, 与 4-亚氨基环己-2,5-二烯酮相对应。由此可知, 经过 20 min 的氧化反应, 苯胺逐渐转变为 4-亚氨基环己-2,5-二烯酮。

反应 30 min 时苯胺废水的质谱图有 3 个色谱峰。色谱峰分子质子化后的离子质荷比 106.0 m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 与顺丁烯二酸相对应; 质荷比 117.0 m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 与草酸相对应; 质荷比 220.1 m/z 的峰不显著。此时, 4-亚氨基环己-2,5-二烯酮在 O_3/H_2O_2 氧化下转化为顺丁烯二酸和草酸, 顺丁烯二酸和草酸已经成为废水中的主要中间产物。

反应 40 min 时苯胺废水的质谱图中出现 4 个色谱峰, 色谱峰分子质子化后的离子质荷比 105.0 m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 与草酸对应; 质荷比 $m/z=108.9$ m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 与苯醌对应; 另两个色谱峰显示不显著可忽略。此时, 废水中的主要物质是草酸, 即更多的 4-亚氨基环己-2,5-二烯酮转变为草酸, 同时, 出现了部分对苯醌, 可能是由 4-亚氨基环己-2,5-二烯酮部分转化而来, 可以推断出 4-亚氨基环己-2,5-二烯酮不稳定, 在 O_3/H_2O_2 作用下可转化为对苯醌。

反应 50~60 min 时苯胺废水的质谱图中色谱峰较多, 但大多数显示不显著, 主要色谱峰的质荷比 105.0 m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 与草酸相对应。此时, 废水中的对苯醌已基本消失, 草酸成为了废水中的主要降解产物。因此, 可以推断出苯胺最终降解为草酸。

将中间产物置于 LC-MS 负模式状态下, 对反应时间 20, 40, 60 min 的水样分别进行检测, 测试结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 20 min 时苯胺废水的质谱图有两个主要的色谱峰, 色谱峰分子质子化后的离子质荷比 95.0 m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 与苯胺对应; 质荷比 127.0 m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 与 2-(羟基氨基)苯酚对应。40 min 时苯胺废水的质谱图中出现 1 个新的色谱峰, 质荷比 160.9 m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 与 (2Z,4Z)-6-羟基-6-(羟基氨基)六-2,4-二烯酸相对应。60 min 时苯胺废水的质谱图有 2 个主要的色谱峰, 色谱峰分子质子化后的离子质荷比 94.9 m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 与苯胺对应; 质荷比 124 m/z, 为 $[M+H]^+$ 离子, 与吡啶甲酸对应。由此可知, 经过 60 min 的氧化反应, 苯胺逐渐转变为吡啶甲酸。

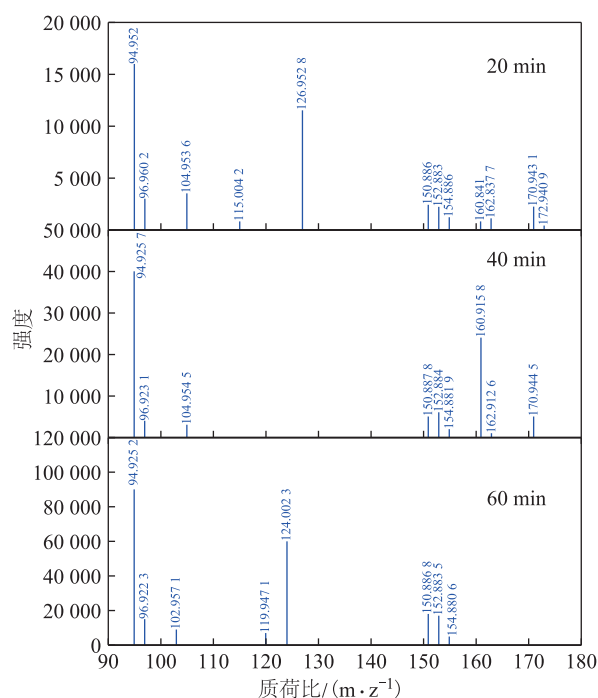


图 7 不同时间下 O_3/H_2O_2 氧化苯胺的中间产物质谱图

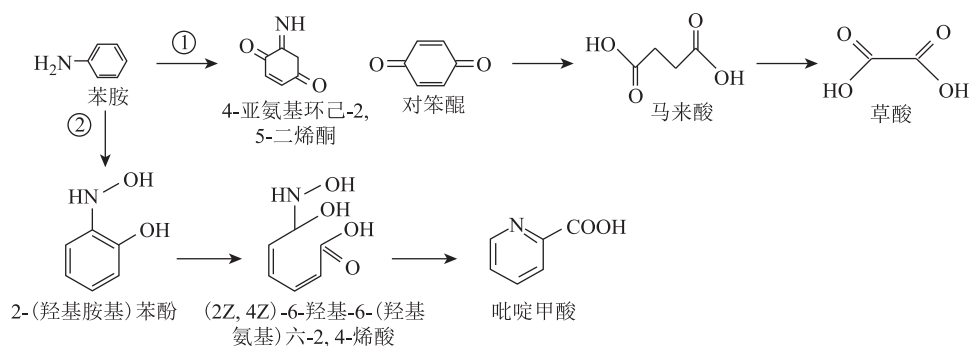
3) O_3/H_2O_2 氧化苯胺降解机理

在 O_3/H_2O_2 催化氧化条件下, 伴随苯胺的降解, 颜色经历了无色-黄色-棕色-黄色-浅黄色-无色的变化过程(图 8)。结合 O_3/H_2O_2 氧化苯胺过程中的现象以及不同氧化时间样品进行 LC-MS 分析认为, 主要是由于反应过程中形成的中间产物含有发色基团使得外观呈现不同颜色。



图 8 O_3/H_2O_2 苯胺降解过程颜色变化

目前有关苯胺降解机理的研究还不完善^[8]。降解过程颜色变化表明反应过程有新的中间物质生成。使用 LC-MS 表征反应过程中的苯胺降解产物, 基于已鉴定的中间体的化学结构, 图 9 中提出了苯胺的可能转化途径。在 O_3/H_2O_2 氧化作用下, 苯胺的降解可以通过两种不同的途径进行: 其一, 苯胺首先逐渐转变为 4-亚氨基环己-2,5-二烯酮, 4-亚氨基环己-2,5-二烯酮会被继续氧化为马来酸、草酸和对苯醌, 其中对苯醌再进一步氧化分解, 生成马来酸, 马来酸最终降解产生草酸; 其二, 苯胺在羟基有机取代反应下首先分解为 2-(羟基氨基)苯酚, 然后进一步转化为 (2Z,4Z)-6-羟基-6-(羟基氨基)六-2,4-二烯酸, 最后分解为吡啶甲酸。

图 9 O_3/H_2O_2 氧化下苯胺的降解途径

3 结 论

1) O_3/H_2O_2 氧化过程中有机物的降解符合一级反应动力学;在同等反应条件下,臭氧分子的分解符合零级反应动力学。通过本实验与已有报道对比可知,真实水质中存在的复杂有机物以及无机离子(如 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 等)都会对苯胺的降解产生抑制作用,对臭氧分子的消耗产生差异。在氧化降解废水中典型有机物时,应结合真实水质,考虑降低主要抑制因素的影响。

2) O_3/H_2O_2 氧化不能将页岩气产出水完全矿化成二氧化碳和水,只是将水样中复杂的有机物分子转化为结构简单的直链烷烃或者羧酸类物质,需与其他氧化方式相结合才可将有有机物完全去除。

3) 苯胺在 O_3/H_2O_2 氧化中经历的中间产物转变有两条可能的途径,其一是:苯胺、4-亚氨基环己-2,5-二烯酮、对苯醌、顺丁烯二酸(马来酸)共 4 个中间产物转变,最终产物为草酸;其二是:苯胺、2-(羟基氨基)苯酚、(2Z,4Z)-6-羟基-6-(羟基氨基)六-2,4-二烯酸共有 3 个中间产物转变,最终产物为吡啶甲酸。

参 考 文 献

- [1] WILLIAM O, TATU C, VARONKA M, et al. Organic substances in produced and formation water from unconventional natural gas extraction in coal and shale [J]. International journal of coal geology, 2014, 126 (5): 20-31.
- [2] PARK C G, CHOI E S, JEON H W, et al. Effect of nitrate on the degradation of bisphenol A by UV/ H_2O_2 and ozone/ H_2O_2 oxidation in aqueous solution [J]. Desalination and water treatment, 2014, 52(4-6): 1-8.
- [3] VAN-AKEN P, VAN-EYCK K, DEGRÉVE J, et al. COD and AOX removal and biodegradability assessment for fenton and O_3 /UV oxidation processes: A case study from a graphical industry wastewater [J]. Ozone: science & engineering, 2013, 35(1): 16-21.
- [4] PENGPHOL S, UTHAIBUTRA J, ARQUERO O, et al. Oxidative degradation and detoxification of chlorpyrifos by ultrasonic and ozone treatments [J]. Journal of agricultural science, 2012, 4(8): 164.
- [5] 徐军,涂勇,武倩,等. 臭氧、臭氧/双氧水催化氧化深度处理化工废水 [J]. 工业水处理, 2017, 37(4): 62-65.
- [6] 王海元,曾彬,王丹,等. 高含盐气田水处理工艺介绍 [J]. 中国井矿盐, 2016, 47(2): 1-3.
- [7] ARSLAN I, AKMEHMENT BALCIOGLU I, TUHKANEN T. Advanced treatment of dyehouse effluents by Fe(II) and Mn(II)-catalyzed ozonation and the H_2O_2/O_3 process [J]. Water science and technology, 2000, 42(1-2): 13-18.
- [8] SARASA J, CORTÉS S, ORMAD P, et al. Study of the aromatic by-products formed from ozonation of anilines in aqueous solution [J]. Water research, 2002, 36 (12): 3035-3044.
- [9] 左泽浩,杨维本,杨朕,等. 臭氧高级氧化法处理化工废水的进展研究 [J]. 环境科学与管理, 2017, 42(6): 113-117.
- [10] 卓亚昆,盛梅,韩跃飞,等. O_3/H_2O_2 氧化工艺深度处理胞苷酸生产废水 [J]. 工业水处理, 2018, 38(10): 85-88.
- [11] 彭人勇,杨秀娟. O_3/H_2O_2 处理嘧啶废水的研究 [J]. 环境工程学报, 2011, 5(3): 601-604.
- [12] 李海刚,彭人勇. O_3/H_2O_2 法预处理石油化工废水及其动力学研究 [J]. 环境工程, 2014, 32(7): 32-35.
- [13] 蒋广安,赵越,马传军,等. 臭氧氧化反应动力学研究进展 [J]. 当代化工, 2018, 47(5): 1071-1074.
- [14] 杨宏伟,吕森,杨少霞,等. 黄河下游含溴水库水臭氧消耗与溴酸盐生成 [J]. 清华大学学报(自然科学版), 2010, 50(9): 1400-1403.
- [15] ARSLAN I, BALCIOGLU I A, TUHKANEN T. Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluent by O_3 , H_2O_2/O_3 and H_2O_2/UV processes [J]. Environmental technology, 1999, 20(9): 921-931.

(收稿日期 2021-05-01)

(编辑 刘晓辉)