Experiment Study of Degradating PAM Wastewater by Ultrosonic –H_2O_2

Zhou gui zhong[1], Zhao xiao qing[2] Liu Jian Ting[3]
Qingdao University of science and Technoligy,Qingdao,China
zxq5354@163.com

Abstract: Degradation of PAM simulation wastewater by ultrosonic-H_2O_2 was studied in the paper. The influences of frequency, power, initial pH and content of H_2O_2 on the PAM degradation was investigated. The result showed that the removal efficiency of PAM was worse by independent ultrosonic or H_2O_2 while it was improved by ultrosonic-H_2O_2, synergistic effect existed between them. The intial condiation included that PAM was 300mg/L,the frequency was 59KHz,power was 135w,intial pH was 4,H_2O_2 content was 3mL/L, the removal efficiency of PAM was 99.84% after 0.5h degradated.

Key words: Ultrosonic-H_2O_2; PAM; reaction condition; removal efficiency

超声波-H_2O_2降解聚丙烯胺废水的实验研究

周贵忠，赵小青，刘建庭
青岛科技大学
zxq5354@163.com

摘要：研究超声波-H_2O_2工艺对聚丙烯酰胺(PAM)模拟污水的降解程度。考察超声波的频率、功率、溶液的 pH 和双氧水的投加量对降解效果的影响。实验结果表明：在单独的超声或双氧水处理下，降解效果较差，而二者联合其降解率明显提高，说明两者之间存在协同效应。在聚丙烯酰胺初始浓度为 300mg/L，反应频率 59KHz，功率 135w，初始 pH 为 4，双氧水投加量为 3mL/L 条件下，超声 0.5h 后，聚丙烯酰胺的降解率达 99.84%。

关键词：超声波-H_2O_2；聚丙烯酰胺；反应条件；降解率

1 引言

目前各大油田的开采都已进入了较高或高含水时期，聚合物（聚丙烯酰胺，即 PAM）驱油技术成为了提高原油采收率的主要方法，但随之而来的是污水中油含量升高，泥沙量增多，处理困难加大，靠自然沉降很难分离等问题[1-5]。针对含聚污水，目前的处理工艺主要是物理沉降和化学絮凝结合的方法，但是这种处理方式仅仅将水相中的污染物转移到固相中，产生的污泥还需后续处理，仅污泥的处理成本占据污水处理厂 50%左右[6]，造成了能源的浪费和二次污染，提高了运行费用。

近几年，超声降解高浓度有机废水受到了人们的广泛关注。在超声场中，液体分子受到周期性的压缩扩张，导致液体的密度降低，以致液体介质撕裂生成大量的微小气泡，即空化气泡[7]，这种现象称为空化效应。空化效应引起空化气泡附近和内部产生 5000K 的高温和超过 100MPa 的高压，空化气泡在破灭的瞬间，作用于气泡内的水蒸汽，产生大量 OH•和 H•自由基，两者结合生成 H_2O_2，H_2O_2 进入整个溶液中，和废水中的难降解的化学污染物发生反应，使难降解物质变成小分子。水相中的声化学降解主要包括空化气泡内部的高温热解和空化气泡外部的 OH•氧化作用。超声降解有机废水具有不产生二次污染，产泥量少，设备简单，应用较广等优点。本研究拟采用超声波法处理含 PAM 的模拟污水，确定 PAM 在声化学降解过程中的各种反应参数，其中，PAM 的含量是采用浊度法进行测定的[8]。

2 试验部分

2.1 实验材料

非离子型聚丙烯酰胺（PAM，颗粒，分子量 2×10^6），NaClO(有效氯≥10%，AR)，冰醋酸（AR），NaH_2PO_4（AR），双氧水（H_2O_2 含量 30%，AR）

超声波仪（上海冠特，SG3200HBT），Spectrum lab 紫外可见分光光度计，EL204 电子天平，DK-98-Ⅱ恒温水浴锅

模拟 PAM 污水的配制：实际污水中 PAM 的浓度在 200~350mg/L，模拟污水以 NaH_2PO_4 为电解质，含盐量为 2%，自来水（pH=6.5）为水相，PAM 的含量为 300 mg/L，溶液配制后稳定 24h，待聚合物完全溶解在水相中试验。

2.2 实验方法

本实验中，超声波有三个可变频率，分别是 40、50、59KHz，可变功率在 40%~100%范围可调（额定功率 150w）。将 2L 模拟污水转移到超声仪中，对超声波的频率、功率、pH，双氧水的投加量等因素进行考察，每隔 1h 取样检测，观察 PAM 的降解率随反应时间的变化规律，确定最佳反应频率、功率、pH 和双氧水投加量。

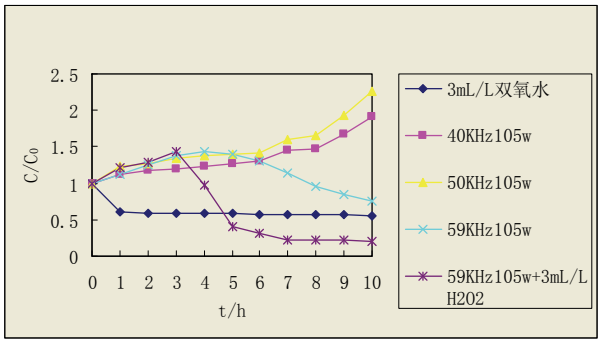
2.3 PAM 含量的分析方法

采用浊度法分析体系中的 PAM 含量，通过投加的次氯酸钠在酸性环境中生成的氯气，与 PAM 中的酰胺基反应，使溶液变得浑浊。在一定条件下，其浊度值与 PAM 浓度成比例，具有线性关系。它可由分光光度计或浊度计测定，470nm 处有吸收峰，通过测定浓度与吸光度的关系曲线，确定 PAM 的含量。

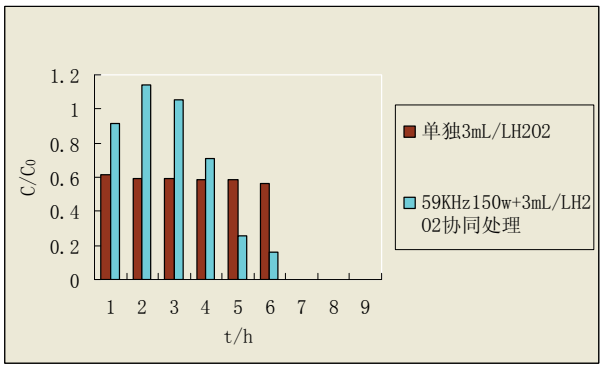
3 结果与讨论

3.1 频率与投加双氧水对超声降解的影响

为了研究频率以及双氧水对超声降解 PAM 的影响，取浓度为 300mg/L 的模拟污水 2L，双氧水初始投加量 3mL/L，进行如下三组对照试验，①：单独用超声波处理：三种不同频率下聚丙烯酰胺的降解程度（反应后的浓度 C 与初始浓度 C_0 之比表示）随时间的变化规律；②单独用双氧水处理：投加 6mL 双氧水到 2L



（a）



(b)

图 1 不同的反应体系对 PAM 降解的影响

Figure 1Removal efficiency in different system

模拟污水中；③在确定最佳频率的条件下投加 3mL/双氧水，与①②进行对比，其实验结果如图 1。

从图 1 可以看出，不同的反应体系对 PAM 的降解有很大的差别，在低频和中频下，检测到 PAM 的含量与初始浓度相比增多，继续超声辐射逐渐被完全降解。这可以解释为超声降解过程中，暴露在溶液中的酰胺基数量逐渐增多，通过浊度法检测到的 PAM 浓度有增大趋势，间接说明了 PAM 在超声场中得到了不同程度的降解。

通过图（a）中的数据可以看出，高频下 PAM 的降解效果远远高于低频（40KHz）和中频(50KHz)，这是由于高频(59KHz)下，空化气泡生成量较多，气泡破灭瞬间产生的自由基数量增多，对以自由基降解为主的大分子、亲水性好的 PAM 而言降解程度明显提高。在图（b）中可以看到，单独双氧水处理随时间几乎不发生变化，说明 H_2O_2 对 PAM 的降解主要是瞬间氧化；在初始条件相同的条件下，超声波与双氧水联合处理效果明显高于单独超声处理和双氧水处理之和，6h 后出水中的 PAM 浓度小于 20%。说明 H_2O_2 与超声处理 PAM 存在着协同效应，H_2O_2 在超声场中更快的分解出数量更多的 • OH，加速了 PAM 的降解程度。由此可知超声波降解 PAM 的方法是可行的。

3.2 功率对超声降解的影响

在频率为 59KHz，双氧水的投加量为 3mL/L，其他初始条件不变的情况下，研究功率对 PAM 降解的影响情况。将 2L 模拟污水移入超声仪中，改变超声波的输出功率，选择档 90、105、120、135、150w，对相同的 5 个水样进行处理 6h，其结果见表 1。

978-1-935068-16-7 © 2010 SciRes.

Table 1 Removal efficiency in different pH

表 1 功率对聚丙烯酰胺的影响

功率/W	90	105	120	135	150
降解率	68.52%	69%	74.07%	84.26%	87.96%

从表格 1 中可以看到，随着功率的增大，PAM 的降解率增大，在 150w 处为 87.96%。说明在超声波的频率一定的情况下，增加声功率，空化效应增强，降解速率也相应增强；但是在 135w 和 150w 处的降解程度都在 80%以上，降解效果相差不大，可能是由于与水相中的 PAM 发生作用的自由基数量达到较饱和程度，继续增大功率，已经对超声反应的程度增加不大。

3.3 pH 对超声降解的影响

在初始浓度为 300mg/L 的水样中，用 H_2SO_4 和 NaOH 调节 pH，反应初始 pH 分别为 2、4、7、8、10、12，不添加 pH 缓冲溶液，在 59KHz，135w，双氧水投加量为 3mL/L 的情况下超声降解 6h，其结果见图 2。

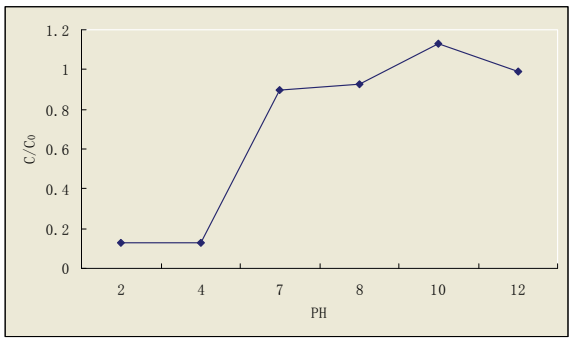


图 2 不同的 pH 对 PAM 降解的影响

Figure 2 Removal efficiency in different pH

由图 2 可以看出，PAM 在酸性条件下降解最好，在 pH=2 和 pH=4 的情况下，降解程度几乎相同，在 pH 为碱性的环境中几乎不降解，而且，试验过程中溶液的乳化现象更加严重，有白色胶状物质生成，很可能是聚合物在碱性条件下发生了反应。这说明 pH 对于 PAM 的降解有着很大的影响，酸性条件下，PAM 以有机分子的状态存在，亲水性降低，易于进入空化气泡内部，发生在空化反应过程中，有大量的羟基自由基存在在空化气泡内部和表面附近，因而反应程度加快。

3.4 双氧水投加量对反应的影响

在初始条件为 59KHz，135w，pH=4，其他条件均不变的情况下，加入不同量的 30%双氧水，立即超声，6h 后其 PAM 降解率见表 2。

Table 2 Removal efficiency in different content of H_2O_2

表 2 双氧水对聚丙烯酰胺的的降解率

双氧水（mL/L）	2	3	4	5
降解率	17.84%	87.04%	99.84%	99.98%

由表 2 可知，在上述浓度范围内，随着 H_2O_2 投加量的增加，PAM 的降解程度提高，当双氧水的投加量大于等于 4mL/L 的时候，PAM 的降解率都高于 99%，双氧水的投加量在 5mL/L 的时候，用浊度法检验 PAM 含量的过程中，溶液出现黄绿色，说明双氧水投加量过量；研究过程中还发现，在投加量为 4mL/L 的 0.5h 内，已经很少检测到 PAM 的存在，继续超声，每隔 1h 检测一次发现聚合物的降解程度差别不大，由此说明，投加 4mL/L 的双氧水，0.5h 完全可以降解 PAM，脱掉对微生物难降解的酰胺基团，提高污水的可生化性。由此可见，H_2O_2 对于 PAM 的降解产生的作用效果极其巨大。

4 结论

（1）聚丙烯酰胺是大分子链的聚合物，亲水性较好，是油田污水中处理中的一大困难，超声波处理聚丙烯酰胺，不仅加快了聚丙烯酰胺的降解速度，提高了含聚污水的可生化性。

（2）单独的超声处理降解时间较为缓慢，超声波和 H_2O_2 联合处理，其降解率远远高于二者的单独处理之和。

（3）超声波的频率、功率以及溶液的 pH 和双氧水的投加量对聚合物的影响较大，对于以自由基降解为主的聚丙烯酰胺而言，高频降解速率较快；在频率一定的情况下，随着功率的增大而增大，大于 135w 时，降解增加趋势变缓；pH 在酸性条件降解效果明显高于碱性；双氧水的投加量在一定浓度范围随着投加量的增加降解效果增强，高于 4mL/L 时候，增加趋势减缓。

（4）通过本实验的研究对比，在频率为 59KHz，

功率 135w，溶液的 pH=4，双氧水投加量为 4mL/L 的初始条件下，超声 0.5h 后，聚丙烯酰胺的降解率为 99.84%。

致谢

感谢在做研究过程中帮我解惑答疑的导师周贵忠教授，以及提供实验条件的青岛科技大学环境学院，感谢参与实验过程中任劳任怨的刘建廷师弟，谢谢！

References(参考文献)

[1] Chen Shao Bing,Li Xue Jun,Zhang Shu Ping,Free WaterSediments toRemove in Polymer Flooding Produced Liquid[J].*Oil-Gasfield Surface Engineering,*1997, 16(2), P16-19(Ch).
陈绍炳，李学军，张树平.聚合物驱采出液游离水沉降脱除试验[J].O1997，16（2）：16-19

[2] Ma Zi Jun,Shi Lie Jun,Study of Analysis and Utilization in Polymer Flooding Produced Liquid[J].*OilField Chemistry,*1997, 14(3), P243-247 (Ch).
马自俊，史列军.聚合物驱采出液分析与利用研究[J].油田化学，1997，14（3）：243-247

[3] Deng Shu Bo,Zhou Wu Sheng,YuGang,et al,Character and TreatmentTechnology of Oilfield Water[J].*Industrial Water Treatment* ,2000, 20(7), P10-12 (Ch).
邓述波，周抚生，余刚等.油田采出水的特性及处理技术[J].工业水处理，2000，20（7）：10-12

[4] ZhangZheng,Xu JiaYe,Shao Tong,Study of Demulsification in Analog Three-compound-combination flooding produced liquid [J].*OilField Chemistry,*1997, 14(4), P332-335(Ch).
张正，徐家业，邵彤.模拟二元复合驱采出液破乳研究[J].油田化学，1997，14（4）：332-335

[5] Sun Shuang Li,LiLi,Chen Yu Hong,et al,The Indoor Performance Evaluation and Practical Application of Demulsification HF-31 in Flooding Produced Liquid[J].*Speciality PetroChemicals* ,2005, 6 (4), P8-11 (Ch).
孙双立，李莉，陈育红等.聚合物驱采出液破乳助剂 HF-31 的室内性能评价及现场应用[J].精细石油化工进展，2005，6（4）：8-11

[6] Vincenzo Naddeo, Vincenzo Belgiorno, Milena Landi,et al. Effect of sonolysis on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability[J] . Desalination,2009,(249):762-767.

[7] Marocio Inoue, Fumio Okada, Akihiko Sakurai,et al. A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound[J],Ultrasonids Sonochemistry,2006,(13):313-320

[8] Guan Shu Xia,Fan Hong Fu,Wu Song,et al,Determention of PAM by Turbidimetry[J].*Journal of Daping Petroleum Institute* ,2007, 31 (2), P106-109(Ch)
关淑霞，范洪福，吴淞等.聚丙烯酰胺质量浓度的测定——浊度法[J].大庆石油学院学报，2007，31（2）：106~109

978-1-935068-16-7 © 2010 SciRes.