

# 常规光催化剂静态降解超高COD实际油田污水 试探研究

陈纪阳<sup>1</sup>, 梅徐一<sup>1</sup>, 聂恒<sup>1</sup>, 陈龙<sup>1</sup>, 王修武<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明

<sup>2</sup>云南中石油昆仑燃气有限公司, 云南 昆明

收稿日期: 2026年2月28日; 录用日期: 2026年5月25日; 发布日期: 2026年6月4日

## 摘要

针对油田污水中有机污染物浓度高、成分复杂、难降解的实际问题, 将光催化技术应用于降解超高COD实际油田污水。通过自主合成 $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$ 、 $\text{Co-Fe@Mxene}$ 和 $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$ 四种常用的复合光催化剂, 针对实际油田污水(初始COD为54,612 mg/L, pH = 10.2)开展了室内静态降解实验与理论分析, 明确了不同催化剂油田污水中高浓度有机污染物降解能力, 以及催化剂用量、反应时间及温度对COD降低的敏感性。正交实验结果表明, 四种光催化剂均能一定程度上有效降解油田污水, 在用量100 mg、时间5小时、温度70°C时 $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$ 降解率达50.26%, COD下降约27,447 mg/L, 而 $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$ 、 $\text{Co-Fe@Mxene}$ 和 $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$ 的降解率分别为43.68%、42.15%和45.86%。研究结果可为高浓度有机污染物的有效处理提供一定的技术参考。

## 关键词

油田污水, 光催化降解, 超高COD

# Exploratory Study on Static Degradation of Actual Oilfield Wastewater with Ultra-High COD by Conventional Photocatalysts

Jiyan Chen<sup>1</sup>, Xuyi Mei<sup>1</sup>, Heng Nie<sup>1</sup>, Long Chen<sup>1</sup>, Xiuwu Wang<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

<sup>2</sup>Yunnan PetroChina Kunlun Gas Co., Ltd., Kunming Yunnan

Received: February 28, 2026; accepted: May 25, 2026; published: June 4, 2026

\*通讯作者。

文章引用: 陈纪阳, 梅徐一, 聂恒, 陈龙, 王修武. 常规光催化剂静态降解超高 COD 实际油田污水试探研究[J]. 石油天然气学报, 2026, 48(2): 165-176. DOI: 10.12677/jogt.2026.482019

## Abstract

To address the practical challenges of oilfield wastewater marked by high concentrations of organic pollutants, complex compositions, and refractory degradation photocatalytic technology was harnessed for the targeted degradation of ultra-high COD actual oilfield wastewater. By self-synthesizing four commonly utilized composite photocatalysts  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$ ,  $\text{Co-Fe@Mxene}$  and  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  indoor static degradation experiments and theoretical analyses were conducted using real oilfield wastewater (initial COD: 54,612 mg/L; pH: 10.2). This work thereby clarified the degradation capacities of these catalysts for high-concentration organic pollutants in oilfield wastewater, as well as the sensitivities of COD reduction to key parameters including catalyst dosage, reaction time, and temperature. Orthogonal experimental results revealed that all four photocatalysts demonstrated effective degradation performance for oilfield wastewater to varying degrees. Under optimized conditions (catalyst dosage: 100 mg, reaction time: 5 h, temperature: 70°C),  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$  stood out with a remarkable degradation efficiency of 50.26%, corresponding to a COD reduction of approximately 27,447 mg/L. In comparison, the degradation efficiencies of  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$ ,  $\text{Co-Fe@Mxene}$ , and  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  were 43.68%, 42.15%, and 45.86%, respectively. The research results can provide some technical reference for the effective treatment of high concentration organic pollutants.

## Keywords

Oilfield Wastewater, Photocatalytic Degradation, Ultra-High COD

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着我国石油与天然气的不断开采,油田污水中 COD(化学需氧量)逐渐升高,而油田污水中的多种有机污染物是造成 COD 超高的主要原因,其具有成分复杂、有机污染物浓度高、难降解的特点[1]-[3]。油田污水中的 COD 主要成分包括:烃类化合物、脂肪酸与有机酸、酚类物质、表面活性剂、聚合物以及溶解性难降解有机物污染物,并且这些成分还具有生物惰性、毒性等特征增加了油田污水处理难度[4]-[6]。

油田污水中 COD 是污水排放是否达标的关键指标之一,现有的多种高级氧化与组合工艺在实际研究和工程应用中展示出卓越的降解能力,如芬顿(Fenton)法是利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  反应产生高活性羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ),该自由基能够非选择性地氧化多种有机污染物,将这些有机污染物分解为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  [7]-[9]。

Amany M 等人[10]利用高级氧化工艺、化学混凝和绿色纳米技术去除工业废水中的有机污染物,在 pH 值为 5 的条件下,芬顿氧化可以将废水中的 COD 浓度降低约 79%,Xue Xia 等[11]利用芬顿氧化法对复杂有机低放废水中四氢呋喃甲醇和聚乙烯醇实现快速高效降解。

使用电化学高级氧化则是通过在阳极表面或溶液中原位产生羟基自由基等强氧化剂,实现对持久性有机污染物的高效降解[12]。Feng H 等人[13]利用掺硼金刚石(BDD)阳极的 EAOPs(电化学高级氧化技术)可提高垃圾渗滤液的生物降解性。但是这些降解方式大多数针对 COD 较低的油田污水或者工业废水,对于现有的 COD 高达 54,612 mg/L,且具有成分复杂、超高浓度有机污染物等特征的油田污水降解能力不

足。光催化技术对难降解的有机污染物具有高效降解能力，且光催化剂技术不需要大量的化学试剂(如 Fenton 工艺中的过氧化氢和过硫酸盐)也不会产生二次污染(如电絮凝可能产生的金属氢氧化物污泥)，被广泛用于降解有机污染物[14] [15]。

本文采用不同的路径合成四种复合型光催化剂，对超高 COD 实际油田污水进行室内静态降解实验，探究光催化剂对超高 COD 实际油田污水的降解能力以及降解实验过程中反应时催化剂加入量、反应温度和反应时间对光催化剂性能的影响。

## 2. 材料与实验

### 2.1. 材料

#### 2.1.1. 油田污水

光催化静态降解超高 COD 实际油田污水实验过程中均为使用油田现场采集的实际污水，污水中以含氮有机污染物和含氯化物为主，其理化参数如表 1 所示。

**Table 1.** Physicochemical indicators of oilfield wastewater

**表 1.** 油田污水物化指标

序号	指标	含量
1	pH	10.2
2	COD (mg/L)	54,612
3	氨氮(mg/L)	3.69
4	总氮(mg/L)	4514.33
5	含油量(mg/L)	1.63
6	总氯(mg/L)	933.34
7	硝酸根(mg/L)	16.56
8	硫酸根(mg/L)	16.78

#### 2.1.2. 主要实验试剂

光催化静态降解超高 COD 实际油田污水实验过程中所使用的实验试剂如表 2 所示。

**Table 2.** Laboratory equipment

**表 2.** 实验试剂

名称	纯度	生产厂家
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AR	上海易恩化学技术有限公司
C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> Ti	AR	上海易恩化学技术有限公司
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	AR	上海易恩化学技术有限公司
HF	AR	上海易恩化学技术有限公司
Hcl	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub>	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司

续表

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	AR	上海阿拉丁生化科技有限公司
重铬酸钾	基准试剂	上海阿拉丁生化科技有限公司
乙醇	AR	天津市大茂化学试剂厂

## 2.2. 实验设计

称取一定量光催化剂放置在光催反应器中, 并添加 30 ml 的实际油田污水, 通过水浴的方式对反应体系进行控温处理, 设计正交实验对光催化静态降解超高 COD 实际油田污水的最优工况条件进行筛选, 考察温度、时间、pH、催化剂用量三个因素(表 3 所示)对光催化剂性能的影响, 影响因素水平表如表 3 所示。

Table 3. Factor and level table

表 3. 因素水平表

水平因素	催化剂用量(mg) C	时间(h) B	温度(°C) A
1	50	1	30
2	100	2	40
3	150	3	50
4	200	4	60
5	250	5	70

## 2.3. $\text{In}_2\text{O}_3@M\text{-TiO}_2$ 光催化静态降解超高 COD 实际油田污水

将 3 g 钛酸四丁酯和 0.9 g 维 C, 在玛瑙研钵中手工研磨 5 min, 形成均匀的金属-TBOT/维 C 复合材料, 最终得到的复合材料以 2°C/min 在 450°C 的空气中热处理 3 h, 形成高晶型介孔 M-TiO<sub>2</sub>。将结晶取出研磨、离心洗涤、烘干之后得到 M-TiO<sub>2</sub>。

称取 2.45 g  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 1.4 g M-TiO<sub>2</sub>, 在玛瑙研钵中手工研磨 5 min, 将两种物质充分混合后以 5°C/min 在 550°C 的空气中热处理 3 h, 形成  $\text{In}_2\text{O}_3@M\text{-TiO}_2$  晶体, 将其研磨、离心洗涤、烘干、研磨之后得到  $\text{In}_2\text{O}_3@M\text{-TiO}_2$  固体粉末。合成路径如图 1 所示。

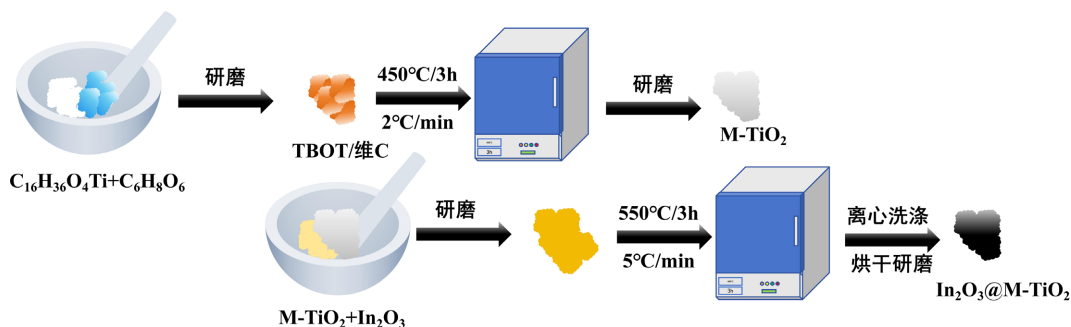


Figure 1.  $\text{In}_2\text{O}_3@M\text{-TiO}_2$  Synthetic pathway

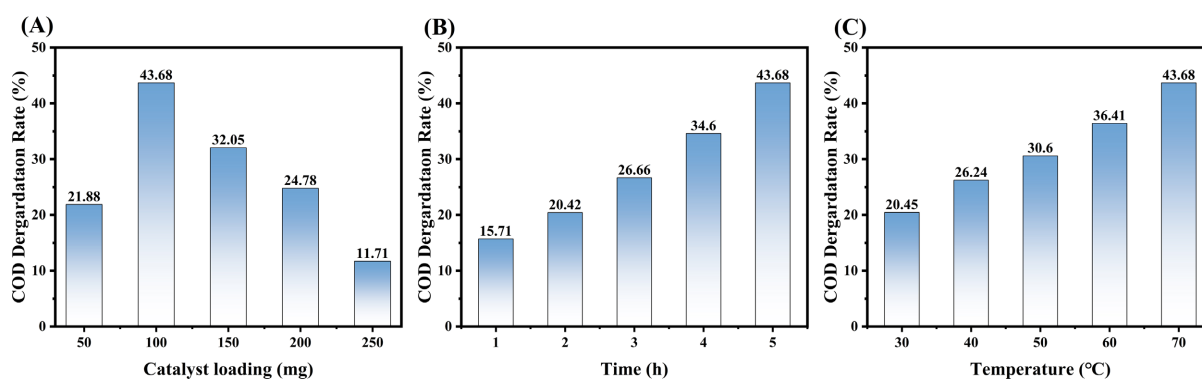
图 1.  $\text{In}_2\text{O}_3@M\text{-TiO}_2$  合成路径

使用  $\text{In}_2\text{O}_3@M\text{-TiO}_2$  光催化剂在静态条件下对超高 COD 实际油田污水的降解结果如图 2 所示。由图 2 可得反应温度、反应时间及催化剂投加量对超高 COD 实际油田污水的降解效果影响显著, 其中

$\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$  光催化剂在反应体系中的加入量增加到 100 mg 时, COD 降解率达到最高, 这是由于在反应体系中增加催化剂加入量会提高催化剂的活性位点数量, 促进了光生电子-空穴对的有效分离与表面氧化还原反应。然而当催化剂过量(超过 100 mg)时, 导致光散射增强、透光率下降以及颗粒团聚, 从而降低量子效率, 反而抑制了 COD 降解效率, 因为过多的催化剂会增加溶液的混浊度, 减少光穿透, 从而影响光催化反应效率[16] [17]。

当反应时间为唯一变量时,  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$  光催化剂对实际油田污水 COD 降解率随着时间的变化而逐渐增大, 连续反应 5 小时之后 COD 的降解率达到最高。当反应温度为唯一变量时候, 随着温度升高  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$  光催化剂对油田污水中 COD 降解率逐渐上升, 在温度为 70℃ 时达到最高, 这是由于升高温度可以增加反应物分子的动能, 提高分子扩散速率和与催化剂活性位点的碰撞频率从而加速反应[18]。

综上所述,  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$  光催化剂对超高 COD 实际油田污水室内静态降解实验的最佳工况为催化剂加入量 100 mg、降解时间 5 小时、降解温度 70℃ 时,  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$  光催化剂对实际油田污水的降解率达到 43.68%, 降解 COD 约 23,864 mg/L。这一结果凸显了在实际油田废水处理中优化光催化反应条件的重要性, 以实现高效的污染物去除。



**Figure 2.** Experimental results of photocatalytic static degradation of actual oilfield wastewater with ultra-high COD by  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$

**图 2.**  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$  光催化静态降解超高 COD 实际油田污水实验结果

#### 2.4. $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$ 光催化静态降解超高 COD 实际油田污水

将 1.6 g 氟化锂转移至特氟纶容器中, 加入 20 mL 9 mol/L 盐酸, 并在连续搅拌下放置 5 分钟, 以原位形成 HF 蚀刻剂。然后, 将 1 g MAX 相( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ )逐渐加入制备的蚀刻剂中, 并加入 100 mg 的  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , 并在室温下搅拌反应 24 小时。后用去离子水淬灭所得酸性黑色悬浮液, 并通过多次离心循环(9000 r/min, 5 分钟)洗涤, 直至上清液的 pH 值约等于 5。最后将所得黑色固体, 烘干研磨, 得到粉末状 Mxene。

称取 0.582 g,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.244 g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (摩尔比 Co:Fe = 1:2)以及 0.165 g Mxene 和 0.6 g 尿素, 将所称取的物质依次放入 100 ml 烧杯中, 添加 50 ml 去离子水, 在水浴磁力搅拌器上搅拌一小时(90℃), 烧杯中的混合液成胶状时, 将胶状混合物转移到坩埚, 再将坩埚置于马弗炉中煅烧处理, 以 5℃/min 的升温速率加热到 400℃, 保温四个小时后自然冷却到室温, 取出坩埚, 将坩埚中的固体研磨成粉末, 离心洗涤过滤烘干研磨之后得到  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$  光催化剂。

使用  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$  光催化剂在室内静态条件下对超高 COD 实际油田污水的降解结果如图 4 所示。由图 4 可得反应温度、反应时间及催化剂投加量对超高 COD 实际油田污水的降解效果影响显著, 其中  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$  光催化剂在反应体系中的加入量到 100 mg 时, 油田污水中 COD 的降解率达到最高, 这主要归因于催化剂活性位点数量与反应体系物理化学状态之间的动态平衡, 在 50 mg 投加量下,

可供利用的活性位点有限,产生的光生电子( $e^-$ )与空穴( $h^+$ )数量不足,限制了活性物种的生成速率,从而导致降解效率不高,随着投加量增加至 100 mg,催化剂提供的总活性表面积显著增大,增强了光源的吸收与利用,促进了更多电子对的分离与迁移,使得污染物分子与活性氧化物种的碰撞概率大幅提升,然而,当投加量超过此最佳值(100 mg)时,悬浮催化剂颗粒可能导致体系浊度增加,对入射光产生严重的散射和屏蔽效应,反而降低了光能的有效利用率[19][20]。

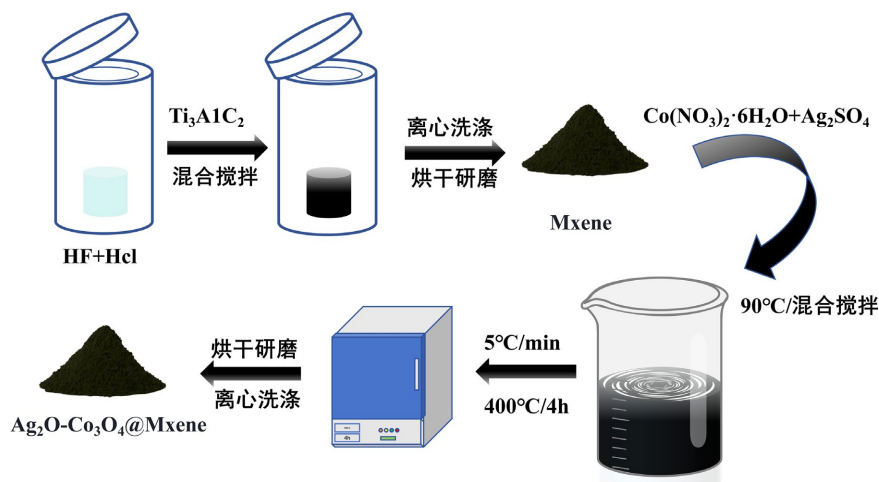


Figure 3.  $Ag_2O-Co_3O_4@Mxene$  synthetic pathway

图 3.  $Ag_2O-Co_3O_4@Mxene$  合成路径

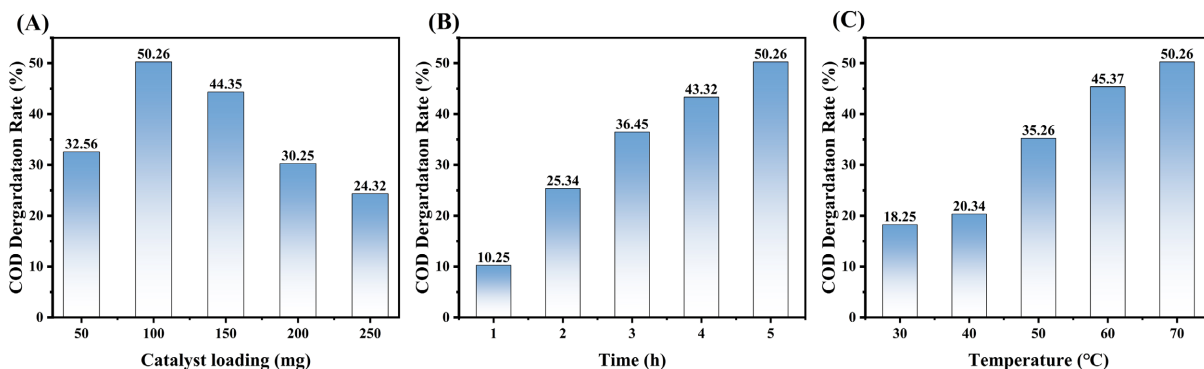


Figure 4. Experimental results of photocatalytic static degradation of actual oilfield wastewater with ultra-high COD by  $Ag_2O-Co_3O_4@Mxene$

图 4.  $Ag_2O-Co_3O_4@Mxene$  光催化静态降解超高 COD 实际油田污水实验结果

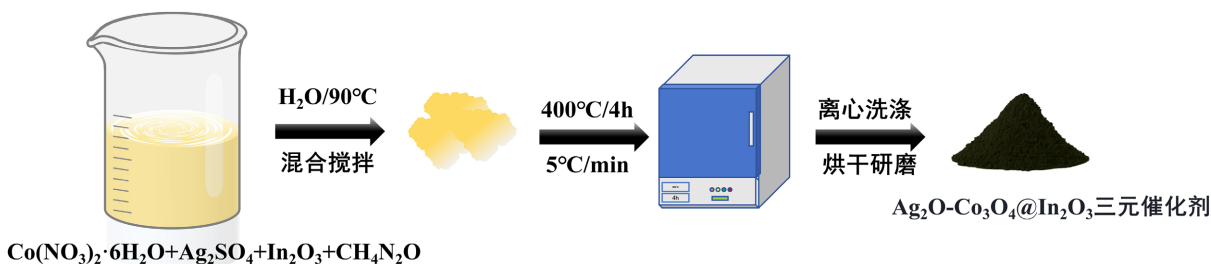
当反应时间为唯一变量时,得到  $Ag_2O-Co_3O_4@Mxene$  光催化剂对实际油田污水 COD 的降解率随时间的变化而逐渐增大,连续反应 5 小时之后 COD 的降解率达到最高;当反应温度为唯一变量时,随着温度的升高  $Ag_2O-Co_3O_4@Mxene$  光催化剂对油田污水中 COD 的降解率逐渐上升,在温度为 70°C 时达到最高。

综上所述,  $Ag_2O-Co_3O_4@Mxene$  光催化剂对超高 COD 实际油田污水室内静态降解实验最优工况为催化剂加入量为 100 mg、降解时间为 5 小时、降解温度为 70°C 时  $Ag_2O-Co_3O_4@Mxene$  光催化剂对实际油田污水的降解率达到 50.26%,降解 COD 约 27,447 mg/L。

## 2.5. Co-Fe@Mxene 光催化静态降解超高 COD 油田污水

称取 0.582 g,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和 1.616 g,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (摩尔比 Co:Fe = 1:2), 称取 1.2 g 尿素全部

放入 100 mL 烧杯中, 添加 50 mL 去离子水, 在磁力搅拌器上搅拌(300 r/min)直至完全溶解, 将混合溶液转移到 250 mL 烧杯中, 在水浴锅中加热至 80°C~90°C, 持续搅拌, 溶液逐渐变稠, 形成凝胶状。将预热好的胶状混合物, 放到坩埚中并将坩埚置入马弗炉中, 以 5°C/min 的升温速率加热到 600°C, 保温四个小时之后自然冷却到室温, 取出坩埚, 将坩埚中的固体研磨成粉末得到 Co-Fe@Mxene 光催化剂, 其合成路径如图 5 所示。

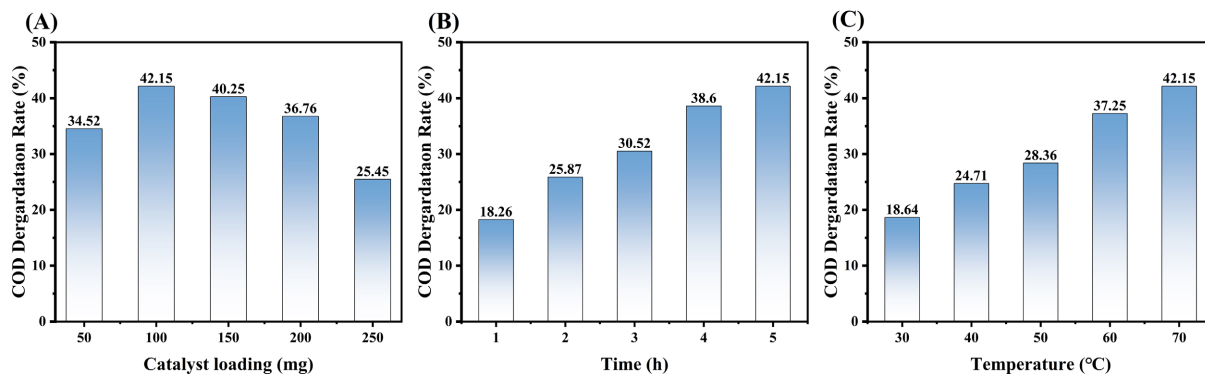


**Figure 5.** Co-Fe@Mxene synthesis pathway  
**图 5.** Co-Fe@Mxene 合成路径

在使用 Co-Fe@MXene 光催化剂对超高 COD 实际油田污水进行室内静态降解实验中, 温度、时间及催化剂的加入量对降解效果影响显著(图 6)。其中, Co-Fe@MXene 光催化剂在反应体系中的加入量达到 100 mg 时, 油田污水中 COD 的降解率达到最高, 这是由于催化剂的活性位点数量随投加量增加而增多, 从而提升了光生电子-空穴对的生成与分离效率, 增强了对有机污染物的氧化降解能力; 但当投加量超过 100 mg 时, 过量催化剂导致光屏蔽效应增强、颗粒团聚加剧、比表面积减小及光穿透深度降低, 反而抑制了光催化反应效率[21]。

实验表明, 当反应时间为唯一变量时, Co-Fe@MXene 光催化剂对实际油田污水 COD 的降解率随时间的变化而逐渐增大, 连续反应 5 小时之后 COD 的降解率达到最高。当温度为降解反应的唯一变量时, 超高 COD 实际油田污水中 COD 降解率随温度的升高而逐渐升高, 在 70°C 时达到最大值。

综上所述, Co-Fe@MXene 光催化剂对超高 COD 实际油田污水的室内静态降解实验最优工况为: 催化剂加入量为 100 mg、降解时间为 5 小时、降解温度为 70°C。在此反应条件下, Co-Fe@MXene 光催化剂对实际油田污水 COD 降解率达到 42.15%, 降解 COD 约 23,018 mg/L。这一结果表明 Co-Fe@MXene 光催化剂在处理高 COD 油田废水方面具有显著潜力。



**Figure 6.** Experimental results of photocatalytic static degradation of actual oilfield wastewater with ultra-high COD by Co-Fe@Mxene

**图 6.** Co-Fe@Mxene 光催化静态降解超高 COD 实际油田污水实验结果

## 2.6. $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$ 光催化静态降解超高 COD 油田污水

称取 0.582 g,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.244 g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (摩尔比  $\text{Co}:\text{Fe} = 1:2$ ) 以及 0.165 g  $\text{In}_2\text{O}_3$  和 0.6 g 尿素, 将所称取的物质依次放入 100 ml 烧杯中, 添加 50 ml 去离子水, 在  $90^\circ\text{C}$  水浴条件下搅拌一小时, 待烧杯中的混合液呈胶状时, 将胶状混合物转移到坩埚, 再将坩埚置于马弗炉中煅烧处理, 以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热到  $400^\circ\text{C}$ , 保温四个小时, 后自然冷却到室温取出坩埚, 将坩埚中的固体研磨成粉末状, 离心洗涤过滤烘干研磨之后得到  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  光催化剂。 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  光催化剂合成路径如图 7 所示。

使用  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  光催化剂对超高 COD 实际油田污水进行室内静态降解实验, 该实验表明温度、时间及催化剂的加入量对油田污水 COD 的降解效果有显著影响。在反应体系中, 当  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  光催化剂的加入量达到 150 mg 时, 油田污水 COD 的降解率达到最高, 这是由于催化剂的活性位点数量随投加量增加而增多, 从而提高了光生电子-空穴对的分离效率和有机污染物的氧化降解能力。然而, 当加入量超过 150 mg 时, 过量催化剂导致光屏蔽效应增强、颗粒团聚加剧、比表面积减小及光穿透深度降低, 反而抑制了光催化反应效率[21]。

当反应时间为唯一变量时,  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  光催化剂对实际油田污水 COD 的降解率随时间的增加而逐渐增大。连续反应 5 小时后, COD 降解率达到最高。当反应温度为唯一变量时, 随着温度的升高,  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  光催化剂对油田污水中 COD 的降解率逐渐上升, 并在温度为  $70^\circ\text{C}$  时达到最高。温度的升高通常会加速化学反应速率, 提高分子动能, 增加催化剂表面吸附和解吸过程的效率, 以及促进活性自由基的生成和扩散, 从而有利于光催化降解反应的进行[22]。

综合以上实验结果,  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  光催化剂对超高 COD 实际油田污水的室内静态降解实验最优工况为催化剂加入量 150 mg、降解时间 5 小时、降解温度  $70^\circ\text{C}$ 。在此条件下,  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  光催化剂对实际油田污水 COD 降解率达到 45.86%, 降解 COD 约 25,045 mg/L。

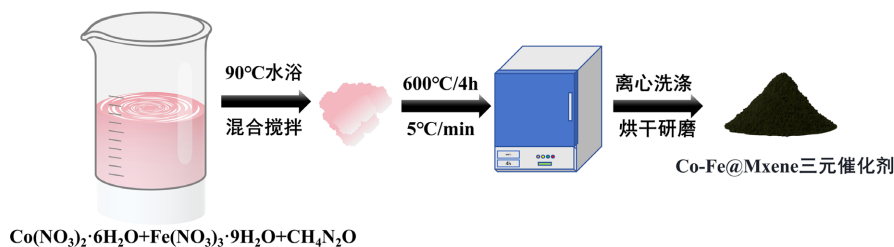


Figure 7.  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  synthesis pathway  
图 7.  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  合成路径

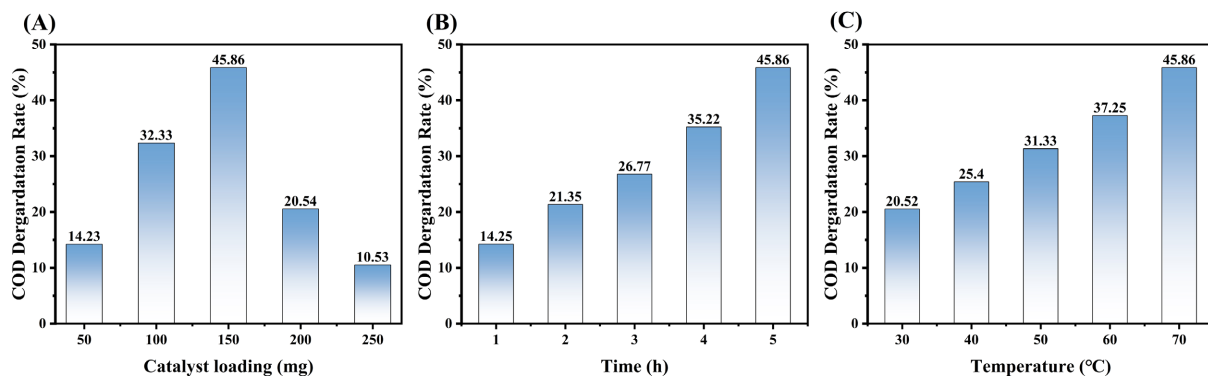


Figure 8. Experimental results of photocatalytic static degradation of actual oilfield wastewater with ultra-high COD by  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$

图 8.  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  光催化静态降解超高 COD 实际油田污水实验结果

## 2.7. 光催化静态降解超高 COD 油田污水综合分析

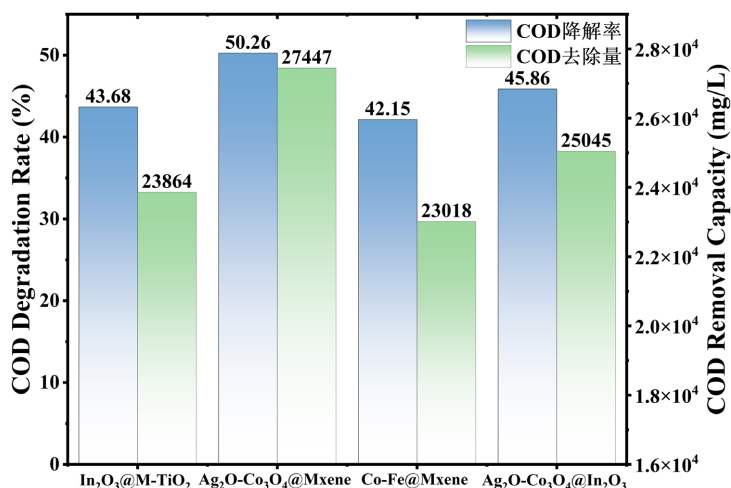
使用  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$ 、 $\text{Co-Fe}@Mxene$  和  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  四种催化剂对超高 COD 实际油田污水的处理效果如图 9 所示, 四种光催化剂在最佳降解条件下均实现显著 COD 去除, 降解率分布为 42.15%至 50.26%, 其中  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$  表现最优, 降解率为 50.26%,  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  降解率为 45.86%,  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$  降解率为 43.68%,  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  降解率为 42.15%。

$\text{MXene}$ (如  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ )因其独特的二维层状结构、高电导率以及丰富的表面官能团( $-\text{OH}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{O}$ )能够显著提升光催化效率, 这些属性有助于快速分离光生电子-空穴对, 减少载流子复合, 并增强污染物吸附能力, 从而提升催化剂的整体性能[23]-[25]。 $\text{Ag}_2\text{O}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  通过形成 p-n 型异质结, 显著拓宽催化剂的光响应范围( $\text{Ag}_2\text{O}$  的带隙约为 1.2 eV,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  约为 1.7-2.1 eV), 在可见光下构建内建电场, 加速电子的定向分离。这种协同作用增强了载流子迁移效率, 同时减少复合几率, 这些特性使得  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$  在 COD 去除中的氧化能力更强更稳定[26] [27]。

虽然  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  具有  $\text{Ag}_2\text{O}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  异质结的协同机制, 但其整体降解效率(45.86%)不如  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$ , 是因为  $\text{In}_2\text{O}_3$  是一种宽带隙半导体(约 2.8 eV), 其光催化性能通常受限于其可见光响应范围较窄[28]。此外, 与  $\text{Ag}_2\text{O}$  和  $\text{Co}_3\text{O}_4$  形成复合时, 因能级错配导致界面载流子转移效率较低, 影响催化活性,  $\text{In}_2\text{O}_3$  的光生电子寿命短且氧化能力较弱, 这限制了深度矿化有机污染物的能力。在高浓度污染物油田污水中, COD 降低主要依赖于高效载流子分离和活性氧物种生成, 而其在这方面的表现不如  $\text{MXene}$  基材料[29] [30]。

$\text{In}_2\text{O}_3$  (带隙约 2.8 eV)和  $\text{M-TiO}_2$  (带隙约 2.9~3.2 eV)之间的能带匹配较差, 导致界面电子转移效率有限, 虽然  $\text{M-TiO}_2$  在光催化领域已被广泛研究, 但其空穴氧化能力和宽禁带半导体种类对难矿化有机污染物的处理能力有限, 并且这种组合主要在紫外光范围内活跃, 可见光响应能力不足, 这使得 COD 去除率(43.68%)低于  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4$  系列复合材料[31] [32]。

实际油田污水通常含有大量复杂的有机污染物(如多环化合物)、高浓度氯离子、硫化物以及油类, 这些组分可能毒害光催化活性位点, 降低处理效率。这些毒害效应对  $\text{MXene}$  基复合材料的影响较小, 因  $\text{MXene}$  良好的抗中毒稳定性和丰富表面官能团能有效保护催化剂活性。相比之下,  $\text{In}_2\text{O}_3$  基催化剂和  $\text{TiO}_2$  基催化剂稳定性较差, 循环活性降低显著。



**Figure 9.** Degradation effects of four photocatalysts,  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$ ,  $\text{Co-Fe}@Mxene$ , and  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$ , under optimal conditions

**图 9.**  $\text{In}_2\text{O}_3@\text{M-TiO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{Mxene}$ 、 $\text{Co-Fe}@Mxene$  和  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{In}_2\text{O}_3$  四种光催化最佳工况降解效果

### 3. 结论

实验验证了温度、时间和催化剂用量是影响光催化降解超高 COD 实际油田污水的关键变量, 升高温度是通过提高分子动能、增强催化剂表面吸附、解吸过程及促进活性自由基生成来优化反应动力学, 从而达到提高实际油田污水 COD 降解效果的目的; 增加催化剂用量是通过提升催化剂活性位点数量, 从而强化光生载流子分离和污染物氧化能力从而达到提高光催化降解油田污水 COD 的目的, 但过量投加会引发光散射、颗粒团聚或光屏蔽效应, 反而抑制降解效率。

同时也证明了 MXene 基光催化剂(如  $\text{Ag}_2\text{O-Co}_3\text{O}_4@\text{MXene}$ )在结构设计、载流子动力学和环境适应性方面均占优, 是其高效降解 COD 的核心原因。相比之下,  $\text{In}_2\text{O}_3$  基材料因能带缺陷和稳定性问题, 在复杂污水环境中表现逊色。这一总结为筛选和优化光催化剂提供了理论依据, 凸显了材料设计在实际应用中的重要性。

本研究为高浓度、高毒性、低可生化性的油田污水深度处理提供了一种兼具高效性、选择性与可扩展潜力的绿色技术路径, 光催化技术在环境修复中的应用潜力巨大。

### 参考文献

- [1] 王啸, 冉玉莹, 刘长亮, 等. 海上油田压裂返排废水 COD 处理实验研究[J]. 应用化工, 2023, 52(5): 1329-1332.
- [2] Han, Y., Liu, Y., Yang, Z., Zhang, A., Li, X., Li, Z., *et al.* (2024) Selective Separation Characteristics and Mechanism of Oil Substances with Different Occurrence States in Coal Chemical Wastewater. *Journal of Water Process Engineering*, **58**, Article ID: 104842. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104842>
- [3] Yan, X., Wang, G., Ma, C., Li, J., Cheng, S., Yang, C., *et al.* (2021) Effects of Pollutants in Alkali/Surfactant/Polymer (ASP) Flooding Oilfield Wastewater on Membrane Fouling in Direct Contact Membrane Distillation by Response Surface Methodology. *Chemosphere*, **282**, Article ID: 131130. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131130>
- [4] Priyadarshini, M., Ahmad, A., Das, S. and Ghangrekar, M.M. (2021) Application of Microbial Electrochemical Technologies for the Treatment of Petrochemical Wastewater with Concomitant Valuable Recovery: A Review. *Environmental Science and Pollution Research*, **29**, 61783-61802. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14944-w>
- [5] Xiao, F., Yin, J., Shen, D., Chen, T. and Lv, L. (2022) Treatment of Wastewater from Thermal Desorption for Remediation of Oil-Contaminated Soil by the Combination of Multiple Processes. *Journal of Chemistry*, **2022**, Article ID: 3616050. <https://doi.org/10.1155/2022/3616050>
- [6] Abbas, A.J., Gzar, H.A. and Rahi, M.N. (2021) Oilfield-Produced Water Characteristics and Treatment Technologies: A Mini Review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **1058**, Article ID: 012063. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1058/1/012063>
- [7] Piao, X., Li, Y., Liu, L., Li, B., Ding, J. and Su, G. (2026) Low-Carbon Sustainable Bio-Electrochemical System for Upgrading Oilfield Wastewater Treatment: Comparative Life Cycle Assessment. *Bioresource Technology*, **439**, Article ID: 133338. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2025.133338>
- [8] Ahmadi, M., Silerio-Vázquez, F.d.J., Yaghmaeian, K., Kakavandi, B. and Dewil, R. (2025) Advanced Oxidation Processes for Spent Caustic Wastewater Treatment: A Systematic Review of Efficiency, Challenges, and Future Perspectives. *Environmental Technology & Innovation*, **40**, Article ID: 104436. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2025.104436>
- [9] Aouni, S.I., Ghodbane, H., Merouani, S., Lakikza, I., Boublia, A., Yadav, K.K., *et al.* (2024) Removal Enhancement of Persistent Basic Fuchsin Dye from Wastewater Using an Eco-Friendly, Cost-Effective Fenton Process with Sodium Percarbonate and Waste Iron Catalyst. *Environmental Science and Pollution Research*, **31**, 43673-43686. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33845-2>
- [10] Naguib, A.M., Abdel-Gawad, S.A. and Mahmoud, A.S. (2024) Reduction of Organic Contaminants from Industrial Effluent Using the Advanced Oxidation Process, Chemical Coagulation, and Green Nanotechnology. *Scientific Reports*, **14**, Article No. 15221. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-65162-6>
- [11] Xia, X., Li, W., Feng, H., Shen, W., Liu, C., Nie, X., *et al.* (2024) Rapid and Efficient Degradation of Tetrahydrofurfuryl Alcohol and Polyvinyl Alcohol in Complex Organic Low-Level Radioactive Wastewater by Fenton Oxidation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **333**, 5003-5013. <https://doi.org/10.1007/s10967-024-09600-9>
- [12] Malinović, B.N., Markelj, J., Žgajnar Gotvajn, A., Kralj Cigić, I. and Prosen, H. (2022) Electrochemical Treatment of Wastewater to Remove Contaminants from the Production and Disposal of Plastics: A Review. *Environmental Chemistry Letters*, **20**, 3765-3787. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01497-8>

- [13] Feng, H., Chen, Z., Wang, X., Chen, S. and Crittenden, J. (2021) Electrochemical Advanced Oxidation for Treating Ultrafiltration Effluent of a Landfill Leachate System: Impacts of Organics and Inorganics and Economic Evaluation. *Chemical Engineering Journal*, **413**, Article ID: 127492. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127492>
- [14] Merchant, A.I., Kocaman, A. and Abu Amr, S.S. (2025) Biological Applications for Enhancing Efficiency of Petroleum Wastewater Treatment, a Critical Review. *Desalination and Water Treatment*, **323**, Article ID: 101255. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.101255>
- [15] Kondaveeti, S., Govindarajan, D., Mohanakrishna, G., Thatikayala, D., Abu-Reesh, I.M., Min, B., *et al.* (2023) Sustainable Bioelectrochemical Systems for Bioenergy Generation via Waste Treatment from Petroleum Industries. *Fuel*, **331**, e125632. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125632>
- [16] Noureen, L., Wang, Q., Humayun, M., Shah, W.A., Xu, Q. and Wang, X. (2023) Recent Advances in Structural Engineering of Photocatalysts for Environmental Remediation. *Environmental Research*, **219**, Article ID: 115084. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.115084>
- [17] Zhou, W. and Fu, H. (2018) Defect-Mediated Electron-Hole Separation in Semiconductor Photocatalysis. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **5**, 1240-1254. <https://doi.org/10.1039/c8qi00122g>
- [18] Gao, M., Ye, M. and Liu, Z. (2023) Emerging Techniques to Monitor Temperature and Supply Heat for Multiscale Solid-Based Catalysis Processes. *Current Opinion in Chemical Engineering*, **42**, Article ID: 100969. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2023.100969>
- [19] Mergenbayeva, S., Atabaev, T.S., Vakros, J., Mantzavinos, D. and Pouloupoulos, S.G. (2022) Photocatalytic Degradation of 4-Tert-Butylphenol Using Solar Light Responsive Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Catalysis*, **12**, Article No. 1523. <https://doi.org/10.3390/catal12121523>
- [20] Janani, F.Z., Taoufik, N., Khiar, H., Elhalil, A., Qourzal, S., Sadiq, M., *et al.* (2023) Effect of Ag Doping on Photocatalytic Activity of ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Derived from LDH Structure: Synthesis, Characterization and Experimental Study. *Applied Surface Science Advances*, **16**, Article ID: 100430. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2023.100430>
- [21] Iyyappan, J., Gaddala, B., Gnanasekaran, R., Gopinath, M., Yuvaraj, D. and Kumar, V. (2024) Critical Review on Wastewater Treatment Using Photo Catalytic Advanced Oxidation Process: Role of Photocatalytic Materials, Reactor Design and Kinetics. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **9**, Article ID: 100599. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100599>
- [22] Meng, F., Liu, Y., Wang, J., Tan, X., Sun, H., Liu, S., *et al.* (2018) Temperature Dependent Photocatalysis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO: Differences in Photoactive Mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, **532**, 321-330. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.131>
- [23] Solangi, N.H., Karri, R.R., Mazari, S.A., Mubarak, N.M., Jatoi, A.S., Malafaia, G., *et al.* (2023) Mxene as Emerging Material for Photocatalytic Degradation of Environmental Pollutants. *Coordination Chemistry Reviews*, **477**, Article ID: 214965. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214965>
- [24] Irvani, S. and Varma, R.S. (2022) MXene-Based Photocatalysts in Degradation of Organic and Pharmaceutical Pollutants. *Molecules*, **27**, Article No. 6939. <https://doi.org/10.3390/molecules27206939>
- [25] Kuang, P., Low, J., Cheng, B., Yu, J. and Fan, J. (2020) MXene-Based Photocatalysts. *Journal of Materials Science & Technology*, **56**, 18-44. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.02.037>
- [26] 张铭泰, 余少彬, 李希成, 冯萃敏, 等. 新型复合纳米材料用于光催化降解染料废水的研究进展[J]. *材料工程*, 2022, 50(7): 59-68.
- [27] Zhan, Y., Chen, X., Sun, A., Jia, H., Liu, Y., Li, L., *et al.* (2023) Design and Assembly of Ag-Decorated Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@3D Mxene Schottky Heterojunction for the Highly Permeable and Multiple-Antifouling of Fibrous Membrane in the Purification of Complex Emulsified Oil Pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, **458**, Article ID: 131965. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131965>
- [28] Yuan, Z., Tan, L., Chen, W., Wang, X., Li, L. and Wang, J. (2024) Synergistic Photocatalytic Ozonation of Eliminating Chloramphenicol over a 2D MXene-Derived Heterojunction. *Chemical Engineering Journal*, **485**, Article ID: 149857. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149857>
- [29] Jin, J., Liu, C., Dai, C., Zeng, C., Jia, Y. and Liu, X. (2024) Boosting the Activity for Organic Pollutants Removal of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Loading Ag Particles under Natural Sunlight Irradiation. *Environmental Research*, **251**, Article ID: 118649. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118649>
- [30] He, L., Dai, Y., Hou, J., Gao, Y., Zhang, D., Cui, J., *et al.* (2023) Mxene Based Immobilized Microorganism for Chemical Oxygen Demand Reduction of Oilfield Wastewater and Heavy Oil Viscosity Reduction to Enhance Recovery. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article ID: 109376. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109376>
- [31] Mir, F., Jaafar, J., Khan, A.A., Kamal, M., Khan, Z., Ismail, A.F., *et al.* (2025) Innovative MXene/TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Membranes: A Comprehensive Approach to Efficient Visible Light Photodegradation and Sustainable Energy Generation. *Defect and Diffusion Forum*, **440**, 3-19. <https://doi.org/10.4028/p-wefli1>

- [32] Tajat, N., El Mouhri, W., El Hayaoui, W., Nadif, I., Idlahcen, A., Bakas, I., *et al.* (2024) Facile Synthesis of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag<sub>2</sub>O@NiFe LDH Nanohetrostructure with Enhanced Photocatalytic Performance for MB Dye Degradation under Visible Light Irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **681**, Article ID: 132789. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132789>