

Fenton 氧化预处理天然气净化检修废水的研究

欧阳峰, 张丹, 张鹏

(1. 西南交通大学环境科学与工程学院, 四川成都610031; 2. 甘肃电力科学研究所化学环保研究所, 甘肃兰州730000)

摘要 [目的] 探讨采用Fenton 氧化预处理天然气净化检修废水的效果。[方法] 对天然气净化检修废水进行Fenton 试剂氧化预处理, 研究了pH、 H_2O_2 浓度、 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 比例、反应温度以及反应时间对COD 去除率的影响, 确定了反应的最佳条件, 并考察了Fenton 氧化前后检修废水的生物可降解性。[结果] Fenton 氧化试验最佳反应条件为: H_2O_2 投加量 0.3 mol/L , $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+}) = 20:1$, 初始pH 值为 3.0 , 温度 70°C 的条件下反应 40 min 。在此条件下, COD 由 $18\sim 22\text{ g/L}$ 下降到 $3.852\sim 4.708\text{ mg/L}$, 去除率可达 78.6% 。Fenton 氧化预处理后废水的可生化性得到了大大提高, 其作为UASB 的预处理, 效果非常显著。[结论] 从环境经济角度分析, Fenton 氧化与UASB 联合处理后废水不仅处理效果好、成本低, 而且控制了污水排污总量, 具有广阔的应用前景。

关键词 天然气净化检修废水; Fenton 氧化; COD 去除率

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)03-01301-03

Study on Pretreatment of Detecting Wastewater from Natural Gas Purification by Fenton Oxidation

OUYANG Feng et al (College of Environment Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, Sichuan 610031)

Abstract [Objective] The study was to discuss the pretreatment effect of detecting wastewater from natural gas purification by Fenton oxidation. [Method] The detected wastewater from natural gas purification was made for the Fenton oxidation pretreatment, the effects of pH, H_2O_2 concn., the ratio of H_2O_2 and Fe^{2+} , the reaction temperature and time on the COD removal were studied, the optimum reaction condition was confirmed and biodegradability of the detected wastewater before and after the Fenton oxidation was investigated. [Result] The optimal reaction conditions for Fenton oxidation operating were as follows: the adding dosage of H_2O_2 was 0.3 mol/L , the ratio of H_2O_2 and Fe^{2+} was $20:1$, the initial pH value was 3 and the time of reaction at 70°C was 40 min , under which, COD was decreased from $18\sim 22\text{ g/L}$ to $3.852\sim 4.708\text{ mg/L}$, with COD removal up to 78.6% . After the pretreatment of detected wastewater from natural gas purification by Fenton oxidation, the properties of biochemistry were improved greatly, therefore, Fenton oxidation, as a pretreatment of UASB, brought about a remarkable effect. [Conclusion] Analysis from the environment economy showed that Fenton oxidation treatment combined with UASB not only got good effect and low cost, but also could control the total sewage water discharge, which had wide application foreground.

Key words Detecting wastewater from natural gas purification; Fenton oxidation; COD removal rate

天然气净化检修废水水量大, 污染物浓度高, 并含有大量复杂的生物难降解物质, 目前还未有一种经济、有效的处理方法为大家所认可^[1]。中国石油西南油气田公司于2005年下达了《升流式厌氧污泥床层反应器(UASB)在天然气净化废水处理的推广应用》科研课题(项目编号:20050305-14), 经试验研究:UASB 反应器处理后COD 去除率仅为 40.0% ^[2]。笔者采用Fenton 氧化法对天然气厂检修废水进行预处理, 以期提高检修废水的可生化性, 使后续UASB 反应器运行效果得到改善。

Fenton 法作为一种高级化学氧化工艺, 对难降解有机废水的处理效果显著。其主要原理为亚铁离子在酸性条件下催化分解 H_2O_2 , 产生羟基自由基($HO\cdot$), 使其具有极强的氧化能力, 从而将有机物分子氧化分解为容易处理的物质^[3]。试验选用Fenton 试剂氧化作为检修废水的预处理手段, 着重研究了pH、 H_2O_2 浓度、 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ (摩尔比)、反应温度以及反应时间对COD 去除率的影响, 并考察了氧化前后检修废水的可生物降解性, 为后续的UASB 反应器处理创造条件。

1 材料与方 法

1.1 水样 水样于2008年5月取自中国石油西南油气田公司重庆天然气净化总厂引进分厂, 天然气净化废水主要分为正常生产废水和检修废水。取样废水是其中含高浓度COD 的检修废水。水样为浅黄色含油溶液, 有强烈的刺激性气味, 其pH 值为 9.0 , COD_G 高达 $18\sim 22\text{ g/L}$, $BOD_5/COD_G =$

0.168 , 可生化性差, 其中含量最高的有机物是环丁酮, 约为 99% 。试验时需先用自来水将水样稀释。

1.2 仪器和试剂

仪器: COD_G 回流测定装置(GB11914-89); PHS 25 型数显酸度计(杭州雷磁分析仪器厂); TG628A 分析天平(成都天平仪器厂); DJ1C-100W 增力电动搅拌器(上海君竺仪器制造有限公司); HHS-2S 电子恒温不锈钢水浴锅(上海南阳仪器有限公司)。

药品: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (AR), $30\% H_2O_2$ (AR), H_2SO_4 (AR), $NaOH$ (AR) 等(成都金山化学试剂有限公司)。

1.3 试验方法 取 250 ml 稀释后水样(经过隔油处理)于 500 ml 烧杯中, 在PHS 25 型数显酸度计上用 H_2SO_4 或 $NaOH$ 精确调节pH 至设定值, 再向溶液中加入设定量的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 开启搅拌器待其充分溶解后, 迅速加入设定量的 H_2O_2 , 置于恒温水浴锅中恒温加热一定时间后静置, 取上清液测定COD 值。

2 结果与分析

2.1 正交试验 在对水样初步研究基础上, 参考文献[4-5], 综合考虑各种因素设计了以pH、 H_2O_2 浓度、 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 及反应温度为变量的 $L_9(3^4)$ 正交试验, 反应时间均为 60 min 。结果如表1 所示。

由表1 可看出, 所选定的影响因素中, H_2O_2 的投加量对COD 去除率影响最大, 其次是 $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$, 再次是反应温度, 最后是pH 值。由此确定的初步试验操作条件: $[H_2O_2]$ 为 0.3 mol/L , $n(H_2O_2)/n(Fe^{2+})$ 为 $15:1$, 反应温度为 70°C , 初始pH 值为 3.0 。

2.2 单因素试验

(1) 初始pH 值对COD 去除率的影响。固定 H_2O_2 投加量

作者简介 欧阳峰(1965-), 男, 江西永新人, 副教授, 从事水污染控制研究。

收稿日期 2008-11-10

为0.3 ml/L, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为15:1, 反应温度为70℃, 反应时间为60 min, 不同pH值对天然气净化厂检修废水COD去除率的影响见图1。

表1 正交试验结果

Table 1 Result of orthogonal test

试验号 Est code	pH值 pH value	H_2O_2 ml/L	$n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ mol/mol	反应温度 Reaction temperature	COD去除率 % COD removal rate
1	2.0	0.1	5:1	50	52.1
2	2.0	0.2	10:1	70	64.4
3	2.0	0.3	15:1	85	70.3
4	3.0	0.1	10:1	85	61.5
5	3.0	0.2	15:1	50	68.2
6	3.0	0.3	5:1	70	69.0
7	4.0	0.1	15:1	70	66.0
8	4.0	0.2	5:1	85	62.3
9	4.0	0.3	10:1	50	66.7
K_1	%	62.3	60.1	61.1	62.3
K_2	%	66.2	65.0	66.0	66.5
K_3	%	65.8	68.7	69.0	64.7
R	%	3.9	8.6	7.9	4.2

从图1可知, pH值为3.0时COD去除率达到最大值, 而当pH值超过3.0以后, 随pH值的增大COD去除率降低。依据Fenton试剂反应原理, pH值升高不仅抑制了 $\text{OH}\cdot$ 的产生, 而且使溶液中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力。当pH值低于3.0时, 溶液中的 H^+ 浓度过高, 催化反应受阻, $\text{Fe}(\text{II})$ 不能顺利地还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ ^[5]。因此, pH值的变化对Fenton试剂的氧化能力存在影响。

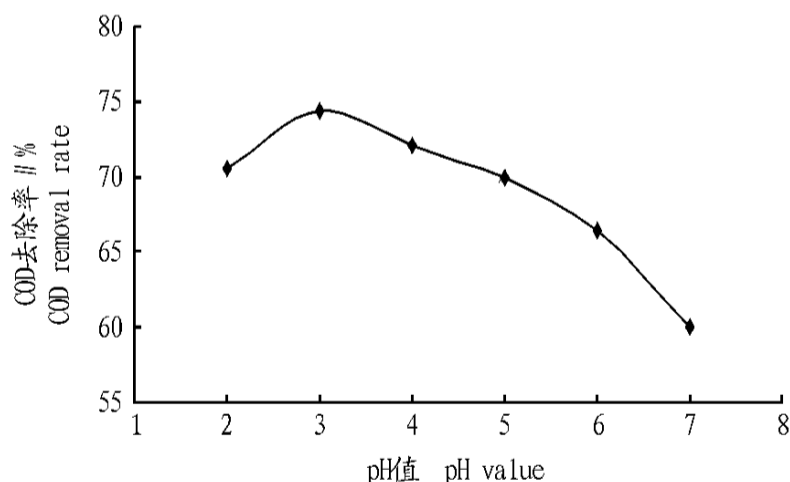


图1 初始pH值对COD去除率的影响

Fig.1 Effects of initial PH value on COD removal rate

(2) H_2O_2 投加量对COD去除率的影响。固定pH值为3.0, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为15:1, 反应温度为70℃, 反应时间为60 min, 投加不同量的 H_2O_2 对天然气净化厂检修废水COD去除率的影响见图2。

试验结果表明, 随着 H_2O_2 投加量的增加, COD去除率不断增加, 但当双氧水投加量达到0.3 ml/L以后, COD去除率基本稳定。这主要是因为, 在 H_2O_2 浓度较低时增加其投加量, 生成的 $\text{OH}\cdot$ 也会随之增加, 使得废水COD去除率迅速提高。但过量的 H_2O_2 会使 Fe^{2+} 迅速氧化成 Fe^{3+} , Fenton氧化在 Fe^{3+} 的催化下进行, 降低了 $\text{OH}\cdot$ 的产生效率, 故 H_2O_2 投加量大于0.3 ml/L后处理效果反而会变差。

(3) $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 对COD去除率的影响。试验中固定 H_2O_2 投加量为0.3 ml/L, 初始pH值为3.0, 反应时间为

60 min, 不同 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 与检修废水COD去除率的关系见图3。

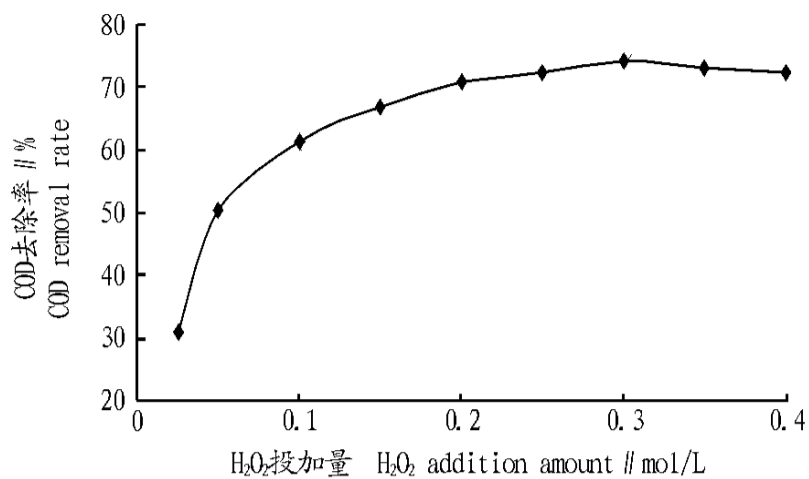
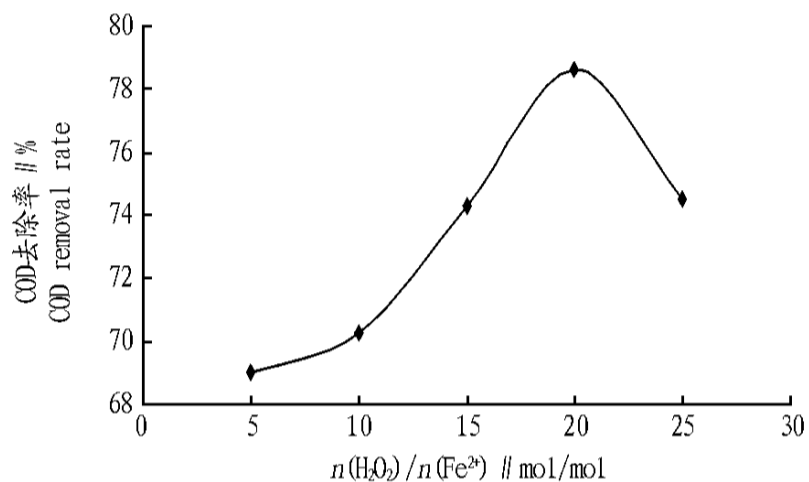
图2 H_2O_2 投加量对COD去除率的影响Fig.2 Effects of H_2O_2 addition amount on COD removal rate图3 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 对COD去除率的影响Fig.3 Effect of $n\text{H}_2\text{O}_2/n\text{Fe}^{2+}$ on COD removal rate

图3表明, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为20:1时的COD去除率最高, 可达78.6%。比值过大, 体系中 Fe^{2+} 浓度低, 自由基产生的数量和速度缓慢, 降解有机物过程受到抑制。比值过小, 体系中过量的 Fe^{2+} 会促进 H_2O_2 的无效分解, 同时造成出水的色度增加^[6]。

(4) 反应温度对COD去除率的影响。固定 H_2O_2 投加量为0.3 ml/L, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为20:1, 初始pH值为3.0, 选择不同温度在水浴锅中加热60 min, 反应温度与COD去除率的关系见图4。

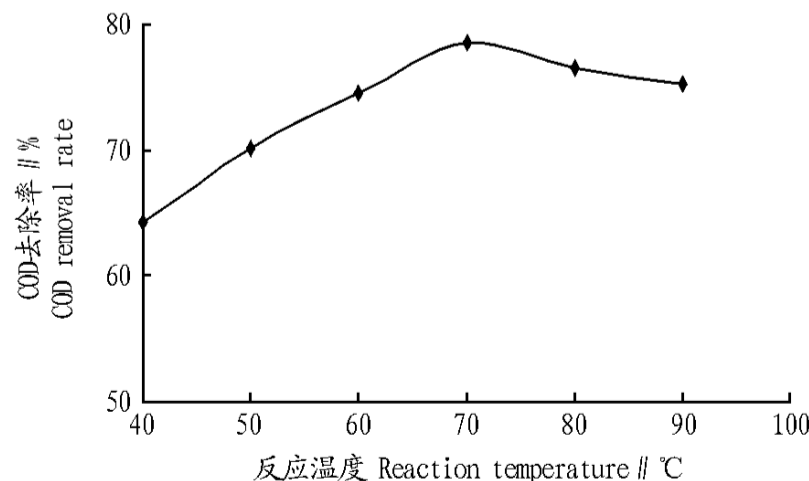


图4 反应温度对COD去除率的影响

Fig.4 Effects of reaction temperature on COD removal rate

对于一般的化学反应, 温度升高反应速率加快。从图4可看出, 当温度低于70℃时, 温度对于COD的降解有正效应, 但当温度超过70℃后, 温度升高, 去除率反而下降, 这是因为当温度过高时, H_2O_2 分解为 O_2 和 H_2O , 降低了 H_2O_2 的利用率, 从而使得处理效果变差。

(5) 反应时间对 COD 去除率的影响。在 H_2O_2 投加量为 0.3 ml/L , $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 20:1, 初始 pH 值为 3.0, 反应温度为 70°C 条件下, 不同反应时间的 COD 去除率见图 5。

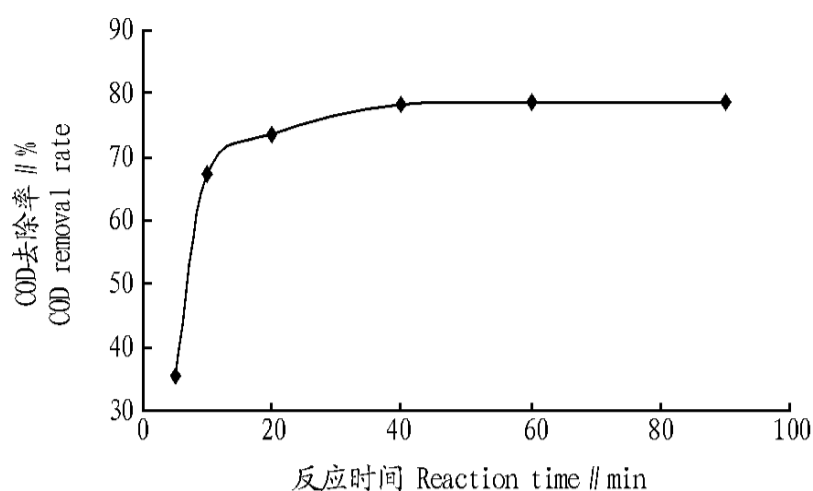


图5 反应时间对 COD 去除率的影响

Fig.5 Effects of reaction time on COD removal rate

Fenton 氧化反应在该条件下初始反应非常剧烈, 从图 5 可知, 前 20 min COD 去除率即达到 73.5%, 之后反应变缓, 40 min 后基本稳定, 去除率为 78.6%。

综上, 最佳单因素条件为: H_2O_2 投加量 0.3 ml/L , $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 20:1$, 初始 pH 值为 3.0, 反应温度为 70°C , 反应时间为 40 min。经过多组平行试验确定在该条件下经 Fenton 氧化处理后 COD 由 $18 \sim 22 \text{ g/L}$ 降到 $3.852 \sim 4.708 \text{ mg/L}$, 去除率为 78.6%。因此, 通过 Fenton 氧化处理, 检修废水可生化性大大提高, 说明废水中的有机物大分子通过 Fenton 氧化处理后, 部分降解为小分子, 为废水进行后续 UASB

生物处理创造了有利条件。

3 结论

(1) Fenton 氧化试验最佳操作条件为: H_2O_2 投加量 0.3 ml/L , $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 20:1$, 初始 pH 值为 3.0, 温度为 70°C 的条件下反应 40 min。

(2) 天然气净化检修废水经 Fenton 氧化处理后, COD 由 $18 \sim 22 \text{ g/L}$ 下降到 $3.852 \sim 4.708 \text{ mg/L}$, 去除率为 78.6%。可生化性大大提高, 作为 UASB 的预处理, 效果非常理想。但预处理后出水 pH 值较低, 进行 UASB 反应时, 应将 pH 值控制在 $6.5 \sim 7.5$ [7]。

(3) 从环境经济角度分析, Fenton 氧化与 UASB 联合不仅处理效果好, 成本低, 而且控制了污水排污总量, 具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 欧阳峰, 李启彬. 某天然气净化废水的厌氧可生物降解性试验研究[J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(3): 251-253.
- [2] 宋旭燕, 欧阳峰, 潘法康. UASB 反应器处理天然气厂检修废水的负荷变化试验研究[J]. 四川环境, 2008, 27(1): 37-39.
- [3] 伏广龙, 徐国想, 祝春水, 等. Fenton 试剂在废水处理中的应用[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8): 133-135.
- [4] CHEN R, HIGNATELLO J J. Role of quinone intermediates as electron shuttle in Fenton and Photo assisted Fenton oxidations of aromatic compounds[J]. Environ Sci Technol, 1997, 31(8): 2399-2406.
- [5] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 21(3): 93-96.
- [6] 田园, 陈广春, 王晔. UV-Fenton 光催化氧化处理高浓度邻苯二甲酸二辛酯生产废水[J]. 环境工程学报, 2001, 1(7): 72-73.
- [7] 胡纪萃. 废水厌氧生物处理理论与技术[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2003.
- [4] 朱会义, 李秀彬, 辛良杰. 现阶段我国耕地利用集约度变化及其政策启示[J]. 自然资源学报, 2007, 22(6): 907-915.
- [5] 王俊玲, 吴克宁, 吕巧灵. 县级耕地利用中存在的问题及对策研究[J]. 国土资源科技管理, 2008, 25(1): 147-150.
- [6] 何格, 田孟良, 何训坤. 适应 WTO 的耕地保护对策[J]. 农业经济, 2003(2): 30-31.
- [7] 赵静. 我国农村耕地利用及保护对策[J]. 资源开发与市场, 2007, 23(9): 839-840.
- [8] 南京市统计局. 南京统计年鉴-2007[M]. 北京: 中国统计出版社, 2007.
- [9] 于伯华. 20 世纪 60 年代以来日本耕地面积变化及其启示[J]. 资源科学, 2007, 29(5): 182-189.
- [10] 孙强, 蔡运龙. 日本耕地保护与土地管理的历史经验及其对中国的启示[J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2008, 44(2): 249-256.
- [11] 爱林. 国外耕地转用许可证制度[J]. 环境导报, 1996(6): 35-37.
- [12] 陈美球. 国外耕地保护的常用手段[J]. 中国土地, 2008(6): 54-57.
- [13] 孙健. 法国农业发展的几项主要政策[J]. 科技致富向导, 1996(3): 43.
- [14] 杨伟平. 美国扶持农业的重要国策[J]. 农村工作通讯, 2008(15): 57-58.
- [15] 郑文燮. 韩国的耕地管理与保护政策[J]. 农村合作经济经营管理, 2000(1): 43-45.
- [16] 林安. 韩国对耕地的管理与保护[J]. 农村工作通讯, 2000(11): 39.
- [17] 赵纪昌. 提高耕地质量 建设高标准基本农田[J]. 农机化研究, 2006(1): 48-49.
- [18] 福建省人民政府. 关于修改《福建省开发耕地管理办法》的决定[R]. 2002.
- [19] 周于翔, 骆东奇, 莫良玉. 重庆市耕地利用动态变化及其驱动力研究[J]. 国土资源科技管理, 2007(6): 7-11.
- [20] 王鹤平, 戴志新. 江苏省耕地利用问题及其对策研究[J]. 南京农业大学学报, 1997, 20(1): 79-83.
- [21] 任素芳. 泽州县耕地质量建设浅析[J]. 山西农业科学, 2007, 35(10): 49-50.
- [22] 林碧珊, 苏少青, 曾晓舵. 广东省耕地利用现状及其对策研究[J]. 生态环境, 2008, 17(1): 454-458.
- [23] 肖厚军. 试论贵州耕地利用现状与保护对策[J]. 贵州农业科学·百年院庆专刊, 2006, 33(S1): 77-79.

(上接第 1277 页)

法制建设, 尽早出台耕地保养管理相关办法, 使耕地保养工作走上法制化轨道, 确保耕地质量管理落到实处。进一步细化有关耕地质量管理的法规, 加强其操作性。对乱占、破坏耕地的不法行为, 要加大处罚力度。完善耕地质量跟踪、占补平衡质量验收、耕地质量建设奖惩、定期检查等制度, 实现对耕地质量的依法监管。建立完善的耕地质量监测体系, 及时开展耕地质量评价工作。

5.5 加强科技服务, 强化推广体系 加强科技服务, 提高科技对农业的贡献率。建立健全各级各类农业服务机构, 强化公益性服务职能, 推广先进实用的科学技术, 提高科技对农业的贡献率。一是加快改革农技服务推广体系, 强化公益性职能, 改善办公设施、交通工具。对现有专业技术人员做好培训工作。二是进一步健全农技服务推广机构, 各级财政要在经费上给各级农技服务推广机构予以保证, 同时充分发挥各级农技服务推广机构的跟踪服务功能, 做好产前、产中、产后服务工作。三是全面开展农民职业技能培训, 提高农村劳动者素质。大力扶持科技示范户, 发挥他们的辐射带动能力。

参考文献

- [1] 赵其国, 周生路, 吴绍华, 等. 中国耕地资源变化及其可持续利用与保护对策[J]. 土壤学报, 2006, 43(4): 662-672.
- [2] 徐茂, 王绪奎, 蒋建兴, 等. 江苏省苏南地区耕地利用变化特征及其对策[J]. 土壤, 2006, 38(6): 825-829.
- [3] 史娟, 张凤荣, 赵婷婷. 1998~2006 年中国耕地资源的时空变化特征[J]. 资源科学, 2008, 30(8): 1191-1198.