

文章编号:0253-9993(2013)09-1597-07

Fenton 试剂氧化降解甲烷的动力学规律

魏建平^{1,2}, 戴俊^{1,2}, 王政锦^{1,2}, 王睿^{1,2}

(1. 河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 河南焦作 454000; 2. 河南理工大学安全科学与工程学院, 河南焦作 454000)

摘要:为研究 Fenton 试剂产生的羟基自由基·OH 对甲烷的降解与动力学规律, 利用自制的鼓泡反应装置, 系统研究反应时间、 H_2O_2 浓度($c(H_2O_2)$)、 Fe^{2+} 浓度($c(Fe^{2+})$)、初始 pH 值、反应温度等因素对煤矿瓦斯(甲烷)降解率的影响。实验结果表明, Fenton 试剂对甲烷有较好的降解效果, 对于浓度为 4.9% 的甲烷气体, 当 $c(H_2O_2) = 100$ mmol/L、 $c(Fe^{2+}) = 2.0$ mmol/L、初始 pH = 2.5、 $T = 25$ °C 时, 反应 30 min 后, 甲烷的最高降解率达 0.25。通过对甲烷降解率与时间的变化关系进行非线性拟合, 结果表明其反应动力学规律符合 Boltzmann 方程, 而且方程中的参数 d_x 即为影响 Fenton 试剂氧化降解甲烷效果的浓度经验校正系数, 并最终得出甲烷降解率的定量计算公式。

关键词:甲烷; Fenton 试剂; 羟基自由基; 反应动力学; Boltzmann 方程

中图分类号:TD712 **文献标志码:**A

Research on kinetic law of methane degradation with Fenton reagent

WEI Jian-ping^{1,2}, DAI Jun^{1,2}, WANG Zheng-jin^{1,2}, WANG Rui^{1,2}

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Gas Geology and Gas Control(Henan Polytechnic University), Jiaozuo 454000, China; 2. College of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: In order to study methane degradation and the kinetic law with hydroxyl radicals($\cdot OH$) generated via Fenton reagent, in the self-designed bubbling reactor, the effects of reaction time, H_2O_2 concentration, Fe^{2+} concentration, initial pH value, and reaction temperature on coal-mine gas(methane)removal efficiency were investigated respectively. The experimental results indicate that Fenton reagent can effectively decompose methane. As for methane with an initial concentration of 4.9%, about 0.25 of methane is degraded under the optimized experimental conditions of $c(H_2O_2) = 100$ mmol/L, $c(Fe^{2+}) = 2.0$ mmol/L, initial pH value of 2.5, and reaction temperature 25 °C after 30 min. Furthermore, the non-linear fitting of relationship curves between the degradation efficiency of methane and reaction time, demonstrates that the reaction kinetics accorded with Boltzmann equation. Meanwhile, the parameter d_x acts as the concentration empirical correction-factor of influencing the degradation efficiency of methane and the quantitative calculation-formula of methane degradation rate is finally obtained.

Key words: methane; Fenton reagent; hydroxyl radical; reaction kinetics; Boltzmann equation

瓦斯是威胁煤矿安全生产和矿工生命的最大灾害源,它主要以物理吸附的形式吸附在煤基质的内表面,只要开采煤炭就会有瓦斯涌出,可以说瓦斯在矿井内无孔不入^[1-2]。瓦斯的主要成分是甲烷,其含量一般大于 80%,其他烃类气体成分极少。作为一种

温室气体,甲烷引起的温室效应是同等质量 CO_2 的 20~30 倍^[3-5]。甲烷是正四面体非极性分子,仅由非活性的 C—H 键组成,常态下不易降解。长期以来,人们感兴趣的仍然是发展与酶反应相当,利用过渡金属和其他试剂在温和条件下进行 C—H 键的羟基化

收稿日期:2012-09-24 责任编辑:张晓宁

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51074067);河南省基础与前沿研究资助项目(102300413220);河南省瓦斯地质与瓦斯治理重点实验室开放基金资助项目(WS2012A08)

作者简介:魏建平(1971—),男,河南遂平人,教授,博士生导师。E-mail:weijianping@hpu.edu.cn

高级氧化反应,从而活化降解甲烷^[6-7]。

近年来,采用高级氧化技术处理难降解有机物已成为研究的热点。Fenton 反应高级氧化工艺因其高效、廉价、工艺装置相对简单,具有很大的实用价值^[8-9]。反应机理主要是当 pH 值较低时在 Fe^{2+} 的催化作用下, H_2O_2 分解产生羟基自由基 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 再进一步氧化降解有机污染物,使其最终矿化为 CO_2 , H_2O 和其他小分子物质等,进而使有机污染物最终得以降解^[10-12]。因此,详细研究 Fenton 氧化反应的机理,同时对其反应动力学特点进行深入地探讨与研究,从而使 Fenton 高级氧化反应在实际工程中获得最大效率,同时达到节省费用、预测反应条件等要求,进而促进和改善该工艺在实际中的应用。

本文以甲烷标准气模拟矿井瓦斯,通过分析各反应条件对甲烷降解率的影响,确定 Fenton 试剂氧化降解甲烷的最佳反应条件,并结合 Boltzmann 方程拟合不同条件下甲烷降解率随时间的变化曲线,从而给出甲烷降解率定量计算公式,同时对甲烷降解动力学规律进行研究,为 Fenton 试剂处理矿井瓦斯的实际应用提供理论参考。

1 实 验

1.1 实验装置

实验装置由配气、反应器和检测 3 部分组成,如图 1 所示。配气由钢瓶气提供的 CH_4 标准气和氮气经转子流量计(经皂膜流量计校正,误差 $<1\%$)计量后,在气体混合器内混合产生一定浓度的含 CH_4 模拟气。反应器为圆柱型,二氧化硅材质,配有隔膜循环真空泵(最终压力 $p < 6$ kPa,抽吸速度 $0.9, 1.0$ m^3/h),反应器中央放置微型曝气装置,增加气液两相接触时间及接触面积。检测部分为气相色谱仪(Thermo ISQ/TCD),利用外标法定量计算甲烷浓度,从而得出甲烷降解率。

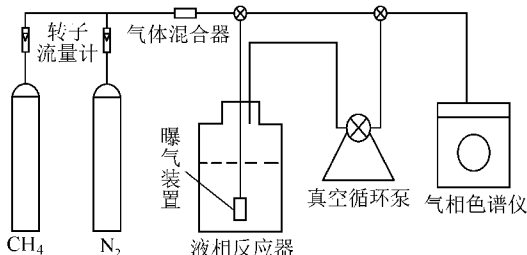


图 1 实验装置

Fig. 1 The device diagram of degradation experiments

1.2 实验方法

将配制的甲烷气体(CH_4 4.9%,氮气平衡)充入装有 Fenton 试剂的真空鼓泡反应器至常压状态,开

启真空循环泵进行气液鼓泡反应,反应一段时间后利用气相色谱仪对甲烷浓度进行检测;系统考察反应时间(t)、 H_2O_2 浓度($c(\text{H}_2\text{O}_2)$)、 Fe^{2+} 浓度($c(\text{Fe}^{2+})$)、初始 pH 值和反应温度(T)等因素对煤矿瓦斯(甲烷)降解效率的影响,从而研究 Fenton 试剂氧化降解甲烷的动力学规律。

1.3 分析方法

甲烷浓度利用气相色谱仪(Thermo ISQ/TCD)分析,由六通阀直接进样,进样量 0.5 mL。色谱条件为填充柱(0.53 $\text{mm} \times 15$ m),载气 N_2 ,压力 60 kPa,进样口温度 60 $^\circ\text{C}$,柱温 40 $^\circ\text{C}$,检测器温度 250 $^\circ\text{C}$ 。

2 实验结果与分析

2.1 影响因素分析

2.1.1 反应时间

由图 2 可知,在环境温度 25 $^\circ\text{C}$ 、 H_2O_2 100 mmol/L 、 Fe^{2+} 2.0 mmol/L 和 $\text{pH} = 2.5$ 的反应条件下,甲烷降解率随时间的延长而增大,而且甲烷降解速率上升较快;当时间超过 30 min 后,甲烷降解率基本维持稳定,从动力学角度,可认为是反应速度的降低,而且部分 H_2O_2 尚未与 Fe^{2+} 反应,产生无效分解(实验中可看到反应溶液中有许多小气泡产生,这些气泡为 H_2O_2 无效分解产生的 O_2),从而导致溶液中 $\cdot\text{OH}$ 浓度减小。

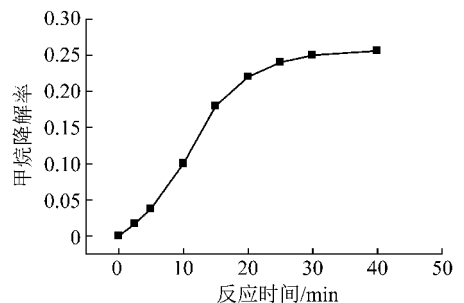
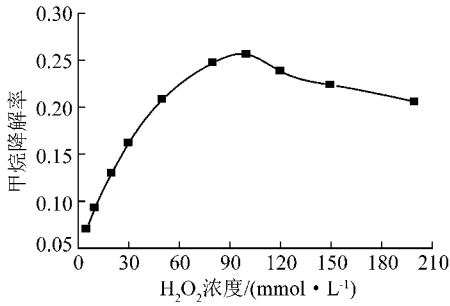


图 2 反应时间对甲烷降解率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on methane removal efficiency by Fenton reagent

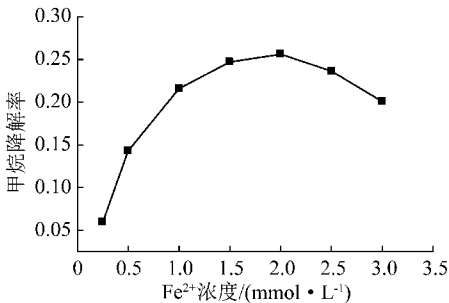
2.1.2 H_2O_2 浓度

由图 3 可知,随着 H_2O_2 用量的增加,甲烷降解率出现先增大后降低的变化趋势。这主要是由于 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 较低时,随着 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 增大,产生 $\cdot\text{OH}$ 的量也增加;当 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 过高时,过量的 H_2O_2 不但不能与 Fe^{2+} 反应产生更多的 $\cdot\text{OH}$,反而在反应一开始就将 Fe^{2+} 迅速氧化为 Fe^{3+} ($k = 53$ $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$)^[13],使后续氧化反应在 Fe^{3+} 的催化作用下进行,这样既消耗了 H_2O_2 ,又抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生。

图3 H₂O₂ 浓度对甲烷降解率的影响Fig. 3 Effect of H₂O₂ concentration on methane removal efficiency

2.1.3 Fe²⁺ 浓度

由图4可知,当 $c(\text{Fe}^{2+}) < 2.0 \text{ mmol/L}$ 时,随着 $c(\text{Fe}^{2+})$ 的增大,甲烷降解率逐渐增大; $c(\text{Fe}^{2+}) = 2.0 \text{ mmol/L}$ 时,甲烷降解率最高,为 0.25; 而当 $c(\text{Fe}^{2+}) > 2.0 \text{ mmol/L}$ 时,随着 $c(\text{Fe}^{2+})$ 增大,甲烷降解率反而有减小的趋势。 Fe^{2+} 是催化产生 $\cdot\text{OH}$ 的必要条件,当 $c(\text{Fe}^{2+})$ 过低时, H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化下产生 $\cdot\text{OH}$,不但数量小,而且产生速度也很慢,降解过程受到抑制;当 Fe^{2+} 过量时, Fe^{2+} 本身又是 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂,过量的 Fe^{2+} 又会以 $3.2 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 的速率常数被羟基自由基氧化为 Fe^{3+} ^[14]。因此,在该实验条件下 Fe^{2+} 的最佳浓度为 2.0 mmol/L 。

图4 Fe²⁺ 浓度对甲烷降解率的影响Fig. 4 Effect of Fe²⁺ concentration on methane removal efficiency by Fenton reagent

2.1.4 初始 pH 值

由于 Fe^{2+} 在溶液中的存在形式受制于溶液的 pH 值,酸性条件下 Fe^{2+} 可快速催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, Fenton 试剂具有强氧化作用;在中性或碱性环境中, Fe^{2+} 由于水解作用形成沉淀,不能催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 。溶液初始 pH 值对甲烷降解率的影响曲线如图5所示,pH=2.5 时,降解率最大,当 pH>2.5,随 pH 值的增大,甲烷降解率降低。按照经典的 Fenton 试剂反应理论,pH 值升高不仅抑制了 $\cdot\text{OH}$ 的产生,而且使溶液中的 Fe^{2+} 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力。当 pH<2.5 时,溶液中的 H^+ 浓度过高,

Fe^{3+} 不能顺利地被还原为 Fe^{2+} ,催化反应受阻^[15-17],即 pH 值的变化直接影响到 Fe^{2+} , Fe^{3+} 的络合平衡体系,从而影响 Fenton 试剂的氧化能力。

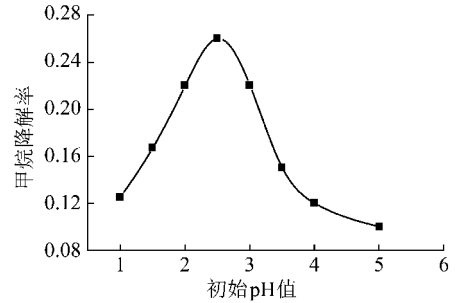


图5 初始 pH 值对甲烷降解率的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on methane removal efficiency

2.1.5 反应温度

温度升高可提高分子的动能,使活化分子比例增大,从而提高反应速率,这可通过 Arrhenius 方程(式(1))解释。一般来说,温度每升高 10 K,反应速率增大 2~3 倍;而且反应活化能愈大,反应速率受温度的影响也愈大。对于一般的化学反应,随反应温度的升高,反应物分子平均动能增大,反应速率加快;一个复杂的反应体系中,温度升高不仅加速主反应的进行,同时也加速副反应和相关逆反应的进行,但其量化研究非常困难。

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

式中, k 为速率常数; R 为摩尔气体常量; T 为热力学温度; E_a 为表观活化能; A 为指前因子。

反应温度对甲烷降解率的影响如图6所示。在一定范围内,随着反应体系温度的升高,甲烷降解率不断增加,但反应温度过高时 H_2O_2 会自身分解为 O_2 和 H_2O ,降低有效氧化剂的量,从而影响 Fenton 反应氧化降解效果,不利于反应的进行^[18-19]。虽然 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时甲烷降解率相较于低温时有所提高,然而 Fenton 试剂氧化降解甲烷过程中,持续升高温度会带来处理成本过高,因此综合考虑甲烷降解率与成本,确定 Fenton 试剂氧化降解甲烷体系温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2.2 反应动力学

由图2可知,在 $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 2.0 \text{ mmol/L}$, 初始 pH=2.5、 $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,不同时间的甲烷降解率散点分布趋势表现出近似倾斜“S”形曲线,在甲烷降解速率最快时期呈线性增加。由于 Fenton 试剂氧化降解反应本身的复杂性,利用经验或半经验而没有明确化学意义的数学方程(如在工程领域中常用来拟合“S”形曲线的 Logistic 模型、Sigmoid 模型)描绘甲烷降解率随时间的变

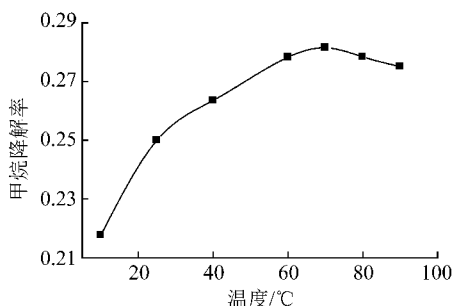


图 6 反应温度对甲烷降解率的影响

Fig. 6 Effect of reaction temperature on methane removal efficiency

化规律,其对应的函数(Boltzmann 函数)见式(2),对应的曲线如图 7 所示。

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/d_x}} + A_2 \quad (2)$$

其中, A_1, A_2, x_0, d_x 为参数。 $y|_{x \rightarrow -\infty} = A_1, y|_{x \rightarrow +\infty} = A_2$ 是曲线的两条渐近线。 A_1, A_2 决定了函数在纵向的分布宽度,参数 d_x 决定了曲线的倾斜程度, d_x 值越小,曲线越靠近 y 轴; d_x 值越大,曲线越靠近 x 轴。

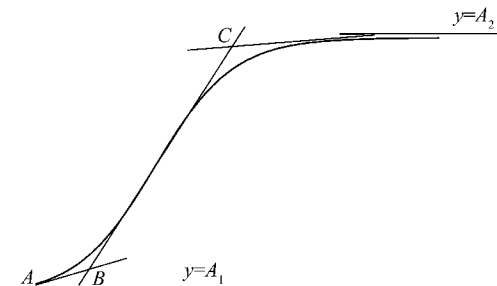


图 7 Boltzmann 函数曲线示意

Fig. 7 The Boltzmann function curve

图 7 中 A, B, C 三点为 Boltzmann 方程曲线的临界点,临界点是指 Boltzmann 方程曲线中两相邻区段在拐点处对应的两条切线的交点,而拐点是 Boltzmann 方程曲线上二阶导数为 0 的点。因此可以利用 Boltzmann 方程拟合甲烷降解率随时间的变化曲线。

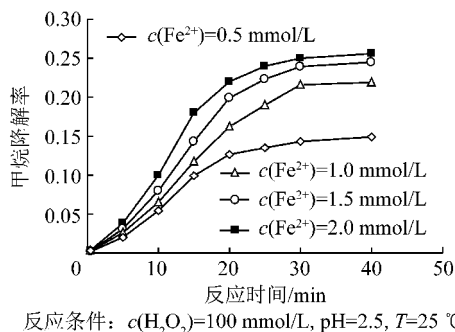
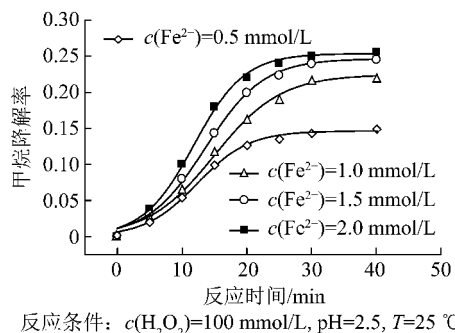
假设 Fenton 试剂氧化降解甲烷实验过程中存在 3 个特征临界点,分别记作 $A'(t_1, w_1), B'(t_2, w_2), C'(t_3, w_3)$,其中, w 为甲烷降解率; t 为反应时间。

根据 $c(\text{Fe}^{2+}), c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 对甲烷降解率的影响规律,利用 Boltzmann 方程分别拟合 $c(\text{Fe}^{2+}), c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 对 Fenton 试剂氧化降解甲烷动力学规律的影响:

(1) Fe^{2+} 浓度。

不同 $c(\text{Fe}^{2+})$ 下甲烷降解率 w 随时间 t 的变化关系如图 8 所示, w 与 t 的 Boltzmann 拟合曲线如图 9 所示。当 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.5 \sim 2.0 \text{ mmol/L}$ 时,其临界值点 $A'(t_1, w_1), B'(t_2, w_2), C'(t_3, w_3)$ 值见表 1。在一

定范围内 B', C' 点对应的 w_2, w_3 值均随 $c(\text{Fe}^{2+})$ 的增加而增加,其变化规律反映了 $c(\text{Fe}^{2+})$ 对 Fenton 试剂中羟基自由基浓度和甲烷降解率的影响,这一结果与文献[20]的结果相一致;然而对应的 t_2, t_3 并不呈现明显的变化规律,说明 Fenton 试剂高级氧化反应中,反应时间对甲烷最终降解程度的影响不如 $c(\text{Fe}^{2+})$ 明显,即当反应进行到一定时间后,随着溶液中 $\cdot\text{OH}$ 的不断消耗,导致甲烷降解速率下降,如不改变反应条件,加速正反应进行,甲烷降解率将趋于稳定;参数 d_x 随着 $c(\text{Fe}^{2+})$ 的不断增大而减小,同样反映了 $c(\text{Fe}^{2+})$ 对 Fenton 试剂中羟基自由基浓度和甲烷降解率的影响,即在一定范围内,随着 $c(\text{Fe}^{2+})$ 的不断增大,甲烷降解率曲线越靠近 y 轴,曲线将呈现陡增型,甲烷降解速率越大。

图 8 不同 Fe^{2+} 浓度时甲烷降解率随时间的变化曲线Fig. 8 The curves of methane removal rate changed with time under different Fe^{2+} concentration图 9 不同 Fe^{2+} 浓度时甲烷降解率 Boltzmann 拟合曲线Fig. 9 The Boltzmann fitting curves of methane removal rate under different Fe^{2+} concentration

(2) H_2O_2 浓度。

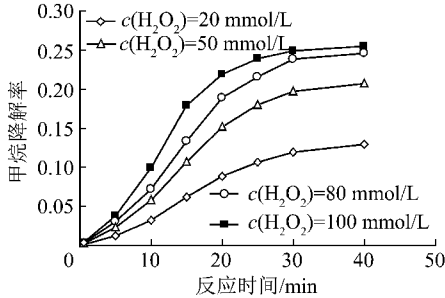
不同 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 时甲烷降解率 w 随时间 t 的变化关系如图 10 所示, w 与 t 的 Boltzmann 拟合曲线如图 11 所示。当 $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 20 \sim 100 \text{ mmol/L}$ 时,其临界值点 A', B', C' 值见表 2。在一定范围内 B', C' 点对应的 w_2, w_3 均随 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的增加而增加,反映了 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 对 Fenton 试剂中羟基自由基浓度和甲烷降

表1 不同 Fe²⁺ 浓度时的临界点变化

Table 1 Variations of critical points under different Fe²⁺ concentrations

Fe ²⁺ 浓度/ (mmol · L ⁻¹)	A'		B'		C'		R ²	d _x	A ₁	A ₂
	t ₁ /min	w ₁	t ₂ /min	w ₂	t ₃ /min	w ₃				
0.5	0	0	5.34	0.011 4	23.92	0.142 6	0.998 78	5.306	0	0.146 4
1.0	0	0	5.40	0.015 4	28.66	0.215 5	0.998 89	5.121	0	0.224 5
1.5	0	0	5.39	0.019 9	26.38	0.239 1	0.999 72	4.468	0	0.246 6
2.0	0	0	5.42	0.025 7	23.10	0.248 9	0.999 34	3.893	0	0.253 8

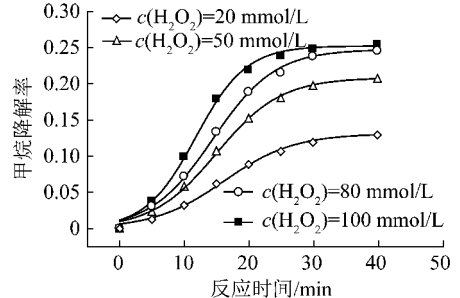
注:c(H₂O₂)=100 mmol/L,pH=2.5,T=25 °C。



反应条件: c(Fe²⁺)=2.0 mmol/L, pH=2.5, T=25 °C

图10 不同 H₂O₂ 浓度时甲烷降解率随时间的变化曲线

Fig. 10 The curves of methane removal rate changed with time under different H₂O₂ concentrations



反应条件: c(Fe²⁺)=2.0 mmol/L, pH=2.5, T=25 °C

图11 不同 H₂O₂ 浓度时甲烷降解率 Boltzmann 拟合曲线

Fig. 11 The Boltzmann fitting curves of methane removal rate under different H₂O₂ concentrations

表2 不同 H₂O₂ 浓度时临界点的变化情况

Table 2 Variations of critical points under different H₂O₂ concentrations

H ₂ O ₂ 浓度/ (mmol · L ⁻¹)	A'		B'		C'		R ²	d _x	A ₁	A ₂
	t ₁ /min	w ₁	t ₂ /min	w ₂	t ₃ /min	w ₃				
20	0	0	5.39	0.009 8	29.54	0.119 9	0.999 68	5.411	0	0.131 9
50	0	0	5.41	0.013 4	28.46	0.197 9	0.999 92	4.985	0	0.209 6
80	0	0	5.37	0.018 9	27.82	0.239 1	0.999 38	4.813	0	0.248 9
100	0	0	5.42	0.025 7	23.10	0.248 9	0.999 34	3.893	0	0.253 8

注:c(Fe²⁺)=2.0 mmol/L,pH=2.5,T=25 °C。

解率的影响;然而对应的 t₂,t₃ 并不呈现明显变化规律,说明 Fenton 试剂高级氧化反应中,反应时间对甲烷最终降解程度的影响也不如 c(H₂O₂) 明显,即当反应进行到一定时间后,随着溶液中 ·OH 的不断消耗,导致甲烷降解速率下降,要想提高甲烷降解率,必须改变反应条件,加速正反应进行;参数 d_x 随着 c(H₂O₂) 的不断增大而减小,同样反映了 c(H₂O₂) 对 Fenton 试剂中羟基自由基浓度和甲烷降解率的影响,即在一定范围内,随着 c(H₂O₂) 的不断增大,甲烷降解率曲线越靠近 y 轴,曲线将呈现陡增型,甲烷降解速率越大。

通过对 Fenton 试剂氧化降解甲烷的降解程度进行非线性拟合可知,甲烷降解率随时间变化的散点分布属于 Boltzmann 分布,相关系数 R² 均在 0.99 以上,

拟合效果良好。Fenton 试剂氧化降解甲烷实验过程中存在 3 个特征临界点,分别记作 A'(t₁,w₁),B'(t₂,w₂),C'(t₃,w₃),如图 12 所示;同时,结合 Fenton 试剂氧化降解甲烷实验特点,各点含义可定义为:在第 1 临界点 A'(t₁=0),羟基自由基 ·OH 开始氧化降解甲烷;在第 2 临界点 B',甲烷降解速率开始增加较快;在第 3 临界点 C',甲烷降解速率逐渐减小,降解程度趋于稳定。临界点是指甲烷降解率曲线中两相邻区间段在拐点处对应的两条切线的交点,而拐点是甲烷降解率曲线上降解速率为常数的点。甲烷降解率曲线被这 3 个临界点定量地分割为 3 个区:

A' ~ B': 在初始反应条件下,H₂O₂ 开始分解,·OH 开始氧化降解甲烷,但由于溶液中 ·OH 浓度较小,反应速率较慢;

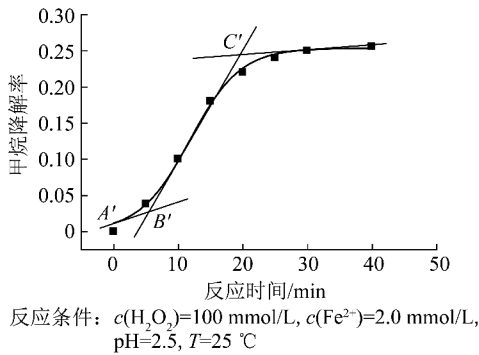


图 12 Fenton 试剂氧化降解甲烷特征临界点曲线

Fig. 12 The characteristic curve on methane removal efficiency by Fenton reagent

$B' \sim C'$: 伴随着 Fenton 反应的进行, 溶液中 $\cdot\text{OH}$ 浓度增大, 甲烷降解速率不断增加;

$C' \sim$ 反应结束: 随着 H_2O_2 的不断消耗, 其分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 不断减少, 甲烷降解速率增加非常缓慢, 并趋于稳定。

根据上述非线性拟合结果及 Fenton 试剂氧化降解甲烷实验特点可将 Boltzmann 方程中的参数 d_x 定义为 Fenton 试剂氧化降解甲烷实验的浓度经验校正系数 k_0 , k_0 随着 $c(\text{Fe}^{2+})$, $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的增大而减小, 曲线将呈现陡增型, 甲烷降解速率越大, 从而得到甲烷降解率的定量计算公式式(3)。

$$w = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(t-t_0)/k_0}} + A_2 \quad (3)$$

式中, $y|_{t \rightarrow 0} = A_1$, $y|_{t \rightarrow +\infty} = A_2$ 是拟合曲线的两条渐近线; t_0 为 t_1 和 t_3 的中位值点, 即 $t_0 = t_1 + (t_3 - t_1)/2$ 。

通过分析 Fenton 试剂氧化降解甲烷实验的各影响因素可知, 当 $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 100 \text{ mmol/L}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 2.0 \text{ mmol/L}$, $\text{pH} = 2.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 甲烷降解效果最佳, 此条件下 $k_0 = 3.893$, $A_1 = 0$, $A_2 = 0.2538$, 甲烷降解率的定量计算公式为

$$w = 0.2538 - \frac{0.2538}{1 + e^{(t-11.55)/3.893}} \quad (4)$$

3 结 论

(1) Fenton 试剂产生的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 可有效氧化降解煤矿瓦斯(甲烷)。

(2) 反应时间、 H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、初始 pH 值、反应温度等实验条件是影响甲烷降解效率的主要因素。反应初期甲烷降解率随反应时间延长急剧增大, 后期由于 H_2O_2 无效分解导致甲烷降解率增加缓慢; 甲烷降解率随 H_2O_2 浓度与 Fe^{2+} 浓度的增加均显示先增大后下降的变化趋势; 初始 pH 值直接影响

Fe^{2+} , Fe^{3+} 在反应体系中的存在状态, 从而对甲烷降解效率产生影响; 反应温度升高, 虽甲烷降解率有所增加, 但易导致 H_2O_2 自身分解, 不利于甲烷降解。在最佳实验条件下 (H_2O_2 浓度 100 mmol/L , Fe^{2+} 浓度 2.0 mmol/L , $\text{pH} = 2.5$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$), 浓度为 4.9% 的甲烷降解率可达 0.25 。

(3) 通过对 Fenton 试剂氧化降解甲烷的降解率与时间变化关系进行非线性拟合, 结果表明其反应动力学规律符合 Boltzmann 方程, 参数 d_x 随 Fe^{2+} 浓度、 H_2O_2 浓度的增大而减小, 甲烷降解速率不断增大, 曲线将呈现陡增型, 可知 Boltzmann 方程中的参数 d_x 即为影响 Fenton 试剂氧化降解甲烷效果的浓度经验校正系数 k_0 , 从而得到不同反应条件下甲烷降解率的定量计算公式。

参考文献:

- [1] 张子敏. 瓦斯地质学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2009.
- [2] 姜永东, 熊 令, 阳兴洋, 等. 声场促进煤中甲烷解吸的机理研究[J]. 煤炭学报, 2010, 35(10): 1649-1653.
Jiang Yongdong, Xiong Ling, Yang Xingyang, et al. Mechanism research on sound field promoting the coal bed methane desorption [J]. Journal of China Coal Society, 2010, 35(10): 1649-1653.
- [3] 张仁健, 王明星, 李 晶, 等. 中国甲烷排放现状[J]. 气候与环境研究, 1999, 4(2): 194-202.
Zhang Renjian, Wang Mingxing, Li Jing, et al. The present status of the emission methane in China[J]. Climatic and Environmental Research, 1999, 4(2): 194-202.
- [4] 才庆祥, 刘福明, 陈树召. 露天煤矿温室气体排放计算方法[J]. 煤炭学报, 2012, 37(1): 103-106.
Cai Qingxiang, Liu Fuming, Chen Shuzhao. Calculation method of greenhouse gas emission in open pit coal mines[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(1): 103-106.
- [5] 张登峰, 崔永君, 李松庚, 等. 甲烷及二氧化碳在不同煤阶煤内部的吸附扩散行为[J]. 煤炭学报, 2011, 36(10): 1693-1698.
Zhang Dengfeng, Cui Yongjun, Li Songgeng, et al. Adsorption and diffusion behaviors of methane and carbon dioxide on various rank coals[J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(10): 1693-1698.
- [6] 崔树军, 张建业, 谷立坤, 等. 甲烷氧化菌的生态学研究方法[J]. 安徽农业科学, 2010, 38(16): 8609-8611.
Cui Shujun, Zhang Jianyun, Gu Likun, et al. Ecological methodology of methanotroph[J]. Journal of Anhui Agri., 2010, 38(16): 8609-8611.
- [7] Hakemian A S, Rosenzweig A C. The biochemistry of methane oxidation[J]. Annual Review of Biochemistry, 2007, 76: 223-241.
- [8] 汪小兰. 有机污染化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [9] Lunar L, Sicilia D, Rubio S, et al. Identification of metal degradation products under Fenton reagent treatment using liquid chromatography-mass spectrometer[J]. Water Res., 2000, 34(13): 3400-3412.

- [10] Walling C. The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution [J]. *Int. J. Chem. Kim.*, 1974, 6(4):507-516.
- [11] Haber F, Weiss J. The catalytic decomposition of H_2O_2 by iron salts [J]. *Proc. R. Soc. ;Series A*, 1934, 147:332-340.
- [12] 朱传杰, 林柏泉. 基于化学反应动力学的瓦斯爆炸对冲火焰叠加特征的研究 [J]. *煤炭学报*, 2011, 36(S1):114-118.
Zhu Chuanjie, Lin Baiquan. Superposition characteristics of gas explosion opposed-flow flame based on chemical kinetics [J]. *Journal of China Coal Society*, 2011, 36(S1):114-118.
- [13] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因素的作用机制 [J]. *环境科学*, 2000, 21(5):93-96.
Chen Chuanhao, Xie Bo, Ren Yuan, et al. The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by fenton reagent [J]. *Environmental Science*, 2000, 21(5):93-96.
- [14] Kang N, Lee D S, Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols [J]. *Chemosphere*, 2002, 47:915-924.
- [15] Walling C, Johnson R A, Fenton's Reagent V. Hydroxylation and side chain cleavage of aromatics [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97:363-367.
- [16] Wolfgang A S, Ernst S, Hans-Jurgen H, et al. Hydroxyl radical scavenging reactivity of proton pump inhibitors [J]. *Biochem. Pharmacol.*, 2006, 71:1337-1341.
- [17] 初必旺, 苗杰, 刘永康, 等. 石墨毡阴极电 Fenton 法降解水中苯甲酸的研究 [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2011, 38(6):54-58.
Chu Biwang, Miao Jie, Liu Yongkang, et al. Benzoic acid degradation by the electro-Fenton method using a graphite felt cathode [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2011, 38(6):54-58.
- [18] Huston P L, Pignatello J J. Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxyl radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(12):3457-3463.
- [19] Arnold S M, Hickey W J, Harris R F. Degradation of Atrazine by Fenton's Reagent; Condition optimization and product quantification [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29(8):2083-2089.
- [20] Wei Jianping, Yu Bensheng, Yang Juan. Feasibility study of decomposing methane with hydroxyl radicals [J]. *Safety Science*, 2012, 50:873-877.