

# 芬顿法和湿式过氧化氢氧化法 处理醇酮模拟水的研究

张晓飞<sup>1</sup> 杨春鹏<sup>2</sup> 俞英<sup>2</sup>

(1. 中国石油安全环保技术研究院环保技术研究所; 2. 中国石油大学(北京))

**摘 要** 以醇酮模拟水为研究对象,系统考察了芬顿法和湿式过氧化氢氧化法主要因素的影响规律,其中包括  $H_2O_2$  加量、pH 值、 $Fe^{2+}$  加量、反应时间等。通过单因素实验分别得到较优的反应条件。在较优条件下,芬顿法使醇酮模拟水的 COD 去除率达到 73.40%,B/C 由原来的 0.15 提高至 0.30;湿式过氧化氢氧化法使醇酮模拟水的 COD 去除率达到 73.12%,B/C 提高到 0.36。两种处理方法较大的提高了醇酮模拟水的可生化性,为后续的深度处理创造了条件。

**关键词** 芬顿法;湿式过氧化氢氧化法;醇酮模拟水

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2012)06-0013-05

## 0 引 言

“十二五”期间,炼化企业面临日益严格的排放标准要求,环境保护工作力度逐步加强。然而,炼油化工生产过程中产生的部分高浓度难降解污水,如高浓度醇酮废水等,因其污染物含量高、降解难度大,常规处理工艺无法实现其高效处置,严重制约着企业环保目标的实现。因此,开发适用于高浓度难降解污水水质特点的高效处理技术需求十分迫切,高级氧化技术作为一种新型技术,引起了广泛的关注<sup>[1]</sup>。

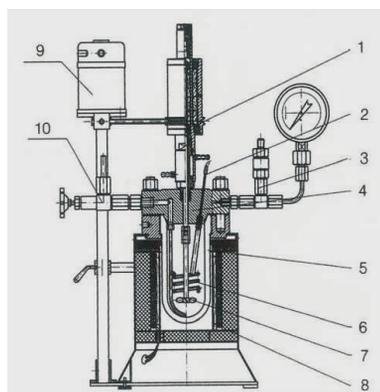
作为高级氧化技术的芬顿技术<sup>[2]</sup>和催化湿式过氧化氢氧化技术<sup>[3-4]</sup>,其氧化实质是催化  $H_2O_2$  反应生成强氧化剂·OH,该自由基的氧化电位仅次于氟,对绝大多数有机物都有较好的降解作用,因此特别适用于处理难降解或有毒工业废水<sup>[5-9]</sup>。本研究依据这两种技术的特点,针对石化行业中高浓度醇酮废水处理难题而开展。通过参考某石化企业废水分析结果,配制含有仲丁醇、叔丁醇、丙酮等成分的模拟水,开展这两种技术处理醇酮废水的适应性研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

芬顿氧化实验在 250 mL 锥形瓶中进行反应,锥形瓶置于四联磁力加热搅拌器上,上部接冷凝管回流;避免氧化剂和有机物挥发。湿式过氧化氢氧化实

验采用威海汇鑫的 GSH-1 型高压反应釜,其性能参数:有效容积 1 L,设计温度 250℃,设计压力 5 MPa,搅拌转速 0~350 r/min,加热功率 1.5 kW。实验装置示意图 1。



1. 磁力耦合器;2. 测温元件;3. 压力表/防爆膜装置;  
4. 釜盖;5. 釜体;6. 内冷却盘管;7. 推进式搅拌器;  
8. 加热炉装置;9. 电机;10. 针型阀。

图 1 湿式过氧化氢氧化实验装置示意

### 1.2 废水情况和试剂

实验选用叔丁醇、仲丁醇、丙酮三种物质来配制模拟水,质量浓度依次是:1.62 g/L、1.58 g/L、0.79 g/L,配制的模拟水 COD 值约为 10 000 mg/L,pH 值为 7.10~7.14。所用醇酮试剂及  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,双氧水(30%)均为分析纯。

### 1.3 测试方法

pH 值测试:PHS-3C 型实验室 pH 计;COD 测试:化学需氧量速测仪和便携式水质分光光度计;BOD 测试:BODTrak™ 五日测量仪。

### 1.4 实验过程

芬顿氧化实验:依次向锥形瓶中加入模拟水、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 溶液、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液;其中反应零时刻以滴加完 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液开始计。

湿式过氧化氢氧化实验:向高压反应釜中依次加入模拟水、FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 溶液、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液后加热,反应零时刻以达到指定温度开始计。依次进行 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加量、pH 值、Fe<sup>2+</sup> 加量、反应温度、反应时间等因素的考察,各因素的考察水平见表 1。

表 1 芬顿氧化和湿式过氧化氢氧化实验考查的因素水平数据

| 实验因素                                     | 芬顿氧化实验               | 湿式过氧化氢氧化实验                             |
|--|----------------------|--|
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 加量(理论加量倍数) | 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5  | 0.1、0.5、1、1.5、2                        |
| pH 值                                     | 1、2、3、4、5、7.14       | 2、3、4、5、6、7.14                         |
| Fe <sup>2+</sup> /COD 质量比                | 0.05、0.075、0.1、0.125 | 0.005、0.01、0.015、0.02、0.025、0.05、0.075 |
| 反应温度/℃                                   | —                    | 100、120、150、180、200                    |
| 反应时间/min                                 | 0、30、60、120、180      | 0、30、60、90、120                         |

注:芬顿氧化法没有考察温度因素。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加量的影响

依据已有的实验数据和相关文献<sup>[10-11]</sup>,确定芬顿氧化的起始反应条件为:调节原水 pH 值为 3,反应时间为 2 h,Fe<sup>2+</sup>/COD(质量比)为 0.075,依次改变 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加量为理论所需量的 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 倍,其中理论所需量为完全矿化有机物所需 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 量,COD 去除率的变化趋势见图 2;湿式过氧化氢氧化反应的起始反应条件为:调节原水的 pH 值为 5,加热温度为 120℃,搅拌转速 160 r/min,Fe<sup>2+</sup>/COD 比值为 0.05;依次改变 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加量为理论所需量的 0.1、0.5、1、1.5、2 倍;分别在 0、1 h 取样测试,COD 去除率和最大压力的变化趋势见图 3。

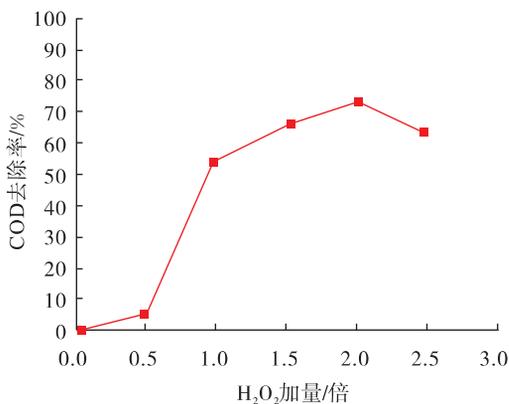


图 2 芬顿氧化法 COD 去除率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加量的变化趋势

从图 2 和图 3 的曲线趋势看,模拟水的 COD 去除率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加量的增加而增大;而芬顿氧化在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加量达到理论所需量的 2.0 倍时,继续增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加量,COD 去除效率呈现下降趋势。分析原因是:由于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加量过大,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会与有机物竞争羟基自由基,造成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 利用率不高,反应方程式为: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + ·OH → H<sub>2</sub>O + HO<sub>2</sub>·; Fe<sup>3+</sup> + HO<sub>2</sub>· → Fe<sup>2+</sup> + H<sup>+</sup> + O<sub>2</sub>。同时从图中可知,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加量低于 1 倍理论加量时,湿式过氧化氢氧化效果明显好于芬顿氧化,说明氧化剂不足时,高温高压有利于氧化剂效率的提高;当氧化剂过量时,特别是对于湿式过氧化氢氧化法,COD 去除率增加不多,说明较高的温度加快了氧化剂的无效分解,从而使氧化剂的利用率降低。

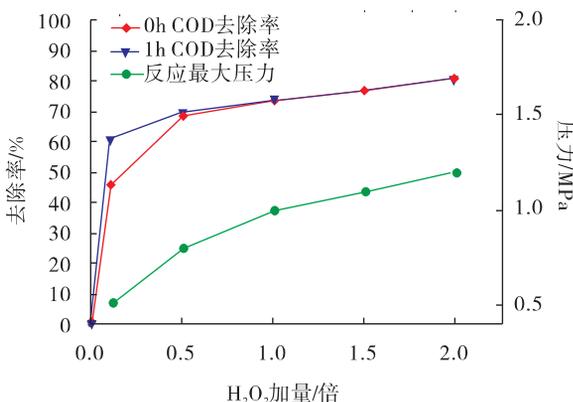


图 3 湿式过氧化氢氧化法 COD 去除率随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加量的变化趋势

### 2.2 pH 值的影响

芬顿氧化实验:选择 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加量为 2 倍理论加量,Fe<sup>2+</sup>/COD 的比值为 0.075,反应时间为 2 h,依次考察 pH 值为 1、2、3、4、5、7.14(原水)时的氧化情况,COD 去除率和反应液 pH 值的变化趋势见图 4;湿式过氧化氢氧化实验:选择 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加量为 1 倍理论加量,加热

温度为 120 °C, 搅拌转速 160 r/min,  $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$  比值为 0.05, 依次考察 pH 值为 2、3、4、5、6、7.14(原水), 分别在 0、1 h 取样测试, COD 去除率和反应液 pH 值的变化趋势见图 5。

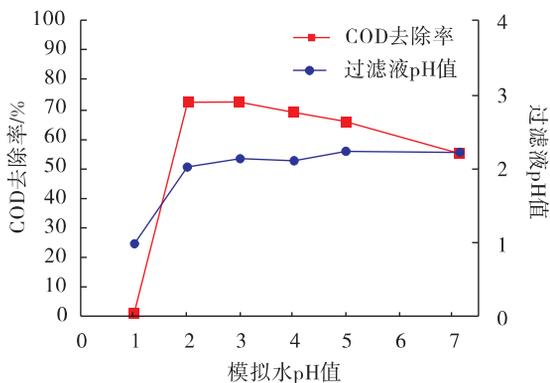


图4 芬顿氧化法 COD 去除率随 pH 值的变化趋势

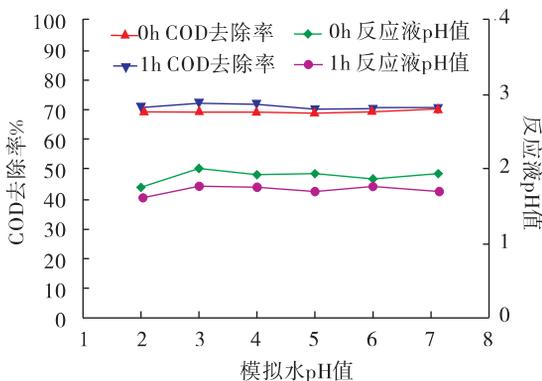


图5 湿式过氧化氢氧化法 COD 去除率随 pH 值的变化趋势

从图 4 和图 5 可知, pH 值对湿式过氧化氢氧化 COD 去除效率影响不明显, 相比而言, 对芬顿氧化影响更显著一些。芬顿氧化在 pH 值为 2~5 的情况下, 醇酮模拟水的 COD 去除率均为 60% 以上, 而不调节原水 pH 值, COD 去除率仅为 55% 左右, 该实验结果与其他文献所述相符, 即芬顿氧化适宜在偏酸性环境; 而在 pH 值为 1 时, COD 去除率基本为 0, 分析此时  $\text{H}_2\text{O}_2$  更容易发生  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}_2^+$ , 影响  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成羟基自由基; 当  $\text{pH} > 5$  时,  $\text{Fe}^{2+}$  会形成铁盐复合物  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , 此复合物与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应较为缓慢, 影响羟基自由基的生成。同时从图 4 可知, 芬顿氧化在 pH 值为 2 时, 效果最好, 而反应液 pH 值基本都为 2, 说明 pH 值为 2 更易诱发或激发反应; 对于湿式过氧化氢氧化实验, 说明高温高压弥补了 pH 值对反应的诱发或激发, 使得 pH 对 COD 去除率基本没有影响。

### 2.3 $\text{Fe}^{2+}$ 加量的影响

芬顿氧化实验: 选择  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加量为 2 倍理论加

量, 调节 pH 值为 2, 反应时间为 2 h, 依次考察  $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$  质量比为 0.05、0.075、0.1、0.125 时的氧化情况, COD 去除率的变化趋势见图 6; 湿式过氧化氢氧化实验: 选择  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加量为 1 倍理论加量, 加热温度为 120 °C, 搅拌转速 160 r/min, 不调原水 pH 值, 依次考察  $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$  质量比为 0.005、0.01、0.015、0.02、0.025、0.05、0.075 时的氧化情况, 分别在 0、1 h 取样测试, COD 去除率的变化趋势见图 7。

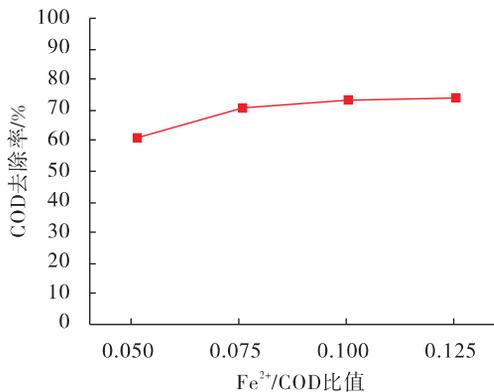


图6 芬顿氧化法 COD 去除率随  $\text{Fe}^{2+}$  加量的变化趋势

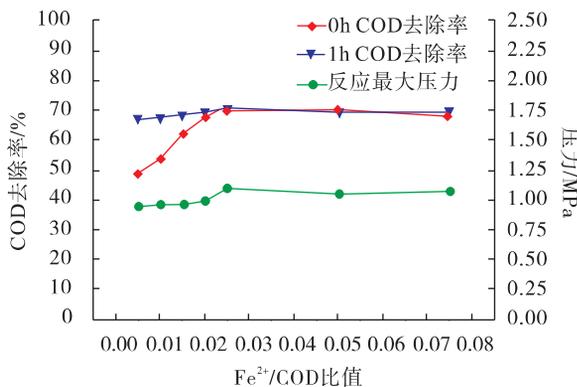


图7 湿式过氧化氢氧化法 COD 去除率随  $\text{Fe}^{2+}$  加量的变化趋势

由图 6 和图 7 可知, 在一定范围内, COD 去除率随着  $\text{Fe}^{2+}$  加量的增加而增加, 对于芬顿氧化,  $\text{Fe}^{2+}/\text{COD} \geq 0.075$  时, COD 去除率虽有增加但增幅较小; 对于湿式过氧化氢氧化法  $\text{Fe}^{2+}/\text{COD} \geq 0.025$  时, COD 去除率开始保持不变, 且湿式过氧化氢氧化实验达到最高去除效率时所需铁盐量明显少于芬顿氧化。依据图中曲线的变化趋势, 分析可知随着铁盐量适当的增加,  $\cdot\text{OH}$  产生较多, 加快了反应的速率, 从而使 COD 的去除率得到提高, 当铁盐加量继续增大, 铁盐的催化作用不再是提高处理效果的关键影响因素。

### 2.4 反应温度的影响

由于芬顿氧化实验是在室温下反应, 所以没有考察温度的影响。湿式过氧化氢氧化实验:  $\text{H}_2\text{O}_2$  加量为 1 倍理论加量, 不调节原水 pH 值, 搅拌转速 160

r/min,  $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$  的比值为 0.025, 反应时间为 1 h, 之后依次改变加热温度为: 100、120、150、180、200℃; 分别在 0、1 h 取样, COD 去除率的变化趋势见图 8。

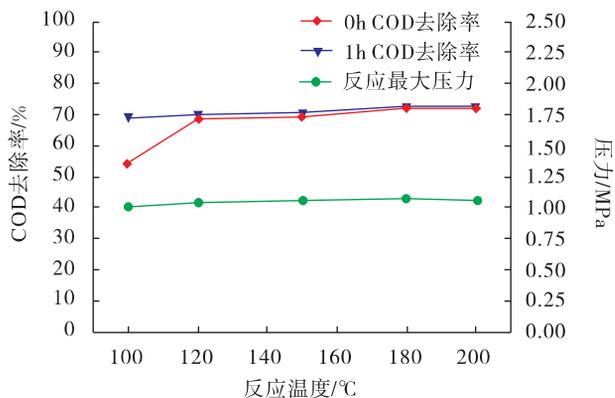


图 8 COD 去除率随反应温度的变化趋势

由图 8 可知, 对于反应 0 h; 在反应温度为 100~120℃ 时, COD 的去除率随反应温度的升高而增大, 在反应温度为 120~200℃ 时, COD 的去除率基本不变; 对于反应 1 h, COD 的去除率基本保持一样。图 8 说明, 高压反应釜在升温过程中, 在上述条件下能够去除的 COD 已基本去除。

在达到一定温度后, 氧化反应被充分激发,  $\cdot\text{OH}$  的产生速度较快, 可在较短时间内完成大部分有机物的降解过程, 继续提高反应温度, 对于反应效率的提高无明显促进作用。因此综合考虑处理成本、反应安全等因素, 湿式过氧化氢氧化反应温度宜控制在 120℃。

## 2.5 反应时间的影响

芬顿氧化实验: 选择  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加量为 2 倍理论加量, pH 值为 2; 调节  $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$  的质量比为 0.075; 分别在反应时间为 30、60、120、180 min 时取样测试; COD 去除率的变化趋势见图 9。湿式过氧化氢氧化实验: 选择  $\text{H}_2\text{O}_2$  的加量为 1 倍理论加量, 加热温度

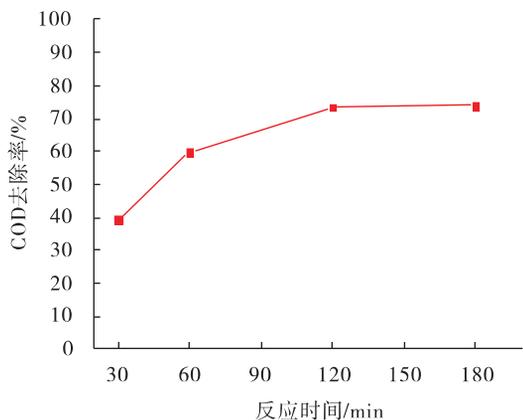


图 9 芬顿氧化法 COD 去除率随反应时间的变化趋势

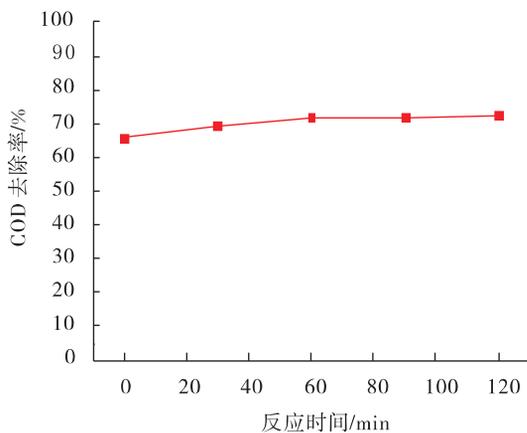


图 10 湿式过氧化氢氧化法 COD 去除率随反应时间的变化趋势为 120℃, 搅拌转速 160 r/min, 不调原水 pH 值,  $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$  质量比为 0.025, 依次在 0、30、60、90、120 min 取样测试, COD 去除率的变化趋势见图 10。

从图 9 和图 10 可知, 反应时间对芬顿氧化较为明显, 氧化反应在前 120 min, 模拟水 COD 去除率增加较快, 其 COD 去除率可达 70% 以上。而对于湿式过氧化氢氧化实验影响不大。从两条曲线的变化趋势可知, 较高的反应温度加速了氧化反应, 使得升温过程中, COD 的去除已经基本完成。同时实验发现, 反应在前 60 min 出现反应液温度升高的现象, 表明氧化反应较为剧烈, 之后随着有机物和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的减少, 温度开始下降, 温度的宏观变化趋势吻合了图 10 模拟水 COD 去除率随反应时间的变化。

依据上述单因素实验数据, 分别确定了芬顿氧化法和湿式过氧化氢氧化法最佳处理参数。芬顿氧化实验:  $\text{H}_2\text{O}_2$  加量为 2 倍理论加量, pH 值为 2,  $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$  的质量比为 0.075, 反应时间为 120 min; 湿式过氧化氢氧化实验:  $\text{H}_2\text{O}_2$  加量为 1 倍理论加量, 不调节 pH 值,  $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$  的质量比为 0.025, 反应温度为 120℃, 反应时间为 60 min。

## 2.6 反应前后 B/C 变化

在芬顿氧化法和湿式过氧化氢氧化法较优条件下, 分别考察两种方法对模拟水反应前后可生化性的影响。采用 BODTrak™ 五日测量仪, 分别测试原水和反应液的 BOD, 考察反应前后 B/C 的变化。测试前调节反应液的 pH 值至 7~8, 用滤纸过滤, 并用接种稀释水稀释原水和反应过滤液后, 进行 BOD 测试。BOD 测试数据见表 2。

从表 2 可以看出, 醇酮模拟水的 B/C 很低, 生化性较差, 从叔丁醇、仲丁醇、丙酮的理化性质上分析, 三种物质均属于毒性或微毒性物质, 对微生物生长不

表2 测试反应前后 B/C 的实验数据

| 项目                     | COD/(mg/L) | BOD/(mg/L) | B/C  |
|------------------------|------------|------------|------|
| 原水                     | 10 043     | 1 547      | 0.15 |
| 芬顿氧化反应液                | 2 671      | 801        | 0.30 |
| 湿式过氧化氢<br>氧化 1.0 h 反应液 | 2 700      | 972        | 0.36 |

利;从结构上来说,叔丁醇和仲丁醇含有支链,也不利于生物降解。而经过芬顿试剂氧化后,B/C 提高到 0.30,COD 去除率为 73.40%;湿式过氧化氢氧化后,B/C 提高到 0.36,COD 去除率为 73.12%;按照有机物一般氧化规律:醇先被氧化成酮或醛随后被氧化成小分子羧酸类物质或  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。对于本实验的三种物质,结合测试数据的变化,三种物质应该大部分被完全矿化,残余在反应液中的物质应为易于生物降解的乙酸或甲酸等小分子物质。

### 3 结 论

◆ 用芬顿氧化法处理醇酮模拟水,通过单因素实验,得到的优化工艺是: $\text{H}_2\text{O}_2$  加量为 2 倍理论加量,pH 值为 2, $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$  的质量比为 0.075,反应时间为 120 min;在最优条件下,醇酮模拟水的 COD 去除率为 73.40%,B/C 由原水的 0.15 提高至 0.30。

◆ 用湿式过氧化氢氧化法处理醇酮模拟水,通过单因素实验,得到的优化工艺是: $\text{H}_2\text{O}_2$  加量为 1 倍理论加量,不调节原水 pH 值, $\text{Fe}^{2+}/\text{COD}$  的质量比为 0.025,反应温度为  $120^\circ\text{C}$ ,反应时间为 60 min;在最优条件下,醇酮模拟水的 COD 去除率为 73.12%,B/C 由原水的 0.15 提高至 0.36。

◆ 湿式过氧化氢氧化法在适度提高反应温度和压力的情况下,可显著提高反应效率,从而大幅度减少氧

化剂、催化剂等药剂用量,缩短了反应时间。

◆ 两种处理方法均可提高难降解有机污水的可生化性,为后续的深度处理创造了条件。

### 参 考 文 献

- [1] 雷乐成,汪大肇.水处理高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 苏荣军.芬顿试剂氧化污水及无机离子影响的研究[J].哈尔滨商业大学学报(自然科学版),2008,24(2):210-213.
- [3] 刘琰,孙德智,李磊.常温常压下催化湿式过氧化氢氧化工艺的研究[J].化工环保 2006,26(2):1265-1269.
- [4] 董俊明,曾光明,杨朝晖.催化湿式过氧化氢氧化法的研究[J].环境科学动态,2004(3):29-31.
- [5] 欧晓霞,张凤杰,王崇,等.芬顿氧化法处理水中酸性品红的研究[J].环境工程学报,2010,4(7):1453-1456.
- [6] 邹倩,傅金祥,姜浩,等.芬顿氧化法处理含金刚烷胺废水[J].能源与环境,2010(2):60-61.
- [7] 宣晓梅,金朝晖.粉煤灰吸附—Fenton 氧化联合处理高浓度有机实验室废水[J].环境卫生工程,2007,15(1):18-20.
- [8] 赵彬侠,王进,张小里,等.湿式过氧化氢氧化法处理吡虫啉农药废水研究[J].安全与环境学报,2008,8(2):54-57.
- [9] 赵彬侠,白伟利,李红亚,等.催化湿式过氧化氢氧化农药废水  $\text{Cu-Ni-Ce}/\text{SiO}_2$  催化剂的研究[J].环境化学,2008,27(1):39-42.
- [10] 郑爽,董国华,王建,等.用催化湿式过氧化氢氧化法降解间硝基苯磺酸钠的影响因素[J].吉林大学学报(理学版),2008,46(3):560-564.
- [11] 唐文伟,曾新平,胡中华.芬顿试剂和湿式过氧化氢氧化法处理乳化液废水研究[J].环境科学学报,2006,26(8):1265-1269.

(收稿日期 2012-03-19)

(编辑 王薇)

## 法国因担心破坏环境拒绝开采页岩气

11月5日,法国《振兴法国竞争力》报告出炉,列举22项措施建议,旨在提高法国工业竞争力。其中关于页岩气开发的建议引人注目。但法国媒体报道,法国政府可能仍然不会同意进行页岩气的开发,担心因此带来的环境污染和环境破坏。

前欧洲宇航防务集团总裁路易·加卢瓦在报告中建议,“继续加强在页岩气开发的技术探索”。报告称,“法国应同德国一起向欧盟伙伴推广该计划”。报告以美国为例,认为页岩气开发成为美国再工业化的起点,而美国现在的天然气价格也比欧洲低2.5倍。同时,还可以减少贸易赤字。

然而,法国总统奥朗德此前在9月15日的环境会议上表示在其任期内不会进行页岩气开发。他认为,目前可行的水力压裂法技术不能排除对人类身体健康和环境造成的污染。

在执政党内部,围绕页岩气开发的意见也存在分歧。据统计,法国拥有西欧一半的页岩气资源,潜力巨大。但社会党的盟友欧洲生态绿党坚决反对任何形式的页岩气开发。负责工业活动的生产振兴部长蒙特布尔则认为,奥朗德反对的是水力压裂法,而不是反对页岩气本身,如果技术得以改进,政府仍可以就页岩气进行重新讨论。

(摘编自 人民网 2012-11-06)