

文章编号:0253-9993(2012)10-1760-05

芬顿试剂处理煤矿矿井水中硫化氢技术

林 海^{1,2}, 王亚楠^{1,2}, 韦 威^{1,2}, 余玉江³

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083; 3. 四川省煤炭产业集团有限责任公司 技术中心, 四川 成都 610091)

摘 要:为了消除煤矿井下硫化氢所造成的安全隐患,使用芬顿试剂对矿井水中硫化氢进行了处理,主要考察了过氧化氢的投加量、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的投加量、pH 值、反应时间、摇床转速及反应温度等对处理效果的影响,并讨论了 Fenton 试剂高级氧化技术除硫化氢的反应动力学。结果表明:Fenton 试剂的最佳用量为 $0.67 \text{ g/L FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.67 \text{ mL/L H}_2\text{O}_2$,反应适应 pH 值为 6~10,最适水流扰动强度为 160 r/min 的摇床转速,最佳反应温度 25 °C,最佳反应时间 10 min。在最佳条件下,Fenton 试剂处理初始浓度为 140 mg/L 的硫化氢水溶液时去除率达到 93.14%,水中剩余硫化氢浓度仅为 2.381 mg/L,有效防止了硫化氢的溢出。Fenton 试剂处理水中硫化氢的过程可以用准二级动力学来描述。

关键词:矿井水;硫化氢;芬顿试剂;动力学

中图分类号:X703 **文献标志码:**A

Treatment of H_2S in mine water using Fenton reagent

LIN Hai^{1,2}, WANG Ya-nan^{1,2}, WEI Wei^{1,2}, YU Yu-jiang³

(1. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of the Ministry of Education of China for High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines, Beijing 100083, China; 3. Technical Center, Sichuan Coal Industry Group Limited Liability Company, Chengdu 610091, China)

Abstract: In order to eliminate hidden danger caused by H_2S in the coal mine, Fenton reagent was used to treat H_2S in the mine water. In this study, the effects of H_2O_2 dosage, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dosage, pH, reaction time, rotation speed, reaction temperature on the treatment efficiency were researched. In addition, the study investigated the kinetics of removing hydrogen sulfide using Fenton reagent. The results show that the optimum dosage of Fenton reagent is $0.67 \text{ g/L FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 0.67 \text{ mL/L H}_2\text{O}_2$, the suitable pH is 6-10, the optimum flow disturbance intensity is 160 r/min of bed rotation speed, and 25 °C for 10 min. Under optimal conditions, when the initial concentration of hydrogen sulfide is 140 mg/L, the removal rate of hydrogen sulfide can reach 93.14% and the concentration of residual hydrogen sulfide in water is only 2.381 mg/L. The process of the removing reaction of H_2S by Fenton reagent can be described to be the quasi-second order kinetics.

Key words: mine water; H_2S ; Fenton reagent; kinetics

煤矿开采尤其是高含硫煤矿的开采过程中,随瓦斯突出或矿井水突然涌出产生大量的硫化氢(H_2S)气体, H_2S 是一种剧毒的可燃气体,无色,带有臭鸡蛋气味,其密度是空气的 1.19 倍,极易溶于水形成氢硫酸,其在水中的溶解度是 CO_2 的 2.7 倍,是 CH_4 的 93

倍多^[1]。硫化氢既是一种刺激性气体,也是一种窒息性气体,同时还是一种腐蚀性的气体^[2]。据统计,硫化氢中毒的人数在我国居中毒发病人数的第 4 位,死亡人数居第 2 位。

随着采煤过程的进行,含附于煤层中的硫化氢气

体,尤其是高含硫煤层中的硫化氢气体则会涌出,其涌出形式或是单一的气体涌出或是溶解在矿井水中随矿井水一起涌出,涌出后直接进入煤矿井下排水道,当随矿井水涌出时,由于水流的扰动作用导致溶解在水中的硫化氢气体逸出,由此对煤矿工作人员的人身安全和健康产生了极大的危害,甚至造成人员死亡,我国煤矿每年因硫化氢中毒死亡的案例时有发生。

目前国内外学者对于硫化氢处理技术的研究主要集中在烟气脱硫,而鲜有对于煤矿矿井水中硫化氢气体的处理。相比其他氧化技术^[3-6],Fenton 法具有简单、快速、无二次污染、可产生絮凝等优点^[7-8]。Fenton 试剂具有很强的氧化能力,其中 H_2O_2 被 Fe^{2+} 催化分解生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$),并引发产生更多的其他自由基^[9]。整个体系的反应十分复杂,其关键是通过 Fe^{2+} 在反应中期的激发和传递作用,使链反应能持续进行直至 H_2O_2 耗尽^[10]。链反应产生的羟基自由基进攻污染分子内键从而将污染分子转化去除。本研究采用高级氧化技术 Fenton 试剂法对高硫煤矿矿井水中硫化氢进行了处理,取得了较好的效果。

1 实 验

1.1 含硫化氢模拟矿井水的配制

在 5 L 有机玻璃反应器中装入 3 L 水,硫化氢气体由减压阀、流量计调节后进入水中,通过控制流量和时间来调节水中硫化氢浓度,实际水中硫化氢浓度利用对氨基二甲基苯胺光度法进行检测。

1.2 仪器与试剂

仪器:全温振荡培养箱、可见分光光度计、酸化-吹气-吸收装置、水中硫化氢释放控制技术研究实验装置(图 1)。

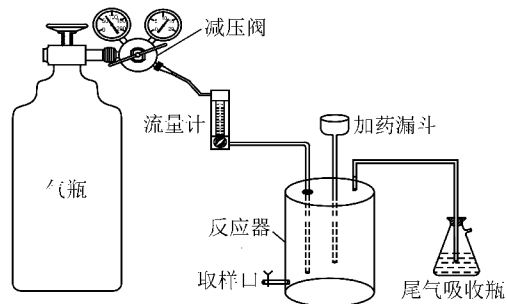


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental device

试剂:硫酸高铁铵、对氨基二甲基苯胺盐酸盐、乙酸锌、氮气、过氧化氢(质量分数 30%)、七水合硫酸亚铁、硫化氢气体、盐酸、氢氧化钠。以上试剂均为分

析纯,试验用水为去离子水。

1.3 实验方法

配置浓度为 140 mg/L 硫化氢水溶液后,将已计量的药剂经加药管进入到反应器与水中硫化氢进行快速反应,加药的同时开始计时,定时取样,利用对氨基二甲基苯胺光度法对水中残余硫化氢浓度进行检测,并计算硫化氢去除率。

$\cdot\text{OH}$ 产生又受许多因素的限制,不同的废水成分所需的最佳操作条件不尽相同,对于实际废水的处理必须先确定其最佳操作条件。在对模拟废水初步研究的基础上,综合考虑各种因素^[11-13],分别考察了不同 Fenton 试剂用量、pH 值、摇床转速、反应时间和反应温度对水中硫化氢去除率的影响。

2 结果与讨论

2.1 H_2O_2 投加量对水中硫化氢去除效果的影响

固定 3 L 硫化氢溶液中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的加入量为 2 g,逐步改变过氧化氢的加入量,测量水中硫化氢的去除率,如图 2(a)所示。

由图 2(a)可知,水中硫化氢去除率随过氧化氢投加量的增大先增大而后又迅速下降,当过氧化氢的浓度为 0.67 mL/L 时,硫化氢去除率最高,达到 91.79%。这是因为当 H_2O_2 加入量较少时,水中低价态的硫化物大多氧化为高价态的连多硫酸根,无法实现进一步氧化。当 H_2O_2 加入量增大到 0.67 mL/L 时,可以使连多硫酸根彻底氧化。当 H_2O_2 不断加大时,溶液中 H_2O_2 浓度超过一定值后, H_2O_2 破坏生成的 $\cdot\text{OH}$,同时 H_2O_2 自身无效分解,使 $\cdot\text{OH}$ 的生成率降低,从而氧化效率随之降低^[14]。

2.2 Fe^{2+} 投加量对水中硫化氢去除效果的影响

固定 3 L 硫化氢溶液中 H_2O_2 投加量为 2 mL,分别投加不同用量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对硫化氢去除率的影响如图 2(b)所示。

由图 2(b)可知,少量的 Fe^{2+} 对反应体系有很好的催化作用,当 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的加入量为 0.33 g/L,硫化氢去除率已经达到 91.40%。随着 Fe^{2+} 投加量不断增大,硫化氢去除率不断提高,但硫酸亚铁的投加量增大到一定值时,硫化氢的去除率达到最大值,当硫酸亚铁继续增大时,硫化氢去除率会下降。这是因为当溶液中 Fe^{2+} 浓度较低时, H_2O_2 分解速率很慢,产生的 $\cdot\text{OH}$ 较少,限制了反应速率^[15]。随着 Fe^{2+} 浓度增大, H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率加快,但当 Fe^{2+} 浓度继续增大时, $\cdot\text{OH}$ 的表观生成率反而降低,产生这种现象的原因一方面可能是 Fe^{2+} 也会成为 $\cdot\text{OH}$

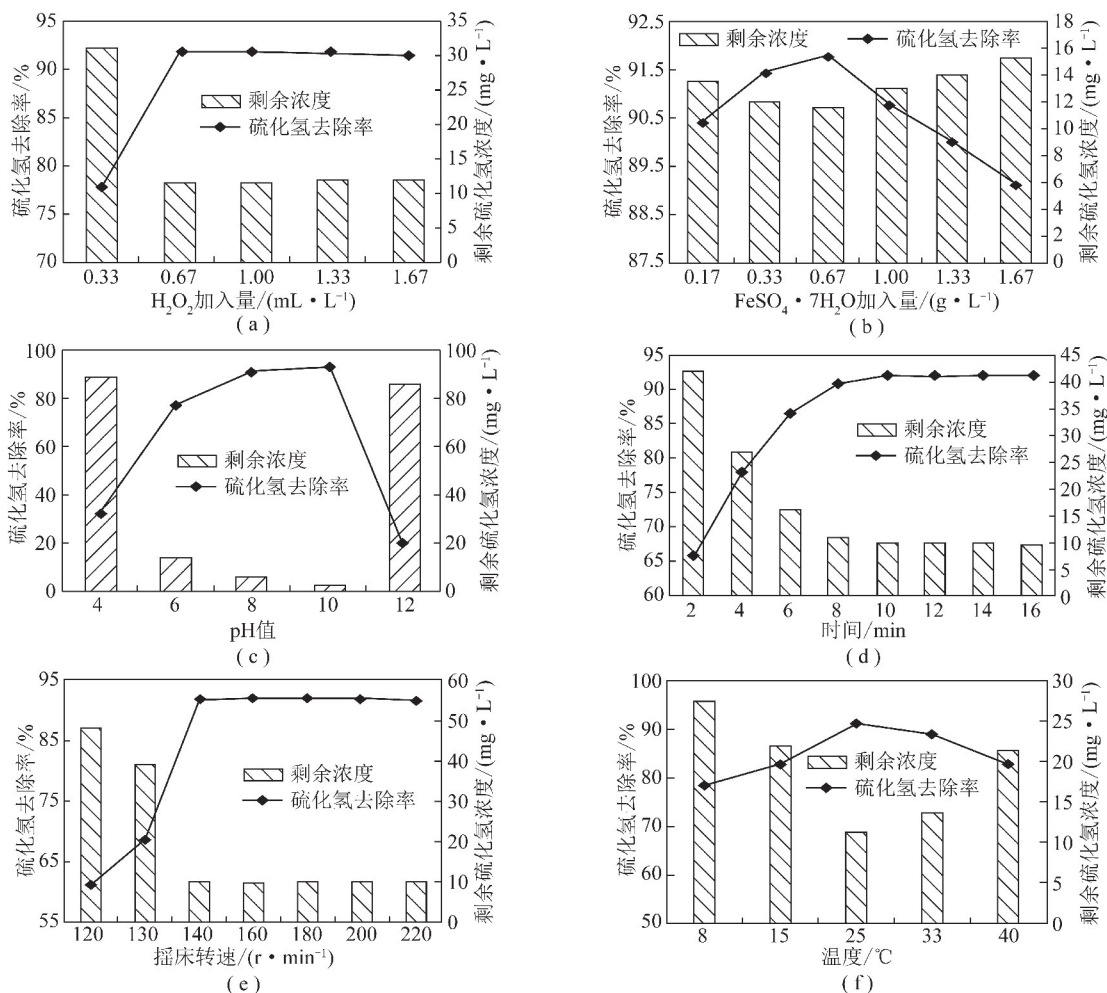


图2 H₂O₂投加量、FeSO₄·7H₂O投加量、pH值、反应时间、摇床转速和反应温度对硫化氢去除率的影响

Fig. 2 Effect of H₂O₂ dosage, FeSO₄·7H₂O dosage, pH values, reaction times, bed rotation and reaction temperatures on H₂S removal efficiency

的捕捉剂,另一方面则可能是由于反应开始时 H₂O₂ 分解速率过快,迅速产生出大量·OH,引起·OH 自身的反应,此时一部分最初产生的·OH 消耗掉。FeSO₄·7H₂O 的最佳投加量为 0.67 g/L,硫化氢去除率为 91.89%。

2.3 pH 值对水中硫化氢去除效果的影响

图 2(c) 为 pH 值对芬顿试剂处理水中硫化氢效果的影响,从图中可以看出,pH 值较高或较低均不利于 Fenton 试剂对硫化氢的转化处理。当 pH 值为 6, 8, 10 时,水中的硫化氢均能被有效去除,去除率分别为 77.30%, 91.39% 和 93.14%。pH 值为 4 和 12 时,硫化氢去除率分别为 32.27% 和 20.44%。由此可见,试验适宜的 pH 值范围为 6~10。

2.4 反应时间对水中硫化氢去除效果的影响

图 2(d) 为反应时间对芬顿试剂处理硫化氢效果的影响。由图可知,对于硫化氢含量为 140 mg/L 的模拟废水,在药剂投加量为投加 0.67 mL/L H₂O₂ 和

0.67 g/L FeSO₄·7H₂O,模拟水流扰动强度为 160 r/min 的条件下,反应时间达到 10 min 时,剩余硫化氢含量达到了平衡,之后随着时间的延长,硫化氢去除率只发生了微小的变化。这是因为随着反应时间的延长,·OH 的生成率增大,到达一定时间后,·OH 生成率达到最大值,不再随时间增加而变化。

2.5 摇床转速对水中硫化氢去除效果的影响

采用控制摇床转速来模拟井下巷井水的扰动情况,不同摇床转速对芬顿试剂处理硫化氢效果的影响即为不同水流扰动强度对芬顿试剂处理硫化氢效果的影响,实验结果如图 2(e) 所示。由图 2(e) 可知,水中硫化氢的去除率随摇床转速的增加先升高,在摇床转速达到 140 r/min 之后,硫化氢去除率基本达到了平衡,随摇床转速增大的变化趋于平缓。这是因为时间一定时,随着摇床转速的增加,·OH 的生成率增大,到达一定强度后,·OH 生成率达到最大值,不再随摇床转速增加而变化。在试验选取的模拟井下

矿井水扰动的摇床转速范围内,硫化氢去除率最高点出现在摇床转速为 160 r/min,此时硫化氢去除率 91.98%,剩余硫化氢含量 9.815 81 mg/L。

2.6 反应温度对水中硫化氢去除效果的影响

反应温度对芬顿试剂处理硫化氢效果的影响如图 2(f) 所示。由图 2(f) 可以看出,开始时随着反应温度的升高,硫化氢去除率提高较快,但温度超过 25 ℃ 后硫化氢的去除率开始下降。这是因为随着温度的升高反应速率也相应加快,但是温度过高时,水中 H_2O_2 会发生分解,即 $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$,这使得水中 $\cdot OH$ 含量下降,从而导致硫化氢去除率的降低^[16]。从图 2(f) 可知最佳反应温度为 25 ℃。同时,

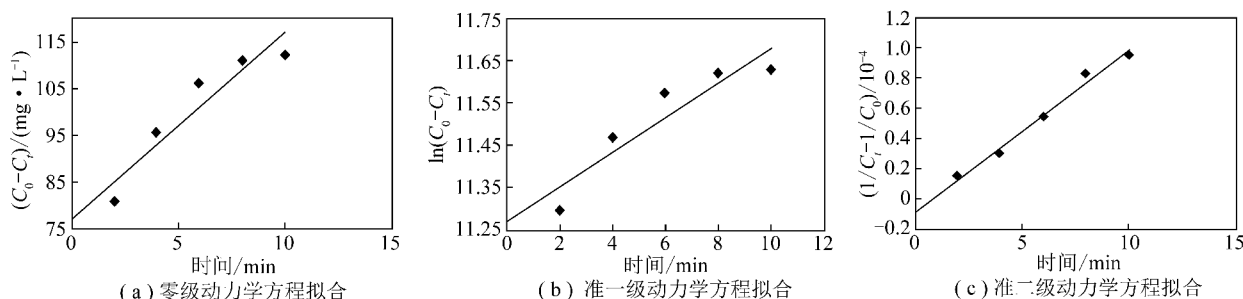


图 3 零级、准一级、准二级动力学方程拟合

Fig. 3 Zero, pseudo-first, quasi-second order kinetics equation fitting

表 1 Fenton 试剂处理水中硫化氢的降解速率常数

Table 1 Degradation rate constant of the treatment of hydrogen sulfide by Fenton reagent

零级动力学方程 $C_t = -k_0 t + C_0$		准一级动力学方程 $C_t = C_0 e^{-k_1 t}$		准二级动力学方程 $1/C_t = 1/C_0 + k_2 t$	
$k_0 / (\mu g \cdot (L \cdot h)^{-1})$	R	k_1 / min^{-1}	R	$k_2 / (\mu g^{-1} \cdot (L \cdot h))$	R
3 958.02	0.85	0.04	0.82	1.05	0.97

结果显示,准二级动力学反应方程回归的相关系数为 0.97,吻合度最高,可见准二级动力学方程能够较好地描述 Fenton 试剂处理水中硫化氢的动力学过程。

4 结 论

(1) 对 Fenton 试剂处理煤矿矿井水中硫化氢的试验研究表明,Fenton 试剂处理浓度为 140 mg/L 的硫化氢水溶液的最佳用量为 0.67 g/L $FeSO_4 \cdot 7H_2O + 0.67 \text{ mL/L } H_2O_2$,反应适宜 pH 值为 6 ~ 10,最适水流扰动强度为 160 r/min 的摇床转速,反应温度 25 ℃ 下反应 10 min。在最佳条件下,药剂对水中硫化氢的最大去除率为 93.14%,水中剩余硫化氢浓度为 2.381 mg/L,有效地防止了矿井水中硫化氢的溢出,保障了煤矿安全生产。

(2) 对 Fenton 试剂处理硫化氢的结果进行反应

动力学回归分析可知,准二级动力学方程能够较好地描述 Fenton 试剂与硫化氢反应的动力学过程。

3 Fenton 试剂处理硫化氢反应动力学研究

分别采用零级动力学、准一级动力学、准二级动力学方程对硫化氢浓度随反应时间的变化规律进行回归分析,结果如图 3 及表 1 所示(图中 C_0 为 H_2S 初始浓度; C_t 为 H_2S 某时刻浓度)。

动力学回归分析可知,准二级动力学方程能够较好地描述 Fenton 试剂与硫化氢反应的动力学过程。

参考文献:

- [1] 戴金星,胡见义,贾承造,等. 科学安全勘探开发高硫化氢天然气田的建议[J]. 石油勘探与开发,2004,31(2):1-4.
Dai Jinxing, Hu Jianyi, Jia Chengzao, et al. Suggestions for scientifically and safety exploring and developing high H_2S gas fields[J]. Petroleum Exploration and Development, 2004, 31(2): 1-4.
- [2] 伏广龙,徐国想,祝春水,等. 芬顿试剂在废水处理中的应用[J]. 环境科学与管理,2006,31(8):133-135.
Fu Guanglong, Xu Guoxiang, Zhu Chunshui, et al. Application of Fenton reagent to wastewater treatment[J]. Environmental Science and Management, 2006, 31(8): 133-135.
- [3] Rao Y F, Chu W. A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/ O_3 processes[J]. Chemosphere, 2009, 74(11): 1444-1449.
- [4] Chen Yuefeng, Wan Hui, Han Mingjuan, et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants in purified terephthalic acid wastewater

- with activated carbon supported titanium dioxide [J]. *Energy and Environment Technology*, 2009, 2: 658-661.
- [5] Somensi C A, Simionatto E L, Bertoli S L. Use of ozone in a pilot-scale plant for textile wastewater pre-treatment; physico-chemical efficiency, degradation by-products identification and environmental toxicity of treated wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1-3): 235-240.
- [6] Bautista P, Mohedano A F, Gilarranz M A, et al. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(12): 128-134.
- [7] 肖利萍, 刘文颖, 雷 蕾. 酸性矿井水除铁除锰 Fenton 氧化法可行性探讨 [J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2007, 26(S): 272-274.
- Xiao Liping, Liu Wenying, Lei Lei. Feasibility of Fenton oxidation method in removing iron and manganese in acid mine water [J]. *Journal of Liaoning Technical University (Natural Science)*, 2007, 26(S): 272-274.
- [8] 伏广龙, 许兴友, 费银华. 芬顿试剂和粉煤灰沸石协同处理柠檬酸废水的试验研究 [J]. *中国矿业*, 2007, 16(12): 117-119.
- Fu Guanglong, Xu Xingyou, Fei Yinhua. Experimental study of Fenton's reagent and zeolite with fly ash treated citric acid wastewater [J]. *China Mining Magazine*, 2007, 16(12): 117-119.
- [9] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98: 33-50.
- [10] 王罗春, 闻人勤, 丁桓如. Fenton 试剂在处理难降解有机废水及其应用 [J]. *环境保护科学*, 2001, 27(5): 11-14.
- Wang Luochun, Wen Renqin, Ding Hengru, et al. Treatment of non-degradable organic wastewater with Fenton reagent and its application [J]. *Environmental Protection Science*, 2001, 27(5): 11-14.
- [11] 蒋学彬, 陈 漫, 刘海龙, 等. Fenton 试剂在钻井废水处理中的应用 [J]. *钻采工艺*, 2011(1): 78-80.
- Jiang Xuebin, Chen Man, Liu Hailong, et al. Application of fenton reagent oxidation in drilling wastewater disposal [J]. *Drilling & Production Technology*, 2011(1): 78-80.
- [12] 邓小晖, 张海涛, 曹国民, 等. 芬顿试剂处理废水的研究与应用进展 [J]. *上海化工*, 2007, 32(8): 1-5.
- Deng Xiaohui, Zhang Haitao, Cao Guomin, et al. Progress of the research and application of Fenton reagent for wastewater treatment [J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2007, 32(8): 1-5.
- [13] Kang Shyh-Fang, Liao Chih-Hsaing, Chen Mon-Chun. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process [J]. *Chemosphere*, 2002, 46(6): 923-928.
- [14] 董 蓓, 颜家保, 庄 容, 等. Fenton 试剂 ·OH 生成率的影响因素研究 [J]. *化学工程师*, 2009, 162(3): 14-16.
- Dong Bei, Yan Jiabao, Zhuang Rong, et al. Study on the influence factors of the productivity of hydroxyl radicals in Fenton's reagent [J]. *Chemical Engineer*, 2009, 162(3): 14-16.
- [15] 程丽华, 黄君礼, 倪福祥. Fenton 试剂生成 ·OH 的动力学研究 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2003, 4(5): 14-16.
- Cheng Lihua, Huang Junli, Ni Fuxiang. Generation kinetics of hydroxyl radicals by Fenton's reagent [J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, 2003, 4(5): 14-16.
- [16] 肖利萍, 张志静, 张运波, 等. Fenton 试剂对含锰矿井废水处理实验 [J]. *辽宁工程技术大学学报(自然科学版)*, 2011, 30(2): 229-232.
- Xiao Liping, Zhang Zhijing, Zhang Yunbo, et al. Experimental study on treatment of mine water containing manganese using Fenton reagent [J]. *Journal of Liaoning Technical University (Natural Science)*, 2011, 30(2): 229-232.