

Experimental Study on the Efficient Treatment of Petroleum Wastewater by Fenton Process

Hong Ding

Lanzhou Bowen College of Science and Technology, Lanzhou, Gansu, 730101, China

Abstract

The Fenton process is characterized by its strong oxidizing property, simple operation, rapid reaction rate, as well as safety and stability. It exhibits excellent treatment performance for high-concentration organic wastewater. In this study, the Fenton oxidation technology was applied to the actual treatment of petroleum wastewater, with the aim of investigating its removal efficiency for pollutants such as chemical oxygen demand (COD). Meanwhile, the effects of key factors including the mass ratio of H_2O_2 to COD, the molar ratio of H_2O_2 to Fe^{2+} , pH value, and reaction time on the treatment performance were analyzed. The results showed that the optimal conditions for COD removal from petroleum wastewater by the Fenton oxidation process were as follows: a mass ratio of H_2O_2 to COD of 8:1, a molar ratio of H_2O_2 to Fe^{2+} of 15:1, a pH value of 3, and a reaction time of 3 hours. Under these conditions, the COD removal rate reached 97%. Kinetic analysis indicated that the reaction was more consistent with the BMG kinetic model, with a correlation coefficient (R^2) greater than 0.99. It can be concluded that the Fenton oxidation technology has high efficiency and broad application prospects in the removal of COD from petroleum wastewater.

Keywords

Petroleum Wastewater; Fenton Oxidation Process; COD; Kinetics; Removal

Fenton 法高效处理石油废水的试验研究

丁红

兰州博文科技学院, 中国·甘肃 兰州 730101

摘要

Fenton法具有氧化性强、操作便捷、反应迅速且安全稳定等优点, 对高浓度有机废水有较好的处理效果。将芬顿氧化技术应用在实际石油废水处理中, 探讨其对COD等污染物的去除效能。同时分析了 H_2O_2 和COD的质量比、 H_2O_2 和 Fe^{2+} 摩尔比、pH值以及反应时间等关键因子对处理效果的影响。结果显示: 芬顿氧化法处理石油废水中COD的最佳 H_2O_2 和COD的质量比、 H_2O_2 和 Fe^{2+} 摩尔比、pH和反应时间为8:1、15:1、3、3h时, 此时对COD的去除率达到97%。动力学分析得出该反应更符合BMG动力学模型, 相关系数 $R^2 > 0.99$ 。由此可见芬顿氧化技术在处理石油废水中的COD方面具有较高的效能和广阔的应用前景。

关键词

石油废水; Fenton氧化法; COD; 动力学; 去除

1 引言

随着世界经济的发展, 石油化工行业中石油废水排放量急剧增加, 这类废水成分复杂, 具有COD浓度高、毒性强、生物降解性差等特点, 若未经处理直接排放, 石油废水会对水体生态系统结构与功能造成不可逆的破坏, 同时还对人类健康构成严重威胁。目前, 石油废水主流处理技术

主要涵盖生物降解法、吸附分离法及絮凝沉淀法等。其中生物法对高浓度难降解有机物的去除效率较低, 且处理周期长; 吸附法虽能有效去除部分污染物, 但吸附剂的再生和后续处理问题突出, 易造成二次污染; 絮凝沉淀法仅能去除悬浮态有机物, 对溶解性污染物的处理效果有限, 以上三种都存在显著弊端。高级氧化技术因能快速生成强氧化性的自由基, 从而将有机物的矿化, 所以它成为处理高浓度有机废水的研究热点。

【基金项目】甘肃省2024教育厅创新基金项目“生态文明建设背景下Fenton法深度处理石油有机废水的试验研究——以甘肃地区为例”(项目编号: 2024B-234)。

【作者简介】丁红(1988-), 女, 中国甘肃兰州人, 硕士, 副教授, 从事水处理技术研究。

Fenton氧化法作为典型的高级氧化技术, 以 Fe^{2+} 为催化剂、 H_2O_2 为氧化剂, 在酸性条件下生成具有强氧化活性的羟基自由基($\cdot OH$), 可高效降解多种有机污染物。本研究针对实际石油废水, 系统考查了芬顿氧化过程中 H_2O_2 和COD的质量比、 H_2O_2 和 Fe^{2+} 摩尔比、pH和反应时间等关

键参数对石油废水中 COD 降解效果的影响，为 COD 等有机物的高效去除提供了科学依据和技术支持。

2 材料与方法

2.1 实验用水

实验水样为石油废水取自兰州市某石化厂废水，该废水水质特征如表 1 所示。通过气相色谱分析，确定水样中主要污染物包括苯胺、双季戊四醇、萘等，其中苯胺为主要 COD 贡献组分，见图 1 和表 2。

2.2 仪器和药剂

2.2.1 实验药剂

H₂O₂ (30%, 分析纯)、FeSO₄·7H₂O (分析纯)、盐酸(30%, 分析纯)、氢氧化钠(分析纯)、COD 专用消解试剂，实

验用水为超纯水。

2.2.2 实验仪器

紫外-可见分光光度计、pH 计、气相色谱仪、恒温搅拌机、COD 快速消解测定仪、电子天平。

2.3 降解实验

取 100mL 水样于 250mL 烧杯中，用 HCl 与 NaOH 调节 pH 至设定值，投加一定量的 FeSO₄·7H₂O，在 300r/min 下搅拌 10min 使其充分溶解，按设定的 n(Fe²⁺):n(H₂O₂) 投加 H₂O₂ (30%)，在 200r/min 下反应一定时间后，静置 30min，取上清液测定 COD 浓度，每个实验重复 3 次，取平均值。通过实验确定最佳反应条件，并在最佳反应条件下对石油废水进行处理。

表 1 废水水质特征

pH	悬浮物 (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总铁 (mg/L)	浊度 (NTU)	电导率 μS/cm
9-10	5-6	820-850	34-40	0.3	3	145

表 2 试验用成品水中 COD 主要组分成分分析

序号	名称	分子式	相对分子量	出峰时间 (min)
4	苯胺	C ₆ H ₇ N	93	9.3
5	双季戊四醇	C ₁₀ H ₂₂ O ₇	254	12.5
7	萘	C ₁₀ H ₈	128	15.8

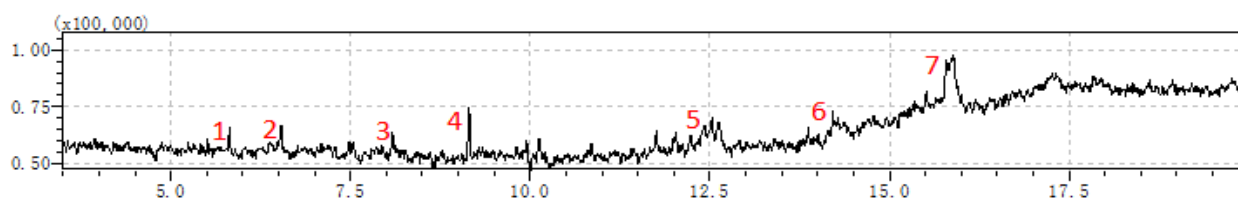


图 1 试验用成品水的气相色谱图

表 3 降解实验设计

影响因素	实验设计
mH ₂ O ₂ : mCOD 质量比	0.5: 1、1: 1、2: 1、3: 1、4: 1、6: 1、8: 1
反应时间	1.5、2、3、4、6、8
n(H ₂ O ₂):n(Fe ²⁺) 摩尔比	5: 1、10: 1、15: 1、20: 1、40: 1
pH	1、2、3、4、5、6

2.4 去除率的计算

通过下面的公式来计算废水中 COD 的去除率：

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\% \quad (1)$$

C₀- 原水中的 COD 浓度，mg/L；

C_t- 处理时间 t (min) 时处理水中的 COD 浓度，mg/L；

2.5 动力学分析^[1]

对测定的 COD 进行降解动力学分析，分别经一级反应动力学 [式 (2)]、二级反应动力学 [式 (3)] 以及 Behnajady-Modirshahla-Ghanbary (BMG) 提出的动力学模型 [式 (4)]

线性拟合。

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{1 - \frac{C_t}{C_0}} = m + bt \quad (4)$$

C_t- 反应 t 时刻处理水的 COD 的浓度，mg/L；

C₀- 原水 COD 的浓度 (t=0min)，mg/L；

k₁- 一级反应速率常数，min⁻¹；

k_2 -二级反应速率常数, min^{-1} ;

m , b 分别为 BMG 模型的两个常数。($1/m$ 可以表示反应的初始降解速率, 该值越高表明初始降解速率越快; $1/b$ 可以表示理论上污染物的最大去除效率)。

3 结果与讨论

3.1 H_2O_2 与 COD 的质量比对 COD 去除效果的影响

控制 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})$ 为 5:1、 pH 为 3、反应时间为 3h, 探究 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{COD})$ 质量比对 COD 去除效果的影响, 结果如图 2 所示。COD 的去除率随着 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{COD})$ 质量比的增加而增加, 当质量比为 6:1 时, COD 的去除率为 87.5%; 继续增加 H_2O_2 投加量至 8:1, 去除率仅提升至 89.0%。随着 H_2O_2 投加量增加, 体系中生成的 $\cdot\text{OH}$ 增多, 促进了有机物的降解; 但过量的 H_2O_2 会发生自分解反应 ($2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), 同时 $\cdot\text{OH}$ 猝灭 ($\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$), 导致去除率增长趋缓^[2]。

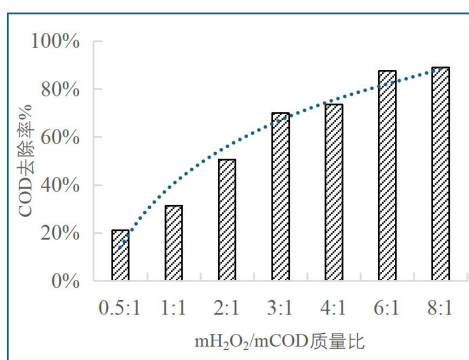


图 2 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{COD})$ 摩尔比对 COD 去除效果的影响

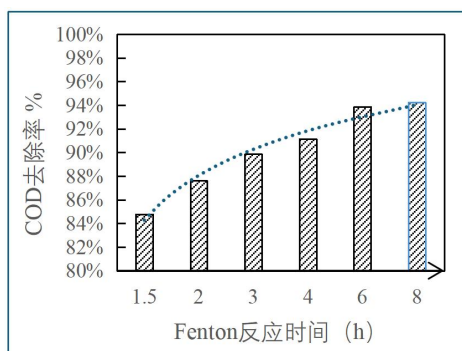


图 3 反应时间对 COD 去除效果的影响

3.2 反应时间对 COD 去除效果的影响

控制 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{COD})$ 为 6:1、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})=10:1$, $\text{pH}=3$, 探究反应时间对 COD 去除效果的影响, 结果如图 3 所示。反应前 3h, COD 去除率快速升高, 从 1.5h 的 85% 升至 3h 的 90%; 3~8h 之间去除率增长缓慢, 8h 时达到 94%。这是因为反应初期体系中 $\cdot\text{OH}$ 浓度高, 有机物快速降解; 随着反应进行, 有机物浓度降低, $\cdot\text{OH}$ 生成速率减慢, 降解反应逐渐达到平衡。

3.3 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的摩尔比对 COD 去除效果的影响

分别控制 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{COD})$ 为 6:1 和 8:1, 反应时间为 3h, $\text{pH}=3$, 探究 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的摩尔比对 COD 去除效果的影响, 结果如图 4 所示。当 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的摩尔比为 15:1、 H_2O_2 与 COD 的质量比分别为 6:1 和 8:1 时, COD 的去除率分别为 94%、97%; 当摩尔比超过 20:1 时, 去除率逐渐下降。随着 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的摩尔比的提高, 系统内的寄生反应增强, 可能会限制系统氧化效能的提升。初期随着 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的摩尔比的增加可加快有机物氧化, COD 的去除效果显著增加; 当摩尔比超过 20:1 时, Fe^{2+} 浓度过低, H_2O_2 投加量过高会引起 $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\cdot\text{OH} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\cdot$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot$, 从而使最初产生的 $\cdot\text{OH}$ 消耗掉, 部分 H_2O_2 无效分解, 最终导致 COD 去除率不增反降^[3]。

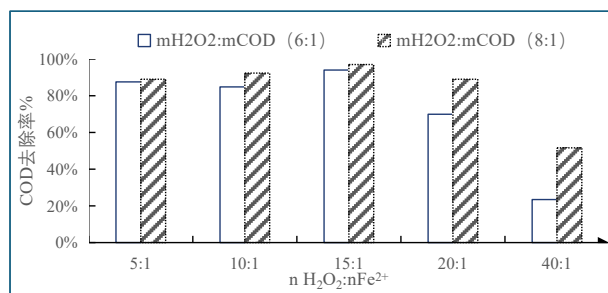


图 4 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})$ 对 COD 去除效果的影响

3.4 pH 对 COD 去除效果的影响

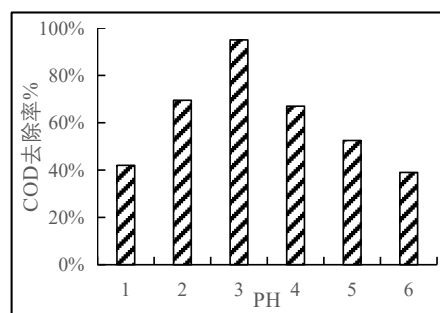


图 5 pH 对 COD 去除效果的影响

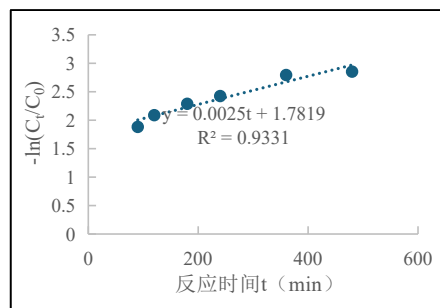


图 6 一级动力学拟合图

控制 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(\text{COD})$ 为 6:1、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{Fe}^{2+})$ 为 15:1, 反应时间 3h, 探究 pH 对 COD 去除率的影响, 结果如图 5 所示。 $\text{pH}=3$ 时, COD 去除率最高为 95%; $\text{pH}<3$ 或 $\text{pH}>3$

时,去除率均显著下降。因为酸性条件下, Fe^{2+} 能有效催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot OH$; 但在 $pH < 3$ 的强酸性环境中, H_2O_2 与 Fe^{2+} 易形成稳定的络合物,降低催化剂活性,减少 $\cdot OH$ 的生成,削弱系统的氧化能力。当 $pH > 3$ 时, H_2O_2 会稳定转化为 O_2 , 同时 Fe^{2+} 易生成氢氧化物沉淀失去催化活性,从而导致芬顿氧化反应效率下降^[3]。

3.5 降解动力学分析

如图6、图7、图8所示,在COD降解动力学拟合中,1、2级反应动力学相关系数 R^2 分别为 0.9331 和 0.9641,对于实验数据的拟合效果如BMG模型的拟合效果,其 R^2 为 0.9999,表明本实验中石油废水的降解动力学符合BMG动力学模型, $1/b$ 值为 0.969,与实验得出的COD去除率 97% 接近。

表4 Fenton 反应动力学参数

	K	R^2
一级动力学参数	0.0025	0.9331
二级动力学参数	3×10^{-5}	0.9641
BMG 动力学参数	1.0315	0.9999

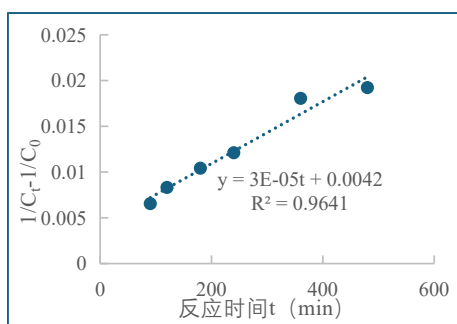


图7 二级动力学拟合图

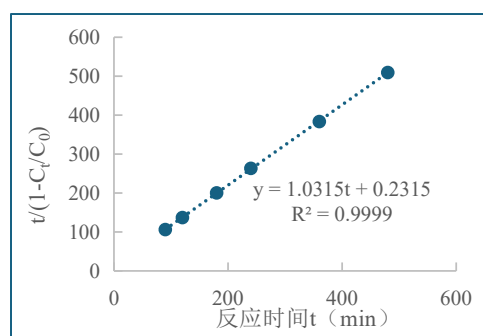


图8 BMG 动力学拟合

4 结论

(1) 本研究采用 Fe^{2+}/H_2O_2 体系降解石油废水,其最佳反应条件为 $m(H_2O_2):m(COD)=8:1$ 、 $n(H_2O_2):n(Fe^{2+})=15:1$ 、 $pH=3$ 、反应时间=3h 时,COD去除率可达97%。

(2) 反应动力学分析中,反应能够在90min内完成降解反应的85%,符合Fenton试剂反应快的特点。线性拟合中,二级反应动力学的相关系数较一级反应动力学高,BMG动力学模型对Fenton法高效处理石油废水能较好地拟合,其中COD动力学拟合相关系数 R^2 达到 0.9999,反应过程整体更符合BMG动力学模型。

参考文献

- [1] 张全碧,羊依金,郭旭晶.芬顿氧化法对利福平制药废水中溶解性有机物的催化降解[J].化工学报,2023,74(05):2217-2227.
- [2] 丁红,高雅彬,武福平,等.电芬顿处理垃圾渗滤液中可吸附有机卤化物的效能研究[J].给水排水,2025,61(04):63-70.
- [3] 梁鸿霞,李涛.Fenton法处理化学实验室有机废水[J].四川冶金,2023,45(03):5-9.