



文章栏目: 大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201905175

中图分类号 X701.3

文献标识码 A

武传涛, 韩严和, 符一鸣. 内循环微电解对天然气中 H_2S 的处理及其工艺的优化[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 721-729.
WU Chuantao, HAN Yanhe, FU Yiming. Treating H_2S in natural gas by the internal circulation micro-electrolysis and process optimization[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(3): 721-729.

内循环微电解对天然气中 H_2S 的处理及其工艺的优化

武传涛, 韩严和*, 符一鸣

北京石油化工学院环境工程系, 北京 102617

第一作者: 武传涛(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 铁碳微电解处理技术。E-mail: 1218008836@qq.com

*通信作者: 韩严和(1976—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 光(电)化学等技术。E-mail: hanyanhe@bipt.edu.cn

摘要 天然气已经成为工业生产中的重要能源, 但天然气中含有大量的 H_2S , 在加工运输过程中会造成管道腐蚀等问题。因此, 天然气脱硫是其加工利用过程中重要的一步。将内循环微电解技术用于天然气中 H_2S 的处理, 分别考察了反应时间、通气速率、铁炭比和 pH 对 H_2S 去除效果的影响, 筛选出影响 H_2S 去除效果的主控因子, 采用 Box-Behnken 响应曲面法对处理 H_2S 的反应条件进行了优化。最终确定的最佳反应条件: 反应时间为 30 min、通气速率为 $0.33 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、铁炭比为 3:2 和 $\text{pH}=6.1$, 在最佳反应条件下进行验证实验, 结果表明, H_2S 的去除率可达到 84.6%, 其落在模型预测值的 95% 置信区间 (80.16%~100%) 内, 经内循环微电解技术处理后, H_2S 含量能够达到《天然气》(GB 17820-2012) 中三类标准。因此, 内循环微电解技术可以有效地去除天然气中的 H_2S , 研究结果可为内循环微电解应用于天然气中 H_2S 的处理提供参考, 同时为天然气中 H_2S 的处理提供了一种简单高效的技术方法。

关键词 内循环微电解; 天然气; H_2S ; 响应曲面优化

随着环保意识的增强, 天然气作为一种清洁能源被广泛使用, 但天然气中含有的大量 H_2S , 不仅会对设备和管线造成腐蚀, 而且也是造成酸雨的污染源之一, 严重危害环境和人类健康^[1-2]。因此, 脱除天然气中的 H_2S , 对保护设备、管线和环境等具有重大意义。

目前, 工业中应用较多的天然气脱硫工艺主要有湿法、干法和膜法脱硫。湿法脱硫技术主要有乙醇胺 (MEA) 法^[3]、低温甲醇法^[4]、DDS 脱硫技术^[5]和 LO-CAT 硫磺回收技术^[6]; 干法脱硫技术主要有活性炭法、分子筛法和氧化铁法^[7]; 膜法脱硫技术主要有膜基吸收法和膜蒸馏法^[8]。尽管这些技术已经在工程中得到了较为广泛的应用, 却不能忽视其在实际应用中存在的问题: 湿法脱硫技术存在工艺复杂、投资费用高、能耗大和产生大量的脱硫废水等缺点^[9]; 干法脱硫技术存在脱硫条件要求严格、不适用于高浓度 H_2S 脱除和再生困难等缺点^[10]; 膜法脱硫技术存在制膜工艺较为复杂、膜的使用寿命短和处理后浓缩液难处理等缺点^[11-12]。因此, 亟需研发一种工艺简单、成本低、安全高效的脱硫技术, 探究内循环微电解技术应用于天然气中 H_2S 处理的可行性及其对天然气中 H_2S 的处理效果, 旨在为内循环微电解应用于天然气中 H_2S 的处理提供指导, 同时为天然气

收稿日期: 2019-05-30; 录用日期: 2019-10-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21677018); 北京市自然科学基金-市教委联合资助项目 (KZ201810017024)

中 H_2S 处理提供一种简单高效的技术方法。

内循环微电解技术将铁作为阳极，将活性炭作为阴极，当混合浸入废水时，形成大量的微小原电池，其主要通过微电池、氧化还原、絮凝、吸附沉淀和微电场附集等作用去除废水中的污染物^[13-14]。内循环微电解具有成本低、工艺简单、使用范围广、使用寿命长、处理效果好及操作维护简单等优点^[15]，在印染^[16]、焦化^[17-18]、石油^[19]、制药^[20]、造纸^[21]等工业废水的处理中得到了广泛的应用，对 COD 和色度的去除具有很好的效果，但内循环微电解技术应用于天然气脱硫的研究却鲜有报道。

本研究采用内循环微电解技术处理天然气中的 H_2S ，考察了反应时间、通气速率、铁炭比和 pH 等 4 个因素对 H_2S 去除效果的影响，筛选出 3 个影响 H_2S 去除效果的主控因子，采用 Box-Behnken 响应曲面法，对处理 H_2S 的反应条件进行了优化，以得到内循环微电解应用于天然气中 H_2S 的处理的最佳工艺条件。最终可以得出内循环微电解应用于天然气中 H_2S 的处理是可行的，研究结果为内循环微电解应用于天然气中 H_2S 的处理提供参考，同时，为天然气中 H_2S 的处理提供了一种简单高效的技术方法。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

实验中使用的 NaOH、 Na_2S 、盐酸和丙酮等试剂，均为分析纯；实验室用水为去离子水。使用的主要仪器有 Multi3420 型 pH 计、TD5002C 分析天平、YQY-12 氧气减压阀、CHYS-241 硫化物测量仪、A14 H_2S 气瓶、LZB 型空气流量计和内循环式反应器，反应器为自制，结构如图 1 所示。

1.2 实验方法

实验装置如图 2 所示。在进行铁屑预处理时，首先用去离子水反复清洗 3~5 遍，以去除表面的灰尘，然后将铁屑置于丙酮溶液中浸泡 30 min，去除表面的油污及其他杂质，再用 5% 的盐酸浸泡 30 min，去除铁屑表面的氧化膜，使铁屑活化，最后用去离子水清洗至中性^[22]。

在进行活性炭预处理时，首先，用去离子水反复清洗 3~5 遍，以去除表面的灰尘和杂质，然后将活性炭浸泡在高浓度的 Na_2S 溶液中 3 d 以上，以消除实验过程中活性炭吸附作用的影响^[23]。

将预处理后的铁屑和活性炭按照一定的质量比(总质量为 300 g)混合后，置于内循环式反应器

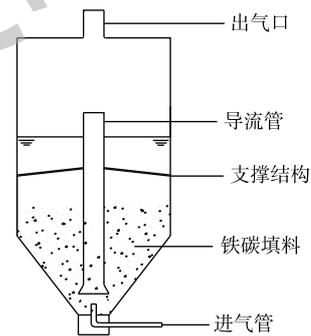


图 1 内循环反应器结构图

Fig. 1 Schematic diagram of internal circulation reactor

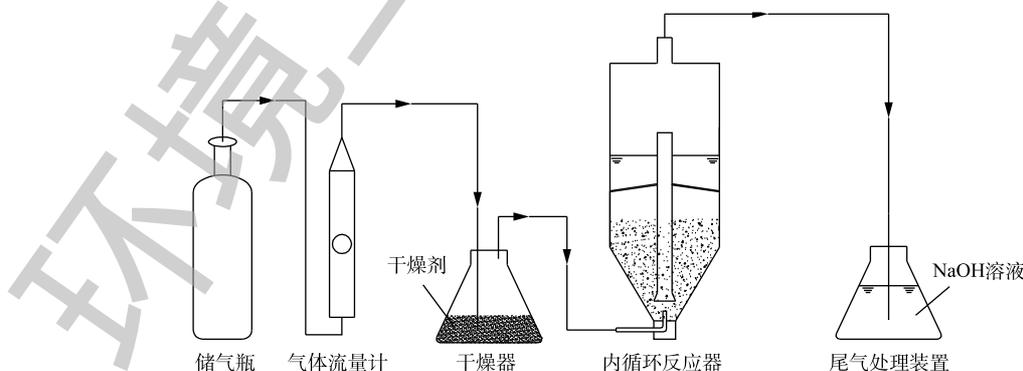


图 2 实验流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental process

中,并在反应器中加入适量的水,气瓶中含有H₂S的天然气(为了防止甲烷引起爆炸,本研究采用N₂和H₂S的混合气体进行模拟),用空气流量计控制流量,经过干燥器(防止水蒸气进入气体流量计和储气瓶而发生腐蚀泄露)干燥后,通入反应器中进行反应,尾部通过NaOH溶液吸收尾气中的H₂S,以测定处理后H₂S的剩余含量,计算H₂S的去除率。

1.3 分析方法

使用Multi3420型pH计进行pH的测定;处理后,H₂S的剩余含量使用CHYS-241硫化物测量仪进行测定,此方法具有简便快捷的优点,准确度和精密度均可达到检测要求^[24]。

内循环微电解技术脱除天然气中H₂S见反应式(1)和式(2),同时会有Fe(OH)₃的生成(见式(3)),可以通过混凝沉淀作用加快FeS的沉淀。



1.4 实验设计

1) 单因素实验设计。通过控制变量,分别研究不同反应时间、通气速率、铁炭比和pH对H₂S去除率的影响,筛选出影响H₂S去除效果的3个主要因素。

2) 响应曲面优化实验设计。在单因素实验的基础上,采用Design Expert软件中Box-Behnken法进行设计,以H₂S去除率为响应值,确定3因素3水平的响应曲面分析实验,对实验结果进行ANOVA分析及二次回归拟合,确定模型的可行性。最终获得各因素间的交互作用对响应值的影响和最优反应条件。采用二阶模型^[22]计算H₂S去除率,计算方法如式(4)所示。

$$Y = \alpha_0 + \sum_{i=1}^k \alpha_i X_i + \sum_{i=1}^k \alpha_{ii} X_i^2 + \sum_{1 < i < j < k} \alpha_{ij} X_i X_j \quad (4)$$

式中:Y为H₂S去除率的预测值; α_0 为偏移项; α_i 为线性偏移系数; α_{ii} 为二阶偏移系数; α_{ij} 为交互作用系数。

3) 验证实验设计。在模型预测的最佳反应条件下进行实验,测定H₂S剩余含量,计算去除率,验证模型的可靠性。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

1) 反应时间对处理效果的影响。在实验中,天然气中H₂S的初始含量为800 mg·m⁻³,在室温、通气速率为0.4 m³·h⁻¹、铁炭比为1:1和pH为7的条件下,研究了反应时间对H₂S去除率的影响,实验结果如图3所示。由图3可见,随着反应时间的增加,H₂S剩余含量逐渐减少,H₂S去除率逐渐增大。反应30 min前,H₂S剩余含量迅速减少,H₂S去除率迅速增大,这是由于反应初期水中不断产生Fe²⁺,从而加速FeS的生成,同时氧化还原、絮凝沉淀等作用也起到很好的脱硫促进作用^[25],进而可以迅速去除H₂S;在30 min时,H₂S剩余含量为

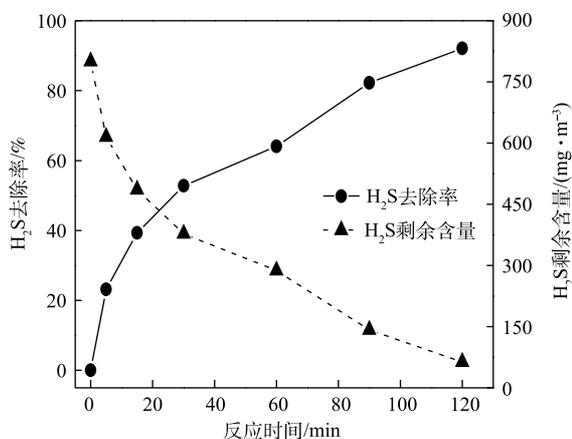


图3 反应时间对H₂S去除率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on H₂S removal efficiency

377.5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 其去除率达到 52.81%; 而在反应 30 min 后, H_2S 剩余含量随着时间的延长缓慢减少, H_2S 去除率随着时间的延长缓慢升高, 这主要是因为随着反应的进行, Fe 被大量消耗, 形成的原电池数量减少, 从而使反应速率下降; 在反应进行到 120 min 时, H_2S 剩余含量仅剩 63.5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 去除率高达 92.06%。由于在反应时间为 30 min 时, 剩余 H_2S 的浓度接近《天然气》(GB 17820-2012) 中三类标准, 综合因素优化和经济因素考虑, 后续实验中的反应时间设为 30 min。

2) 通气速率对处理效果的影响。控制天然气中 H_2S 初始含量为 800 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 在室温、反应时间为 30 min、铁炭比为 1:1 和 pH 为 7 的条件下, 研究通气速率对 H_2S 去除率的影响, 实验结果如图 4 所示。由图 4 可知, 随着通气速率的增大, H_2S 剩余含量先减少后增加, H_2S 去除率先升高后降低, 当通气速率为 0.4 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 时, H_2S 剩余含量达到最低值, 为 387.5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 其去除率为 51.56%; 当通气速率小于 0.4 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 时, H_2S 去除率随着通气速率的增大而升高, 这是因为在一定条件下, 传质系数会随着通气速率的增大而增大^[26], 天然气中的 H_2S 与铁炭的接触更加充分, 从而使处理效果越来越好。当通气速率大于 0.4 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 时, H_2S 去除率随着通气速率的增大而降低, 分析其原因主要有以下 2 点: 通气速率增大, 气体对铁炭的作用力也相应增大, 使得铁炭分离, 形成的原电池数量大量减少而影响处理效果; 随着通气速率增大, 溶液中的气泡数量会随之增加, 大量的气泡聚集导致气泡的体积增大, 比表面积减少, 使传质系数减少而影响处理效果。因此, 最终确定反应的最佳通气速率为 0.4 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 。

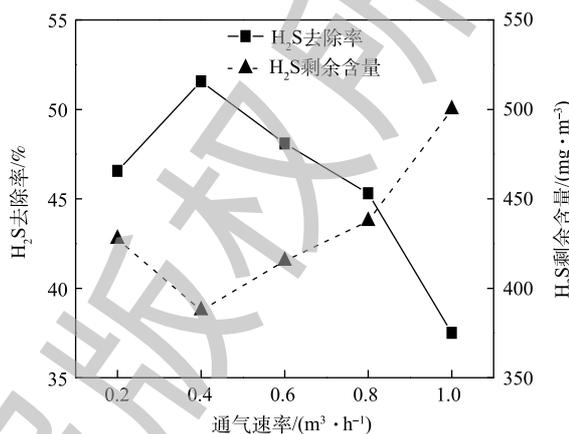


图 4 通气速率对 H_2S 去除率的影响

Fig. 4 Effect of ventilation rate on H_2S removal efficiency

3) 铁炭比对处理效果的影响。控制天然气中 H_2S 的初始含量为 800 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 在室温、反应时间为 30 min、通气速率为 0.4 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 和 pH=7 的条件下, 研究了铁炭比(总质量不变)对 H_2S 去除率的影响, 实验结果如图 5 所示。由图 5 可见, 随着铁炭比的增加, H_2S 剩余含量先减少后增加, H_2S 去除率先增大后降低, 当铁炭比为 3:2 时去除效果最好, H_2S 剩余含量达到最低值, 为 232.75 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, H_2S 去除率达到 70.91%。当铁炭比小于 3:2 时, 随着铁炭比的增加, 反应体系中 Fe 的含量增加, 使反应器中原电池的数量增加, 有效地提高了 H_2S 的去除效果, 使得 H_2S 去除率呈现逐渐升高的趋势; 当铁炭比大于 3:2 时, 造成 Fe 大量剩余, 当反应开始后, 短时间内会形成过多的铁泥沉积在活性炭表面, 使形成原电池数量减少, 从而阻碍反应的进行^[21], 故导致 H_2S 去除率呈现逐渐降低的趋势。因此, 最终确定反应的最佳铁炭比为 3:2。

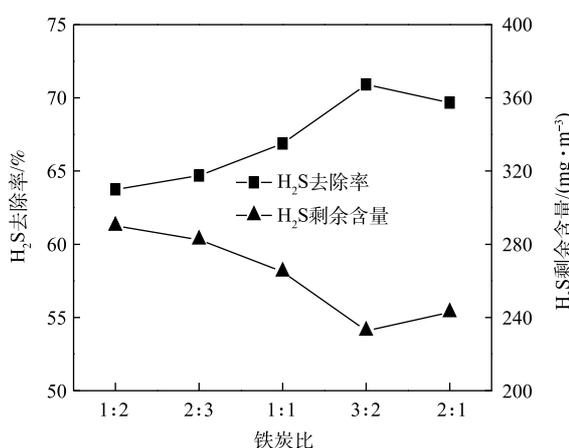


图 5 铁炭比对 H_2S 去除率的影响

Fig. 5 Effect of iron-carbon ratio on H_2S removal efficiency

4) pH 对处理效果的影响。控制天然气中 H_2S 的初始含量为 800 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 在室温、反应时间为 30 min、通气速率为 0.4 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 和铁炭比为 3:2 的条件下, 研究 pH 对 H_2S 去除率的影响, 结果如

图6所示。由图6可知，随着pH的增加，H₂S剩余含量逐渐减少，H₂S去除率逐渐升高；当pH为6时，H₂S剩余含量为14.5 mg·m⁻³，去除率高达98.19%；而当pH为12时，H₂S剩余含量为377.5 mg·m⁻³，去除率仅为52.81%，可见pH对H₂S的去除效果有着重要的影响。这是因为当pH较低时，反应体系酸性越强，微电池的电位差越大，原电池的电动势越大，微电解反应较快，处理效果较好；随着pH的增加，微电池的电位差降低，反应变慢，导致处理效果下降^[27]。

2.2 响应曲面优化

1) Box-Behnken设计。从以上单因素实验结果可知，反应时间对H₂S的去除效果有一定的影响，但当反应一段时间后，对H₂S的去除效果的影响很小。因此，最终选择铁炭比、通气速率和pH 3个因素进行响应曲面分析，采用Design Expert软件中的Box-Behnken法进行设计，以铁炭比、通气速率和pH作为自变量，以H₂S去除率作为因变量，进行3因素3水平的响应曲面分析，确定各个因素对H₂S处理效果的影响。实验设计因素与水平如表1所示，响应曲面实验运行结果如表2所示。实验中H₂S的初始含量为800 mg·m⁻³。

2) ANOVA分析及二次回归拟合。根据Design Expert软件设计的实验模型进行ANOVA分析和模型的显著性分析，结果如表3所示。分析结果显示，在H₂S去除率的模型中 $P=0.0033$ ， $P<0.05$ ，说明回归模型显著；失拟项不显著($P=0.6769>0.05$)，这说明模型的预测值和实际值的误差较小，能够较好地反映响应值变化；在95%置信区间内，模型与实际值拟合较好。因此，可以将此模型用于内循环微电解处理天然气中H₂S效果的预测。由图7可知，模型的实际值与预测值差别较小， R^2 为0.9212，这说明模型可以较好地反映各个因素对H₂S去除效果的影响。通过统计学分析，估计出二次回归方程中的回归系数(表3)，由实验结果拟合得到天然气中H₂S去除率的二次响应曲面方程(如式(5)所示)。

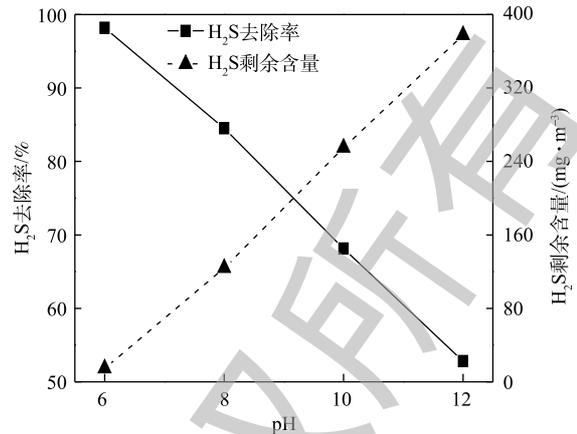


图6 pH对H₂S去除率的影响

Fig. 6 Effect of pH on H₂S removal efficiency

表1 实验设计因素与水平

Table 1 Influence factors and level design of experiment

因素	编码	编码水平		
		-1	0	1
铁炭比	A	1:2	3:2	2:1
通气速率/(m ³ ·h ⁻¹)	B	0.2	0.4	0.8
pH	C	6	7	10

表2 响应曲面实验运行结果

Table 2 Response surface experimental program and results

序号	A	B	C	H ₂ S去除率/%
1	0	0	0	70.91
2	0	1	-1	48.09
3	0	0	0	90.5
4	0	0	0	81.46
5	0	1	1	37.5
6	0	-1	1	41.45
7	-1	0	-1	65.37
8	1	0	1	69.66
9	0	0	0	89.29
10	0	-1	-1	80.91
11	1	-1	0	67.74
12	1	1	0	47.25
13	-1	0	1	59.13
14	1	0	-1	88.19
15	0	0	0	90.5
16	-1	1	0	42.31
17	-1	-1	0	56.75

表3 回归系数和模型的显著性分析

Table 3 Regression coefficients and significant analysis

因素	回归系数	标准误差	平方和	F	P	显著性
截距(模型)	84.53	3.41	5 110.24	9.76	0.003 3	显著
A(铁炭比)	6.16	2.7	303.56	5.22	0.056 2	显著
B(通气速率)	-8.96	2.7	642.61	11.05	0.012 7	显著
C(pH)	-9.35	2.7	699.75	12.03	0.010 4	显著
AB	-1.51	3.81	9.15	0.16	0.703 4	不显著
AC	-3.07	3.81	37.76	0.65	0.446 9	不显著
BC	7.22	3.81	208.37	3.58	0.100 3	不显著
A ²	-6.21	3.72	162.36	2.79	0.138 7	不显著
B ²	-24.81	3.72	2 591.68	44.56	0.000 3	显著
C ²	-7.73	3.72	251.9	4.33	0.076 0	显著
失拟项			118.24	0.55	0.676 9	不显著

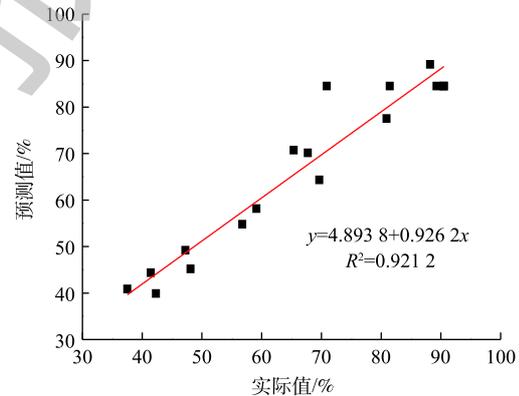
$$Y = 84.53 + 6.16A - 8.96B - 9.35C - 1.51AB - 3.07AC + 7.22BC - 6.21A^2 - 24.81B^2 - 7.73C^2 \quad (5)$$

3) 交互作用的响应曲面分析。通过软件对实验数据进行回归分析, 得到回归方程的响应曲面和等高线图, 如图8~图10所示。在pH=7的情况下, 考察了铁炭比和通气速率对H₂S去除率的交互作用影响(见图8)。由图8可知, 无论是铁炭比和通气速率如何改变, H₂S去除率均随着通气速率和铁炭比的增加而呈现先增大后减小的趋势, 因此, 铁炭比和通气速率2个因素间的交互作用不明显。

在通气速率为0.4 m³·h⁻¹的情况下, 考察了铁炭比和pH对H₂S去除率的交互作用影响(见图9)。由图9可知, 无论铁炭比如何改变, H₂S去除率总是随着pH的增大而减小; 无论pH如何变化, H₂S去除率总是随着铁炭比的增大而呈现先增大后减小的趋势。因此, 铁炭比和pH 2个因素间没有明显的交互作用。

在铁炭比为3:2的情况下, 考察了通气速率和pH对H₂S去除率的交互作用影响(见图10)。由图10可知, 无论通气速率如何改变, H₂S去除率都随着pH的增大而减小; 无论pH如何变化, H₂S去除率总是随着通气速率的增大而呈现先增大后减小的趋势。因此, 通气速率和pH 2个因素间没有明显的交互作用。

综合响应曲面图和ANOVA分析中各因素的F值(C(12.03)>B(11.05)>A(5.22))可知, 影响天然气中H₂S去除效果的因素依次为pH>通气速率>铁炭比。通过Design Expert软件优化获得的最佳反应条件: 铁炭比为3:2, 通气速率为0.33 m³·h⁻¹, pH为6.1。在最优的条件下, 模型预测H₂S去除率为92.66%, 模型预测值的95%置信区间为80.17%~100%。

图7 H₂S去除率的实际值与预测值分布图Fig. 7 Distribution profile of actual and predicted values of H₂S removal efficiency

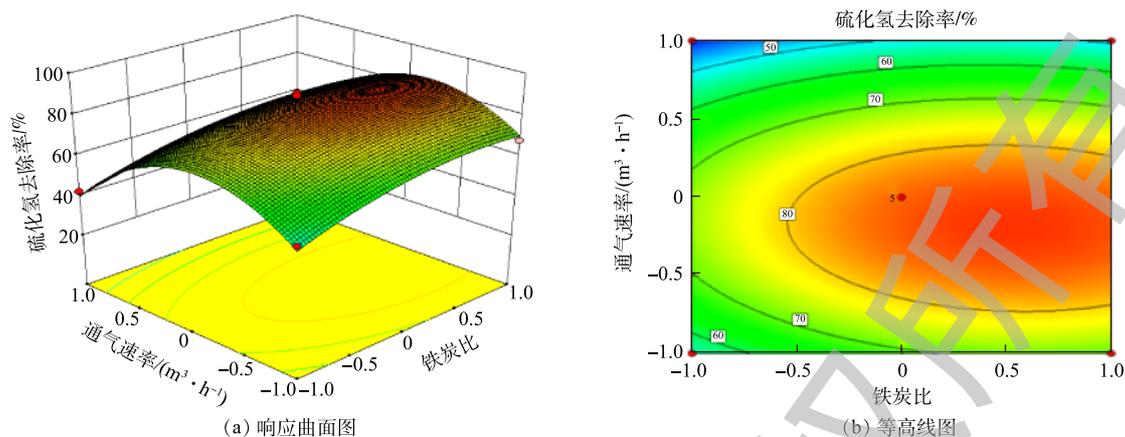


图 8 铁炭比和通气速率对 H₂S 去除率交互影响的响应曲面图和等高线图

Fig. 8 3D surface and contour of interaction between iron-carbon ratio and ventilation rate on H₂S removal efficiency

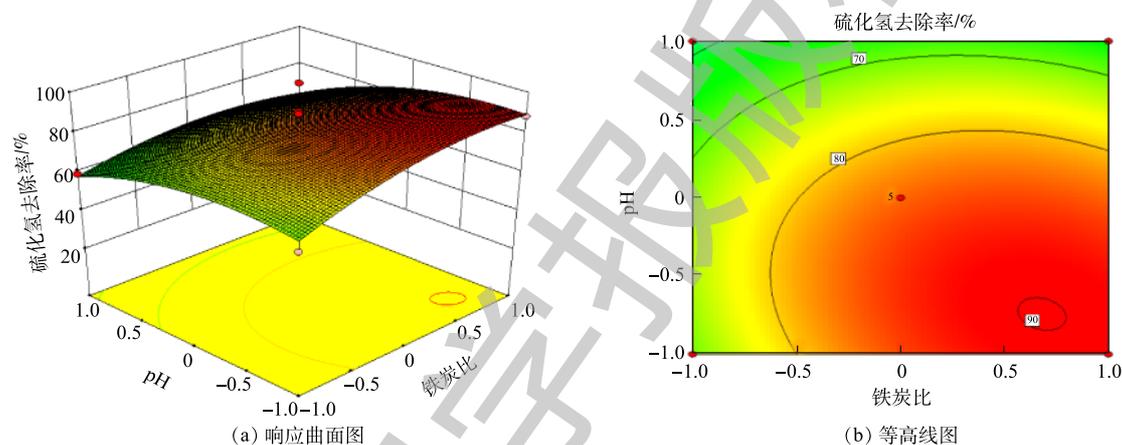


图 9 铁炭比和 pH 对 H₂S 去除率交互影响的响应曲面和等高线图

Fig. 9 3D surface and contour of interaction between iron-carbon ratio and pH on H₂S removal efficiency

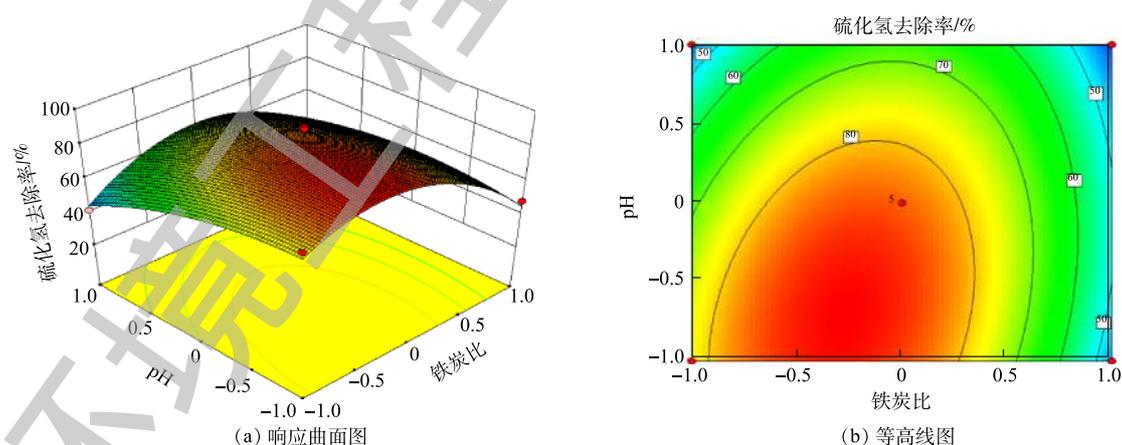


图 10 通气速率和 pH 对 H₂S 去除率交互影响的响应曲面和等高线图

Fig. 10 3D surface and contour of interaction between ventilation rate and pH on H₂S removal efficiency

2.3 验证实验

在上述最佳反应条件下进行实验，结果表明 H₂S 去除率为 84.6%，其落在模型预测值的 95% 置信区间 (80.16%~100%) 内。我国大部分气田的天然气中 H₂S 含量小于 800 mg·m⁻³，在最佳反

应条件下,即使H₂S的去除率取置信区间的下限80.16%,处理后H₂S剩余含量小于158.72 mg·m⁻³,仍然可以达到《天然气》(GB 17820-2012)^[28]中三类标准。通过验证实验证明,Design Expert 响应曲面法具有较好的预测效果,可以利用响应曲面法对内循环微电解处理天然气中H₂S的去除率进行预测。

3 结论

1) 采用内循环微电解对天然气中的H₂S进行处理,单因素实验结果表明,采用内循环微电解技术处理天然气中H₂S具有可行性。

2) 通过Design Expert 软件中Numerical 优化功能,得到H₂S去除效果最优时的反应条件:通气速率为0.33 m³·h⁻¹、铁炭比为3:2、pH为6.1。在此条件下,H₂S的平均去除率为84.6%,处理后H₂S剩余含量可从800 mg·m⁻³降至158.72 mg·m⁻³,可以达到《天然气》(GB 17820-2012)中三类标准。因此,内循环微电解技术可以有效地去除天然气中的H₂S。

参考文献

- [1] NASSAR I M, EL-DIN M R N, MORSI R E, et al. Eco-friendly nanocomposite materials to scavenge hazard gas H₂S through fixed-bed reactor in petroleum application[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 65: 101-112.
- [2] 杨晓燕,沈伯雄,赵宁. 选择性催化氧化H₂S的催化剂和载体研究进展[J]. *环境工程*, 2010, 28(S1): 389-393.
- [3] 胡天友,熊钢,何金龙,等. 胺法脱硫装置溶液发泡预防及控制措施[J]. *天然气工业*, 2009, 29(3): 101-103.
- [4] 刘健,张述伟,孙道青. 低温甲醇法净化天然气工艺流程的研究[J]. *天然气化工(C1化学与化工)*, 2007, 32(5): 47-50.
- [5] 巴迎迎,张通,吕静,等. 一株碱性脱除硫酸盐细菌的筛选及其生长特性研究[J]. *环境工程学报*, 2009, 3(9): 1639-1642.
- [6] 高敏,李本高,余伟发. LO-CAT硫磺回收装置配套系列脱硫催化剂研制与应用[J]. *石油炼制与化工*, 2012, 43(5): 45-48.
- [7] 吴家文,崔红霞,姚为英,等. 大庆油田天然气干法脱硫剂的比选与应用[J]. *油田化学*, 2007, 24(4): 328-332.
- [8] MARZOUK S A M, AL-MARZOUQI M H, ABDULLATIF N, et al. Removal of percentile level of H₂S from pressurized H₂S-CH₄ gas mixture using hollow fiber membrane contactors and absorption solvents[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 360(1/2): 436-441.
- [9] 叶春松,黄建伟,刘通,等. 燃煤电厂烟气脱硫废水处理方法与技术进展[J]. *环境工程*, 2017, 35(11): 10-13.
- [10] 汤立红,郭惠斌,李凯,等. 工业中脱硫技术研究现状及进展[J]. *材料导报*, 2015, 29(13): 118-122.
- [11] 马路,王树立,王剑,等. 膜吸收器碳酸钠溶液脱除天然气中硫化氢的研究[J]. *天然气化工(C1化学与化工)*, 2013, 38(5): 51-54.
- [12] 王剑,李恩田,王树立,等. 真空膜蒸馏法再生天然气脱硫废液的研究[J]. *水处理技术*, 2014, 40(1): 88-91.
- [13] NING X A, WEN W B, ZHANG Y P, et al. Enhanced dewaterability of textile dyeing sludge using micro-electrolysis pretreatment[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 161: 181-187.
- [14] WANG L Q, YANG Q, WANG D B, et al. Advanced landfill leachate treatment using iron-carbon microelectrolysis-Fenton process: Process optimization and column experiments[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 460-467.
- [15] 汪彩琴,高心怡,陈辉,等. 微电解技术处理难降解工业废水的研究进展[J]. *化工环保*, 2016, 36(5): 477-481.
- [16] WANG Y, WU X W, YI J, et al. Pretreatment of printing and dyeing wastewater by Fe/C micro-electrolysis combined with H₂O₂ process[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 77: 707-717.
- [17] XIE R S, WU M M, QU G F, et al. Treatment of coking wastewater by a novel electric assisted micro-electrolysis filter[J].

- Journal of Environmental Sciences-China*, 2018, 66: 165-172.
- [18] ZHANG Z W, HAN Y X, XU C Y, et al. Microbial nitrate removal in biologically enhanced treated coal gasification wastewater of low COD to nitrate ratio by coupling biological denitrification with iron and carbon micro-electrolysis[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 262: 65-73.
- [19] QIN G, GONG D. Pretreatment of petroleum refinery wastewater by microwave-enhanced Fe⁰/GAC micro-electrolysis[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(13/14/15): 2512-2518.
- [20] YUAN D H, LIU Y Q, MAO X F, et al. Treatment performance and degradation process of contaminants in vitamin B-12 wastewater[J]. *Environmental Engineering Science*, 2018, 35(7): 673-683.
- [21] 李长海. 强化微电解预处理再生造纸废水实验研究[J]. *工业水处理*, 2015, 35(11): 48-51.
- [22] 张雷, 韩严和, 刘美丽, 等. 基于内循环微电解的焦化污水深度处理[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(5): 1462-1470.
- [23] 俸志荣, 焦纬洲, 刘有智, 等. 铁碳微电解处理含硝基苯废水[J]. *化工学报*, 2015, 66(3): 1150-1155.
- [24] 王心宇, 詹未, 张永, 等. 饮用水中硫化物现场检测方法与实验室方法的比较[J]. *环境与健康杂志*, 2018, 35(5): 449-452.
- [25] 罗剑非, 陈威, 王宗平. 铁碳微电解预处理腈纶废水的试验研究[J]. *工业水处理*, 2018, 38(9): 91-93.
- [26] 易妍妍, 王智慧, 杨超, 等. 静止非牛顿流体中气泡生成过程的传质[J]. *化工学报*, 2015, 66(11): 4335-4341.
- [27] 白帆, 李杰, 王亚娥, 等. 响应面法优化海绵铁/碳微电解技术预处理腈纶废水[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(7): 3957-3964.
- [28] 中国石油西南油气田公司天然气研究院, 中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司天然气: GB 17820-2012[S]. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会, 2012.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

Treating H₂S in natural gas by the internal circulation micro-electrolysis and process optimization

WU Chuantao, HAN Yanhe*, FU Yiming

Department of Environmental Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

*Corresponding author, E-mail: hanyanhe@bipt.edu.cn

Abstract Natural gas has become an important energy in industrial production. However, H₂S in natural gas will cause problems such as pipeline corrosion during processing and transportation. Therefore, the desulfurization from natural gas is a very important step in its processing and utilization. In this study, the internal circulation micro-electrolysis technique was applied to treating H₂S in natural gas. Effects of reaction time, aeration rate, iron-carbon ratio and pH on H₂S removal efficiency were studied. And the master factors affecting H₂S removal were selected. The response surface method was used to optimize the reaction conditions for H₂S treatment. The optimal reaction conditions were determined as follows: reaction time of 30 min, aeration rate of 0.33 m³·h⁻¹, iron-carbon ratio of 3:2 and pH=6.1. The verification test was carried out under the optimal reaction conditions, and the results showed that H₂S removal rate could reach 84.6%, which fell within the 95% confidence interval (80.16%~100%) of the model prediction value. H₂S content in natural gas could reach the third standard of Natural Gas (GB 17820-2012) after treatment by internal circulation micro-electrolysis technology. Therefore, the internal circulation micro-electrolysis technology can effectively remove H₂S from natural gas. It can provide guidance for H₂S treatment in natural gas, as well as a simple and efficient technical method.

Keywords internal circulation micro-electrolysis; natural gas; H₂S; response surface optimization