

微电解-Fenton 联合工艺处理硝基苯废水效能研究

孙旭辉^{1,2}, 贾宇宇², 马 军¹, 李小华², 王孝宇²

(1. 哈尔滨工业大学 城市水资源开发利用国家工程中心 黑龙江 哈尔滨 1500090 ;

2. 东北电力大学化学工程学院 吉林 吉林 132012)

摘 要 利用微电解-Fenton 联合工艺处理硝基苯废水。进行了工艺参数条件的优化,分析了影响处理效果的原因,并在优化的参数条件下对比联合工艺与其单独处理工艺的除污染效果。结果表明,微电解-Fenton 联合工艺出水硝基苯去除率达 99.9%, COD 去除率为 69.2%。在同样参数条件下单独微电解工艺硝基苯去除率为 89.7%, COD 去除率为 42.3%, 均远远低于联合工艺,而单独 Fenton 工艺硝基苯去除率为 99.7%, COD 去除率仅为 30.4%, 还不及联合工艺的一半。说明联合工艺经济、高效,具有很大优势。

关键词 硝基苯废水;微电解;Fenton 试剂;COD

中图分类号 :TQ031.7 ;X703.1

文献标识码 :A

文章编号 :1000-3700(2009)01-74-05

硝基苯化合物在化学工业中应用广泛,是制备炸药、联苯胺、偶氮苯、蜡漆、鞋油、墨水的原料,也可被用作苯胺染料、香料及医药产品。其废水常常在精细化工产品的过程中产生。硝基苯是高毒性物质,美国环保局已将其列入优先控制污染物名单。目前,处理硝基苯类废水的方法主要有萃取法、生化法、吸附法、微电解法和氧化法。它们各有优缺点,萃取法虽操作简便但处理效果较差;生化法在应用中,当废水中硝基苯的浓度很高时,微生物就有可能中毒,其作用被抑制;吸附法中多以单纯活性炭吸附为主,并没有完全去除有机污染物且以牺牲大量木材为代价^[1];微电解法虽经济实用操作简便,但仅将硝基苯还原为苯胺,降解不彻底^[2];氧化法主要以高级氧化法为主,如西北工业大学的朱秀华利用 Fenton 催化氧化技术处理硝基苯废水硝基苯去除效率达 92%^[3],其方法是依据反应过程中产生的氧化能力很强的羟基自由基对硝基苯进行有效的氧化或深度氧化(矿化)达到清除的目的。河南大学的田依林等^[4]所做的研究表明,对于不同种类的芳香族化合物水样,加入相同量的 Fenton 试剂用量时, COD 去除率却有很大差异,当 H₂O₂ 的用量

相同时,苯胺的 COD 去除率可达 90%左右,硝基苯水样的 COD 去除率却只有 60%左右。究其原因可能是 -NH₂ 作为供电子基团,使得苯胺与硝基苯相比更易受羟基自由基 OH· 亲电试剂的攻击。

由于微电解可将硝基苯大部分还原为苯胺,而苯胺比硝基苯更容易被 Fenton 试剂氧化分解,且微电解可以为 Fenton 反应提供催化剂 Fe²⁺,因此本文采用微电解-Fenton 联合工艺处理硝基苯废水,通过联合工艺与两种单独工艺分别处理硝基苯废水的效果对比,考察联合工艺的可行性和优势性。在进行联合工艺之前分别进行了微电解、Fenton 工艺的参数优化试验,并分析了影响处理效果的原因。

1 试验部分

1.1 试验材料

试验采用硝基苯(分析纯)配制的模拟废水,硝基苯浓度范围为 300~400 mg·L⁻¹,相应的 COD 为 400~600 mg·L⁻¹。经测定此模拟废水 BOD₅/COD 约为 0,不能直接生物降解。微电解用颗粒活性炭、废铁屑、以及分析纯盐酸来进行。Fenton 反应通过在微电解出水中加入双氧水来进行。

收稿日期 2008-05-12

作者简介 孙旭辉(1966-),女,博士研究生,副教授,主要从事水处理、分析化学教学和科研工作

联系电话 0432-4806371 ;E-mail xsxuhui@hotmail.com。

硝基苯含量:高效液相色谱法(Agilent 1100);
COD:重铬酸钾法 BOD₅:五日培养法 Fe²⁺:邻菲罗
林分光光度法。

1.2 试验方法

清洗废铁屑除油,用清水冲洗活性炭,按一定质量比例充分混合铁炭后填入自制微电解反应器。试验前用 1:1 盐酸调节 900 mL 水样至 pH 为 1.5~2.0,再用蠕动泵循环通过混合固定好的活性炭铁屑反应床,反应一定时间后即完成了微电解反应,检测出水硝基苯浓度和 COD 值。在优化电解反应条件下测定出水 Fe²⁺ 浓度,按一定摩尔比例加入 H₂O₂ 进行 Fenton 高级氧化反应降解废水。反应一定时间后测定出水剩余硝基苯浓度、COD,计算其去除率,考察处理效果。

2 结果与讨论

2.1 铁炭微电解参数试验条件的优化

2.1.1 Fe/C 质量比对铁炭微电解处理效果的影响

取废水 900 mL,调节 pH 为 2,分别按 Fe/C 质量比为 1:1、1.5:1、2:1、4:1、8:1、12:1 投加,蠕动泵循环反应 3 h,取样测硝基苯含量,计算硝基苯去除率,结果如图 1 所示。

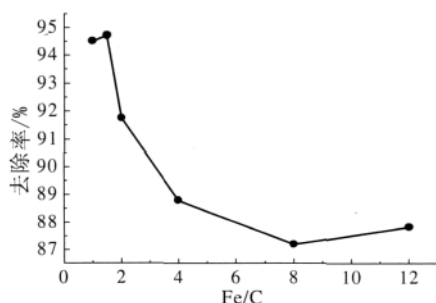


图 1 不同 Fe/C 对微电解法处理硝基苯效果的影响

Fig.1 Effect of different Fe/C mass ratio on the disposal of nitrobenzene

由图 1 可以看出,Fe/C 按不同质量比例混合时对硝基苯去除率有很大影响,Fe/C 为 1.5:1 即 Fe 为 12 g, C 为 8 g 时去除率最高,铁炭比增大或减小,都使得废水中的原电池数量不够,电极反应速率下降,产生的新生态[H]较少,从而导致去除率也下降^[5]。

2.1.2 反应时间对铁炭微电解处理效率的影响

取废水 900 mL,调节 pH 为 2,Fe/C 为 1.5:1,蠕动泵循环反应 3 h,每 30 min 取 1 个样,测其硝基苯含量,计算去除率,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,反应时间与硝基苯去除率有很大关系,反应前 1 h 内去除率增加迅速是由于活性炭吸附占主导地位,随着时间增长,微电解反应增强,硝基苯

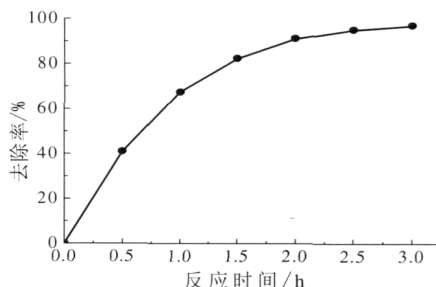


图 2 反应时间对微电解法处理硝基苯效果的影响

Fig.2 Effect of reaction time on the disposal of nitrobenzene in micro-electrolysis process

去除率也逐渐增大,但到 2 h 后去除率增长缓慢,2.5~3 h 去除率已增长不大,故反应时间取 2.5 h。另外,试验中还发现微电解填料使用一段时间后处理能力明显下降,这是由于微电解填料有很强的过滤和吸附作用,经过一段时间积累后,沉积物会大量沉积在填料的空隙之间,污物吸附太多而紧密地覆盖在铁炭的表面,阻止了两者之间的有效接触而导致微电解过程中断。另外,铁表面的钝化膜也会降低处理效果。此时必须对微电解填料进行活化处理^[6]。

2.1.3 进水 pH 对铁炭微电解处理效果的影响

废水 900 mL,Fe/C 为 1.5:1,调 pH 分别为 1、2、3、4、5、6、7、8。蠕动泵循环反应 2.5 h 后,分别取样,测硝基苯含量,计算去除率,结果如图 3 所示。

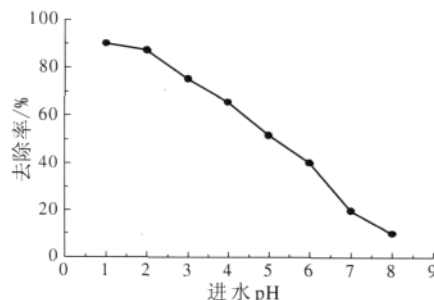
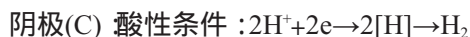
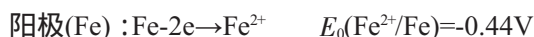


图 3 进水 pH 对微电解法处理硝基苯效果的影响

Fig.3 Effect of pH value on the disposal of nitrobenzene in micro-electrolysis process

由图 3 可知,pH 对处理效果有很大影响。整条曲线呈下降趋势,即 pH 越小,处理效果越好。这是由于 pH 越低,电极反应越容易进行,由于 Fe²⁺ 不断生成,能有效克服阳极的极化作用,促进铁的电化学腐蚀。微电解电极反应^[7]如下。



由电极反应式可知酸性条件下除了新产生的 Fe 表面及反应中产生的大量新生态的 Fe^{2+} 具有还原作用外,更重要的是阴极产生的大量中间态活性氢[H]具有强还原作用,李辉^[6]等证实[H]能改变废水中许多有机物的结构和特性,具有使有机物发生断链、开环等作用。例如硝基化合物得到电子变成胺基化合物,烯烃、炔烃得电子转变为饱和烃或大分子不饱和烃断链为小分子有机物。因此在铁炭反应中 pH 应控制在酸性范围,但是废水酸性过强时,微电解填料消耗量大,影响后续生物处理效果^[8]。这里为了控制酸用量降低成本并且满足后续 Fenton 反应 pH 要求,控制 pH 为 1.5~2.0。

2.2 Fenton 试剂高级氧化法试验条件的优化

2.2.1 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 摩尔比对处理效果的影响

Fe 投加量的最佳值和 H_2O_2 投加量的最佳值与有机物的浓度等因素有关。有研究表明,当 Fe^{2+} 的浓度满足条件 $0.3 < [\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] < 1$ 时效果较好^[9]。

试验微电解出水用邻菲罗啉分光光度法测 Fe^{2+} 约为 $5.0 \sim 7.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 调 pH 为 3~5, 分别按 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 摩尔比为 5:1、10:1、20:1、30:1、50:1。投加 H_2O_2 反应 2 h 后,出水分别测硝基苯含量和 COD 值,计算去除率,结果如图 4 所示。

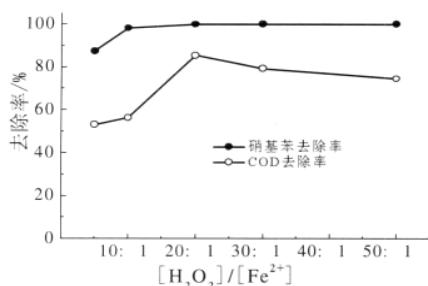


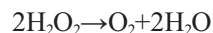
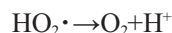
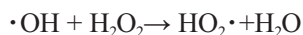
图 4 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 对 Fenton 高级氧化法处理硝基苯效果的影响

Fig.4 Effect of different $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ mole ratio on the disposal of nitrobenzene in Fenton agent process

随着 H_2O_2 投量的增加,硝基苯及 COD 去除率均增大,但是 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 达到 20:1 后再增加 H_2O_2 量,硝基苯去除率已基本接近 100%,COD 去除率呈下降趋势,采用 Fenton 试剂处理废水的有效性和经济性主要取决于 H_2O_2 投加量。文献证实^[10]一般随着 H_2O_2 用量增加,废水 COD 去除率先增大而后出现下降,这与试验结果相一致。其原因是 H_2O_2 不仅会产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,而且是 $\cdot\text{OH}$ 自由基的清除剂,对于 Fe^{2+} :



对于 H_2O_2 :



在 H_2O_2 浓度较低时,随着 H_2O_2 浓度增加,产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基增加, $\cdot\text{OH}$ 自由基全部参与了与有机物的反应,因而有更好的降解率;当 H_2O_2 浓度过高时,部分 H_2O_2 消耗了 $\cdot\text{OH}$ 自由基并且发生了无效分解,释放出 O_2 。张乃东^[11]等人还证实 H_2O_2 浓度过高时,过量的 H_2O_2 会迅速直接将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,导致没有形成大量的起催化作用的中间态产物 $\text{Fe}(\text{O}_2\text{H})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,反而抑制 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产生,使得氧化效果降低,要选择合适的 H_2O_2 用量,既要保证一定的 COD 去除率,又要提高 H_2O_2 的利用效率,达到既有效又经济的目的。所以 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 存在一个最佳摩尔比,本试验为 20:1。许多研究表明^[12],对于 H_2O_2 的投加方式,分批投加比一次投加更有利于废水的降解,且分批投加次数越多对降解就更有利。因为分批投加可防止部分 H_2O_2 无谓的分解,氧化剂消耗更彻底,效果也就更好。

2.2.2 pH 对 Fenton 试剂高级氧化法处理效果的影响

金永峰^[13]等前人的研究表明,Fenton 反应系统最佳的 pH 范围为 2~5。该 pH 范围与有机物种类的关系不大,其原因是催化 H_2O_2 分解 Fe 的有效形式 $\text{Fe}(\text{O}_2\text{H})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 在 pH 为 2~5 的范围内浓度很高。为确定本试验 Fenton 反应最佳 pH,取 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 为 20:1,反应时间 2 h, pH 分别为 2、3、4、5 时,结果如图 5 所示,硝基苯去除率几乎全部达到 100%,COD 去除率在 pH 为 4 时较高。pH 升高不仅会抑制 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应产生 $\cdot\text{OH}$,而且易使溶液中的 Fe 水解生成沉淀而失去催化能力。

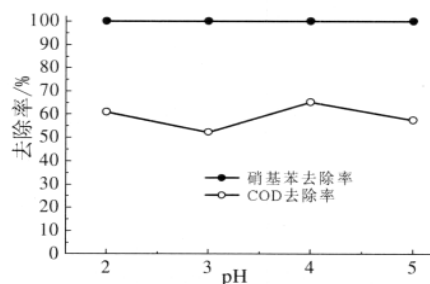


图 5 pH 对 Fenton 高级氧化法处理硝基苯效果的影响

Fig.5 Effect of pH on the disposal of nitrobenzene in Fenton agent process

2.2.3 反应时间对 Fenton 试剂高级氧化法处理效果的影响

按 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 为 20:1, pH 为 4, 反应每 30 min 取一个样测其硝基苯含量及 COD 值,结果如图 6

表 1 微电解-Fenton 联合工艺与单独工艺处理效果对比

Table 1 Comparison of treating effect between Microelectrolysis-Fenton combined process and single process

工 艺	硝基苯浓度 /mg·L ⁻¹	硝基苯去除率 /%	COD/mg·L ⁻¹	COD去除率 /%	BOD ₅ /mg·L ⁻¹	BOD ₅ /COD
微电解 -Fenton 联合工艺	原水样	430.30	0	599.04	0	0
	微电解出水	44.21	89.7	345.60	42.3	111
	Fenton 出水	0.032	99.9	184.32	69.2	8.6
单独 Fenton	原水样	359.50	0	529.92	0	0
	Fenton 出水	0.93	99.7	368.64	30.4	62.98

所示。反应 60 min 时 ,硝基苯及 COD 去除率已基本稳定 ,所以 Fenton 反应时间取 60 min。

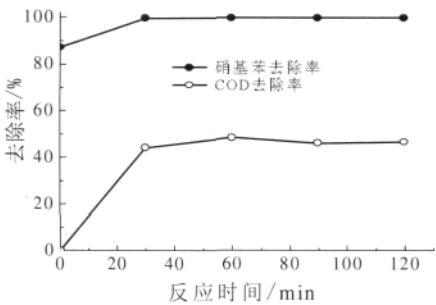


图 6 反应时间对 Fenton 高级氧化法处理硝基苯效果的影响
Fig.6 Effect of reaction time on the disposal of nitrobenzene in Fenton agent process

2.3 铁炭微电解-Fenton 试剂高级氧化法联合工艺与两种单独工艺效果对比

在以上优化的试验条件下,进行了铁炭微电解-Fenton 试剂高级氧化法联合工艺与微电解及 Fenton 两种单独工艺效果比较 结果如表 1 所示。由表 1 数据对比可知,单独微电解工艺硝基苯去除率为 89.7%, COD 去除率为 42.3%,均远远低于联合工艺相对应的 99.9%和 69.2%。且质谱分析证实 铁炭微电解出水中大部分硝基苯被还原为苯胺,降解不彻底。单独 Fenton 工艺硝基苯去除率 99.7%,虽然也很高,但水样 COD 去除率 30.4%很低 不及联合工艺的一半。且由表 2 可知 联合工艺中经过微电解后的水样再通过 Fenton 反应 COD 去除率为 46.7%,而相同条件下单独 Fenton 工艺中原水样直接经过 Fenton 反应 COD 去除率仅为 30.4%。可见经过微电解后生成的以苯胺为主要污染物的废水更容易被 Fenton 试剂氧化分解。

Fenton 反应在废水处理中的应用主要是利用生

表 2 各种不同工艺对 COD 的去除率对比

Table 2 Comparison of COD removal between Microelectrolysis-Fenton combined process and single process

工 艺	COD/ mg·L ⁻¹	COD去除率 /%
联合工艺微电解出水	345.6	
联合工艺 Fenton 出水	184.32	46.7
单独 Fenton 原水样	529.92	
单独 Fenton 出水	368.64	30.4

成的·OH 的强氧化性,将生物难降解有机物去除,与其他氧化剂相比·OH 具有一些突出的特点^[4],具有较高的氧化还原电位,氧化活性大约是氯气的 2 倍。因此·OH 是一种很强的氧化剂,具有很高的电负性和亲电性,·OH 的电子亲和能为 569.3 kJ,容易进攻有机物中电子云密度高的部位。对于芳香族化合物,当芳环上有一供电子基时,芳环上电子云密度增大有利于·OH 的进攻,但当有强的吸电子基时,有机分子的电子云密度降低,·OH 的进攻减弱,如 -NO₂、-HSO₃、-COOH 等,加成反应当有 C=C 键存在时,除非存在被进攻的分子具有高度活泼的碳氢键,否则,·OH 将进行加成反应。羟基自由基是短暂存在的强氧化剂,各种自由基之间或自由基与有机物之间的相互作用使自由基被消耗,反应链终止,所以就要求 OH·在有限的寿命时间里进行有效的反应。而由 OH·的高电负性可知苯胺易受羟基自由基 OH·亲电试剂的攻击,硝基苯则不易氧化,所以经过微电解还原后的硝基苯废水再用 Fenton 法处理效果好于直接 Fenton 法。同时联合工艺中微电解出水也为 Fenton 工艺提供了催化剂 Fe²⁺和剩余盐酸,节省了药剂费用,并进一步降低了废水 COD。

值得注意的是,试验经过微电解后废水的 BOD₅/COD 提高了很多,Fenton 高级氧化工艺后溶液的可生化性比微电解出水略差一些。究其原因可能是水样经 Fenton 高级氧化工艺后 COD 和 BOD₅都有所下降,而 BOD₅下降幅度较大所致,其反应后出水仍比原水样可生化性强。

3 结 论

试验证明由于 OH·在有限的寿命时间里进行有效的反应,经过微电解还原后的出水再通过 Fenton 反应 COD 去除率明显高于原水样直接被 Fenton 试剂氧化的 COD 去除率。铁炭微电解法与 Fenton 工艺联合充分利用了微电解出水的 Fe²⁺,不需再投加催化剂,微电解出水 pH 也刚好满足 Fenton 反应需要,也不需要再加酸调节 pH,大大地节省了药剂费用。

可见微电解与 Fenton 工艺联合起来处理硝基苯有很大优势。

经测定原硝基苯水样初始 BOD_5/COD 几乎为 0,不可直接生物降解。微电解后 $BOD_5/COD \geq 0.3$,可生化性大大提高, Fenton 反应后 BOD_5/COD 为 0.15,略有下降,但相比初始水样仍有提高。

参考文献:

- [1] 李宁林,何文英,张永栋,等.微电解 UASB-PACT 工艺处理高浓度硝基苯类废水[J].环境工程,2002,20(3):23-25.
- [2] 德明,史惠祥,汪大全. Fe-C 微电解法+ H_2O_2 组合工艺处理对氯硝基苯废水[J].城市环境与城市生态,2002,15(2):32-36.
- [3] 朱秀华.硝基苯废水降解的 Fenton 催化氧化技术研究[D].西安:西北工业大学,2007:59-60.
- [4] 田依林. Fenton 试剂氧化法在工业废水处理中的应用基础研究[D].河南:河南大学,2003:43-45.
- [5] 周培国,付大放.微电解工艺研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2001,2(4):18-24.
- [6] 李辉.铁炭微电解-Fenton 氧化联合处理染料废水研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2006.
- [7] 李德生,王宝山.曝气铁炭微电解工艺预处理高浓度有机化工废水[J].中国给水排水,2003,19(10):58-60.
- [8] 张波,何以亮.铁炭微电解-混凝沉淀预处理化工有机废水[J].兰州铁道学院学报,2001,10(3):95-98.
- [9] 刘英艳,刘勇弟. Fenton 氧化法的类型及特点[J].净水技术,2005,24(3):29-31.
- [10] 高乃云,严敏.饮用水强化处理技术[M].北京:化学工业出版社,2004:198-200.
- [11] 张乃东,郑威,黄君礼. Fenton 法在水处理中的发展趋势[J].化工进展,2001,12:1-3.
- [12] 苑宝玲,王宏杰.水处理新技术原理与应用[M].北京:化学工业出版社,2002:14-20.
- [13] 李金莲,金永峰,钱慧娟,等. Fenton 试剂在水处理中的应用研究[J].化工科技市场,2006,29(6):28-32.
- [14] 谭明.微电解-Fenton 试剂法预处理难生物降解工业废水的试验研究[D].吉林:吉林大学,2005.

PERFORMANCE OF MICROELECTROLYSIS-FENTON PROCESS TO DEGRADE THE NITROBENZENE WASTEWATER

SUN Xu-hui^{1,2}, JIA Yu-yu², MA Jun¹, LI Xiao-hua², WANG Xiao-yu²

(1. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2. Chemical Engineering College, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China)

Abstract: Microelectrolysis-Fenton process was used for the disposal of nitrobenzene wastewater. The parameters were optimized respectively first, and the reason that effect the disposal efficiency were analyzed. After that experiments were conducted to compare the difference among the effectiveness of Microelectrolysis-Fenton process, Microelectrolysis and Fenton processes. The total removal rates of nitrobenzene and COD under Microelectrolysis-Fenton process were 69.2% and 99.9% respectively. While under single Microelectrolysis process, the removal rates were 42.3% and 89.7%, and under single Fenton process 99.7% and 30.4% respectively. From the view of cost and degradation results, the combined process of Microelectrolysis-Fenton Process appears great superiority than single process.

Keywords: nitrobenzene wastewater; micro-electrolysis; Fenton reagent; COD

(上接第 66 页)

STUDY ON ABSORBENT PERFORMANCE OF XONOTLITE TO AMMONIA NITROGEN IN COKING WASTEWATER

HAN Jian-hong^{1,2}, LIU Huang-yan¹, HU Cai-xia¹, HAO Min², HAN Chun-peng³, LI Yan-feng⁴

(1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

3. Material and Metallurgy School, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China;

4. Thermoelectricity and chemical engineering equipment Limited Company of Qingdao haiyang, Baotou 014010, China;

5. Draining off estate Co LTD of Baotou, Baotou 014010, China;)

Abstract: The xonotlite was used to treat ammonia nitrogen in the coking wastewater. Experimental results shown that xonotlite adsorption equilibrium time was 180 min, adsorption isotherm of xonotlite corresponds with Freundlich and Langmuir equation respectively. $q_e = 0.4345C_e^{0.3269}$ and $q_e = \frac{0.0745C_e}{1+0.0283C_e}$, monolayer maximum NH_3-N sorption capacity was 2.6357 $mg \cdot g^{-1}$. Compared with activated carbon, NH_3-N adsorption capacity were 1.35 $mg \cdot g^{-1}$ and 1.60 $mg \cdot g^{-1}$ respectively, removal rate were 45.55% and 47.25% when dosage was 2.5 g per 100 mL.

Keywords: xonotlite; adsorption; coking wastewater; ammonia nitrogen