

Fenton 试剂催化氧化降解含硝基苯废水的特性

韦朝海¹, 陈传好¹, 王刚¹, 任源¹, 吴超飞¹, 吴海珍² (1. 华南理工大学化工学院, 广州 510640, E-mail: cechwei@scut.edu.cn; 2. 华南理工大学食品与生物工程学院, 广州 510640)

摘要: 探讨不同氧化剂和催化剂浓度下 Fenton 试剂氧化降解硝基苯的作用规律, 用一元线性回归方程对不同氧化降解时间后硝基苯的相对残余浓度对反应时间的相关性进行了定量分析, 结果发现硝基苯的 Fenton 试剂氧化降解符合一级反应动力学模式, 通过回归求出了各反应条件下的一级速率常数. 实验中还发现以 Fenton 反应过程中产生的铁离子的复合物代替 Fe^{2+} 作为催化剂时 Fenton 反应不仅取得了较高的催化反应速率和降解效率, 而且对硝基苯具有明显的专属性, 硝基苯的降解速率可由原来的 $17.48 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 提高到 $71.22 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$, 反应 5 min 的硝基苯去除率由 9.74% 提高到 91.79%. 用人造沸石为载体吸附该物质制成的非均相催化剂同样具有良好的催化性能. 另外, 在体系中引入紫外光可以促进废水中 COD_{Cr} 的进一步降解, 提高有机物降解速率.

关键词: Fenton 试剂; 硝基苯废水; 催化氧化; 动力学; UV 催化

中图分类号: X783 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2001)05-05-0060

Characteristics of Nitrobenzene Containing Wastewater Catalytic Oxidation Degradation by Fenton Reagent

Wei Chaohai¹, Chen Chuanhao¹, Wang Gang¹, Ren Yuan¹, Wu Chaoifei¹, Wu Haizhen² (1. College of Chemical Engineering, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640, China E-mail: cechwei@scut.edu.cn; 2. College of Food and Biological Engineering, South China Univ. of Tech., Guangzhou 510640)

Abstract: Through the alteration of the concentration of catalyst and oxidant, the rulers and dynamics of nitrobenzene oxidized by Fenton reagent in different concentrations were studied. The correlativity of the reaction time and relatively remain nitrobenzene was analyzed by the unitary linear regress equation. The result of the analysis proves that the coefficient was over the critical constant. The oxidation of nitrobenzene by Fenton reagent was in conformity with first-order dynamics model and the reaction rate constant was got at the same time. The idea, using the complex of Fe as the catalyst replacing Fe^{2+} in the Fenton Reaction, not only got a higher reaction velocity and efficiency, but also had a distinct exclusive to the degradation of nitrobenzene. The remove velocity of nitrobenzene was improved from $17.48 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ to $71.22 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$, the remove rate in 5 minutes was from 9.74% to 91.79%. The nonhomogeneous catalyst made by the artificial zeolite with Fe-complex adsorbed had the same catalyzing behavior. In addition, ultraviolet radiation can also improves the Fenton reaction to some degree. These research works could demonstrate the good application potentiality of Fenton reagent in treating wastewater.

Key words: Fenton reagent; nitrobenzene containing wastewater; catalytic oxidation; kinetics; UV catalyzes

硝基苯是一种剧毒化学品, 属于我国确定的 58 种优先控制的有毒化学品之一^[1]. 目前, 硝基苯废水的处理方法主要集中在物理法和生化法^[2~4], 但均有局限性. 化学氧化法, 尤其是高级氧化技术主要是利用高活性的自由基在特殊环境条件下氧化降解废水中的有机物, 在短时间内实现对有机物的完全矿化, 而且不受废水的种类、成分、浓度的限制, 适于生化法无法处理的

高浓度有毒难降解有机废水的处理. 本文尝试 Fenton 试剂氧化降解硝基苯废水的各种试验, 探讨 Fenton 试

基金项目: 国家自然科学基金(29877009); 国家教育部跨世纪优秀人才培养计划基金; 广东省与广州市环保局科技基金项目

作者简介: 韦朝海(1962~), 男, 广西河池市人, 博士, 教授. 主要研究方向为水污染控制理论及其工程技术.

收稿日期: 2001-01-01

剂处理高浓度有毒难降解有机废水的可能途径,为开发一种实用技术奠定实验与理论基础.

1 实验原理及研究方法

1.1 实验材料、流程及仪器设备

(1)实验材料 所用废水为实验室配制的硝基苯废水.硝基苯 $C_6H_5NO_2$ 为分析纯(天津市化学试剂二厂).其它药剂均为分析纯(A. R.).

(2)实验仪器 精密 pH 计(pHS-3C, 0~14);分光光度计(722,180~860nm);电热恒温水浴锅(HH·S21-4,37℃~100℃);温度指示控制仪(WMZ-01,10℃~100℃);电子蠕动泵(LDB-09);紫外光管(20 W).

(3)实验流程 基于建立一个良好的传热、传质、pH 值精密控制,药剂可动态流加的 Fenton 试剂反应环境,设计了 2 种 Fenton 试剂反应装置.一种是无紫外光辐射,称为热 Fenton 反应装置(见图 1),另一种是有紫外光辐射,称为光 Fenton 反应装置(见图 2).

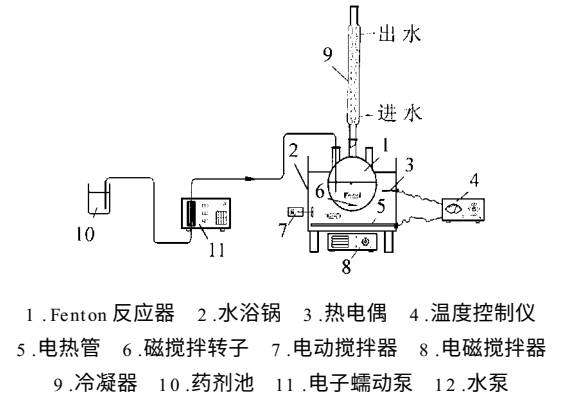


图 1 热 Fenton 试剂反应装置
Fig.1 Heat-Fenton batch reactor

1.2 实验方法

(1)均相催化 取废水水样 500 ml 加入到热 Fenton 反应装置中,用 0.5 mol/L 硫酸或 Na(OH) 溶液粗调 pH 值到 3 左右,加入一定浓度的催化剂,精确调节 pH 值到 3.0,置于温度一定的恒温水浴锅中,待温度稳定后,快速加入一定量的氧化剂(H_2O_2)并开始计时;恒温加热一定时间后,取一定量的水样(约 15 ml)于试管中,用 1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值为 12 以上,终止 Fenton 反应;冷却后,取样分析硝基苯浓度或水样的 COD_{Cr} 值,从而计算出 Fenton 试剂对废水的氧化降解效率.

(2)非均相催化 非均相催化剂是把 Fenton 试剂反应过程中 $Fe(II)$ 的复合物配制成一定浓度的溶液,将人造沸石($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$) 浸泡其中吸附

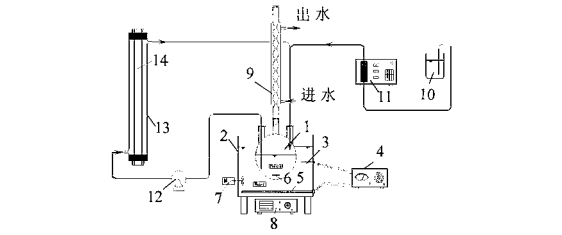
溶液中 $Fe(II)$ 的复合物.在做非均相催化剂的催化实验时,除了加入的催化剂不同外(但要求反应体系中 Fe 含量基本一致),其它操作与均相催化相同.

(3)光催化 如图 2 所示,自制了一套轴心辐射光催化反应器,光波长为 260nm.试验时,水样在水浴锅中被加热后,经泵输送到光催化反应器,实现催化降解.其操作基本与均相催化相同.

2 Fenton 试剂催化氧化降解硝基苯废水动力学

2.1 H_2O_2 浓度因子

Fenton 试剂氧化降解硝基苯是依靠 $Fe(II)$ 催化 H_2O_2 分解产生的高活性、高氧化电极电位的羟基自由基($HO\cdot$)来完成^[5]. H_2O_2 的浓度直接影响到 $HO\cdot$ 的产生速率和产生量,进而影响硝基苯的氧化降解效率.图 3 给出了在 75℃,pH=3, $[Fe^{2+}]=0.05\text{ mmol/L}$ 的条件下,不同 H_2O_2 初始浓度的 Fenton 试剂对硝基苯废水的降解情况比较.从图 3 可以看出, H_2O_2 的初始浓度为 10~80 mmol/L 时,随 H_2O_2 初始浓度的增加,硝基苯的降解速率增大,最终的去除率也就相应增加.当 H_2O_2 的初始浓度在 80~200 mmol/L 时,硝基苯的降解速率则随 H_2O_2 的初始浓度的增加而出现明显的减小,但硝基苯的最终去除率基本不变.在实验内的 H_2O_2 浓度下,80 min 以后,硝基苯的去除率一般不再增加,反应就硝基苯的去除而言维持在一种平衡状态.硝基苯的转化或降解主要发生在反应开始的 60 min 内,这一点与文献[5]中有关氧化剂的影响分析结果一致.



1~12 同图 1 13.光催化反应器 14.紫外光管
图 2 光 Fenton 试剂反应装置
Fig.2 Photo-Fenton batch reactor

用一元线性回归方程对不同氧化降解时间后硝基苯的相对残余浓度对时间的相关性分析表明,一级回归方程的相关系数大于临界相关系数($R>0.95$),所以,在固定 Fe^{2+} 浓度的前提下,硝基苯降解反应符合一级反应动力学模式^[6],即: $\ln(c/c_0) = -kt + a$.一级速率常数 k 值列于表 1 中.在实验范围内, k 值变化较

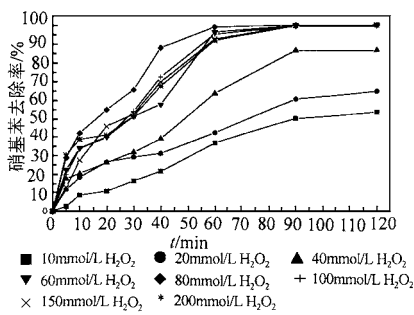


图 3 氧化剂 H_2O_2 初始浓度对硝基苯降解的影响

Fig.3 Effect of the initial concentration of H_2O_2 in the degradation of nitrobenzene

大: $0.00681 \text{ min}^{-1} \sim 0.07128 \text{ min}^{-1}$, H_2O_2 初始浓度为 10 mmol/L 时降解速率最小, H_2O_2 初始浓度为 80 mmol/L 时降解速率最大.这是因为低浓度限制了 $\text{H}\cdot$ 的产生,而过高浓度又可能会改变催化剂的催化反应途径.

表 1 不同 H_2O_2 浓度下的硝基苯降解速率常数

Table 1 Rates constant of the degradation of nitrobenzene at different H_2O_2 concentrations

H_2O_2 初始浓度 c_0	速率常数 k	相关系数
$/ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$/ \text{min}^{-1}$	R
10	0.00681	0.98953
20	0.00938	0.98710
40	0.01785	0.97186
60	0.05250	0.95128
80	0.07128	0.97820
100	0.06264	0.96314
150	0.05509	0.95423
200	0.05219	0.96173

2.2 催化剂 (Fe^{2+}) 浓度因子

在 $\text{pH} = 3$, 70°C , $[\text{H}_2\text{O}_2] = 60 \text{ mmol/L}$ 条件下,改变催化剂 Fe^{2+} 的浓度对催化降解硝基苯的影响结果如图 4 所示.结果表明,随催化剂浓度的增加, Fenton 试剂氧化降解硝基苯的反应速率增大,当催化剂 Fe^{2+} 浓度为 4 mmol/L 时, 10 min 内硝基苯的降解率可达到 94.32% .但过高的 Fe^{2+} 浓度不仅使反应出水色度增大,而且使后续的处理难度增加,与追求高的硝基苯氧化降解速率是相互矛盾的.

用一元线性回归方程对图 4 中不同氧化降解时间后硝基苯的相对残余浓度对时间的相关性分析表明,一级回归方程的相关系数大于临界相关系数 ($R > 0.95$),说明硝基苯降解反应亦符合一级反应动力学模

式,即: $\ln(c/c_0) = -kt + a$.一级速率常数 k 值列于表 2 中.表 2 数据表明,在实验反应条件范围内,硝基苯的氧化降解速率常数随催化剂浓度增加而增大.

表 2 不同 Fe^{2+} 浓度下的硝基苯降解速率常数

Table 2 Rates constant of the degradation of nitrobenzene at different Fe^{2+} concentrations

Fe^{2+} 初始浓度 c_0	速率常数 k	相关系数
$/ \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	$/ \text{min}^{-1}$	R
0.05	0.01172	0.96729
0.10	0.02974	0.95291
0.25	0.03514	0.97152
0.50	0.03714	0.95233
0.75	0.04179	0.95755
1.00	0.06587	0.96331
2.00	0.10477	0.98256
4.00	0.19824	0.95334

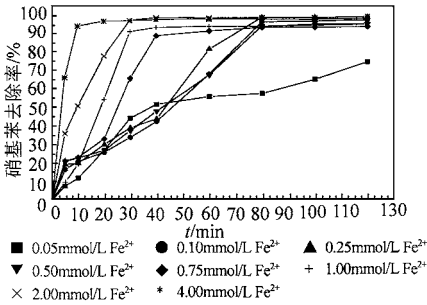


图 4 催化剂 Fe^{2+} 浓度对硝基苯降解的影响

Fig.4 Effects of the catalyst concentration of Fe^{2+} in the degradation of nitrobenzene

2.3 催化剂投加方式

根据 Fe^{2+} 催化理论, Fe^{2+} 催化 H_2O_2 分解产生活性自由基,与此同时,部分 Fe^{2+} 被 H_2O_2 氧化为 Fe^{3+} ,那么通过流加等手段使溶液中的 Fe^{2+} 浓度维持在一定的浓度必将促进硝基苯的氧化降解,提高其去除率.

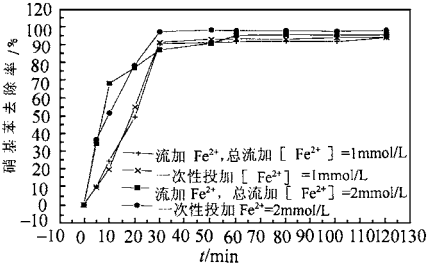


图 5 催化剂投加方式的影响

Fig.5 The effect of different catalyst feed-in mode

但是,从图 5 对催化剂浓度为 1 mmol/L 和 2 mmol/L 的一次性投加和流加的结果对比看,流加和一次性投加基本上不存在差别,而一次性投加的催化降解效果相对流加而言还有所改善.因此,可以说明 Fenton 反应不是简单的由 Fe^{2+} 来催化完成的,而是以某些络合物的内部变价的形式来完成的.这一点从一定程度上证实了 Stefan H. Bossmann 给出的 Fenton 试剂作用机理^[7].

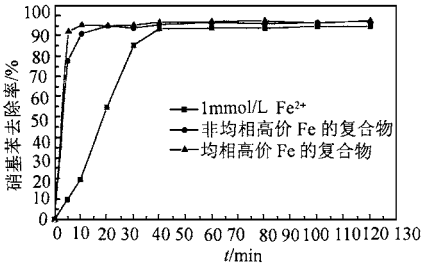


图 6 非均相催化剂催化性能比较

Fig.6 Performance comparison of different heterogeneous catalyst

3 Fe(II) 的复合物催化硝基苯废水降解特性

前文^[5]发表的 Fenton 试剂作用机理分析指出,通过在 Fenton 试剂中引入适当的配体和电子转移基团有望获得较高的降解效率和实现对一般情况下难以被 Fenton 试剂氧化降解的有毒难降解有机物的进一步降解.适当的配体或电子转移基团的引入可以实现对 Fenton 试剂氧化降解途径的改善和优化,进一步激发产生对某些难降解有机物特殊有效的自由基团,提高 Fenton 试剂的氧化降解效率.

3.1 高价 Fe 的复合物催化作用

在已往的实验过程中曾发现如下实验现象:在无紫外光光解条件下,反应进行到一定时间后产生一种红黑色物质,此时,对应出现溶液中的硝基苯浓度迅速降低.经初步分析,该化合物属于铁的高价复合物.因此,浓缩分离出含有该复合物的反应溶液,用其代替 Fe^{2+} 进行硝基苯的 Fenton 试剂催化降解实验,取得了较理想的结果.硝基苯的降解速率由原来的 17.48 mg/(L·min) 提高到 71.22 mg/(L·min),最终去除率也由 94.8 % 提高到 97.37 %,反应 5 min 后硝基苯去除率由 9.74 % 提高到 91.79 %.因此,该铁的高价复合物是 Fenton 试剂中起到实质催化作用的因子,但目前对此混合物具体成分还不清楚,其催化作用机理亦有待深入了解.

3.2 非均相高价 Fe 的复合物催化性能

(1) 非均相高价 Fe 的复合物催化剂性能比较 采用一种载体通过吸附或其它固化手段将这种高价 Fe 的复合物固定在载体表面制成非均相催化剂,用于催化硝基苯的降解.非均相催化剂的制作方法如下:分离浓缩出一定量含有该高价 Fe 复合物的溶液,加入适量的人造沸石,充分摇匀后静置 24h,让高价 Fe 的复合物被人造沸石充分吸附,然后分离出吸附饱和的人造沸石,置于 110℃ 烘箱中干燥后即含有高价 Fe 复合物的非均相催化剂.图 6 是在 60 mmol/L H_2O_2 , pH = 3, 70℃ 条件下非均相高价 Fe 的复合物与其它催化剂对催化硝基苯氧化降解的结果比较.非均相催化剂催化降解硝基苯的性能与均相高价铁的催化性能基本一致,远远优于 Fe^{2+} 的催化结果.反应 5 min 的硝基苯去除率为 77.32 %,反应 10 min 的硝基苯去除率可达 90.76 %.

(2) 非均相高价 Fe 的复合物催化剂对硝基苯降解的专属性 配制本底浓度为 749.28 mg/L 的硝基苯水溶液,在此溶液中分别加入一定浓度的乙酸和乙醇,作出其在 pH = 3, 70℃, 60 mmol/L H_2O_2 条件下非均相催化剂催化降解的曲线,并与不加入其它易降解有机物的降解情况进行对比(见图 7).结果表明,乙酸和乙醇的加入均使硝基苯的去除率有微弱降低,加入乙醇后的降低较多,不过都没有对硝基苯的去除构成明显影响,因此,实验室制得的这种高价 Fe 的复合物对硝基苯废水的降解具有明显的专属催化作用.

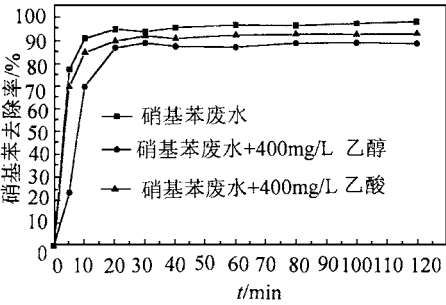


图 7 非均相催化剂对催化降解硝基苯废水的优先性能

Fig.7 Prior character of heterogeneous catalyst in the degradation of nitrobenzene

4 UV+ Fenton 试剂氧化降解硝基苯废水

图 8、9 分别给出了在 pH = 3, 70℃, 60 mmol/L H_2O_2 , 1 mmol/L Fe^{2+} 条件下有紫外光照射和无紫外光

照射及不同氧化剂浓度时 Fenton 试剂对硝基苯降解和 COD_{Cr} 去除率的比较.从图 8 可以看出,在反应刚开始

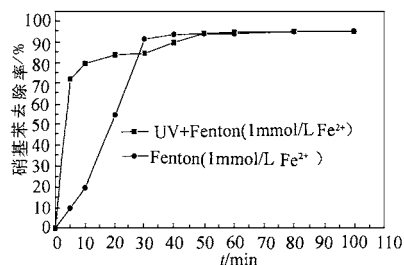


图 8 UV + Fenton 对硝基苯降解的影响

Fig. 8 Effect of UV + Fenton in the degradation of nitrobenzene

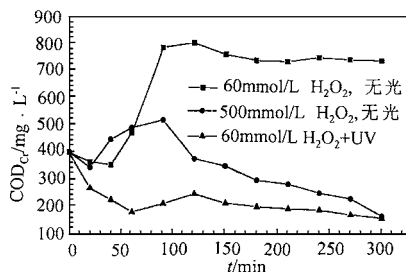


图 9 UV 对去除含硝基苯废水 COD_{Cr} 值的影响

Fig. 9 Effect of UV in the COD_{Cr} degradation of nitrobenzene

的 20 min 内,紫外光对硝基苯的降解速率有显著提高,反应 5 min 的硝基苯去除率由无光条件下的 9.74 % 提高到 71.77 %,反应 10 min 的硝基苯去除率由无光条件下的 19.48 % 提高到 79.38 %,但紫外光对硝基苯的最终去除率并没有影响.图 9 给出了在 60 mmol/L H_2O_2 、500 mmol/L H_2O_2 和 60 mmol/L H_2O_2 + UV 3 种不同的反应条件下 Fenton 试剂处理硝基苯废水过程中 COD_{Cr} 值的变化情况.在低浓度的 H_2O_2 反应体系中, Fenton 试剂只能破坏有毒难降解有机物的分子结构,使其转变为小分子有机物,而无法对其实现进一步矿化,致使废水中的 COD_{Cr} 值增加;高浓度的 H_2O_2 可以实现对产生的小分子有机物进一步氧化,使废水中

COD_{Cr} 升高后又再次降低;引入紫外光的反应体系,紫外光的光解作用不仅加强了体系中自由基的产生,促进了小分子有机物的降解、矿化,可以实现在较低的氧化剂浓度下对 COD_{Cr} 较高的去除效率.

5 结语

硝基苯的 Fenton 试剂催化氧化降解符合一级反应动力学模式,催化剂的催化效果与 Fe^{2+} 的加入方式无关,说明 Fenton 试剂氧化降解硝基苯过程中产生的铁高价复合物是 Fenton 反应中起到实质性催化作用的因子.采用人造沸石吸附这种具有高效催化作用的高价 Fe 的复合物,制成的非均相催化剂不仅具有良好的重复使用性能,而且在综合废水的处理中对硝基苯具有明显的专属降解性.利用自制的紫外光催化反应系统尝试光辐射对 Fenton 试剂降解硝基苯及含硝基苯废水 COD_{Cr} 的影响.紫外光辐射可以同时提高硝基苯和 COD_{Cr} 的去除速率,且节约氧化剂的用量.上述研究结果表明 Fenton 试剂对处理高浓度难降解有毒有机废水具有较好潜力,通过进一步研究与完善可形成一项实用废水处理技术.

参考文献:

- 1 王连生. 环境健康化学. 北京: 科学出版社, 1994. 85 ~ 113.
- 2 任源, 韦朝海. 苯胺分解菌的驯化筛选研究. 环境科学研究, 1998, 11(4): 4 ~ 6.
- 3 侯轶, 任源等. 硝基苯好氧降解菌筛选及其降解特性. 环境科学研究, 1999, 12(6): 25 ~ 27.
- 4 李湛江, 韦朝海等. 硝基苯降解菌生长特性及其降解活性. 环境科学, 1999, 20(5): 20 ~ 24.
- 5 陈传好, 谢波等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制. 环境科学, 2000, 21(3): 180 ~ 183.
- 6 罗凡, 吴峰等. 铁(III)-羧酸配合物对水溶性染料的光化学脱色动力学的比较研究. 环境科学与技术, 1998, 21(2): 1 ~ 4.
- 7 Bossmann S H, Oliveros E, Gob S et al. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction. J. Phys. Chem. A, 1998, 102(28): 5542 ~ 5550.