

# Fe/C内电解法处理二硝基重氮酚 废水实验研究

艾海男<sup>1</sup> 何强<sup>1</sup> 刘立恒<sup>2</sup> 林衍<sup>2</sup>  
(1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045  
2. 重庆大学环境科学系, 重庆 400030)

**摘要** 采用 Fe/C内电解法处理 DDNP废水, 研究了该方法在酸性和碱性条件下对 DDNP废水的处理效果, 并考察了 pH值、反应时间及铁碳比对处理效果的影响。结果表明: Fe/C内电解法可有效去除 DDNP废水中由硝基苯类物质引起的 COD、S<sup>2-</sup>、SS和色度, 在最佳酸性实验条件下, COD、S<sup>2-</sup>、SS和色度的去除率分别为 85.65%、91.6%、100%和 99.63%。在最佳碱性实验条件下, COD、S<sup>2-</sup>、SS和色度的去除率分别为 90.13%、99.73%、100%和 99.63%。

**关键词** 二硝基重氮酚 (DDNP) Fe/C pH 反应时间

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2010)08-1739-04

## Experimental study on treatment of diazodinitrophenol wastewater by iron-carbon internal electrolysis

Ai Hainan<sup>1</sup> He Qiang<sup>1</sup> Liu Liheng<sup>2</sup> Lin Yan<sup>2</sup>  
(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environment Ministry of Education Chongqing University, Chongqing 400045, China  
2. Department of Environmental Science Chongqing University Chongqing 400030, China)

**Abstract** The iron-carbon internal electrolysis method was used to treat the diazodinitrophenol wastewater under both the acidic and alkaline conditions and the effect on treatment efficiency by pH, reaction time and the Fe/C value was investigated. The results showed that the iron-carbon internal electrolysis method could effectively remove the COD, S<sup>2-</sup>, SS and color index, and the removal efficiencies of COD, S<sup>2-</sup>, SS and color index were 85.65%, 91.6%, 100% and 99.63%, respectively under the best acidic condition and were 90.13%, 99.73%, 100% and 99.63%, respectively under the best alkaline condition.

**Key words** diazodinitrophenol (DDNP); Fe/C; pH; reaction time

由于二硝基重氮 (diazodinitrophenol 简称 DDNP)具有爆炸性能优良、原料丰富、生产安全等优点, 从而取代汞被广泛应用于工业雷管的生产中。DDNP生产过程中排出的废水主要来自还原、重氮化和洗涤等工序<sup>[1, 2]</sup>。其生产废水具有以下特点: 一是水量大<sup>[3]</sup>, 每生产 1 kg DDNP大约产生 200 kg 废水<sup>[4]</sup>; 二是成分复杂, 含有大量重氮基、硝基、亚硝基等生物难降解化合物; 三是色度高, DDNP生产过程的还原废水、重氮废水和洗涤废水分别呈现暗红色、暗黄色和橙红色; 四是毒性大, 具有强酸性或强碱性, 含有较多有毒有害的污染物。DDNP废水若不加处理直接排放, 将会严重污染水环境, 甚至影响附近居民的肝功能、血液系统及眼晶状体<sup>[5, 6]</sup>。然而, 对于 DDNP废水的处理, 不管是将酸碱废水分开治理, 还是混合治理, 难度都很大<sup>[7]</sup>。现有方法

各有其弊端: 或因其一次性投资太大, 治理费用高而使工厂难以承受; 或因其工艺复杂效果不佳, 难以达到排放标准而不宜采用<sup>[8]</sup>。

内电解法是基于电化学氧化还原反应的原理, 通过铁屑对絮体的电附集、混凝、吸附、过滤等综合作用来处理废水<sup>[9]</sup>。其具有设备构造简单、操作方便、处理成本低、适用范围广、处理效果好、使用寿命长等特点。该方法最早用于电镀废水和重金属离子废水的处理, 近年来随着有机电化学理论的深入研究, 证实了很多有机化合物 (如, 二氯酚、硝基苯<sup>[10~12]</sup>、活性艳红等)的氧化还原、加成、分解反应

基金项目: 国家科技攻关项目 (2008ZX07315)

收稿日期: 2010-02-27; 修订日期: 2010-05-17

作者简介: 艾海男 (1982~), 男, 博士, 主要从事废水处理理论与技术研究。E-mail: aihainan@126.com

都可以在电极上进行,使内电解技术又进一步应用于有机废水。

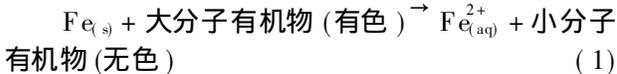
笔者采用 Fe/C内电解法对 DDNP 废水进行了实验研究,确定了酸、碱条件下 Fe/C内电解法处理 DDNP 废水的最佳工况,探讨了实验的主要影响因素,为该工艺广泛应用于 DDNP 废水处理工程提供了可靠的实验依据。

## 1 实验原理及方法

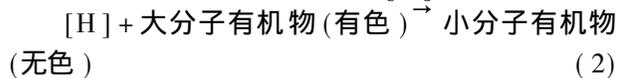
### 1.1 实验原理

铁屑内电解法是基于化学原理,将 2 种具有不同电极电位的材料浸没在传导性的电解质溶液中,形成原电池。内电解法处理废水的机理有铁直接还原、内电解阴极上的还原、新生态 [H] 的还原、铁离子的络合聚沉作用及铁氢氧化物的吸咐架桥作用等。

零价铁的还原:



新生态 [H] 的还原: 在酸性条件下,金属铁会与  $\text{H}^+$  发生置换反应,有大量的 [H] 放出。

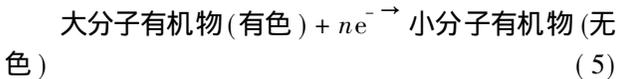


内电解电极反应:

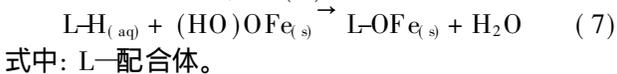
在阳极:



在阴极:



不溶性铁的氢氧化物也可以通过表面络合和吸咐去除污染物,络合作用是污染物作为配合体与铁的氢氧化物的配合,见 (7) 式:



反应过程中生成的铁氢氧化物胶体颗粒有很强的混凝吸咐作用,能够去除溶液中的污染物。

在偏酸性水溶液中,电化学反应生成的 [H] 和  $\text{Fe}^{2+}$  具有很强的还原性,能够直接将难生物降解的有机物还原成易被微生物氧化分解的有机物,从而提高了废水本身的生化性能,并且废水中的某些污染物在电极表面、溶液中直接或间接参与了氧化还原反应,被降解或改变了污染物的性质,故废水的 COD 和色度得以降低;在酸性条件下,产生大量的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 在 pH 值调节成碱性时,形成的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  具有较强的吸咐絮凝活性,吸

附废水中微小颗粒和有机胶体分子而絮凝沉降下来,使水体净化。

在偏碱性条件下,主要是原电池效应使难降解有机物阳极上直接发生还原反应,铁与难降解有机物之间的化学反应及新生态氢的还原作用,随着 pH 的增加而减弱;  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  的还原作用<sup>[13]</sup> 虽较强,但由于其量较少,贡献也不太大。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 实验用水

实验用水取自重庆某民爆产品生产厂,其中民用雷管是其最主要产品。该炸药生产企业的废水水质特点为: 废水 COD 浓度较高,且变化较大,在 3 800~4 500 mg/L 之间; 色度高达 8 000 倍; pH 呈碱性,其 pH 值为 10~12 其  $\text{S}^{2-}$  浓度高达 828.7 mg/L。另外,废水中的 COD 主要由硝基苯类物质引起,硝基苯属于难生物降解物质,且具有很高的毒性,是典型的“三致”物质。

#### 1.2.2 分析项目及方法

COD: 重铬酸钾法;  $\text{S}^{2-}$ : 碘量法; pH: 精密 pH 计法。

#### 1.2.3 实验材料及仪器

实验中使用的材料如下: 铁屑,取自某机械配件加工厂; 采用 5%~10% NaOH 除油后,清水洗净; 实验用水为蒸馏水,实验所用药品均为分析纯级。

仪器: 内电解反应器,规格:  $\Phi 120 \text{ mm} \times 180 \text{ mm}$ ,有效容积 350 mL,塑料材质; Sensin2 加强型便携式 pH 计。

#### 1.2.4 实验方法

(1) 取 200 mL 二硝基重氮酚废水,将 pH 值调节到酸性条件后,装入内电解反应器中,摇晃均匀,以后每隔 4 h 摇晃一次,到达反应时间后,过滤,倒入锥形瓶中,调解 pH 到 9.0 静置沉淀,30 min 后,过滤取样稀释进行测定。

(2) 调节二硝基重氮酚废水 pH 值维持在碱性条件下,装入内电解反应器中,摇晃均匀,以后每隔 4 h 摇晃 1 次,到达反应时间后,过滤取样稀释进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验

由于本实验为多因素实验,根据实验设计方法为了减少实验次数且取得较有代表性的结果,拟采用多因素正交实验,结合相关的文献,对每个因素都选定 3 个有代表性的水平,如下: pH(A): 2 4 6(碱性条件下 pH(A): 8 10 12); 反应时间(B): 1 d 2 d 3 d;  $\text{Fe}(\text{V})/\text{C}(\text{V})$ (C): 0.8 1 1.2 温度(D): 25 °C, 30 °C, 35 °C。

根据正交实验结果可知,无论在酸性还是碱性条件下内电解法对 SS和色度的去除效果均非常明显,其去除率分别为 100% 和 > 99%,因此,在后面的单因素影响分析中,将不再考虑各因素对 SS和色度去除效果的影响。另外,由正交实验确定酸碱性条件下内电解法处理 DDNP的最佳实验条件分别为: pH = 4 反应时间为 2 d 铁碳比 1.2 反应温度为 25℃,此时 COD 去除率达到 85.63%, S<sup>2-</sup> 去除率达到 91.60%; pH = 10 反应时间为 2 d 铁碳比 1.2 反应温度为 25℃,在此条件下 COD 去除率达到 90.13%, S<sup>2-</sup> 去除率达到 91.03%。且所选因素对分析指标去除效果的因素的主次顺序依次为: pH<sup>-1</sup> 反应时间<sup>-1</sup> 铁碳比<sup>-1</sup> 温度。

## 2.2 单因素影响分析

### 2.2.1 pH 值对处理效果的影响

实验在室温条件 (30℃) 下进行,反应时间为 2 d Fe(V) / C(V) = 1.2 调节废水的 pH 值,测定不同 pH 之下,内电解对 COD 和 S<sup>2-</sup> 的去除效果。实验结果见图 1。

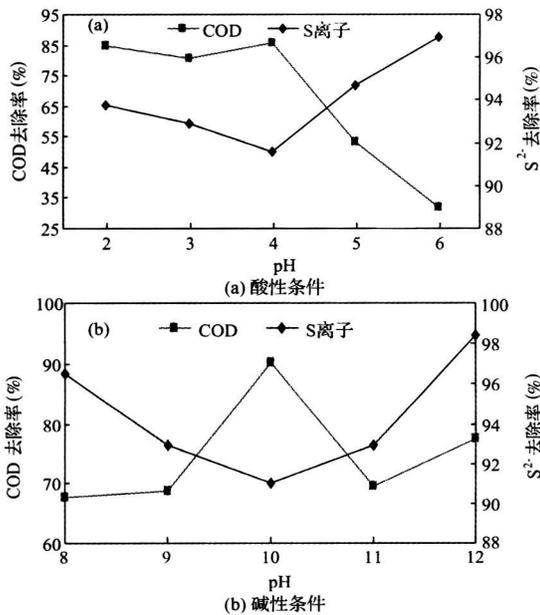


图 1 pH 对去除效果的影响

Fig. 1 Effect of pH on removal efficiency

由图 1(a)可以看出,酸性条件下, COD 的去除率与 pH 值密切相关,当 pH ≤ 4 时 COD 的去除率变化不大,原因在于铁量不足,电化学反应生成的 [H] 和 Fe<sup>2+</sup> 的量基本不变,造成降解有机物的能力没有明显变化;而当 pH > 4 时,铁过量, H<sup>+</sup> 不足,导致 [H] 和 Fe<sup>2+</sup> 的量减少,从而降低了 COD 的去除率。另外,当 pH ≤ 4 时, S<sup>2-</sup> 的去除率随 pH 值的升高而降低,原因在于 H<sup>+</sup> 不足,产生的 Fe<sup>3+</sup> 量减少,还原

S<sup>2-</sup> 的能力降低; pH > 4 时, S<sup>2-</sup> 的去除率随 pH 值的升高而升高,在此条件下,活性炭对 S<sup>2-</sup> 的吸附起主导作用。综上所述,在酸性条件下,建议 Fe/C 内电解的最佳 pH 条件选定为 4。

由图 1(b)可知,碱性条件下, COD 的去除率近似呈正态分布,当 pH ≤ 10 时,铁粉过量,发生反应的铁、Fe(OH)<sub>2</sub> 及发生反应的有机物的量与 pH 值密切相关,及 pH 值升高,污染物的去除效果越好;当 pH > 10 时,溶液碱性很强,造成铁屑表面部分钝化,从而导致 COD 去除效果降低。同时,当 pH ≤ 10 时, S<sup>2-</sup> 与 Fe<sup>2+</sup> 反应生成 FeS 使 S<sup>2-</sup> 得以去除,随着 OH<sup>-</sup> 的增加,部分 FeS 溶解又造成其去除率随着 pH 值的增加而降低; pH > 10 时, FeS 完全溶解, S<sup>2-</sup> 的去除率随 pH 值的升高而升高是活性炭的吸附作用起。因此,在碱性条件下,建议 Fe/C 内电解的最佳 pH 条件选定为 10~11。

### 2.2.2 反应时间对处理效果的影响

在确定了其他的工艺参数的情况,即 pH 为 4 或 10 温度为常温, Fe(V) / C(V) = 1.2 条件下,对反应时间进行单因素实验,实验结果见图 2。

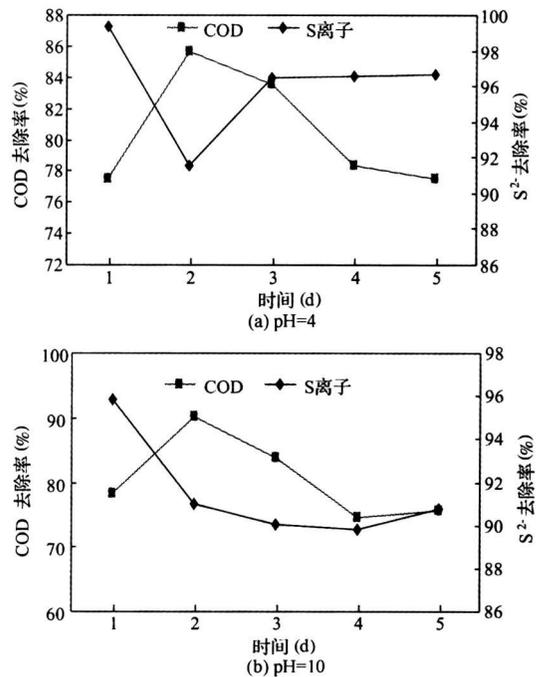


图 2 反应时间对去除效果的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on removal efficiency

由图 2 可以看出,无论是在酸性还是碱性条件下, COD 去除率随反应时间的变化趋势基本相同,即当反应时间为 2 d 时, COD 去除率最高,之后去除率逐渐降低,其原因可能在于 H<sup>+</sup> 或 OH<sup>-</sup> 的量减少,内电解反应不能完全降解活性炭解吸出来的污染物;而 S<sup>2-</sup> 的去除率随着反应时间的增加先降低后

升高,则是活性炭解析 吸附污染物所致。因此,建议工程应用中可与整个反应流程协调,确定最适宜的反应时间为 2~3 d

### 2.2.3 铁碳比 对处理效果的影响

在 pH = 4 和 10 反应时间为 2 d 反应温度为常温,活性炭体积为 100 mL 的条件下,改变投加的铁屑的量,得到铁碳比 对去除效果的影响曲线,如图 3 所示。

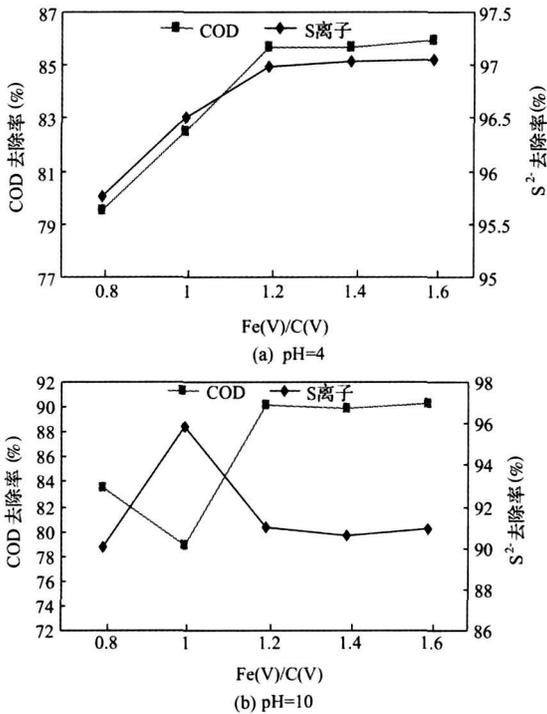


图 3 铁碳比 对去除效果的影响

Fig 3 Effect of ratio of Fe and carbon on removal efficiency

由图 3 可知,铁碳比 对 COD 和 S<sup>2-</sup> 去除效果的影响还是比较明显的,尤其是铁碳比 小于 1.2 时,当铁碳比 大于 1.2 时其影响效果就不明显了,COD 和 S<sup>2-</sup> 的去除率都趋于稳定。因此,该工艺条件下的铁碳比 最好。取 1.2 既可以保证 COD 和 S<sup>2-</sup> 有较高的去除率,又可以免造成反应介质的浪费。

通过正交实验和单因素影响分析,可以确定酸性 /碱性条件下,Fe/C 内电解的最佳工艺条件为: pH = 4 或 10 反应时间 (RT) = 2 d Fe(V):C(V) = 1.2 反应温度 (T) = 25℃;在此工艺条件下,COD、S<sup>2-</sup>、SS 和色度的去除率分别为: 85.63%、91.6%、100% 和 99.63% 以及 90.13%、99.73%、100% 和 99.63%。

## 3 结 论

通过酸、碱不同条件下的 Fe/C 内电解工艺对

DDNP 废水的处理过程进行了研究,采用正交实验确定了实验的最佳工艺条件,并对其中的影响因素如反应时间、pH 值、铁碳比 等进行了研究,分析它们对处理效果的影响情况,经过实验得出如下结论:

(1) 酸性条件下的 Fe/C 内电解正交实验表明, pH = 4 反应时间为 2 d 铁碳比 (V/V) = 1.2 反应温度 = 25℃ 为该工艺的最佳工艺条件,在此工艺条件下,内电解工艺对废水的 COD 和 S<sup>2-</sup> 都有较高的去除率,其去除率分别为 85.63% 和 91.03%。

(2) 碱性条件下的 Fe/C 内电解正交实验表明, pH = 10 反应时间为 2 d 铁碳比 (V/V) = 1.2 反应温度 = 25℃ 为该工艺的最佳工艺条件,在此工艺条件下,内电解工艺对废水的 COD 和 S<sup>2-</sup> 都有较高的去除率,其去除率分别为 90.13% 和 91.60%。

## 参 考 文 献

- [1] 陈寿兵,段日雄,张学才. Fenton 试剂处理二硝基重氮酚工业废水的研究. 安徽理工大学学报 (自然科学版), 2003 23(1): 50~53
- [2] 张学才,陈寿兵,曹怀新,等. 微电解法处理二硝基重氮酚工业废水. 精细化工, 2003 22(2): 94~97
- [3] 宋晓敏,王惠娥,李广学,等. 铁屑-粉煤灰微电解法处理 DDNP 废水. 爆破器材, 2005 34(4): 36~38
- [4] 周爱培. 二硝基重氮酚生产污水处理研究. 爆破器材, 1994 23(4): 12~13
- [5] 席晓光,向红,于福元,等. 重氮二硝基酚对作业工人心电图的影响. 内蒙古预防医学, 1998 23(1): 23~24
- [6] 上海市化工局职业病防治所,上海市劳动卫生职业病研究所. 工业毒理学. (第 1 版). 上海人民出版社, 1977
- [7] 陈寿兵,张学才,徐灏龙,等. 白腐真菌降解经微电解预处理二硝基重氮酚废水的研究. 环境污染与防治, 2006 28(2): 143~146
- [8] 李丽,张学才,徐美红,等. 白腐真菌处理二硝基重氮酚废水工艺条件的研究. 爆破器材, 2005 34(1): 29~33
- [9] 王有乐,张庆芳. 内电解法处理工业废水的研究进展. 甘肃工业大学学报, 2003 29(1): 67~69
- [10] Agrawal A. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal Environ Sci Technol, 1995 30(1): 153~160
- [11] Bell L. S., Devlin J. F., Gillham R. W., et al A sequential zero valent iron and aerobic biodegradation treatment system for nitrobenzene. Journal of Contaminant Hydrology, 2003 66(3): 201~207
- [12] Yang M u Han-Q ing Yu Jia-Chuan Zheng, et al Reductive degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron. Chemosphere, 2004 54(7): 789~794
- [13] Shriner R. L. The Systematic Identification of Organic Compounds New York: John Wiley and Sons Inc., 1956