

Fe-Cu 催化还原法处理硝基苯类化合物废水

樊金红, 徐文英, 高廷耀, 马鲁铭

(同济大学 城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

摘要: 以硝基苯、4-氯硝基苯、4-硝基苯酚与 2-硝基苯酚为目标污染物, 对比了铁单独处理和铁铜联合处理的效果, 并研究了硝基苯与 4-氯硝基苯、4-硝基苯酚、2-硝基苯酚双组分混合以及 2-硝基苯酚与 4-硝基苯酚双组分混合状态下, Fe-Cu 催化还原体系降解各组分的效果和相互影响. 结果表明: 铜可以催化铁屑法对硝基苯的还原; 无论是单一组分还是混合状态下, 硝基苯类化合物的催化还原降解反应均符合准一级反应动力学; 除 2-硝基苯酚以外, 其他硝基苯类化合物均是以混合状态存在时催化降解速率比其单独存在时的慢; 在双组分混合溶液中, 另一种化合物对硝基苯催化还原降解产生的抑制作用大小为: 2-硝基苯酚 > 4-硝基苯酚 > 4-氯硝基苯. 化合物的扩散速率越快, 表面反应速率越慢时, 它对混合溶液中其他共存硝基苯类化合物的催化还原反应速率抑制作用越大.

关键词: 硝基苯类化合物; Fe-Cu 催化还原法; 相互影响

中图分类号: X 703

文献标识码: A

文章编号: 0253-374X(2007)07-0945-04

Treatment of Nitrobenzene Compounds Wastewater by Catalyzed Fe-Cu Process

FAN Jinhong, XU Wenyong, GAO Tingyao, MA Luming

(The National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Nitrobenzene (NB), 4-chloro-nitrobenzene (4-ClNB), 4-nitrophenol (4-NP), 2-nitrophenol (2-NP) are selected as target contaminants in this paper. Experiments were conducted to compare the degradation effect of nitrobenzene compounds (NBCs) in single-existence condition by the catalyzed Fe-Cu and iron scraps processes. The degradation effect and interaction of every nitrobenzene compound in coexistence condition of NB and 4-ClNB, 4-NP, 2-NP, as well as 2-NP and 4-NP by the catalyzed Fe-Cu process were also studied. The results show that the application of copper catalyzes the reduction degradation of NBCs by the iron scraps. Every nitrobenzene compound reduction by the catalyzed Fe-Cu process is pseudo first order both in single-existence and coexistence conditions. Except for 2-NP, the catalyzed degradation rate of other NBCs is slower in coexistence than in single-existence condition. In two-component mixture, the hindered effect of another compound on NB catalyzed reduction decreases in the following order: 2-NP > 4-NP > 4-ClNB. The faster diffusion rate and slower surface reaction rate of a nitrobenzene compound lead to a greater inhibition of itself on other NBCs degradation in mixing solution by the catalyzed Fe-Cu process.

Key words: nitrobenzenes compounds (NBCs); catalyzed Fe-Cu process; interaction

收稿日期: 2005-11-23

基金项目: 上海市科委科研计划资助项目(06DZ22002)

作者简介: 樊金红(1978-), 女, 山东成武人, 讲师, 工学博士. E-mail: jinhongfan@mail.tongji.edu.cn

国内外研究者^[1-3]发现零价铁可以还原硝基苯类化合物生成相应的苯胺类化合物,进而改善它们的可生物降解性.但国外学者多集中于还原铁粉对单一组分硝基苯类化合物的还原降解研究,而国内学者多集中于铁屑法或铁碳法对硝基苯类工业废水的处理效果上.然而铁粉法单位时间的处理水量小,循环再生的利用率较低,且铁粉的成本相对较高;铁屑法或铁碳法处理废水在酸性充氧条件下进行,溶出的铁量大,且铁屑容易结块板结.为此,笔者经过反复试验^[4-5],选择在铁屑法中直接加入金属催化剂铜的 Fe-Cu 催化还原新方法,使单一组分硝基苯废水处理方法取得了突破性进展,处理废水不需要曝气,且提高了废水在中性和碱性条件下的处理效果.但实际废水情况较复杂,受单一组分污染的情况较少,故有必要研究多组分共存状态下各自的还原降解机理,为该技术的推广应用提供理论基础.

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

试剂:废铁屑取自同济大学机械厂,皂洗除油后用蒸馏水洗净备用;铜件为市售薄片,剪成细条形备用;所用药品均为分析纯.仪器:756 MC 紫外-可见分光光度计;HYG-A 摇瓶柜.

$$\text{硝基苯类去除率}(y) = \frac{\text{初始硝基苯类质量浓度}(\rho_0) - \text{反应后硝基苯类质量浓度}(\rho)}{\text{初始硝基苯类质量浓度}(\rho_0)} \times 100\%$$

(1)

$$\ln(\rho/\rho_0) = -kt$$

(2)

2 实验结果与讨论

2.1 铁单独处理和铁铜联合处理单一组分硝基苯类化合物废水的效果

根据上述实验方法得到 Fe-Cu 催化还原法和铁屑法处理单一分硝基苯类化合物废水(表 1 中 1~4 号废水)的效果,如图 1,2 和表 2 所示.

为了确定铁屑表面吸附对硝基苯类物质的去除作用,本文调整实验废水的 pH 值至 12 以上(保证铁不能与污染物发生氧化还原反应),恒温震荡反应 3 h 后取上清液进行测定.结果表明,铁屑对硝基苯类化合物的平衡吸附量仅为 5% 左右.而且,铜表面吸附实验也表明,它对硝基苯类化合物几乎没有吸附作用.

同时,笔者对硝基苯类物质在 Fe-Cu 催化还原和铁屑体系中的反应产物作了 GC-MS(气相色谱-

1.2 硝基苯类废水的处理与测定

将 100 g 铁屑和 10 g 铜混合均匀后(或直接将 100 g 铁屑)置于 500 ml 广口试剂瓶中,倒入 300 ml 待处理的硝基苯类废水(蒸馏水配制,pH 值为 6.0~7.0,配比见表 1),盖上瓶塞,在摇瓶柜中恒温震荡反应(摇瓶柜转速 140 r·min⁻¹,恒温 25 ℃).取上清液若干,采用多波长分光光度法^[6]测定样品中残留硝基苯类化合物质量浓度,按公式(1)计算硝基苯类化合物去除率,并根据 $\rho-t$ 数据,按公式(2)拟合计算反应动力学常数 k .

表 1 硝基苯类模拟废水配比

Tab.1 Mixture ratio of simulation wastewater containing NBCs

mg·L⁻¹

编号	ρ (硝基苯)	ρ (4-氯硝基苯)	ρ (4-硝基苯酚)	ρ (2-硝基苯酚)
1	250.12			
2		238.68		
3			212.16	
4				197.02
5	263.14	249.36		
6	259.80		259.20	
7	241.12			195.77
8			498.15	496.37

质谱联用技术)定性分析和紫外光谱定量分析^[6].研究表明,在缺氧条件下,该类物质主要是发生还原反应,且还原产物以相应的苯胺类物质为主,大大提高了废水的可生物降解性.

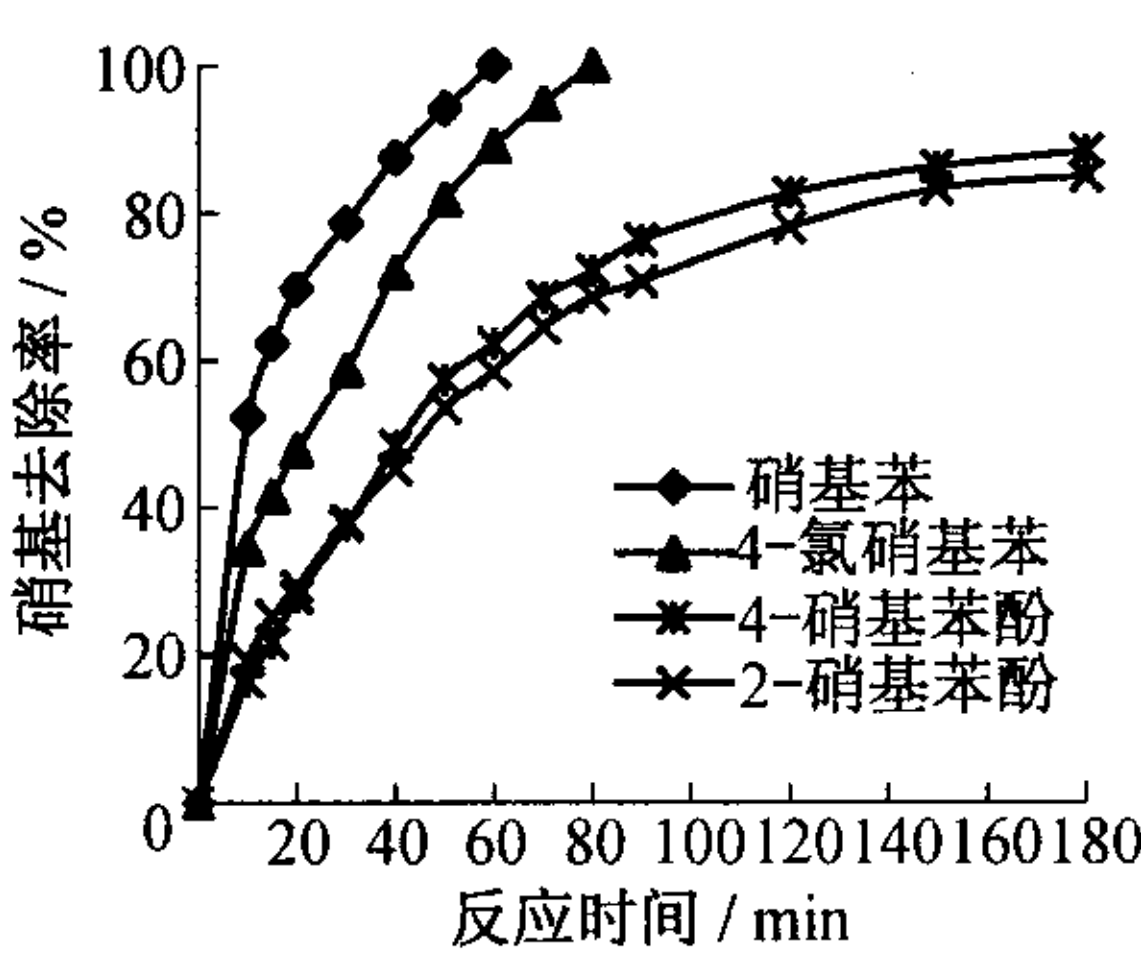


图 1 Fe-Cu 催化还原法对单组分硝基苯类物质的处理效果

Fig.1 Degradation effect of single-component NBCs by catalyzed Fe-Cu process

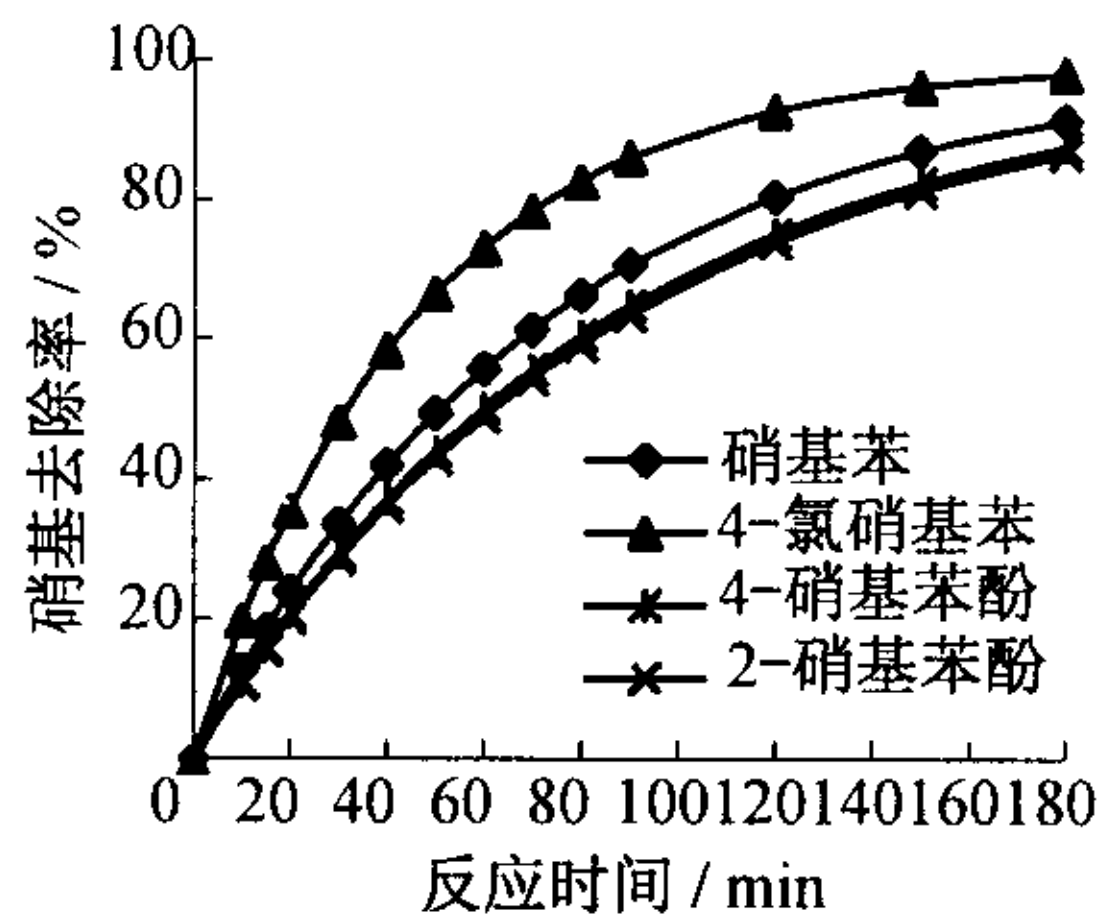


图 2 铁屑法对单组分硝基苯类物质的处理效果
Fig.2 Degradation effect of single-component NBCs by iron scraps process

表 2 Fe-Cu 催化还原法与铁屑法处理效果的比较
Tab.2 Comparison of degradation effects between catalyzed Fe-Cu and iron scraps processes

物质名称	Fe-Cu 法反应速率常数/ min^{-1}	铁屑法反应速率常数/ min^{-1}
硝基苯	0.054 4	0.013 6
4-氯硝基苯	0.037 2	0.021 9
4-硝基苯酚	0.013 9	0.011 6
2-硝基苯酚	0.012 3	0.011 2

以上研究结果表明,硝基苯类化合物在 Fe-Cu 和铁屑体系中主要是发生还原反应,并且,两种体系对单组分硝基苯类化合物的还原降解均符合准一级反应动力学. Fe-Cu 法对 4 种物质的还原效果均优于铁屑法,表明铜可以催化铁屑法对硝基苯的还原.

2.2 双组分混合溶液中硝基苯类化合物各自的 Fe-Cu 催化还原效果

图 3~6 为双组分混合溶液中(表 1 中 5~8 号废水)硝基苯类化合物各自的 Fe-Cu 催化还原效果,表 3 为硝基苯类化合物单独存在与双组分共存状态下各自催化还原效果的比较.

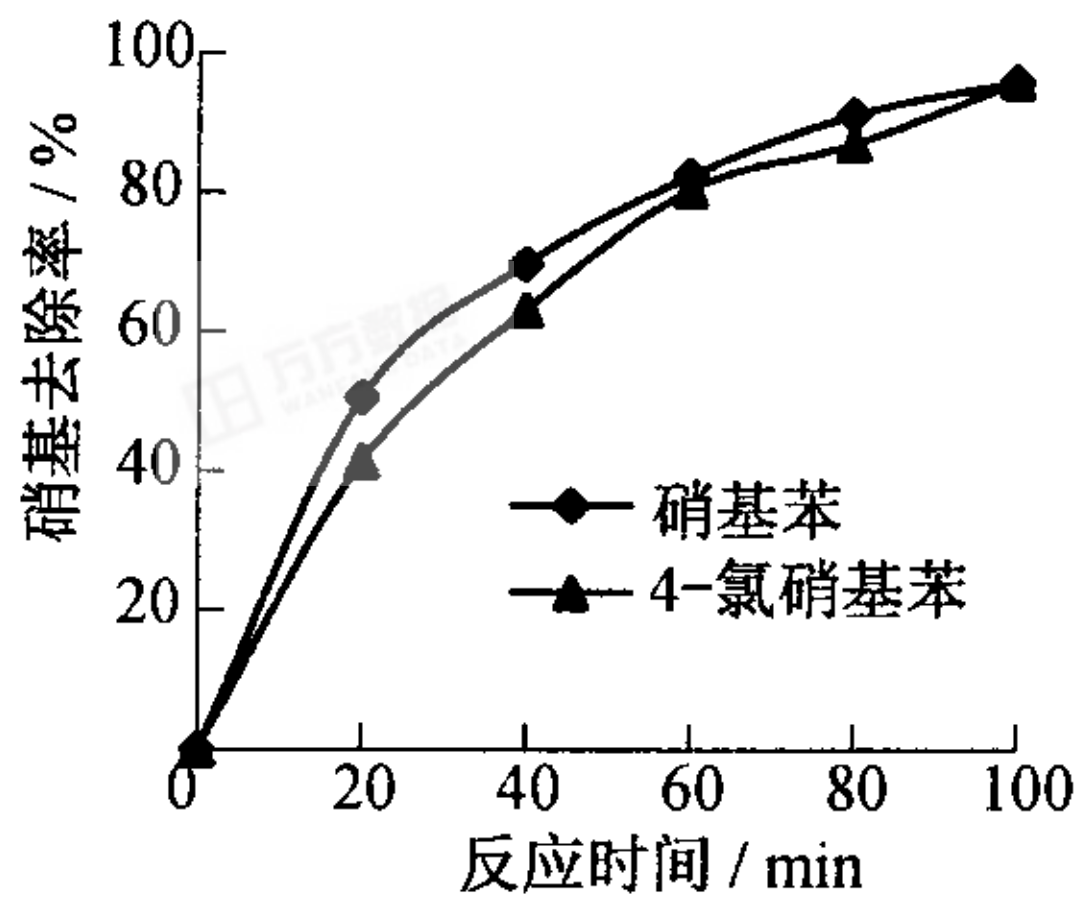


图 3 Fe-Cu 催化还原法对 5 号混合溶液的处理效果
Fig.3 Degradation effect of No.5 mixture solution by catalyzed Fe-Cu process

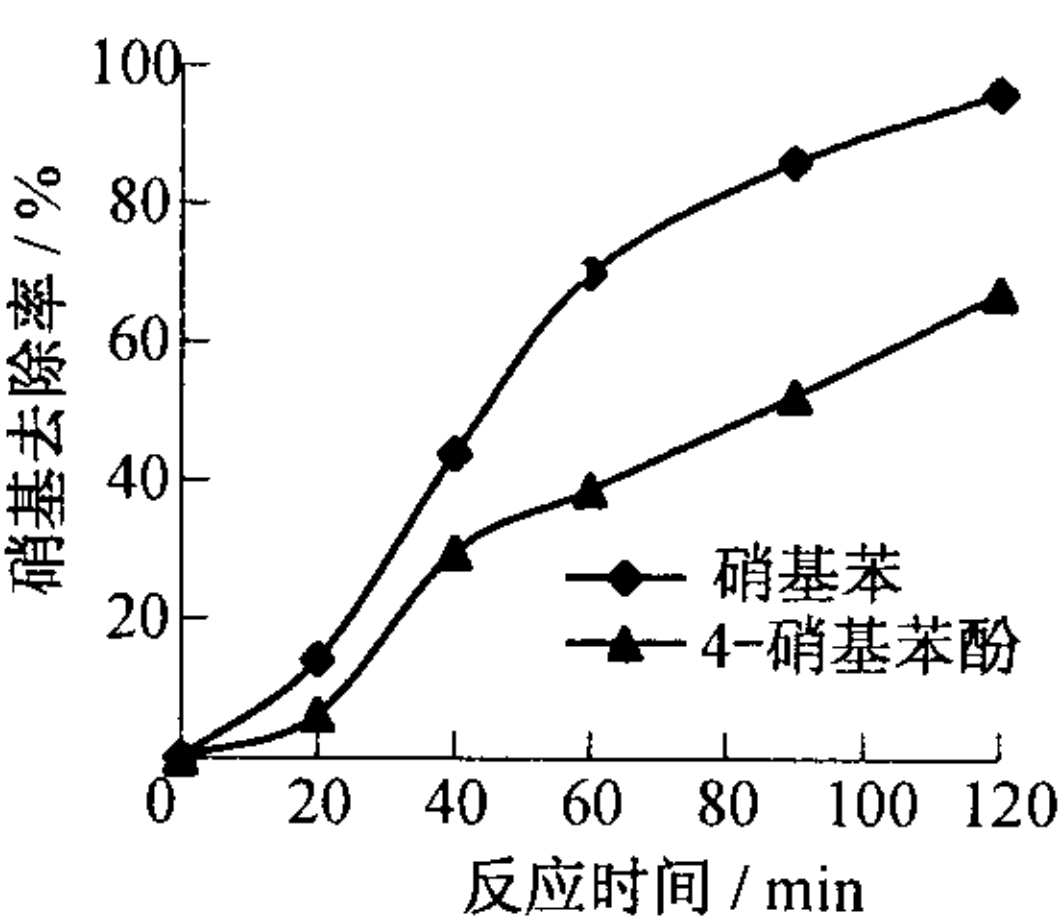


图 4 Fe-Cu 催化还原法对 6 号混合溶液的处理效果
Fig.4 Degradation effect of No.6 mixture solution by catalyzed Fe-Cu process

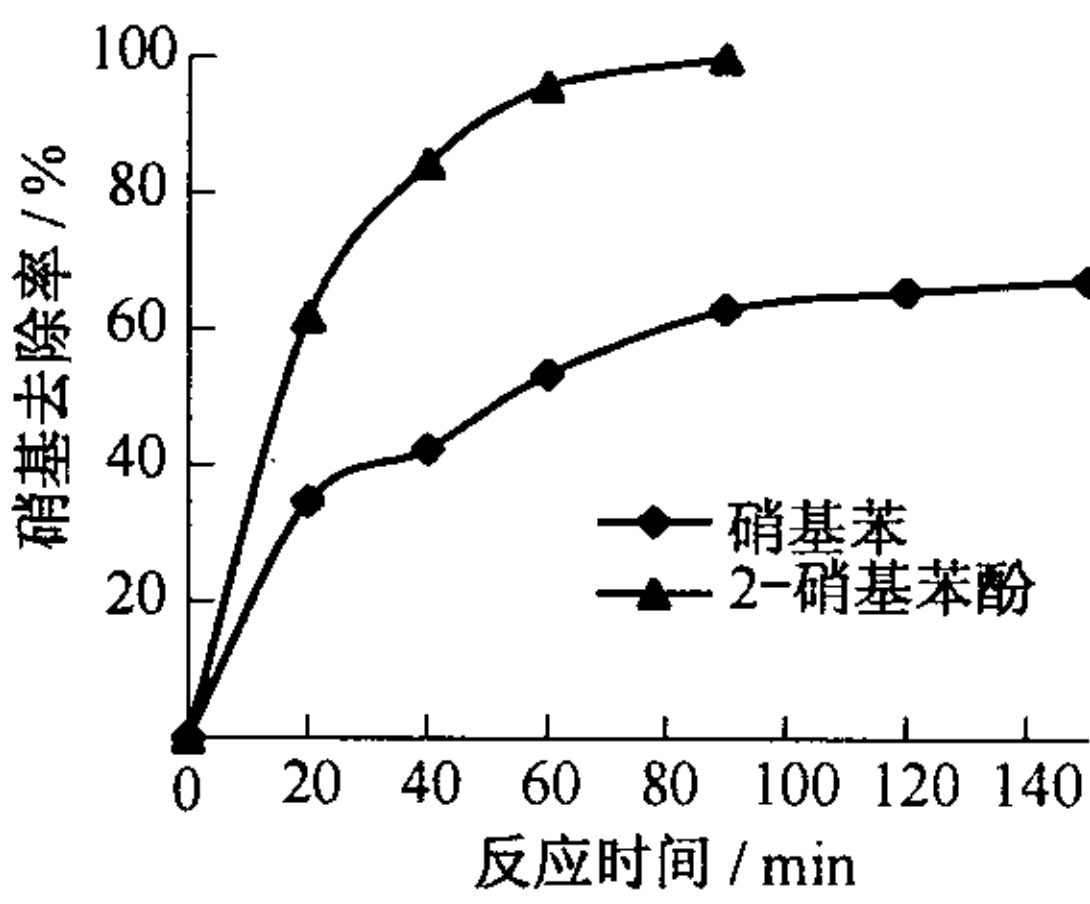


图 5 Fe-Cu 催化还原法对 7 号混合溶液的处理效果
Fig.5 Degradation effect of No.7 mixture solution by catalyzed Fe-Cu process

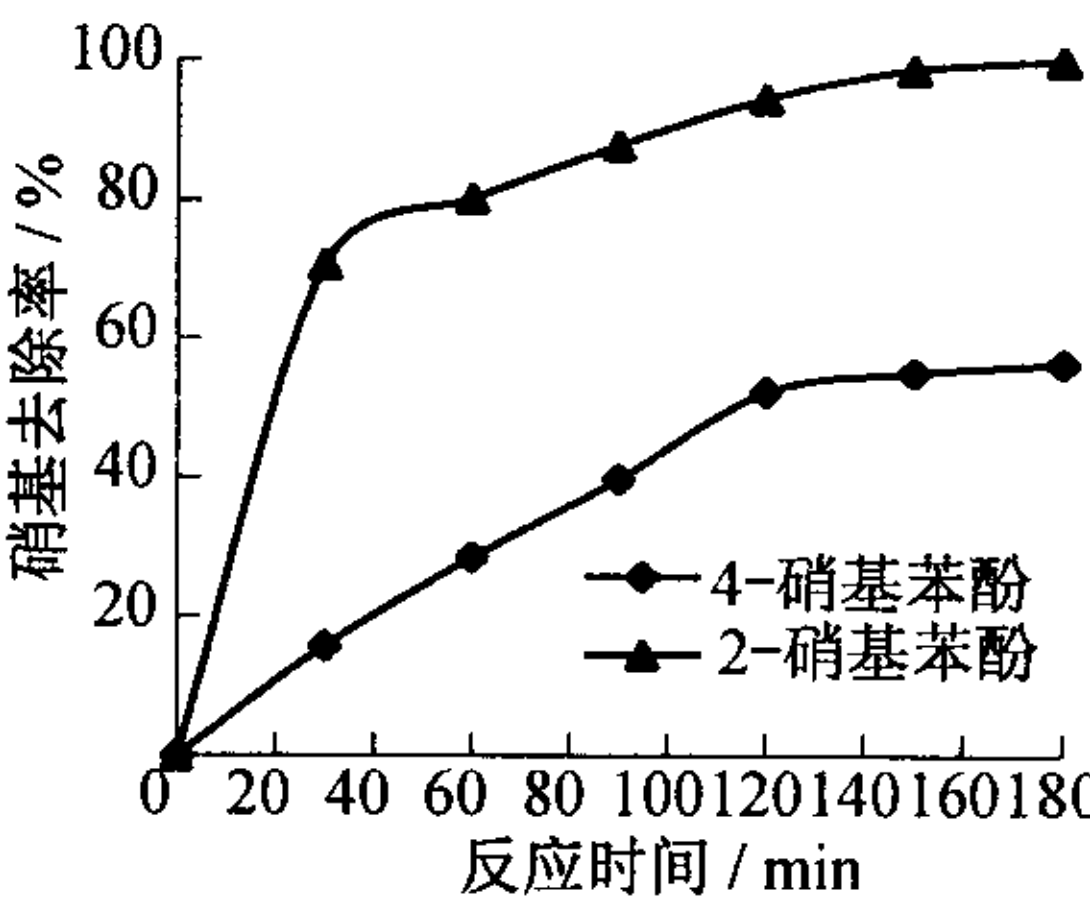


图 6 Fe-Cu 催化还原法对 8 号混合溶液的处理效果
Fig.6 Degradation effect of No.8 mixture solution by catalyzed Fe-Cu process

表 3 不同组合测试结果对比

硝基苯类化合物	模拟废水编号	反应速率常数 k/min^{-1}	拟合度 R^2
硝基苯	1	0.054 4	0.980 4
	5	0.030 9	0.993 9
	6	0.023 5	0.939 9
	7	0.009 1	0.963 2
4-氯硝基苯	2	0.037 2	0.962 3
	5	0.028 7	0.968 0
4-硝基苯酚	3	0.013 9	0.951 8
	6	0.008 7	0.977 7
	8	0.005 2	0.957 3
2-硝基苯酚	4	0.012 3	0.939 6
	7	0.050 5	0.991 7
	8	0.020 8	0.956 5

由图3~5和图1的实验结果(表3)可以发现,在硝基苯溶液中加入第2种硝基苯类化合物时,它们均会对硝基苯的降解产生一定的抑制作用,其抑制作用大小为:2-硝基苯酚>4-硝基苯酚>4-氯硝基苯.对于硝基苯、4-氯硝基苯、4-硝基苯酚三种物质来讲,当以混合状态存在时,各自的降解速率均比其单独存在时的慢,但对于2-硝基苯酚化合物来说,结果恰好相反,即当以混和状态存在时其降解速率比单独存在时的快.

为了验证2-硝基苯酚化合物降解过程中的反常现象,本文对8号双组分模拟废水进行实验(图6).结果发现,无论是在低质量浓度还是高质量浓度混合溶液中,2-硝基苯酚均抑制了其他硝基苯类化合物的降解速率,而本身的降解速率反而有一定程度的增加.

2.3 机理探讨

污染物共存状态下,各组分降解速率存在相互影响的现象,主要是因为硝基苯类物质的催化还原过程是发生在溶液/界面上的非均相反应,污水处理剂表面活性点位的多少、反应物(产物)的扩散速率和表面反应速率都直接影响总反应速率的快慢.在处理剂(铁屑和铜)固定的条件下,污染物的表面反应速率和扩散速率是影响总反应速率的主要因素.也就是说,当一种污染物的扩散速率越快,表面反应速率越慢时,它对其他种类污染物的总反应速率影响越大.

从文献[7-8]可以看出,硝基苯类化合物在水中扩散速率的大小顺序依次为:2-硝基苯酚>硝基苯 $\approx$ 4-硝基苯酚>4-氯硝基苯.本课题组的研究成果表明,单一组分硝基苯类化合物的表面反应速率大小依次为:硝基苯>4-氯硝基苯>4-硝基苯酚>2-硝基苯酚.因此,双组分混合状态下,另一种物质对硝基苯降解速率的影响顺序为:2-硝基苯酚>4-硝基苯酚>4-氯硝基苯.

2-硝基苯酚的扩散速率比较大,首先占据了反应位置,然后通过表面反应进行自身降解或通过偶合反应与其他化合物进行协同降解,所以,当以混和状态存在时其降解速率反而比单独存在时快些.

3 结论

(1) 硝基苯类化合物在Fe-Cu和铁屑体系中主要发生还原反应,并且两种体系对单一组分硝基苯类化合物的还原降解均符合准一级反应动力学.铜可以催化铁屑法对硝基苯的还原.

(2) 双组分混合状态下,硝基苯类化合物各自

的Fe-Cu催化还原降解反应仍符合准一级反应动力学.对于硝基苯、4-氯硝基苯、4-硝基苯酚三种物质来讲,当以混合状态存在时,各自的降解速率均比其单独存在时的慢,但对于2-硝基苯酚化合物来说,结果恰好相反,即无论是在低质量浓度还是高质量浓度混合溶液中,其本身的降解效果反而有一定程度的提高.

(3) 在混合溶液中,若一种硝基苯类化合物的扩散速率越快,表面反应速率越慢时,它对其他硝基苯类化合物的Fe-Cu催化还原反应速率抑制作用越大.第2种污染物的加入对硝基苯催化还原降解产生的抑制作用强弱为:2-硝基苯酚>4-硝基苯酚>4-氯硝基苯.

参考文献:

- [1] Agrawal A, Tratnyek P G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(1): 153.
- [2] Scherer M M, Johnson K M, Westall J C, et al. Mass transport effects on the kinetics of nitrobenzene reduction by iron metal[J]. Environ Sci Technol, 2001, 35(13): 2804.
- [3] 李宁林, 何文英, 李永栋, 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.
LI Ninglin, HE Wenying, LI Yongdong, et al. “Micro electrolyte-UASB-PACT” treatment of high concentration wastewater containing nitrobenzene compounds[J]. Environmental Engineering, 2002, 20(3): 23.
- [4] 樊金红, 徐文英, 高廷耀, 等. 硝基苯废水的预处理技术[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(1): 8.
FAN Jinhong, XU Wenying, GAO Tingyao, et al. Methods of pre-treating wastewater containing nitrobenzene[J]. Environmental Pollution and Control, 2005, 27(1): 8.
- [5] 樊金红, 徐文英, 高廷耀. Fe-Cu微电池电解法预处理硝基苯废水[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33(3): 334.
FAN Jinhong, XU Wenying, GAO Tingyao. Application of Fe-Cu micro-electrolysis technology to nitrobenzene containing wastewater pre-treating[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2005, 33(3): 334.
- [6] 樊金红. Fe-Cu催化还原法处理硝基苯类废水的机理及应用[D]. 上海: 同济大学环境科学与工程学院, 2005.
FAN Jinhong. The mechanism study on the treatment of nitrobenzene compounds wastewater by the catalyzed Fe-Cu process and its application[D]. Shanghai: School of Environmental Science and Technology, Tongji University, 2005.
- [7] Devlin J F, Klausen J, Schwarzenbach R P. Kinetics of nitroaromatic reduction on granular iron in recirculating batch experiments[J]. Environ Sci Technol, 1998, 32(13): 1941.
- [8] Riefler R G, Smets B F. Enzymatic reduction of 2, 4, 6-trinitrotoluene and related nitroarenes: kinetics linked to one-electron redox potentials[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 3900.

(编辑: 张弘)