

催化铁内电解法预处理硝基苯废水

樊金红¹, 徐文英², 高廷耀²

(1.同济大学环境工程学院, 上海 200092; 2.同济大学城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

摘要:在传统的铁炭内电解反应器中加入铜,对硝基苯废水进行预处理,可以使废水中的硝基苯转化为苯胺,从而提高废水的可生化性。结果表明,在中性和弱碱性条件下,催化铁内电解法对硝基苯废水的处理效果明显优于铁屑内电解法。本文还研究了催化内电解法的影响因素。

关键词:硝基苯;内电解;催化剂;影响因素

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

文章编号:1000-3700(2005)05-0058-04

本实验采用催化铁内电解法对硝基苯废水进行预处理,为进一步优化硝基苯的微电解处理工艺提供理论和实验依据,充分发挥微电解技术的优势并拓展其应用范围。

1 实验部分

1.1 实验材料和条件

废铁屑(取自同济大学机械厂),皂洗除油后用清水洗净。催化剂为纯铜(市售薄片),剪成细条形备用。静态小试废水采用蒸馏水配制,循环伏安扫描采用二次蒸馏水,实验所用药品均为AR级。

1.2 实验方法

将上述铁屑和铜条按一定比例(10:1,w%)混合均匀后,置于广口试剂瓶中,倒入待处理的废水,在厌氧条件下,恒温震荡反应一定时间(HGY-A型摇瓶柜,转速140r/min,除测定处理温度影响的实验之外,其余均恒温25℃),取样过滤稀释后进行测定。

以石墨电极和自制的铜电极为工作电极,电极表面积分别为1.33cm²、1.44cm²,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极组成三电极电解池,支持电解质为无水硫酸钠,浓度为0.1mol/L。向溶液(二次蒸馏水配制)中通入氮气除氧稳定后,控制扫描速度为4v/s,在常温下绘制硝基苯溶液的循环伏安图。

1.3 分析方法

采用756MC紫外-可见分光光度计在200~400nm波长范围内分别对稀释相同倍数的原水和

处理后水样进行吸光度扫描,经质子化后^[5],在硝基苯的主吸收波长(268.5nm)处测定吸光度,确定硝基苯的转化规律和转化率。

2 结果与讨论

2.1 催化铁内电解法转化硝基苯的途径

取一定体积浓度为1400mg/L左右的硝基苯废水(pH=7.5),倒入装有填料B的试剂瓶中,震荡反应一定时间,取样过滤稀释100倍后,绘制出样品在200~400nm的吸收光谱(包括原样稀释100倍后的吸收光谱),见图1。

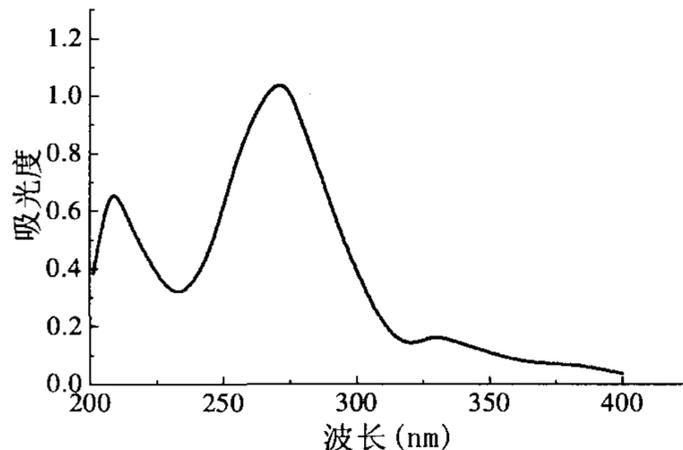


图1a 硝基苯的紫外光谱

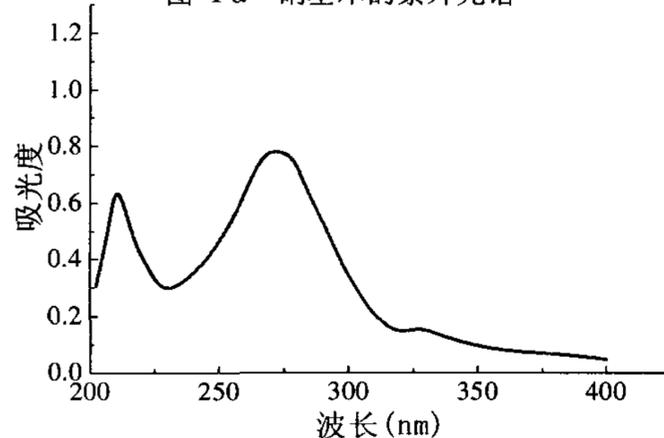


图1b 产品的紫外光谱(20min时)

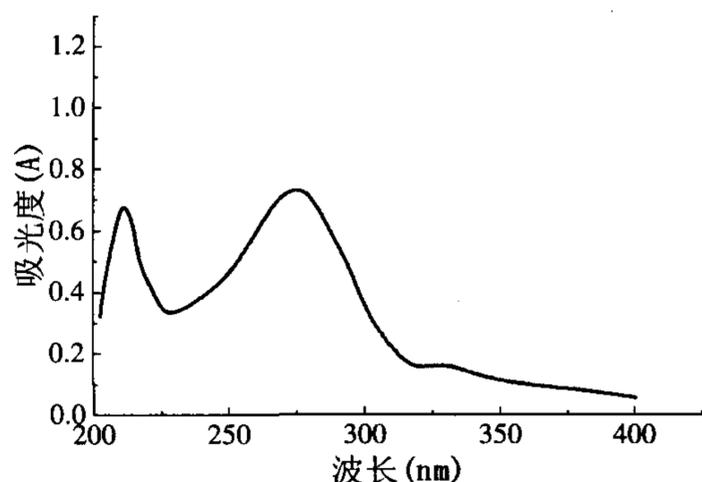


图 1c 产品的紫外光谱(40min时)

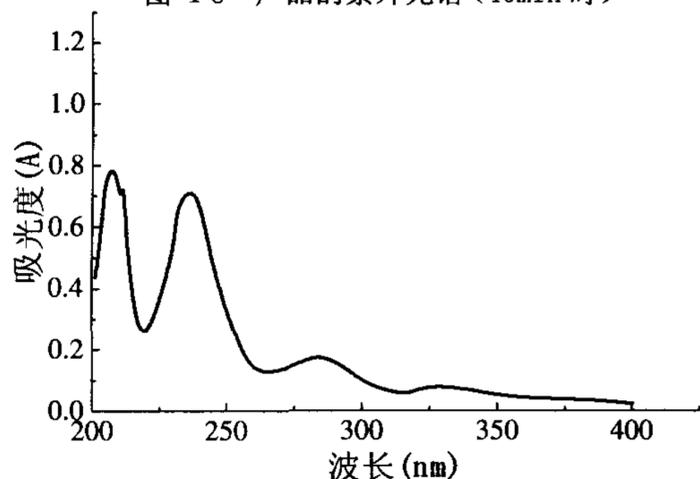


图 1d 苯胺的紫外光谱

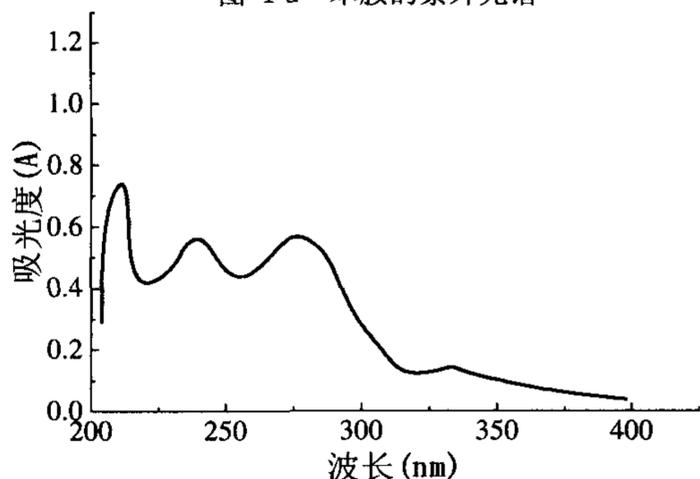


图 1e 产品的紫外光谱(90min时)

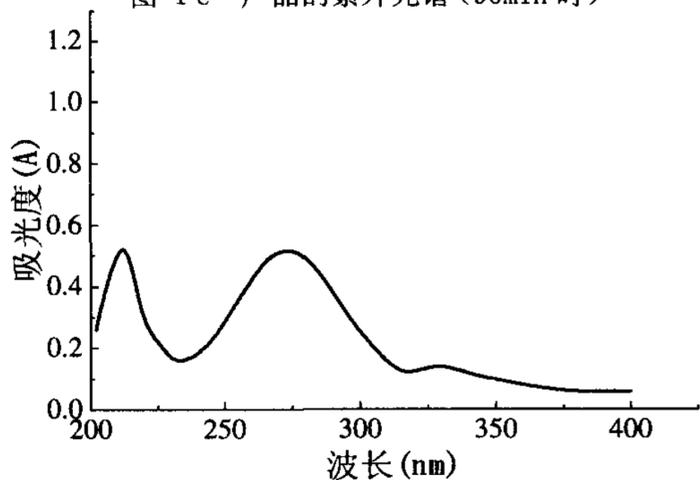


图 1f 酸化产品的紫外光谱(90min)

图 1 催化铁内电解法处理硝基苯的途径

从图 1 看出,硝基苯在水中的最大紫外吸收波长为 268.5nm,苯胺的紫外吸收峰有两个, $\lambda_{\max}=230\text{nm}$ 和 $\lambda_{\max}=280\text{nm}$ 。在 40min 之前,反应产物的紫外吸收光谱形状与原样基本一致,没有新峰出现, λ_{\max} 仍在 268.5nm 附近,只是吸收强度有所降低;反应到了 90min 时,产物的吸收光谱中出现了新的特征峰($\lambda_{\max}=233\text{nm}$),且 268.5nm 处的吸收峰移

到了 270nm 处,产物经 0.1mol/L H_2SO_4 质子化后, $\lambda_{\max}=233\text{nm}$ 处的吸收峰消失,270nm 处的特征吸收重新回到 268.5nm 处,且强度降低,证明反应产物是苯胺^[1]。

图 1 表明,硝基苯的催化内电解过程为:硝基苯首先从溶液主体扩散到电极表面,接着,吸附到电极表面的硝基苯发生 6 电子的还原反应,即由硝基苯还原为苯胺,这与文献用零价铁还原硝基苯化合物的报道一致^[2-3],但紫外光谱没有检测出中间产物,故硝基苯的催化内电解的还原过程以图 2 示意^[2]。

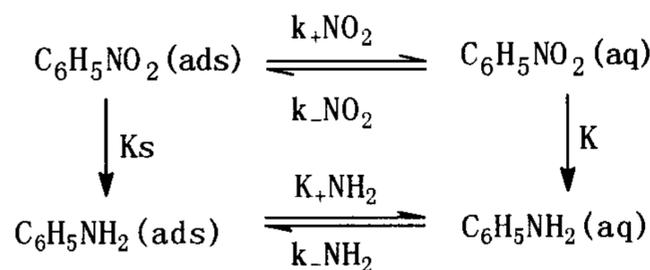


图 2 硝基苯在电极表面的吸附-还原机理

2.2 铁内电解预处理和本方法处理效果的比较

2.2.1 循环伏安扫描研究

图 3 为不同 pH 条件下, $0.8 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 硝基苯溶液在铜(1)和石墨(2)电极上的循环伏安图。图 3 显示,硝基苯在铜电极上出现了明显的还原峰,且它们的还原电位比析氢电位更正,表明硝基苯能在铜电极上被直接还原,且反应比水的电解更容易发生。当溶液的初始 pH 呈酸性和碱性时,硝基苯的还原电位向正方向移动,峰电流明显增大,说明硝基苯在铜电极上的直接电还原反应在碱性条件下效果较好。当溶液初始 pH 呈酸性时,硝基苯还原电流较大,同时,析氢电流也较大,析氢电位正移,说明硝基苯在铜电极上的直接电还原反应和水的电解之间存在竞争。相应条件下,硝基苯在石墨电极上没有还原峰,表明硝基苯在石墨电极上不能发生直接还原反应,而是通过水电解和其它电极产物使硝基苯发生还原。

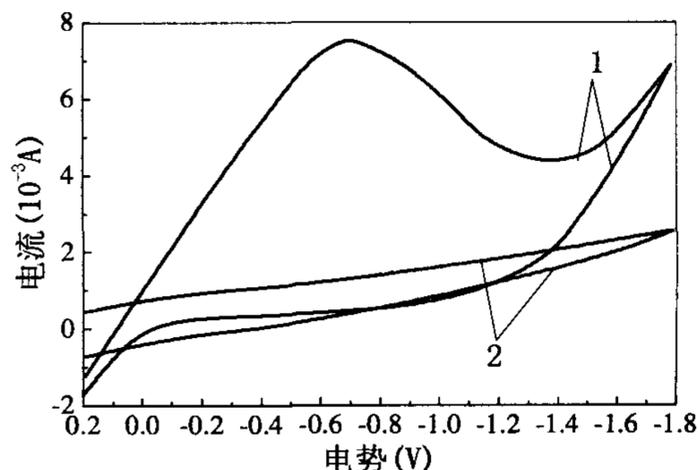


图 3a 酸性溶液

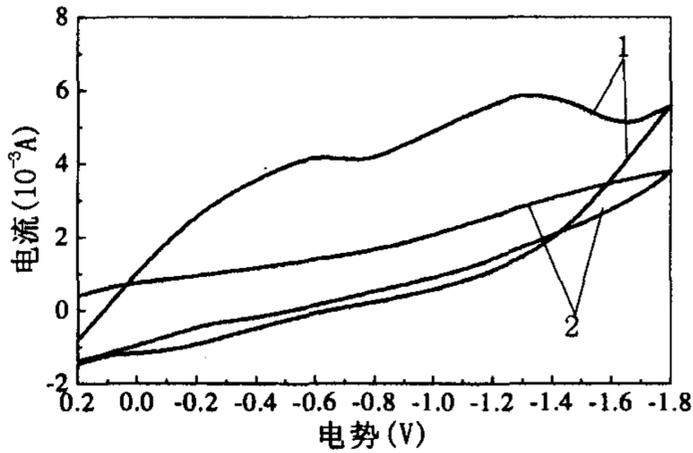


图 3b 中性溶液

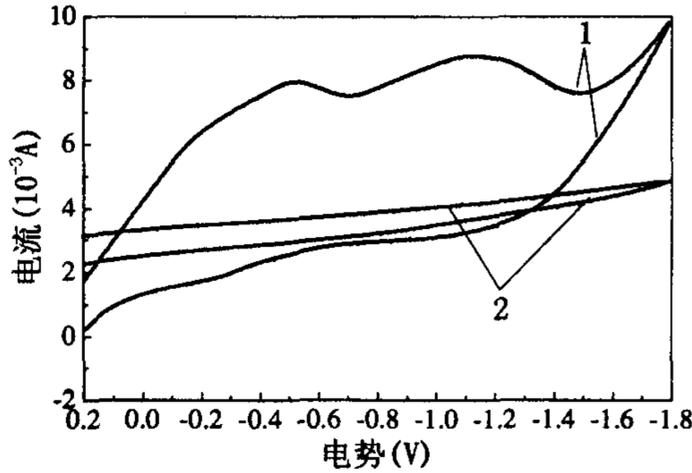


图 3c 碱性溶液

图 3 硝基苯在不同电极上的循环伏安图

图 3 初步说明,铜作为处理剂的一个组分,除了和铁形成原电池,发生电极反应,通过电极产物使硝基苯发生间接电还原,还能使硝基苯在其表面直接发生还原反应,提高电化学反应速率,但废水处理的实际效果还取决于反应物质在电极表面的吸附情况、在溶液中的扩散过程等综合因素。因此,本文还通过静态小试对两种方法的实际处理效果进行了比较。

2.2.2 铁内电解预处理和本方法处理效果的比较

取两份相同质量的铁屑,第一份不加铜(填料 A);第二份按铜、铁质量比为 0.1(填料 B)。将两份填料充分混合,分别放入两个试剂瓶,然后倒入相同体积,浓度约为 250mg/L 的自配硝基苯废水(原废水 pH=7.5),震荡反应一定时间,取样过滤稀释 10 倍后测定硝基苯的转化率。处理效果见图 4。由图 4 看出,催化剂对硝基苯的还原反应有较大影响。弱碱性条件下(pH=9.5),本方法的处理效果较好,预处理时间明显缩短;中性条件下(pH=7.5),本方法的处理效果也比铁内电解法高出约 20 个百分点;酸性条件下(pH=3.0),二者的处理效果相当,30min 内硝基苯的转化率均达到 100%。

图 4 进一步表明,催化剂可以改善铁内电解法处理硝基苯的效果,尤其是改善了碱性条件下处理效果较差的缺点。然而,催化内电解处理效果的优劣是多种相关因素综合作用的结果,为了充分发挥

催化内电解技术的优势,以下将对催化内电解法处理中性条件下硝基苯废水的影响因素作进一步研究。

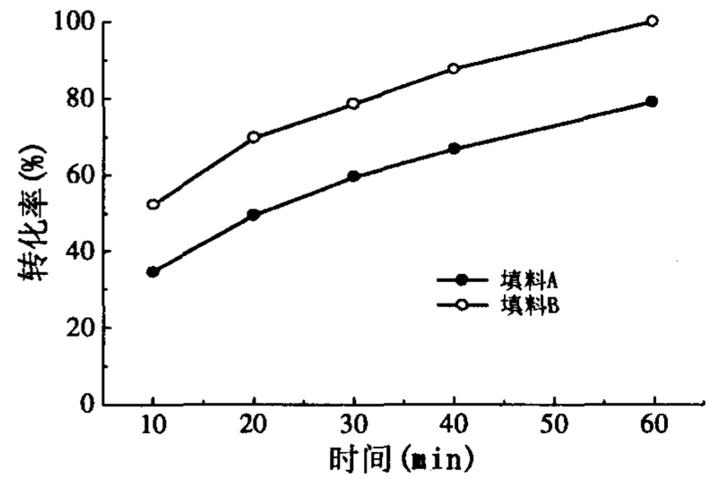


图 4(a) pH=7.5

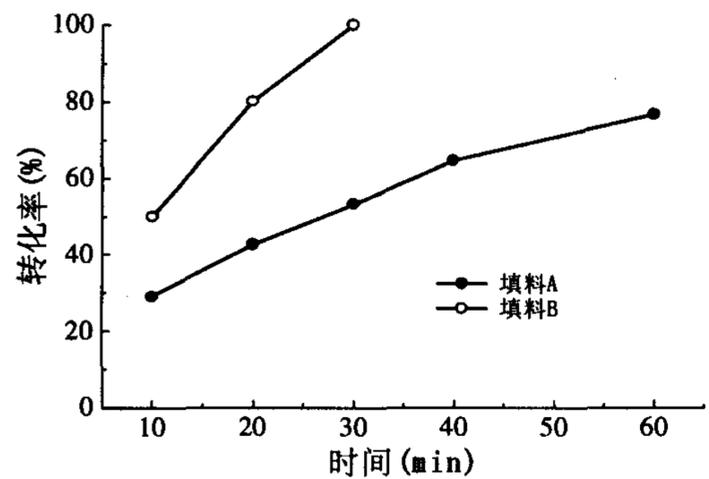


图 4(b) pH=9.5

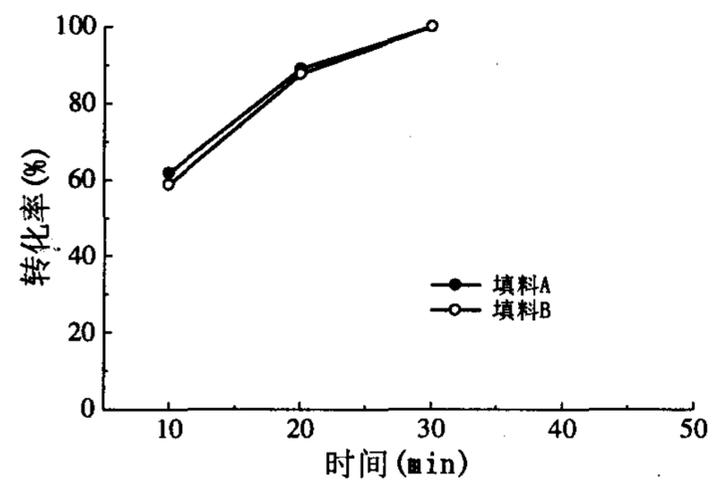


图 4(c) pH=3

图 4 铁内电解法和本方法处理效果比较

2.3 温度对催化铁内电解法处理硝基苯的影响

取同样体积浓度为 1900mg/L 的硝基苯废水(原

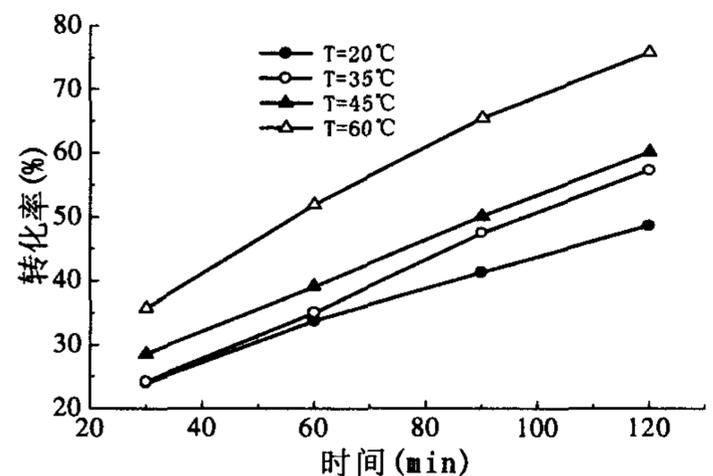


图 5 温度对硝基苯转化率的影响

废水 pH=7.5), 分别在 20°C、35°C、45°C、60°C 的条件下, 震荡反应一段时间, 取样过滤稀释 100 倍后测定吸光度, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, 提高废水的处理温度可以改善硝基苯废水的处理效果, 但在中常温范围 (20°C~45°C) 内, 处理温度的提高对提高微电解处理效果并不显著, 直到温度达到 60°C 的高温时, 处理效果才有比较明显的改善。

2.4 电解质对催化铁内电解法处理硝基苯的影响

取同样体积浓度为 1900mg/L (原废水 pH=7.5) 的硝基苯废水, 分别在不加电解质和加入 0.02mol/L 电解质 (CuSO₄、NH₄Cl、Na₂SO₄) 的条件下, 震荡反应一段时间, 取样过滤稀释 100 倍后测定吸光度, 结果如图 6 所示。

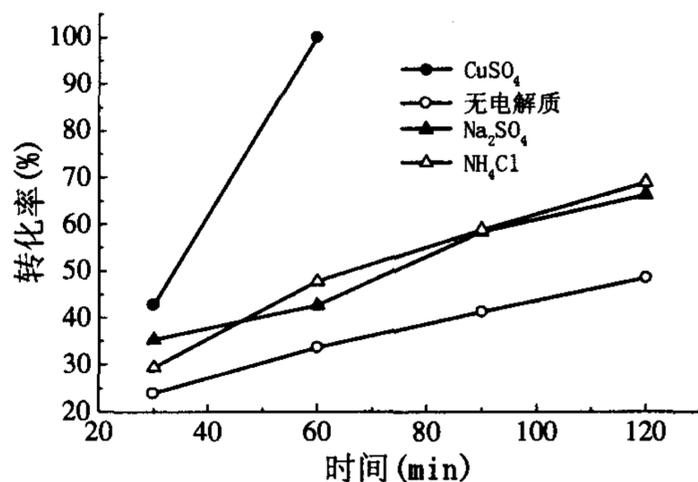


图 6 电解质对硝基苯转化率的影响

由图 6 可以看出, 加入电解质后硝基苯的转化率有所提高, 平均提高 10% 左右 (CuSO₄ 除外), 电解质的种类对处理效果影响不大。这是因为, 催化铁内电解里起主要作用的是原电池作用, 加入电解质以后, 溶液里的离子增多, 从而增强了溶液的导电

性能, 促进了原电池反应的进行, 提高了处理效率。CuSO₄ 所起的独特效果, 是因为它不仅增强了溶液的电导率, 更重要的是 Cu²⁺ 的加入, 相当于铁屑镀铜, 直接促进了原电池效应。因此, 从理论上讲, 在废水中加可溶性的盐类 (电解质), 都能够促进反应的进行; 电位比 Fe 高的金属离子都可促进铁的腐蚀溶解, 提高反应处理效率。

3 结 论

催化铁内电解法预处理硝基苯废水, 是将硝基苯还原为苯胺, 是多种作用综合效应的结果。除了通过电极产物使硝基苯发生间接电还原以外, 还能使硝基苯在其表面直接发生得电子还原反应, 且其反应在碱性条件下效果较好, 从而改善了铁内电解法仅适用于处理低 pH 值硝基苯废水的缺点。

提高进水水温可以改善硝基苯废水的催化内电解处理效果, 但在中常温条件下, 效果不显著, 因此, 微电解反应可在进水水温下进行, 不作水温的调整。

加入电解质可以提高催化铁内电解的处理效果, 普通电解质种类对处理效果的影响不大, 促进 Fe 溶解的金属离子可以大大提高其处理效果。

参考文献:

- [1] 王咏梅等. 紫外光谱多元线性回归法同时测定硝基苯与亚硝基苯和苯胺[J]. 理化检验 - 化学分册, 1997, 33(1): 16-17.
- [2] 沙耀武等. 含硝基苯或硝基氯苯的废水处理研究[J]. 精细化工, 1996, (5): 57-58.
- [3] Agrawal A., et al. Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 153-160.

CATALYZED IRON INNER ELECTROLYSIS METHOD FOR PRE-TREATING NITROBENZENE WASTEWATER

Fan Jin-hong, Xu Wen-ying, Gao Ting-yao

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. The National Engineering Research Center for Urban pollution Control, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Adding some copper in iron scraps to treat nitrobenzene wastewater results in a high transformation of nitrobenzene into aniline. Consequently, the biodegradation ability of nitrobenzene waste-water is improved greatly. The results indicate that the catalyzed iron inner electrolysis method excels considerably the traditional method in performance under neutral and alkaline conditions. Meanwhile, the factors affecting the efficiency of this method were also studied.

Key words: Nitrobenzene; inner electrolysis; catalyst; affecting factors