

· 水污染防治 ·

铁内电解法处理硝基苯类废水的机理与展望

Mechanism and Prospect of Inner Electrolysis Technology in Treating Nitro Aromatic Compounds

樊金红¹ 徐文英² 高廷耀²

(1. 同济大学环境科学与工程学院 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 硝基苯类化合物是广泛应用的化工原料,目前它们已造成了严重的环境污染,并危及人体的健康。利用内电解法处理环境污染物的方法目前倍受青睐,本文介绍了内电解法处理硝基苯类废水的作用机理、硝基苯类化合物的转化途径,概述了内电解法去污的影响因素,探讨了其发展动向。

关键词 内电解 硝基苯 作用机理 影响因素

Abstract Nitro aromatic compounds(NAC_s)are widely used as raw materials in many industrial processes. Consequently,these compounds are found as water pollutants as a result of their release in industrial wastewater and do harm to the health of human being. In these days,a great deal of interest in the inner electrolysis technology has been created by contemporary concerns with treating environmental pollutants. In this paper,the mechanism of NAC_s treated by inner electrolysis and transformation pathways for NAC_s were both introduced,and the influence factors on the reduction of NAC_s by inner electrolysis was outlined. Finally,the future development trends of the technology was reviewed.

Key words Inner Electrolysis NAC_s Mechanism Influence Factor

硝基苯类化合物是工业上的一类重要的硝化产物,广泛用于国防、纺织、印染、炸药、制革、农药和医药等工业之中。随着工业的迅猛发展,生产废水的排放给环境造成严重的污染。它们种类多而复杂,在美国 EPA 所列 129 种优先污染物中占几十种之多,而且对生物的毒性很大,具有“三致作用”。目前,国内外对硝基苯废水的处理大多采用活性炭吸附、萃取、高级氧化等物理化学方法,这些方法通常有成本高、引起二次污染等问题。因此对于这类难降解有机废水经济、实用新技术的研究,仍是当前的热点。近年来,内电解法新技术在这类难降解有机工业废水处理方面的研究十分活跃,它对此类废水所表现出的较高的色度去除率,以及可以大大提高废水的生物降解性,作为生物处理的有效预处理方法引起了人们越来越大的兴趣。

在国内外有关内电解的文献中,所采用的反应

材料主要是铁屑,取自机械加工的废料,来源广泛,使用方便。因此,铁内电解法还具有能以废治废、不消耗能源、不需复杂的处理装置等优点。

1 铁内电解法去污原理

废水的铁内电解法是基于金属腐蚀溶解的电化学原理,即利用两种具有不同电极电位的金属或金属和非金属相互接近,浸没在导电性的溶液(废水)中形成原电池,并产生电场。借助电场作用,使废水中的胶体粒子和杂质通过电极沉积、凝聚和氧化还原的电化学反应,使废水得到净化。

硝基苯类化合物中的 $-\text{NO}_2$ 为钝化基团,硝基苯环具有强的吸电子诱导效应和共轭效应,使苯环更加稳定。经内电解法处理后, $-\text{NH}_2$ 转化为 $-\text{NH}_2$,而 $-\text{NH}_2$ 为推电子基团,具有推电子效应,可逆的诱导效应和超共轭效应使苯环电子云密

收稿日期:2004-01-04

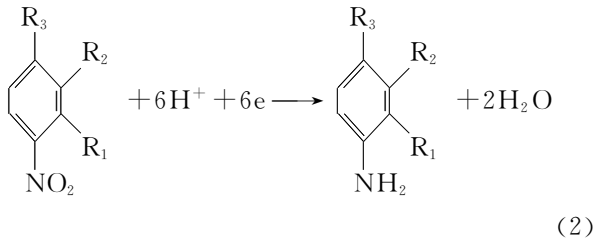
基金项目:国家高新技术研究发展计划(863 计划)研究项目子课题“高级催化还原技术与设备”,编号 202AA601270

作者简介:樊金红(1978-),女,山东省成武县人,博士研究生。

度增加,降低了苯环的稳定性,大大提高了废水的可生化性,达到预处理的效果。

1.1 Fe⁰-H₂O 体系中的腐蚀和反应

根据多年来建立的金属材料在水溶液中的腐蚀理论可知^[1],任何形式的腐蚀必定发生阳极反应和阴极反应。在 Fe⁰-H₂O 体系中,铁屑的溶解为废水中氧化物的还原提供所需要的电子^[2]。



水和溶解氧可能竞争阳极反应所提供的电子:



在上述电极反应的基础上,酸性、中性或弱碱性(pH<9)的废水中,转化硝基苯类污染物的主要还原剂是 Fe⁰、Fe²⁺、和 H₂。因此,硝基苯类化合物在 Fe⁰-H₂O 体系中的转化途径可能有 3 种^[3]:

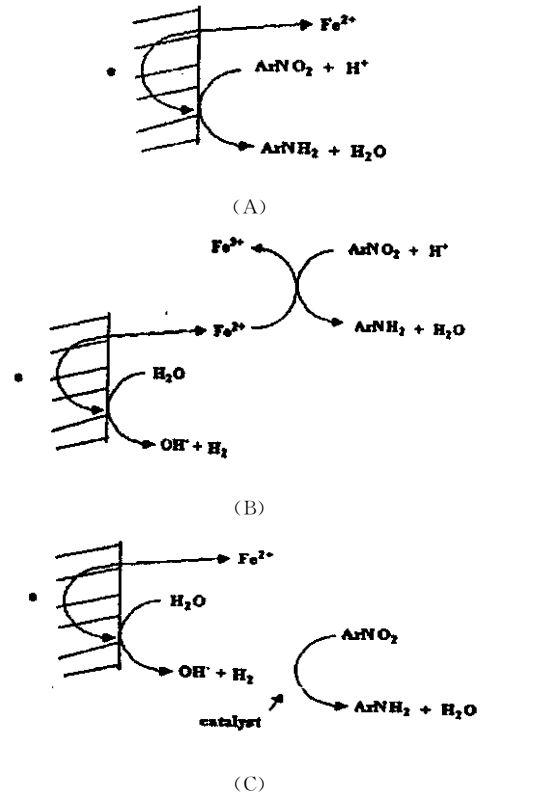
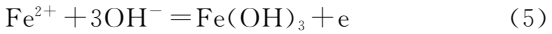


图 1 硝基苯类化合物在 Fe⁰-H₂O 体系中可能的转化途径

其一就是被吸附了的污染物在 Fe⁰ 表面的得电子还原反应(图 1A),这与 Fe⁰ 的腐蚀溶解直接偶合,该反应在监测硝基物的含量中得到了应用^[4];Fe⁰ 的腐蚀溶解所产生的溶解性 Fe²⁺ 提供了第二种转化途径(图 1B),但 Fe²⁺ 作为还原剂的还原反应的速率较慢^[5],此转化途径的贡献相对较小;第三种途径涉及到 H₂ 诱发的还原反应(图 1C),但在缺乏有效催化剂时 H₂ 的还原性并不能很好的体现出来,然而,如果在水溶液中存在一些金属(例如 Fe⁰ 等),由 H₂ 诱发的快速还原反应还是可以实现的,因为 Fe⁰ 的表面、缺陷以及水溶液中的其它固相的表面等都可以提供催化功能。Francis Cheng 等^[6] 认为在特定的 pH 区间内第二种转化途径还可能是方程(5)反应所引起的:



一般认为,用铁屑法处理废水时所得到的处理效果,是以上诸项协同作用的结果。其中,Fe⁰ 在污染物的还原中扮演了反应物和催化剂的双重角色。因此,探求反应机理,明确三种转化途径的相对重要性,对预测 Fe⁰-H₂O 体系内电解工艺的处理效果起着关键的作用。

1.2 硝基苯类化合物的还原机理

在厌氧条件下,硝基苯类化合物在 Fe⁰-H₂O 体系中的还原产物是相应的芳香胺,即硝基苯类化合物在 Fe⁰-H₂O 体系中的转化归结为硝基官能团的还原反应。因此,以下将以硝基苯为例阐述其反应途径,该反应的公认机理为^[7,8]:硝基苯首先在阴极表面得到 2 个电子还原为亚硝基苯,亚硝基苯继续获得 2 个电子还原为羟基苯胺,羟基苯胺获得 2 个电子在电极表面深度还原成苯胺。但在反应产物中仅检测到少量中间产物亚硝基苯和主产物苯胺,Agrawal 等^[8] 认为原因在于还原过程中存在各种物质在金属表面的吸、脱附和还原之间的竞争(图 1)。亚硝基苯作为中间产物在溶液中的出现,暗示了亚硝基苯的表面脱附比其还原为羟基苯胺的速度快得多。Agrawal 等还通过反应动力学的研究,证明了该表面反应的速率控制步骤为硝基苯向金属表面的传质过程。Klausen 等^[9] 发现了在室温下羟基苯胺极其不稳定,迅速氧化为稳定性较强的亚硝基苯,故亚硝基苯的含量应是样品收集之时羟基苯胺和亚硝基苯的含量之和。

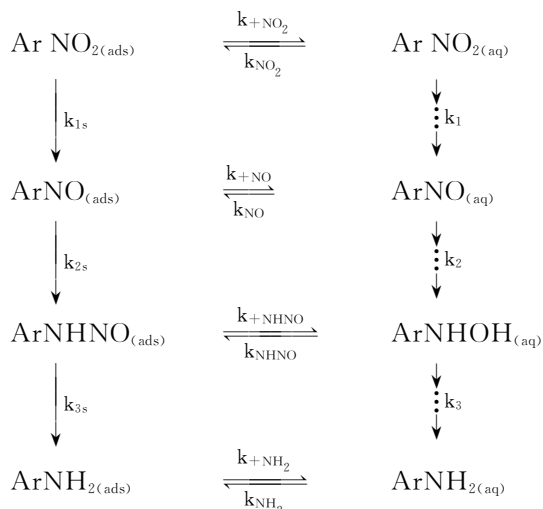
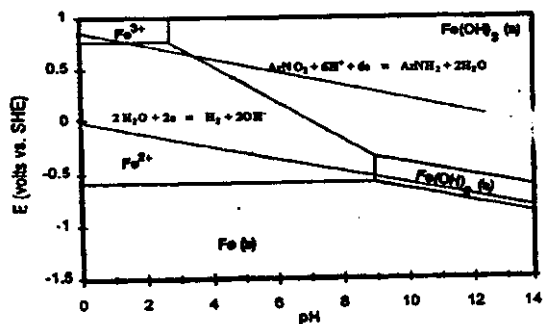


图2 物质在金属表面的吸附和还原竞争图解

2 内电解法的影响因素

2.1 pH 值的影响

在扩散控制条件下,进水 pH 越低,金属的腐蚀溶解越快;进水 pH 越高越有利于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的生成,可能会在金属表面形成沉淀层,阻碍金属的进一步溶解。当 $\text{pH} < 9$ 的时候,硝基苯的内电解还原过程遵循 1.1 中所介绍的原理,因此, pH 越低,电极反应进行的越快,越有利于内电解各种作用的实现。而当 $\text{pH} > 9$ 时硝基苯的内电解还原机理可能有所不同,Francis Cheng 等^[6]在对硝酸盐的内电解还原过程的研究中,发现当溶液的 pH 值升到 8.8 以上时,硝酸根离子转化为氨根离子的反应没有迅速减慢直至停止,而是进行的很好,他们解释为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 也是硝基苯还原的有效还原剂。

图3 $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的 $E - \text{pH}$ 图 ($[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5} \text{ M}$)

2.2 废水中杂质的影响

内电解法在长期运行后经常会出现效率下降的现象,可能是由于 Fe^0 表面活性降低所致,可以用腐蚀抑制促进竞争机制^[9]来解释。废水中氯化

物的存在可以减缓 Fe^0 的表面失活,硝酸盐却强烈影响了氯化物的作用,碳酸盐也可以促进 $\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O}$ 体系的还原作用,而 Fe^0 与硅酸盐的接触会导致表面迅速失活。

3 内电解法的发展动向

内电解技术以其处理效果显著、投资少、运行费用低、实用性强而被广泛地应用在研究和工程应用中也不断得到改进与完善,其发展方向有以下几种。

3.1 使用催化剂

$\text{Fe}^0 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中硝基苯类化合物的还原有三种可能的途径: Fe^0 的微电解还原作用、 Fe^0 的微电解还原作用和催化加氢作用。前两者均依赖于腐蚀微电池的效率,后者在很大程度上取决于金属催化剂的性质,而综合效应的所有作用又受到传质过程的影响。为此,选用合适的高电位金属材料可以起到阴极作用,强化微电解的阴极过程,还为加氢反应提供有效的催化表面,使用吸附富集作用较强的材料可以促进污染物向电极表面的传质过程,提高处理效果。姚杏明等^[10]在处理硝基苯胺系列废水时加入一特定金属催化剂,COD、色度的云浮除率分别达 70% 和 90% 以上。徐文英等人^[11]在传统的铁碳内电解反应器中加入了一定量的催化剂铜和改性沸石,大大提高了内电解法降解有机污染物的能力。

3.2 内电解法-Fenton 的组合

Fenton 法的核心是 Fe^{2+} 和 H_2O_2 , Fenton 反应中产生的 $\cdot\text{OH}$, 自由基和新生态 $[\text{O}]$ 具有很强的活性,能将多种有机物氧化为无机物。内电解出水中的 Fe^{2+} 作为 Fenton 的铁源,内电解处理后硝基苯类化合物的硝基转化为氨基,降低了苯环的稳定性,为其进一步氧化处理创造了条件。赵德明等人^[12]用 $\text{Fe}-\text{C}$ 内电解法+ H_2O_2 组合工艺处理对氯硝基苯废水时,控制 $\text{pH} = 3.0$,总停留时间 2h 以后,对氯硝基苯的转化率达到 83% 左右。

3.3 超声波-内电解法联合

硝基苯向电极表面的传质过程决定了硝基苯降解的速率,而超声空化能够改善传质效果,因此,二者耦合能否产生协同效果是值得研究的。Hui-ming Hung 等^[7]分别考察了硝基苯和苯胺的超声降解、内电解、超声波-内电解的反应速率。结

果发现, Fe^0 的存在对苯胺的超声降解没有什么影响,而大大提高了硝基苯的超声降解速度;超声波明显强化了硝基苯的内电解还原作用,原因是超声空化可以连续清洗、活化 Fe^0 的表面,促进反应物质从溶液相向 Fe^0 表面的传质速率。

3.4 内电解法—生物技术的耦合

单纯的铁碳内电解法虽然脱色效果好,但对 COD 处理效率低,一般不单独使用,多作为生物处理的预处理方法。因此,探索内电解法与生物技术的耦合也是国内外重视的技术。安立超等人^[13]利用“循环式电极反应固定床(CEFB)—兼性厌氧水解—投加粉末活性炭的活性污泥法(PACT)”组合工艺处理硝基苯生产废水。系统 15d 连续监测数据表明,COD、色度和硝基苯的总去除率分别达到 85.1%、98.7%和 95.9%以上。李宁林等^[14]利用“微电解—UASB—PACT”工艺处理高浓度硝基苯类废水,出水水质的指标均达到 GB8978—1996 一级标准,其中 COD 平均去除率达到 98%以上。

4 结论

厌氧条件下,经内电解法处理后,硝基苯类化合物转化为相应的胺类,大大提高了废水的可生化性,达到预处理的效果。内电解法的处理效率与金属的腐蚀溶解和污染物向电极表面的传质过程密切相关,因此,改变金属腐蚀和污染物传质条件的任何因素必将影响内电解法的处理效果。为进一步提高内电解的处理效果,搞清反应机理、明确影响因素,探索组合工艺,解决存在问题等等是今后研究与应用内电解技术的发展动向。

参 考 文 献

1. 魏宝明等,金属腐蚀理论及应用. 北京:化学工业出版社,1991.
2. Seunghee Choe, et al., Rapid Reductive Destruction of Hazardous Organic Compounds by Nanoscale Fe^0 . Chemosphere, 2001, 42: 367~372.
3. Matheson L. J., et al., Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 2045~2053.
4. 国家环保局. 水和废水监测分析方法(第三版). 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
5. Doong, R. A., et al., Chemosphere, 1992, 24: 958~967.
6. Cheng F., et al., Reduction of Nitrate to Ammonia by Zero-Valent Iron. Chemosphere, 1997, 35(11): 2689~2695.
7. Hui-ming Hung, et al., Kinetics and Mechanism of the Enhanced Reductive Degradation of Nitrobenzene by Elemental Iron in the presence of Ultrasound. Environ. Sci. Technol., 2000, 34: 1758~1763.
8. Agrawal A., et al., Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 153~160.
9. Klausen J., et al., Influence of Solution Composition and Column Aging on the Reduction of Nitroaromatic Compounds by Zero-Valent Iron. Chemosphere, 2001, 44: 511~517.
10. 姚杏明等. 微电解催化氧化处理对硝基苯胺系列废水. 环境工程, 2001, 19(3): 26~27.
11. 徐文英等. 催化铁内电解法处理难降解有机废水. 上海环境科学, 2003, 22(6): 402~405.
12. 赵德明等. $\text{Fe}-\text{C}$ 微电解法 + H_2O_2 组合工艺处理对氯硝基苯废水. 城市环境与城市生态, 2002, 15(1): 32~34.
13. 安立超等. 硝基苯生产废水高效处理工艺研究. 南京理工大学学报, 2003, 27(1): 88~92.
14. 李宁林等. “微电解—UASB—PACT”工艺处理高浓度硝基苯类废水. 环境工程, 2002, 20(3): 23~24.
15. roethylene Degradation by a Recombinant Pseudomonad Expressing Toluene ortho-Monooxygenase in a Fixed-Film Bioreactor Biotec & Bioeng. 1998, 59: 40~51.
16. C. Alonso, X. Zhu, M. T. Suidan et al. Mathematical Model for The Biodegradation of VOCs In Trickling Bed Biofilters. Wat. Sci. Tech. 1999, 39(7): 139~146.
17. W. J. H. Okkerse, S. P. P. Ottengraf et al Biomass Accumulation and Clogging in Biotrickling Filters for Waste Gas Treatment—Evaluation of a Dynamic Model Using Dichloromethane as a Model Pollutant Biotechnol Bioeng. 1999, 63(4): 418~430.
11. Ming-Shean Chou and Shih-lim Wu Bioconversion of Dimethylformamide in Biofilters J. Air & Waste Manage. Assoc. 1998, 48: 306~316.
12. Hekmat D. et al. Modeling of Biodegradation Processes in Trickle-bed Bioreactor. Chem. Eng. Sci., 1994, 49(24A): 4327~4345.
13. Christos J. Mpanias, Basil C. Baltzis An Experimental and Modeling Study on the Removal of Monochlorobenzene Vapor in Biotrickling filters Biotechnol. Bioeng. 1998, 59(3): 323~343.
14. Adam K. Sun, Juan Hong, Thomas K. Wood Modeling Trichlo-

(上接第 3 页)