

零价铁体系预处理硝基苯废水机理的研究

樊金红, 徐文英, 高廷耀

(同济大学 城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092)

摘要: 研究了三种零价铁体系在不同 pH 值条件下对硝基苯废水处理的效果, 评价了硝基苯在铜电极和石墨电极上的电还原特性, 提出了催化铁内电解法和传统铁屑法处理硝基苯废水反应机理的区别, 并归纳了不同 pH 值条件下硝基苯的主要还原途径。结果表明: 酸性条件下, 三者的处理效果相差不大; 中性和碱性条件下, 铁粉法的处理效果显著下降, 而催化铁内电解法使传统铁屑法处理硝基苯废水的效率平均提高了 20% 左右。

关键词: 硝基苯; 零价铁; 废水处理; 氧化还原; 原电池

中图分类号: X703.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2455(2004)06-0053-04

Mechanism of Pretreatment of Nitrobenzene-Containing Waste Water Using Zero-Valent Iron Systems

FAN Jin-hong, XU Wen-ying, GAO Ting-yao

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

Abstract: Results of treatment of nitrobenzene-containing wastewater with different pH values by three zero-valent iron systems were studied, and the electro-reduction characteristics of nitrobenzene on copper electrode and graphite electrode were evaluated, based on which differences between catalytic internal electrolysis of iron and conventional iron dust method in the treatment of nitrobenzene-containing wastewater in term of reaction mechanism were pointed out, with the main routes for the reduction of nitrobenzene under different pH value conditions summarized. The results showed: the treatment efficiency of the three systems was not much different from one another under acidic conditions; while under neutral or basic conditions, the treatment efficiency by iron dust method dropped significantly but the average efficiency of treatment of the nitrobenzene-containing wastewater by catalytic internal electrolysis of iron was about 20% higher than that by conventional iron dust method.

Key words: nitrobenzene; zero-valent iron; wastewater treatment; oxidation-reduction; galvanic cell

硝基苯类化合物属于难生物降解物质, 不能直接用生化方法进行处理。因此, 在传统的生物处理前需进行各种物理化学预处理。零价铁法即是其中的一种方法, 此法可以使废水中的硝基苯转化为苯胺^[1-2], 有效地降低硝基苯对微生物的毒性, 为进一步生化处理创造条件。

在前人实践和理论研究的基础上, 本课题组提出了催化铁屑内电解法^[3], 即在铁屑中加入无机催化剂铜等其它催化材料, 强化阴极还原过程,

改善处理效果, 扩展内电解法的应用范围。

本文讨论了不同 pH 值条件下, 零价铁体系处理硝基苯废水的效果, 探求其反应机理的差异, 以期能对工程实践提供理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

铸铁屑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。铁粉和其它药品均为 AR 级, 实验用硝基苯废水为蒸馏水配制。

收稿日期: 2004-02-17; 修回日期: 2004-08-17

基金项目: 国家高新技术研究发展计划 (2002AA601270)

1.2 仪器和装置

便携式 pH 笔; 756MC 紫外-可见分光光度计; HYG-A 型恒温振荡仪; CHI600A 电化学工作站; 三电极电解池; 具塞广口试剂瓶。

1.3 实验方法

1.3.1 循环伏安扫描

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 1.33, 1.44 cm², 饱和甘汞电极 (SCE, 232 型) 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, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ 为 0.1 mol/L。向硝基苯溶液中(二次蒸馏水配制)通入氮气 1 min 除氧, 待稳定 15 s 后, 在常温下绘制硝基苯溶液的循环伏安图, 为避免铜电极被氧化, 最高扫描电位定为 0.2 V。

1.3.2 硝基苯配水的处理和测定

将不同填料分别置于广口试剂瓶中, 加入待处理的配水, 在厌氧条件下, 恒温振荡反应一定时间, 测定硝基苯的吸光度, 确定其去除率。

2 实验结果和讨论

2.1 pH 值对零价铁体系处理效果的影响

取 3 份填料, 第 1 份为铁粉(填料 A); 第 2 份为铁屑(填料 B); 第 3 份为铁屑和铜(填料 C, 质量比为 10:1), 将 3 份分别放入 3 个试剂瓶, 然后倒入相同体积, 相同 pH 值, 质量浓度约为 250 mg/L 的硝基苯配水, 测定经不同反应时间处理后硝基苯的去除率。在不同 pH 值的硝基苯配水中, 测定的不同反应时间处理后硝基苯的去除率见图 1 (a)~(d)。

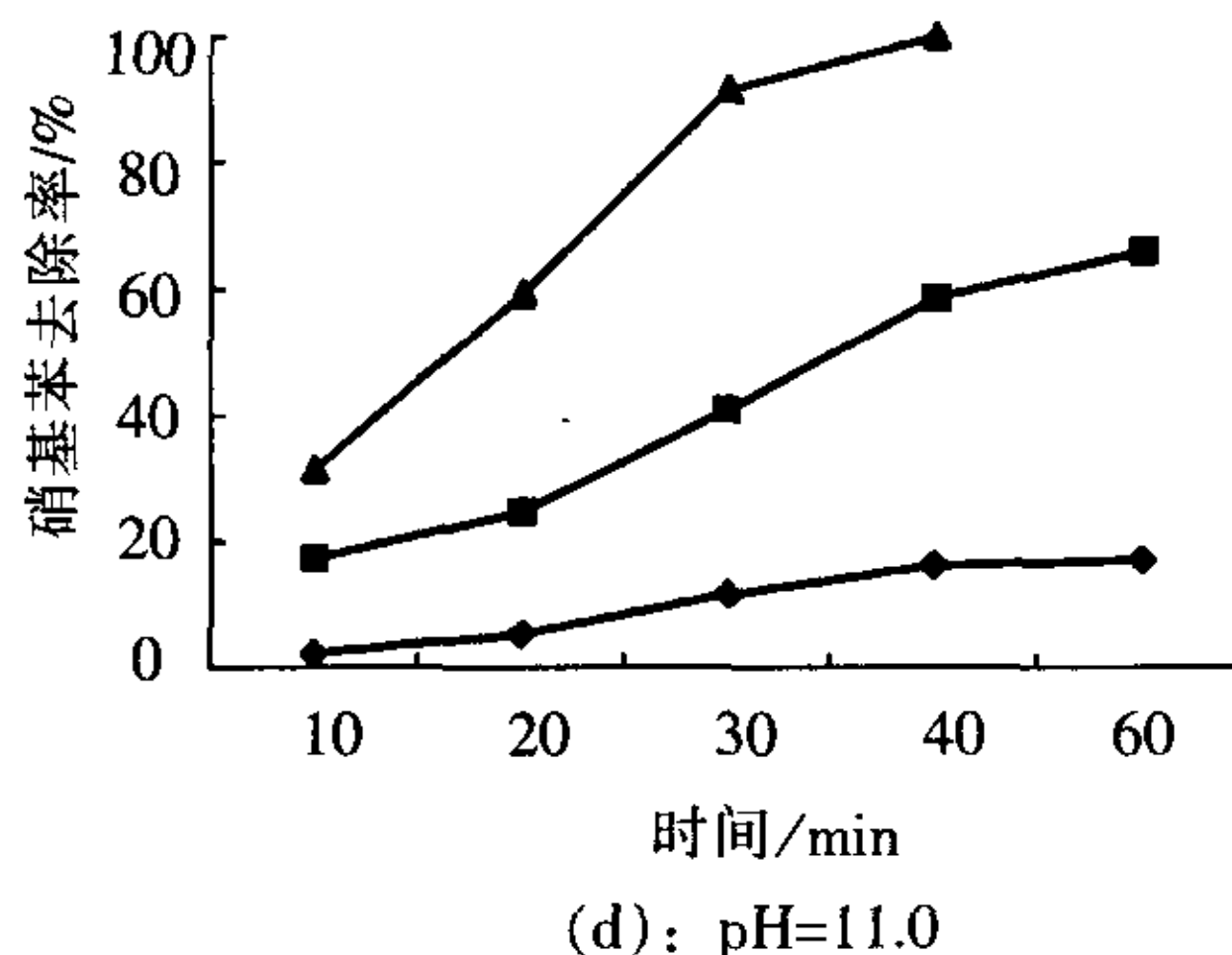
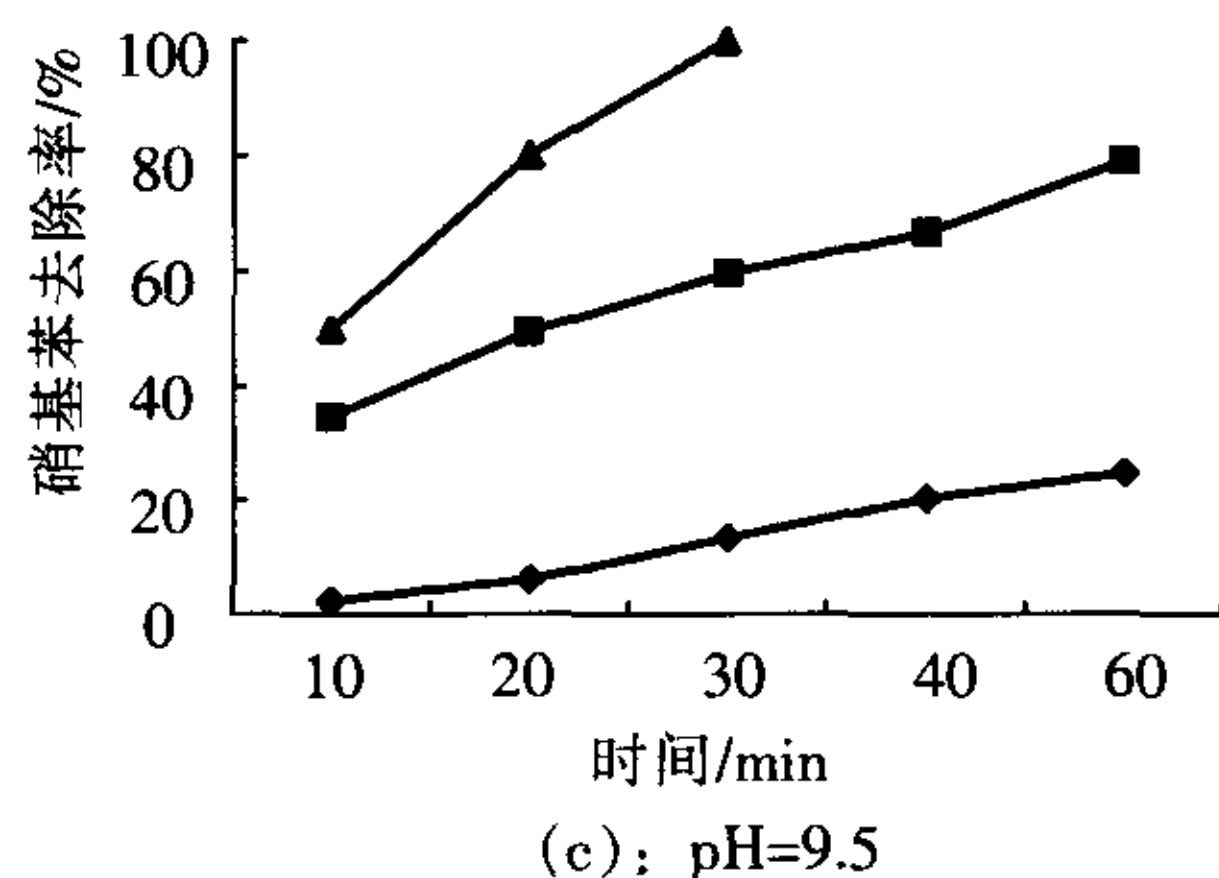
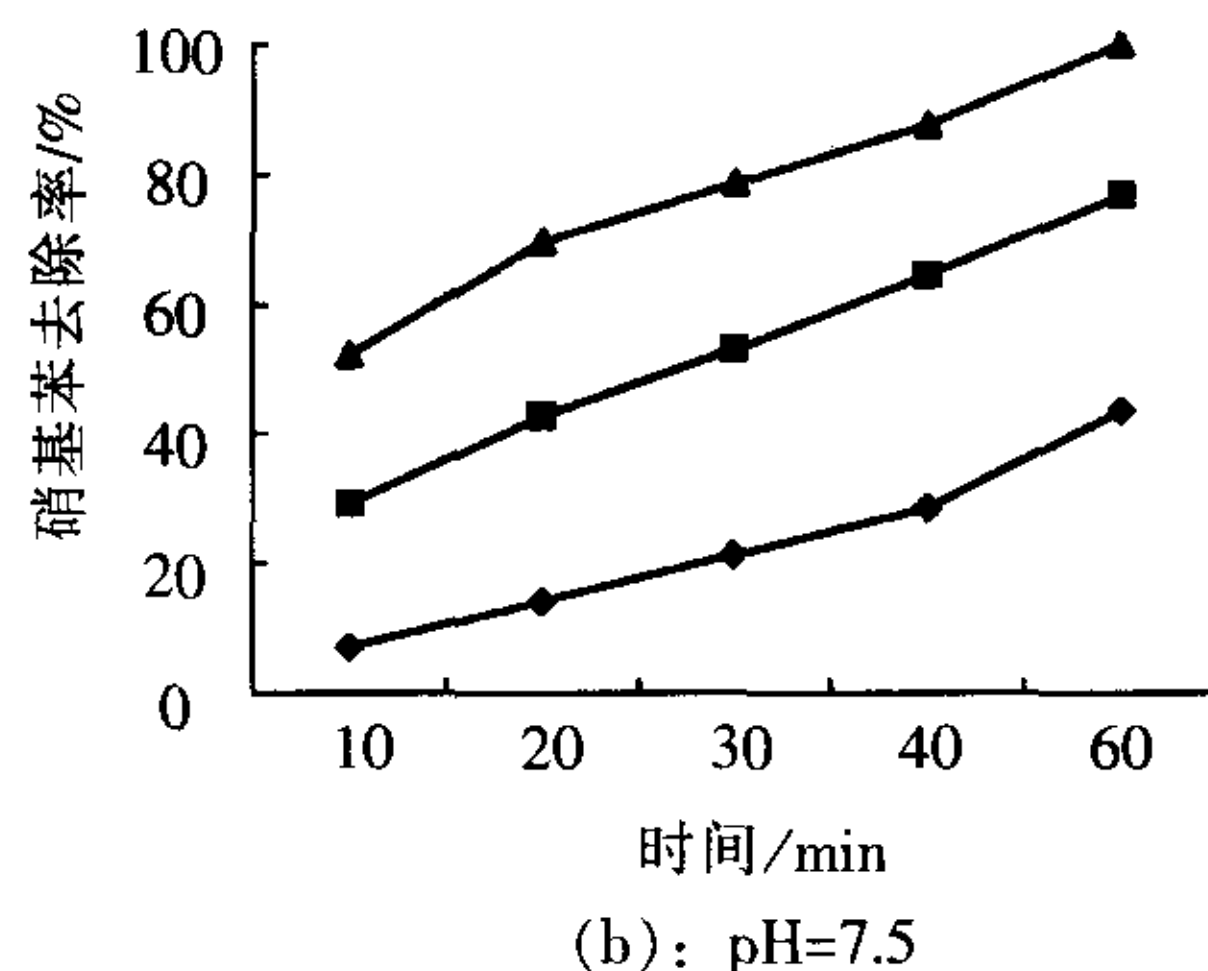
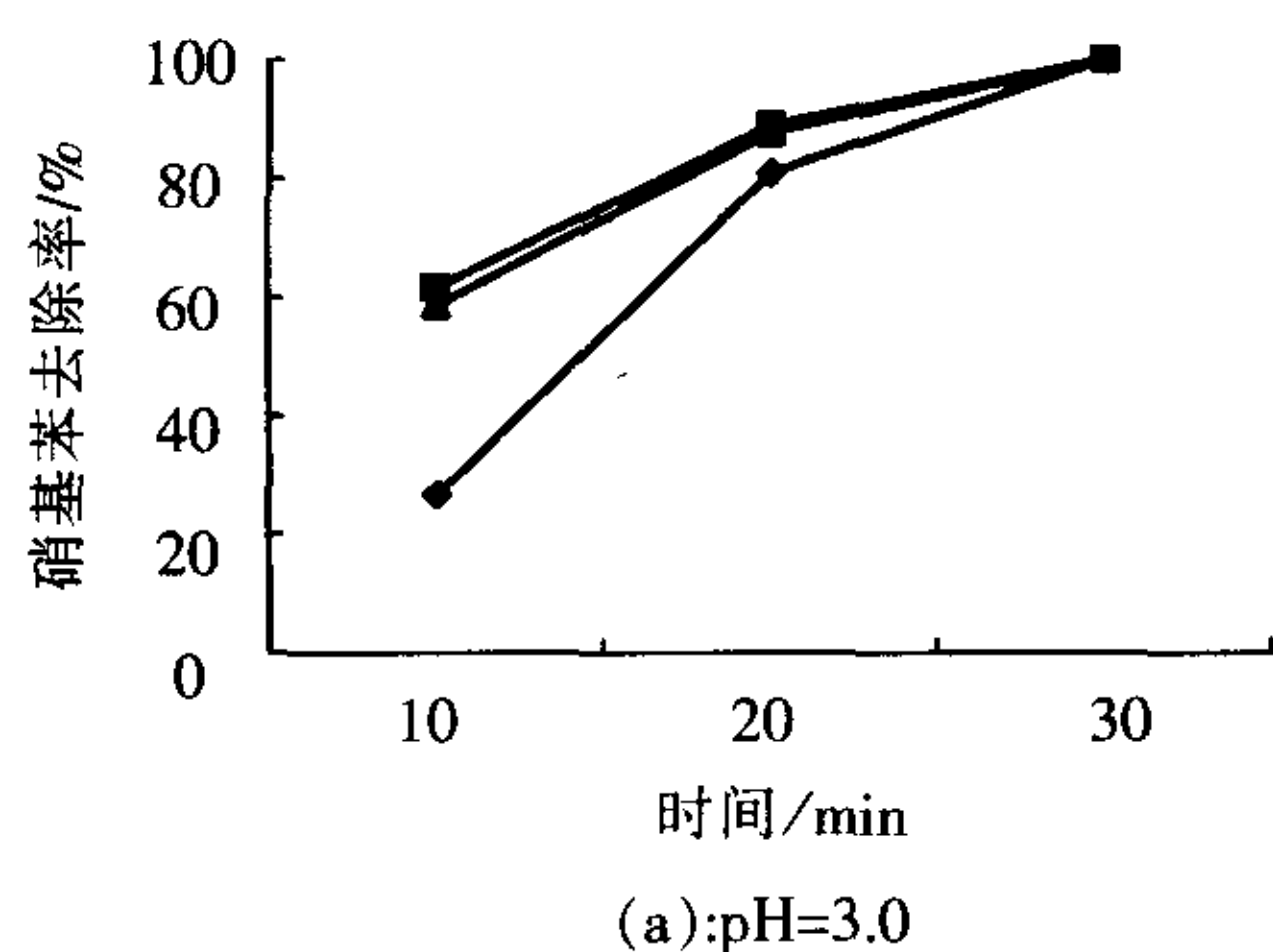


图 1 pH 值对内电解法处理效果的影响

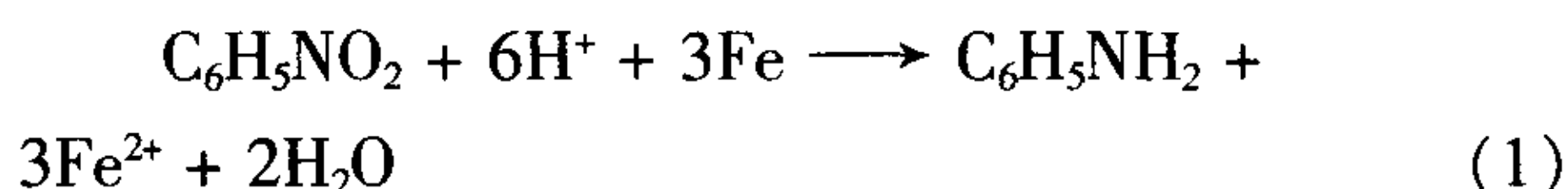
由图 1(a)~(d)可以看出, 在偏酸性水溶液中, 3 种填料的处理效果相当好, 30 min 内硝基苯的去除率均达到 100%, 但填料 B 和 C 的处理速率较快; 在中性和偏碱性溶液中, 填料 A 的处理效果明显降低, 而填料 B 和 C 仍保持一定的处理效果, 尤其是填料 C 的处理效果较好, 处理时间明显缩短。

2.2 零价铁体系处理机理的探讨

2.2.1 铁粉法的反应机理

铁粉法处理硝基苯废水主要是通过铁粉的物

理吸附作用以及铁和硝基苯之间的氧化还原反应(反应式 1)。该反应需消耗废水中大量的 H⁺, 故随着 pH 值的上升, 反应速率显著下降, 废水处理效果下降。

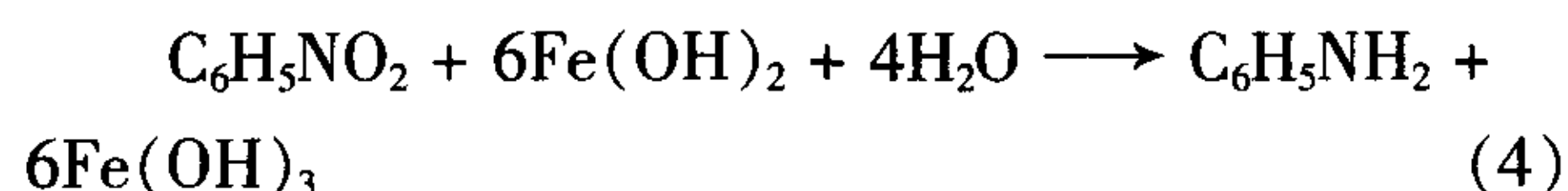
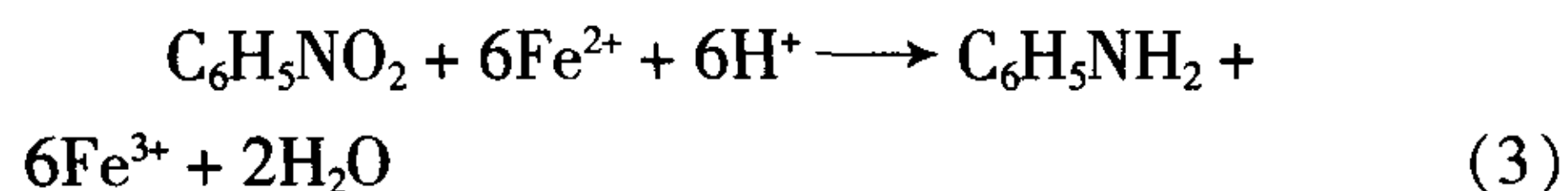


2.2.2 铁屑内电解法的反应机理

铁屑法处理废水的机理可以解释为原电池效应。铁屑是铁炭合金, 当其浸没在废水中, 形成无数个微小的原电池, 产生电极反应和次生反应,

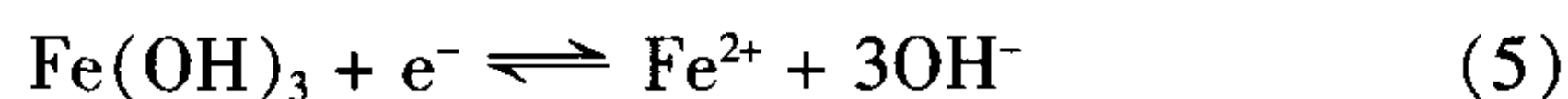
通过反应产物使硝基苯还原为苯胺, 达到废水处理目的。

在此体系中, 主要还原剂可能有 Fe, H_2 , Fe^{2+} 和 $Fe(OH)_2$, 因此, 硝基苯类化合物的转化途径除了上面介绍的反应式(1)外, 还有以下 3 种:



在中性和偏酸性溶液中, 铁屑法处理废水的效果可能是(1)、(2)、(3)协同作用的结果; 并且, 在偏酸性溶液中, 主要是铁和硝基苯发生氧化还原反应(反应 1); 在偏碱性溶液中, 铁屑法处理废水是(2)、(4)协同作用的结果, 但主要是 $Fe(OH)_2$ 的还原能力使硝基苯转化为苯胺, 随着

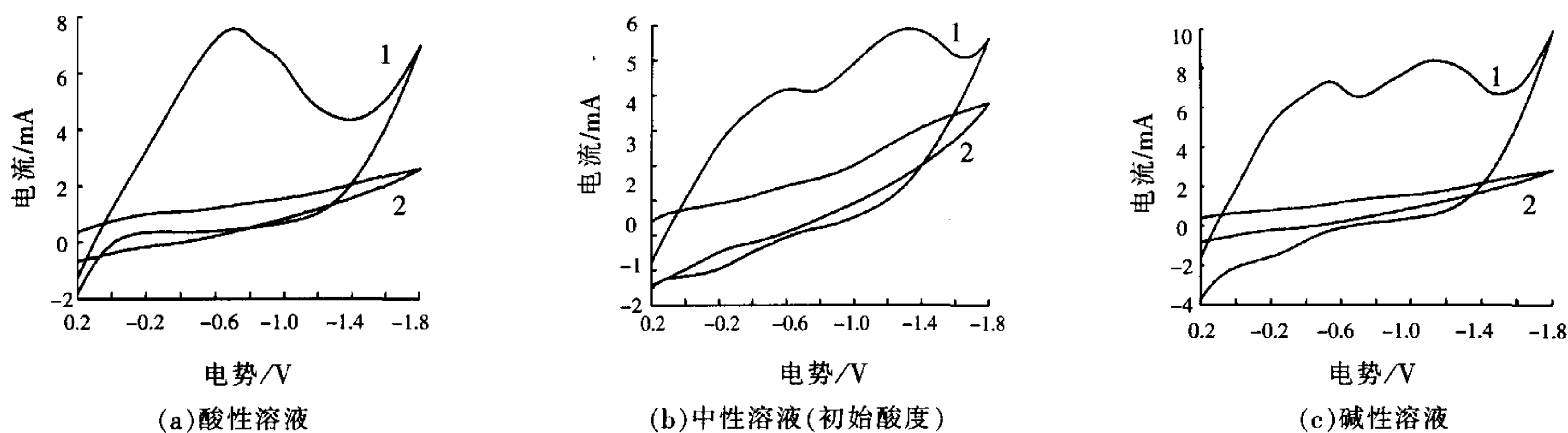
pH 值增大, 溶液中 Fe^{2+} 直接转化为 $Fe(OH)_3$ 的趋势增强(反应式(5)), 参与还原硝基苯的 $Fe(OH)_2$ 量减少, 以致处理效果下降。



2.2.3 催化铁内电解法的反应机理

2.2.3.1 硝基苯溶液的电还原特性研究

图 2 为不同 pH 值条件下, $0.8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的硝基苯溶液在铜电极(曲线 1)和石墨电极(曲线 2)上的循环伏安图。图 2 显示, 由正电势开始作阴极扫描, 硝基苯在铜电极上出现了两组明显的还原峰, 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, 反应比水的还原更容易发生, 且此连续电还原反应存在中间产物。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直接发生还原反应。



曲线 1 为铜电极 曲线 2 为石墨电极
图 2 硝基苯在不同电极上的循环伏安

由图 2 可以得出结论: 在不同条件下, 硝基苯都能在铜电极上得电子被直接还原, 而不仅是通过新生态 H_2 和其它电极产物被还原, 这就是催化铁内电解法与传统铁炭法反应机理的本质区别。硝基苯在铜电极上的直接还原历程可推测如下:

① 消除作用

硝基的氮原子上首先得到一个电子, 由于吸电子效应而转移到氧原子上, 继而氮原子又得到一个电子, 致使硝基的氮原子和氧原子都有未公用电子对, 容易得到质子, 在一个氮原子上同时连有羟基和氢键的结构比较不稳定, 在碱性条件下容易发生消去反应生成亚硝基。

② 加成作用

亚硝基中的双键极其活泼, 容易发生加成反应生成羟基苯胺, 而羟基苯胺的结构极其不稳定,

容易氧化为稳定性稍强的亚硝基苯。

③ 取代作用

由于氨基的给电子效应和共轭效应, 使氨基上的电子云密度大大降低, 在电子的攻击下发生取代反应生成稳定性较强的最终产物——苯胺。这可以通过紫外光谱分析还原产物^[4]而被确认。

在对反应产物作紫外光谱扫描之前, 我们首先对苯胺溶液进行了紫外光谱扫描, 结果发现, 苯胺在水中的紫外吸收峰有 3 处, 即 $\lambda_{\max} = 202, 230, 280 \text{ nm}$ 。紫外光谱扫描发现, 反应产物的吸收峰位置与苯胺的完全一致, 经 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 酸化后, 230 nm 处的吸收峰消失, 280 nm 处的吸收峰移到 254 nm 处, 且强度降低, 由此证明反应产物是苯胺^[4]。紫外光谱扫描结果见图 3。

因此, 硝基苯在铜电极上的循环伏安图中出

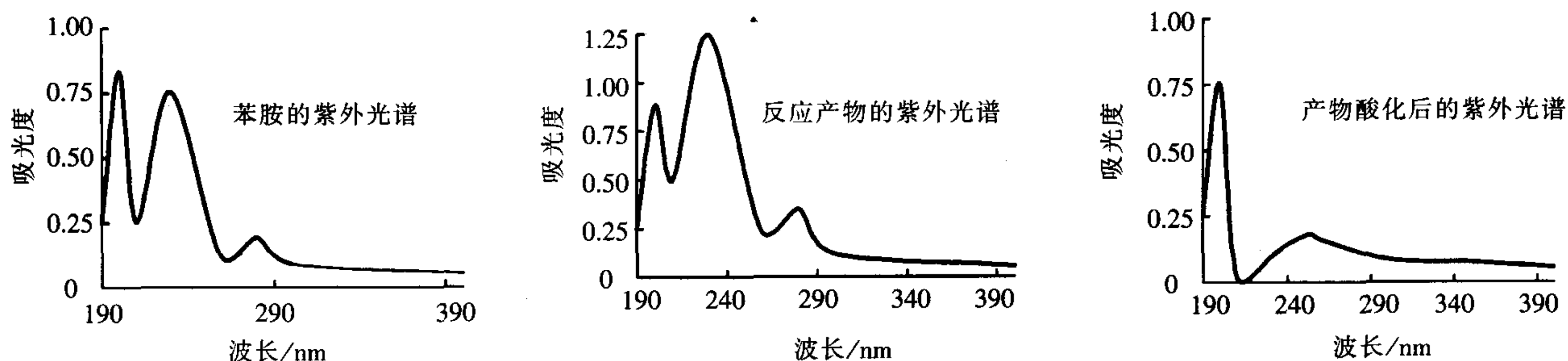
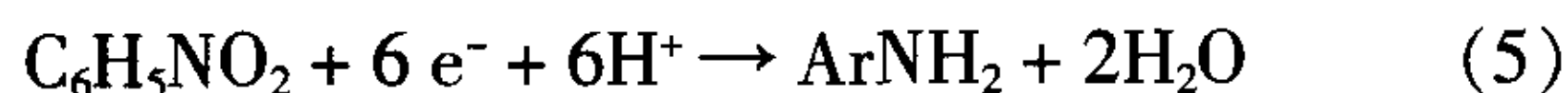


图3 反应产物和参照样品的紫外光谱

现的两组峰对应的反应可能是硝基苯被还原为亚硝基苯以及亚硝基苯进一步被还原为苯胺的过程。在酸性介质中,大量 H^+ 的存在使亚硝基苯在更正的电势被还原为苯胺,该步骤的电子跃迁较快,两波部分重叠,峰电流明显增大;虽硝基苯被还原为亚硝基苯过程中需要的氢离子较少,且所包含的消去反应在碱性条件下效果较好,该步骤的电子跃迁较快,峰电流值较高,但进一步反应仍需消耗大量的氢离子,所以,只有在弱碱性条件下,消去反应的良好效果才能在一定程度上促进整个反应的进行。

2.2.3.2 反应机理

通过对硝基苯的电还原特性的研究发现,铜作为处理剂的一个组分时,除了和铁形成原电池,扩大两极之间的电位差以外,还能使硝基苯在其表面直接发生得电子还原反应(5)。



因此,该体系中硝基苯类物质的转化,除了铁屑法中介绍的4种途径以外,还有途径(5)在废水处理中起了关键作用,此作用使催化铁内电解法的处理效果比铁屑法高出许多。在偏酸性溶液中,仍然是铁和硝基苯之间的氧化还原反应起到废水净化的主要作用;在偏碱性溶液中,主要是铁铜的原电池效应使硝基苯在铜电极上直接还原,弱碱性条件下,此电化学反应速率较快,但随着pH值的增大,效率下降。

3 结论

① 酸性条件下,三者的处理效果相差不大;中性和偏碱性条件下,铁粉法的处理效果显著下降,而铁屑法和催化铁屑法仍保持较高的处理效率,且后者平均高出20%左右,改善了传统铁屑法仅适用于pH值较低的废水的缺点,扩展了内电解法的应用范围。

② 通过使用催化剂——铜,提高了铁屑法对硝基苯的处理效果,这是因为硝基苯可在铜电极上直接发生电还原反应,该反应在弱碱性条件下效果较好。

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): 153-160.
- [2] Hui-ming H, Ling F H, Hoffmann M R. Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(9): 1758-1763.
- [3] 徐文英,周荣丰,高廷耀.催化铁内电解法处理难降解有机废水[J].上海环境科学,2003,22(6):402-405.
- [4] 王咏梅,林朝阳,李克安,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.

作者简介:樊金红(1978-),女,山东成武县人,环境工程专业博士生,主要从事废水治理方面的研究,电话(021)65982106, jinhong_f@sohu.com or jinhongf_l@sina.com。

工程项目信息

项目3

项目名称:山西省热电联产三期工程

项目内容:热电联产三期工程被列为阳泉市重点工程。工程建设内容为两部分:一部分为启动辰光电厂热源,实现供热面积 $100 \times 10^4 m^2$;另一部分为完善河坡电厂热源扫尾工程,实现供热面积 $120 \times 10^4 m^2$ 。据统计,通过三期工程建设,热电联产的供热面积将翻一番,形成覆盖桃河两岸、

大街小巷的供热网络,达到近 $600 \times 10^4 m^2$ 。

投资总额:5 500 万元

建设周期:2004 年

进展阶段:正在进行施工准备工作

建设单位:山西省阳泉市热力公司

联系人:李毛俊

电话:0353-2020441