

doi: 10.3969/j.issn.1673-2340.2019.04.010

引文格式:姚龙,石健,李春建,等.内电解-芬顿氧化-絮凝组合工艺处理硝基苯废水[J].南通大学学报(自然科学版),2019,18(4):67-74.

## 内电解-芬顿氧化-絮凝组合工艺处理硝基苯废水

姚龙,石健\*,李春建,顾新忠

(南通大学 分析测试中心,江苏 南通 226019)

**摘要:**硝基苯作为一种典型硝基芳香族化合物(NACs),其对人类健康和生态环境具有极大的危害,因此探究硝基苯的高效降解方法具有重要意义。采用内电解-芬顿氧化-絮凝组合工艺处理硝基苯废水,探究镀铜率、反应时间、曝气量、pH及 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$ 等参数对该组合工艺处理废水效果的影响,完成相关工艺参数条件优化,并揭示相关耦合机理。实验结果表明:在镀铜率为0.5%、曝气量为0.5 L/h、反应时间为6 h的条件下,初始质量浓度为50 mg/L的硝基苯可被铁铜内电解转化成苯胺,转化率为99.8% ( $\pm 0.2\%$ );芬顿氧化反应在 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})=10 : 1$ 、pH=3.0、 $\rho(\text{Fe}^{2+})=60$  mg/L的条件下,苯胺的去除率达到99.8% ( $\pm 0.3\%$ );絮凝沉淀反应中阴离子聚丙烯酰胺(PAM)的絮凝效果更好,当加入2 mL质量浓度为10 mg/L的阴离子PAM时,废水的色度为20倍,达到国家规定的一级排放标准。综上所述,该组合工艺在处理含硝基苯废水中具有较好的可行性,可为实现大规模化处理含高浓度NACs废水奠定基础。

**关键词:**硝基苯;内电解;芬顿氧化;絮凝

中图分类号: X703.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-2340(2019)04-0067-08

## Treatment of Nitrobenzene Wastewater by Internal Electrolysis-Fenton Oxidation-Flocculation Combined Process

YAO Long, SHI Jian\*, LI Chunjian, GU Xinzhong

(Center for Analysis and Testing, Nantong University, Nantong 226019, China)

**Abstract:** Nitrobenzene, as a typical nitroaromatic compounds (NACs), is a great harm to human health and ecological environment. Therefore, it is of great significance to explore the efficient degradation method of nitrobenzene. In this paper, the feasibility of the combined electrolysis-Fenton oxidation-flocculation system for the nitrobenzene-containing wastewater treatment is investigated, and effect of each copper plating rate, different aeration conditions, reaction time, pH,  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  on removal rate of nitrobenzene, and the parameter of the process system is also optimized, and the related coupling mechanism is revealed. The experimental results show that nitrobenzene with an initial concentration of 50 mg/L can be converted into aniline by electrolysis reduction with a conversion rate 99.8% ( $\pm 0.2\%$ ), and the copper plating rate, aeration rate and hydraulic retention time are found to be 0.5%, 0.5 L/h and 6 h, respectively. Under the condition that the ratio of  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 10 : 1$ , pH = 3.0,  $\rho(\text{Fe}^{2+}) = 60$  mg/L, the removal rate of aniline by Fenton oxidation can be achieved at 99.8% ( $\pm 0.3\%$ ). For flocculation precipitation process, the color of nitrobenzene-containing wastewater can be significantly reduced after addition of anion PAM. When 2 mL anion PAM with a concentration of 10 mg/L is added, the

收稿日期: 2019-02-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(21177067)

第一作者简介: 姚龙(1988—), 男, 助理实验师, 硕士。

\*通信联系人: 石健(1972—), 女, 教授, 博士, 主要研究方向为环境化学。E-mail: shi.jl@ntu.edu.cn

chroma of wastewater reduced to 20 times, reaching the national first-class emission standards. In summary, the combined process has good feasibility in the treatment of nitrobenzene-containing wastewater, and can lay a foundation for large-scale treatment of wastewater containing high concentration of NACs.

**Key words:** nitrobenzene; internal electrolysis; Fenton oxidation; flocculation

硝基芳香族化合物(nitroaromatic compounds, NACs)是重要的化学品,被广泛应用于炸药、医药、染料和农药等化工产品的生产<sup>[1-2]</sup>。随着NACs需求量的不断上升,由此引发的环境问题也日益严重。NACs在自然环境中较难降解且具有“三致”作用,对人类健康和生态环境具有极大的危害<sup>[3]</sup>,因此,对含NACs废水开发高效、稳定的处理技术,这对实现化工废水的有效治理具有重要意义。

目前,国内外对含NACs废水的常用处理方法可分为物理法(吸附<sup>[4]</sup>、萃取<sup>[5]</sup>等)、化学氧化法(Fenton试剂法<sup>[6]</sup>、臭氧氧化法<sup>[7-9]</sup>等)和生物修复法(好氧生物法、厌氧生物法<sup>[10]</sup>等)。考虑到苯环上硝基等官能团的吸电子特性,NACs更适合采用还原技术进行降解<sup>[11-15]</sup>。研究表明,废水中的NACs可被还原为相应的氨基芳香族化合物,同时废水的生物毒性也可被有效降低。更重要的是,还原生成的氨基芳香族化合物更易于通过后续的氧化等过程实现矿化。因此,开发合适的技术实现NACs的高效还原,是实现NACs污染治理的理想途径。传统的生物还原技术存在效率低、成本高、系统不稳定等缺陷,限制了其应用。近年来,零价铁(ZVI)由于具备价廉、高效无毒且对环境不会产生二次污染等优点,其在水污染治理中的应用越来越受到重视。还原生成的芳香胺更容易被氧化方法处理,所以可以结合芬顿(Fenton)氧化。但是芬顿氧化过程中会产生二价铁和三价铁,影响出水的水质及环境安全,絮凝技术可进一步去除在芬顿氧化过程中产生的铁离子,结合技术优化,可达到效果最优。因此,采用该组合工艺实现对含NACs废水的高效处理从技术上是可行的<sup>[16-18]</sup>。

本文以硝基苯为研究对象,采用铁刨花为铁源构建新型ZVI技术,考察其对硝基苯废水的处理效果,并优化相关工艺参数。以芬顿氧化-絮

凝组合工艺为深度处理技术,对内电解出水进行进一步处理,使之达到相关废水排放标准。通过上述工作的实现,为该组合工艺技术的进一步工业化应用奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂和仪器

试剂:硝基苯,上海麦克林生化科技有限公司;双氧水,上海凌峰化学试剂有限公司;浓硫酸,上海凌峰化学试剂有限公司;无水碳酸钠,国药集团化学试剂有限公司;五水合硫酸铜,国药集团化学试剂有限公司;七水合硫酸亚铁,国药集团化学试剂有限公司;聚合氯化铝,上海麦克林生化科技有限公司;聚丙烯酰胺,国药集团化学试剂有限公司。药品皆为分析纯。

仪器:TU-1901/1900型紫外分光光度计,北京普希通用仪器有限公司;1260 Infinity高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司;HZQ-F100型全温度振荡培养箱,太仓市华美生化仪器厂;ATX124电子天平,上海斯信生物科技有限公司;C-MAG HS7型磁力搅拌器,艾卡仪器设备有限公司;DHG-9203A型鼓风干燥箱,上海捷呈实验仪器有限公司。

### 1.2 实验方案

#### 1.2.1 铁铜内电解预处理硝基苯废水

准确称取200 g铁刨花置于500 mL烧杯内,用质量分数为1%的氢氧化钠溶液浸泡去除其表面油渍,用去离子水清洗干净后待用。配制质量分数为20%的CuSO<sub>4</sub>溶液,并按照0.2%、0.5%和0.8%的镀铜率制备相应的催化铁内电解材料,考察其对初始质量浓度为100 mg/L的硝基苯模拟废水的处理效果。在最佳的镀铜率条件下,考察不同的水力停留时间对铁刨花体系处理硝基苯废水的影响,定时取样进行分析,时间间隔为2 h。在

最佳的镀铜率和反应时间下, 考察曝气量对铁刨花体系处理硝基苯废水的影响, 实验过程同上。

### 1.2.2 Fenton 氧化法处理内电解出水

对硝基苯模拟废水进行内电解处理后, 收集出水并进行Fenton氧化反应, 探究pH、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$ 及芬顿试剂投加量等因素对该过程的影响, 优化相关工艺参数。在pH=5.0的反应条件下, 根据设计的 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$ , 在锥形瓶中加入对应量的芬顿试剂后, 将其放入25℃恒温振荡培养箱中, 转速60 r/min, 待反应1 h后加入无水碳酸钠调节pH至9.0, 根据硝基苯处理效果确定最佳 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$ 。在最佳 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$ 下, 探究不同pH对Fenton氧化过程的影响。在pH为3.0, 5.0, 7.0的反应条件下, 按照上述操作过程, 确定最佳pH。在最佳 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$ 和最佳pH反应条件下设定不同 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度, 按最佳摩尔比和不同的 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度加入相应量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 在培养箱中分批加入 $\text{H}_2\text{O}_2$ , 操作同上, 确定最佳芬顿试剂投加量。

### 1.2.3 絮凝沉淀处理芬顿出水

在上述pH、 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$ 及芬顿试剂投加量等因素最佳优化条件下, 在Fenton出水中分别投加聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM)两种不同的絮凝剂, 考察这两种絮凝剂在等量投放时对废水的处理效果, 根据絮凝效果优化相关投加量参数(PAC和PAM的质量浓度为10 mg/L)。

## 2 分析与检测方法

### 2.1 紫外分光光度分析法

取适量水样, 经0.22  $\mu\text{m}$ 的有机滤膜过滤, 稀释到一定的倍数后采用紫外分光光度计进行全波段扫描(扫描波长范围为190~900 nm)。

### 2.2 高效液相色谱法

采用高效液相色谱法对废水中的硝基苯及其相应的降解产物进行定量定性分析。样品测试之前, 需用0.22  $\mu\text{m}$ 的有机滤膜过滤。色谱柱使用Waters反向C18色谱柱(5  $\mu\text{m}$ , 4.6×250 mm)。测试条件: 柱温为35℃, 水和甲醇体积比为0.45 : 0.55, 流速为1.0 mL/min, 检测波长为254 nm, 进样量为10  $\mu\text{L}$ 。

## 2.3 色度检测方法

色度的测定采用稀释倍数法, 将样品稀释至用目视比较与光学纯水相比刚好看不见颜色时的稀释倍数作为表达颜色的强度, 单位为倍(GB/T 11903—1989)。

## 3 结果与分析

### 3.1 内电解对硝基苯去除的影响

#### 3.1.1 镀铜率对内电解去除硝基苯的影响

铁刨花在长期运行过程中会出现表面失活钝化等问题, 为了维持铁刨花的活性, 需对铁刨花采用一定的技术进行改性。目前, Cu/Fe双金属体系在工程化应用中常常被用来增强ZVI的活性。铁铜内电解法是根据金属腐蚀的化学原理, 以铁为阳极、铜为阴极来构成双金属体系, 浸没在导电性的废水中形成原电池产生电场, 经过电化学反应可使难降解的污染物质变成易生化处理的物质, 提高了废水的可生化性<sup>[19-22]</sup>。根据参考文献, 铜的加入有利于扩大两极之间的电位差, 使电化学反应的效率进一步提高, 但过量铜会将铁包裹, 阻碍其与废水接触, 不利于反应的进行<sup>[23]</sup>。设置镀铜率为0%、0.2%、0.5%、0.8%, 在反应的第0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0 h取样, 样品经过0.22  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后分析, 结果如图1所示。

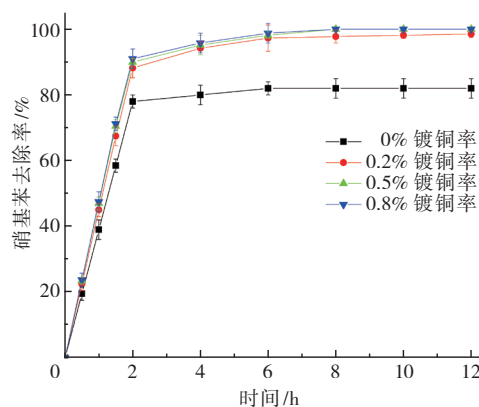


图1 不同镀铜率下的硝基苯去除率

Fig.1 Removal rate of nitrobenzene under different copper plating rates

从图1中可以看出, 硝基苯模拟废水经过镀铜的内电解工艺处理后, 其硝基苯去除率均明显高于未镀铜的内电解工艺, 说明镀过铜的铁刨花能很好地降解废水中的硝基苯。这主要是因为硝

基苯能直接在铜电极上进行得电子还原过程,而不单单是依靠原电池反应产物而发生的间接还原反应,也即铁铜内电解法不同于传统铁屑法之处<sup>[24-27]</sup>。反应6 h后,0.2%、0.5%和0.8%镀铜率的铁刨花对硝基苯的去除率分别接近97.3%、100.0%及100.0%。从中可以得出0.5%和0.8%镀铜率的铁刨花能够完全降解废水中的硝基苯,考虑处理成本,选择0.5%为合适的镀铜率。此外,从图1中还可以看出,随着时间的延长,硝基苯的去除率迅速增长。理论上,反应时间越长生成的 $H^+$ 浓度越高和活性物质越多,对废水中硝基苯的去除效果就越好,但过长的反应时间会导致成本的增加<sup>[28]</sup>。硝基苯的去除主要因为内电解过程中发生了原电池反应,在反应初始阶段0~4 h之间,随着时间的延长去除效果明显增强,当废水中硝基苯的去除率达到95.2%时,继续延长反应时间,降解率增长缓慢或停止增长<sup>[29]</sup>。

图2为0.5%镀铜率下反应6 h时的紫外谱图。从图中可以看出,硝基苯的最大吸收波长为268 nm,在0.5%镀铜率下反应6 h后,与硝基苯原水相比,该处的吸光度值发生明显的降低,表明含硝基苯废水经过内电解工艺处理后得到有效的处理。同时,在230 nm处出现新的吸收峰,这与苯胺的标准紫外谱图相对应,表明被降解的硝基苯转化成了苯胺<sup>[30]</sup>。

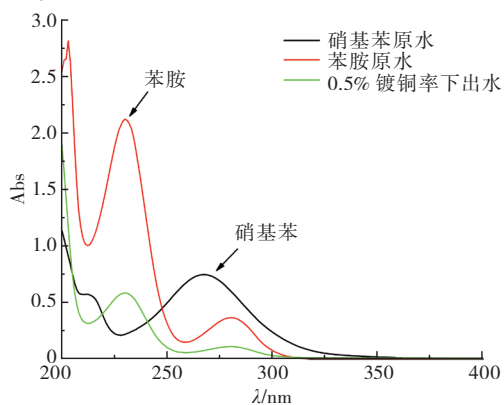


图2 0.5%镀铜率下反应6 h时的紫外谱图

Fig.2 UV spectrum at a reaction rate of 6 h at 0.5% copper plating rate

### 3.1.2 曝气量对内电解去除硝基苯的影响

随着反应时间的延长,铁刨花表面形成板结,导致反应效率降低。进行曝气可以起到搅拌的作用,避免铁刨花板结,但是过高的曝气量也会降低污

染物质的去除效果<sup>[30]</sup>。在0.5%镀铜率的条件下,设置曝气量为1.2 L/h的强曝气和曝气量为0.5 L/h的微曝气,各自曝气最佳反应时间6 h后取样,测液相色谱,计算硝基苯去除率和生成苯胺的浓度,结果如图3、图4所示。

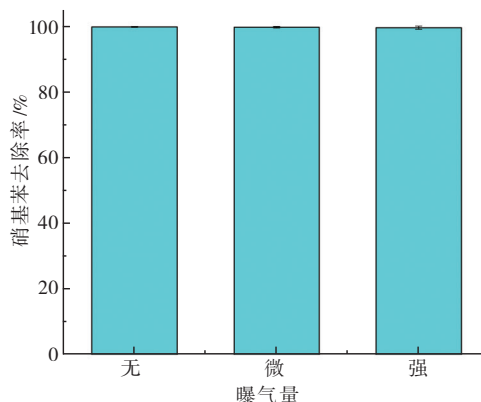


图3 不同曝气量下的硝基苯去除率

Fig.3 Removal rate of nitrobenzene under different aeration rates

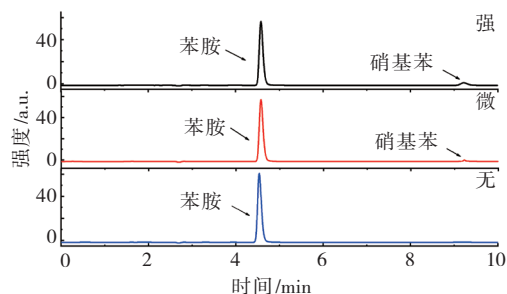


图4 不同曝气量下的内电解出水液相色谱图

Fig.4 Liquid chromatogram of internal electrolysis effluent under different aeration rates

从图3中可以看出,在最佳镀铜率0.5%和最佳反应时长6 h的条件下,曝不曝气、曝气量多少对硝基苯的去除率都接近100.0%,并不能体现曝气的好坏,因此,又根据硝基苯的生成产物苯胺的峰面积计算出生成的苯胺质量浓度来进行比较,结果如图5所示。

由图5可以看出,随着曝气量的增大,生成的苯胺浓度越低。探究其原因,可能是因为在曝气的过程中,氧气在内电解的表面形成钝化膜阻碍了反应的进行,同时氧气也可能竞争阳极反应所提供的电子,抑制了有机物作为电子受体的还原反应。然而,内电解工艺在长期的运行中容易出现板结,这会对硝基芳香族化合物的还原转化产生较强的抑制作用。因此,在保证硝基苯高去除和苯胺高生成的情况下,采用0.5 L/h微曝气可缓

解内电解长期运行条件下出现的板结情况, 这对该工艺的实际应用具有重要意义。

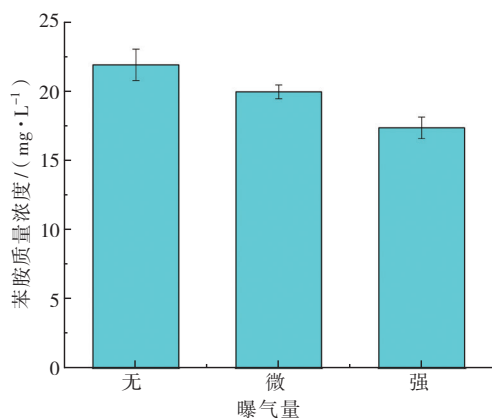


图5 不同曝气量下的苯胺质量浓度

Fig.5 Mass concentration of aniline under different aeration rates

铁铜内电解反应中, 镀铜率、反应时间都对硝基苯的去除率有较大影响。由实验确定的最佳铁铜内电解反应条件为: 镀铜率 0.5%, 微曝气, 反应 6 h, 此时的硝基苯去除率达到 99.8%(±0.2%)。铁铜内电解降解废水中的硝基苯具有工艺合理、操作简单、处理效果好等优点。

### 3.2 Fenton 氧化法对硝基苯内电解出水的影响

#### 3.2.1 pH 对芬顿氧化处理内电解出水过程的影响

Fenton 反应一般在酸性条件下对污染物质的降解效果较好。在  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 10 : 1$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度为 20 mg/L 的条件下, 设定 pH 为 3.0, 7.0, 9.0, 反应 1 h 后, 取出锥形瓶调节 pH 为 9.0, 取样测定, 结果如图 6 所示。

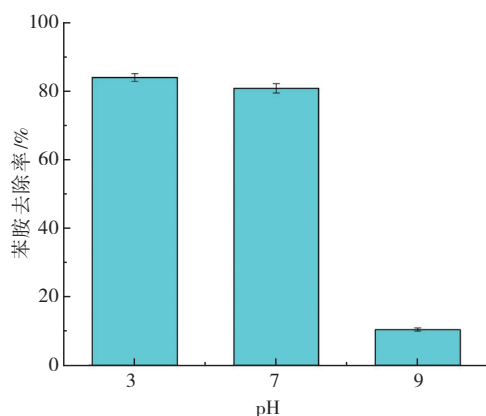


图6 不同pH下的苯胺去除率

Fig.6 Removal rate of aniline at different pH

由图 6 可以看出, 随着 pH 的增大, 苯胺的去除率逐渐降低, 这是由于 pH 升高不仅会抑制  $\text{Fe}^{2+}$

和  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应产生羟基自由基, 并且容易使溶液中的 Fe 水解产生沉淀而丧失催化能力, 所以在酸性前提下苯胺的降解效果更好。

#### 3.2.2 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$ 对芬顿氧化处理内电解出水过程的影响

$n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  影响着 Fenton 试剂的有效利用程度,  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  过高或者过低都会使羟基自由基无效消耗, 降低反应效率提高反应成本。在 pH=3.0、 $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度为 20 mg/L 的条件下, 设定 4 个不同的  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  依次为 1 : 1、5 : 1、10 : 1、15 : 1。反应 1 h 后取出锥形瓶用无水碳酸钠调节 pH 至 9.0 后取样测试, 结果如图 7 所示。

由图 7 可以看出, 随着  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  的增大, 苯胺的去除率逐渐增大, 但是当  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  增大到 10 : 1 之后, 苯胺的去除率开始有下降趋势, 在 15 : 1 时, 苯胺的去除率明显比 10 : 1 时的低很多。这说明  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  为 10 : 1 时芬顿氧化处理内电解出水的效果最好。

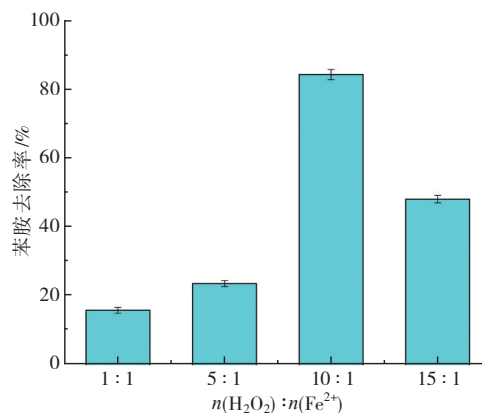
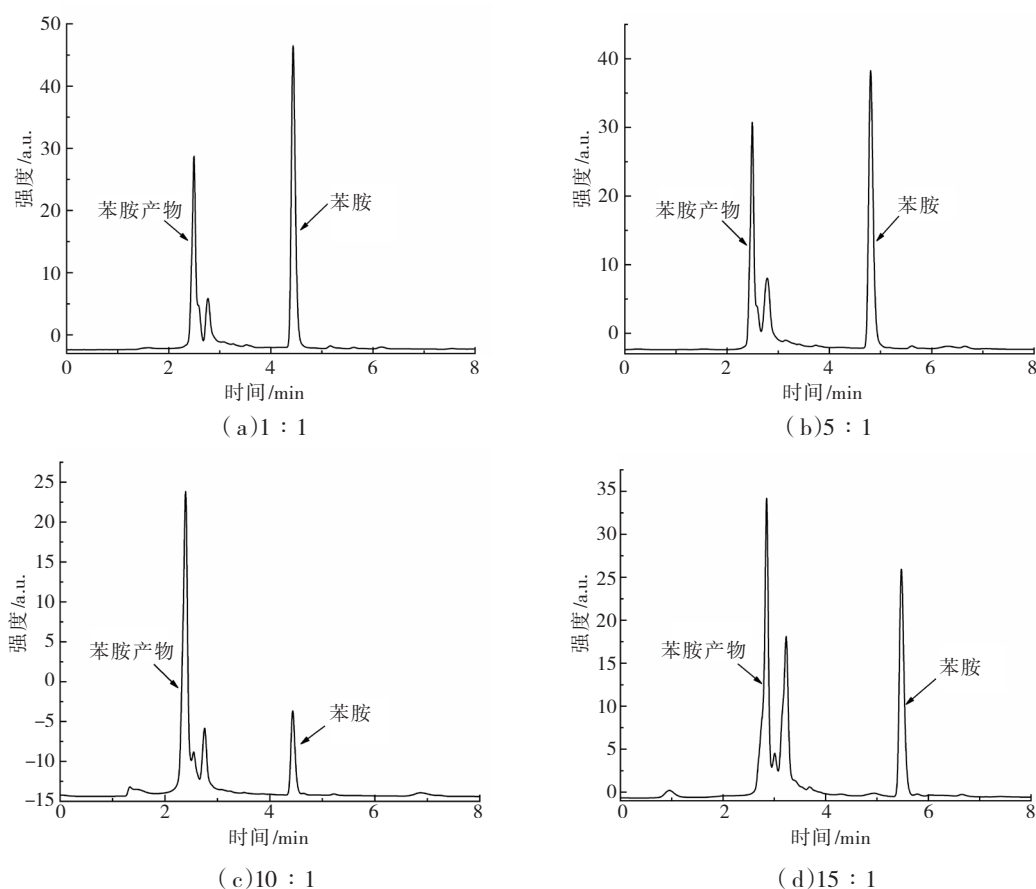


图7 不同  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  下的苯胺去除率

Fig.7 Removal rate of aniline under different  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$

由图 8 同样可以看出: 随着  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  的增大, 苯胺的色谱峰逐渐减小; 当  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 10 : 1$  时, 苯胺的色谱峰面积最小; 当  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 15 : 1$  时, 苯胺的色谱峰面积明显比 10 : 1 时的大很多。原因在于  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度较低时, 伴随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加, 生成的  $\cdot\text{OH}$  自由基也在增加, 又  $\cdot\text{OH}$  自由基全部参与了与有机物的反应, 因而  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  的增大会得到更好的降解率; 但当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度过高时, 产生的  $\cdot\text{OH}$  自由基会与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生反应, 导致其无效分解, 从而使得苯胺的氧化效果降低。

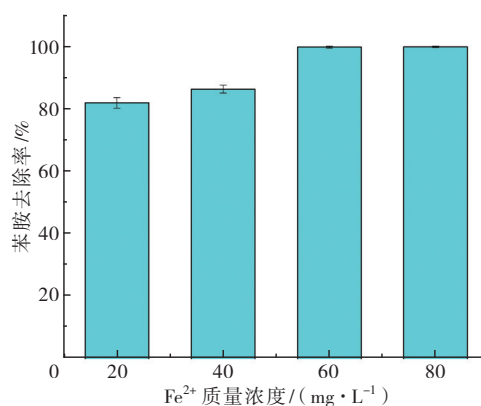
图8 不同 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$ 下的液相色谱图Fig.8 Liquid chromatogram with different  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$ 

### 3.2.3 Fenton 试剂投加量对芬顿氧化处理内电解出水过程的影响

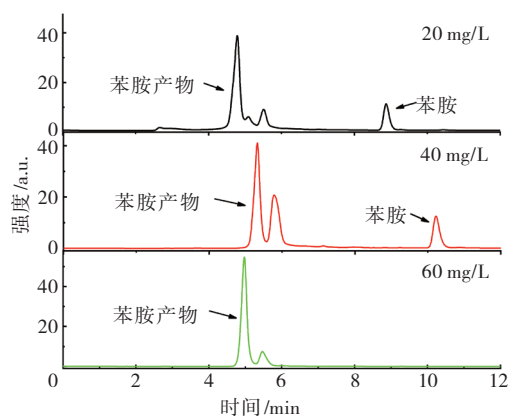
理论上, Fenton 试剂投加量越多, 污染物的去除效果越好, 但过高的投加量也会导致不必要的成本增加。在  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 10 : 1$ 、 $\text{pH} = 3.0$  的条件下, 设计  $\text{Fe}^{2+}$  的质量浓度依次为 20, 40, 60, 80  $\text{mg/L}$ 。反应 1 h 后, 取出锥形瓶调节  $\text{pH}$  至 9.0, 取样测定, 结果如图 9 所示。

由图 9 可以看出, 随着  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度的增加, 苯胺的去除率也随之增加, 最终趋于稳定, 由此确定最佳的  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度为 60  $\text{mg/L}$ 。

由图 10 同样可以看出, 随着  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度的增加, 苯胺的出峰面积逐渐减小, 当  $\text{Fe}^{2+}$  的质量浓度为 60  $\text{mg/L}$  时, 苯胺不出峰, 去除率达到 99.8% ( $\pm 0.3\%$ )。这是因为  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量较低时, 羟基自由基产生的量也就很低, 随着最佳  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$  下用量的增加, 生成的羟基自由基越多, 反应效果也就越好。

图9 不同 $\text{Fe}^{2+}$ 质量浓度下的苯胺去除率Fig.9 Removal rate of aniline under different  $\text{Fe}^{2+}$  mass concentrations

由上述实验可知, 在 Fenton 氧化反应过程中,  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+})$ 、 $\text{pH}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度对苯胺的去除率有较大影响。由实验分析可知: 当  $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 10 : 1$ 、 $\text{pH} = 3.0$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度为 60  $\text{mg/L}$  时, 苯胺的去除率可以达到 99.8% ( $\pm 0.3\%$ )。

图 10 不同  $\text{Fe}^{2+}$  质量浓度下的液相色谱图Fig.10 Liquid chromatogram under different  $\text{Fe}^{2+}$  mass concentrations

### 3.3 絮凝工艺对芬顿出水的影响

在最佳的Fenton条件下,对硝基苯的内电解出水进行芬顿氧化反应,并收集一定量的出水。将收集到的废水分别加入两个锥形瓶内,每个瓶内废水体积保持在200 mL并调节 $\text{pH} = 9.0$ 。其中一个锥形瓶中加入2 mL质量浓度为10 mg/L的PAC,另一个锥形瓶中加入相同浓度相同量的PAM,静置沉淀10 min后取样测液相并做色度分析。结果如表1所示。

从表1可以看出,内电解出水的色度为80倍,投加阴离子PAM后的色度为20倍,投加PAC后的色度为40倍,所以加入阴离子PAM的絮凝效果更好。

硝基苯模拟废水经内电解-芬顿氧化-絮凝组合工艺方法处理后,废水中99.8%(±0.2%)的硝基苯被降解,转化生成的苯胺也得到99.8%(±0.3%)的去除,经过最后的絮凝沉淀过程,硝基苯废水的色度也有了明显降低。

表 1 芬顿出水和絮凝出水的色度

Tab.1 Chroma of Fenton effluent and flocculated effluent

絮凝剂种类	絮凝剂投加量/mL	色度/倍
未添加(芬顿出水)	0	80
阴离子PAM	2	20
PAC	2	40

## 4 结论

1)在镀铜率为0.5%、曝气量为0.5 L/h、反应时间为6 h的条件下,初始质量浓度为50 mg/L的硝基苯可被铁铜内电解转化成苯胺,转化率为

99.8%(±0.2%)。

2)当 $n(\text{H}_2\text{O}_2) : n(\text{Fe}^{2+}) = 10 : 1$ 、 $\text{pH} = 3.0$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 质量浓度为60 mg/L时,苯胺在芬顿氧化反应中的去除率达到99.8%(±0.3%)。

3)在絮凝反应阶段,2 mL质量浓度为10 mg/L的阴离子PAM对废水的絮凝效果最佳,色度为20倍。

### 参考文献:

- [1] SPAIN J C. Biodegradation of nitroaromatic compounds[J]. Annual Review of Microbiology, 1995, 49(1): 523-555.
- [2] QIU X H, ZHONG Q Z, LI M, et al. Biodegradation of *p*-nitrophenol by methyl parathion-degrading *Ochrobactrum* sp. B2[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2007, 59(4): 297-301.
- [3] 李海燕, 黄延, 安立超. 含硝基苯类化合物废水处理技术研究[J]. 工业水处理, 2006, 26(7): 40-43.
- [4] 李树鹏, 方虎, 李雪松, 等. 大孔树脂吸附法处理含硝基苯类工业废水试验研究[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(5): 32-37.
- [5] 李坤权, 郑正, 罗兴章, 等. KOH活化微孔活性炭对硝基苯胺的吸附动力学[J]. 中国环境科学, 2010, 30(2): 174-179.
- [6] 王通, 朱润良, 葛飞, 等. CTMAB/CPAM复合改性膨润土吸附水中苯酚和硝基苯[J]. 环境科学, 2010, 31(2): 385-389.
- [7] 于凤文, 姬登祥, 计建炳. 生物柴油处理硝基苯废水的研究[J]. 精细与专用化学品, 2010, 18(4): 21-23.
- [8] 谢刚, 李彦锋, 周林成. 新型微电解填料-Fenton联用处理硝基苯废水[J]. 环境工程学报, 2015, 9(2): 579-585.
- [9] 赵文生, 孙燕, 冯威. 络合萃取法处理高浓度苯酚废水[J]. 山东化工, 2015, 44(17): 183-186.
- [10] 黄晓东, 徐寿昌. 用芬顿试剂预氧化提高硝基苯废水的可生化性[J]. 江汉石油学院学报, 1994, 16(3): 74-78.
- [11] 陈玥竹, 顾学芳, 姜国民, 等. 银纳米粒子的制备及对4-硝基苯胺的催化还原作用[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2013, 12(1): 45-50.
- [12] 孙明, 石彤, 袁晓东, 等. UV/Fenton法处理硝基苯废水的试验研究[J]. 辽宁化工, 2006, 35(1): 23-25.
- [13] 赵军.  $\text{O}_3$ 氧化处理苯胺、硝基苯废水的试验研究[J]. 环境保护科学, 1997, 23(3): 12-14.

- [14] 陈继章, 赵一先, 盛兆琪. 水中硝基苯的光催化降解初步研究[J]. 化学世界, 2002, 43 (Sup1): 58-59.
- [15] 杨霞. 微电解-Fenton 技术在印染废水处理中应用研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
- [16] 卢桂兰, 郭观林, 王世杰, 等. 水体中硝基苯厌氧降解微生物的筛选及其降解特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2010, 29 (3): 556-562.
- [17] 梁俊倩, 吴锦华, 李平, 等. 零价铁与厌氧微生物协同还原地下水中的硝基苯[J]. 环境工程学报, 2012, 6 (8): 2512-2516.
- [18] 胡浩, 马志飞, 刘东明, 等. 好氧堆肥微生物降解土壤中硝基苯的影响因素研究[J]. 环境工程, 2016, 34 (2): 102-107.
- [19] 王庆生, 李捍东, 席北斗, 等. 利用白腐菌处理含硝基苯类化工废水的研究[J]. 环境科学研究, 2002, 15 (2): 19-21.
- [20] 王宏霞. 超声辐射废水中硝基类芳香化合物的实验研究[D]. 保定: 河北大学, 2007.
- [21] 杨翔宇, 唐艳茹, 王彬彬, 等. Fenton 氧化-絮凝处理硝基苯废水的研究[J]. 长春师范学院学报(自然科学版), 2010, 29 (4): 68-72.
- [22] MA L M, ZHANG W X. Enhanced biological treatment of industrial wastewater with bimetallic zero-valent iron[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42 (15): 5384-5389.
- [23] 姜佩, 单宝田, 陆金仁, 等. Fe/Cu 内电解-UV/Fenton 法催化氧化组合工艺处理染料废水的研究[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2013, 43 (6): 71-75.
- [24] 樊金红, 徐文英, 高廷耀. 催化铁内电解法预处理硝基苯废水的机理研究[J]. 环境科学与技术, 2005, 28 (5): 5-7.
- [25] 南旭军, 叶琳琳, 刘波, 等. 南通市通甲河水体氮磷分布特征及富营养化评价[J]. 南通大学学报(自然科学版), 2014, 13 (1): 40-45.
- [26] LIN C, LO S, LIOU Y. Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution by noble metal-modified iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 116 (3): 219-228.
- [27] SAKULCHAICHAROEN N, O'CARROLL D M, HERRERA J E. Enhanced stability and dechlorination activity of pre-synthesis stabilized nanoscale FePd particles[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2010, 118 (3/4): 117-127.
- [28] 纪银传, 庄金练, 曾华屹, 等. 微电解-Fenton 试剂联用处理硝基苯废水的研究[J]. 给水排水, 2010, 36 (Sup1): 226-228.
- [29] 王玲. 铁炭微电解/Fenton/絮凝工艺预处理高浓度难降解有机废水的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2010.
- [30] 张键, 王子波, 朱宜平, 等. Fenton 试剂-微电解预处理硝基苯类废水试验[J]. 扬州大学学报(自然科学版), 2006, 9 (2): 74-78.

(责任编辑: 张燕)