

文章编号:1671-6833(2008)03-0088-04

## 含硝基类化合物废水脱色的实验研究

张 培<sup>1</sup>, 张富芳<sup>1</sup>, 王 魁<sup>1</sup>, 陈卫航<sup>1</sup>, 曹明华<sup>1</sup>, 丁朝刚<sup>2</sup>

(1. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州, 450001; 2. 河南开普化工股份有限公司, 河南 巩义, 451200)

**摘 要:** 为了降低硝基废水的色度, 对玉米芯吸附、超声波-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、超声波-Fenton 试剂-絮凝剂 3 种方法降低硝基废水色度可行性进行了研究. 实验结果表明, 玉米芯吸附法、超声波-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 法的处理效果不理想. 处理前后废水的色度几乎未变, 而超声波-Fenton 试剂-絮凝剂法的脱色, 处理前后废水色度变化明显. 应用正交设计 L16(4<sup>3</sup>) 对超声时间、超声功率、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入量、FeSO<sub>4</sub> 的加入量、废水液的 pH 值对废水颜色的相关性进行了实验研究; 并考虑经济因素得优化实验条件为: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入量为 3 mL/L, FeSO<sub>4</sub> 的加入量为 100 mg/L, 废水液 pH=4, 色度(稀释倍数法)为 5, 脱色率达 90% 以上.

**关键词:** 硝基废水; 脱色; 超声波; Fenton 试剂

**中图分类号:** X 703.1

**文献标识码:** A

### 0 引言

随着农药、燃料、炸药、医药、多聚体及其他化工产品的制造和应用, 硝基芳香烃也多途径地进入环境中. 硝基类化合物是严重污染环境和危害人体健康的有害物质, 长期接触对人体及动植物危害极大<sup>[1-2]</sup>. 目前, 国内治理硝基废水主要采用 UV/Fenton 法<sup>[3-4]</sup>、铁屑法<sup>[5]</sup>、超声法<sup>[6]</sup>. 应用以上这些方法, 废水(河南开普化工股份有限公司排放废水)排放时其他指标(如 BOD、COD 等)均达到了国家规定标准, 但是色泽较重, 笔者针对这一问题进行了硝基废水的脱色研究.

利用多孔固体材料吸附废水中的有害物质, 也是当前废水处理的一个趋势. 目前一个研究热点即是天然可回收物质, 其中玉米芯主要由纤维素和木质素组成. 其化学结构中所含的羧基、氨基可以成为重金属离子的吸附位, 从而得到启示, 试验玉米芯对废水中硝基类化合物的吸附能力.

另外, 超声波对污染物的降解主要基于两个方面: ①超声空化作用产生的 5 000 K 局部高温和 50 MPa 的高压可使水中污染物产生热解, 并可产生氧化电位高达 2.80 V 的羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ ), 而使水中的有机分子链断裂、氧化; ②超声波的频率范围一般为 20 kHz 以上, 在传输介质中能产生许多气泡, 气泡的瞬间产生与破灭会造成较强的冲击力, 从而产生很高的剪切力, 可使单环芳香族化合

物、多环芳烃、有机酸等多种有机物分子降解.

Fenton 试剂具有极强的氧化能力, 特别适用于某些难治理的或对生物有毒性的工业废水的处理<sup>[7]</sup>. Fenton 试剂氧化体系由过氧化氢和催化剂 Fe<sup>2+</sup> 构成, 其作用原理为: 在含有亚铁离子的酸性溶液中投加过氧化氢时, 在 Fe<sup>2+</sup> 催化剂作用下, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能产生活泼的  $\cdot\text{OH}$  自由基,  $\cdot\text{OH}$  自由基可以加成到双键上而使其断裂, 而且还可以破坏芳香环, 加快有机物和还原性物质的氧化, 对难降解的有机物进行改性, 以降低其含量.

### 1 材料与方法

#### 1.1 材料

已处理硝基废水、Fenton 试剂、聚丙烯酰胺.

#### 1.2 仪器

CJJ 90-2 型定时控温磁力搅拌器(金坛市大地自动化仪器厂); GQ70E 红外线快速干燥器(上海市吴淞五金厂); KQ-100VDE 型双频数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司).

#### 1.3 实验方法

##### 1.3.1 活化玉米芯的吸附法

玉米芯的预处理: 化学药剂处理→过滤→去离子水冲洗→干燥→备用.

化学药剂处理步骤: 化学药剂处理分为酸化处理、巯基络合、EDTA 络合.

取粉碎好的玉米芯用配制好的体积分数为

收稿日期: 2008-05-09; 修订日期: 2008-06-27

作者简介: 张 培(1968-), 男, 河南郑州人, 郑州大学助教, 主要从事过程控制及植物有效成分的提取与分离.

1%的稀硝酸浸泡24 h;抽滤;再用配制好的体积分数1%硫代乙醇酸浸泡24 h;抽滤;最后用配好的质量分数为2.5%的EDTA溶液浸泡24 h.上述化学药剂浸泡处理的固液比(质量比)均为1:5.

吸附试验:用量筒量取废水100 mL置于锥形瓶内,再准确称取0.5 g玉米芯放入锥形瓶中,打开定时控温磁力搅拌器,常温搅拌30 min,过滤得滤液,测其色度.

### 1.3.2 超声波-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法

量取50 mL废水加入到250 mL锥形瓶内,用浓盐酸调节溶液的pH值为3,移取0.25 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>于锥形瓶内,再将锥形瓶放入超声波清洗器进行超声.超声频率为45 kHz,功率为60 W,超声时间30 min.超声后再用NaOH调节溶液为中性,测其色度.

### 1.3.3 超声波-Fenton试剂-絮凝剂法

量取50 mL废水加入到250 mL锥形瓶内.用浓盐酸调节溶液的pH值为3,移取0.25 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>于锥形瓶内,移取浓度为10 g/L的FeSO<sub>4</sub>溶液0.5 mL加入锥形瓶内.将锥形瓶放入超声波清洗器进行超声30 min.用NaOH调节溶液的pH值,使其在12左右,使Fe<sup>3+</sup>沉淀完全.加入质量百分数为0.2%的絮凝剂0.5 mL,摇匀,静置,待沉淀完全絮凝后过滤,用浓盐酸调节滤液pH值为7,测其色度.

7种絮凝剂(C812A、C822L、C822S、C814A、N610D、C801A、C116E)均按上述步骤试验,观察、比较后选出最好的絮凝剂.

### 1.3.4 实验设计

采用正交试验设计L16(4<sup>5</sup>),在预实验的基础上,选择的五因子分别为pH值、FeSO<sub>4</sub>的加入量、超声时间、超声功率、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的加入量,试验因子各水平设置如表1所示.

表1 因素水平设计表

Tab.1 The tabulation design of factors and levels

因子	水平			
	1	2	3	4
pH值	2	3	4	8
FeSO <sub>4</sub> 的加入量/(mg·L <sup>-1</sup> )	100	150	200	250
超声时间/min	10	15	20	25
超声功率/W	40	60	80	100
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 的加入量/(mL·L <sup>-1</sup> )	3	5	7	9

### 1.3.5 检测方法

色度的测定采用GB11903-89(稀释倍数法).

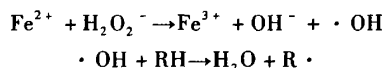
## 2 结果与讨论

### 2.1 预实验

预处理过的废水溶液的色度经检测为50倍,肉眼观察,即发现采用活化玉米芯吸附后废水的颜色比吸附前的还要深,究其原因:一是玉米芯本身即含有色素,二是活化时选用的活化剂对硝基的吸附性能较差.

采用超声波-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法,观察到废水颜色与处理前颜色无异,测其色度为49倍,效果也不理想.主要原因应为超声波以及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的加入不能以产生足够的羟基自由基,也就不能对硝基苯类化合物进行有效的降解,导致色度在处理前后没有明显的变化.

最后采用超声波-Fenton试剂-絮凝剂法,可观察到废水颜色与处理前有明显的变化,效果很好.由于Fe<sup>2+</sup>的加入,发生了下述反应:



由上述反应可知,羟基自由基的产量增大,足以降解废水中的硝基苯类化合物,即达到较好的脱色效果.在筛选絮凝剂的过程中,发现型号为C814A的阴离子型絮凝剂絮凝效果最好,主要是因为沉淀为氢氧化物.

### 2.2 正交实验

根据上述预实验的结果,选择超声波-Fenton试剂-絮凝剂法进行正交试验,试验时絮凝剂的加入量均为0.02 g/L.正交实验及其结果见表2、3.按照正交表的排列规则对超声时间、超声功率、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的加入量、FeSO<sub>4</sub>的加入量、废水液pH值五因素五水平进行排列.排列结果如表2所示.

表2显示,5个影响因素中,废水溶液的pH值对废水色度去除的影响最大,其次分别是FeSO<sub>4</sub>的加入量、超声时间、超声功率、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的加入量.进一步的方差分析及其显著性检验结果(表3)表明,对色度影响达显著水平( $P < 0.05$ )的因子分别为pH值和FeSO<sub>4</sub>的加入量,其它3个处理因子则未达到显著水平.由反应方程式知,溶液在pH为3的时候,随着Fe<sup>2+</sup>含量的增大,羟基自由基的产量也相应增大,硝基苯类化合物的降解率也随之提高,脱色效果变好.综合上述,得正交试验最佳脱色条件为:超声时间10 min,超声功率40 W, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的加入量为3 mL/L, FeSO<sub>4</sub>的加入量为100 mg/L,废水液pH=4,絮凝剂的加入量为0.02 g/L.

在上述最佳脱色条件下测得样品处理后的色度为 4 倍,脱色率为 92%.

表 2 含有硝基苯类化合物废水脱色试验结果

Tab.2 Orthogonal test tabulation of decolorization of nitrobenzene wastewater

实验号	超声时间 A /min	超声功率 B /W	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 的加	FeSO <sub>4</sub> 的	废水 pH 值 E	稀释倍数
			入量 C /(mL·L <sup>-1</sup> )	加入量 D /(mg·L <sup>-1</sup> )		
1	10	40	3	100	2	17
2	10	60	5	150	3	3
3	10	80	7	200	4	2
4	10	100	9	250	8	19
5	15	40	5	200	8	20
6	15	60	3	250	4	1
7	15	80	9	100	3	2
8	15	100	7	150	2	15
9	20	40	7	250	3	1
10	20	60	9	200	2	14
11	20	80	3	150	8	20
12	20	100	5	100	4	3
13	25	40	9	150	4	2
14	25	60	7	100	8	20
15	25	80	5	250	2	13
16	25	100	3	200	3	0
k1	10.25	10.00	9.50	10.50	14.75	
k2	9.50	9.50	9.75	10.00	1.50	
k3	9.50	9.25	9.50	9.00	2.00	
k4	8.75	9.25	9.25	8.50	19.75	
极差 R	1.50	0.75	0.50	2.00	18.25	

表 3 正交实验方差分析表

Tab.3 The square difference analyse of orthogonal test

方差来源	偏差平方和	自由度	平均偏差平方和	F 比	显著性
A	4.352	3	1.45	2.070	
B	1.452	3	0.48	0.691	
C	0.502	3	0.17	0.239	
D	9.902	3	3.30	4.711	**
E	1 009.902	3	336.63	480.448	**
误差	6.31	9	0.70		

注:F 是  $S_{\text{因子}}/f_{\text{因子}}$  与  $S_{\text{误差}}/f_{\text{误差}}$  的比值.

2.3 简化实验条件

通过正交实验的结果可以看出,超声时间和超声功率对实验结果影响不大.为了简化实验,尽量减少处理步骤与费用,在其他条件相同,省去超声步骤的情况下进行试验:测得色度为 5 倍,脱色率为 90%.试验结果表明此法虽然没有超声效果好,但脱色效果也很明显,能够达到排放标准,而且成本至少减少了 5%.

3 结论

(1)由实验结果知,玉米芯法对硝基废水的

脱色效果很差,但此法原料丰富,价格低廉,且可以再生,可做进一步的研究,选择适当的活化剂及活化方式.

(2)超声波及超声波-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法脱色,温度 30℃,超声频率 45 kHz,超声功率 60 W,超声时间 30 min,测得废水色度为 49 倍,效果不好.单有超声波和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的作用,不能够产生足量的羟基自由基来降解废水中硝基苯类物质,因此此法不适合进行脱色.

(3)超声波-Fenton 试剂-絮凝剂法脱色,超声时间 10 min,超声功率 40 W,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的加入量为 3 mL/L,FeSO<sub>4</sub> 的加入量为 100 mg/L,废水液 pH=4,测得废水的色度为 4 倍,效果很好,但此法的处理设备费用较高.对工艺条件进行简化,除去超声步骤,改用 Fenton 试剂-絮凝剂法脱色,测得废水色度为 5 倍,脱色率为 90%,成本减少了 5%,得到令人满意的脱色效果,达到排放标准,成本较低,故可选择此法用于工业规模的废水脱色.

## 参考文献:

- [1] HANKENSON K, SCHAEFFER D J. Microtox assay of trinitrotoluene, diaminonitrotoluene, and dinitromethylaniline mixtures [J]. Environmental Contamination Toxicology, 1991, 46(4): 550 - 553.
- [2] 马汐平, 付宝荣, 刘洁, 等. 制药废水中硝基苯致突性的细菌检测试验[J]. 辽宁大学学报, 1999, 26(2): 175 - 178.
- [3] 孙明. 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.
- [4] 李志美, 李霞, 李风亭. 电催化氧化法处理难降解有机废水[J]. 郑州大学学报: 工学版, 2004, 25(3): 42 - 45.
- [5] HUNG H M, 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, 4(9): 1758 - 1763.
- [6] 谢娟, 屈撑囤, 王新强. 超声波降解水中硝基苯研究[J]. 化工时刊, 2005, 19(11): 3 - 5.
- [7] ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSODA A, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. Catalysis Today, 1999, 53(1): 51 - 59.

## Experimental Study on Decolorization of Nitrobenzene Wastewater

ZHANG Pei<sup>1</sup>, ZHANG Fu-fang<sup>1</sup>, WANG Kui<sup>1</sup>, CHEN Wei-hang<sup>1</sup>, CAO Ming-hua<sup>1</sup>, DING Chao-gang<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Caipu Chemical Co. Ltd., Gongyi 451200, China)

**Abstract:** In order to decrease the chroma of nitrobenzene wastewater, the feasibility of using three methods of absorption of corncob, ultrasonic-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ultrasonic-Fenton reagent-flocculants for the decolorization of wastewater is studied in this paper. Experimental results show that both adsorption of corncob method and ultrasonic-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> method have very poor results. The hue of wastewater is almost unchanged before and after the treatment. Ultrasonic-Fenton reagent-flocculants has good result of decolorization and the hue of wastewater changes significantly before and after handling. Ultrasound time, ultrasonic power, the amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and FeSO<sub>4</sub>, and the effect of wastewater pH on decolorization have been investigated through orthogonal experiments L16(4<sup>5</sup>). The result is the amount of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 3 mL/L, FeSO<sub>4</sub> by volume: 100 mg/L, pH: 4. Under suitable technical conditions, the ratio of decolorization reaches above 90%.

**Key words:** nitrobenzene wastewater; decolorization; ultrasonic; Fenton reagent