

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

苯環類化合物在電解芬頓程序中之反應動力與反應槽設計

(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2211-E-041-022-

執行期間：94年08月01日至95年07月31日

執行單位：嘉南藥理科技大學環境資源管理系

計畫主持人：盧明俊

共同主持人：黃耀輝

報告類型：精簡報告

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 5 月 26 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫期中進度報告

苯環類化合物在電解芬頓程序中之反應動力與反應槽設計(1/2)

計畫類別 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 94 - 2211 - E - 041 - 022 -

執行期間： 94 年 08 月 01 日 至 95 年 07 月 31 日

計畫主持人： 盧明俊 教授

共同主持人： 黃耀輝 助理教授

計畫參與人員： 丁浣屏、何冠賢、蔡宜君

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位： 嘉南藥理科技大學

中 華 民 國 九 十 五 年 五 月 二 十 日

苯環類化合物在電解芬頓程序中之反應動力與反應槽設計(1/2)

計畫編號：NSC 94-2211-E-041-022

執行期間：94 年 8 月 1 日至 95 年 7 月 31 日

主持人：盧明俊 嘉南藥理科技大學環境資源管理系教授

中文摘要

為改良傳統 Fenton 法於實際應用上因添加亞鐵、過氧化氫與酸鹼等藥品，所造成的高操作成本及反應後續之氫氧化鐵污泥($\text{Fe}(\text{OH})_3$)處理處置問題，本研究利用 electro-Fenton 氧化法處理苯環類化合物廢水，模擬其分解苯環類化合物的反應動力模式與中間產物之抑制行為，俾利於充分掌握分解過程中各方面的變化，以做為實廠設計與反應器的操作依據。

本研究以 0.01 M 苯胺為初始濃度進行反應，改變過氧化氫濃度與亞鐵用量討論苯胺的反應行為並求得反應過程中 0.008M、0.006M、0.004M、0.002M 濃度點之反應速率 $r(t)$ ，再以 0.008M、0.006M、0.004M、0.002M 為初始濃度進行電-Fenton 反應，求得以上濃度之初始速率 $r(0)$ ，將 $r(t)/r(0)$ 此值若 < 1 ，代表中間產物的存在會與苯胺競爭反應，抑制苯胺分解。

實驗結果發現，經由反應動力探討，苯胺分解為一次反應，隨著反應進行越久，中間產物對於苯胺分解之抑制影響越來越明顯；此外在低過氧化氫濃度時，中間產物的制效應較為明顯。

關鍵詞：電解芬頓法、苯環類化合物、反應動力模式

英文摘要

In this study, a novel electrochemical method for treating wastewater containing benzene compounds was investigated. In the electrolytic cell, the organic compound is ionized or is oxidized by direct electrolysis on

the anode. Meanwhile, this method applied H_2O_2 and ferrous ions to produce hydroxyl radicals for oxidizing the contaminants, in which ferrous ion is regenerated via the reduction of ferric ion on the cathode.

Based on the experimental results, the optimum operation conditions could be found and then they will be the basis of reactor design and operation. In this study, variation of the hydrogen peroxide and the ferrous ion dosages was used to investigate the reaction behavior and reaction rate $r(t)$ at 0.008M, 0.006M, 0.004M, 0.002M of aniline. In the meantime using the electro-Fenton method to obtain the initial reaction rate $r(0)$ at initial aniline concentrations of 0.008M, 0.006M, 0.004M, and 0.002M. The degradation decreased with decreasing the ratio $(r(t)/r(0))$, smaller than 1. The reason is intermediate competing with aniline. Results also show that the aniline degradation was first order reaction. At low hydrogen peroxide concentration and long reaction time the intermediate inhibition is more obvious.

Key word: electro-Fenton process, benzene compounds, kinetic model

一、前言

Fenton 法屬高級氧化處理程序，利用亞鐵離子催化過氧化氫，反應產生具有強氧化能力的氫氧自由基，降解廢水中的有機與無機物質，可將廢水中之有毒物質危害降低。傳統 Fenton 程序原理簡單，常被使用於處理富含有機物的廢水，但在實際操作 Fenton 法於時，需添加大量的亞鐵離子及過氧化氫，提高藥劑成本與污泥過量產生等問題。

Electro-Fenton 法是一種新的電化學處理程序，大致可分為三類：第一類是利用各種不同結構的材料為陰極，將注入系統中的空氣或純氧電解還原產生過氧化氫與亞鐵離子反應者，例如 Sudoh 等人(1986)，Tzedakis 等人(1989)，Hsiao 和 Nobe(1993) 以及 Brillas(1996)之研究；第二類是以鐵為犧牲性陽極，經電解氧化產生亞鐵離子與過氧化氫產生反應者，例如 Pratap 和 Lemley(1994)，Haung 等人(1997)之研究；第三類是在陰極中將三價鐵離子還原產生亞鐵離子與過氧化氫反應，可加速 Fenton 反應進行，提高處理效果，如 Gnann(1993) 的研究。

本研究為第三類電解處理系統，使用不溶性陽極，於反應中添加亞鐵離子及過氧化氫，調整至反應所需 pH，配合電流，使經過 Fenton 氧化程序所產生的三價鐵離子能迅速還原成亞鐵繼續參與反應。透過鐵離子的不斷循環使用，達到減少化學劑量及污泥產量之目的。另有少部分的有機物可在陽極上行直接電解氧化反應，間接提升有機物處理效果。Electro-Fenton 法其主要操作變數，包括有陽極種類、極板面積、pH 值、電流密度、反應溫度、輔助電解質及攪拌等，均會對處理效率產生莫大影響。

過去曾有人將 electro-fenton 應用於電路板製造業之有機廢水處理，包括顯像、剝離廢液及廢鹼液，處理後的 COD 去除率可達 85% 以上，說明此技術為一具有開發潛力的新興處理技術。而苯環類化合物在常溫下為一種棕色油性液狀的有機物體，具有腐蝕性並有獨特的味道，是許多染料與藥物的原物料，具毒性，進入人體會直接與間接的氧化血紅蛋白，導致組織缺氧，並具生物累積毒性。而在苯環類化合物中又以苯胺被應用的範圍最為廣泛，如製造合成樹脂、油漆、香水、鞋油以及印刷墨水、布料墨水等，故研究中優先以苯胺為研究對象，第一年度建立分解反應動力模式，並藉由分解反應中間產物，探討苯環類化合物的分解反應機構與反應速率之快慢差異現象，經由改變不同苯環類化合物初始濃度，建立一套分解半生

期動力預測模式；第二年度進而以 electro-Fenton 法研究實場廢水，建立相關操作參數，並彙整第一年之動力研究成果，建立可行之實場廢水處理技術。

二、研究方法

1. 實驗裝置

實驗裝置如圖 1 所示，整流器採用 Topward 公司 33010D 型整流器，電流電壓輸出範圍 10.0 A、30.0 V，電解槽長 21cm、寬 15cm、高 20cm，共兩片陽極板，使用鈦基 $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ 材質；三片不鏽鋼陰極板，有效面積 1200cm^2 。

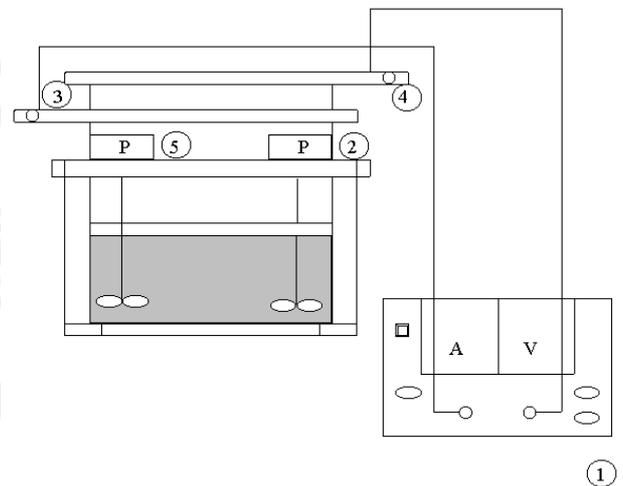


圖 1、實驗設備裝置圖

(1)整流器 (2)電解槽 (3)極板 (4)攪拌馬達

2. 藥品

本研究使用的藥品皆為試藥等級，硫酸亞鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、過氧化氫(H_2O_2 ：35%)、過氯酸(HClO_4)、苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$)。

3. 分析儀器

(1) 氣相層析儀 (GC/FID)：

氣相層析儀型號 HP4890，層析管柱 $15\text{m} \times 0.53\text{mm} \times 1.5\ \mu\text{m}$ ，載動氣體超純度氮氣，分析條件為注射口溫度： 250°C 、偵測器溫度： 250°C 、層析管流速： $14.6\text{ml}/\text{min}$ 、注射體積為 $1\ \mu\text{L}$ 。

(2) 總有機碳測定儀 (TOC)：

Elementar-liqui TOC (Germany),

IR-detector。

(3) 離子層析儀 (IC): DIONEX DX-120。

(4) 分光光度計 (UV): SHIM ADZU UV-1201。

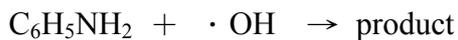
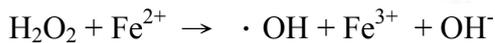
4. 研究方法

配置實驗所需之苯胺濃度 5L，待完全溶解後，倒入電解槽，調整 pH 值至 2，添加所需量之硫酸亞鐵至混合均勻後開啟整流器，設定電流 4 A，並加入過氧化氫啟動反應，於固定時間點取樣，使用強鹼終止反應後進行樣品分析。

三、結果與討論

1. 苯胺分解反應動力

將 0.01M 苯胺於 $\text{pH}_i=2$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.23\text{M}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8\times 10^{-3}\text{M}$ 、電流密度 = 33.33A/m^2 條件下進行反應，反應結果如圖 2 所示，苯胺在反應達 30 分鐘後分解速率達 90%，處理效果十分良好。在此反應條件下， H_2O_2 為過量存在，顯示系統中持續有足量的氫氧自由基，並假設苯胺於 electro-Fenton 反應之分解反應式如下所示：



若假設此為一次反應，速率式 $r = k_{\text{obs}} \times C$ ，利用積分法 $-\ln([A]/[A]_0)$ 對時間對圖驗證，如為直線，則符合一次反應之假設。結果如圖 3 所示，可看出苯胺分解在過氧化氫過量的條件下確為一次反應。

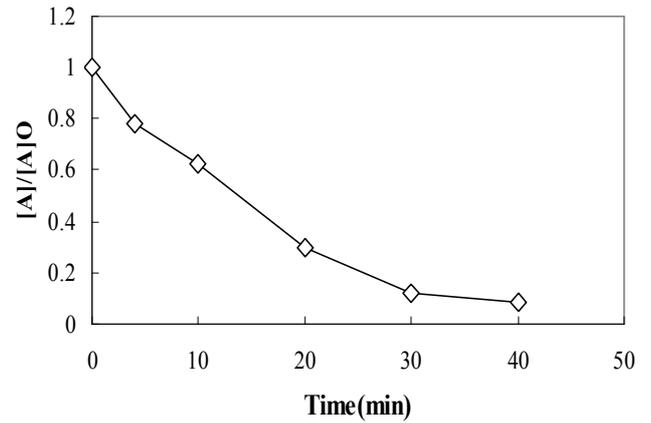


圖 2、0.01M 苯胺分解情形

(反應條件： $\text{pH}_i=2$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.23\text{M}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8\times 10^{-3}\text{M}$ 、電流密度 = 33.33A/m^2)

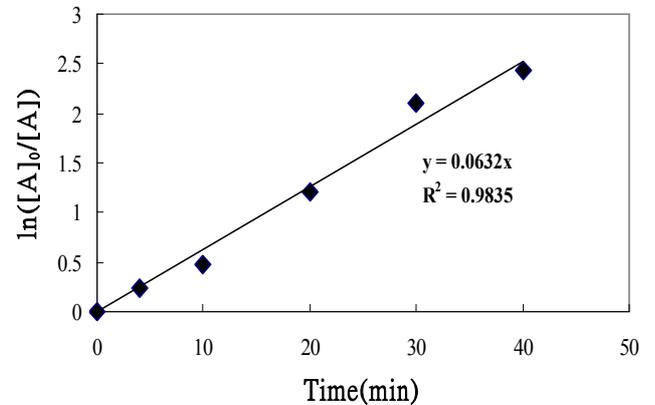


圖 3、0.01M 苯胺一次反應分析圖

(反應條件： $\text{pH}_i=2$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.23\text{M}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8\times 10^{-3}\text{M}$ 、電流密度 = 33.33A/m^2)

2. 中間產物抑制行為

由圖 3 已知苯胺於 electro-Fenton 法分解下為一次反應，為瞭解中間產物的影響，實驗以 0.01M 苯胺濃度為基本組，運算反應過程中以下四組濃度 0.008M、0.006M、0.004M、0.002M 之反應速率 $r(t)$ ，再以上述四組濃度點為初始濃度進行 electro-Fenton 程序，求取初始反應速率 $r(0)$ 。

圖 4 為苯胺濃度 0.01M、0.008M、0.006M、0.004M、0.002M 於 $\text{pH}_i=2$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.23\text{M}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8\times 10^{-3}\text{M}$ 、電流密度 = 33.33A/m^2 反應條件下之濃度與時間變化圖。如圖 5 所示，一次反應動力分析得各反應之 k_{obs} 與 $r(t)$ 、 $r(0)$ ，發現 $r(t)$ 與 $r(0)$

之差異隨著苯胺濃度的下降越來越明顯。

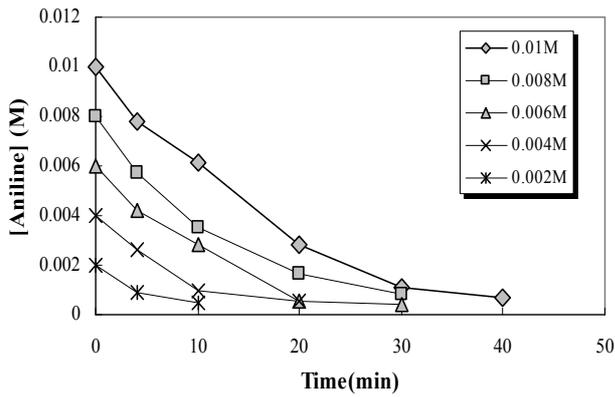


圖 4、改變苯胺起使濃度分解情形
(反應條件： $\text{pH}_i=2$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.23\text{M}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8\times 10^{-3}\text{M}$ 、電流密度= 33.33A/m^2)

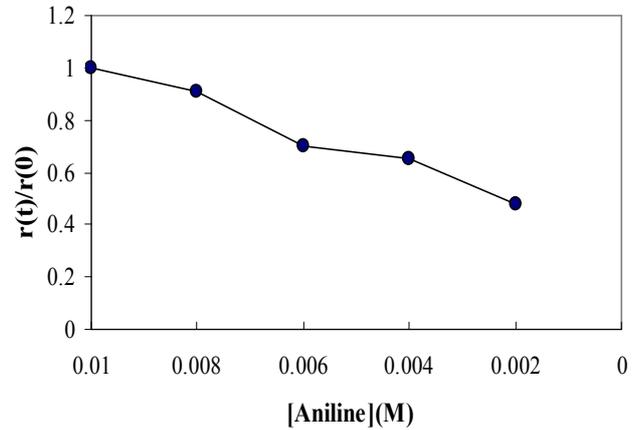


圖 6、 $r(t)/r(0)$ 與苯胺濃度關係圖
(反應條件： $\text{pH}_i=2$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.23\text{M}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8\times 10^{-3}\text{M}$ 、電流密度= 33.33A/m^2)

3. 過氧化氫濃度對中間產物的影響

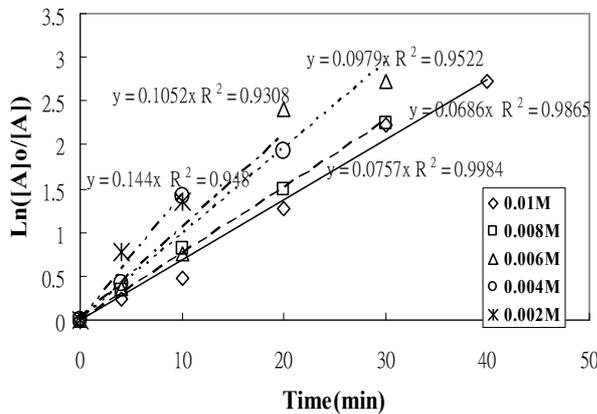


圖 5、不同起使濃度之苯胺一次反應關係圖
(反應條件： $\text{pH}_i=2$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.23\text{M}$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8\times 10^{-3}\text{M}$ 、電流密度= 33.33A/m^2)

以圖 6 $r(t)/r(0)$ 與苯胺濃度關係圖說明其中的趨勢變化，結果顯示 $r(t)/r(0)$ 皆 < 1 ，表示中間產物存在會抑制苯胺分解，且數值越接近 0 表示抑制情形越嚴重。苯胺由 0.01M 初始濃度開始反應，反應時間越長久，生成的中間產物越多，抑制情形也越趨明顯。其原因是苯胺會被電流分解成小分子有機物，即中間產物，由於這些較小之有機分子，較苯胺更易與氫氧自由基發生反應，使得苯胺的分解速率受到很大的影響，故隨著反應進行的時間越長，中間產物的抑制現象就越明顯。

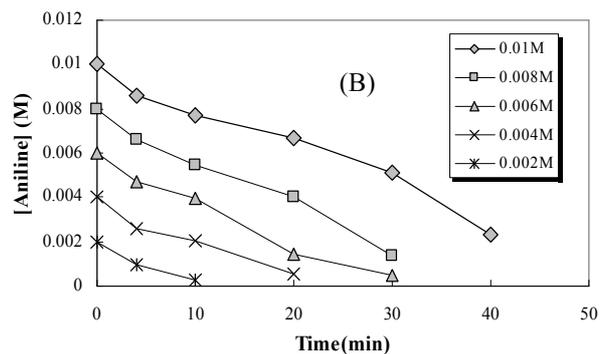
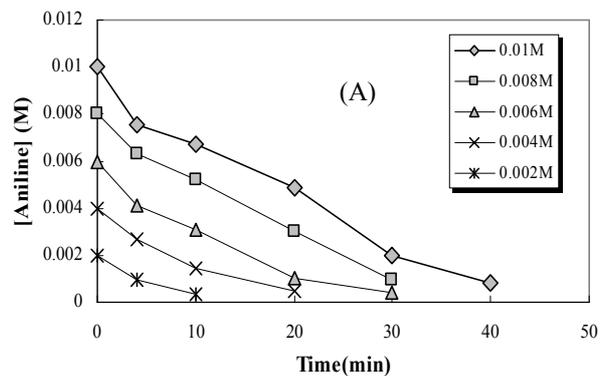


圖 7、苯胺濃度與時間關係圖
(A) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.12\text{M}$ 、(B) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.06\text{M}$
(反應條件 $\text{pH}_i=2$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8\times 10^{-3}\text{M}$ ，電流密度= 33.33A/m^2)

依 93 年度結案計畫結果，0.01M 苯胺在過氧化氫但濃度小於 1.42 M 時，不會對苯胺的去除產生抑制反應，因此選用以下三

組濃度：0.23M、0.12M、0.06M 對過氧化氫濃度對中間產物的影響進行討論。圖 7 以 electro-Fenton 程序於反應條件 $\text{pH}_i=2$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8 \times 10^{-3} \text{M}$ 、電流密度 = 33.33 A/m^2 、過氧化氫 0.12M 及 0.06M 分解 0.01M、0.008M、0.006M、0.004M、0.002M 苯胺之苯胺濃度與時間關係圖。比較(A)、(B)兩圖，苯胺濃度越高，受過氧化氫濃度的影響越大，在苯胺濃度 0.01M 時，處理效果明顯差了許多。

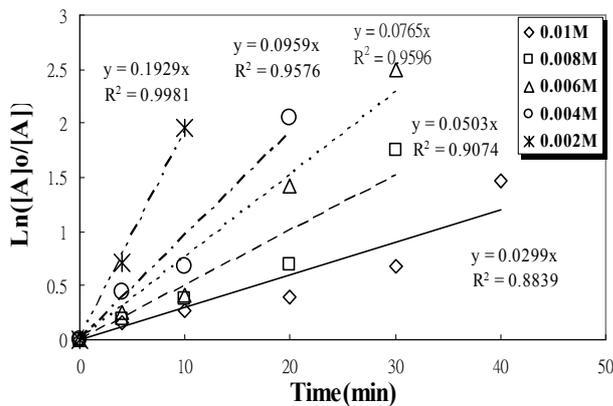
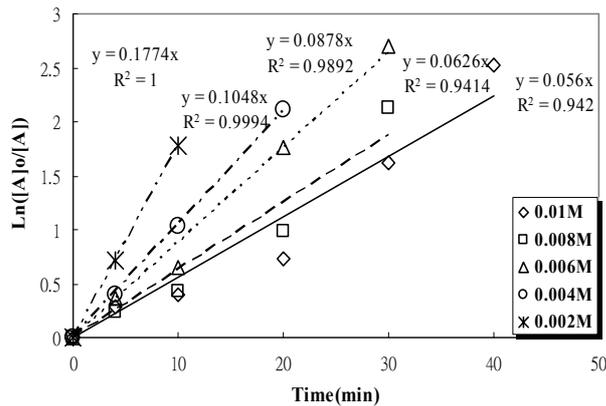


圖 8、不同過氧化氫濃度之一次反應關係圖
(A) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.12\text{M}$ (B) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.06\text{M}$
(反應條件 $\text{pH}_0=2$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8 \times 10^{-3} \text{M}$ 、電流密度 = 33.33 A/m^2)

接著如前述動力相關討論一樣，以一次反應積分法 $-\ln(C/C_0)$ 與時間做圖，求改變過氧化氫濃度 0.12M 及 0.06M 之 k_{obs} ，結果如圖 8 所示。圖 9 為將所有運算所得之 $r(t)$ 與 $r(0)$ ，繪製 $r(t)/r(0)$ 與苯胺濃度關係圖。可由圖 9 發現，中間產物對苯胺分解之抑制行為與過氧化氫濃度的關係，當 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.23\text{M}$ 時，抑制情形較緩和， $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.12\text{M}$

其次， $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.06\text{M}$ 最為嚴重。其可能原因是由於氫氧自由基是過氧化氫經由亞鐵離子催化而產生的，故當過氧化氫濃度較高時，系統可提供的氫氧自由基足以提供較大的氧化需求，使苯胺與其他小有機分子皆能在同一時間進行氧化分解，互相搶奪氫氧自由基的情形減輕。因此當過氧化氫濃度於 0.23M~0.06M 時，過氧化氫濃度越高，中間產物的抑制行為也較小。

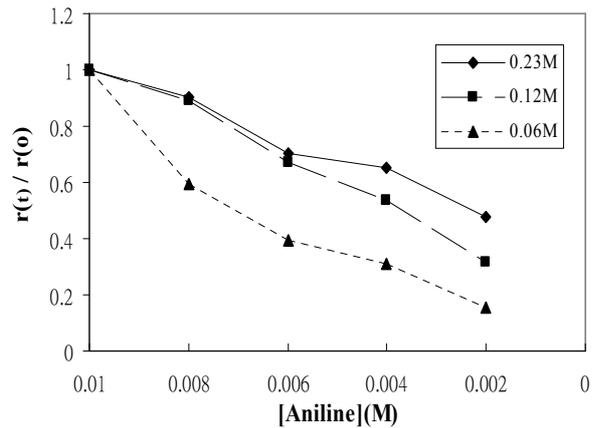


圖 9、 $r(t)/r(0)$ 與苯胺濃度之關係圖
(反應條件： $\text{pH}_0=2$ ， $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8 \times 10^{-3} \text{M}$ ，電流密度 = 33.33 A/m^2)。

四、結論

研究 electro-Fenton 程序進行苯胺分解反應，以動力式探討中間產物抑制行為。經由一次反應積分法結果得知，在 electro-Fenton 程序中，加入過量過氧化氫，苯胺之分解為一次反應。

且在苯胺濃度 0.01 M 於 $\text{pH}_i=2$ 、 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.23 \text{M}$ ， $[\text{Fe}^{2+}]_0=1.8 \times 10^{-3} \text{M}$ ，電流密度 = 33.33 A/m^2 反應條件下，發現苯胺被電流分解後所產生的中間產物隨著反應進行越來越多，會與苯胺競爭氫氧自由基，而此中間產物較苯胺更易與氫氧自由基發生反應，使得苯胺的分解速率受到很大的影響，故隨著反應進行的時間越長，中間產物的抑制現象就會越趨明顯。此外，在過氧化氫濃度對中間產物的抑制影響方面，當過氧化氫濃度介於 0.06 M~0.23 M 之間時，發現高濃度的過氧化氫較可提供系統充足的氫氧自由基，使得中間產物的抑制效果較不明顯。

五、參考文獻

1. Sudoh M., Kodera T., Zhand I. Q. and Koide K., "Oxidative degradation of aqueous phenol effluent with electrogenerated Fenton's reagent", *J. Chem. Eng. Jpn.* 19, pp. 513.-518, 1986.
2. Tzedakis T., Savall A. and Clifton M. J., "The electrochemical regeneration of Fenton's reagent in the hydroxylation of aromatic substrates: batch and continuous process", *J. Appl. Electrochem.* 19, pp.991-921, 1989.
3. Hsiao Y. L. and Nobe K., "Hydroxylation of Chlorobenzene and phenol in a packed bed flow reactor with electrogenerated Fenton's reagent", *J. Appl. Electrochem.* 23, pp. 943-949, 1993.
4. Brillas E., Mur E. and Casado J., "Iron (II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode" *J. Electrochem. Soc.*143, pp.973-982, 1996.
5. Pratap K., Lemley A.T., "Electrochemical peroxide treatment of aqueous herbicide solutions", *J. Agric. Food Chem.* 42, pp209-215, 1994.
6. Huang Y. H., Chou. S, Peng M. G. and Cheng S. S., "Cast study on the effluent of petrochemical wastewater by electro-Fenton method", *Chemical Process Industries and Environmental Management-IAWQ Specialized Conference*, 8-10, sep., 1997, Cape Town, South Africa, paper P.6.6, 1997.
7. Gnann M., Gregor C. H. and Schelle S., "Chemical oxidative process for purifying highly contaminated wastewater", WO patent 93/08129, Period-Chemie GmbH, DE, 1993.
8. Brillas, E., Casado, J., "Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastematertreatment", *Chemosphere.* 47, pp.241-248,2002.
9. 盧明俊、黃耀輝、鍾雅文、徐敬妮，"利用電解-芬頓程序處理含苯胺之廢水"，*嘉南學報第二十八期第 73-84 頁抽印本*,2002.

行政院國家科學委員會補助國外專家學者出席國際學術會議報告

報告人姓名	盧明俊	服務機構及職稱	嘉南藥理科技大學環境資源管理系 專任教授
會議時間 地點	94年12月1日至4日 越南河內	本會核定 補助文號	NSC 94-2211-E-041-022
會議名稱	2005 東南亞化學工程研討會 2005 Regional Symposium on Chemical Engineering		
發表論文 題目	Effect of inorganic anions on the oxidation of benzene compounds by electro-Fenton process		
<p>一、參加會議經過：</p> <p>本次研討會是由越南河內百科大學主辦。內容共有兩大部份：口頭報告及海報發表。論文發表地點在Hanoi Horison Hotel 國際會議中心各樓層進行不同主題論文的發表，11月30日開始報到會期共三天。本人因班機延遲因晚一天報到，參與會議過程中除在會場參與各相關主題之研討，並隨時到張貼海報處與各貴賓討論。其餘時段則選擇相關主題，進入口頭報告會場聽取簡報。會議結束後拜訪與本校簽署MOU之河內百科大學環境科技學院，商談未來一年之交流與合作內容，12月4日即搭機返國。</p> <p>二、心得</p> <p>目前台灣有很多產業的廢水處理場須增設高級廢水處理單元才能達到放流水標準。Fenton氧化法是一種最有效、簡單且經濟的方法，應作為選擇之依據，尤其對高濃度高毒性之廢液處理，特別顯現其優越性。越南正處於工業發展之初，將高級氧化法或其他台灣經驗引進該國，除可幫助他們建立清淨家園外，更可以拓展台灣海外環保市場。所以本人認為，與東南亞國家進行學術交流與合作，對本校應有以下之利益：</p>			

- A. 整合環境教學，藉由師資互通之方式推動本校環境科學之教學發展。
- B. 藉由國際學術交流提升本校在國內及國際之聲譽，有利於教學研究水準之提升。
- C. 引進案例，可作為我教學之教材及應用。
- D. 國外合作大學居該國領導地位，他們現與美國、澳洲及加拿大多所大學已有多項合作計畫，但台灣尚未與其接觸，故本合作案可拓展本校學術外交空間，與美、澳、加等世界知名大學並駕齊驅。
- E. 由教員及學生互訪可提升本校之英語教學，提升本校之競爭力。
- F. 參與指導對方之研究生並共發表論文，可實質將本校之學術能力延伸至國外。

三、攜回資料名稱及內容

1. 程序冊：介紹研討會各項活動名稱、時間及地點
2. 論文摘要集一冊
3. 論文集光碟片

Effect of inorganic anions on the oxidation of benzene compounds by electro-Fenton process

Ming-Chun Lu ^{a)}, Jin Anotai ^{b)}, Wang-Ping Ting ^{c)}, Yao-Hui Huang ^{c)}

^{a)} Department of Environmental Resources Management, Chia Nan University of Pharmacy and Science Tainan 717, Taiwan (mmclu@mail.chna.edu.tw)

^{b)} Department of Environmental Engineering, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand

^{c)} Department of Chemical Engineering, National Cheng Kung University, Tainan 701, Taiwan

Abstract

An electro-Fenton method, which is very efficient for the degradation of organic pollutants in toxic chemicals and dyed wastewater treatment, are investigated in this study. A large quantity of anions are often present in wastewater, and their influence on the oxidation of organic chemicals by electro-Fenton is yet unknown. Therefore, this study selected four anions, namely H_2PO_4^- , Cl^- , NO_3^- and ClO_4^- to explore the effects of ion species on the electro-Fenton process. Aniline and nitrobenzene were selected as the target compounds. The experimental conditions were setup as follows, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2] = 1.0 \times 10^{-2}$ M, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = 1.0 \times 10^{-2}$ M, $[\text{Fe}^{2+}] = 1.80 \times 10^{-3}$ M, initial pH = 2.0, $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{ClO}_4^-] = 1.0 \times 10^{-3}$ M, current density = 33.3 A/m². Results show that anions inhibited the aniline oxidation. For the decomposition of nitrobenzene in the electro-Fenton process, only phosphate inhibited the reaction while the other three enhanced the decomposition rate. However, for the decomposition of aniline, all the four anions retarded the reaction. Phosphate was also the most inhibited species.

Keywords

Electro-Fenton process; inorganic anions; ferrous ion; hydrogen peroxide; wastewater.

Introduction

The degradation of organic pollutants by chemical oxidation affords an alternative route to the biological processes, especially at high concentration of the toxic chemicals. Of the advanced oxidation processes (AOPs), Fenton process has been used to treat wastewaters bearing biologically refractory organic substance^[1]. It combines hydrogen peroxide and ferrous salt, and is an effective process for various types of organic contaminants. This process has several features in treating wastewaters. For example, the hydroxyl radicals generated rapidly in this process can oxidize a variety of organic chemicals^[2].

The drawback of Fenton's method for destruction of organics is the production of a significant amount of ferric hydroxide sludge that needs further separation and disposal. Another drawback of Fenton's reagent is that the overall oxidation process is considerably slowed down after conversion of ferrous from ferric. Therefore, several authors have recently reported the application of the electrochemical method in Fenton's reagent^[3]. Those studies can be generally divided into three groups. The first group is electrogenerated hydrogen peroxide combined with ferrous ion in an acidic solution^[4]. The second group utilizes H_2O_2 and electrogenerated ferrous ion. The last group called Fenton sludge recycling system, which combines a Fenton process and an electrolyzer for reduction of the ferric sludge to ferrous ion. This process is required to operate optimally under an extremely strong acidic condition to reduce the ferric sludge^[5].

The concentration of hydroxyl radicals is affected by background impurities present in the water stream. The inorganic anions such as chloride ions are very common in most of wastewaters. Chloride ion may be the final product of parent chlorinated compounds, and it is speculated that the accumulation of chloride ions may inhibit the Fenton process to a significant degree^[6]. A large quantity of anions are often present in wastewater, and their influence on the oxidation of organic chemicals by electro-Fenton is yet unknown. Therefore, this study selected four anions, namely H_2PO_4^- , Cl^- , NO_3^- and ClO_4^- to explore the effects of ion species on the electro-Fenton process.

Materials and Methods

In this study, a novel electrochemical method for treating wastewater contained benzene compounds was investigated. In the electrolytic cell, the organic compound was ionized or oxidized by direct electrolysis on the anode. Meanwhile, this method applied H_2O_2 to produce hydroxyl radical and oxidize the contaminants, and then ferrous ion is produced via the reduction of ferric ion on the cathode. The anode was a titanium foundation stone coated with $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ (DSA) and the cathode was stainless steel. The nitrobenzene and aniline was prepared in pure water at room temperature. After the pH adjustment, reaction was adding ferrous ions and inorganic anions; afterwards the H_2O_2 and the power supply were initiated. The Merck Company manufactured all of the used reagents in this experiment. Electro-Fenton reaction was stopped instantly by adding NaOH to the reaction mixtures after sampling. The samples were then filtration to remove precipitates before analysis. Nitrobenzene and aniline were analyzed by an HP4890 gas chromatography with a flame ionization detector and an HP-5 column (0.53 mm in inside diameter, 15 m long).

Results and Discussion

Fig. 1 shows the effect of phosphate on the removal of nitrobenzene. From this figure, it can be found that phosphate inhibited the degradation of benzene under all experimental conditions. Theoretically, phosphate can react with ferrous and ferric ions to form the complex as followings^[7].

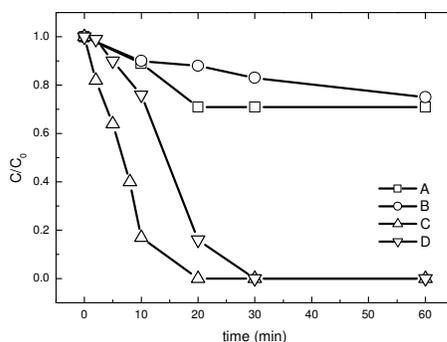
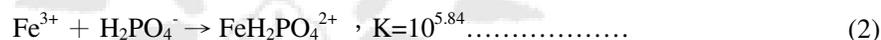
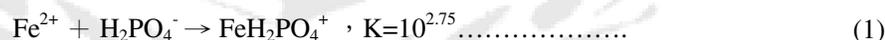


Fig. 1 - Effect of phosphate on the removal of nitrobenzene

(experimental conditions: $[C_6H_5NO_2] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[Fe^{2+}] = 1.80 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[H_2O_2] = 1.90 \text{ M}$; $pH = 2.0$; current density = 33.3 A/m^2 ; $[H_2PO_4^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; A. direct electrolysis ; B. direct electrolysis with phosphate ; C. electro-Fenton ; D. electro-Fenton with phosphate)

In the electro-Fenton system, ferrous ion acts the role of catalysis, and is regenerated from ferric ion. Therefore, if the concentration of iron species is decreased by the complexation reaction, the amount of hydroxyl radicals is reduced, leading to the reduction of oxidation rate^[8]. As shown in Fig. 1, the concentration of nitrobenzene almost cannot be detected after 20 min. of reaction. However, in the presence of phosphate, the reaction was delayed; it needed 30 min to completely oxidize this chemical. Fig. 2 shows the effect of phosphate on the removal of aniline. The results are totally different from those in Fig. 2. Aniline was more difficult to be removed than nitrobenzene. In the presence of phosphate, the oxidation ratios of aniline were above 35 % after 60 min of reaction. It is assumed that ammonium ions were released in this reaction, which can also form the complex compounds with ferric and ferrous ions. By this complexation reaction, the removal of aniline was then inhibited.

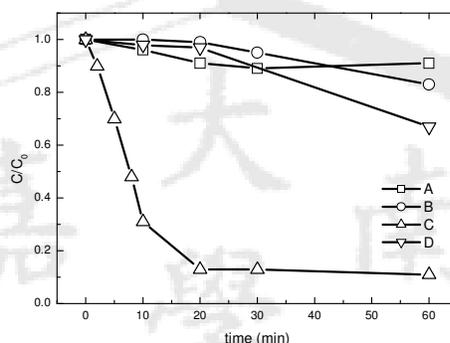
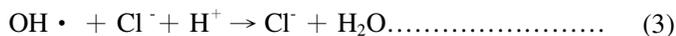


Fig. 2 - Effect of H₂PO₄⁻ on the removal of aniline

(experimental conditions : $[C_6H_5NH_2] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[Fe^{2+}] = 1.80 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[H_2O_2] = 1.90 \text{ M}$; $pH = 2.0$; current density = 33.3 A/m^2 ; $[H_2PO_4^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; A. direct electrolysis ; B. direct electrolysis with phosphate ; C. electro-Fenton ; D. electro-Fenton with phosphate)

Chloride is an excellent electrolyte for the electrolytic process because it can increase the conductivity to increase the current efficiency. Additionally, hypochlorous acid with high oxidative ability may be generated in this process, leading to the increase in the reaction rate. As shown in Fig. 3, chloride ion had not a significant effect on the direct electrolysis of nitrobenzene but promoted the oxidation rate of this chemical in the electro-Fenton process. However, chloride ions may compete hydroxyl radicals with organics, and then form the complexes with ferric ions, shown as below^[7],



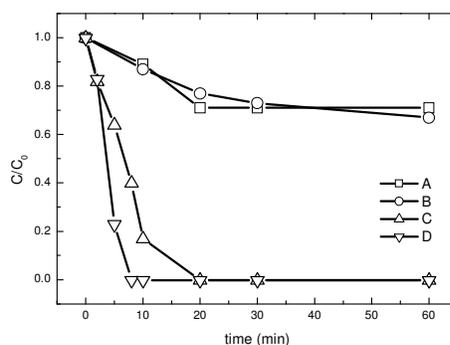


Fig. 3 - Effect of Cl⁻ on the removal of nitrobenzene

(experimental conditions : [C₆H₅NO₂]=1.0 ×10⁻² M ; [Fe²⁺]=1.80 ×10⁻³ M ; [H₂O₂]=1.90 M ; pH =2.0 ; current density=33.3 A/m² ; [Cl⁻]=1.0 ×10⁻³ M ; A. direct electrolysis ; B. direct electrolysis with chloride ; C. electro-Fenton ; D. electro-Fenton with chloride)

Therefore, chloride ion can play a positive role as well as negative one in the reaction. In Fig. 4, the electrolytic decomposition of aniline was enhanced in the presence of chloride ions. When chloride ions appeared in the electro-Fenton system, they inhibited the aniline oxidation. In addition to Eq. (3) to (6)^[9], the formation of chloramines is possible another inhibition factor. As mentioned above, hypochlorous acid can be produced during the electrolytic process, which might result in the formation of monochloramine, dichloramine and trichloramine since ammonium ions were released in the decomposition of aniline. By these reactions, the promoted effect on the aniline decomposition was deleted, and therefore, chloride ions reduced the decomposition rate of aniline in the electro-Fenton process^[10].

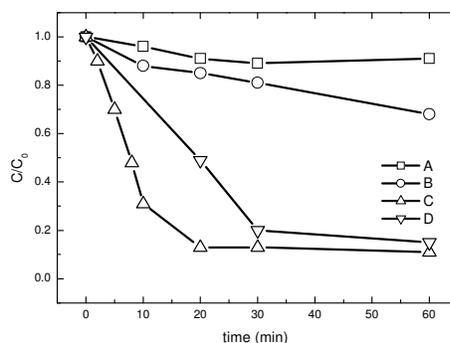
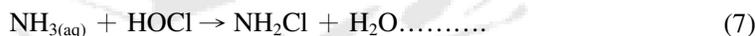


Fig. 4 - Effect of Cl⁻ on the removal of aniline

(experimental conditions: $[C_6H_5NH_2] = 1.0 \times 10^{-2} M$; $[Fe^{2+}] = 1.80 \times 10^{-3} M$; $[H_2O_2] = 1.90 M$; $pH = 2.0$; current density = $33.3 A/m^2$; $[Cl^-] = 1.0 \times 10^{-3} M$; A. direct electrolysis ; B. direct electrolysis with chloride ; C. electro-Fenton ; D. electro-Fenton with chloride)

Fig. 5 depicts the effect of nitrate on the reactions; this ion inhibited the decomposition of nitrobenzene in the direct electrolytic process but increased that in the electro-Fenton one. The decomposition rate is very high in the beginning of the reaction. Almost nitrobenzene molecules were oxidized before 8 min of reaction time in the presence of nitrate.

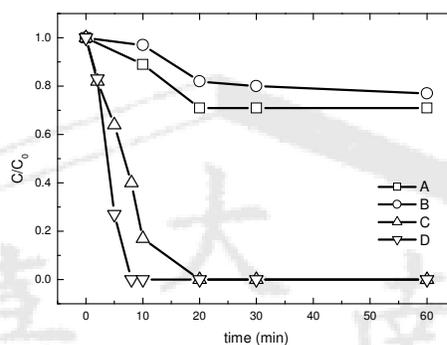


Fig. 5 - Effect of NO_3^- on the removal of nitrobenzene

(experimental conditions: $[C_6H_5NO_2] = 1.0 \times 10^{-2} M$; $[Fe^{2+}] = 1.80 \times 10^{-3} M$; $[H_2O_2] = 1.90 M$; $pH = 2.0$; current = $33.3 A/m^2$; $[NO_3^-] = 1.0 \times 10^{-3} M$; A. direct electrolysis ; B. direct electrolysis with nitrate ; C. electro-Fenton ; D. electro-Fenton with nitrate)

However, the reverse results were obtained in the decomposition of aniline as shown in Fig. 6. Nitrate can increase the decomposition ratio of aniline in the electrolytic process. However, when applied in electro-Fenton process, it inhibited the decomposition reaction initially, and then had the same removal ratio with the reaction in the absence of nitrate after 30 min. of reaction. Ammonium ions may be produced in the direct electrolytic and electro-Fenton systems. In the former process, aniline was decomposed directly, but in the last one, the production of hydroxyl radicals was the main way to oxidize aniline. In addition, nitrate might be reduced to ammonium on the cathode surface. Since these chemicals containing $-NO_2$ and $-NH_2$, it should have a multiple interaction.

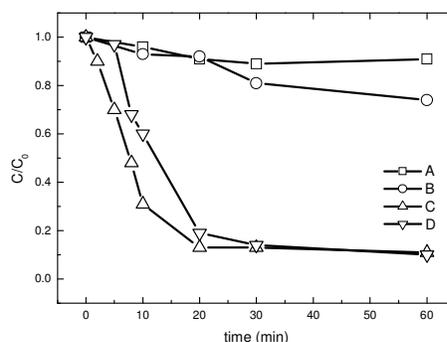


Fig. 6 - Effect of NO_3^- on the removal of aniline

(experimental conditions : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1.80 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.90 \text{ M}$; $\text{pH} = 2.0$; current density = 33.3 A/m^2 ; $[\text{NO}_3^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; A. direct electrolysis ; B. direct electrolysis with nitrate ; C. electro-Fenton ; D. electro-Fenton with nitrate)

Perchlorate is the most inert among the ions applied in this study. As shown in Fig. 7, perchlorate inhibited the electrolytic decomposition of nitrobenzene in the beginning of the reaction but had not the significant effect after 60 min of reaction. In the electro-Fenton process, 0.01 M of nitrobenzene was completely degraded in 20 min. in perchlorate-free solution, but the reaction rate was enhanced in the presence of perchlorate; nitrobenzene cannot be detected after 10 min. Fig. 8 illustrates the effect of perchlorate on the aniline decomposition. Perchlorate seemed to have a slightly enhanced effect on the reaction but it was not significant. However, in the electro-Fenton process, it inhibited obviously the reaction rate.

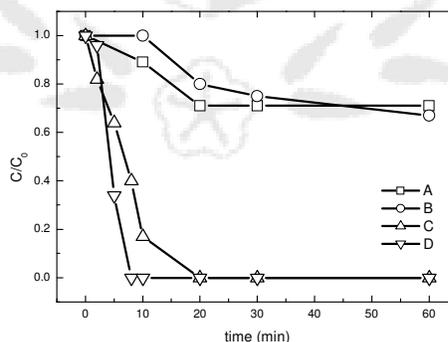


Fig. 7 - Effect of ClO_4^- on the removal of nitrobenzene

(experimental conditions : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1.80 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.90 \text{ M}$; $\text{pH} = 2.0$; current density = 33.3 A/m^2 ; $[\text{ClO}_4^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; A. direct electrolysis ; B. direct electrolysis with perchlorate ; C. electro-Fenton ; D. electro-Fenton with perchlorate)

In summary, for the decomposition of nitrobenzene in the electro-Fenton process, only phosphate inhibited the reaction while the other three enhanced the decomposition rate. However, for the decomposition of aniline, all the four anions retarded the reaction. Phosphate was also the most inhibited species.

Perchlorate is the most inert among the ions applied in this study. As shown in Fig. 7, perchlorate inhibited the electrolytic decomposition of nitrobenzene in the beginning of the reaction but had not the significant effect after 60 min of reaction. In the electro-Fenton process, 0.01 M of nitrobenzene was completely degraded in 20 min. in perchlorate-free solution, but the reaction rate was enhanced in the presence of perchlorate; nitrobenzene cannot be detected after 10 min. Fig. 8 illustrates the effect of perchlorate on the aniline decomposition. Perchlorate seemed to have a slightly enhanced effect on the reaction but it was not significant. However, in the electro-Fenton process, it inhibited obviously the reaction rate.

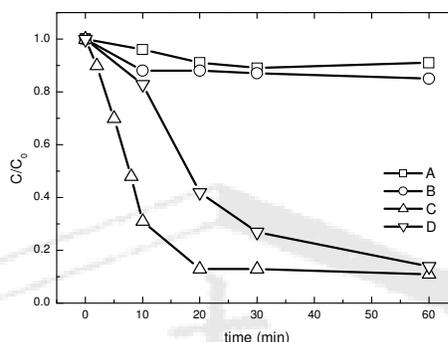


Fig. 8 - Effect of ClO_4^- on the removal of aniline

(experimental conditions : $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 1.80 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.90 \text{ M}$; $\text{pH} = 2.0$; current density = 33.3 A/m^2 ; $[\text{ClO}_4^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; A. direct electrolysis ; B. direct electrolysis with perchlorate ; C. electro-Fenton ; D. electro-Fenton with perchlorate)

Conclusion

Four anions, namely H_2PO_4^- , Cl^- , NO_3^- and ClO_4^- , were selected to explore the effects of ion species on the decomposition of aniline and nitrobenzene in the electro-Fenton process. Among the ions, phosphate has the highest inhibition on the oxidation reaction. The main reason for the suppression of phosphate ions is the formation of phosphate/iron species complex, which then reduced its ability in catalyzing hydrogen peroxide to produce hydroxyl radicals. Although the same experimental condition was carried out, the effect of anions on the different target compounds was different. Consequently, chemical structure is also a key factor affecting the oxidation reaction.

References

- [1] Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P. Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2 and 4-nitrophenol in water treatment. *Applied catalysis B: Environment*. 1994; 3: 335-350.
- [2] Casero, I., Sicilia, D., Rubio, S., Perez-Bendito, D. Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Water research*. 1997; 31(8): 1985-1995.
- [3] Chou, S., Huang, Y. H., Lee, S. N., Huang, G. H., Huang, C. H. Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method. *Water research*. 1999; 33(3): 751-759.
- [4] Do, J. S., Chen, C. P. In situ oxidative degradation of formaldehyde with electrogenerated hydrogen peroxide. *Journal of electrochemical society*. 1993; 140: 1632-1637.

- [5] Grann, M., Gregor, C. H, Schelle, S. Chemical oxidative process for purifying highly contaminated wastewater. W/O patent 93/08/29, Peroxid-Chemie GmbH, DE.
- [6] Kwo, B.G., Lee, D. S., Kang, N., Yoon, J. Characteristics of *p*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. *Water research*. 1999; 33(9): 2110-2118.
- [7] Snoeyink, V. L., Jenkins, D. *Water Chemistry*, New York. pp.272, 1982.
- [8] Pratap, K., Lemley, A. T. Electrochemical peroxide treatment of aqueous herbicide solution. *Journal of agricultural and food chemistry*. 1997; 42: 209-215.
- [9] Lu, M. C., Chen, J. N., Chang, C. P. Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Journal of hazardous materials*. 1999; B65: 277-288.
- [10] Lu, M. C., Chen, J. N., Chang, C. P. Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Journal of hazardous Materials*. 1999; B65: 277-288.



行政院國家科學委員會補助國外專家學者出國報告

報告人姓名	盧明俊	服務機構及職稱	嘉南藥理科技大學環境資源管理系專任教授
時間地點	94年9月3日至6日 湖北 武漢大學	本會核定補助文號	NSC 94-2211-E-041-022

二、拜訪經過：

九月三日本人自高雄機場出發至香港轉機而後飛往湖北。第一天到達後，先住進武漢大學招待所，準備隔日會議之資料。第二天早上與其指導碩士生研討研究主題：

1. 電Fenton法處理模擬對硝基酚廢水的研究
2. 膜反應法降解橙黃II模擬廢水的研究
3. 電Fenton法處理垃圾滲濾液研究

參予武漢大學學生為費成志，王文傑，張道斌，另有成功大學化工系黃耀輝教授及博士生薛展立參與研討。三篇論文最後發表於第十屆海峽兩岸環境保護學術研討會，如附件所示。

下午前往資源與環境學院演講，Fenton 技術之應用，參與師生約五十人。九月五日再順道拜訪華南理工大學演講題目同為Fenton 技術之應用，參予之化工系學生約為50人，由化工學院韋院長主持會議，參予之師生踴躍發言，對於本技術具有濃厚之興趣，希望未來有共同合作開發之可能，九月六日即飛香港轉機回台灣。

二、心得

若 Fe^{2+} 加藥太多會造成 Fe^{2+} 藥劑的浪費與污泥不易混凝，若 pH 值控制不良則易造成處理效果不佳。因此針對 Fenton 法主要的缺點，即污泥產量太多與處理效率問題加以改良，利用電場、結晶技術或改用氧化鐵做為催化劑等等方法，來提升處理效果及降低化學污泥產量，使適用範圍大為增加。大陸在這方面之技術仍然落後，但是在電

極技術方面比較進步，因此若能結合對方之電極技術，提高電流效率，而且大陸方面人工材料較便宜，所以電極單價相對於台灣進口之電極較低，所以若能結合雙方之專長，則可降低實廠處理設備成本，增加應用之潛力。



电 Fenton 法处理模拟对硝基酚废水的研究

费成志¹ 汤凤¹ 王文杰¹ 张道斌¹ 卢明俊² 张晖¹

1· 武汉大学环境工程系，武汉市，湖北

2· 嘉南药理科技大学环境资源管理系，台南县，台湾

摘要 本文研究了电 Fenton 法处理对硝基酚废水实验中初始 pH 值、 H_2O_2 投加时间、 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的投加比、Fenton 试剂投加量、初始对硝基酚浓度对 COD 去除率的影响。实验结果表明，电 Fenton 法可以有效的处理对硝基酚废水，初始 pH 变化对 COD 去除影响效果很大，只有在酸性条件下才有较好的处理效果； $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 投加比的变化也能显著影响处理效果，提高投加比可以使 COD 去除率提高；适当延长 H_2O_2 投加时间有利于 COD 的降解，但综合考虑反应时间和去除效率因素，以 60min 的投加时间为佳；较大 Fenton 试剂的投加量有利于提高 COD 的去除率；在 $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 摩尔比一定的条件下，提高初始对硝基酚浓度对 COD 去除率影响不大。

关键词：电 Fenton；对硝基酚；COD

1. 前言

对硝基酚废水是医药、染料中间体等行业产生的重要工业废水。由于对硝基酚在水中的溶解度较大，工业废水中对硝基酚的含量一般较高，而对硝基酚对微生物有很大的毒性，所以使用常规的生物处理技术难以使其降解。近年来，对难降解废水的高级氧化技术的研究十分活跃，采用电化学氧化的方法也有一些报导^[1~3]。国内外的研究表明，Fenton 试剂能够很好的降解废水中的难生物降解的有机污染物，是一种有效的水处理高级氧化技术，但是在传统的 Fenton 法中，Fenton 试剂的利用效率不高， Fe^{2+} 难以再生，水处理的费用较高。电 Fenton 法是利用电流的作用在阴极上使 Fe^{3+} 还原成为具有催化作用的 Fe^{2+} ，从而提高试剂的利用效率，也使得反应维持在较高的反应速率。本文采用普通 Fenton 和电解反应器结合的方法，比较了各种反应条件如初始 pH 值、 H_2O_2 投加时间、 H_2O_2 和 Fe^{2+} 的投加比、Fenton 试剂投加量、对硝基酚初始浓度对 COD 去除效果的影响。

2. 实验部分

实验装置如图 1 所示，反应器为内径 4.5cm，长 50cm 的不锈钢圆筒型电解槽（阴极），中间为钨钛铌合金的极柱（阳极），长 50cm 直径为 1.5cm。运行过程中采用隔膜计量泵以 750ml/min 的流量使 2.8L 的混合液在反应器和混合槽之间循环。

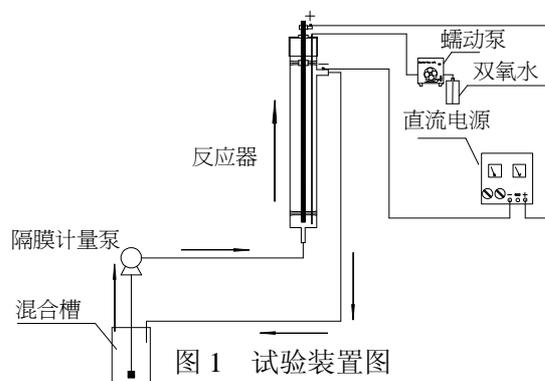


图 1 试验装置图

实验时，称取一定量的对硝基酚，配成不同浓度的溶液。称取一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于对硝基酚溶液中，使用 1:5 的 H_2SO_4 或 0.2M 的 NaOH 调节 pH 值。按照溶液中对硝基酚的理论 COD 含量确定所需的氧化剂 H_2O_2 的量，即 1 倍 H_2O_2 投加量时摩尔比 $\text{COD}:\text{H}_2\text{O}_2=1:2$ （COD 以 O_2 计），量取一定量的 30% 的 H_2O_2 ，稀释至 250ml。反应时启动

循环泵，接通电解反应器的直流电源，采用蠕动泵将 H_2O_2 连续加入电解槽中，每间隔一定时间测定一次 pH 值，并取一定量的水样，立即用 NaOH 溶液调节到 $pH > 8$ ，静置后采用重铬酸钾微波消解法测定上清液的 COD_{Cr} 。

COD 的去除率按下式计算：

$$COD \text{ 去除率 } (\%) = (COD_0 - COD_t) / COD_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中 COD_0 和 COD_t 分别表示 0 时刻和 t 时刻的 COD 值

3 · 结果与讨论

3.1 初始 pH 值对 COD 去除效果的影响

为了考察初始 pH 值对对硝基酚废水处理效果的影响，在 H_2O_2 投加时间 120min，电流=1A，初始对硝基酚浓度 $C_0 = 200mg/L$ ，1 倍 H_2O_2 投加量， $H_2O_2 : Fe^{2+} = 1:0.05$ （摩尔比）条件下，分别调节溶液初始 pH 值为 2，3，4，5，6，7 左右，测定反应过程中的 pH 值变化和 COD_{Cr} 。

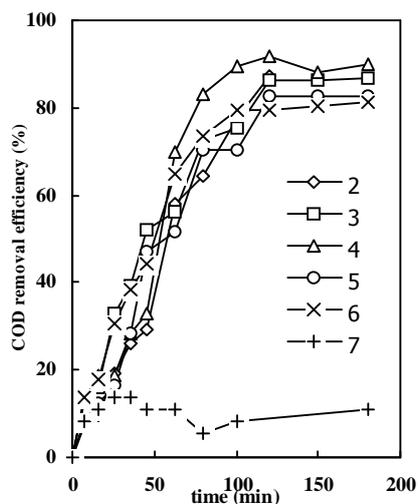


图2 不同初始 pH 下反应过程中 COD 变化

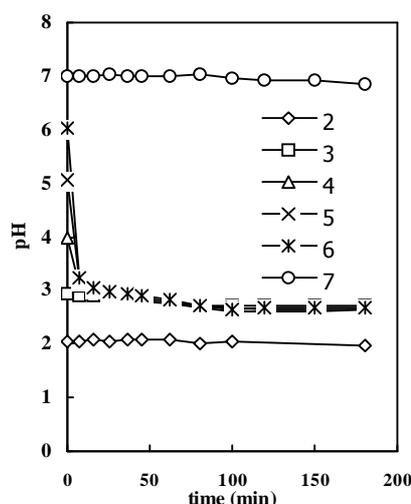


图3 不同初始 pH 下反应过程中 pH 值变化

实验结果显示，当初始 pH 为中性或碱性时，反应过程中的 COD 几乎没有变化（数据未列出）。而在酸性条件下，从图 2 中 COD 变化情况可以看出，COD 去除率在 H_2O_2 投加结束后一段时间后基本趋于稳定，并且当 $pH \leq 6$ 时，都具有较高的 COD 去除速率。相对而言，当 pH 值=4 时，COD 最终去除效果最好，达到 90%，pH 降低或升高，去除效果都有所下降。这是因为，按照经典 Fenton 反应理论^[4]，pH 值升高不仅抑制了 $\cdot OH$ 自由基的生成，而且使溶液中的 Fe^{2+} 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力，而当 pH 值低于 4 时，溶液中的 H^+ 浓度过高， Fe^{3+} 不能顺利还原成为 Fe^{2+} ，催化反应受阻，即 pH 值的变化直接影响到 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的络合平衡体系，从而影响 Fenton 试剂的氧化能力^[5]。图 3 反应过程 pH 值变化情况也展示出，在初始 pH 为 4，5，6 时，反应开始 10 分钟左右 pH 就迅速下降到 3 左右 这是因为电 Fenton 降解对硝基酚降解过程中，生成大量的有机酸而使 pH 值迅速降低。而 pH 在 3 附近是比较有利于 Fenton 试剂作用的 pH 值水平^[5]，所以 $pH \leq 6$ 时都有较高的 COD 去除效率。考虑到现实中废水的 pH 值大多接近中性 而且调节较低的 pH 值会增加预处理的难度和药剂的使用量，初始 pH 值采用 6 左右。

3.2 H_2O_2 的投加时间对去除效果的影响

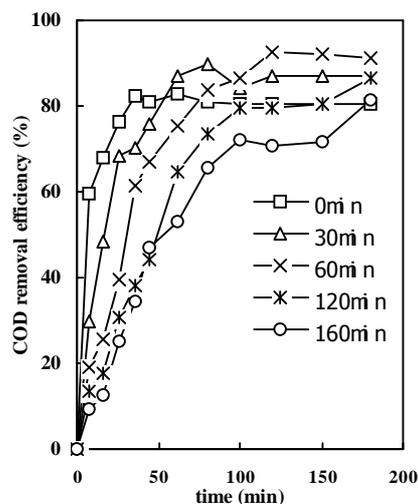


图4 H_2O_2 投加时间对 COD 去除的影响

H₂O₂ 投加时间也是影响去除速率和去除效果的因素之一。在外加电流 I=1A，初始 pH=6，初始对硝基酚浓度 C₀=200mg/L，1 倍 H₂O₂ 投加量，H₂O₂:Fe²⁺=1:0.05(摩尔比)时，H₂O₂ 投加总量不变，通过改变蠕动泵的投加速度，改变 H₂O₂ 的投加时间。如图 4 所示，一次性投加、30min 投加、60min 投加时，在 H₂O₂ 投加结束一段时间后 COD 去除率趋于稳定。从反应初期曲线的斜率可以看出，投加时间越短在反应初期 COD 的去除速率越快，但最终的 COD 去除率不高，这是因为投加时间越短，反应初期溶液中的 H₂O₂ 浓度越大，生成的[•]OH 自由基越多，氧化有机物的速率越快，但也由于较大的 H₂O₂ 浓度除了生成[•]OH 自由基外，H₂O₂ 在其他的副反应中被消耗掉，大大降低了 H₂O₂ 的利用率。延长投加时间有利于提高 COD 的去除率，但是当投加时间太长时，COD 去除率反而下降。这是因为总投加量一定时，投加时间太长时，反应过程中溶液里的 H₂O₂ 浓度保持在很低的水平，[•]OH 自由基会与过量的 Fe²⁺ 反应而消耗。因此，从反应时间和去除效率综合考虑，60min 为最佳的 H₂O₂ 投加时间。

3.3 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 投加比对去除效果的影响

在初始 pH=6，H₂O₂ 投加时间 60min，电流=0.5A，初始浓度 C₀=200mg/l，1 倍 H₂O₂ 投加量条件下，改变 Fe²⁺ 的投加量分别为不投加 Fe²⁺，Fe²⁺/H₂O₂=1:40，Fe²⁺/H₂O₂=1:20，Fe²⁺/H₂O₂=1:10 (均为摩尔比)。实验结果表明不投加 Fe²⁺ 时，COD 值几乎没有下降 (数据未列出)，这是因为在没有 Fe²⁺ 催化时 (即 Fe²⁺/H₂O₂=0)，双氧水很难分解产生[•]OH 自由基。而双氧水的氧化还原电位(1.77 v)较低，因此没有催化剂，双氧水基本上不能降解对硝基酚。从图 5 上可以看出，随着 Fe²⁺/H₂O₂ 的增大，COD 去除速率增大且最终去除率提高。因为 Fe²⁺ 是催化 H₂O₂ 产生[•]OH 自由基的催化剂，Fe²⁺ 浓度过低必然导致反应速率不大，降低了 Fenton 试剂的氧化效率而且由于双氧水相对于 Fe²⁺ 离子过量，它会进一步与[•]OH 自由基反应生成 HO₂[•] 自由基(H₂O₂ + [•]OH → H₂O + HO₂[•])，HO₂[•] 自由基(氧化还原电位 1.70 v)也是一种氧化剂，但它的氧化能力大大低于[•]OH 自由基(2.80 v)。这样作为 Fenton 试剂之一的双氧水和由 Fenton 试剂产生的[•]OH 自由基通过反应而相互消耗^[6]。

实验过程中发现，当 Fe²⁺/H₂O₂=1:10 时，反应后溶液有较大的色度和较高的剩余 Fe²⁺。将使后续的处理难度加大。所以综合考虑 COD 降解效率和后续的处理，选择 1:20 的投加比比较合理。

3.4 Fenton 试剂投加量对 COD 去除效果的影响

在初始 pH=6，H₂O₂ 投加时间 60min，电流=0.5A，初始浓度 C₀=200mg/l 条件下，改变 Fenton 试剂 (固定 Fe²⁺/H₂O₂=1:20) 投加量，分别为 1 倍投加量，0.77 倍投加量，0.5 倍投加量，即摩尔比分别为 COD:H₂O₂=1:2，COD:H₂O₂=1:1.54，COD:H₂O₂=1:1，得到 COD 的降解效果如图 6，可以看出，较低的 Fenton 试剂投加量的 COD 去除速率和最终去除效率也较低，但是从试剂利用效率上看，降低 Fenton 试剂投加量有利于提高 H₂O₂ 的利用率。这是因为投加的 Fenton 试剂越少，溶液中的 Fe²⁺/H₂O₂ 浓度都较低，[•]OH 自由基产生的速率降低，因而使得 COD 去除的速率降低；但较低的 Fenton 试剂浓度下，通过副反应消耗的[•]OH 自由基也减少，所以 H₂O₂ 的氧化效率提高。

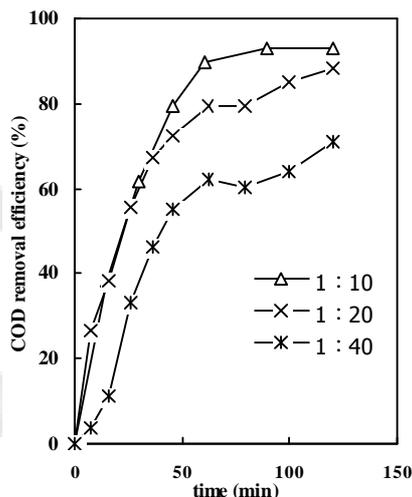


图 5 Fe²⁺/H₂O₂ 投加比对 COD 去

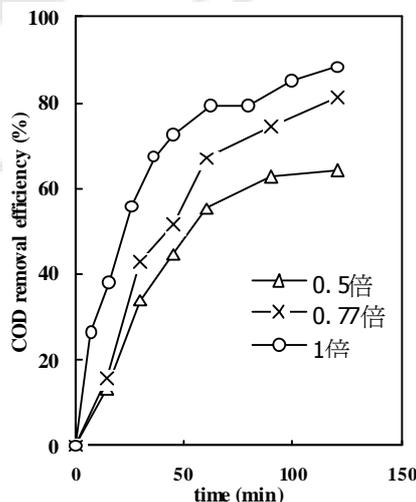


图 6 Fenton 试剂投加量对 COD 去除效果的影响

3.5 初始对硝基酚浓度对 COD 去除效果的影响

在初始 pH=6, H₂O₂ 投加时间 60min, 电流=0.5A, 摩尔比 COD:H₂O₂:Fe²⁺=0.5:1:0.05 条件下, 改变初始对硝基酚的浓度, 分别为 100mg/l, 200 mg/l, 500mg/l。从图 7 中可以看出, 虽然初始 COD 浓度的增加, 但是 Fenton 试剂投加量也按比例增加, 所以 COD 的最终去除率比较变化不大, 当对硝基酚初始浓度从 100mg/l 增加到 500mg/l 时, COD 去除率从 87.5%增加到 91.3%, 仅有 3.8%的差距, 说明在相同的 COD:H₂O₂:Fe²⁺摩尔比下, 初始浓度对 COD 去除效率的影响较小。

4. 结论

电 Fenton 法可以有效地降解水中的对硝基酚, COD 去除效率可以达到 80%以上。初始 pH 值是影响电 Fenton 反应的重要因素, 在中性或碱性条件下几乎不能降解对硝基酚溶液中的 COD, 而在酸性条件下 (pH<6) 均具有较好的处理效果; 适当延长 H₂O₂ 投加时间, 有利于 COD 的降解和 H₂O₂ 的充分利用, 比较理想的投加时间为 60min; Fe²⁺和 H₂O₂ 投加比对处理效果有显著影响, 投加比增大, COD 去除率提高, 但从试剂利用效率和后续处理难易度上看, Fe²⁺/H₂O₂=1:20 的投加比比较合理; 增加 Fenton 试剂的投加量有利于提高 COD 的去除率, 但同时 H₂O₂ 的利用率也降低; 在 COD:H₂O₂:Fe²⁺摩尔比不变的条件下, 对硝基酚初始浓度的变化对 COD 去除效率的影响较小。

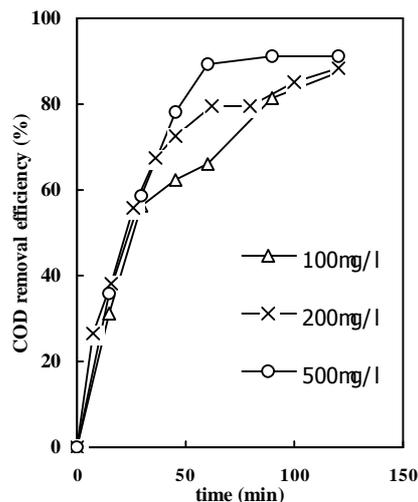


图 7 不同对硝基酚初始浓度对 COD 去除的影响

参考文献

- [1] Lin S H, Chang C C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. Water research. 2000, 34: 243-249
- [2] Boye B, Dieng M M, Brillas E. Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectron-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, Journal of Electroanalytical Chemistry. 2003, 557: 135-146
- [3] 周珊, 陈传文. 电-Fenton 法处理 4-氯酚废水. 环境污染治理设备与技术, 2004, 5: 56-59
- [4] Walling C. Fenton's reagent revisited, Accounts of Chemical Research. 1975, 8: 125-131
- [5] 陈传好, 谢波, 任源, 吴超飞, 韦朝海. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制, 环境科学, 2000, 21: 93-96
- [6] 张晖, Huang C P. Fenton 试剂处理垃圾渗滤液的影响因素分析, 中国给水排水, 2002, 18: 14-17
- [7] Zhang Hui, Huang Chin-Pao. Treatment of landfill leachate by Fenton oxidation process, Chinese Journal of Chemical Engineering. 2002, 10: 123-131
- [8] Hsueh C L, Huang Y H, Wang C C, Chen C Y. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. Chemosphere. 2005, 58: 1409-1414
- [9] 袁松虎, 王琳玲, 陆晓华. 阴极电 Fenton 法处理硝基苯酚模拟废水的研究, 工业水处理, 2004, 24: 33-36
- [10] Hsiao Y L, Nobe K. Oxidative reactions of phenol and chlorobenzene with in situ electrogenerated Fenton's reagent. Chemical Engineering Communications, 1993, 126: 97-110
- [11] Bergendahl J A, Thies T P. Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron. Water Research. 2004, 38: 327-334
- [12] Kang N, Lee D S, Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. Chemosphere. 2002, 47: 915-924
- [13] Kavitha V, Palanivelu K. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2005, 170: 83-95

电 Fenton 法处理垃圾渗滤液研究

张道斌¹ 周家勇¹ 费成志¹ 王文杰¹ 卢明俊² 张晖¹

1· 武汉大学环境工程系, 武汉市, 湖北

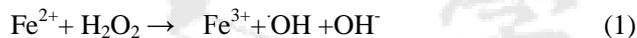
2· 嘉南药理科技大学环境资源管理系, 台南县, 台湾

摘要 本文研究了电 Fenton 法处理垃圾填埋场渗滤液时反应时间、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 比值、 H_2O_2 投加量、极板间距、电流强度、 H_2O_2 投加方式对 COD_{Cr} 去除率的影响。结果表明在适宜条件下渗滤液 COD_{Cr} 去除率可以达到 80% 以上。

关键词: 垃圾渗滤液 电 Fenton 法 高级氧化

1. 前言

垃圾渗滤液是在垃圾填埋过程中产生的一种成份十分复杂的高浓度的有机废水, 目前还没有特别有效的治理方法。传统的生化处理法虽然常常用来处理渗滤液, 但由于渗滤液中含有多种有毒有害的难降解有机物且水质水量变化很大, 生化法的处理效果远不及其对城市污水的处理。Fenton 反应作为一种高级氧化过程, 对难降解物质的有很好的去除效果^[1]。由于它费用低廉、操作简便而受到人们的重视。Fenton 试剂之所以具有非常强的氧化能力是因为 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下可以产生更强的氧化电极电位, 从而能够氧化有机物。机理可简单如下表所示:



电 Fenton 反应, 即在 Fenton 反应的基础上附加了电解槽内的电化学反应。当使用惰性阳极时, 在电解槽内阴极: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 使 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 保持一个动态平衡, 可以限制析氢和析铁的过程以提高 H_2O_2 利用率高。同时除羟自由基 OH 的氧化作用外, 电极上还伴有阳极氧化, 电吸附等反应, 从而提高了对难降解物质的去除效率^{[2]-[4]}。本文研究了电 Fenton 法在垃圾填埋场渗滤液处理中的应用, 研究表明处理效果显著, COD 去除率可在 80% 以上。

2. 实验部分

2.1 试验材料

试验水样: 取自二妃山城市垃圾填埋场渗滤液调节池中, 废水外观呈黑褐色, 有明显的恶臭味, COD_{Cr} 为 5000 mg/L, pH 为 6.4, CaCO_3 碱度为 10400mg/L, 氨氮为 1300mg/L。

仪器: D100B 数显式定时蠕动泵, NN-S568WFS 型微波炉, 78-1 型 磁力搅拌器, WYK-305 型双路直流稳压电源, 电解槽 (外带冷水夹套), 钎钛铌惰性电极 (50mm×119mm)。

2.2 试验方法

取 200ml 原水至电解槽中, 用 H_2SO_4 调节 pH, 边搅拌边加入定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR) 和 H_2O_2 (30%, AR), 同时接通电源, 开始电解。在一定时间后取出 5ml 试样用 NaOH 将 pH 调至 8.0 终止反应, 静置沉淀后取上清液测用微波消解法快速测定 COD。

本研究的主要影响因素为: 电解时间、 H_2O_2 的投加量、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的比例、极板极距、电流强度、 H_2O_2 的投加方式^[5]。

3. 试验结果与讨论

3.1 反应时间的影响

根据资料取 H_2O_2 7ml, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}=3:1$, 得 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 量为 4.05g, 根据实际取量为 4.5g, pH 控制为 3, 电流强度 $I=2\text{A}$, 板间极距 $d=2.1\text{cm}$, 研究电解时间对渗滤液 COD 去除率的影响。结果如图 1 所示。

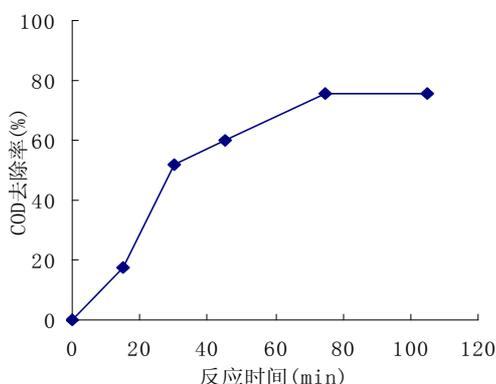


图 1 反应时间对 COD 去除率的影响

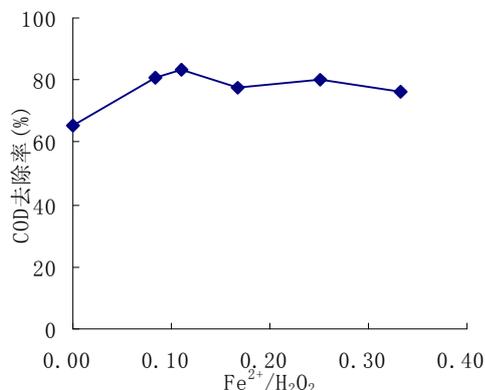


图 2 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 对 COD 去除率的影响

由实验结果可知, 电 fenton 法能有效降解渗滤液, 并有较高的去除率。降解反应主要集中在反应初期, 在 75 min 内降解速率很快。再延长电解时间, 渗滤液 COD 的去除率变化不再显著, 被认为是动力学上反应速度的降低或产生了难以被 $\cdot\text{OH}$ 氧化的中间体^[6]。欲使 COD 得到进一步降解, 必须通过改变反应条件或引入新的催化剂来实现。因此在以后实验过程中, 电解反应时间均确 75min。

2.2 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的投加比例的影响

控制电流强度 $I=2\text{A}$, 板间极距 $d=2.1\text{cm}$, H_2O_2 的投加量为 7ml, pH=3.0, 研究的投加比例对 COD 去除率的影响。实验结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 初期 COD 的去除率随着溶液中 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 增加而增加, 这是因为随着溶液中 FeSO_4 量的

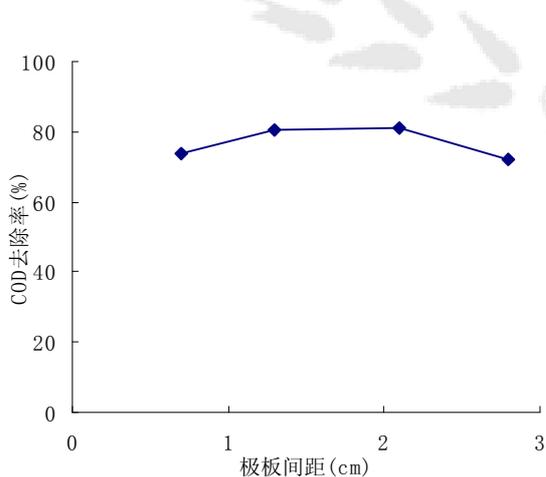


图 3 极板间距对 COD 去除率的影响

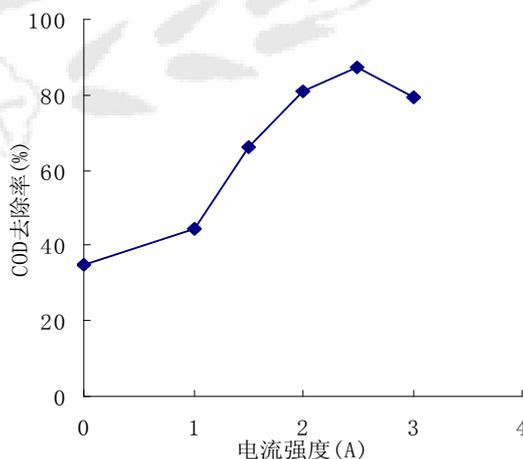


图 4 电流强度对 COD 去除率的影响

增加, H_2O_2 分解第一步的反应速率增加, 因此在一定范围内, 适量增加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的浓度, 有利于反应速率的提高; 在 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 量过量时, 它会还原 H_2O_2 且自身氧化为 Fe^{3+} , 导致 $\cdot\text{OH}$ 的产率大量减少, 因此当 Fe^{2+} 的量过大时, 随着 Fe^{2+} 的浓度的增加 COD 去除率不再增加反而有降低的趋势。由结果可知, 当 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 的比值为 9:1—12:1 时 COD 有最高的去除率。

3.2 极板间距的影响

固定 $I=2A$, $H_2O_2/Fe^{2+}=12:1$, H_2O_2 为 7ml, $pH=3.0$, 改变极板间距对 COD 去除率的影响。试验结果如图 3 所示:

由图 3 可知, 随着电极间距的增大, COD 的去除率先增大, 当电极间距为 1.3—2.1cm 时, COD 的去除率出现最大值, 然后又逐渐减小。其原因可能是电极间距开始增加时, 位于电场内的反应物增加从而提高了 COD 的去除率。而当电极间距继续增加时, 电解槽电阻迅速增大导致较多的电能消耗在电阻上, 因此使 COD 去除率降低。

3.3. 电流强度的影响

固定 $pH=3.0$, $H_2O_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O=12:1$, H_2O_2 为 7ml, 极板间距 $d=2.1cm$, 改变电流强度 I 的大小, 研究电流强度对 COD 去除率的影响。结果如图 4。

由图 4 可知, 随着电流强度的增加, COD 的去除率逐渐增加, 而当电流强度超过 2.5A 时, COD 的去除率反而下降。这是因为电流强度高时, 相应的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 转化速率也越快, 提高了 Fe^{2+} 的浓度从而使 COD 去除提高。当电流强度过大时, 阳极区 Fe^{2+} 的直接氧化和阴极区析氢作用加强导致阴极 pH 升高都会改变 Fenton 的条件, 使 COD 去除率降低。

3.4 H_2O_2 的投加量的影响

固定 $I=2A$, 极板间距 $d=2.1cm$, $pH=3.0$, $H_2O_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O=12:1$ 不变, 改变 H_2O_2 的投加量, 研究 H_2O_2 的投加量对 COD 去除率的影响。实验结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 随着 H_2O_2 的投加量的逐渐增加, COD 的去除率也随之增加。这是因为去除 COD 的关键物质是反应过程中 H_2O_2 产生的 $\cdot OH$, 浓度较低时增加 H_2O_2 的投加量的也就使 $\cdot OH$ 增加, 从而提高了 COD 的去除率。在后期增加 H_2O_2 的投加量对 COD 去除率几乎无影响, 这可能因为 H_2O_2

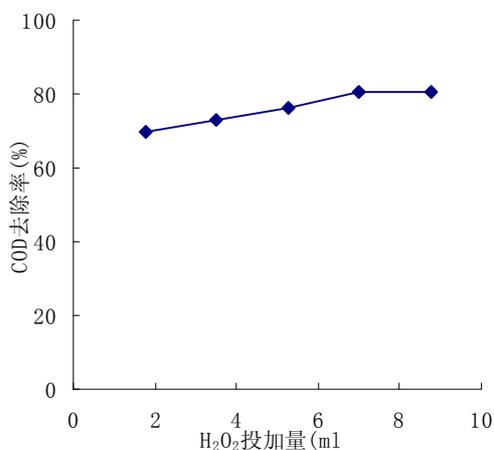


图 5 H_2O_2 投加量对 COD 去除率的影响

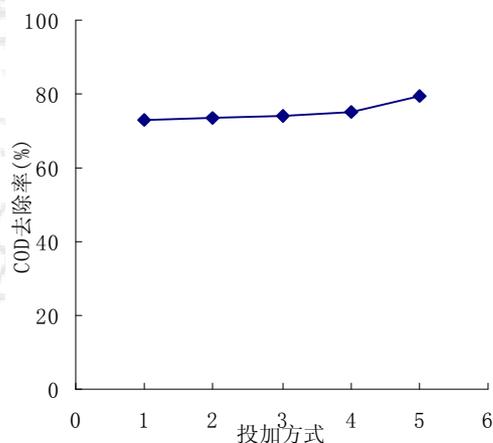


图 6 H_2O_2 投加方式对 COD 去除率的影响
(5 为 30min 连续投加)

浓度的提高使体系中副反应 $\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$ 加剧^[2], 加入的 H_2O_2 被 $\cdot OH$ 消耗, 因此在此浓度范围内 H_2O_2 浓度的增加对 COD 去除率的影响很小。

3.5 H_2O_2 的投加方式的影响

固定 $I=2A$, 极板间距 $d=1.3cm$, $pH=3.0$, $H_2O_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O=12:1$, H_2O_2 的总投加量为 3.5ml, 改变 H_2O_2 的投加次数, 分为 1 次、2 次、3 次、4 次和 30min 内用蠕动泵连续投加, 实验结果如图 6 所示。

由图 6 可得, COD 的去除率随着 H_2O_2 的投加次数的增加而逐渐增加。这主要是因为 H_2O_2 的逐渐加入使得 $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ 相对较低, 即催化剂浓度相对较高, 促使 H_2O_2 转化为 $\cdot OH$ 而不是转变为 O_2

释放， H_2O_2 的有效利用率得到提高而提高了 COD 的去除率。在实际实验过程中也发现，随着投加次数的增加，在取出的样品中，用 NaOH 溶液调 pH 时，产生的气泡明显的减少，也说明残余的 H_2O_2 浓度降低， H_2O_2 利用率提高。

3.6 普通 Fenton 法、电解氧化法与电 Fenton 法 COD 去除率的比较

为比较不同处理方法对垃圾渗滤液 COD 去除率的影响，在相同的条件下做了电解氧化法与普通 Fenton 法对垃圾渗滤液的降解实验，测得普通 Fenton 法 COD 的去除率为 34.8%，直接电解法 COD 的去除率为仅为 10%，具体比较结果如图 7 所示：

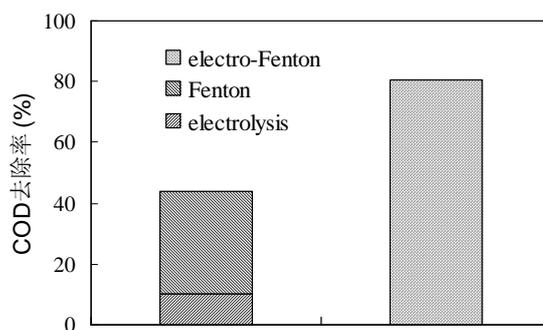


图 7 Fenton 法、电解氧化法与电 Fenton 法 COD 去除率的比较

由上图可知，电 Fenton 对垃圾渗滤液 COD 的降解效率远大于电解氧化法与普通 Fenton 法的简单加和(44.8%)，说明电 Fenton 反应中电化学作用和 Fenton 法具有明显的协同效应，促使污染物降解效率提高。

4 · 实验结论

由以上研究可得出以下结论：电 Fenton 法能有效的降解垃圾渗滤液 COD，Fenton 作用和电解作用有明显的协同效应；采用多次或连续方式投加 H_2O_2 可以提高垃圾渗滤液 COD 的去除率。当 H_2O_2/Fe^{2+} 为 12:1-9:1， H_2O_2 投加量为 7ml，电流强度为 2A，极板间距为 1.3cm-2.1cm，pH=3.0 时，75min 处理垃圾渗滤液 COD_{Cr} 的去除率可以达到 80%以上

参考文献：

- [1] Walling C. Fenton's reagent revisited, Accounts of Chemical Research.1975, 8: 125-131
- [2] 程丽华，黄君礼，倪福祥·Fenton 试剂生成 OH 的动力学研究，污染治理技术和设备，2003，4：12-14
- [3] 王敏，李小明·催化电解法处理垃圾渗滤液的研究，环境科学与技术，2002，25：17-19
- [4] Lin, S.H. and Chang, C.C., 2000. Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method. Water Research 34:4 243-4 249.
- [5] 张晖，Huang C P·Fenton 试剂处理垃圾渗滤液的影响因素分析，中国给水排水，2002，18：14-17
- [6] 陈传好，谢波，任源，吴超飞，韦朝海·Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制，环境科学，2000,21：93-96
- [7] Zhang Hui, Huang Chin-Pao. Treatment of landfill leachate by Fenton oxidation process, Chinese Journal of Chemical Engineering .2002, 10:123-131
- [8] Boye B, Dieng M M, Brillas E · Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectron-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, Journal of Electroanalytical Chemistry.2003, 557:135-146

膜反应法降解橙黄 II 模拟废水的研究

王文杰¹ 陈莹¹ 费成志¹ 张道斌¹ 卢明俊² 张晖¹

1· 武汉大学环境工程系，武汉市，湖北

2· 嘉南药理科技大学环境资源管理系，台南县，台湾

摘要 本文在中空纤维膜反应器中研究了 H_2O_2 对臭氧氧化橙黄 II 废水的强化作用。结果表明，投加 H_2O_2 后脱色速率加快且 COD 去除率得到了很大的提高，提高 H_2O_2 的投加量可以加快橙黄 II 脱色速率和 COD 去除速率，初始 pH 的升高对反应影响不大，提高液相流量很大的加快橙黄 II 脱色速率但对 COD 的去除率只略有提高，提高气相流量使脱色速率和 COD 的去除率略有增加。

关键词 中空纤维膜 臭氧 双氧水 橙黄 II

1 前言

传统上臭氧主要应用在给水处理方面,多用于杀菌、除臭、脱色、除味、有机物去除、除铁、除锰等。近年来,由于在水处理实践中遇到的困难,如氯消毒的副产物、难生物降解和有毒有害的有机废水缺乏有效的治理方法,随着臭氧发生设备性能的提高,臭氧技术重新得到了重视,并且改进和发展了水处理技术。近年来高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes,简称 AOPs)备受关注,AOPs 在处理难降解有机废水时具有氧化能力强、反应速率快的优点。高级氧化技术是指催化产生羟基自由基的工艺,例如, O_3/UV , O_3/US , O_3/H_2O_2 , Fenton 试剂等。

传统的气液接触设备如鼓泡塔中臭氧由气相向液相的传质效率低,造成臭氧利用率低。而且在这些气液接触设备气相与液相直接接触容易产生泡沫,需进一步处理^[1]。中空纤维膜组件具有很高填充密度,将其应用于污水处理,可以有效的减小气液两相的传质阻力,弥补传统方式的不足。因此与传统的气液接触设备相比,膜反应器能提供更大的传递速率^[2],同时膜反应器还可以避免泡沫的产生。本文以橙黄 II 为处理对象,考察了初始 pH 值,液相流量,气相流量, H_2O_2 的投加量对橙黄 II 降解的影响。

2 实验设备与方法

反应装置如图 1 所示。首先用电子天平 (AB104-N, METTLER TOLEDO) 称取一定量的橙黄 II, 配置好溶液, 加入一定量的 H_2O_2 并用 NaOH 或 H_2SO_4 溶液调节溶液的 pH 值, pH 值用 pH 计 (420A+, Orion) 测定。实验时, 先开通氧气钢瓶, 打开臭氧发生器 (XFZ-5QI, 清华同惠), 调节好气体流

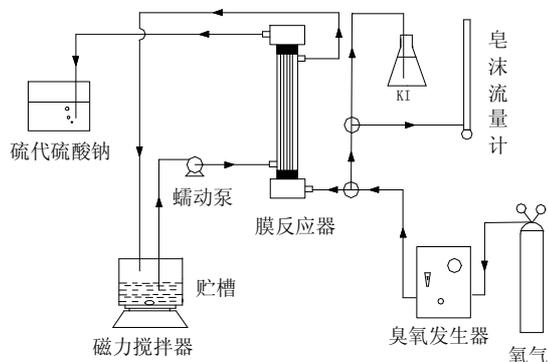


图 1 实验装置图

量,气体流量由皂沫流量计测定,气相臭氧浓度用 KI 吸收法测定。将气体通入膜反应器(自制,有效长度 38 cm,添装膜丝 75 根,空隙率 54.6%)中的 PVDF 膜丝(内径 0.8 mm,外径 1.4 mm)内,启动蠕动泵(D100B,上海青浦沪西),将 400 ml 的橙黄 II 以循环方式泵入反应器壳程内,同时计时,每隔一段时间取样,用 UV9100 紫外-可见分光光度计测定其在最大吸收波长 485 nm 处的吸光度,用微波消解法测定 COD^[3]。

3 结果与讨论

3.1 初始 pH 值的影响

当液相流量为 62ml/min,气相流量为 100 ml/min,气相中臭氧浓度为 60 mg/L,初始橙黄 II 浓度为 100mg/L,不同初始 pH 时,溶液的 pH 随时间变化如图 2 所示。从图可知,溶液的 pH 在反应进行后 20 分钟内都降到 5 以下,120 分钟后溶液的 pH 都接近 3.5。在不同初始 pH 值时,溶液脱色效果和 COD 去除率如,图 4 所示。其中空心表示橙黄 II 在膜反应器中的臭氧氧化降解过程。从图可以看出 pH=10 时脱色及 COD 去除率要好于 pH=6 时,但在反应进行 120 分钟时,臭氧可以使橙黄 II 脱色率均达 99%以上;COD 去除率效果不高,效果最好的是 pH=10 时,COD 去除率只达 35%,最差的是 pH=6 时只有 27%。可见臭氧虽然有较好的脱色效果,但是对 COD 的去除效果并不理想。因此我们投加 H₂O₂ 加强 O₃ 氧化,希望得到较高的 COD 去除率。实心表示投加 1 倍投加量 H₂O₂ 强化臭氧氧化过程。可以看出初始 pH 升高有利于橙黄 II 的降解。投加 H₂O₂ 在 70 分钟时脱色率均达到 99%以上,而且 COD 的去除率也得到很大的提高,在 120 分钟时初始 pH=10 时 COD 去除率达 72%,初始 pH=6 时也达 67%。

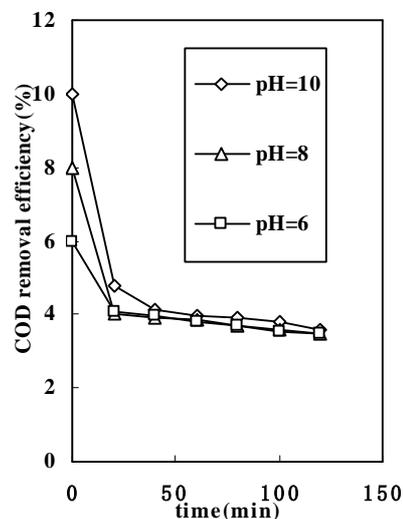


图 2 溶液的 pH 变化

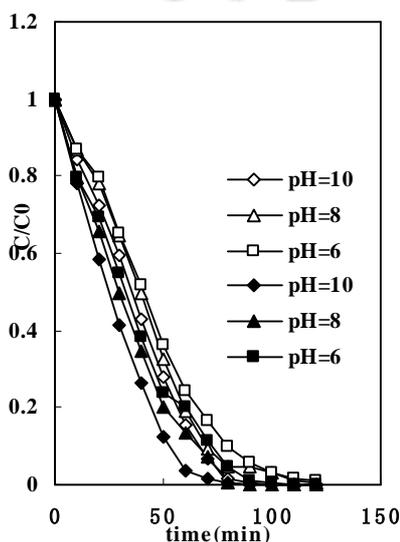


图 3 pH 对脱色的影响

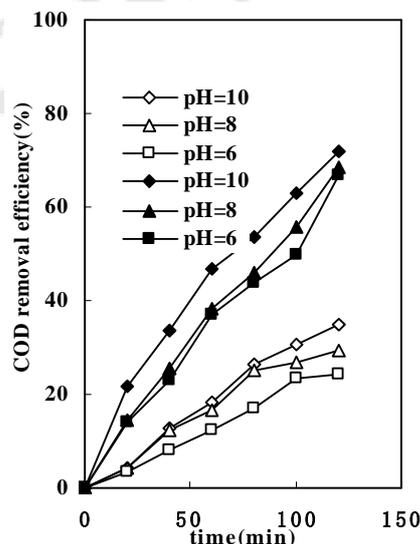


图 4 pH 对 COD 去除率的影响

3.2 H₂O₂ 的投加量的影响

当液相流量为 62ml/min,气相流量为 100 ml/min,气相中臭氧浓度为 60 mg/L,初始橙黄 II 浓度为 100mg/L,pH 值为 6,H₂O₂ 的投加量分别为 COD 的 0.5 倍,1 倍和 2 倍理论投加量。不

同 H_2O_2 投加量时橙黄 II 的脱色效果和 COD 去除率分别如图 5 和 6 所示。结果表明，提高 H_2O_2 投加量使脱色速率及 COD 的去除速率略有提高。橙黄 II 在反应 70 分钟后均能达到 99% 以上的脱色率，且 120 分钟时 COD 的去除率随投加量的增加从 70% 升高到 77%。

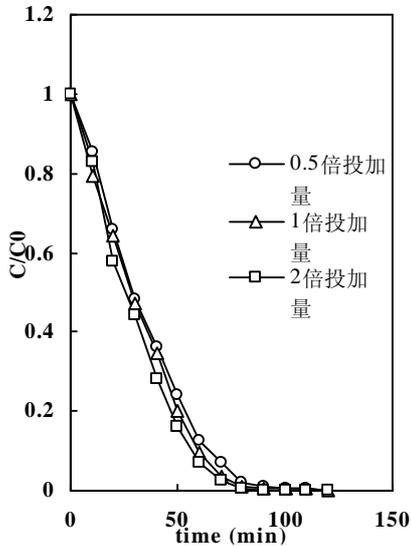


图 5 H_2O_2 投加量对脱色的影响

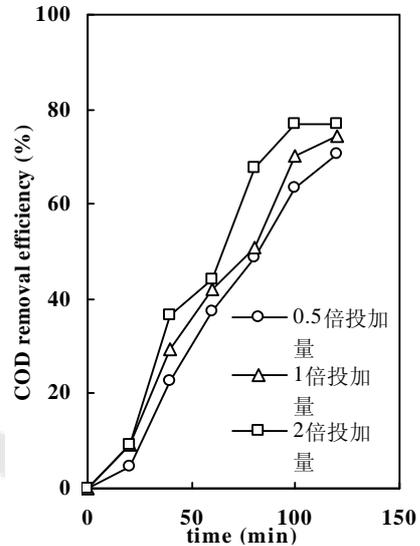


图 6 H_2O_2 投加量对 COD 去除率的影响

3.3 液相流量的影响

当气相流量为 100 ml/min，气相中臭氧浓度为 60 mg/L，初始橙黄 II 浓度为 100mg/L，初始 pH 值为 6， H_2O_2 为 1 倍理论投加量，不同液相流量下橙黄 II 的脱色效果和 COD 去除率分别如图 7 和 8 所示。由图知橙黄 II 的脱色速率随液相流量的增大而加快，液相流量为 107ml/min 时 30 分钟内脱色率即达 99%，液相流量为 62ml/min 时则需 60 分钟才能达到 99% 的脱色率，液相流量为 5ml/min 时反应 120 分钟后脱色率只有 92%。可见液相流量对橙黄 II 的脱色影响很大，提高液相流量可以使液膜变薄，减小传质阻力，从而增大液相的传质系数^[4]。但是液相流量的增大并没有显著地提高 COD 的去除速率，120 分钟时 COD 的去除率随液相流量的增加从 62% 升高到 80%。

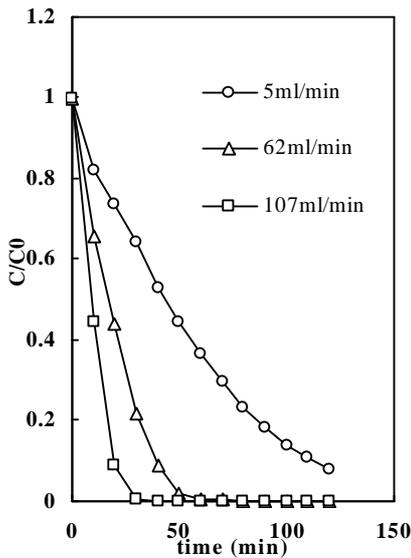


图 7 液相流速对脱色的影响

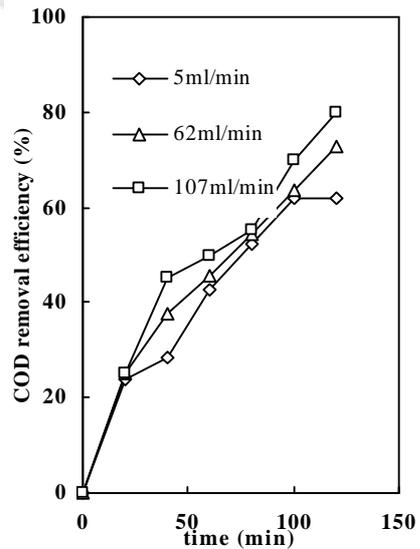


图 8 液相流速对 COD 去除率的影响

3.4 气相流量的影响

当液相流量为 62 ml/min，初始橙黄 II 浓度为 100 mg/L，pH 值为 6.0，H₂O₂ 为 1 倍理论投加量，不同气相流量下橙黄 II 的脱色效果和 COD 去除率分别如图 9 和 10 所示。可知增大气相流量也有利于橙黄 II 的降解。气速为 40 ml/min 时，50 分钟后脱色率为 79%，而气速为 100 ml/min 时为 98%，气速为 185ml/min 时达 99% 以上。与液相流量的影响一样，提高气相流量可以使气膜厚度变薄，从而降低气相的传质阻力，增大气相的传质系数。但是气相流量的增大并没有显著地提高 COD 的去除速率，120 分钟时 COD 的去除率随液相流量的增加从 66% 升高到 71%。

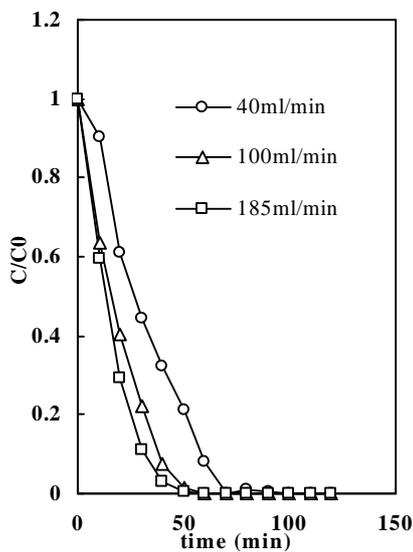


图 9 气相流速对脱色的影响

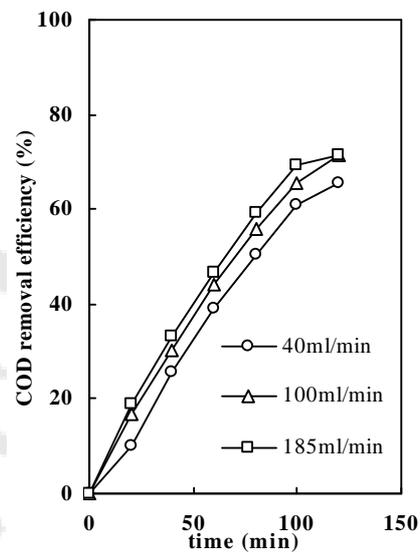


图 10 气相流速对 COD 去除率的影响

4 结论

在理想条件下橙黄 II 的脱色率达 100% COD 的降解率达 70% 以上 初始 pH 对反应速率影响不大，投加 H₂O₂ 提高了脱色速率并且大大提高了 COD 的去除率，增加 H₂O₂ 的投加量略加快脱色速率和 COD 的去除速率，液相流量、气相流量对脱色影响较大但对 COD 去除率影响不大。

参考文献

- [1] Janknecht P., Wilderer P.A., Picard C., Larbot A., Ozone-water contacting by ceramic membranes. Separation and Purification Technology, 2001, 25: 341-346
- [2] Shanbhag P. V., Guha A. K., Sirkar K. K., Single-phase membrane ozonation of hazardous organic compounds in aqueous stream. Journal of Hazardous Materials, 1995, 41: 95-104
- [3] Jardim W.F., Rohwedder J.J.R., Chemical oxygen demand (COD) using microwave digestion. Water Research, 1989, 23: 1069-1071.
- [4] Shanbhag P.V., Guha A.K., Sirkar K.K., Membrane-based ozonation of organic compounds. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37: 4388-4398.