

文章编号: 1673 - 9620 (2008) 01 - 0048 - 03

# 非均相催化氧化降解水中苯胺的实验研究<sup>\*</sup>

严文瑶, 陈银合, 赵志恒

(江苏工业学院 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 采用非均相催化氧化处理苯胺模拟水, 通过考察苯胺催化氧化前后紫外吸收曲线及  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的变化, 对苯胺的催化氧化机理进行了初步的探讨分析; 考察了反应时间、氧化剂投加量、pH、废水起始质量浓度等因素对废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除效果的影响, 确定了最佳工艺条件。在最佳工艺条件下,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率均达到 97 % 以上。

**关键词:** 废水处理; 催化氧化; 苯胺

**中图分类号:** X 703

**文献标识码:** A

## Experimental Study of Degradation of Aniline in Water by Heterogeneous Catalytic Oxidation

YAN Wen - yao , CHEN Yin - he , ZHAO Zhi - heng

(School of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

**Abstract :** Heterogeneous catalytic oxidation was used to treat aniline simulated wastewater. According to the ultraviolet adsorption curve and the change of  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  before and after catalytic oxidation , decomposition mechanism of aniline by catalytic oxidation was discussed and analyzed. By investigating the effect of reaction time , dosage of oxidant , pH , initial wastewater concentrations on  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal rate , the optimal processing condition was obtained. Over 97 %  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal rate of simulated wastewater was reached under the optimal processing condition.

**Key words :** wastewater treatment ; catalytic oxidation ; aniline

许多工业废水都具有有机物浓度高、生物降解性差甚至有生物毒性等特点, 国内外对此类高浓度难降解有机废水的综合治理都予以高度重视。目前部分成分较简单、生物降解性略好、浓度较低的废水都可通过组合传统的工艺得到处理, 而浓度高、难以生物降解的废水的治理工作在技术和经济上都有很大困难<sup>[1]</sup>。近年来, 这方面的研究十分活跃, 非均相催化氧化即属于一项具有竞争力的新技术。但催化剂与有机物是否匹配决定了催化反应的可行

性、氧化深度和处理的效率。在这方面的基础实验还有待完善; 在理论上, 催化作用的机制还未完全揭示<sup>[2~4]</sup>。文章采用非均相催化氧化工艺对苯胺模拟水的处理进行了研究, 对苯胺的催化氧化机理进行了初步的探讨分析并确定了最佳工艺条件。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

<sup>\*</sup> 收稿日期: 2007 - 05 - 06

作者简介: 严文瑶 (1965 - ), 女, 江苏张家港人, 硕士, 高级工程师, 主要从事水处理研究和设计工作。

### 1.1.1 催化剂的制备

采用碳分子筛作载体, 以硝酸钴为活性组分。将硝酸钴配成一定浓度的溶液, 把催化剂载体在硝酸钴溶液中浸渍 1 h, 然后放在烘箱中于 120 °C 下干燥, 使催化剂表面的水分大部分挥发, 在马弗炉中 150 °C 下活化 2 h, 重复上述过程, 直到活性组分的载担量约为 3 % 左右, 即得所需的催化剂。

### 1.1.2 实验仪器及试剂

自制反应器,  $\phi 50 \times 1\,000$ ; 烘箱, 上海实验仪器总厂; 马弗炉, 南京淮海电炉厂; 分子筛, TDX-01, 上海恒业化工有限公司; 硝酸钴, 分析纯, 上海试剂一厂。

## 1.2 实验方法

取一定量的模拟水和氧化剂, 加入装填担载 CoO 碳分子筛催化剂的反应器中, 反应一段时间后, 取水样过滤, 测定滤液的紫外吸收光谱和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ , 分别考察反应时间、氧化剂投加量、废水 pH、废水的起始质量浓度等各因素对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响。

### 1.3 分析方法

$\text{COD}_{\text{Cr}}$  的测定: 重铬酸钾法。

苯胺吸收曲线的测定: 紫外分光光度法。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 催化氧化机理探讨

取一定量苯胺水溶液, 以二氧化氯作氧化剂, 投加量为 500 mg/L, 加入装填催化剂的反应器中, 反应一段时间以后, 取出水样过滤, 测定滤液的紫外吸收光谱, 反应前后吸收光谱见图 1、图 2,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  质量浓度变化见图 3。

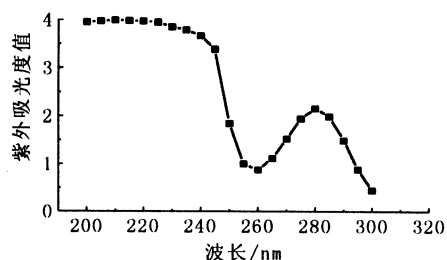


图 1 苯胺催化氧化前的紫外吸收曲线

Fig 1 Ultraviolet adsorption curve of aniline before catalytic oxidation

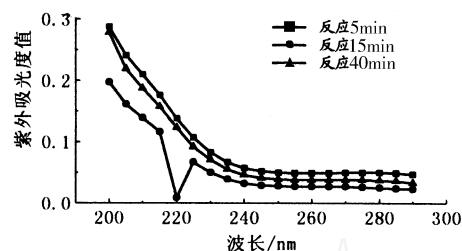


图 2 苯胺经催化氧化后的紫外吸收曲线

Fig 2 Ultraviolet adsorption curve of aniline after catalytic oxidation

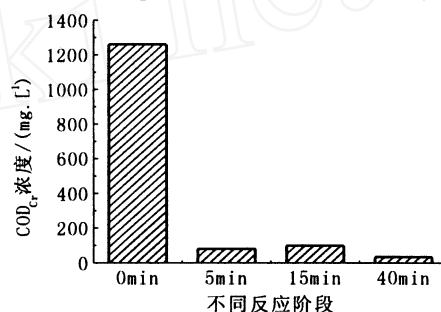


图 3 苯胺催化氧化前后  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的变化

Fig 3  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  change of aniline before and after catalytic oxidation

由图 1 可知, 苯胺在紫外区 280 nm 左右有吸收峰; 图 2 表明, 苯胺经过催化氧化后, 吸收曲线发生了变化, 吸收峰发生了漂移, 反应 15 min 的吸收曲线中, 吸收峰移到了 220 ~ 240 nm 之间, 这说明苯胺在降解过程中的结构发生了变化。

结合图 2 和图 3 可以看出, 反应 15 min 的吸收曲线位于反应 40 min 的吸收曲线的下方, 而 15 min  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率却小于 40 min  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率, 这说明在苯胺的降解过程中将结构稳定的苯环打开, 有中间过渡态的小分子产生, 这些中间过渡态小分子在紫外区没有吸收峰。而化学需氧量 ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ) 反映了水中受还原性物质污染的程度, 只要存在还原性物质和污染物质, 不论分子结构如何, 都能从  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  上反映出来。

以上结果初步推测苯胺的基本降解过程为: 反应阶段初期, 首先出现苯环结构破坏, 生成小分子中间化合物; 第二阶段为深度氧化阶段, 中间化合物氧化分解成二氧化碳和水, 使  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  降低。

### 2.2 反应时间对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率的影响

取苯胺模拟废水,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为 1 260 mg/L、pH 为 6, 以二氧化氯作氧化剂, 投加量为 500 mg/L, 加入催化氧化反应器反应, 考察反应时间对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响, 实验结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 随着反应时间的增加,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率呈逐渐上升趋势。反应过程中反应物分子首

先在催化剂表面吸附,其次是在催化剂内表面迁移,最后是氧化反应。反应时间太短,反应物分子来不及向内表面迁移,只在催化剂外表面吸附并反应,催化剂的利用率较低,使  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率较低。当反应时间接近 60 min,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率基本达到平衡。因此,最佳反应时间定为 60 min。

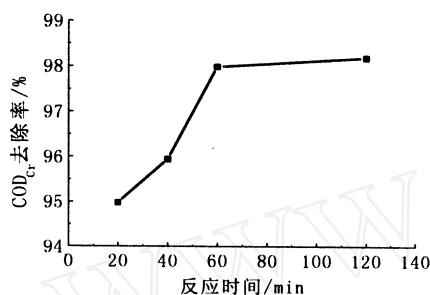


图 4 反应时间对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

Fig. 4 Impact of reaction time on  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal rate

### 2.3 氧化剂投加量对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率的影响

取一定量苯胺水溶液,在废水  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  起始浓度为 1 260 mg/L、pH 为 6、反应时间为 60 min 等条件不变的情况下,考察氧化剂投加量对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响,实验结果见图 5。

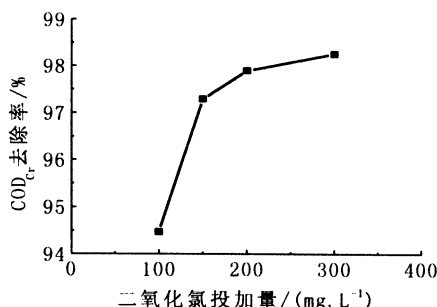


图 5 氧化剂投加量对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

Fig. 5 Impact of dosage of  $\text{ClO}_2$  on  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal rate

由图 5 可知,当氧化剂的投加量在 100 ~ 150 mg/L 之间时,随着氧化剂投加量的增加,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率呈明显的上升趋势;当氧化剂的投加量在 150 ~ 200 mg/L 之间时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率上升比较缓慢。

### 2.4 pH 对 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 去除率的影响

选用碳分子筛 -  $\text{CoO}$  作催化剂,在废水起始  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为 1 260 mg/L、反应时间 60 min、氧化剂的投加量为 300 mg/L 等条件不变的情况下,考察 pH 对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响,实验结果如图 6 所示。

由图 6 可知,当 pH 由 2.7 上升到 6.0 时  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率呈上升趋势;当 pH 由 4.0 上升到 6.0 时  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率明显提高,而当 pH 由大于 6.0 时,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的去除率反而下降。这是因为  $\text{ClO}_2$  的氧化能力与溶液的酸碱性有关,溶液的酸性越强,  $\text{ClO}_2$  的氧化能力越强。但苯胺在酸性条件下以苯胺盐的形式存在,在水中的溶解度较大,不利于苯胺分子在催化剂上的吸附和迁移,从而使催化剂的利用率降低。综合考虑,最佳 pH 定为 6。

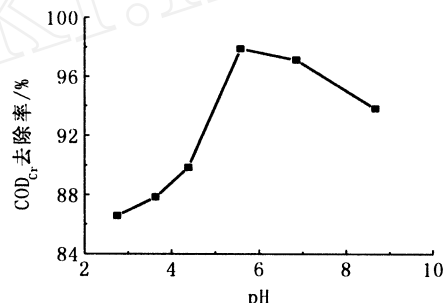


图 6 pH 对  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率的影响

Fig. 6 Impact of pH on  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  removal rate

## 3 结 论

由实验证明了常温常压非均相催化氧化处理苯胺废水是可行的。通过对氧化前后紫外光谱的分析,发现催化氧化可将结构稳定的苯环打开而氧化。通过对苯胺废水降解前后紫外区吸收曲线和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的测定,初步推测苯胺的基本降解过程为:反应阶段初期,首先出现苯环结构破坏,生成小分子中间化合物;第二阶段为深度氧化阶段,中间产物降解为二氧化碳和水。采用碳分子筛载带  $\text{CoO}$  作为催化剂,二氧化氯作氧化剂,可使苯胺废水的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  去除率明显提高。通过实验确定的最佳工艺条件:反应时间为 60 min,氧化剂  $\text{ClO}_2$  的投加量为 300 mg/L,溶液的 pH 为 6 左右。

### 参考文献:

- [1] 雷乐成,汪大著.水处理高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 嵇雅颖,乌锡康,冯晓西.  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  系统处理邻、对硝基苯胺废水[J].上海环境科学,1998,17(9):14-17.
- [3] 陈卫国,朱锡海.电催化产生  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\cdot\text{OH}$  及去除废水中有机污染物的应用[J].中国环境科学,1998,18(2):148-150.
- [4] 孙德智.环境工程中的高级氧化技术[M].北京:化学工业出版社,2002.