

环境科学

# 电-Fenton 法处理二硝基重氮酚废水的试验研究

杜彦生 储金宇 黎欢

(江苏大学环境与安全工程学院, 镇江 212013)

**摘要** 针对二硝基重氮酚(DDNP)废水难于被微生物降解的问题,采用电 Fenton 法处理 DDNP 废水,通过试验考察不同反应条件对其 COD 和色度去除率的影响。试验结果表明:电解时间为 3.5 h, pH 为 4, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (质量分数为 30%) 的投加量为 10 mL/L, 电解电压为 12 V 时, 去除效果最佳, COD 去除率可达 97.24%, 色度去除率可达 93.75%。

**关键词** 二硝基重氮酚(DDNP) 电 Fenton 法 废水处理

中图分类号 X502; 文献标志码 B

二硝基重氮酚(DDNP)是一种性能全面的起爆药,再加上其原料是普通的化工产品,生产工艺简单,所以,从 20 世纪 60 年代以来,它就成了雷管起爆药中的后起之秀<sup>[1]</sup>。DDNP 生产废水具有生产水量大、成分复杂、色度高、毒性大等特点<sup>[2]</sup>。目前,国内外处理 DDNP 废水的方法主要有:吸附法、电解法、生化法、聚合沉淀法、加硫还原法、蒸发法等<sup>[3]</sup>。但这些方法或因其投资大、治理费用高,或因其工艺复杂治理效果不好、难以达到排放标准而不被广泛使用。

电 Fenton 法是将电化学和 Fenton 法结合起来的一种方法,通过电化学能够生成更多的 Fe<sup>2+</sup>,并能催化产生更多的·OH<sup>[4-6]</sup>,同时电化学产物的絮凝和气浮作用也能加速有机物的降解,因此在国内外研究比较广泛<sup>[7-9]</sup>。但采用电 Fenton 法处理 DDNP 废水的研究较少。

本文拟采用电 Fenton 法对 DDNP 废水进行处理,考察不同反应条件对 DDNP 废水的 COD 和色度去除率的影响,旨在为 DDNP 废水的处理提供一种新方法。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 废水水质

本试验所用 DDNP 废水来自贵阳某民用爆破器材生产厂,废水颜色呈黑红色, pH 为 10~11, 其初

始 COD 为 3 950 mg/L, 初始色度为 12 000 倍。

### 1.2 试验试剂和仪器

试验试剂:硫酸,氢氧化钠,氢氧化钙,质量分数为 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (药品均为分析纯),专用氧化剂 D 试剂,专用催化剂 E 试剂。

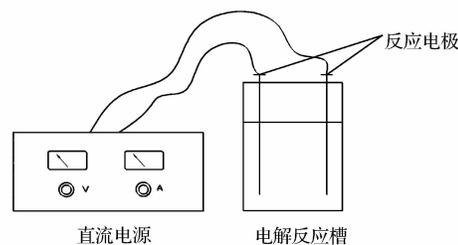


图1 试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experiment device

试验仪器:试验装置如图 1 所示,电极为不锈钢, pH 计(上海康艺仪器制造有限公司), TR1100 消解仪(上泰仪器有限公司), 752 紫外分光光度计(上海菁华仪器制造有限公司), 直流电源, 过滤装置, 烧杯等。

### 1.3 试验方法

由于原水的 SS 很小,大部分物质为可溶性物质,所以直接取水样进行试验。分别取 1 000 mL DDNP 废水于五个烧杯中,用硫酸和氢氧化钠配制成的缓冲溶液调节 pH 到一定值,加入到反应装置中,再加入一定量的双氧水,调节直流电压,电解一段时间,加入一定量的氢氧化钙,搅拌,过滤,取上清液测定其 COD 和色度。

COD 采用快速消解法测定,色度采用稀释倍数法测定。

2014 年 4 月 2 日收到

江苏高校科研成果产业化推进项目(JH07-025)、  
江苏省科技支撑计划(BE2013045),江苏省高校自然  
科学基金项目(14KJB610004)资助

第一作者简介:杜彦生(1979—),男,博士。研究方向:水污染处理。  
E-mail:dys04@126.com。

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 电解时间对处理效果的影响

调节废水的 pH 值为 6, 分别加 10 mL 的  $H_2O_2$ , 在极板间距为 3 cm, 电压为 12 V, 五个烧杯的反应时间分别为 2、2.5、3、3.5、4 h。结果如图 2 所示。

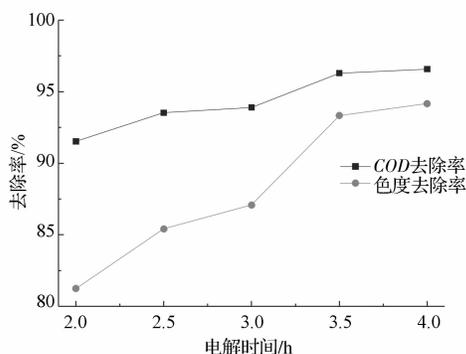


图2 电解时间对 COD 和色度去除率的影响

Fig. 2 Effect of electrolytic time on COD and color removal

由图 2 可知, 电解时间对 COD 和色度的去除率均有一定的影响, COD 和色度去除率都随着电解时间的增加而增加, 电解时间在 3.5 h 之前 COD 和色度去除率增幅相对较大, 在 3.5 h 之后两者的去除率基本上没什么变化。这是因为反应初始  $H_2O_2$  和  $Fe^{2+}$  的浓度大, 生成  $\cdot OH$  的速度较快, 有利于反应的进行。当反应到一定时间后, 水中的  $H_2O_2$  和  $Fe^{2+}$  浓度减少, 同时水中的污染物也减少了, 所以去除率基本上没什么变化。因此, 从节能和效果来考虑, 最终选择电解时间为 3.5 h。

### 2.2 初始 pH 值对处理效果的影响

调节五个烧杯废水的 pH 值分别为 2、4、6、8、10, 分别加 10 mL 的  $H_2O_2$ , 在电压为 12 V, 极板间距为 3 cm 的条件下电解 3.5 h。结果如图 3 所示。

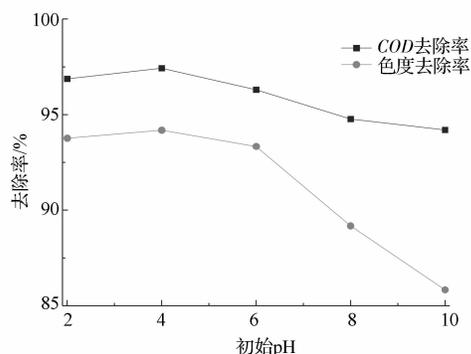


图3 初始 pH 值对 COD 和色度去除率的影响

Fig. 3 Effect of pH value on COD and color removal

由图 3 可知, COD 和色度的去除率都会随着 pH 值的增加而增大, 当 pH 值为 4 时, 效果最好,

COD 去除率为 97.24%, 色度去除率为 94.17%; 当 pH 值继续增加时, COD 和色度去除率呈下降趋势。这是因为当 pH 过低时,  $Fe^{3+}$  难以被还原成  $Fe^{2+}$ , 也不利于生成  $\cdot OH$ ; 同时也难以生成  $Fe(OH)_3$  胶体, 不能充分利用胶体的混凝作用降低有机污染物的浓度; 当 pH 值过高时, 溶液中的  $Fe^{2+}$  和  $Fe^{3+}$  将形成  $Fe(OH)_2$  和  $Fe(OH)_3$  的沉淀, 降低了溶液中的  $\cdot OH$ , 从而降低了去除率。综合考虑, 溶液最佳初始 pH 值应为 4。

### 2.3 $H_2O_2$ 投加量对处理效果的影响

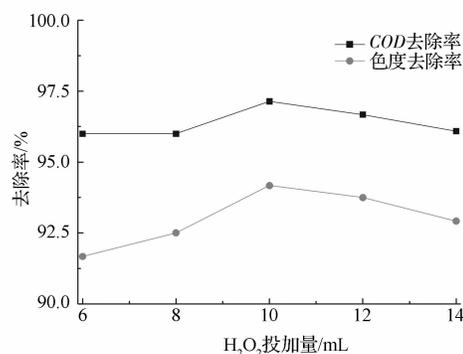


图4  $H_2O_2$  投加量对 COD 和色度去除率的影响

Fig. 4 Effect of  $H_2O_2$  dosage on COD and color removal

调节废水的 pH 值为 4, 在极板间距为 3 cm, 电压为 12 V, 反应时间为 3.5 h, 五个烧杯投加的  $H_2O_2$  量分别为 6、8、10、12、14 mL。结果如图 4 所示。

由图 4 可知, COD 和色度的去除率都会随着  $H_2O_2$  投加量的增加而增大, 当投加量为 10 mL 时, 效果最好, COD 去除率为 97.14%, 色度去除率为 94.17%, 当投加量继续增加时, COD 和色度去除率呈下降趋势。这是由于随着  $H_2O_2$  投加量的增加, 会产生大量的  $\cdot OH$ , 有利于溶液中有机污染物的去除, 当增加到一定程度时, 过量的  $H_2O_2$  会抑制  $\cdot OH$  的生成, 导致 COD 和色度的去除率下降。因此实验最佳投加量为 10 mL。

### 2.4 电压对处理效果的影响

调节废水的 pH 值为 4, 分别加 10 mL 的  $H_2O_2$ , 在极板间距为 3 cm, 反应时间为 3.5 h, 五个烧杯的电解电压分别为 8、10、12、14、16 V。结果如图 5 所示。

由图 5 可知, COD 和色度的去除率都会随着电压的增加而增大, 当电压值为 12 V 时, COD 去除率为 97.24%, 色度去除率为 93.75%, 当电压值继续增加时, COD 和色度去除率呈缓慢上升趋势。这可能是因为随着电压的增加, 溶液中  $Fe^{3+}$  还原成  $Fe^{2+}$  的量增加, 进而催化产生了更多的  $\cdot OH$ , 有利于反应的进行, 当电压继续增加时, 电解溶液的温度变

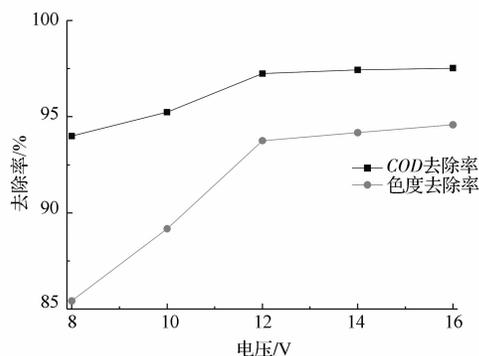


图5 电压对COD和色度去除率的影响

Fig. 5 Effect of the voltage on COD and color removal

高,并有大量气泡产生,表明电解的副反应在加剧。从经济节能方面考虑,所以选取电压为12 V。

### 3 结论

电Fenton法处理DDNP废水的最佳条件为:电解时间为3.5 h,pH为4, $H_2O_2$ 的投加量为10 mL/L,直流电压为12 V。COD去除率可达97.24%,色度去除率可达93.75%。

电Fenton法对DDNP废水的处理有一定的效果,如果原水经过混凝、沉淀预处理后再经电Fenton处理能得到更好的效果,同时还可以考虑将电Fenton与生化法结合起来处理DDNP废水。

#### 参 考 文 献

- 1 陈寿兵,段日雄,张学才. Fenton试剂处理二硝基重氮酚工业废水的研究. 安徽理工大学学报(自然科学版),2003;23(1):50—53,67  
Chen S B, Duan R X, Zhang X C. Study on fenton reagent treating wastewater from diazodinitrophenol production. Journal of Anhui University of Science and Technology (Natural Science), 2003; 23(1): 50—53,67

- 2 贾保军,牛菲菲,袁素红. Fenton法处理DDNP废水的实验研究. 工业水处理,2009;29(12):46—48  
Jia B J, Niu F F, Yuan S H. Study of DDNP wastewater treatment by Fenton process. Industrial Water Treatment, 2009;29(12):46—48
- 3 王海云,赵仁兴. DDNP废水处理研究方法综述. 爆破器材,2002;31(5):25—28  
Wang H Y, Zhao R X. Summary of diazodinitrophenol wastewater treatment method. Explosive Materials, 2002;31(5):25—28
- 4 唐玉芳,申婷婷,李小明,等. 电/Fenton法氧化降解阿莫西林废水的特性. 中国给水排水,2011;27(5):60—63  
Tang Y F, Shen T T, Li X M, et al. Characteristics of amoxicillin wastewater degradation by electro-fenton process. China Water & Wastewater, 2011; 27(5):60—63
- 5 白 炜,陈学民,牛磊. 电-Fenton法处理苯酚废水影响因素的研究. 安全与环境工程,2008;15(1):62—65  
Bai W, Chen X M, Niu L. Treatment of phenol wastewater by E-Fenton technique. Safety and Environmental Engineering, 2008;15(1):62—65
- 6 史雪莲,刘振洋,王 斌. 电-Fenton法降解硝基苯废水的研究. 四川化工,2013;16(1):22—24  
Shi X L, Liu Z Y, Wang B. The study on the treatment of nitrobenzene wastewater by electro-fenton method. Sichuan Chemical Industry, 2013;16(1):22—24
- 7 Yuan Songhu, Lu Xiaohua. Comparison treatment of various chlorophenols by electro-Fenton method; relationship between chlorine content and degradation. Journal of Hazardous Materials, 2005; 118(1):85—92
- 8 Khoufi S, Aloui F, Sayadi S. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion. Water Research, 2006; 40(10):2007—2016
- 9 储金字,史兴梅,杜彦生,等. 电絮凝法处理电镀废水中 $Cr^{n+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 的试验. 江苏大学学报(自然科学版),2011;32(1):103—106  
Chu J Y, Shi X M, Du Y S, et al. Experimental study for treating electroplating wastewater containing  $Cr^{n+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  by electro-coagulation. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2011; 32(1):103—106

## Study of DDNP Wastewater Treatment by Electro-Fenton Progress

DU Yan-sheng, CHU Jin-yu, LI Huan

(School of the Environment and Safety Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, 212013 P. R. China)

[Abstract] In order to solve the problems which the DDNP wastewater is difficult to be microbial degraded, the electro-Fenton process was used for treating DDNP wastewater, finding out the best experimental conditions. The results show that when the electrolytic time is 3.5 h, the pH is 4, dosage of  $H_2O_2$  (30%) is around 10 mL/L, and the electrolysis voltage is 12 V, then, the COD removal rate can be up to 97.24%, and chroma removal rate can be up to 93.75%.

[Key words] diazodinitrophenol electro-Fenton process wastewater treatment