

超声-非均相 Fenton 法处理丙烯腈废水的 工艺及机理

王 艺¹, 陈 爽^{1*}, 刘 涛², 赵素娜¹

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580;
2. 东营经济技术开发区安监局, 山东 东营 257091)

摘要: 利用超声辅助非均相 Fenton 法和等体积浸渍法制备 Fe/ZSM-5 非均相 Fenton 催化剂, 并对模拟丙烯腈废水进行降解反应。利用 XRD、SEM、氮气吸附-脱附法、BET 等分析手段对制备的 Fe/ZSM-5 催化剂进行表征与分析。通过调整反应体系化学参数, 优化了工艺条件, 并深入分析了丙烯腈降解机理。单因素实验验证的工艺条件为: 超声频率为 40 kHz, 超声功率为 400 W, 废水的初始 pH 为 5.0, H₂O₂ 的浓度为 20 mmol/L, Fe/ZSM-5 催化剂的加入量为 1.5 mg/L, 反应温度为 25℃, 此时降解率为 86.1%, 处理效果最佳。结果表明, 非均相 Fe/ZSM-5 催化剂具有高催化性能, 同时超声在体系中促进了羟基自由基(·OH)的产生, 进一步提高了催化剂的活性, 有利于丙烯腈的降解。

关键词: Fe/ZSM-5 催化剂; 非均相 Fenton 法; 超声; 丙烯腈; 废水; 降解; 优化

中图分类号: X78

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)08-0147-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.08.032

Process and mechanism for treating with acrylonitrile wastewater by ultrasonic-heterogeneous Fenton method

WANG Yi¹, CHEN Shuang^{1*}, LIU Tao², ZHAO Su-na¹

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil, College of Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2. Bureau of Safety Production Supervision and Administration, Dongying Economic and Technological Development Zone, Dongying 257091, China)

Abstract: A heterogeneous Fenton catalyst Fe/ZSM-5 is successfully prepared by using the impregnation method and the heterogeneous Fenton method assisted by ultrasound and is used to degrade the simulated acrylonitrile wastewater. The structure characterization of the catalyst is analyzed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), N₂ adsorption-stripping and specific surface area test (BET). The optimum technological conditions are obtained by adjusting the chemical parameters of the reaction system and the degradation mechanism of acrylonitrile is analyzed in depth. The best treatment effect can be achieved with a degradation rate of 86.1% under the optimum process conditions obtained through orthogonal experiment, which include 40 kHz of ultrasonic frequency, 400 W of ultrasonic power, 5.0 for the initial pH of wastewater, 20 mmol·L⁻¹ for the concentration of H₂O₂, 1.5 mg·L⁻¹ for the dosage of Fe/ZSM-5 catalyst and temperature at 25℃. It is verified that Fe/ZSM-5 catalyst has high catalytic performance. Ultrasound can promote the hydroxyl free radical (·OH) to generate in the system and improve the activity of the catalyst, which is helpful to degradation of acrylonitrile.

Key words: Fe/ZSM-5 catalyst; heterogeneous Fenton method; ultrasound; acrylonitrile; wastewater; degradation; optimization

随着工业的发展, 各类工业有机废水的大量排放导致环境污染严重。其中丙烯腈废水毒性大、成分复杂, 对人体和环境带来极大的危害^[2]。因此寻找一种绿色高效处理丙烯腈废水的技术刻不容缓。

Fenton 氧化技术是一种用于处理难降解有机污染物的高级氧化技术, 具有反应条件温和、操作设备及处理效果好等优点^[3]。但是传统的 Fenton 氧化技术 pH 应用范围窄, 不能充分矿化有机物, 阻碍了该技术的进一步发展^[4]。为了克服上述缺点, 研究人员对非均相催化剂进行了大量研究, 利用活性组

分在固体载体上负载制备了非均相 Fenton 催化剂。与传统的均相 Fenton 法相比, 非均相 Fenton 氧化技术具有 pH 适用范围广、氧化效率高等优势^[4]。近年来, 超声波也用于降解水中的有机化学污染物。因此, 将超声与金属氧化物组合构成超声-非均相体系催化氧化有机废水的前景广阔。

笔者利用超声辅助非均相 Fenton 法及等体积浸渍法制备非均相 Fe/ZSM-5 Fenton 催化剂, 并对模拟丙烯腈废水进行降解反应。探讨了超声-非均相 Fenton 法催化降解丙烯腈的反应机理以及对丙

收稿日期: 2017-12-15; 修回日期: 2018-06-07

基金项目: 重质油国家重点实验室资助项目 (SLKZZ-2017002)

作者简介: 王艺 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为资源有效利用, 981895010@qq.com; 陈爽 (1973-), 女, 硕士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为化学工程, 通讯联系人, chsh1030@qq.com。

烯腈的降解途径进行了假设。

1 实验部分

1.1 实验试剂

ZSM-5 型沸石分子筛,南开催化剂厂生产;九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),分析纯;硫酸(H_2SO_4),分析纯;叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;过氧化氢(H_2O_2),质量分数为 30%,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司生产;氢氧化钠(NaOH),分析纯;丙烯腈($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$),化学纯,西陇化工股份有限公司生产。

1.2 分析测试仪器

扫描电子显微镜(SEM),S-4800 型,日本日立公司生产;X 射线衍射仪(XRD),Bruker D8 Focusxrd 型,荷兰帕纳科公司生产;全自动微孔分析仪,ASAP 2020-M 型,美国麦克公司生产;气相色谱,上海天美科学仪器有限公司生产;气质联用仪,美国 Agilent 公司生产。

1.3 Fe-ZSM-5 催化剂的制备

取一定量的 ZSM-5 分子筛,分别浸渍于浓度为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 mol/L 的硝酸铁溶液中,在恒温(25℃)水浴中振荡反应 12 h,充分混合均匀;然后离心过滤分离固体,用去离子水洗涤至中性;在 100℃ 下干燥 4 h,氮气气氛下 400℃ 煅烧 2 h,制备出 Fe/ZSM-5 催化剂。

1.4 Fe-ZSM-5 催化剂活性反应评价

称取 1.5 g 催化剂若干份,分置于 250 mL 的锥形瓶内,再分别加入 100 mg/L 模拟丙烯腈废水 50、100、150、200、250 mL,将上述溶液放入恒温水浴振荡反应器中,控制反应温度为 25℃,充分混合均匀;每间隔 30 min 离心过滤并取上清液 10 μL 。利用气相色谱法测定降解前后模拟废水的丙烯腈浓度,考察催化剂的活性。

2 结果与讨论

2.1 Fe/ZSM-5 催化剂的表征

2.1.1 Fe/ZSM-5 催化剂的 SEM 表征

ZSM-5 和 Fe/ZSM-5 的表观形貌扫描电子显微镜图如图 1 所示。由图 1 可以看出,虽然 2 图中都出现了孪晶,但是颗粒整体上粒径均一,都具有六棱柱特征形貌。Fe/ZSM-5 分子筛颗粒表面较粗糙,主要是因为引入 Fe 后不利于分子筛的晶化;Fe/ZSM-5 分子筛颗粒表面出现了少量片层结构,这是由于 Fe 以片层的形式在分子筛的骨架或者内孔道

上负载^[5]。

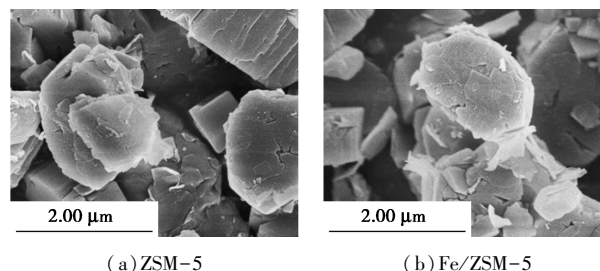


图 1 分子筛负载金属前后的扫描电镜图

2.1.2 Fe/ZSM-5 催化剂的 XRD 表征

ZSM-5 和 Fe/ZSM-5 分子筛的 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 可以看出,分子筛负载前后的样品在 8.8、23.1、23.3、23.8、24.2° 处均有明显的特征衍射峰,说明成功合成了 Fe/ZSM-5 分子筛。比较 2 样品的谱图发现,Fe/ZSM-5 中 8~9° 的衍射峰强度较 ZSM-5 高,这是由于 Fe 进入了分子筛的晶格所致^[6];根据文献[7]中的报道,XRD 图谱中 22~25° 的衍射峰可代表分子筛结晶度,Fe/ZSM-5 的 XRD 图谱中 22~25° 的衍射峰强度较 ZSM-5 低,并且不存在 Fe_2O_3 的特征峰,说明 Fe 的引入导致分子筛结晶度的下降。

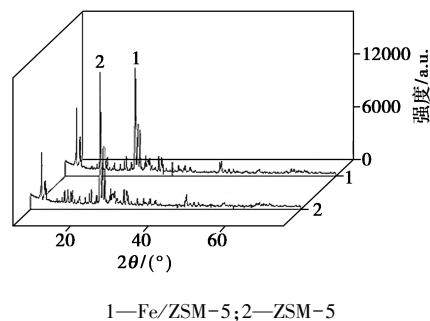


图 2 分子筛与 Fe/ZSM-5 催化剂的 XRD 图

2.1.3 氮气吸附-脱附分析

负载 Fe 前后 ZSM-5 分子筛的氮气吸附-脱附曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出,ZSM-5 和 Fe/

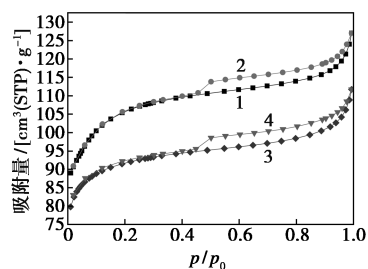


图 3 负载铁前后 ZSM-5 分子筛的氮气吸附脱附曲线

ZSM-5 的氮气吸附-脱附属于 I 型吸附-脱附曲线,说明分子筛负载前后均有着良好的微孔结构。同时,两者的吸附-脱附曲线均出现了滞后环,说明样品中存在少量的介孔结构^[8]。分子筛负载 Fe 前后的比表面积和孔参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,与 ZSM-5 分子筛相比,负载后 Fe/ZSM-5 分子筛的比表面积有所减小,但相对来说仍然较大;孔径有所增大,这是由于负载 Fe 后堆积形成了新孔。

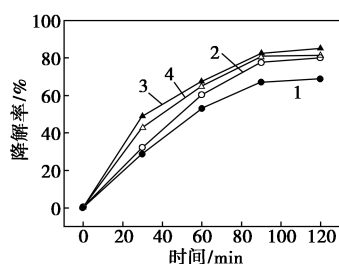
表 1 负载铁前后 ZSM-5 分子筛的孔结构参数

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
ZSM-5	389	0.49
Fe/ZSM-5	342	0.58

2.2 超声-非均相 Fenton 法处理丙烯腈废水的影响因素

2.2.1 超声功率对丙烯腈降解的影响

超声功率对丙烯腈降解的影响如图 4 所示。



1— $p=0$; 2— $p=300$ W; 3— $p=400$ W; 4— $p=500$ W

图 4 超声功率对丙烯腈降解的影响

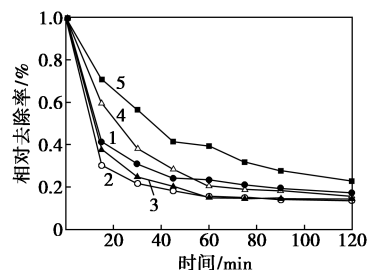
由图 4 可以看出,体系中超声后的降解率明显高于无超声辅助时的降解率。随着超声功率的增加,降解率略有升高;当超声功率为 400 W 时,降解率和反应速率达到最优,说明超声可以提高丙烯腈的降解速率。原因是反应辅以超声后,空化气泡的数量增加,导致压力冲击加强,释放出更多的能量,从而加快了废水中有机物的降解速度。当反应 120 min 时,反应达到稳定阶段,丙烯腈在超声非均相 Fenton 法的条件下,丙烯腈降解率达到 86.1%。

2.2.2 pH 对丙烯腈去除率的影响

pH 对丙烯腈降解的影响如图 5 所示。

由图 5 可以看出,pH 为 3 时,丙烯腈的降解率最高,为 86.3%。随着 pH 的增大,降解率有所减小。主要原因是在酸性条件下,产生的 $\cdot\text{OH}$ 数目较多, $\cdot\text{OH}$ 对丙烯腈的攻击几率增大,使得丙烯腈的降解速率升高。但在碱性条件下, H_2O_2 会分解成 H_2O 和 O_2 ,而不产生 $\cdot\text{OH}$ 。所以,反应的最佳 pH 范

围为 3~5。

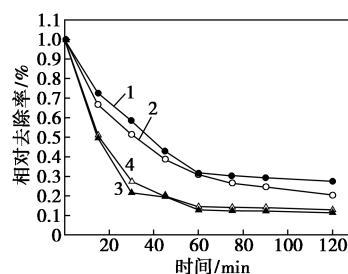


1—pH=1; 2—pH=3; 3—pH=5; 4—pH=7; 5—pH=9

图 5 初始 pH 对丙烯腈降解的影响

2.2.3 催化剂质量浓度对丙烯腈去除率的影响

催化剂的质量浓度对丙烯腈降解的影响如图 6 所示。



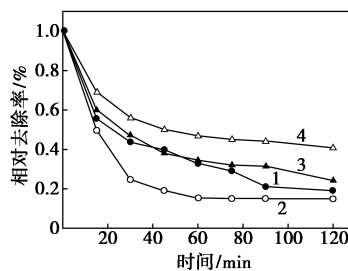
1—0.5 g/L; 2—1.0 g/L; 3—1.5 g/L; 4—2.0 g/L

图 6 催化剂质量浓度对丙烯腈降解的影响

由图 6 可以看出,随着催化剂质量浓度的提高,丙烯腈的降解率呈现先升高后降低的趋势。这主要是因为随着催化剂质量浓度的提高,相应的 Fe^{2+} 增多,单位时间内产生的 $\cdot\text{OH}$ 数目增多,反应速率提高,故丙烯腈的降解率增大。而过量的催化剂产生了过多的铁, $\cdot\text{OH}$ 将过量的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,而来不及与丙烯腈反应,使得丙烯腈的降解率下降。

2.2.4 过氧化氢浓度对丙烯腈去除率的影响

过氧化氢的浓度对丙烯腈降解的影响如图 7 所示。



1—10 mmol/L; 2—20 mmol/L; 3—30 mmol/L; 4—40 mmol/L

图 7 H_2O_2 浓度对丙烯腈降解的影响

由图 7 可以看出,随着 H_2O_2 浓度的增大,丙烯腈的降解率呈现先增加后降低的趋势。其原因是

H_2O_2 浓度较低时,产生的 $\cdot\text{OH}$ 的数目较少,不足以降解丙烯腈;而随着 H_2O_2 浓度的增多,虽然产生的 $\cdot\text{OH}$ 的数目增多,但是过多的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 发生自身的清除反应,消耗一部分 $\cdot\text{OH}$,使得降解率下降。所以,优化后的 H_2O_2 浓度选定为 20 mmol/L。

2.2.5 反应温度对丙烯腈降解的影响

反应温度对丙烯腈降解的影响如图 8 所示。

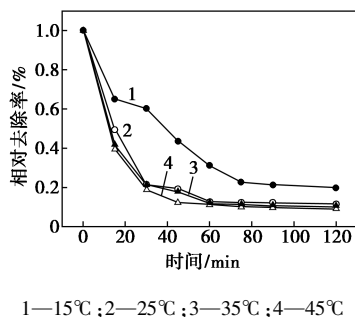


图 8 反应温度对丙烯腈降解的影响

由图 8 可以看出,随着反应温度的升高,丙烯腈的降解率呈现升高趋势。主要是因为反应温度越高,超声空化现象所产生的阈值越低,越利于空化效应。当温度过高,空化气泡内的蒸汽压高,致使气泡无法崩裂而减弱空化效果;同时考虑到废水处理过程的成本问题以及废水需要冷却至室温才能够排放,所以优化后反应温度选择 25°C。

2.3 超声-非均相 Fenton 法降解丙烯腈的机理研究

2.3.1 不同体系的降解反应

分别对超声、超声/过氧化氢、超声/催化剂、催化剂/过氧化氢、超声/催化剂/过氧化氢 5 种反应体系降解丙烯腈进行了研究,结果如图 9 所示。

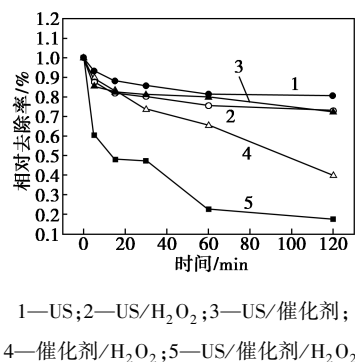


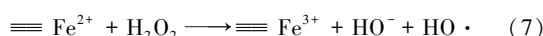
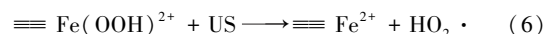
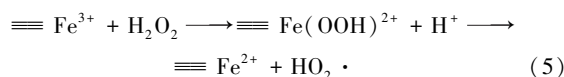
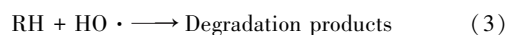
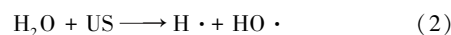
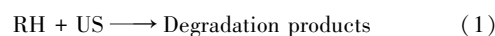
图 9 不同体系的降解效果

由图 9 可以看出,在超声、超声/催化剂反应体系中,丙烯腈的降解率很低,说明在此反应体系中,过氧化氢起到关键的作用,同时说明超声可以产生一部分羟基自由基使得丙烯腈降解。在超声/过氧

化氢反应体系中,丙烯腈降解效果较低,说明超声引起的 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 只是产生的总 $\cdot\text{OH}$ 中的小部分。对比超声/催化剂/过氧化氢与催化剂/过氧化氢反应体系,前者的降解率明显高于后者,表明超声和催化剂/过氧化氢具有协同作用,超声/催化剂/过氧化氢反应体系非常有利于丙烯腈的降解,超声在体系中起到了促进产生 $\cdot\text{OH}$ 的重要作用。

2.3.2 自由基反应机理

根据文献[9-11]中所述的均相 Fenton 反应的机理,超声强化非均相 Fenton 试剂降解丙烯腈的自由基反应机理为:



其中, \equiv 代表催化剂表面的铁离子;US 代表超声条件。

利用超声处理将污染物丙烯腈降解,是通过在崩裂的空化气泡内以及周围直接的热解反应[式(1)],以及在溶液介质中或者在崩裂的空化气泡之间的界面,通过形成的 $\cdot\text{OH}$ 攻击而间接氧化[式(2)~(3)]。另外,在 H_2O_2 的存在下,可以直接形成 $\cdot\text{OH}$ [式(4)],加强与有机组分的降解反应[式(3)],从而可以使更多的有机污染物得到降解。当 H_2O_2 加入到含有 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的反应体系时,将会发生复杂的氧化还原反应[式(5)~式(8)]。 H_2O_2 与催化剂表面的 Fe^{3+} 反应生成中间产物 $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ 在超声的作用下解离生成 Fe^{2+} 和 $\text{HO}_2\cdot$ [式(5)]。解离出的 Fe^{2+} 再进一步与 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$ [式(7)],而解离出的 $\text{HO}_2\cdot$ 可以与 Fe^{3+} 反应, Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} [式(8)],形成 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环反应过程。丙烯腈可以通过超声与铁离子以及过氧化氢之间的交互作用产生的羟基自由基而得以降解。

2.3.3 丙烯腈的降解途径

保留时间与峰面积的关系如图 10 所示。

由图 10 可以看出,保留时间分别为 9.035、12.496、17.452、20.162、21.835 min 时出现了较大的变化,对应的物质分别为醋酸、乙酰胺、十四烷酸、

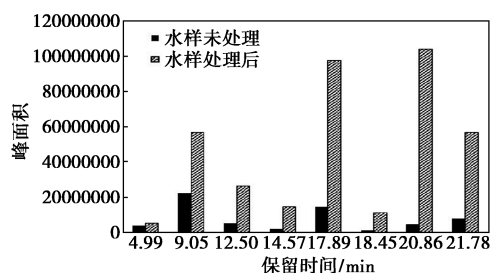
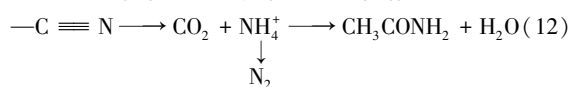
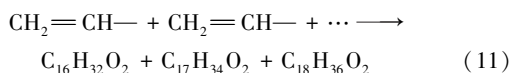
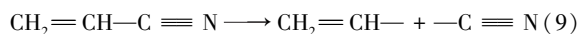


图 10 保留时间与峰面积的关系图

十六烷酸、十八烷酸。在非均相 Fenton 试剂产生活性自由基的作用下,丙烯腈首先在 C—C 单键处发生断裂,形成的 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 一部分被氧化为乙酸,一部分发生聚合氧化反应,生成了十四烷酸、十六烷酸、十八烷酸;另一部分被氧化为 CO_2 和 H_2O , $\text{C}\equiv\text{N}$ 中的 C 元素可以氧化为 CO_2 , N 元素转化为 NH_4^+ , 一部分 NH_4^+ 形成了 N_2 , 还有一部分 NH_4^+ 与乙酸发生反应,脱水形成了乙酰胺,反应式如下:



3 结论

以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, ZSM-5 分子筛为载体,通过浸渍法制备了 Fe/ZSM-5 催化剂。采用超声与 Fe/ZSM-5 催化剂组成的非均相体系对丙烯腈废水进行了降解处理,并探究了此体系的反应机理,得到如下的结论:

(1) 以 ZSM-5 沸石分子筛为载体, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,制备的 Fe/ZSM-5 催化剂有着良好的微介孔结构,并具有较大的比表面积。

(2) 超声-非均相 Fenton 法降解丙烯腈废水的最优工艺:超声功率为 400 W,超声频率为 40 kHz, pH 为 5.0,过氧化氢浓度为 20 mmol/L,催化剂质量浓度为 1.5 g/L,反应温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$,反应时间为 120 min,此条件下丙烯腈的降解效果最优。

(3) 超声和非均相体系具有协同作用,超声在体系中起到促进产生 $\cdot\text{OH}$,有利于丙烯腈的降解。对降解产物的 GC-MS 分析和 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭实验,验证了 $\cdot\text{OH}$ 在丙烯腈降解过程中起到决定性作用。

参考文献

[1] Leonard A, Gerber G B, Stecca C, *et al.* Multagenicity, carcinogenic-

ity, and teratogenicity of acrylonitrile[J]. Mutation Research, 1999, 436(3): 263-283.

- [2] Qi G, Yang R T. Ultra-active Fe/ZSM-5 catalyst for selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2005, 60(1-2): 13-22.
- [3] Rachapudi R, Chintawar P S, Greene H L. Aging and structure/activity characteristics of CR-ZSM-5 catalysts during exposure to chlorinated VOCs[J]. Journal of Catalysis, 1999, 185(1): 58-72.
- [4] Tan P L, Leung Y L, Lai S Y, *et al.* The effect of calcination temperature on the catalytic performance of 2 wt.% Mo/HZSM-5 in methane aromatization[J]. Applied Catalysis A General, 2002, 228(1): 115-125.
- [5] Bianco B, De Michelis I, Vegliò F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2): 1733-1738.
- [6] Kasiri M B, Aleboyeh H, Aleboyeh A. Degradation of acid blue 74 using Fe/ZSM-5 zeolite as a heterogenous photo-Fenton catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84(1): 9-15.
- [7] Kumar A, Prasad B, Mishra I M. Adsorptive removal of acrylonitrile by commercial grade activated carbon; Kinetics, equilibrium and thermodynamics[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 598-600.
- [8] Popuri S R, Chang C Y, Xu Jia. A study on different addition approach of Fenton's reagent for DCOD removal from ABS wastewater[J]. Desalination, 2011, 277(1/2/3): 141-146.
- [9] Guo Z, Zheng Z, Zheng S, *et al.* Effect of various sono-oxidation parameters on the removal of aqueous 2,4-dinitrophenol[J]. Ultrason Sonochem, 2005, 12: 461-465.
- [10] Rosales E, Pazos M, Longo M A, *et al.* Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: A promising technology in colored wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(1): 62-67.
- [11] Zhang Jie, Ni Ming, Ran Xianqiang. Treatment of acrylonitrile production effluent by an advanced oxidation process[J]. Research Journal of Chemistry and Environment, 2011, 15(1): 92-96.
- [12] Shin Y H, Shin N C, *et al.* Supercritical water oxidation of wastewater from acrylonitrile manufacturing plant[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163(2/3): 1142-1147.
- [13] Navalon S, Alvaro M, Garcia H. Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 99(1): 1-26.
- [14] Herney Ramirez J, Vicente M A, Madeira L M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 98(1): 10-26.
- [15] Bianco B, De Michelis I, Vegliò F. Fenton treatment of complex industrial wastewater: Optimization of process conditions by surface response method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(2): 1733-1738. ■