

# 苯胺废水光催化-过氧化氢协同氧化处理技术研究

张晓飞, 孙秉琳, 张 华, 宋 磊, 刘思敏

(中国石化安全环保技术研究院, 北京 102206)

**摘要:** 苯胺废水中含有苯胺、硝基苯等难生物降解物质, 有较强的生物毒性、生物蓄积性, 一直以来是炼化企业污水处理的难题。采用专利设计的光催化氧化反应器, 开展了光催化-过氧化氢协同氧化技术研究, 结果表明, 2种技术的有机结合可有效缩短反应时间, 降低氧化剂加量, 出水水质稳定达标, 实现了苯胺废水的高效处理。

**关键词:** 苯胺废水; 光催化; 协同氧化

**中图分类号:** X742

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)06-0126-03

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.030

## Photo-catalysis-oxidation technology for treatment of aniline wastewater

ZHANG Xiao-fei, SUN Bing-lin, ZHANG Hua, SONG Lei, LIU Si-min

(CNPC Research Institute of Safety and Environment Technology, Beijing 102206, China)

**Abstract:** The aniline wastewater containing aniline, nitrobenzene and other non-biodegradable substances has a strong biological toxicity and bioaccumulation, which has been a stubborn problem for treatment of the sewage from petrochemical enterprises. A photocatalysis-oxidation collaborative technology is developed in this study to solve this problem, based on the patent design of a reactor for photocatalytic oxidation. The results show that the combination of two methods effectively shortens the treatment time and the oxidant dosage. The quality of the effluent water can meet the relevant standards, achieving the efficient treatment of aniline wastewater.

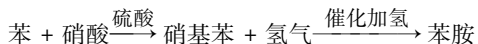
**Key words:** aniline wastewater; photocatalysis; collaborative oxidation

苯胺废水因其高污染物含量、高色度的水质特性, 是困扰炼化企业污水处理系统的难点问题。苯胺废水中含有的硝基苯、苯胺等物质多具有长期残留性、生物蓄积性和致癌性等特点, 已被美国 EPA 列入优先控制的 129 种污染物, 在工业排水中要求严格控制<sup>[1-5]</sup>。笔者选择西北某炼化企业苯胺装置废水为研究对象, 采用光催化氧化耦合化学氧化技术, 实现了光催化氧化和化学氧化的协同作用, 色度去除率达 90% 以上。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

采用某炼化企业苯胺生产装置排出的苯胺废水, 该企业苯胺生产采用流化床加氢工艺, 主要反应过程如下:



在硝基苯和苯胺生产过程中会分别产生硝基苯废水和苯胺废水, 2类污水混合后进入苯胺废水处理装置, 苯胺废水和硝基苯废水的混合比例约为 1:2, 混合后苯胺废水的水质特性如表 1 所示。

表 1 苯胺水质特性

水样名称	pH	COD <sub>Cr</sub> / (mg·L <sup>-1</sup> )	电导率/ (mS·cm <sup>-1</sup> )	ORP/ mV	色度/ 倍
混合苯胺	8.02 ~	1200 ~	22.7 ~	-4.2 ~	1200 ~
废水	8.20	1300	24.2	-4.9	1400

由表 1 可知, 苯胺废水呈碱性, 含有较高质量浓度的有机污染物, 色度较高, ORP 值说明水中含有一定量的还原性物质, 盐含量较高。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 实验药剂

硫酸(分析纯)、盐酸(分析纯)、过氧化氢(质量分数为 30%)。

#### 1.2.2 实验设备

PHS-3B 精密 pH 计, 上海雷磁仪器厂生产; DR2400COD 测定仪, 美国 HACH 生产; Datasonda 4a 水质多参数分析仪, 美国 HACH 生产; 2100P 浊度计, 美国 HACH 生产; UV726 紫外可见分光光度计, 上海精密仪器厂生产; 光催化氧化中试试验装置, 自制。其中光催化氧化中试试验装置主要由光催化反

应器、缓冲罐、超滤回收系统等部分构成,可以实现光催化氧化、催化剂高效回收等功能,基本流程如图1所示。

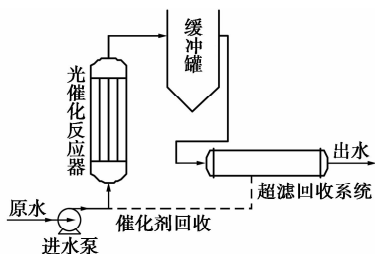


图1 光催化氧化中试试验装置流程

### 1.2.3 实验过程

在光催化氧化中试装置缓冲罐中加入一定体积水样,加入一定量的催化剂和氧化剂,然后根据目标设定值调节 pH,启动光催化氧化装置进行反应,一定时间后测定反应后水样在波长 465 nm 条件下的色度和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ,确定污染物降解效率和色度脱除效率。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 光催化和双氧水氧化效果分析

首先考察了单独采用光催化氧化和双氧水氧化处理苯胺废水的最佳反应条件和处理效果。

#### 2.1.1 光催化氧化实验

向中试装置缓冲罐中注入容积约 50 L 的苯胺废水,加入 50 g 催化剂,启动循环模式进行光催化氧化反应,间隔 20 min 测定水色度、ORP 值,结果如表 2 所示。

表2 苯胺废水光催化结果

反应时间/min	pH	电导率/( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	色度/倍	ORP/mV
0	8.11	23.80	1200	-4.70
20	8.14	16.03	1100	3.80
40	7.86	16.07	1050	-4.82
60	7.76	15.59	1000	-4.65

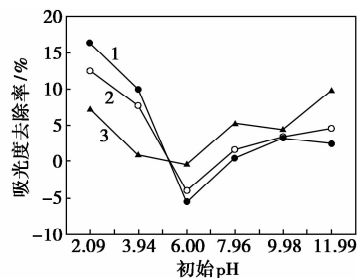
由表 2 可知,单独光催化氧化对苯胺废水的氧化处理效果不佳,色度降低仅达到 16.7%,距离 50 倍的色度处理目标距离较大。COD 测定结果也表明,水体 COD 降低幅度十分有限。

#### 2.1.2 双氧水氧化实验

##### (1) pH 的影响

考察了在不同初始 pH 条件下,双氧水投加量为固定量,反应 60 min 后水体色度的变化情况,苯

胺废水中有机物含有带取代基的苯环或聚合苯环结构,这个结构中的“ $\pi-\pi$ ”电子跃迁在 254 ~ 280 nm 之间有明显吸收,如 E254 和 E265,而可见区的 E465 则代表废水的色度。上述 3 个波长条件下的吸光度变化情况如图 2 所示。



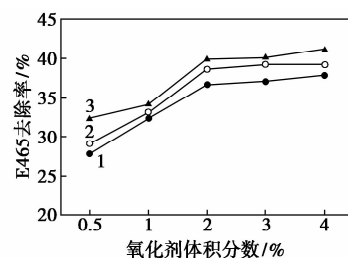
1—E254;2—E265;3—E465

图2 初始 pH 对反应效率的影响

由图 2 可知,强酸条件下吸光度去除率较高。酸性条件下,E254 和 E265 降低幅度最大,这说明酸性条件利于不饱和官能团的氧化分解。同时 E465 在强酸条件下去除率也最高。在最优条件下,双氧水仅能使苯胺废水色度降低 30% 左右,距离目标值仍有较大差距。经 pH 优化实验确定的最佳反应 pH 为 2.2。

##### (2) 氧化剂体积分数的影响

在最佳 pH 条件下,氧化剂体积分数对出水吸光度的影响如图 3 所示。



1—1 h;2—2 h;3—4 h

图3 氧化剂体积分数对处理效率的影响

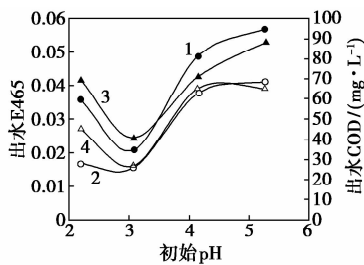
由图 3 可知,在酸性条件下,E465 的去除率随氧化剂体积分数的增加逐渐降低,继续增加投加量,E465 变化不大。因此,确定双氧水单独氧化最佳体积分数为 2%。

### 2.2 光催化——双氧水协同氧化技术研究

#### 2.2.1 pH 的影响

双氧水单独氧化时,在较低的 pH 条件下表现出较高的氧化效率,故协同氧化实验首先考察了 pH 变化对氧化效率的影响。首先在中试装置中加入 60 L 苯胺废水,投加 60 g 催化剂和 12 L 双氧水,然

后采用硫酸调节 pH, 循环反应 60 min 后, 测定出水水质, 实验结果如图 4 所示。



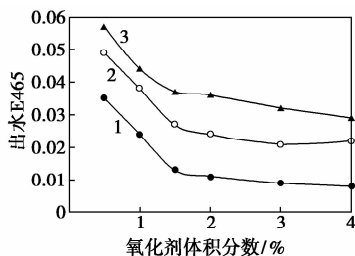
1—30 min E465; 2—60 min E465; 3—30 min COD; 4—60 min COD

图 4 不同 pH 条件下协同氧化效率变化情况

由图 4 可知, 光催化-双氧水协同氧化技术在低 pH 条件下表现出较高的反应效率, 在初始 pH 为 2~3.2 时, 反应 30 min 后, 出水色度即可降至约 300 倍, COD 降至 70 mg/L 以下; 反应时间延长至 60 min 后, 出水色度约为 50 倍, COD 降至 50 mg/L 以下。

### 2.2.2 氧化剂体积分数的影响

考察了在最佳 pH 条件附近, 氧化剂体积分数对苯胺废水脱色效率的影响, 其中 pH 分别控制为 2.2、3.0、3.9, 双氧水体积分数分别为 0.5%、1%、1.5%、2%、3% 和 4%, 反应时间为 60 min, 实验结果如图 5 所示。



1—pH=2.2; 2—pH=3.0; 3—pH=3.9

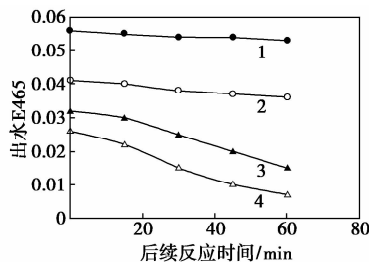
图 5 氧化剂体积分数对处理效率的影响

由图 5 可知, 在酸性条件下, 随着氧化剂体积分数的增加, 处理效率逐步增加。但氧化剂体积分数增至 1.5% 以上, 继续增加氧化剂投加量, E465 变化不大, 甚至出现升高趋势。因此, 确定光催化-双氧水协同氧化最佳氧化剂体积分数为 1.5%, 较单独双氧水氧化工艺药剂消耗量降低。

### 2.2.3 反应时间的影响

试验过程中发现, 在紫外灯照射的情况下, 水体色度可随着时间延长迅速降低, 如果将紫外灯关闭, 残留在水中的氧化剂仍可继续发挥脱色作用, 水体色度随时间延长而逐渐降低, 最终接近无色。故试

验过程中考察了反应时间对反应效率的变化情况。为将光催化氧化过程尽可能缩短, 分别考察了光催化反应 10、20、30 min 后, 静置不同时间的出水色度变化情况, 实验结果如图 6 所示。



1—光催化 10 min; 2—光催化 20 min; 3—光催化 30 min; 4—光催化 40 min

图 6 反应时间对反应效率的影响

由图 6 可知, 在光催化反应时间达 30 min 以上后, 随着后续静置反应时间的增加, 出水色度快速降低, 当静置反应 60 min 以后, 出水色度接近 100 倍; 而光催化反应时间较短时, 后续静置过程脱色效果不明显。说明光催化氧化过程中, 部分难降解物质被分解成结构较为简单的物质, 有利后续静置脱色反应的进行, 故光催化-双氧水协同工艺光催化最佳反应时间为 30 min, 静置反应时间为 45~60 min。

## 3 结论

(1) 单独光催化和双氧水氧化对苯胺废水的处理效果较差, 难以满足脱色处理要求, 两者协同作用能够实现有效脱色。

(2) 酸性条件下, 光催化-双氧水协同技术脱色效率较高, 最优 pH 范围为 2.0~3.2。

(3) 光催化-双氧水协同技术可降低双氧水的消耗量, 最佳投加量约为 1.5%。

(4) 光催化-双氧水协同反应一段时间后, 残留的双氧水能够继续脱色, 确定光催化最佳反应时间为 30 min, 静置反应时间为 45~60 min。

## 参考文献

[1] 赵文婕. 苯胺废水处理方法的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2012.  
 [2] 漆新华, 庄源益, 袁有才, 等. 超临界水氧化法处理苯胺废水[J]. 环境污染与防治, 2001, 23(2): 56-58.  
 [3] 赵大为, 邹华, 朱琼宇, 等. Fenton-混凝法处理苯胺废水[J]. 环境工程学报, 2012, 6(11): 77-79.  
 [4] 龚跃鹏, 徐鑫煤, 王峰, 等. 微电解-Fenton 氧化组合预处理苯胺废水的研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(9): 51-54.  
 [5] 杨监峰, 鲍治宇, 董延茂. O<sub>3</sub>/UV 处理苯胺废水的研究[J]. 环境科技, 2009, 22(2): 5-8. ■