

文章编号: 1006-9941(2018)05-0448-07

用超重力技术强化 $O_3/Fe(II)$ 工艺深度氧化降解苯胺废水

秦月娇, 耿烁, 焦纬洲, 刘有智

(中北大学超重力化工过程山西省重点实验室 现代分析测试中心, 山西 太原 030051)

摘要: 针对传统反应器存在臭氧传质效率低的问题, 将旋转填料床(RPB)的超重力技术与 $O_3/Fe(II)$ 高级氧化法相耦合(RPB- $O_3/Fe(II)$)用于含苯胺(AN)废水的深度氧化降解, 考察了超重力因子 β 、催化剂 $Fe(II)$ 投加量、 O_3 浓度、体系 pH 值及苯胺初始浓度对 AN 降解率和 TOC 去除率的影响, 用液相色谱-质谱联用仪分析了 AN 降解过程的中间产物, 探讨了 AN 的降解机理。结果表明, 超重力因子的提高有利于 AN 的深度降解; 体系 pH 值会影响臭氧化直接与间接反应以及催化剂 $Fe(II)$ 的存在形式, RPB- $O_3/Fe(II)$ 体系拓宽了臭氧使用的 pH 范围; O_3 浓度增加有利于提高 AN 降解效能, 但臭氧利用效率降低。在超重力因子 β 为 100, $Fe(II)$ 浓度为 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, O_3 浓度为 $36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 3, AN 初始浓度为 $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 12 min 苯胺去除率达 100%, 60 min 时 TOC 去除率可达 73%。氧化降解苯胺过程的中间产物主要有硝基苯、对苯醌、马来酸和草酸, 并推断了臭氧催化氧化降解苯胺的可能途径。

关键词: 臭氧; 高级氧化法; 超重力; 废水处理; 羟基自由基; 降解机理; 苯胺废水

中图分类号: YJ55; X703.1

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.013

1 引言

苯胺(Aniline, C_6H_7N)作为一种重要的化工中间体, 常用于各类火炸药的合成, 在其生产过程中不免产生大量的苯胺废水^[1-2]; 此外, 苯胺也是火炸药废水降解产生的主要芳香胺之一^[3-4], 因而苯胺成为了火炸药工业废水的主要污染物。苯胺具有高毒性且难生物降解, 其能够与血液中的血红蛋白结合, 导致机体组织缺氧, 我国和美国等国家已将苯胺列入“优先控制污染物”名单^[5], 苯胺废水的治理研究备受关注。

目前, 苯胺废水的处理方法主要有物理法(吸附法、萃取法、膜蒸馏等)、生物法(活性污泥法等)和化学法(光催化氧化法、超声波降解法等), 其中物理法可以实现苯胺的回收利用, 但对于低浓度苯胺废水处理效果不佳; 生物法成本低, 操作简单, 需要提高菌种适用性; 化学法操作条件易于控制, 可以满足不同的

处理需求, 但也存在处理成本高的缺点。 $O_3/Fe(II)$ 高级氧化法是一种有效的难降解有机污染物处理技术^[6], 其降解机理包括 O_3 的直接氧化和 $Fe(II)$ 催化 O_3 产生羟基自由基($\cdot OH$)的间接氧化。苯胺氨基的一对孤对电子使得 O_3 直接亲电反应容易进行^[7]; 高活性、强氧化性的 $\cdot OH$ 可以无选择性攻击有机物, 彻底氧化对 O_3 不敏感的中间产物^[8], 提高废水的矿化率。因此, $O_3/Fe(II)$ 高级氧化法可以深度氧化降解苯胺废水, 快速有效地实现废水的无害化处理。然而, 传统反应器中臭氧溶解度不高, 臭氧利用率很低、使用量大, 处理成本较高, 成为了臭氧高级氧化的瓶颈问题^[9]。

超重力技术作为一种化工过程强化技术^[10-11], 其作用原理是在旋转填料床(Rotating Packed Bed, RPB)营造的超重力场中, 高速旋转的填料产生巨大的剪切力, 将液体切割成较薄的液膜和较小的液滴, 增大气液接触面积进而强化气液间传质^[12-13]。Lin 等^[14]研究了旋转填料床中 $Fe(II)$ 溶液对 O_3 的吸收, 发现超重力场的存在强化了臭氧传质, 适宜浓度的 $Fe(II)$ 溶液对 O_3 的吸收率可达 95% 以上。郭亮^[15]对比研究了旋转填料床和传统反应器中臭氧的传质行为, 结果表明, 旋转填料床中臭氧液相体积传质系数(K_{La})是传统曝气反应装置的 2.5 倍。基于此, 国内外学者将

收稿日期: 2017-09-18; 修回日期: 2017-11-23

基金项目: 国家自然科学基金(U1610106), 山西省优秀人才培养计划(201705D211011), 山西省“三晋学者”特聘教授支持计划(201707), 中北大学杰出青年基金(201701)

作者简介: 秦月娇(1991-), 女, 硕士研究生, 主要从事超重力在火炸药废水处理方面的应用研究。e-mail: zbzqinyuejiao@163.com

通信联系人: 焦纬洲(1981-), 男, 教授, 主要从事超重力场中多相流传质与化学反应研究。e-mail: jwz0306@126.com

超重力技术与臭氧氧化法相耦合用于废水处理^[16-17],但多数研究只是关注目标污染物的降解效率,对废水的矿化率(如污水中总有机碳(TOC)去除率)研究很少;针对 $O_3/Fe(II)$ 体系中催化剂 $Fe(II)$ 的存在形式及影响因素也鲜有报道。此外,对于苯胺氧化降解产物及可能的路径也需要更为深入的研究。因此,本研究以旋转填料床为反应装置, $Fe(II)$ 催化 O_3 为反应体系,以实现苯胺废水的高效去除与矿化,采用单因素法考察了超重力因子 β 、催化剂 $Fe(II)$ 投加量、 O_3 浓度、体系 pH 值及苯胺初始浓度对苯胺降解率和总有机碳(TOC)去除率的影响,并分析了其降解机理。

2 实验部分

2.1 材料与设备

实验所用药品主要有:苯胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司),硫酸亚铁(分析纯,天津市福晨化学试剂厂),纯氧(99.99%,山西泰能气体有限公司,太原);其余试剂均为分析纯。

苯胺模拟废水采用上述苯胺与去离子水按质量比为 1:4999 的比例配制。

实验室自制的超重力装置尺寸:转子内径、外径、高度分别为 40,75,75 mm;臭氧发生器(NPO10P,山东绿邦光电设备有限公司);臭氧浓度检测仪(UV-2200C,淄博智普自动化科技有限公司);高效液相色谱仪(Ultimate 3000,戴安科技有限公司,美国);TOC测定仪(OI 1030,北京博仪恒业科技发展有限公司);紫外-可见分光光度计(UV-2450,岛津分析仪器有限公司,日本);质谱分析仪(Exactive Plus, Thermo Fisher Scientific,美国)。

2.2 实验方法

超重力强化 $O_3/Fe(II)$ (RPB- $O_3/Fe(II)$) 体系)深度氧化降解苯胺废水工艺流程如图 1 所示。一定浓度的苯胺废水由 H_2SO_4 和 $NaOH$ 调至所需 pH 值(1,2,3,4,5,6)并加入一定量的 $FeSO_4$,充分溶解后经蠕动泵以 $80 L \cdot h^{-1}$ 的流量进入旋转填料床;纯氧经臭氧发生器高压放电产生臭氧,臭氧气体与 N_2 混合以获得一定浓度的臭氧,然后混合气体以 $100 L \cdot h^{-1}$ 的流量进入旋转填料床。反应器内实现气液接触,在填料的剪切作用下, O_3 溶解于溶液中形成 RPB- $O_3/Fe(II)$ 体系以降解苯胺。经过高速旋转的填料甩到壁面的溶液在重力作用下流入贮液罐中循环反应,未反应的臭氧气体经 5%KI 溶液吸收后排空。

此外,为了对比 RPB- $O_3/Fe(II)$ 、单独臭氧化(RPB- O_3)和空气吹脱(RPB-Air)不同体系下苯胺降解效果,进行了与上述相似的实验过程,主要区别在于 RPB- O_3 体系中苯胺废水中不加催化剂 $FeSO_4$; RPB-Air 体系中苯胺废水中不加催化剂 $FeSO_4$,且通入空气代替臭氧混合气体。

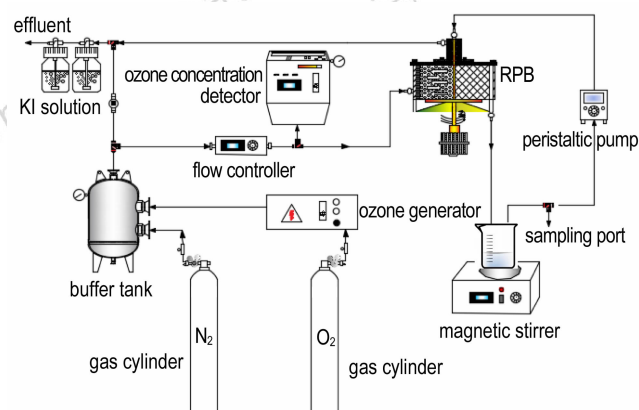


图 1 RPB- $O_3/Fe(II)$ 降解苯胺废水工艺流程图

Fig. 1 Process flow chart of AN wastewater degradation by RPB- $O_3/Fe(II)$

2.3 分析方法

臭氧化处理效果以苯胺降解率和 TOC 去除率来表示,苯胺浓度采用高效液相色谱仪测定,其色谱条件为: C_{18} 反相柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相:甲醇:水,体积比为 70:30;流速: $0.9 mL \cdot min^{-1}$;柱温: $20^\circ C$;进样量: 20 μL ;检测波长: 280 nm。TOC 值由 TOC 测定仪燃烧法检测。苯胺降解率(或 TOC 去除率)的计算公式为:

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

式中, C_0 和 C_t 分别为臭氧化处理前后苯胺(或 TOC)的浓度, $mg \cdot L^{-1}$ 。

溶液中总铁和亚铁离子浓度采用邻菲罗啉分光光度法^[18]测定。苯胺降解的中间产物用液相色谱质谱联用仪检测,液质联用液相色谱条件为: C_{18} 反相柱(250 mm×4.6 mm, 5 μm);流动相:甲醇:水,体积比为 80:20;流速: $0.25 mL \cdot min^{-1}$;柱温: $30^\circ C$;进样量: 50 μL 。液质联用质谱条件为:离子源为电喷雾离子化(ESI)源;离子源喷射电压 4.0 kV;毛细管电流 30 nA;载气温度 $350^\circ C$;载气流速 $10.0 L \cdot min^{-1}$;扫描方式为全扫描。

3 结果与讨论

3.1 RPB-Air、RPB-O₃ 和 RPB-O₃/Fe(II) 不同体系对比实验

考察了 RPB-Air、RPB-O₃ 和 RPB-O₃/Fe(II) 不同体系下苯胺去除效果,其降解率及 TOC 去除率如图 2 所示。图 2 结果表明,空气吹脱和单独臭氧化对苯胺的降解效率很低,而 RPB-O₃/Fe(II) 具有较好的降解效果。实验进行 12 min 后,RPB-Air 对苯胺的去除率不到 3%,处理 60 min 后对 TOC 几乎没有去除能力,表明苯胺相对稳定且在该实验条件下旋转填料床的吹脱效果可以忽略不计^[19]。对于 RPB-O₃ 体系,处理 12 min 苯胺去除率为 49%,60 min 后 TOC 去除率为 45%;而 RPB-O₃/Fe(II) 体系在 12 min 内可将苯胺全部降解,处理 60 min 后 TOC 去除率可达 73%。在 RPB-O₃ 体系中由于 OH⁻ 是臭氧分解产生 ·OH 的引发剂,在 pH=3 时认为只发生臭氧的直接反应^[20],以

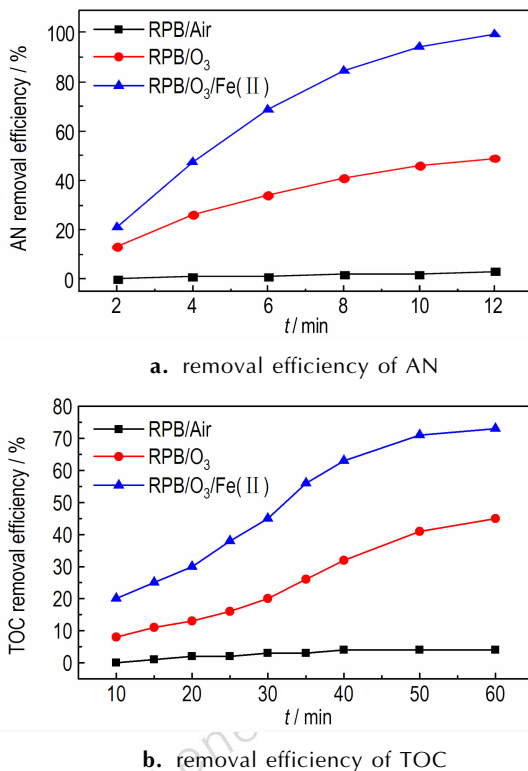


图 2 RPB-Air、RPB-O₃、RPB-O₃/Fe(II) 体系下苯胺降解率和 TOC 去除率 ($C_{AN}=200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\beta=100$, $C_{Fe(II)}=0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{O_3}=36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $t=60 \text{ min}$)

Fig. 2 Removal efficiency of AN and total organic carbon (TOC) under RPB-Air, RPB-O₃ and RPB-O₃/Fe(II) systems ($C_{AN}=200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\beta=100$, $C_{Fe(II)}=0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{O_3}=36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $t=60 \text{ min}$)

上结果表明,苯胺不仅可以被 ·OH 间接氧化,而且可以与臭氧发生直接反应。然而由于臭氧的氧化能力有限且间接氧化的速率常数远远大于直接反应^[21],Fe(II) 的加入明显提高了处理效能,提高了苯胺废水矿化率。

由图 2 可以看出,RPB-O₃/Fe(II) 处理苯胺废水,12 min 内苯胺完全降解但 TOC 去除率依然很低。这是由于苯胺与 ·OH 的反应速率常数较中间产物与 ·OH 的反应速率常数大^[22],当 ·OH 量不足时,·OH 优先与苯胺反应,因而苯胺不能完全矿化却可以得到很好的去除。在反应前 20 min 内,TOC 去除率变化较小,20~50 min 时变化较大,这是由于苯胺氧化生成的初级中间产物与苯胺有相似的 TOC 值^[23];随着反应的进行,初级中间产物进一步矿化成小分子物质,TOC 去除率变化速率增大。

3.2 RPB-O₃/Fe(II) 降解苯胺废水的影响因素

3.2.1 超重力因子 β 和催化剂 Fe(II) 投加量的影响

不同超重力因子 β 下苯胺废水 TOC 去除率如图 3a 所示,RPB-O₃/Fe(II) 体系在超重力场中 ($\beta=100$) 是常重力 ($\beta=0$) TOC 去除率的 1.55 倍,这主要是因为超重力场中巨大的相间接触面积,快速的表面更新速率使得相际间传质得到强化,更多的臭氧从气相传至液相,有利于苯胺废水的深度氧化降解。在重力场中 TOC 去除率随着 β 的增大先增大后减小。旋转填料床中随着 β 的增大,液体被剪切为更多细小的液滴,更薄的液膜,气液接触面积更大,臭氧传质效率增加;另一方面,液体的湍动程度增加,液相体积传质阻力降低,有利于臭氧的传质,进而 TOC 去除率增加。超重力因子 β 超过最优值时,旋转填料床中液体停留时间会随转速增加而降低^[24],则反应时间缩短,不利于氧化降解,TOC 去除率反而降低。

图 3b 为催化剂 Fe(II) 不同投加量在超重力因子 β 为 60 和 100 时对 TOC 去除率的影响,Fe(II) 投加量存在最优值,在本实验范围内催化剂 Fe(II) 最佳投加量为 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在超重力因子 β 为 60 和 100 时,随着 Fe(II) 投加量由 0 增加到 $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,TOC 去除率由 32% 和 45% 增加至 54% 和 73%;继续增加 Fe(II) 投加量,TOC 去除率反而下降。废水溶液中适宜浓度的 Fe(II) 的加入能促进 ·OH 的生成进而提高氧化降解效率,提高苯胺废水矿化率,增加 TOC 去除率;然而超过 Fe(II) 的适宜投加量,过多的 Fe(II) 则会消耗 ·OH (如式 (1)),使得水质恶化,TOC 去除率降低。



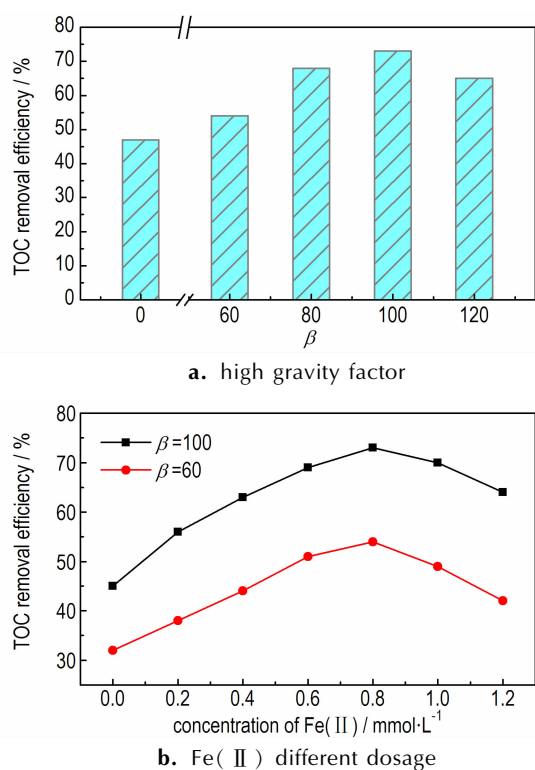


图3 超重力因子 β 和催化剂 $Fe(II)$ 投加量对TOC去除率的影响

Fig. 3 Effects of high gravity factor β and dosage of catalyst $Fe(II)$ on the removal efficiency of TOC

3.2.2 O_3 浓度的影响

改变进口 O_3 浓度进行苯胺废水降解实验,考察 O_3 浓度对苯胺降解率和 TOC 去除率的影响,结果见图4。由图4a可知,随着 O_3 浓度增加,完全降解所需时间缩短;当臭氧浓度为 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 10 min 内苯胺几乎完全降解;臭氧浓度 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,12 min 苯胺降解率可达84%,其高于文献报道^[25]。从图4b可以看出, O_3 浓度由 $12 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加至 $36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, TOC 去除率从51%提高到73%,但 O_3 浓度增加至 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,TOC 去除率为80%,仅增加了7%,即 O_3 浓度的增加与 TOC 去除率的增大呈非线性关系, O_3 浓度增加而臭氧利用率降低。其原因在于臭氧传质属于液膜控制^[26],增大臭氧浓度增加气相传质推动力从而强化传质所起的作用比较小;传质存在平衡,单纯地增加气相中 O_3 浓度而水中溶解臭氧并不会线性增加。此外,随着 O_3 浓度增加,体系中 $\cdot OH$ 的量增加,有利于苯胺及中间产物降解,但当臭氧浓度超过一定值后,过多的 $\cdot OH$ 则会自猝灭,使臭氧利用效率降低,TOC 去除率增幅变小。由此可见,单纯通过增加 O_3 浓度来提高降解效能并不经济,臭氧利用率等因素也需要综合考虑。

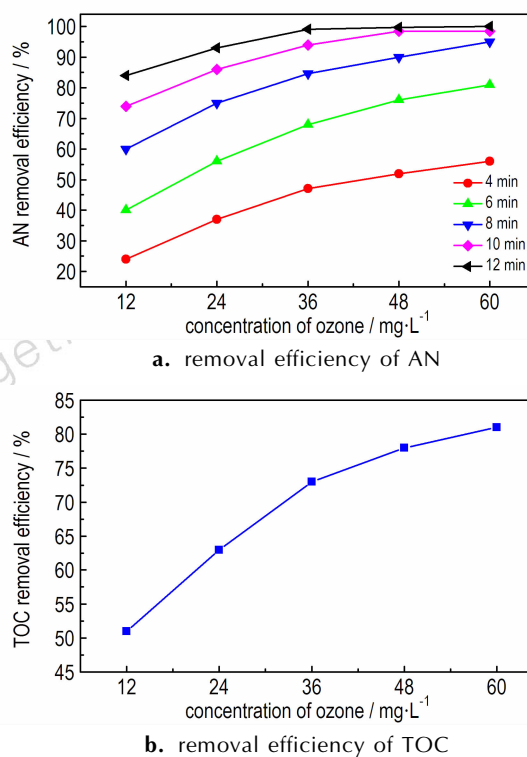


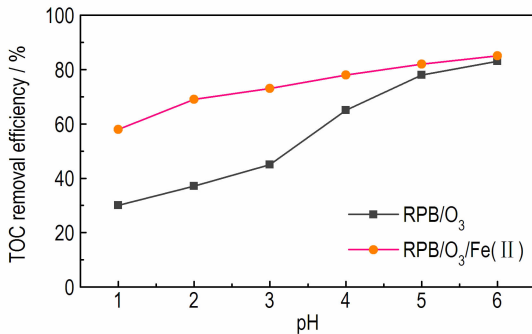
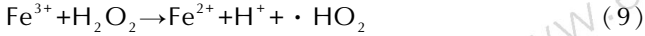
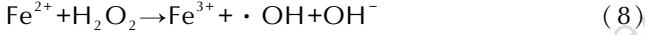
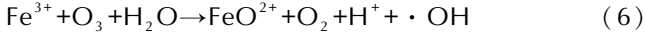
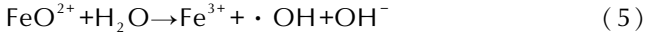
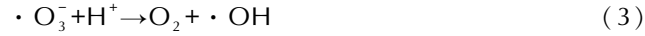
图4 O_3 浓度对苯胺降解率和 TOC 去除率的影响(其他实验条件与图2中一致)

Fig. 4 Effects of ozone concentration on the removal efficiency of AN and TOC (other conditions are as same as those in Fig. 2)

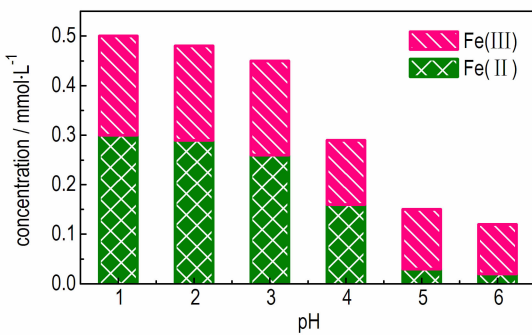
3.2.3 体系 pH 值的影响

图5a为体系 pH 值对 TOC 去除率的影响,在 RPB- $O_3/Fe(II)$ 和 RPB- O_3 体系中,苯胺废水 TOC 去除率均随 pH 值增加而增加。RPB- O_3 体系中,氧化降解机理包括臭氧分子的直接氧化和 $\cdot OH$ 间接氧化(OH^- 引发的臭氧分解),故 pH 值越大越有益于苯胺废水矿化,TOC 去除率越大。RPB- $O_3/Fe(II)$ 体系中, OH^- 和 $Fe(II)$ 均可作为 $\cdot OH$ 引发剂,其中 $Fe(II)$ 催化臭氧化机理如式(2)~(9)所示。当 $pH \leq 3$ 时,RPB- O_3 体系 TOC 去除率低于45%,可以看出 OH^- 引发的 $\cdot OH$ 间接氧化效率很低,而 $Fe(II)$ 的加入 TOC 去除率可以提高30%左右, $Fe(II)$ 催化臭氧化拓宽了臭氧降解苯胺的 pH 使用范围。当 $pH > 3$ 时,由图5a可以看出,RPB- $O_3/Fe(II)$ 体系的 TOC 去除率优势不是很明显,这是由于在碱性条件下 $Fe(II)$ 并不稳定,很大一部分不能起到催化作用^[27]。图5b为 RPB- $O_3/Fe(II)$ 体系反应30 min $Fe(II)$ 和 $Fe(III)$ 浓度,可以看出 pH 为4时, $Fe(II)$ 下降到初始浓度的20%,铁离子($Fe(II)$ 与 $Fe(III)$ 之和)浓度为初始 $Fe(II)$ 浓度的36%,加入的 $Fe(II)$ 绝大多数

的以沉淀形式存在,并没有起到催化作用,而且 pH 值越大铁离子沉淀越多,故实验选择 RPB-O₃/Fe(II) 体系最优 pH 值为 3。



a. removal efficiency of TOC



b. the concentration of Fe(II)

图 5 不同 pH 值苯胺废水 TOC 去除率和 RPB-O₃/Fe(II) 体系铁离子浓度 ($t=30$ min)

Fig. 5 Removal efficiency of TOC of AN wastewater with different pH values and the concentration of Fe(II) ions in RPB-O₃/Fe(II) system ($t=30$ min)

3.2.4 苯胺初始浓度的影响

图 6 为苯胺初始浓度对 TOC 去除率的影响。由图 6 可知,TOC 去除率随着苯胺初始浓度的增大而逐渐降低。分析其原因可能为:当 O₃ 和 Fe(II) 的量一定时,体系的氧化能力也是有限的,因而废水 TOC 去除率会随着有机物浓度的增加而降低。然而,苯胺初始浓度的增加与 TOC 去除率的降低也并不呈现线性

关系,这是因为 O₃/Fe(II) 体系中主要的活性物质 ·OH 在浓度较高时会自猝灭,当苯胺初始浓度较低时,·OH 的利用率反而降低。在本实验条件下,选择苯胺初始浓度为 200 mg · L⁻¹。

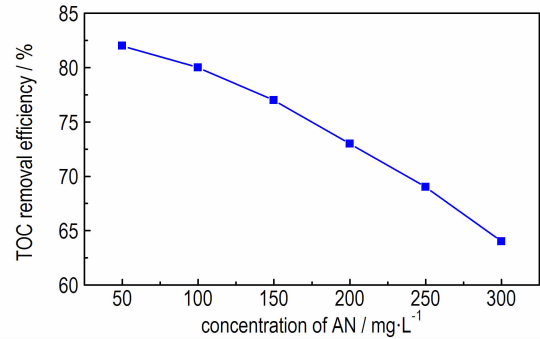


图 6 苯胺初始浓度对 TOC 去除率的影响

Fig. 6 Effects of initial concentration of AN on the removal efficiency of TOC

3.3 苯胺氧化降解机理

Fe(II) 催化臭氧降解苯胺废水包括 O₃ 分子的直接反应和 ·OH 间接氧化,多数学者认为的 ·OH 是氧化的主体且遵循自由基氧化机理^[28]。羟基自由基氧化能力很强(氧化还原电位 2.8 V),其电子亲和能可达 569.3 kJ^[29],可以无选择性攻击有机物。·OH 主要通过羟基的加成反应、夺氢反应和羟基电子转移三个途径改变有机物碳链结构,降解有机物使其裂解为小分子物质。Huang 等^[25]研究表明,在类 Fenton 体系中,苯胺的降解主要经历苯胺羟基化、苯环开环和脂肪族化合物的矿化。Saulea 等^[30]指出在不同的催化条件下(Fe²⁺和光照),臭氧氧化降解苯胺的历程有所不同。通过 LC-MS 结果分析,RPB-O₃/Fe(II) 体系氧化降解苯胺过程的中间产物主要有硝基苯、对苯醌、马来酸和草酸,结合文献报道推断苯胺氧化降解的可能途径如图 7 所示。

苯胺的取代基氨基为供电子基团,与苯胺作用使得苯环上电子云密度增大,提高苯环 H 原子的反应活性;·OH 倾向于攻击高点云密度点,氨基的存在促进了 ·OH 的攻击,苯胺发生羟基加成反应生成对氨基苯酚。对氨基苯酚受到自由基攻击,氨基被取代生成苯二酚。苯二酚中羟基诱使 ·OH 攻击苯环,导致其发生脱氢反应,生成对苯醌。对苯醌很不稳定,·OH 或是体系中存在溶解氧时极易开环生成马来酸等小分子酸,小分子酸进一步氧化可以生成 CO₂ 和 H₂O。此外,·OH 高的电子亲和能力使其可以将有

有机物分子上的 H 原子据为己用,发生夺氢反应使得有机物降解。苯胺被 $\cdot OH$ 夺氢以后,由于缺少 H 原子开始分解,生成对亚胺醌和羟基苯胺,羟基苯胺在氧化剂存在的情况下很容易会被氧化为硝基苯,进而生成对苯醌,最终矿化为 CO_2 和 H_2O 。

在实验过程中,可以观察到苯胺废水的颜色经历了由无色到迅速变为棕红色,棕红色颜色变为浅红色,浅红色慢慢变为浅黄色。有研究表明这是由于苯胺分子的氨基被氧化成 NO^{3-} 或 $-N=N-$ 等助色基团引起的^[25],而马来酸可以与溶液中 $Fe(II)$ 和 $Fe(III)$ 形成了有色络合物,进一步验证了苯胺的降解历程。

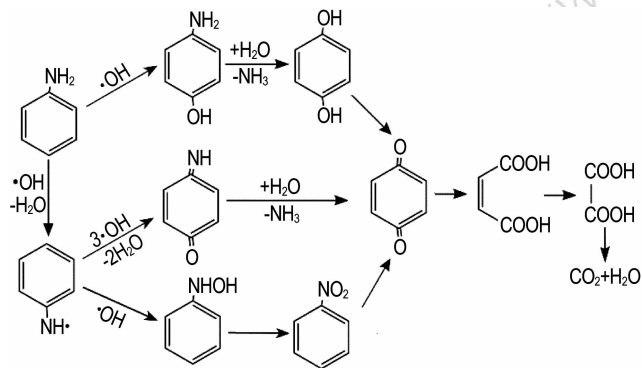


图7 臭氧催化氧化降解苯胺的可能途径

Fig.7 Possible pathways of the catalytic oxidation degradation of AN by O_3

4 结论

(1) 利用超重力技术与 $O_3/Fe(II)$ 高级氧化法相耦合(RPB- $O_3/Fe(II)$)可实现苯胺的深度氧化降解,快速有效无害化处理。催化剂 $Fe(II)$ 的加入可以彻底氧化对 O_3 不敏感的中间产物;苯胺不仅可以被 $\cdot OH$ 间接氧化,而且可以与臭氧分子发生直接反应。

(2) 通过单因素实验得出较适宜操作条件:在 $C_{AN}=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\beta=100$, $C_{Fe(II)}=0.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{O_3}=36\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $pH=3$ 时,12 min 苯胺完全去除,60 min 时 TOC 去除率可达 73%。

(3) $O_3/Fe(II)$ 体系在超重力较常重力下更有利于苯胺废水的深度降解;体系 pH 值会影响臭氧氧化直接与间接反应以及催化剂 $Fe(II)$ 的存在形式, $O_3/Fe(II)$ 体系拓宽了臭氧的使用 pH 范围; O_3 浓度增加有利于提高苯胺降解效能,但臭氧利用效率降低,在实际使用过程中要对处理效果和经济性综合考虑。

(4) RPB- $O_3/Fe(II)$ 体系催化降解苯胺废水过程

遵循自由基氧化机理,通过 LC-MS 分析,其中间产物主要有硝基苯、对苯醌、马来酸和草酸,并由此推断出了臭氧催化氧化降解苯胺的可能途径。

参考文献:

- [1] 王仕辰, 居住, 艾文涛, 等. 炔基三苯胺的合成及其光谱性质[J]. 含能材料, 2015, 32(9): 892-897.
WANG Shi-chen, JU Jia, AI Wen-tao, et al. Synthesis and spectral properties of alkynyl substituted triphenylamines[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 32(9): 892-897.
- [2] Hussain I, Zhang Y, Huang S. Degradation of aniline with zero-valent iron as an activator of persulfate in aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(7): 3502-3511.
- [3] 余丽胜, 焦伟洲, 刘有智, 等. 超声强化铁碳微电解处理硝基苯胺废水[J]. 含能材料, 2016, 24(10): 1011-1016.
YU Li-sheng, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Treatment of nitrobenzene wastewater under iron carbon micro-electrolysis enhanced by ultrasound[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(10): 1011-1016.
- [4] Jiao W Z, Qin Y J, Luo S, et al. Simultaneous formation of nanoscale zero-valent iron and degradation of nitrobenzene in wastewater in an impinging stream-rotating packed bed reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017(1), 321: 564-571.
- [5] Li X, Xu H, Yan W, et al. Electrocatalytic degradation of aniline by Ti/Sb-SnO₂, Ti/Sb-SnO₂/Pb₃O₄ and Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ anodes in different electrolytes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016(1), 775: 43-51.
- [6] 郭亮, 焦伟洲, 刘有智, 等. 不同臭氧组合工艺处理含硝基苯类化合物废水的实验研究[J]. 含能材料, 2014, 22(5): 702-708.
GUO Liang, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Treatment of nitrobenzene-containing wastewater using different combined processes with ozone[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(5): 702-708.
- [7] Orge C A, Faria J L, Pereira M F R. Photocatalytic ozonation of aniline with TiO₂-carbon composite materials[J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 195(1): 208-215.
- [8] 焦伟洲, 郭亮, 刘有智, 等. Fenton 氧化法深度降解 HMX 生产废水[J]. 含能材料, 2014, 22(1): 94-99.
JIAO Wei-zhou, GUO Liang, LIU You-zhi, et al. Degradation of HMX Production Wastewater by Fenton Oxidation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 94-99.
- [9] Chen Y H, Chang C Y, Su W L, et al. Ozonation of CI reactive black 5 using rotating packed bed and stirred tank reactor[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, 80(1): 68-75.
- [10] Li Y M, Ji J B, Xu Z C, et al. Pressure drop model on rotating zigzag bed as a new high-gravity technology[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(12): 4638-4649.
- [11] 邹海魁, 初广文, 向阳, 等. 超重力反应强化技术最新进展[J]. 化工学报, 2015, 66(8): 2805-2809.
ZOU Hai-kui, CHU Guang-wen, XIANG Yang, et al. New progress of HIGEE reaction technology[J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(8): 2805-2809.
- [12] Li Y M, Ji J B, Yu Y L, et al. Hydrodynamic behavior in a rotating zigzag bed[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2010, 18(1): 34-38.
- [13] 桑乐, 罗勇, 初广文, 等. 超重力场内气液传质强化研究进展[J]. 化工学报, 2015, 66(1): 14-31.
SANG Le, LUO Yong, CHU Guang-wen, et al. Research pro-

- gress of gas-liquid mass transfer enhancement in high gravity field [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(1): 14–31.
- [14] Lin C C, Su Y R. Performance of rotating packed beds in removing ozone from gaseous streams [J]. *Separation and Purification Technology*, 2008, 61(3): 311–316.
- [15] 郭亮. 超重力强化 O_3/H_2O_2 氧化降解含硝基苯废水的研究 [D]. 太原: 中北大学, 2015.
- GUO Liang. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater by O_3/H_2O_2 enhanced by high gravity [D]. Taiyuan: North University of China, 2015.
- [16] Zeng Z Q, Zou H K, Li X, et al. Ozonation of acidic phenol wastewater with $O_3/Fe(II)$ in a rotating packed bed reactor: Optimization by response surface methodology [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2012, 60(1): 1–8.
- [17] Jiao W Z, Yu L S, Feng Z R, et al. Optimization of nitrobenzene wastewater treatment with O_3/H_2O_2 in a rotating packed bed using response surface methodology [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(42): 19996–20004.
- [18] Meyer D, Prien R D, Dellwig O, et al. In situ determination of iron(II) in the anoxic zone of the central Baltic Sea using ferene as spectrophotometric reagent [J]. *Marine Chemistry*, 2012, 130–131(1): 21–27.
- [19] 俸志荣, 焦纬洲, 刘有智, 等. 超重力强化吹脱与 O_3/H_2O_2 联合处理含高浓度硝基苯废水 [J]. 含能材料, 2015, 23(6): 589–593.
- FENG Zhi-rong, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Combined treatment of air stripping- O_3 and H_2O_2 oxidation for high concentration nitrobenzene-containing wastewater enhanced by high gravity technology [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(6): 589–593.
- [20] Pera T M, Veronica G M, Banos M A, et al. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 47(4): 219–256.
- [21] Esplugas S, Gimenez J, Contreras S, et al. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation [J]. *Water Research*, 2002, 36(4): 1034–1042.
- [22] Wu K, Xie Y, Zhao J, et al. Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 144(1): 77–84.
- [23] Anotai J, Lu M C, Chewpreecha P. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes [J]. *Water Research*, 2006, 40(9): 1841–1847.
- [24] Guo F, Zheng C, Guo K, et al. Hydrodynamics and mass transfer in cross-flow rotating packed bed [J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, 52(21): 3853–3859.
- [25] Huang Y, Su C, Yang Y, et al. Degradation of aniline catalyzed by heterogeneous Fenton-like reaction using iron oxide/SiO₂ [J]. *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 2013, 32(2): 187–192.
- [26] 秦月娇, 焦纬洲, 杨鹏飞, 等. 强化臭氧传质的研究进展 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 420–426.
- QIN Yue-jiao, JIAO Wei-zhou, YANG Peng-fei, et al. Research progress of enhancement of ozone mass transfer [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(2): 420–426.
- [27] Neumann D W, Lynn S. Oxidative absorption of H_2S and O_2 by iron chelate solutions [J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 1984, 30(1): 62–69.
- [28] 蒋胜韬, 祝建中, 管玉江, 等. Si-FeOOH/ H_2O_2 类芬顿降解盐酸四环素废水的效能及其机理 [J]. 化工学报, 2015, 66(10): 4244–4251.
- JIANG Sheng-tao, ZHU Jian-zhong, GUAN Yu-jiang, et al. Degradation and mechanism of tetracycline hydrochloride in wastewater by Si-FeOOH/ H_2O_2 Fenton-like [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(10): 4244–4251.
- [29] Halmann M. Photodegradation of di-*n*-butyl-ortho-phthalate in aqueous solutions [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1992, 66(2): 215–223.
- [30] Sauleda R, Brillas E. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, 29(2): 135–145.

Deep Oxidation Degradation of Aniline Wastewater by $O_3/Fe(II)$ Process Enhanced Using High-Gravity Technology

QIN Yue-jiao, GENG Shuo, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi

(Shanxi Province Key Laboratory of Higee-Oriented Chemical Engineering, Modern Analysis and Testing Center, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Aiming at the problem of low mass transfer efficiency of ozone existed in traditional reactor, the high gravity technology of rotating packed bed (RPB) coupled with advanced oxidation method of $O_3/Fe(II)$, ($RPB-O_3/Fe(II)$) was used for deep oxidation degradation of aniline (AN) wastewater. The effects of high gravity factor β , dosage of catalyst $Fe(II)$, concentration of O_3 , pH value of system and initial concentration of AN on the degradation rate of AN and removal efficiency of total organic carbon (TOC) were studied. The intermediates of AN degradation process were analyzed by liquid chromatograph-mass spectrometer (LC-MS). The degradation mechanism of AN was investigated. Results show that increasing of high gravity factor is beneficial to the deep degradation of AN wastewater. The pH value of the system can affect the direct and indirect reactions of ozonation and the existence form of catalyst $Fe(II)$. and the $RPB-O_3/Fe(II)$ system broadens the pH range for O_3 use. The increase of ozone concentration is beneficial to improving the efficiency of AN degradation but the utilization efficiency of ozone decreases. When high gravity factor is 100, $Fe(II)$ concentration $0.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, O_3 concentration $36 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 3 and initial concentration of AN $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the AN removal efficiency reaches 100% in 12 min, and TOC removal efficiency is 73% in 60 min. The intermediates of AN oxidation degradation process mainly are nitrobenzene, *p*-benzoquinone, maleic acid and oxalic acid. The possible pathway to deduce the catalytic oxidation degradation of AN by O_3 is described.

Key words: ozone; advanced oxidation processes; high gravity technology; wastewater treatment; hydroxyl radicals; degradation mechanisms

CLC number: YJ55; X703.1

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.013