

# 铁炭双极还原法处理 1,4-二氯苯废水<sup>\*</sup>

许德才 刘开成 杨 骥<sup>\*\*</sup> 贾金平

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海, 200240)

**摘 要** 使用双极还原法对 1,4-二氯苯 (1,4-DCB) 工业废水进行处理, 结果表明, 阴极的 1,4-DCB 去除效率大于阳极的去除效率。在反应的前 10min 去除了 50% 以上的 1,4-DCB, 随进水浓度增大, 去除效率变低。在酸性条件下, 电极的去除效率明显提高, 1,4-DCB 去除效率可达 90% 以上。

**关键词** 铁炭双极还原法, 1,4-二氯苯。

利用铁炭法电化学去除氯代芳烃污染物因具有反应条件温和、反应器简单、设备及运行成本低和毒性副产物少等优点, 而成为极具应用前景的方法之一<sup>[1, 2]</sup>。但是传统的铁炭内电解法在处理过程中, 容易板结, 影响传质, 导致处理效率降低<sup>[3]</sup>。双极还原法是将铁炭法中的铁炭两极分开到不同的反应器中, 用盐桥将其相连, 将电子传递到阴极还原的同时,  $\text{Fe}^{2+}$  也可以在阳极溶液中给出电子间接还原。由于将铁炭分开, 在处理过程中板结现象会大大减少。

本研究以 1,4-二氯苯为处理对象, 对铁炭双极还原法进行探讨。

## 1 实验方法

反应容器长宽高各为 10cm, 电极形式为填充床式, 填充高度为 4cm。反应器为玻璃质, 阳极材料为铁屑, 阴极材料为颗粒活性炭, 两个反应器分别用铜板铜线和盐桥相连。

铁屑来自铸铁废屑。使用前先用 5% NaOH 浸泡 30min 清洗表面油污, 冲洗干净后用 5% 盐酸活化, 去除表面铁锈, 烘干备用。颗粒活性炭, 粒径为 1—2mm。使用前进行适当洗涤, 然后用相应浓度的 1,4-DCB 浸泡 24h, 使其吸附饱和。

在 1,4-二氯苯浓度为  $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , 电解质  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度为  $2\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ , 铁炭比为 4:1 的条件下, 考察反应时间、进水浓度和 pH 值对处理效果的影响。

1,4-二氯苯浓度按 GB/T 17131-1997 方法测定, 采用岛津 14B 气相色谱仪。pH 值测定用 PHS-3B 型精密 pH 计。

## 2 处理时间对处理效果的影响

由图 1 可知, 1,4-DCB 在阳极 (Fe) 和阴极 (C) 均有明显的去除率, 证实了铁炭双极还原法不但在阴极上可以还原 1,4-DCB, 在阳极上也实现了 1,4-DCB 的有效去除。

反应的前 10min 比较剧烈, 电流强度维持在 1.5mA 以上。阳极和阴极的 1,4-DCB 去除率分别达到了 53% 和 78%。其中阴极的去除效率比阳极高了 47%。这是因为电极反应中, 阴极每消耗 2 个电子, 阳极溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  就会给出一个电子<sup>[4, 5]</sup>, 所以阴极和阳极 1,4-DCB 理论去除率的比例应为 2:1, 但考虑到阳极溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  的絮凝作用, 阴极 1,4-DCB 的实际去除率要小于阳极去除率的 2 倍。反应 30min 后 1,4-DCB 去除率趋于平缓, 电流强度减小为 0.8mA。50min 后阳极和阴极 1,4-DCB 的去除率都达到 90% 以上, 其中阴极的去除率达到 98.8%。

## 3 进水浓度对处理效果的影响

配制浓度分别为  $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $20\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $30\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $40\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  和  $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  的 1,4-DCB 溶液,

2007 年 4 月 25 日收稿。

\* 国家自然科学基金 (No. 20507014), 教育部归国留学基金, 上海市自然科学基金 (No. 05ZR14071), 教育部新世纪优秀人才 (2006) 资助项目。 \*\* 通讯作者, 021-54742817, Email: yangji@sju.edu.cn

反应 10min 后进水浓度与去除率的关系如图 2 所示, 在  $10\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  浓度下, 1,4-DCB 的去除率达到最大, 阳极和阴极的去除率分别为 90% 和 97%, 随着进水浓度的增大, 1,4-DCB 的去除率逐渐下降, 当进水浓度达到  $50\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时, 阳极和阴极的去除率分别为 53% 和 78%。

在低浓度下, 电子供应相对充足, 1,4-DCB 可实现有效去除; 在高浓度下, 由于电子供应不足和传质影响, 去除效率偏低. 铁炭双极还原法对于处理低浓度的废水有极好的去除效果, 对高浓度废水可用此法进行预处理。

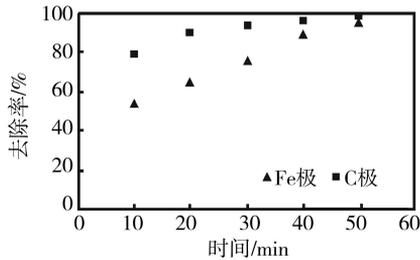


图 1 停留时间对 1,4-DCB 去除率的影响

Fig. 1 Effects of different reaction time on 1,4-DCB removal

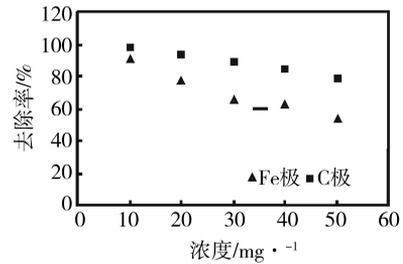


图 2 进水浓度对 1,4-DCB 去除率的影响

Fig. 2 Effects of different concentrations on 1,4-DCB removal

#### 4 进水 pH 值对处理效果的影响

分别调节进水 pH 值为 3, 5, 7 和 9, 反应 10min, 得到进水 pH 值与去除率的关系曲线. 由图 3 可以看出, 在 pH 值较低的情况下, 1,4-DCB 的处理效果较好, pH 为 3 时, 阳极和阴极的去除率可达 74.6% 和 89.7%, 这是由于在酸性条件下, 氢离子加速了溶铁速率, 使得电子析出速度增加, 1,4-DCB 的去除效率随之增加. 当 pH 值升高到 9 时, 阳极和阴极的 1,4-DCB 去除率为 38.3% 和 54.4%, 这一方面是由于阳极中  $\text{H}^+$  浓度降低, 影响电极反应的进行, 另一方面,  $\text{OH}^-$  的存在, 使得水中产生大量的  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀, 其附着在金属表面产生传质障碍, 阻止还原脱氯反应进行, 导致处理效率下降<sup>[3]</sup>.

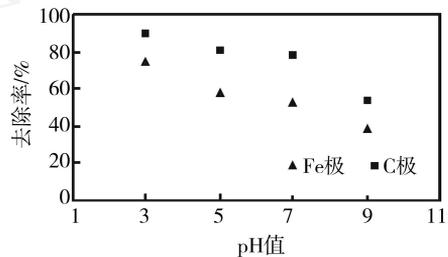


图 3 进水 pH 值对 1,4-DCB 去除率的影响

Fig. 3 Effects of different pH values on 1,4-DCB removal

为了更好地了解 pH 值对阳极和阴极 1,4-DCB 去除率的影响, 固定阴极 pH 值为 7, 调节阳极 pH 值为 3, 5, 7 和 9, 两极 1,4-DCB 去除率与阳极和阴极 pH 值的关系如图 4 所示, 阳极进水 pH 值的变化对两极 1,4-DCB 去除率的影响较大, 而单单改变阴极进水 pH 值对去除效果影响不大. 阳极进水 pH 从 3 到 9 变化时, 两极的 1,4-DCB 去除率从 70.6% 和 85.1% 逐渐降低到 35.3% 和 54.4%; 而固定阳极 pH=7, 阴极进水 pH 从 3 到 9 变化时, 两极的 1,4-DCB 去除率从 55.6% 和 85.7% 逐渐降低到 52.3% 和 74.4%, 说明铁炭双极还原体系中, 阳极的溶铁反应决定整个反应进程, 从而决定 1,4-DCB 的去除效率, 同时阴极中  $\text{OH}^-$  的存在, 也会影响活性氢的产生, 从而降低了阴极的处理效率。

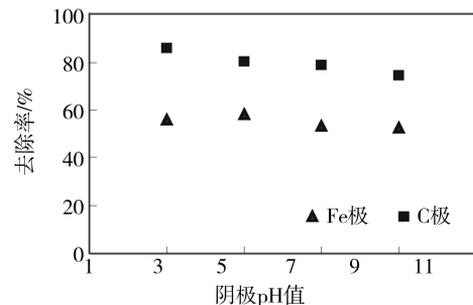
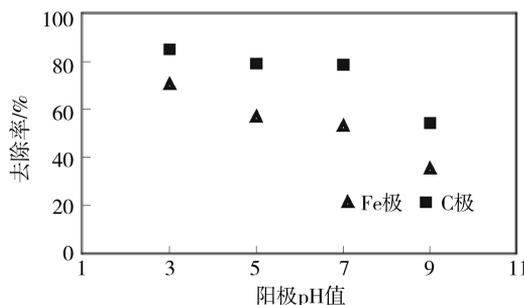


图 4 阳极和阴极进水 pH 值对 1,4-DCB 去除率的影响

Fig. 4 Effects of different pH values on 1,4-DCB removal

综上所述,铁炭双极还原法在处理 1,4-DCB 模拟废水中,阴极的去除效率大于阳极的去除效率,对于浓度在  $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  的 1,4-DCB 废水,处理 10min 去除率可达 90% 以上.而在酸性条件下,1,4-DCB 的去除效率大大提高,阳极和阴极的 1,4-DCB 去除率分别为 74.6% 和 89.7%.

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] 杨波,余刚,张祖麟,电化学方法用于氯代芳烃污染物去除的研究.化学进展,2006,18(6) 87—92
- [ 2 ] 吴德礼,马鲁铭,周荣丰,水溶液中氯代烷烃的催化还原脱氯研究.环境化学,2004,23(6) 631—635
- [ 3 ] 成华,田凯勋,铁炭内电解法处理 1,4-二氯酚研究.企业技术开发,2005,24(7) 50—52
- [ 4 ] Orth W S, Gillham R W, Dechlorination of Trichloroethylene in Aqueous Solution Using  $\text{Fe}^0$ . *Environ. Sci. Technol.*, 1996, 30(1) 66
- [ 5 ] Cheng I F, Fernando Q, Korte N, Electrochemical Dechlorination of 4-Chlorophenol to Phenol. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(4) 1074—1078
- [ 6 ] Eykholt G R, Davenport D T, Dechlorination of the Chloroacetanilide Herbicides Alachlor and Metolachlor by Iron Metal. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(10) 1482—1487

## DUAL-ELECTRODE REDUCTION OF 1,4-DCB WASTEWATER BY Fe-C METHOD

XU De-cai    LIU Kai-cheng    YANG Ji    JIA Jin-ping

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, 200240, China)

#### ABSTRACT

Treatment of 1,4-dichlorobenzene (1,4-DCB) by dual-electrode reductive system formed with iron chips and activated carbon. Three key factors (reaction time, concentration of 1,4-DCB, pH values) which influence the removal of 1,4-DCB were explored in this work. The results show that the removal on the cathode is much higher than that in the anodic area. More than 50% of 1,4-DCB was removed in the first 10mins of the reaction. The removal decreased as the concentration of 1,4-DCB increased. The removal of 1,4-DCB at lower pH is much higher than that at higher pH, which could be 90% when the solution pH is 3.

**Keywords:** Fe, carbon, dual-electrode reduction, 1,4-DCB.