

H₂O₂热氧化降解硝基苯废水的机理和动力学

康艳红^{1, 2} 薛向欣^{1*} 汤显明²

(1 东北大学材料与冶金学院冶金资源与环境工程研究所, 辽宁省高校资源生态化综合利用技术与新材料重点实验室, 辽宁省资源综合开发利用工程技术研究中心, 沈阳, 110004; 2 沈阳师范大学化学与生命科学学院, 沈阳, 110034)

摘 要 利用 H₂O₂为氧化剂, 高温密闭条件下对硝基苯废水进行了降解研究. 通过正交实验, 分析了氧化剂种类、硝基苯初始浓度、反应温度和反应时间对硝基苯降解率的影响. 利用 HPLC 分别对降解过程产物进行了分析, 实验结果表明: H₂O₂在密闭高温条件下形成的自由基攻击硝基苯分子, 硝基苯降解过程按硝基苯→硝基酚类→二氧化碳和水的途径进行, 降解过程中产生的微量邻、间、对硝基酚类物质不会累积. H₂O₂在反应过程中消耗不显著, 具有相对的化学稳定性. H₂O₂热氧化硝基苯的降解反应符合一级动力学方程, 反应表观速率常数 $K_{表观} = 0.0073 \text{ min}^{-1}$.
关键词 H₂O₂, 硝基苯, 降解, 机理, 动力学.

近年来, 国内外在难降解持久性有机污染废水方面展开了一些研究, 其中, 高级氧化技术 (Advanced oxidation processes, AOPs) 以其巨大的潜力和优势逐渐得到重视. 20 世纪 80 年代美国学者 Model 提出的超临界水氧化 (Supercritical water oxidation, SCWO) 技术也为有机污染物的有效处理提供了可行性, 以降低操作温度、压力和副产品为目标的催化协同降解研究, 引起各国学者的关注. 国外报道的非均相催化剂, 如 MnO₂-CeO₂, MnO₂-Al₂O₃, Pt/MnO₂^[1, 2], CuO-ZnO₂^[3], CuO-Al₂O₃^[4], CARULITE 150^[5], MnO₂^[6]和 TiO₂^[7-8]等, 虽然在高温条件下性质稳定, 仍存在界面传递限制、催化剂钝化等局限性. 均相催化剂的研究报道显示, 苯酚、儿茶酚、对苯二酚、苯醌、H₄SiW₁₂O₄^[9]或酸、碱、盐等环境条件可以强化超临界水自由基氧化的形成^[10].

本文以典型环境难降解硝基苯 (NB) 废水为研究对象, 对 H₂O₂在密闭高温条件降解硝基苯进行了探讨.

1 实验部分

1.1 实验方法

采用高压消化罐形成高温高压下的降解环境, H₂O₂作为同相氧化剂, 相同条件下选择 NaClO 为参照氧化剂. 将 8.0 mL 硝基苯溶液和 3.0 mL H₂O₂ (或 NaClO) 溶液置于高压硝化罐 (聚四氟乙烯高压熔样器, 上海冶金研究院) 中, 摇匀后密封, 置于烘箱中在不同温度下降解, 达到反应时间后自然冷却取出. 对反应前后的样品采用还原-偶氮光度法分析原溶液及降解后溶液的硝基苯含量, 计算降解率^[11]; 采用高效液相色谱仪 (HPLC, 美国 Varian 公司), 根据保留时间和峰面积对降解过程中的产物进行定性定量分析; 采用 MULTIN/C3000 总有机碳分析仪 (TOC, 德国耶拿公司) 测定原溶液及降解后溶液的总有机碳含量. 每个样品做三个平行样, 取平均值计算降解率.

液相色谱分析条件: 色谱柱 MICROSORB-MV 100-5 C18, 250mm × 4.6mm; 流动相: 甲醇: 水 = 50: 50; 流速 0.6 mL · min⁻¹; 检测波长 0—14 min 230 nm, 14—20 min 280 nm. 硝基苯及降解中间产物邻硝基酚、间硝基酚、对硝基酚的浓度 (C)-峰面积 (A) 标准曲线进行拟合, 拟合方程分别为: 硝基苯: $A = 69.12C + 31.58$, $R = 0.999$; 邻硝基酚: $A = 58.83C - 4.32$, $R = 0.999$; 间硝基酚: $A = 98.65C + 106.81$, $R = 0.992$; 对硝基酚: $A = 79.83C + 30.87$, $R = 0.998$.

2008 年 10 月 13 日收稿.
* 973 计划资助项目 (2007CB613504); 教育部重大科技资助项目 (307009). ** 通讯联系人, E-mail: xuexs@mail.neu.edu.cn
© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

硝基苯的热氧化降解受反应温度、反应时间、氧化剂种类和浓度、硝基苯初始浓度等因素的影响. 采用正交实验法 L₉(3⁴), 选择适宜的热氧化实验条件, 实验结果及结果极差分析见表 1. 由表 1 可以看出, 氧化剂因素极差 R 值最大, 说明有无氧化剂对硝基苯的降解起关键作用, 在没有氧化剂加入条件下, 硝基苯在密闭高温条件下降解困难. 反应温度因素极差 R 值较大, 随着反应温度的升高, 硝基苯降解率提高, 超过 110 ℃后对硝基苯降解影响不明显, 故反应温度确定为 110 ℃. 硝基苯初始浓度因素极差 R 值也较大, 随着硝基苯初始浓度的增加, 降解率提高. 从反应时间因素可知, 随反应时间的延长硝基苯降解率提高.

表 1 正交实验结果

Table 1 Experimental program and results

实验序号	影响因素				硝基苯降解率 /%
	温度 /℃	时间 /m in	NB 浓度 /m g• l ⁻¹	氧化剂	
1	80	60	100	无	34. 21
2	80	90	150	H ₂ O ₂	83. 56
3	80	120	200	NaClO	91. 71
4	110	60	150	NaClO	92. 07
5	110	90	200	无	70. 75
6	110	120	100	H ₂ O ₂	87. 58
7	140	60	200	H ₂ O ₂	94. 31
8	140	90	100	NaClO	91. 49
9	140	120	200	无	70. 37
K ₁	209. 48	220. 59	213. 28	175. 33	
K ₂	250. 40	245. 80	246. 00	265. 45	
K ₃	256. 17	249. 66	256. 77	275. 27	
R	46. 69	29. 07	43. 49	99. 94	

2.2 H₂O₂加入量对硝基苯降解的影响

硝基苯初始浓度为 82.0 m g• l⁻¹, H₂O₂浓度分别为 9.6 12.1 15.8 24.1 60.3 80.7 g• l⁻¹, 在 110 ℃下密闭消化罐中反应 90 m in后, H₂O₂浓度变化对硝基苯降解率的影响见图 1. 由图 1 可以看出, 硝基苯的降解率随 H₂O₂浓度增加而提高, 当 H₂O₂浓度大于 24.1 g• l⁻¹时硝基苯的降解率变化渐缓, 当 H₂O₂浓度为 80.7 g• l⁻¹时, 硝基苯的降解率达到 83% 左右.

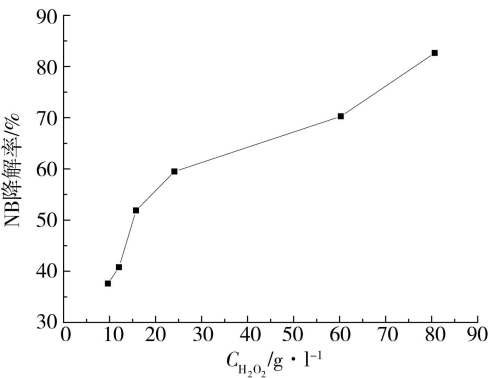


图 1 H₂O₂浓度对硝基苯降解率的影响

Fig.1 Effect of concentration of H₂O₂ on the removal rates of NB

2.3 H₂O₂氧化降解硝基苯的反应机理分析

硝基苯初始浓度为 82.0 mg·l⁻¹，H₂O₂浓度为 24.1 g·l⁻¹，110℃下消化罐密闭降解硝基苯，不同降解时间降解产物的液相色谱分析见图 2 图 2显示，在反应时间为 0 m in时，即 H₂O₂与硝基苯混合后，二者没有发生化学反应，没有新物质生成。密闭高温条件下反应后，硝基苯含量随着反应时间的延长逐渐降低，从放大插图中可以看到有微量邻、间、对硝基酚类物质产生，并随反应的进行，浓度逐渐增加后又出现下降趋势，最终硝基苯及其产物硝基酚类被全部降解。不同降解时间硝基苯溶液的硝基苯和总有机碳 TOC 去除率见图 3 由图 3可以看出，总有机碳的去除率在反应初期低于硝基苯的降解率，当反应 140 m in后，总有机碳的去除率逐渐接近硝基苯的降解率，说明降解中间有机产物硝基酚类也逐步被降解。通过以上分析可以认为，H₂O₂在密闭高温条件下对硝基苯的降解过程按硝基苯→硝基酚类→二氧化碳和水的途径进行。

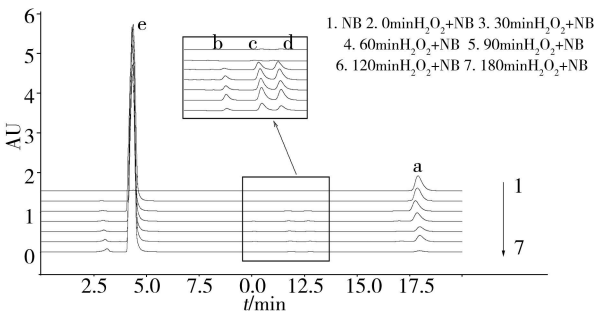


图 2 H₂O₂氧化硝基苯过程的 HPLC 谱图
a 硝基苯, b 对硝基酚, c 间硝基酚, d 邻硝基酚, e 过氧化氢
Fig 2 HPLC spectrum of oxidation process of NB by H₂O₂

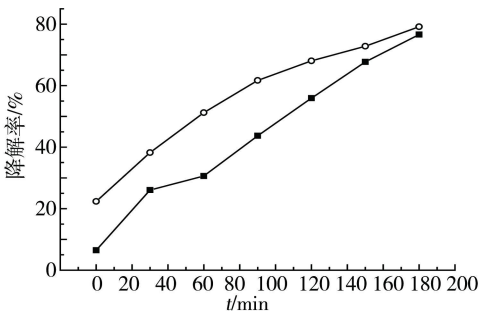


图 3 硝基苯降解率随降解时间的变化
—■— TOC —○— NB
Fig 3 Removal rates of NB as a function of time

过氧化氢是一种较强的氧化剂，在水溶液中可离解成 HO₂⁻，诱发产生 HO· 和 HO₂⁻ 自由基，形成的强氧化自由基攻击硝基苯分子，将其降解为二氧化碳、水和无机盐，而 H₂O₂在反应过程中消耗并不显著，见图 2中 e位置峰为液相色谱 H₂O₂的特征峰，在反应前与 180 m in后峰高和峰面积均未发生变化，这也说明 H₂O₂在高温密闭条件下并未发生明显的分解反应，表现出相对稳定性。

硝基苯的硝基作为强吸电子基和羟基刚好相反，当它取代苯环上的 H 而生成硝基苯时，使苯环上的电子云密度降低，而 HO· 的特点是强亲电性，这样 HO· 和硝基苯的作用比苯酚类物质慢，所以硝基苯的降解中间产物硝基酚类不会累积^[12]，液相色谱产物分析与结论一致。

从 H₂O₂氧化硝基苯的动力学分析，可以认为 H₂O₂在水溶液中可离解成 HO₂⁻，热诱发产生 HO· 自由基，自由基和硝基苯分子发生反应使之得到降解，根据绝对速率理论，可以用下式表示硝基苯降解的动力学方程：

- d[NB] /dt= K [NB]^α [HO·]^β (1)

式(1)中，[NB]: 硝基苯的浓度; [HO·]: 溶液中 HO· 的浓度; K: 常数。实验中 H₂O₂浓度是过量的，生成的 HO· 量相对于硝基苯很大，可以认为是绝对过量的，且 HO· 和有机物反应非常迅速，HO· 很快就转换为水，可以作为一稳态假设，认为溶液中的 HO· 的浓度为常数，即 [HO·]^β为常数，式(1)即可简化为：

- d[NB] /dt= K_{表观} [NB]^α (2)

反应温度为 110℃时，ln([NB]₀ / [NB]) = 0.0073t，符合线性拟合，说明 H₂O₂氧化硝基苯的降解反应符合一级动力学方程，方程(2)中 α= 1，反应表观速率常数 K_{表观} = 0.0073 m in⁻¹。

2.4 NaClO对硝基苯降解的对比分析

为了验证 H₂O₂对硝基苯的降解作用为自由基反应，选用氧化性较强的 NaClO 为氧化剂，NaClO 浓度为 21.9 g·l⁻¹(浓度是过量的)，硝基苯初始浓度为 82.0 mg·l⁻¹，110℃下消化罐密闭降解硝基苯，不同降解时间降解产物的液相色谱分析见图 4 由图 4可以看出，在反应时间为 0 m in时，即 NaClO 与 NB 混合后即发生化学反应，一部分 NB 生成邻苯二酚，在高温密闭降解过程中，未发生化学

反应的 NB并未发生降解反应, 而生成的邻苯二酚随反应时间的进行逐步得到降解, 降解终产物仍为二氧化碳和水. NaClO热氧化过程实质是降解了化学反应生成的邻苯二酚, 硝基苯本身并不能直接发生降解反应.

通过两种氧化剂热氧化硝基苯的对比分析, 由于二者氧化剂作用机理不同, H₂O₂热氧化硝基苯其中间产物为邻、间、对硝基酚, 符合报道的硝基苯与自由基反应降解产物的特点^[13], 而 NaClO体系产生的邻苯二酚, 是氧化剂氧化产物, 进而再发生降解.

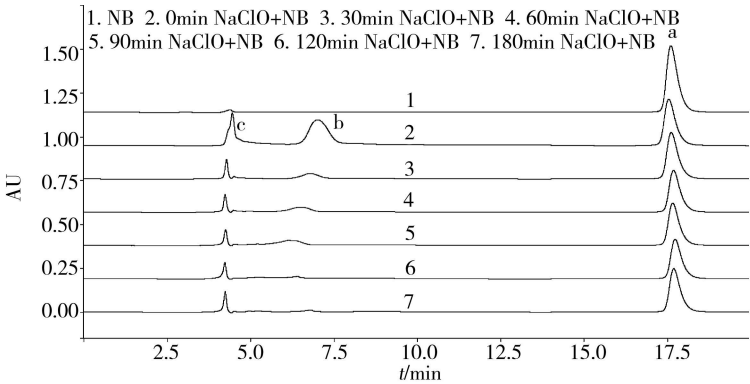


图 4 NaClO氧化硝基苯过程的 HPLC 图谱
a 硝基苯, b 邻苯二酚, c 次氯酸钠

Fig 4 HPLC spectrum of oxidation process of NB by NaClO

3 结论

- (1) 通过正交条件实验确定, 在高温密闭有氧化剂存在的条件下, 随着反应温度的升高, 硝基苯降解率提高, 超过 110℃后对硝基苯降解影响不明显. 随着硝基苯初始浓度的增加, 降解率提高.
- (2) H₂O₂在反应过程中消耗并不显著, 具有相对的稳定性, 起催化剂作用. H₂O₂在密闭高温条件下对硝基苯的降解过程按硝基苯→硝基酚类→二氧化碳和水的途径降解. H₂O₂热氧化硝基苯的降解反应符合一级动力学方程, 反应表观速率常数 $K_{\text{表观}} = 0.0073 \text{ min}^{-1}$.
- (3) 通过 H₂O₂与 NaClO 热氧化硝基苯的对比分析, H₂O₂热氧化硝基苯其中间产物为邻、间、对硝基酚, 符合报道的硝基苯与自由基反应降解产物的特点, 而 NaClO体系产生的邻苯二酚, 是氧化剂氧化产物.

参 考 文 献

[1] Ding Z Y, Aki S N V K, Abraham M A, Catalytic Supercritical Water Oxidation: Phenol Conversion and Product Selectivity. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, **29** (11): 2748—2753

[2] Aki S, Abraham M A, Catalytic Supercritical Water Oxidation of Pyridine: Comparison of Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38** (2): 358—367

[3] Kojima M, Levec J. The Role of Catalyst in Supercritical Water Oxidation of Acetic Acid. *Appl. Cat. B: Environ.*, 1997, **13** (2): 93—103

[4] Yu J, Savage P E, Catalyst Activity, Stability, and Transformations during Oxidation in Supercritical Water. *Appl. Cat. B: Environ.*, 2001, **31** (2): 123—132

[5] Zhang X, Savage P E, Fast Catalytic Oxidation of Phenol in Supercritical Water. *Catal. Today*, 1998, **40** (4): 333—342

[6] Yu J, Savage P E, Catalytic Oxidation of Phenol over MnO₂ in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, **38** (10): 3793—3801

[7] Yu J, Savage P E, Kinetics of Catalytic Supercritical Water Oxidation of Phenol over TiO₂. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, **34** (15): 3191—3198

[8] Kist L T, Albrecht C, Machado E L, Hospital Laundry Wastewater Disinfection with Catalytic Photoozonation. *CLEAN—Soil, Air, Water*, 2008, **36** (9): 775—780

[9] Arslan-Alaton I, Ferry J L, H₂SO₄/H₂O₂-Catalyzed Oxidation of Nitrobenzene in Supercritical Water: Kinetic and Mechanistic Aspects

- Appl. Cat. B: Environ.* , 2002, **38** (4) : 283–293
- [10] Yang H H, Eckert C A. Homogeneous Catalysis in the Oxidation of *p*-Chlorophenol in Supercritical Water *Ind. Eng. Chem. Res.* , 1988 **27** (11) : 2009–2014
- [11] 国家环境保护总局 《水和废水监测分析方法》编委会, 水和废水监测分析方法, 第四版 . 北京: 中国环境科学出版社, 2002 467–470
- [12] Kubo M, Fukuda H, Chua X J. Kinetics of Ultrasonic Degradation of Phenol in the Presence of Composite Particles of Titanium Dioxide and Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* , 2007, **46** (3) : 699–704
- [13] Zhang S J, Jiang H, Li M J. Kinetics and Mechanisms of Radiolytic Degradation of Nitrobenzene in Aqueous Solutions *Environ. Sci. Technol.* , 2007, **41** (6) : 1977–1982

MECHANISM AND KINETICS OF THERMAL OXIDATIVE DEGRADATION OF NITROBENZENE WASTEWATER BY H_2O_2

KANG Yan-hong^{1, 2} XUE Xiang-xin¹ TANG Xun-ming²

(1 Institute of Metallurgical Resources & Environmental Engineering, College of Materials and Metallurgy, Liaoning Key Laboratory for Ecologically Comprehensive Utilization of Boron Resources & Materials Engineering and Technology Research Center for Boron Resource Comprehensive Development and Application of Liaoning Province, Northeastern University, Shenyang 110004, China

2 College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China)

ABSTRACT

The removal of nitrobenzene (NB) has been investigated by using H_2O_2 as oxidizer and the reaction products were analyzed by HPLC. The effects of catalysts, initial concentration of NB, reaction temperature and time on NB degradation were studied by orthogonal layout experimental design. The results showed that free radical formed by H_2O_2 in thermal oxidized condition could attack the NB molecule, and NB degradation follows the steps as nitrobenzene $\rightarrow$ nitrophenol $\rightarrow$ carbon dioxide and water. There is no accumulation of the trace intermediate products of *o*-, *m*-, *p*-nitrophenol and H_2O_2 has remained relative stable during reaction process. The nitrobenzene degradation kinetics was in accordance with first-order and the observed reaction rate constant K was 0.0073 min^{-1} .

Keywords H_2O_2 , nitrobenzene, degradation, mechanism, kinetics.