

硝基苯生产废水集成处理工艺研究及工程示范

摘 要

本文对采用铁碳还原技术处理硝基苯废水进行了较为深入的研究,分析了不同工艺条件对废水处理效果的影响,阐述了铁碳还原技术处理硝基苯废水的机理,初步提出了硝基苯废水预处理及综合处理的工艺流程。利用铁碳还原对硝基苯废水进行预处理可以明显改善废水水质,提高废水的可生化性,且处理成本低廉。影响铁碳还原处理的主要因素有:水力负荷、进水 pH 值、曝气强度,经试验研究,确定了其最佳范围。在最佳反应条件内,COD 和硝基苯的去除率分别为 50%和 90%左右,出水 B/C 比由不到 0.1 提高至 0.33。大部分硝基苯经微电解处理被还原成为苯胺类物质使废水的可生化性大幅度提高。试验还比较了铁屑/活性炭掺混填料和铁屑/焦炭掺混填料的铁碳还原处理效果,发现前者的处理效果要优于后者,COD 的去除率高 20%左右,但是前者处理成本高于后者,且铁屑/活性炭掺混填料易发生板结现象。采用水解酸化工艺可进一步减少废水中硝基苯的含量,并大幅度降低苯胺含量,从而使出水 B/C 比进一步提高至 0.50,为后续好氧生物处理提供了良好条件。采用铁碳还原 + 水解酸化 + CASS 好氧生物处理综合工艺可以经济有效地处理硝基苯废水,可使废水达到排放标准,处理运行费用相对较低,仅为 7.62 元/吨废水。研究为硝基苯生产废水以至难生物降解的化工废水的实际处理工程的设计和运行提供了可靠的依据。

关键词:硝基苯废水;铁碳还原;水解酸化;CASS 工艺;组合工艺

Technical Research on Integrated Pretreatment of Nitrobenzene Wastewater and Project Demonstration

ABSTRACT

Through deeply studying the treatment of nitrobenzene wastewater, this paper analyzes the influence effects under different technical condition, expatiates on mechanism that using iron and carbon revivification to deal with nitrobenzene wastewater, primarily bring forward nitrobenzene wastewater technical flow of pretreatment and the integrated treatment. Using iron and carbon revivification to pretreat nitrobenzene wastewater quality can be evidencely improved and also the degradation capability of the wastewater be enhanced. Meanwhile very good low investment be achieved. The main factors influencing iron and carbon revivification management are waterpower burthen, pH of inlet water and gas insolating intension which are confirmed the best bound by examination research. In the best reaction conditions, COD can be reduced by 50%, nitrobenzene can be reduced by 90%, while enhance B/C ratio from lower than 0.1 to 0.47. Most nitrobenzene component in the wastewater has been reduced to aniline through micro-electrolysis treatment, by which also enhance the degradation capability of the wastewater.

The test also compares the effects of using iron chips and coke as filling material and iron and carbon revivification management of using iron chips and coke as filling material and the result indicates that the former has better effect than the latter, COD can be reduced higher by 20%, while whose investment is more than the latter and the clogging problem is appeared as using iron chips and coke as filling material. Hydrolysis acidification process can further reduce nitrobenzene concentration of wastewater and also reduce the amount of aniline in a large range. And B/C ratio of the effluent can be raised to 0.50 as a result, which provide better water quality for aerobic biological treatment. Using integration technicas of iron and carbon revivification plus hydrolysis acidification and CASS aerobic biological treatment can better dispose nitrobenzene wastewater economically and effectively. Apply aerobic biological treatment as a

subsequent handling can ensure the wastewater disposal meet discharging standards. At the same time the treatment cost is comparatively very low and only 7.62 yuan per ton.

This study has provided nitrobenzene wastewater treatment with reliable data and sufficient operational experiences for practical engineering design and processing, which can also be widely applied for other non-degradable chemical industry wastewater treatment.

Keyword: Nitrobenzene Wastewater, Iron and Carbon Revivification, Hydrolysis Acidification, CASS Technicas, Integrated Technicas

第一章 绪 论

1.1 引言

自从人类发展煤焦油加工工业及石油化学工业以后,许多新型的工业有机物如塑料、人造橡胶、合成纤维、医药、农药等给人类文明带来了新的光彩,但与此同时有机物对环境的污染也日益加剧,对人类健康带来了严重的威胁。

20 世纪 80 年代初期,随着西方经济发达国家环保法规的严格实施,许多大的化学公司斥巨资建设化工废水处理设施,这使得化学品的生产成本迅速增加,尤其是有机中间体生产企业,其废水排放量大,处理困难,由此而引发了有机中间体生产中心由西欧向亚洲等劳动力便宜、经济不发达国家的转移,形成了亚洲中间体生产的高峰。中国和印度是两个重要的中心。据资料报道,近 10 年来,西欧国家被迫关闭多家中间体工厂,有的甚至不再生产(如间苯二酚、2,6-二氯甲苯、间氨基酚在欧洲已无生产厂家),并且关闭了 34 家硝基苯工厂,4 家氯苯工厂,2 家对硝基酚工厂,2 家硝基甲苯工厂^[1]。美国一些大公司如联合公司、氰胺公司先后退出中间体生产的舞台。

西方发达国家有机中间体生产工厂的关闭给我国带来了发展机遇,同时也带来了严重的环境污染问题,并引发了国家行政机关的高度重视。1996 年国务院环保会议专门规定关闭 500t/a 以下的染料及中间体生产企业。在长江、太湖流域环境治理过程中仅江苏 1998 年就关闭 4 家环境污染严重的染料及中间体生产企业,100 多家企业被勒令限期治理。2005 年 11 月 13 日,中石油吉化双苯厂爆炸导致松花江发生重大水污染事件,形成的硝基苯污染带流经吉林、黑龙江两省,给沿岸特别是大中城市人民群众的生产生活带来了严重影响,并对俄罗斯境内造成了影响。

这些都给化工生产企业敲响了警钟,使其逐渐意识到环境污染问题已经影响到企业的生存和发展。治理化工生产废水中有机物的对策和技术已成为世界各国科学家和工程师所研究的重点之一。

1.2 硝基苯废水的来源、特点

硝基苯是化工市场中应用广泛的化工初级原料，主要用于染料、香料、农药及炸药等行业，最重要的用途是生产苯胺染料。2004 年我国硝基苯生产能力约为 60 万吨，产量约 50 万吨。随着下游产品的开发，近年来硝基苯的非苯胺用量不断在扩大，而且具有良好的发展前景。环境中的硝基苯主要来自化工厂、染料厂的废水，尤其是苯胺染料厂排出的污水中含有大量硝基苯，贮运过程中的意外事故也会造成硝基苯的严重污染。目前，大多数企业生产工艺较落后，产率不高，副反应复杂，尤其是排放的生产废水严重污染环境，已成为我国刻不容缓需要解决的问题。

硝基苯的工业生产采用苯硝化工艺，其生产工艺为：用混酸（硝酸与硫酸的混合物）直接硝化反应物苯，经过硝化、中和、水洗、初馏及精馏等工序得到成品硝基苯^[2]。生产中的废水主要来自中和和水洗过程，废水排放量及其中硝基苯含量依生产规模和工艺条件及设备运行情况而异。

硝基苯为无色或浅黄色油状液体，具有苦杏仁气味，蒸汽及液体本身都有毒。该物质具有致突变性、致癌性，可引发高铁蛋白血症，可通过呼吸道、皮肤接触等使人体受到不同程度的伤害，对动植物危害也很大。硝基是强钝化基，硝基苯须在较强的条件下才发生亲电取代反应，生成间位产物。硝基苯毒性较强，属于我国确定的 58 种优先控制的有毒化学品之一^[3]。因此国家对硝基苯类化合物的排放标准有严格要求，污水中含量不得超过 2.0mg/L（一级标准）^[4]。硝基苯的物质结构稳定，对好氧微生物而言，硝基苯是难降解有机物，如果直接将废水进行生物处理，很难实现达标排放，因此研究硝基苯类化工废水治理工艺技术具有重要意义。

1.3 硝基苯废水处理的现状及存在的问题

目前，大多数硝基苯废水处理工艺还处于研究阶段。根据原理的不同，硝基苯废水的处理方法主要有物理化学、化学氧化和生物降解等。

1.3.1 物理化学法

物理化学处理方法，主要包括混凝^[5]、吸附和萃取等。吸附法有活性炭和大孔树脂吸附等。1928 年，Roth Milton 等人^[6]就已开始利用活性炭处理 TNT 废水，当

最高处理浓度为 50mg/L 时,处理后出水浓度不超过 0.5mg/L。利用活性炭吸附作为三级处理来处理含硝基化合物的染料废水的工程试运行中,进水 COD 为 200~300mg/L 时,出水 COD 平均为 100mg/L 左右。活性炭纤维(ACF)作为一种新型的吸附材料,该材料处理硝基苯废水吸附量大,从表观吸附量来看,ACF 对硝基苯的吸附量为 214mg/g,是自重的 21.4%,吸附速度快,并做了再生实验,表明吸附与解吸量基本一致,且发现 ACF 在高温下炭微晶结构的重新蚀刻可使比表面积有一定程度的增大^[7]。虽然活性炭处理效果好,但是存在价格高、有二次污染等问题。

随着树脂生产技术的发展,树脂也作为吸附剂广泛应用于处理硝基芳香烃化合物,尤其到了 20 世纪 80 年代,随着结构性能优良的大孔吸附树脂的国产化,大孔吸附树脂在废水处理中得到了有效应用。应用于硝基芳香烃废水的大孔树脂有 CHA-101, NKA-2 等,用 CHA-101 树脂吸附处理高色度邻硝基苯胺废水,进水色度为 1200 倍左右, COD 为 1000mg/L 左右时,色度及 COD 的去除率均可达到 90% 以上。树脂吸附处理工艺的最大限制因素是处理成本偏高^[8]。除了以上两大类用于处理废水的吸附剂之外,其他还有粉煤灰、改性粉煤灰、焦炭、活性炭纤维等吸附剂。

萃取采用与水互不相溶但能很好溶解污染物的萃取剂,使其与废水充分混合接触后,利用污染物在水中和溶剂中不同的分配比分离和提取污染物,从而净化废水。萃取法处理硝基苯废水的优点是处理周期短、处理水量大,目前一般采用多级萃取或萃取与其他处理协同作用的方法。处理硝基苯废水,常采用苯做萃取剂,也有用酯类或石脑油萃取的,在用醋酸丁酯及粗汽油萃取时,硝基苯去除率可达 94%^[9]。沙耀武等^[10]利用四氯化碳作萃取剂,因四氯化碳在水中溶解度很小,萃取操作损失小,硝基苯回收率可达 96%。张耀煌等^[11]利用液膜萃取法处理硝基苯废水,试验表明,硝基苯的去除率可达 99% 以上,而液膜可通过静电破乳回收油相复用以降低成本,内相水中含硝基苯可以浓缩富集回用于生产。

1.3.2 化学氧化法

目前应用于硝基芳香烃废水的化学氧化处理方法主要有: Fenton 氧化、臭氧氧化、光催化氧化、脉冲放电等离子体等。

Fenton 氧化 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) 在废水处理领域中的应用始于 60 年代, 因其具有很强的氧化能力, 可以使许多难氧化有机污染物被降解后除去, 其原理是 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成自由基, 对硝基苯进行氧化, Fe^{2+} 还可在一定的 pH 条件下形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 产生一定的絮凝作用^[12]。高级氧化技术是目前国内外研究热点, 研究发现 Fenton 氧化处理硝基苯废水, 低剂量的芬顿试剂 ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2]=1:1$) 可以实现硝基苯部分氧化降解, COD 预氧化去除率达 50% 时, 废水中硝基苯浓度可降至很低, BOD_5/COD 从低于 0.1 上升到 0.3 以上, 可生化性提高^[13]。Fenton 试剂作为一种强氧化剂, 在投加量足够多的情况下可使硝基苯氧化分解, 但处理成本较高, 很难实际应用。因此常采用 Fenton 试剂预氧化-生物处理联用法净化硝基苯工业废水, 以降低处理成本。

臭氧具有强氧化性, 在水中可分解为原子氧和氧气, 产生一系列的自由基, 其中 $\cdot\text{OH}$ 基具有最强的活性, 被 $\cdot\text{OH}$ 基活化的有机物分子可与其他各类氧化剂反应, 从而达到氧化目的。臭氧氧化处理硝基苯废水, 1L 废水吸收臭氧量为 400mg 时, 硝基苯的去除率达 95%^[14]。但是臭氧气体利用率不高, 而且采用此法耗电量大, 成本较高。

光催化氧化是 20 世纪 70 年代发展起来的水处理技术, 工艺简单、成本较低, 可以在常温、常压下氧化分解结构稳定的有机物。紫外光(UV)的照射会在光催化剂表面产生电子-空穴对, 电子被吸附在光催化剂表面的溶解氧俘获形成 O_2^- , 而空穴将吸附在其表面的 OH 和 H_2O 氧化成 $\cdot\text{OH}$ (羟基自由基)。Miguel Rodriguez 等^[15]探讨了在 UV 的照射下, H_2O_2 与 Fe^{3+} 光降解硝基苯的降解情况, 研究表明, 在其他条件不变时, UV/ H_2O_2 比 UV/ Fe^{3+} 光降解率大, H_2O_2 和 Fe^{3+} 的浓度是影响硝基苯降解的主要因素。XZLi 等^[16]进行了 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 体系下的硝基苯光降解情况的研究, 实验结果表明, 质量浓度为 50mg/L 的硝基苯经过 1h 的光照, 其降解率可达 91.7%。

脉冲放电等离子体水处理技术主要利用高压毫微秒脉冲发生装置, 在气液混合体中发生高压脉冲放电产生高能电子、紫外线以及气体放电产生臭氧等因素综合作用, 增强处理效果, 达到降解有机物的目的。实验表明, 酸性和碱性条件, 对硝基苯降解效果明显^[17]。

1.3.3 生物降解法

物理、化学方法处理硝基苯废水主要问题是二次污染和处理成本,因此低能耗、无二次污染是处理硝基苯及水处理工艺研究方向,生化法正是这样的一种处理工艺。但是由于硝基苯对生物和人体具有较高毒性,常规的生物处理工艺不能有效的进行处理。

近年来,对微生物降解直接处理高浓度硝基苯类化合物的研究已成为一个重要的研究领域,并已取得一定进展,但仅限于模拟工业废水的处理。利用生物处理降解硝基苯主要可以通过以下三个途径来实施生物强化技术:(1)投加有效降解的微生物;(2)优化现有处理系统的营养供给,添加基质类似物来刺激微生物生长或提高其活力;(3)投加遗传工程菌(GEM)。

目前国内外治理硝基苯废水的物化处理技术热点是高级化学氧化技术,另外超临界水氧化技术、高能电子束处理技术、等离子体超高温热解处理技术及某些特殊的电化学处理技术等是当前国内外研究的重点,但在实际处理中还未大规模使用。环境生物技术在治理和防治污染方面起到了相当重要的作用,但该技术在解决硝基苯废水的污染问题时仍是处于被动的地位。

1.4 铁碳还原原理及其应用

铁碳还原技术,又称为铁碳还原、内电解、铁碳法、零价铁法等,是被广泛研究与应用的一种废水处理技术。20世纪70年代,前苏联的科学工作者把铁屑用于印染废水的处理,80年代,此法引入我国。铁碳还原技术在没有外加电能条件下,充分利用金属-金属,金属-非金属之间的电位差而产生的无数微小电池的作用,使废水中的污染物通过电化学氧化-还原反应、凝聚、气浮和沉降等作用,达到净化的目的^[18]。

铁碳还原法处理工业废水的特点是作用机制多、协同效应强、适用范围广、处理效果好、投资费用低等。原料来自机械工业切削加工产生的“垃圾”——废铁屑,具有“以废治废”的意义,成本低廉,操作简便。由于上述特点,使铁碳还原处理自诞生以来,便引起国内外环保研究学者的关注,并进行了大量的研究。最近几年,

铁碳还原处理工业废水发展十分迅速，现已用于染料、印染、农药、制药等工业废水预处理，从而实现大分子有机污染物的断链、发色与助色基团的脱色，提高废水的可生化性，有利于后续生化处理^[19]，具有良好的经济效益和环保效益。

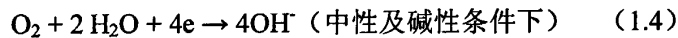
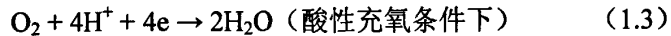
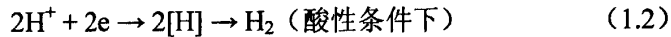
1.4.1 铁碳还原的基本原理

1.4.1.1 电极反应

铸铁为铁-碳合金，碳以碳化铁（FeC₃）颗粒分散在铁中。当铁屑浸入废水中时，低电位的 Fe 和高电位的 C 在废水中产生电位差，具有一定导电性的废水充当电解质，纯铁成为阳极，碳化铁则成为阴极形成无数的原电池，产生电极反应，改变废水中污染物的性质，从而达到废水处理的目的。铁碳还原的电极反应包括以下几种：



阴极 (FeC₃):

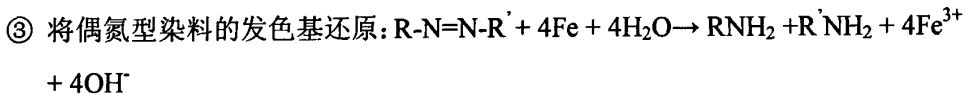
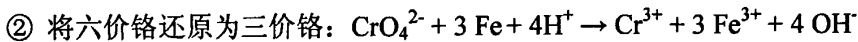
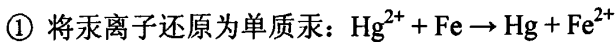


1.4.1.2 电场作用

微电池产生微电场，废水中分散的胶体颗粒、极性分子、细小污染物受微电场的作用后形成电泳，向相反电荷的电极方向移动，聚集在电极上，形成大颗粒沉淀，从而与废水分离。

1.4.1.3 铁的还原作用

铁是较活泼金属，在酸性条件下可使一些重金属离子和有机物还原为还原态，例如：



铁的还原作用使废水中重金属离子转变为单质或沉淀物而被除去，使一些大分子染料降解为小分子无色物质，具有脱色作用，同时提高了废水的可生化性。

1.4.1.4 氢的氧化还原作用

电极反应中得到的新生态氢具有较大的活性，能与废水中许多组分发生氧化还原作用，破坏发色、助色基团的结构，使偶氮键断裂、大分子分解为小分子、硝基化合物还原为胺基化合物，达到脱色的目的。一般地， $[H]$ 是在 Fe^{2+} 的共同作用下将偶氮键打断，将硝基还原为胺基。

1.4.1.5 铁离子的络合作用

- ① 从阳极得到的 Fe^{2+} 在有氧和碱性条件下，会生成 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ ，生成的 $Fe(OH)_3$ 可能水解生成 $Fe(OH)_2^{2+}$ 、 $Fe(OH)_2^+$ 等络离子，具有很强的絮凝功能，吸附水中不溶性物质，使废水得到净化。
- ② $Fe(OH)_2^+$ 络离子在一定条件下（如光解、超声波作用等）会产生 $\bullet OH$ 自由基，具有强烈的氧化作用，可将发色、助色基团还原为无色基团，将大分子有机物分解为小分子。

1.4.1.6 电子传递作用

铁是生物氧化酶中细胞色素的重要组成部分，通过 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 之间的氧化还原反应进行电子传递。铁碳还原出水中新生态的铁离子能参与这种电子传递，对生化反应有促进作用，提高了生化反应速度^[20]。

1.4.2 影响铁碳还原效果的因素

1.4.2.1 pH 值

pH 值是一个比较关键的因素，它直接影响了铁屑对废水的处理效果，而且在 pH 范围不同时，其反应的机理及产物的形式都大不相同。一般控制铁碳还原反应的 pH 值为酸性条件（常见的 pH 值范围为 2~6.5），当然这也应根据实际废水性质而改变。

1.4.2.2 水力停留时间

停留时间也是工艺设计的一个主要影响因素，停留时间的长短决定了氧化还原等作用时间的长短。对各种不同的废水，因其成分不同，其停留时间也不一样。同时，停留时间还取决于初始 pH 值，进水的初始 pH 值低时，停留时间可以相对取短

一点；相反，进水的 pH 值高时，停留时间也应延长。

1.4.2.3 通气量

对铁屑进行曝气利于氧化某些物质如三价砷等，也增加了对铁屑的搅动，减少了结块的可能性。在中性条件下，通过曝气，一方面提供更充足的氧气，促进阳极反应的进行。另一方面也起到搅拌、振荡的作用，减弱浓差极化，加速电极反应的进行。

1.4.2.4 Fe/C 比和铁屑粒径

铁屑中外加碳粒，既可加剧电化学反应、提高处理效果，还能维持填料层一定的空隙率、防止铁屑结块、保持良好的水力条件、延长填料的再生周期；铁碳体积比一般为 (2~1): 1，铁屑粒径一般为 1~2mm。

由于铁屑粒度越小，单位重量铁屑中所含的铁屑颗粒越多，有利于提高去除率。另一方面铁屑粒度越小，颗粒的比表面积越大，微电池数也增加，颗粒间的接触更加紧密，提高了去除率。但粒度过小，会使单位时间处理的水量太小，且易产生阻塞、结块等不利影响。

1.4.2.5 其它因素

铁碳还原处理还会受铁屑活化时间、温度、铁屑种类等因素的影响。

1.4.3 铁碳还原法的应用

1.4.3.1 印染废水的处理

印染废水水量大、色度深、水质变化大，难降解有机污染物含量高。若仅采用常规生物处理，往往使处理效果不理想。而采用混凝沉淀法、混凝气浮法和活性炭吸附法等进行处理，又存在投资费用高、管理难度大等问题。近几年来报道了许多用电化学法处理印染废水的研究成果和技术专利，并应用于各种规模的印染企业的废水治理工程，收到了良好的效果。铁碳还原去除印染废水中污染物的主要作用机理包括：还原作用，通过电极反应，使铁释放电子给染料分子中的发色基团或助色基团（如-C-C-, -NO₂, -N-N-, -OH 等），甚至可使大的染料分子断链变成小分子，从而提高废水可生化性，降低色度；络合、混凝作用，铁碳还原反应连续释放的 Fe²⁺

成为络合剂和高效混凝剂。孙哲等^[21]利用混杂滤料 Fe-C 组合处理印染废水, COD 去除率在 70%以上, 脱色率达 99%; 刘少敏^[22]利用铁碳还原-催化氧化组合工艺处理染料废水试验表明 COD 去除率可达 70%, 色度去除率达 95%。

1.4.3.2 洗涤剂废水的处理

目前, 国内外普遍使用的阴离子表面活性剂是直链烷基苯磺酸钠 (LAS), 含有合成洗涤剂的废水一旦进入水体后, 将对水体产生严重的污染。对洗涤剂废水的处理主要有生物法、化学混凝法和泡沫分离法, 但高浓度洗涤剂废水的处理仍是目前亟待解决的一个问题。董万里等^[23]利用铁碳还原-混凝工艺处理高浓度的 LAS 废水, COD 的去除率在 90%以上, LAS 去除率达 97%。姚培正等^[24]在铁屑中加入工业活性炭处理含 ABS (十二烷基苯磺酸钠) 废水, 对 ABS 去除率达 90%, COD 的去除率为 85.4%。

1.4.3.3 石油化工废水的处理

石油化工废水成分复杂, 其中含有大量的难降解有机物 (如硝基芳香化合物)、油和悬浮物等, COD 可达 3000mg/L 以上, 废水处理难度大。国内学者对铁碳还原法处理石油化工废水进行了深入的研究, 利用铁的还原性将 $-\text{NO}_2$ 等难生物降解的基团还原成易生物降解的 $-\text{NH}_2$, 提高废水的可生化性。同时调节 pH 值, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 活性胶体, 与油和悬浮物絮凝共沉淀, 可去除 80%左右的 COD, 对油的去除率达 70%-75%^[25]。

1.4.3.4 农药废水的处理

农药废水成分复杂、浓度高、毒性强, 对环境造成严重污染。目前国内外处理农药废水多采用化学混凝法、吸附法、生化法和焚烧法等。我国的农药行业已建成 40 多套生化处理装置, 但大多数采用传统的活性污泥法, 加上预处理效果差, 出水很难达标。近几年兴起的 SBR 好氧法, 厌氧与好氧工艺的结合, 在农药废水的处理上取得了较大进展, 但对于毒性大、生化性差的农药废水, 仍然普遍存在处理效果差、基建投资大、运行费用高等问题。雍文彬等^[26]采用铁屑-焦炭铁碳还原法作为农药废水的预处理, 对废水中的 COD 的去除率可达 76.2%, 色度去除率达 80%, 氨氮、有机磷和总磷去除率分别达 55.7%、82.7%和 62.8%。

1.4.3.5 含重金属有机废水的处理

在酸性条件下,标准电极电位比铁高的元素如 Cu、Ag、Hg、Sn、Pb、Ni 等均可被铁置换,然后以金属氢氧化物沉淀形式去除,因此对含重金属离子的电镀废水等采用铁碳还原-混凝沉淀工艺处理,重金属去除率可达 90%以上^[27]。E.H.Smith^[28]研究发现,铁屑表面对废水中镉、锌、铅等重金属有吸附能力,其去除原理是金属表面和正在形成的氧化层间的络合作用,而且循环利用的铁屑的金属吸附能力比得上天然金属氧化物和一些商业吸附剂。

铁碳还原技术还被广泛用于含砷废水、印刷电路板生产工业废水、制药废水、电解锰等废水的处理中。张德胜、高廷耀等人^[29]以及傅金祥等人^[30]曾利用铁碳还原技术对饮用水进行消毒。

1.4.4 铁碳还原技术的发展动向

铁碳还原技术以其处理效果显著、投资少、运行费用低、实用性强而被广泛应用。在研究与应用过程中,铁碳还原技术也得到不断改进与完善,其发展动向可归纳为以下几个方面:

1.4.4.1 铁碳还原反应器的改进

铁碳还原处理法具有造价、运行费用低,设备占地面积小,处理效果好等优点。但填料容易堵塞,活化困难。针对传统铁碳还原反应器的缺点,张穗生等^[31]将铁碳还原反应器设计为机械搅动式,这样既可破坏铁屑表面的惰性层,又可避免纤维堵塞。此外,强烈的搅动加快了反应速度,部分废水通过铁碳还原反应后,与原水直接混合能得到很好的处理效果。这种动态铁碳还原克服了传统铁碳还原工艺的缺点,不仅提高了对 COD 的处理效果,而且可以减少设备需求。北京矿冶研究总院开发研制出了转动式铁碳还原设备,利用填料之间相互摩擦,有效防止了铁屑表面沉淀物的钝化和铁屑的锈死^[32]。李天成等人^[33]开发出电沉积-生物膜复合反应器,结合铁碳还原处理与生物膜降解处理含重金属离子有机废水,其效果与单纯铁碳还原工艺、生物膜工艺对比,Cr³⁺离子去除率均提高 15%。试验过程中,废水中的有机物由生物膜中的复合微生物菌群作为营养源而消耗;重金属离子则通过电沉积去除一部分,同时生物膜吸附而去除一部分,净化后的废水优于工业回用水标准。

1.4.4.2 使用紫外光

罗凡等^[34]采用还原铁粉/紫外光体系(Fe^0/UV)对水溶性染料活性艳红 X-3B 进行了脱色可行性研究。脱色机理主要包括吸附、铁粉对 $\text{N}=\text{N}$ 键的还原以及光氧化作用。周丹娜等^[35]进行了不同铁盐光解对水溶性染料溶液脱色的研究,紫外光作用下, Fe^{3+} -羟基络合物中的 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 光解产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基对染料有脱色作用,不同无机阴离子对 Fe^{3+} 表现出不同的络合趋势,这些络离子的存在可能影响 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 光解生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基的速率,进而影响其脱色作用。可见,对高浓度、高色度染料废水的处理,催化技术与铁碳还原技术相结合的组合工艺具有广阔的前景。

1.4.4.3 铁碳还原与 Fenton 法的组合

Fenton 法的核心是 Fe^{2+} 和 H_2O_2 , Fenton 反应中产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基和新生态 $[\text{O}]$ 具有很强的活性,能将多种有机物氧化为无机物, COD、色度的去除率可达 80%以上。铁碳还原与 Fenton 法相组合时,铁碳还原出水中的 Fe^{2+} 作为 Fenton 的铁源,铁碳还原对有机污染物的初级降解也有利于后续 Fenton 反应的进行。赵德明等^[36]用此法对对氯硝基苯废水进行预处理,经过铁碳法处理后,双氧水的用量明显减少。 H_2O_2 的投加量为 0.1ml/L 时,对氯硝基苯的去除率可达 80%左右。铁碳还原与 Fenton 的联用降低了处理费用,同时提高了处理效率。白天雄等^[37]处理染料废水时,铁碳还原出水加入 H_2O_2 溶液,在普通阳光辐照下反应 1h, Fenton 反应的 COD 去除率达 71.9%。

1.5 水解酸化处理技术及应用

1.5.1 水解酸化的原理及特点

1979 年 Bryant 等^[38]根据微生物的生理种群提出的三阶段理论是当前公认的厌氧生物降解的基本模式。习惯上把 1、2 阶段统称为酸化阶段,其作用的细菌统称为产酸菌。参与酸化阶段的产酸菌是一个十分复杂的混合群体。与甲烷菌相比,产酸菌种类繁多,生长快,对环境条件变化不太敏感,而甲烷菌则恰恰相反,由于甲烷菌对环境条件要求比较苛刻,因此,一般情况下产甲烷阶段(气化阶段)是整个厌氧

消化过程的控制阶段。为了使厌氧消化完整地进行,必须使温度、pH 值、反应时间等条件满足甲烷菌的要求,这样在工程上就必须采取一些相应措施,使得工程造价提高,运行管理变得复杂。至于难降解或有毒废水的处理,尽管有些对产酸菌的毒害作用不大,但对甲烷菌却有致命的毒性^[39],需要长时间的驯化适应,即使这样也难以保证长期运行。因此,如果一味追求厌氧消化的全过程,会造成整个厌氧消化处理的失败。有机物水解酸化过程就是将不溶性有机物水解成溶解性有机物,将复杂的有机物发酵成简单的有机物。这一过程虽然尚未将有机物转化成 CO_2 、 CH_4 等无机物,但却由于改善了有机物的结构,使复杂的有机物转化为易于氧化分解的有机基质,大大提高了有机废水的可生化性。所以说,水解酸化法就是试图放弃进展缓慢,对环境条件要求苛刻的产甲烷阶段。对高浓度有机废水经过水解酸化预处理后直接进行好氧生物处理,不仅大大缩短了后续好氧生物处理的时间,且可大幅度提高好氧生物处理的进水浓度,无须进行高倍稀释,使得一些难以单纯采用好氧或厌氧生物处理的高浓度有机废水得到较好的处理效果。从原理上讲,水解酸化是厌氧消化过程的第一、二两个阶段,但是它与厌氧消化追求的目标不同,因此,两者是完全不同的处理工艺。

水解酸化工艺可将难生物降解的有机物转化为可生化处理的有机物,将难降解的大分子有机物转变为易降解的小分子有机物,提高了废水的可生化性(即提高 BOD/COD),为后续好氧生物处理提供较好的条件;同时水解酸化工艺的出水水质稳定,能承受一定的冲击负荷,剩余污泥量较少,可以从传统的处理工艺中取消污泥消化池,在停留时间相近和设备增加不多的情况下,水解酸化池可取代初沉池,中小城市也可把初沉池改造成水解酸化池,故水解酸化具有很大的发展潜力^[40]。对含有较多的难生物降解物质的废水而言,为保证合并处理的效果及正常运行,应用水解酸化-好氧生物处理工艺是有益和必要的。

1.5.2 水解酸化工艺的应用

1.5.2.1 水解酸化工艺适用的有机物种类

- 1) 分子量大的可生物降解的有机污染物,如多糖类物质(淀粉)水解为单糖(葡

萄糖)或有机酸;蛋白质水解为氨基酸;脂肪类物质水解为脂肪酸和甘油。

- 2) 硝基苯不能好氧降解,但是在缺氧条件下,硝基苯可转化为苯胺,然后通过好氧生化予以彻底降解。
- 3) 水解可破坏染料的发色基团,如偶氮系列染料(发色基团为-N=N-)。
- 4) 苯酚经水解,可致环状分子断键。
- 5) 促使印染行业所用化学浆料 PVA 分子断键。

1.5.2.2 水解酸化工艺适用的工业废水

目前已在下列工业废水处理中应用了水解酸化工艺:食品生产厂废水、啤酒废水、发酵酿造工业废水、生物制药及合成制药废水、制革废水、石油化工生产废水、特种化工废水、化工染料生产废水及纺织印染废水等^[41]。

1.5.2.3 水解酸化工艺可适用的 COD 浓度范围

目前工业规模的水解酸化工艺处理装置,已能处理 COD 浓度为 10000~15000mg/L 的废水,即高浓度有机废水。对于含硝基苯的化工废水的处理,由于好氧微生物开环酶体系的脆弱和不发达,从而阻止了杂环化合物的好氧降解。而厌氧微生物对于环的裂解具有不同于好氧微生物的代谢过程,其裂解方式为还原性裂解和非还原性裂解,厌氧微生物体内具有易于诱导、较为多样化的健全的开环酶体系,从而使杂环化合物易于开环裂解,而得到有效的降解。此外,共代谢作用在难降解有机物的水解酸化预处理中起着重要作用。这是因为废水中存在的易降解有机物,可以作为水解酸化预处理中微生物生长代谢的初级能源和碳源,满足了厌氧微生物降解有机物的共基质的营养条件。苯胺可以在好氧菌作用下,予以彻底降解,而且降解速度较快,但硝基苯则不易,它很难在好氧条件下直接被降解。但在缺氧条件下,在兼性厌氧微生物的作用下,可转变形态,成为苯胺^[42],然后通过好氧微生物作用,达到彻底降解。

1.6 本论文的研究内容与目标

硝基苯废水是难生物降解的有毒化工废水,BOD 与 COD 之比一般均低于 0.1。因此在治理时需要采用一定的化学、物理化学方法对其进行有效的预处理以提高其生化性。而铁碳还原技术使用的主要原料是来自钢铁切削的废铁屑,不需要耗电

力资源，具有使用范围广、处理效果好、使用寿命长、成本低廉及操作维护方便等特点，利用铁碳还原技术对硝基苯废水进行预处理具有“以废治废”的意义，同时也为高浓度难降解有机废水的治理探索出一条可行之路。为此，本文将结合江苏泰兴某化工厂硝基苯生产废水的治理，探索经济实用的技术途径。

1.6.1 硝基苯废水来源

本课题以江苏泰兴某化工厂（为江苏省泰兴经济开发区的龙头企业）实际生产废水为研究对象，该厂的主要产品为苯胺，采用苯连续硝化、硝基苯气相连续催化加氢工艺，其工艺流程图如图 1.1 所示：

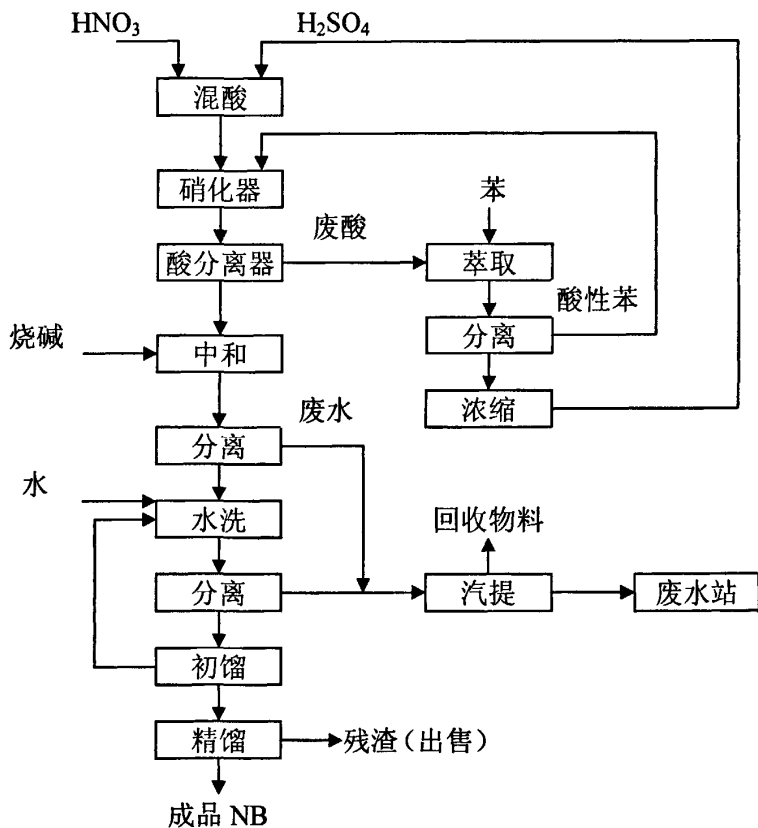


图 1.1 硝基苯生产工艺流程图

主要工艺为混酸与酸性苯混合后，进入硝化釜，在硝化釜内连续硝化后，硝化物经过中和、水洗得粗硝基苯，粗硝基苯经初馏塔和精馏塔精制得硝基苯成品。硝

化后得废水经冷却后部分循环使用，另一部分去萃取锅用苯萃取废酸中的硝酸和硝基苯，萃取后的苯称为酸性苯（回用至硝化），废酸经真空浓缩后套用。硝基苯废水来源于中和、水洗工序。

图 1.1 为硝基苯生产及硝基苯废水一级处理工艺流程。苯与混酸反应生成的硝基苯粗品首先经酸分离器处理，使粗品中的硝基苯与混酸分离，分离出的酸液送至浓缩罐回用，上层的硝基苯部分经中和锅利用稀碱中和，并洗去夹带的副产物硝基酚（其中 2/3 以上为 2, 4-二硝基苯酚，2, 4-二硝基苯酚具有爆炸性，不溶于水，但可与氢氧化钠生成硝基酚钠而溶解于水中）。经中和处理后的硝基苯在中和分离器中经重力分离分为上下两层，上层水溶液溢流进入硝基苯废水罐并利用汽提对废水进行一级处理，汽提塔的出水被送至废水二级处理系统，而下层的硝基苯须进一步经水洗处理以去除其中的碱和少量盐，最终进入精制阶段。工艺中的水洗废水被回用于硝基苯粗品的中和工序，而汽提塔产生的水蒸汽经热交换处理后也被回用于硝基苯粗品水洗工序。水洗和汽提废水的回用一定程度上降低了硝基苯废水的生成量和排放量。

该厂每天硝基苯废水产生量为 70~80 吨，一级处理采用汽提的方法回收硝基苯，汽提塔的出水被送至废水二级处理系统，再送开发区污水处理厂进行处理。图 1.2 为该厂现采用的硝基苯废水一级处理工艺流程，汽提塔直接使用蒸汽加热，汽提塔顶馏出物含有硝基苯成分回收利用。

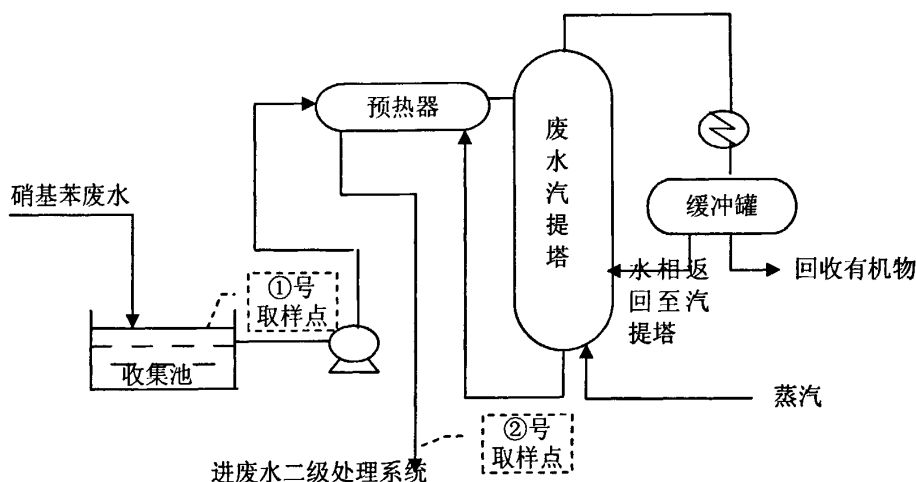


图 1.2 硝基苯废水一级处理（汽提）工艺流程图

该厂现采用的硝基苯废水二级处理方法为铁碳还原加混凝沉淀，后利用活性炭吸附，可达到较好的处理效果：出水 COD < 200mg/L；硝基苯含量 < 10mg/L。但是达到该处理效果的前提是确保一级处理稳定，否则需在二级处理中消耗大量絮凝剂和活性炭。但实际运行中，一级处理效果的波动较大，使硝基苯废水的处理较难控制。目前，该厂废水二级处理的运行费用高达 15~20 元/吨，因此该厂也在考虑采用更加经济适用的处理方法进行替换。

试验中对于废水取样点的选择经过了一段时间的摸索和考虑。对于硝基苯废水，供选择的取样点有两个，分别为汽提处理前和汽提处理后的废水（见图 1.2 中①、②号取样点）。汽提前废水的硝基苯含量为 2000mg/L；经汽提处理可去除大部分硝基苯，出水硝基苯含量可降至 100mg/L 左右。因该化工厂的生产状况受市场控制，硝基苯生产线时开时停，其汽提装置也是间断运行，因此②号取样点的水质情况变化很大；同时由于设备及现场管理等因素的影响，即使汽提装置连续运行，也发现②号取样点的水质波动较大，出水硝基苯浓度在汽提运行良好的情况下可降至 100 mg/L 左右，但运行不稳定时②号取样点的硝基苯浓度也会高达 1000mg/L。为了使试验结果具有可比性，最终确定取汽提处理前的废水作为研究对象，即选择①号取样点进行试验分析，其水质水量情况见表 1.1。

废水中除含硝基苯、硝基酚外，还含有硫酸钠、硝酸钠等盐类。实际运行中，

由于操作不当，也会将部分苯带入废水中。由表 1.1 中的水质情况可以看出，废水 COD 的主要组成部分为硝基苯（占 60%~80%）。因此，去除废水中的硝基苯将明显降低废水 COD 值。

表 1.1 试验水样的水质指标

pH	色度 (倍)	COD (mg/L)	BOD/COD	硝基苯 (mg/L)	硝基酚 (mg/L)	水量 (t/d)
14	50000	4000	< 0.1	2000	300	70~80

1.6.2 研究路线

硝基苯属于难生物降解有机物，且具有生物毒性，其化学结构比较稳定，不易分解，因此可生化性差，不能直接采用生物法处理。若单采用物理化学方法处理，想达到理想的处理效果，费用很高。因此可利用物理化学手段进行预处理，以改变难生物降解有机化合物的结构，消除或减弱它们的毒性，增加其可生化性，再经过生物处理使废水达标排放。

本研究旨在为硝基苯废水的处理寻求一条经济可行的处理方案，经前期调研，确定以铁碳还原作为主要的预处理手段，通过铁碳还原处理旨在去除废水中难生物降解的硝基苯，提高废水的可生化性；并在试验中采用水解酸化处理提高预处理效果，进一步降解铁碳还原出水中残留的硝基苯，改善废水的可生化性，为后续好氧生物处理提供良好条件。研究中还将铁碳还原处理与水解酸化、活性炭/焦炭吸附、直接混凝沉淀等处理方法进行了比较，分析技术、经济可行性。在各项可行性试验的基础上，确定设计与运行参数，为实际处理工程的设计、运行及管理提供可靠的依据。

预处理和综合处理试验的技术思路为：

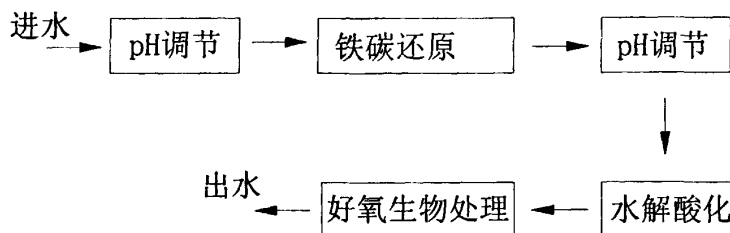


图 1.3 硝基苯废水处理工艺流程方框图

因原水是硝基苯生产过程中经水洗、中和后产生的废水，为去除硝基苯粗品中含有的 2, 4-二硝基苯酚，一般操作中均投加过量碱进行中和和处理致使排放的废水 pH 值达到 14。由图 1.1 看到，硝基苯粗品经酸分离处理后，分离出的废酸被送至酸浓缩罐进行回用，因此实际运行中可利用回用的酸对硝基苯原水进行适当的 pH 调节。试验中采用 HCl 或 NaOH 进行 pH 调节以研究进水 pH 值对铁碳还原处理的影响。

基于 Fe-C 电位差形成的电极反应，通过吸附、凝聚、络合、还原、电子传递等作用，铁碳还原可去除废水中多种污染物，提高废水的可生化性，使废水得到净化。本研究选取不同试验材料进行比较分析，确定最佳运行参数，并通过改变试验条件对反应机理进行深入研究。

废水通过铁碳还原处理，大部分硝基苯被还原为苯胺，使废水可生化性大大提高，但由于硝基苯具有强生物毒性，一般需控制硝基苯含量在 50mg/L 以下进行好氧生物处理。为确保生物处理的顺利进行，引入水解酸化处理进一步降解铁碳还原处理出水中的硝基苯，改善处理水的可生化性。水解酸化过程可将难生物降解的有机物转化为可生化降解的有机物，将难降解的大分子有机物转变为易降解的小分子有机物，提高了废水的可生化性，为后续好氧生物处理提供较好条件。

1.6.3 研究内容

本课题以江苏泰兴某化工有限公司实际生产废水为研究对象，研究主要分为以

下三个部分：

1.6.3.1 铁碳还原试验

分别选择铁屑—活性炭掺混及铁屑—焦炭掺混作为反应填料进行试验，比较处理效果并进行技术、经济分析，同时确定最佳进水 pH 值、曝气强度、反应时间等条件，并分析其反应机理。

1.6.3.2 水解酸化试验

利用水解酸化对铁碳还原反应出水进行处理，通过菌种的培养、驯化，不断改变进水中原水比例以提高有机负荷，考察有机负荷、水力停留时间对处理效果的影响。

1.6.3.3 对比试验

分别对硝基苯废水直接进行水解酸化处理试验，活性炭、焦炭吸附处理试验，混凝沉淀处理试验，比较其处理效果，探讨技术、经济可行性，以确定试验路线的实用性。

第二章 铁碳还原处理硝基苯废水试验研究

近几年, Fe/C 还原技术已广泛用于印染废水、洗涤剂废水、石油化工废水、农药废水、含重金属废水、制药废水等, 业已证明该预处理技术有利于改善废水的可生化性, 提高废水处理效率。

2.1 试验内容

本次实验分为两部分, 主要针对硝基苯废水开展铁屑—焦炭填料铁碳还原试验和铁屑—活性炭填料铁碳还原试验研究, 并对不同反应填料及其处理效果进行技术、经济比较, 主要试验研究内容包括:

1、确定铁碳还原处理硝基苯废水的最佳反应时间、pH 值、曝气强度等参数;

分别进行间歇流和连续流试验, 确定最佳反应时间(水力负荷), 并取多组水样在最佳反应时间的处理条件下调节至不同的 pH 值或改变曝气强度, 以确定最佳反应参数。

2、通过改变铁碳还原反应的主要影响因素(pH 值和曝气强度), 比较处理效果从而对反应机理进行研究;

分别在最佳曝气强度和无曝气的情况下取多组水样调节至不同的 pH 值研究在酸性、中性、碱性, 及有氧、无氧的不同组合下的处理效果, 对铁碳还原处理硝基苯废水的反应机理进行探讨。

3、比较不同反应填料的处理效果及运行情况, 确定经济适用的反应填料;

分别对铁屑—焦炭掺混和铁屑—活性炭掺混作为反应填料的铁碳还原处理法进行试验研究, 比较处理效果和经济实用性。

4、比较不同处理方法的处理效果及处理成本, 确定经济合理的处理方法;

将原水直接利用活性炭及焦炭进行吸附试验, 以及投加铁盐进行混凝试验, 将处理效果与铁碳还原处理(铁屑与焦炭掺混)效果进行对比, 比较处理效果及处理成本。

2.2 试验装置与方法

2.2.1 试验装置

试验采用自行设计、加工的铁碳还原反应柱（内径 100mm），废水经 pH 调节后由反应柱顶部靠液位差自行流入，从反应柱底部出水口流出。在反应柱底部装有一个微孔曝气器，压缩空气从底部通入，处理流程见图 2.1。

试验中首先以 HCl 调节废水的 pH 值，反应一定时间后，铁阳极被氧化生成 Fe^{2+} （有氧条件下生成 Fe^{3+} ），出水利用 NaOH 调高 pH，在碱性条件下生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮状沉淀，经混凝沉淀后，取上清液进行分析。

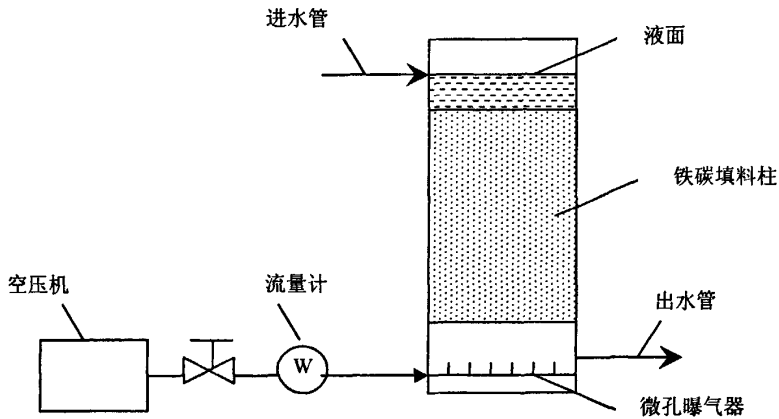


图 2.1 铁碳还原处理硝基苯废水工艺流程示意图

2.2.2 分析项目

表 2.1 试验分析项目表

序 号	项 目	方 法	标 准
1	pH	玻璃电极法	GB6820
2	色度	稀释倍数法	GB11903
3	COD	重铬酸钾法	GB11914-87
4	BOD	稀释接种法	GB7448-87
5	硝基苯	气相色谱法	GB11939-89
6	苯胺	重氮法	GB7475
7	铁	邻菲罗啉法	GB3049-86
8	硝基酚（以 2，4-二硝基苯酚计）	滴定法	

2.2.3 主要仪器和药品

PHS-29A 型酸度计、721 型分光光度计、恒温磁力搅拌器、分析天平、恒温培养箱 ($20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$)、SQ-204 型气相色谱仪；重铬酸钾 (KCr_2O_4) 0.25mol/L、硫酸亚铁铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，标定；苯 (C_6H_6)，分析纯；1:1 盐酸 (HCl)；溴化钾 (KBr)，100 g/L；亚硝酸钠 (NaNO_2)，标定；邻菲罗啉，0.5% (m/v)。

2.3 铁屑—焦炭填料铁碳还原处理硝基苯废水试验研究

2.3.1 试验材料及方法

铁屑为泰兴某机床厂机床加工车间废料，钢号为 HT265，经筛分后取粒径为 2mm 左右的颗粒铁屑，在装填前经碱洗除油浸泡 1.5 小时，酸洗活化用 1%稀盐酸浸泡 2 小时预处理。焦炭来源于泰兴某热电厂，经筛分后取和铁屑粒径相近的 2 mm 左右的颗粒。取铁屑 5.0kg，焦炭 1.5 kg，在铁屑量一定的条件下，焦炭的量越多，处理效果越好，但是相应的处理费用也会升高，而试验中也证实了在铁屑中掺混焦炭不仅可以提高处理效果，还可以改善铁屑的空隙率，防止板结现象的产生，因此综合考虑处理效果和费用，确定铁屑与焦炭的重量比为 3.3: 1。装填后，承托层沙砾高 50mm，铁屑+焦炭高度为 600mm。

2.3.2 间歇流反应器中污染物处理效果随反应时间的变化

间歇流反应器操作条件为：曝气强度为 $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ， $\text{pH}=2.3$ ， $\text{COD}=4450\text{mg/L}$ ， $\text{C}_{\text{硝基苯}}=1410\text{mg/L}$ ，铁碳（铁屑+焦炭）还原处理效率与反应时间之间关系见图 2.2 和图 2.3，可见在反应刚开始时，处理效率比较低，说明反应时间过短，原电池反应刚刚开始，没有足够的电子来参与硝基苯的还原反应；随着反应时间不断延长，处理效果逐渐提高。反应时间超过一小时后 COD、硝基苯去除率增加幅度越来越小。同时也可以看出，COD 及硝基苯的去除主要发生在反应最初的半个小时之内。经过 3h，COD 处理效率可达到 60%，硝基苯去除率近 100%。综合 COD 和硝基苯处理效果，间歇流处理的最佳反应时间为 1h，此时 COD 去除率为 50%左右，硝基苯去除率为 95%左右。

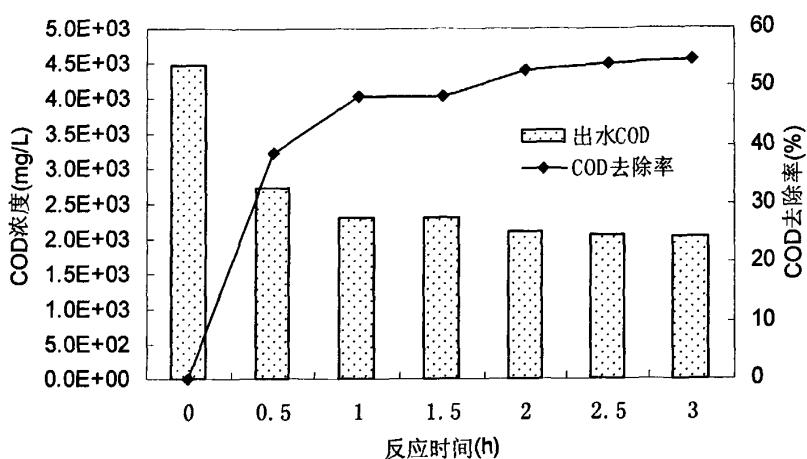


图 2.2 间歇流反应器中 COD 浓度和去除率随反应时间的变化

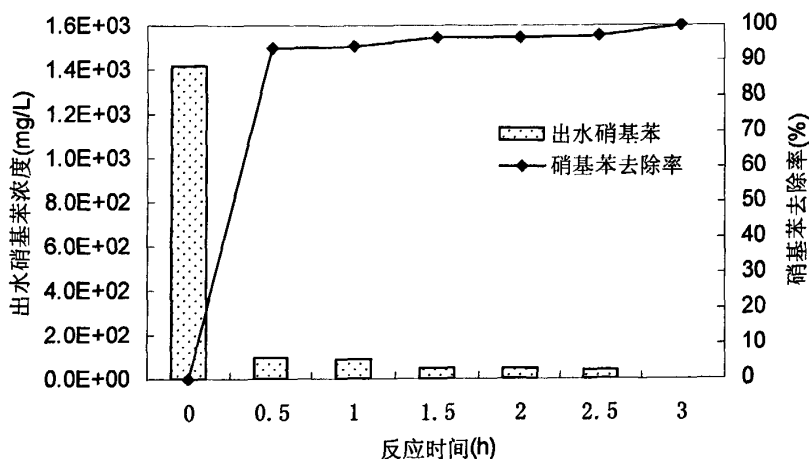


图 2.3 间歇流反应器中硝基苯浓度和去除率随反应时间的变化

2.3.3 连续流铁碳反应器性能变化

2.3.3.1 水力负荷影响

对于连续流铁碳反应器,在曝气强度为 $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, $\text{pH}=2.3$, $\text{COD}=4450\text{mg/L}$, $C_{\text{硝基苯}}=1410\text{mg/L}$ 条件下,研究了不同水力负荷对 COD、硝基苯去除效果的影响,详见图 2.4 和图 2.5,可见当水力负荷超过 $0.38\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 时(即水力停留时间小于 1.5h 时),处理效果将随水力负荷的进一步增加而明显下降。综合 COD 和硝基苯的处理效果及反应柱的处理效率,确定连续流处理的最佳水力负荷为 $0.30\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (即水

力停留时间为 2h) 左右, 此时 COD 的去除率可达 40% 以上, 硝基苯的去除率为 90% 左右。

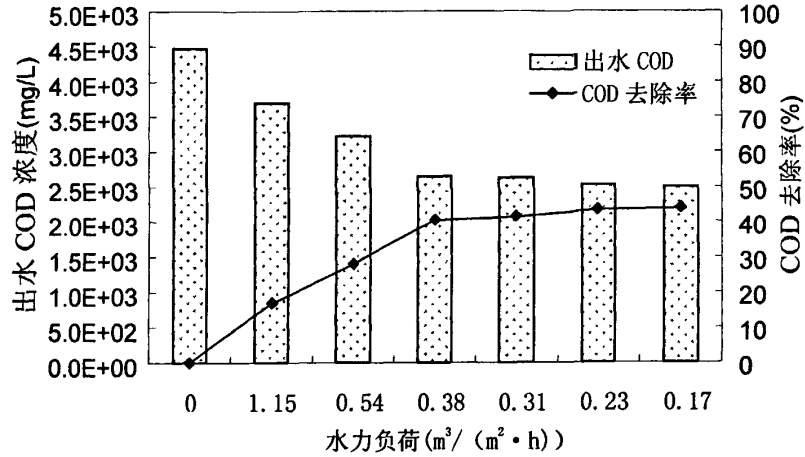


图 2.4 连续流反应器中 COD 浓度和去除率随水力负荷的变化

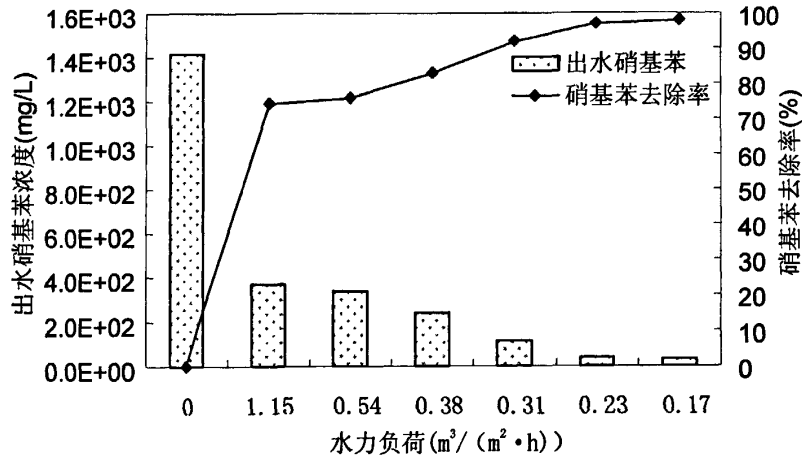


图 2.5 连续流反应器中硝基苯浓度和去除率随水力负荷的变化

2.3.3.2 进水 pH 值影响

当原水 COD=4350 mg/L, $C_{\text{硝基苯}}=1750\text{mg/L}$, HRT=2h, 曝气强度= $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, 连续流反应器中污染物质去除效果随进水 pH 值的变化详见图 2.6、图 2.7。可

见对系统进行曝气的条件下，在进水为酸性时处理效果较好，COD 的去除率大于 60%，硝基苯的去除率大于 90%；当进水接近中性时，处理效果明显下降；当进水 pH 值继续升高呈碱性时，COD 及硝基苯的去除率又开始回升。由图 2.6、图 2.7 可以看出，虽然进水呈碱性时的处理效果优于中性条件，但与酸性进水的处理效果相比仍有较大差距。如果单从处理效果考虑，进水 pH 越低，则铁碳还原的处理效果越好。

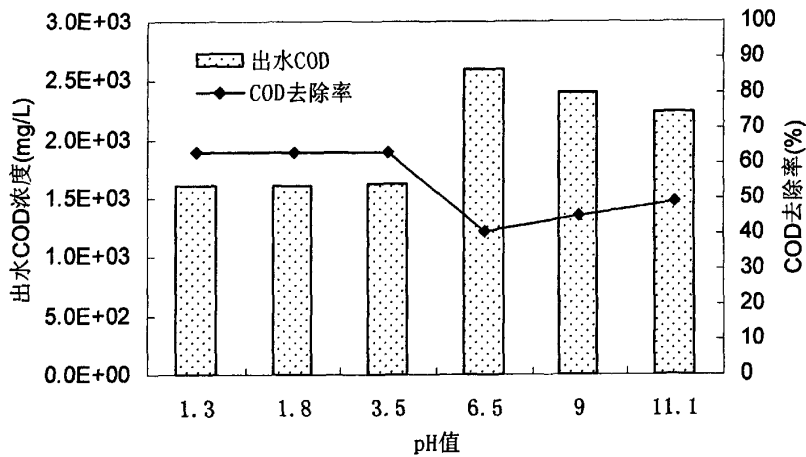


图 2.6 连续流反应器中 COD 浓度和去除率随 pH 的变化

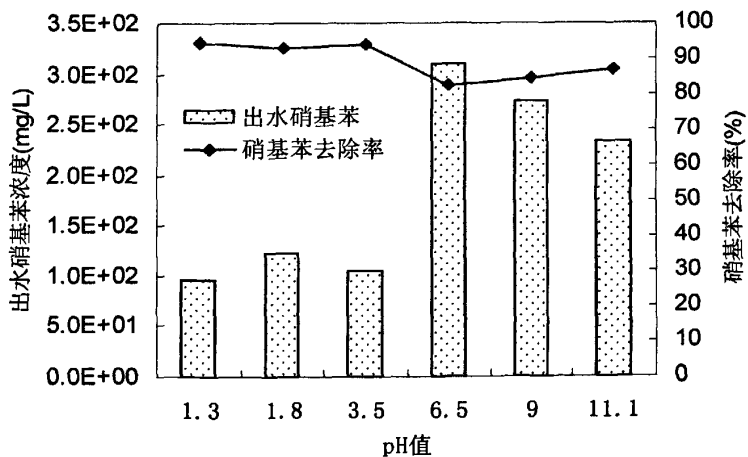


图 2.7 连续流反应器中硝基苯浓度和去除率随 pH 的变化

2.3.3.3 曝气强度影响

对反应柱进行曝气，通过搅拌、振荡的作用，可以减弱浓差极化，加速电极反应的进行。试验在 HRT=2h，原水 pH=2.2，COD=3810mg/L， $C_{\text{硝基苯}}=1460\text{mg/L}$ 条件下进行，考察不同曝气强度对铁碳还原处理效果的影响，结果见图 2.8 和图 2.9。由图可知，最佳曝气强度为 $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右。但是从图可看出，曝气量过大也会导致处理效果下降，这是因为曝气量过大直接影响了水与铁屑的接触反应时间，使去除率下降。虽然曝气强度对处理效果有一定影响，但在进水 pH 低的条件下，控制曝气强度在 $2.00\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 以内时，处理效果在不同曝气强度下的差别并不十分明显。但是通过试验研究证明对铁碳还原反应柱进行曝气不仅仅通过提供电极反应需要的 O_2 并促进传质加速反应从而提高处理效果，更重要的是通过曝气可以增加对铁屑的搅动，减少结块的可能性，避免铁碳还原反应柱板结现象的产生。实验中，由于水、气呈逆流通过反应柱，空气经过反应柱底部的微孔曝气器进入反应柱，经水面逸出；而废水经反应柱底部出水口排出。若曝气强度过大，会使反应柱底部气压增大，严重时会影响连续流出水。因此，在实际运行中，对曝气强度的确定要综合考虑多方面因素。

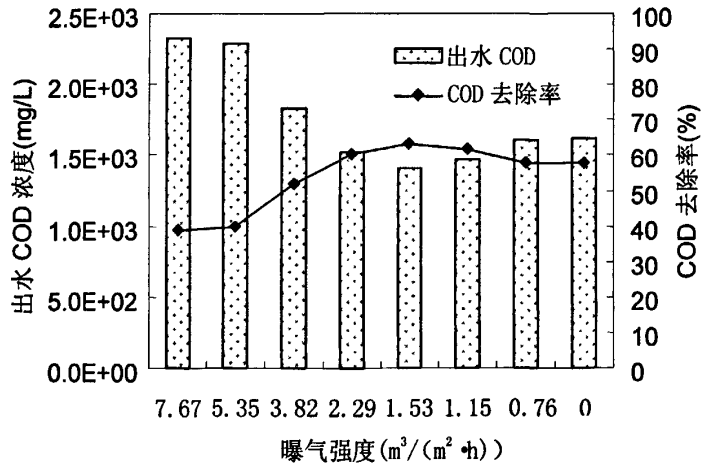


图 2.8 连续流反应器中 COD 浓度和去除率随曝气强度的变化

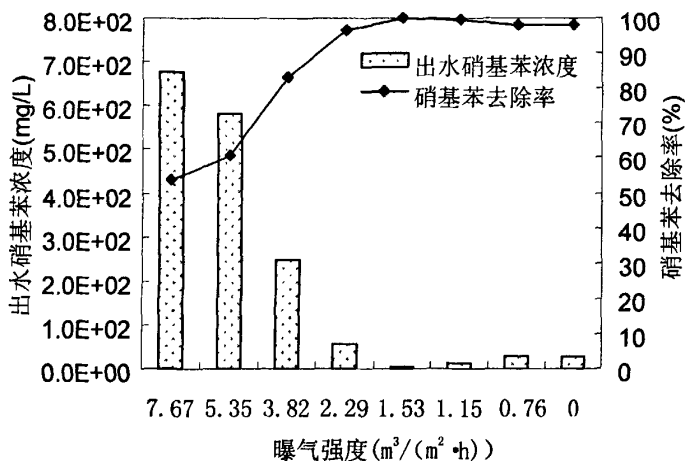


图 2.9 连续流反应器中硝基苯浓度和去除率随曝气强度的变化

2.3.4 小结

1. 通过对反应条件的摸索，确定了最佳反应时间、水力负荷、pH 值、曝气强度的范围。对于间歇流反应，处理效果随反应时间的增加而提高，在保证一定处理效果并尽可能提高处理效率的前提下，确定最佳反应时间为 1 小时左右。

2. 对于连续流处理，处理效果随水力负荷的增加而下降，综合考虑处理效果及反应柱的利用效率，确定最佳水力负荷为 $0.30\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ （即水力停留时间为 2h）左右。pH 值对铁碳还原的影响很明显，试验证明在有曝气的条件下，进水 pH 值越低越有利于反应进行；当 pH 值接近中性时处理效果最差；进水呈碱性时，处理效果优于中性条件。对反应柱进行曝气有利于反应进行，但是曝气强度过大也会影响处理效果，综合考虑确定最佳曝气强度为 $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 左右。

对于该化工厂硝基苯生产车间的生产废水（废水 COD 值为 4000mg/L 左右，硝基苯含量为 1500mg/L 左右）经铁碳还原处理后，对 COD 的去除率可达到 50% 左右，对硝基苯的去除率基本能维持在 90% 以上，可见，利用铁碳还原技术对硝基苯废水进行预处理可以达到很好的处理效果。经过铁碳还原预处理，废水 COD 值可降至 2000mg/L 左右；硝基苯含量可降至 100mg/L 以下。

2.4 铁屑-活性炭填料铁碳还原处理硝基苯废水试验研究

2.4.1 试验材料及方法

铁屑为泰兴某机床厂机床加工车间废料，钢号为 HT265，经筛分后取直径为 2mm 左右的颗粒，铁屑在装填前经预处理：碱洗除油浸泡 1.5 小时，酸洗活化用 1% 稀盐酸浸泡 2 小时。活性炭来自于山西某化工厂活性炭有限公司，型号为 DZ20；填加时取铁屑 5.0kg，活性炭 1.0 千克，重量比为铁屑：活性炭=5 : 1，装填后，承托层沙砾高 5 厘米，铁屑+活性炭高度为 58 厘米。

2.4.2 试验结果与分析

运行初期，对 COD 的去除率高达 80%以上，这主要是活性炭吸附的效果，经过一段时间运行后，处理效果基本稳定，即填料中的活性炭基本处于饱和状态。对铁屑与活性炭掺混作为反应填料进行了试验研究如下：

2.4.2.1 间歇流反应器中处理效果随反应时间的变化

对于间歇流处理方式，由图 2.10 和图 2.11 可见，当曝气强度= $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ；原水 pH=2.1，COD=5360mg/L， $C_{\text{硝基苯}}=1030\text{mg/L}$ 时，铁屑与活性炭掺混填料的铁碳还原处理随反应时间的延长，处理效果逐渐提高。但经过 1 小时的反应后去除率虽在增加，幅度越来越小。同时也可以看出，COD 及硝基苯的去除主要发生在反应最初的半个小时之内。反应半小时后，COD 的去除率已达到 60%以上，而硝基苯的去除率为 85%。实验结果显示，经过三个小时的处理，约 70%的 COD 处理效率已接近最好，而硝基苯的去除率已接近 100%。综合考虑 COD 及硝基苯的去除率及处理效率，对于间歇流处理方式，确定最佳停留时间为 1 小时，此时 COD 的去除率大于 65%，硝基苯的去除率大于 95%。

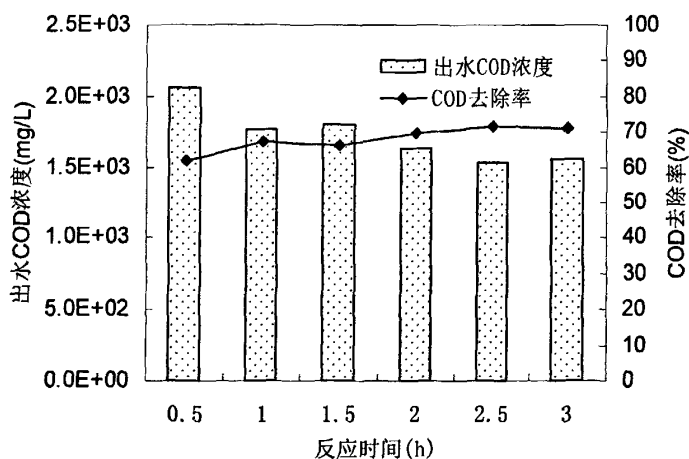


图 2.10 间歇流反应器中 COD 处理效果随反应时间的变化

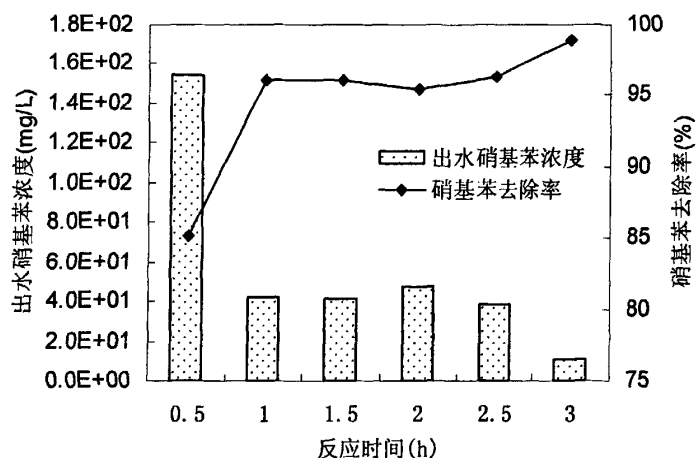


图 2.11 间歇流反应器中硝基苯处理效果随反应时间的变化

2.4.2.2 连续流反应器中处理效果随水力负荷的改变

对于连续流反应器处理方式，由图 2.12 和图 2.13 可见，当曝气强度 = $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，原水 $\text{pH}=3.1$ ， $\text{COD}=4580\text{mg/L}$ ， $C_{\text{硝基苯}}=1060\text{mg/L}$ 时，处理效果随水力负荷的增加而下降。综合 COD 和硝基苯的处理效果及反应柱的处理效率，确定连续流处理的最佳水力负荷为 $0.31\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ （即停留时间为 2 小时左右），此时 COD 的去除率大于 60%，硝基苯的去除率大于 90%。

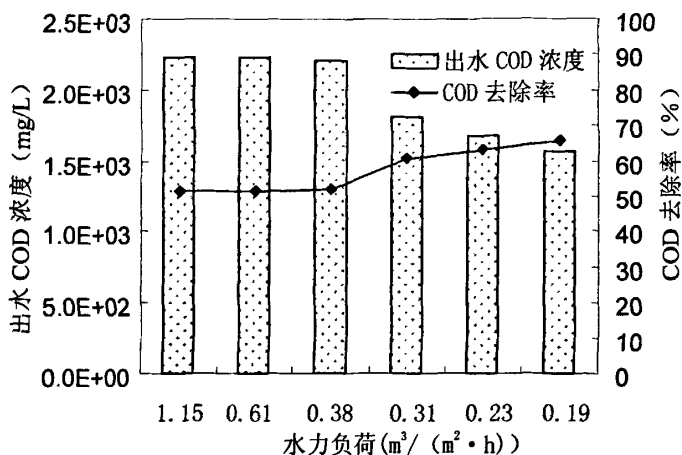


图 2.12 连续流反应器中 COD 处理效果随水力负荷的变化

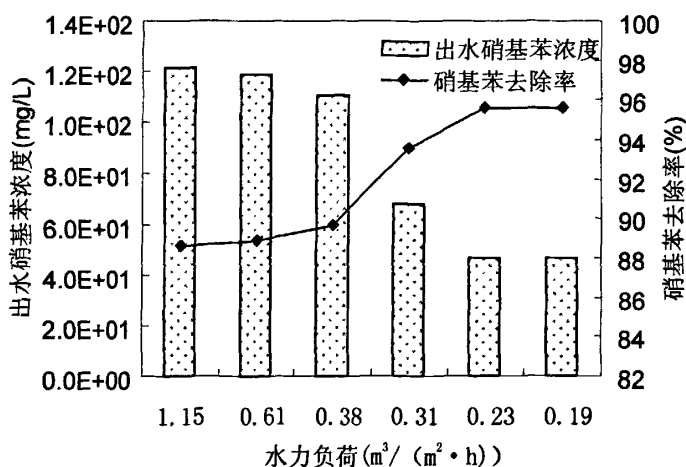


图 2.13 连续流反应器中硝基苯处理效果随水力负荷的变化

2.4.2.3 进水 pH 值对处理效果的影响

由图 2.14 和图 2.15 可见, 当 $\text{HRT}=2\text{h}$, 曝气强度 $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 原水 $\text{COD}=4540\text{mg/L}$, $C_{\text{硝基苯}}=1130\text{mg/L}$ 时, 在有曝气的条件下, 处理效果随进水 pH 值的变化和铁屑与焦炭掺混填料的铁碳还原试验得出的结论相同, 即进水 pH 越低越有利于反应进行, 但是过低的 pH 值会导致大量铁溶解进入出水中, 造成原料浪费、增加出水色度, 以及为后续处理环节造成不利影响, 因此进水 pH 值并不是越低越好; 处理效果在进水 pH 为中性时达到最低, 并随 pH 值的进一步升高而出现回升。但是

与铁屑和焦炭掺混的铁碳还原试验结果相比,铁屑与活性炭掺混的处理效果受进水 pH 值的影响并不十分明显, COD 的去除率始终在 55%-70% 的范围内变化。综合考虑处理效果确定进水最佳 pH 值范围为 2-4。

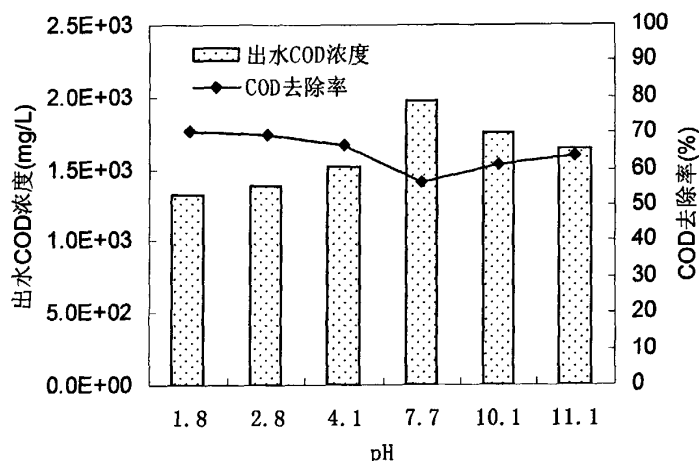


图 2.14 连续流反应器中 COD 处理效果随 pH 的变化

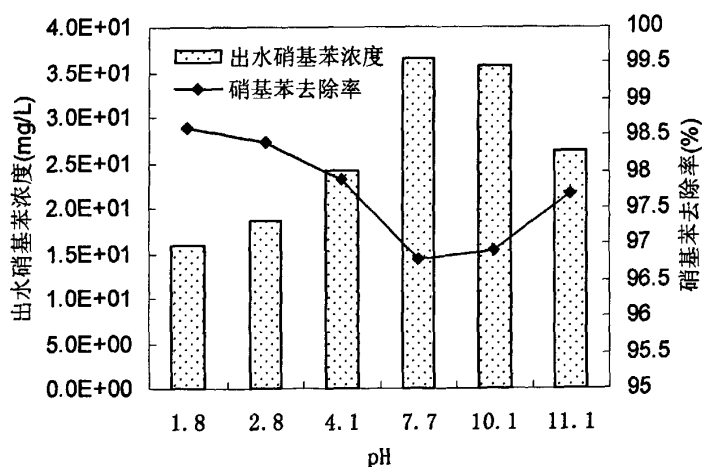


图 2.15 连续流反应器中硝基苯处理效果随 pH 的变化

2.4.2.4 处理前后水质的改变

当 HRT=2h, 曝气强度 $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 原水 pH=4.0, COD =4460mg/L, $C_{\text{硝基苯}}=1310\text{mg/L}$ 时, 在有曝气的条件下, 铁屑-活性炭填料床反应器处理前后水质的变化详见表 2.2。可见对 COD 和硝基苯的去除率分别为 58.7%、96.9%, BOD/COD 比

值由 0.05 提高到 0.33, B/C 比的提高来源于两方面, 一方面出水 COD 浓度降低, 另一方面出水 BOD 浓度升高, 明显改善了废水的可生化性。

表 2.2 铁屑-活性炭填料床反应器处理前后水质的变化

项 目	原水 (mg/L)	出水 (mg/L)	去除率(%)
COD	4460	1840	58.7%
BOD	240	600	--
硝基苯	1310	40	96.9%

试验中, 每日运行后都进行反冲洗(水洗), 直至冲洗出水澄清且基本无色。但是在试验进行三个星期后出现了板结现象, 之后也多次出现了板结现象。板结层主要出现在反应柱上层, 原因是每次反冲洗都会导致上层填料重新分布, 因为活性炭重量较轻, 会与铁屑重新分层, 导致反应柱上部 8 厘米左右填料分活性炭、铁屑上下两层, 使铁屑层出现板结现象。因此, 试验中每次反冲洗后都需要将填料上层重新掺混。同时, 每次反应出水中都可以观察到少量黑色粉末, 经证实为活性炭粉末, 这些粉末对铁屑板结有明显加剧作用。因此, 反应柱每运行 8 小时左右都需要较彻底的冲洗。

2.5 铁碳还原处理硝基苯废水的机理分析

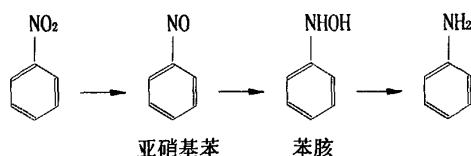
2.5.1 反应现象讨论

由 2.3 和 2.4 的试验结果及分析可知, 硝基苯废水的铁碳还原处理宜在酸性且有曝气的条件下进行。设置反应条件在 2.3.4 中确定的最佳范围内, 对出水水质进行分析。

硝基苯的化学结构稳定, 苯环上的硝基是两个相等的极限结构的共振杂化体, 且硝基中的一个氮原子和两个氧原子形成了共轭体系, 电子离域的结果使负电荷平均分配在两个氧原子上。当硝基与苯环相连时, 硝基的 π 轨道与苯环的 π 轨道构成离域轨道, 由于硝基中氮和氧原子的强电负性, 电子的离域是朝着硝基的方向。基于硝基对苯环具有的强的吸电子诱导效应和共轭效应, $-\text{NO}_2$ 为钝化基团, 使苯环结构稳定。因此, 硝基苯对于许多试剂是比较稳定的, 对于酸和许多亲电试剂通常表现为惰性。硝基对于许多氧化剂也是稳定的, 但对于某些还原剂则表现出一定的活

性。微电解反应即利用电极反应产生的新生态的 Fe^{2+} 和新生态氢所具有的还原性将硝基苯还原为苯胺。而苯胺上的 $-\text{NH}_2$ 为推电子基团，具有推电子效应，可逆的诱导效应和超共轭效应，而使苯环电子云密度增加，降低了苯环的稳定性，有利于开环，达到预处理的目的。

目前，普遍认为硝基苯还原过程可以表示如下^[43]：



试验也证实，经过铁碳还原处理，原水中的硝基苯含量大幅度降低，出水检测到有苯胺存在。出水中苯胺浓度的变化情况见表 2.3。

表 2.3 出水苯胺及硝基苯浓度随反应时间的改变

反应时间 (h)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
出水硝基苯浓度(mg/L)	1416.2	95.3	86.1	49.8	49.7	40.5	3.7
出水苯胺浓度(mg/L)	0	257	410	429	505	534	743

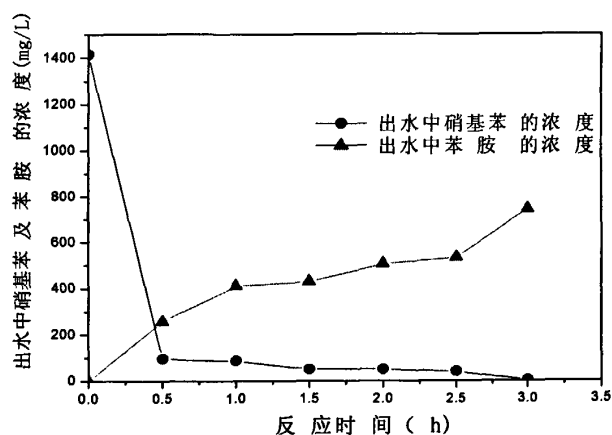


图 2.16 出水苯胺及硝基苯浓度随反应时间的变化

图 2.16 为出水中苯胺及硝基苯浓度随反应进行发生的变化。由图可见，原水硝基苯浓度为 1416.2mg/L ，经三个小时连续处理后（可认为反应完全），硝基苯浓度减少至 3.7mg/L ，即 1 升废水中被去除的硝基苯的质量为 1412.5mg ，若硝基苯全部被还原为苯胺，按照理论计算应生成的苯胺的量为 1068.0mg 。而实际试验检测出的

苯胺浓度为 743 mg/L。可见，经过三个小时的处理大部分的硝基苯被还原成为了苯胺，实测值与理论值的差距主要是因为苯胺很容易被氧化，且氧化过程及产物复杂，可能产物包括醌类等有机物。试验中也证实了，苯胺在空气中放置，也会逐渐被氧化而颜色变深；同时，苯胺的氧化过程也受 pH 值的影响。由下图 2.17 和 2.18 即可看出苯胺的存在明显受 pH 值和曝气情况的影响。

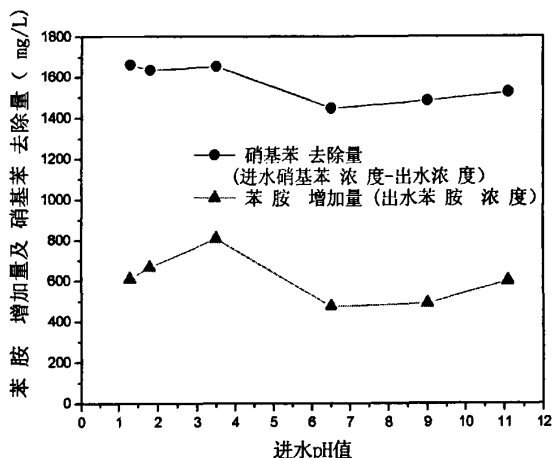
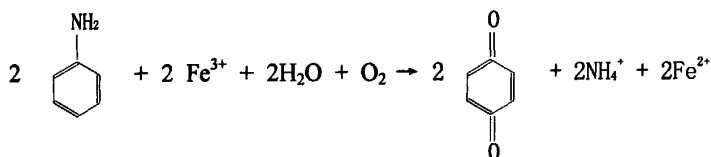


图 2.17 苯胺增加量与硝基苯的去除量随 pH 值的变化

图 2.17 和 2.18 所示的即为出水苯胺浓度与硝基苯去除量随进水 pH 值及曝气强度的变化。图 2.17 反映出出水苯胺浓度随进水 pH 值的变化，图中上面一条曲线为进出水中硝基苯的浓度差，即硝基苯去除量。根据前文分析，废水中大部分硝基苯是通过微电解作用被还原成苯胺除去。因此，出水苯胺浓度应该与硝基苯去除量的变化一致。由图 2.17 可见，在进水 pH>3 时，两条曲线的符合程度较高，但进水 pH<3 时，两条曲线的变化呈相反趋势。这是因为在酸性且有曝气的条件下，反应生成的 Fe^{3+} 具有一定的氧化性，会将苯胺类化合物在酸性条件下氧化成醌式结构的物质，从而导致出水中苯胺量减少：



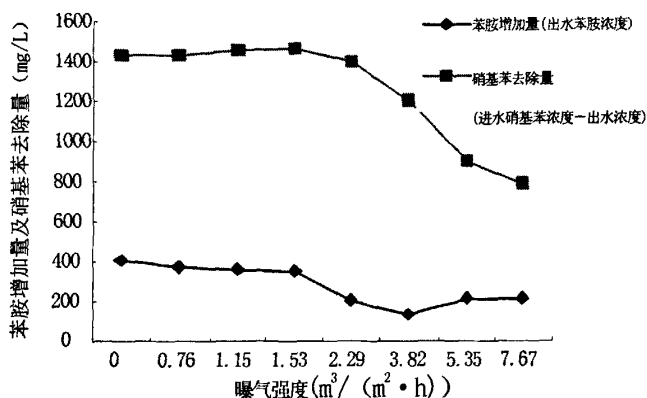


图 2.18 曝气强度对苯胺增加量及硝基苯去除量的影响

图 2.18 则反映出当进水 pH 值调节为最佳范围内 ($\text{pH}=2.2$) 时, 改变体系曝气强度对苯胺形态的影响。如图所示, 苯胺浓度在曝气强度为零时达到最高, 虽然在曝气强度为零时, 处理的效果并不是最好。由 2.3.3 得知最佳曝气强度为 $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 而在本图上显示, 在曝气强度为 $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, 苯胺的浓度比曝气强度为零时低。结合实际处理效果可知, 并不是因为此时反应生成的苯胺不多, 而是由于曝气强化了苯胺的氧化, 使部分苯胺无法被检测出来。

随曝气量的增加, 一方面影响了反应的进行, 造成生成的苯胺减少; 另一方面, 生成的苯胺被氧化。但是由图 2.18 出水苯胺浓度变化曲线发现, 在曝气强度超过 $3.8\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 时, 出现苯胺浓度升高现象, 说明此时出现了由于曝气强度过大, 使焦炭原来吸附的苯胺发生了脱附, 造成出水苯胺浓度升高。而通过曝气量对苯胺和硝基苯产生的不同影响, 即曝气强度大于 $3.8\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 而小于 $5.3\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 之间时, 苯胺和硝基苯的浓度呈相反变化, 可知苯胺相对于硝基苯更容易从焦炭中脱附。再一次证明了曝气量对铁碳还原反应会产生较大影响, 需要综合多方面因素加以考虑确定, 否则会严重影响处理效果。

2.5.2 机理研究

由 1.4 的介绍可知, 铁碳还原反应综合了多种反应机理共同作用于废水。其中氢的氧化还原作用、铁离子的络合作用以及电子传递等作用实际上都是以电极反应为基础的, 即电极反应在不同条件下产生的一系列反应产物和废水中的污染物质发

生多种作用；同时电极反应产物在不同条件下还可能发生进一步反应，同样可以对废水的净化发挥作用。因此电极反应能否顺利进行将直接影响废水处理效果。

经 2.3 的试验分析知，原水中的硝基苯经铁碳还原处理，在反应完全时大部分被还原为苯胺。经分析，硝基苯可能的还原途径有以下几种：

①铁碳还原电极反应产生的亚铁离子及新生态氢都具有很强的还原性，能够将硝基苯还原为苯胺；

②部分硝基苯直接参与电极反应，在阴极获取电子被还原为苯胺；

③硝基苯直接被铁还原为苯胺；

④通过其他形式的铁碳还原反应被去除。

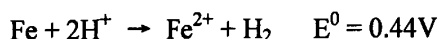
可见，铁碳还原处理去除废水中硝基苯的机理比较复杂，但是主要反应均直接或间接与电极反应相关，本节即以电极反应为主，对铁碳还原的反应机理进行探讨。

进水 pH 值及对系统的曝气情况对铁碳还原反应产生直接影响，不同的 pH 值条件，以及是否对系统进行曝气将导致反应按照不同的机理进行。图 2.19 和图 2.20 即反映出在最佳曝气强度条件下，以及无曝气条件下，处理效果随不同进水 pH 值的改变。可以发现，铁碳还原反应柱在有曝气条件下的处理效果优于无曝气的情况（尤其在进水呈酸性时更为明显）。同时发现，进水 pH 值对有曝气和无曝气系统会产生不同影响。在有曝气条件下，反应柱处理效果在酸性条件下达到最好，在进水接近中性时明显下降，而随着 pH 值的继续升高在进水呈碱性时有所回升；无曝气条件下，反应柱处理效果随 pH 值的升高而递减。当进水 pH 达到 12 时，COD 的去除率由大于 50%下降至 20%左右。现对不同条件下铁碳还原反应柱处理硝基苯废水的反应机理作如下分析：

1. 进水呈酸性时，铁碳还原的电极反应有以下两种情况：

① 无曝气条件下：

电极反应为 (1.1) 和 (1.2)，其总反应为：



阴极反应中得到的新生态氢具有强还原性，阳极生成的亚铁离子也具有还原性，能与废水中许多组分发生氧化还原作用，将废水中的硝基苯还原为苯胺。该反应过程可表示为：

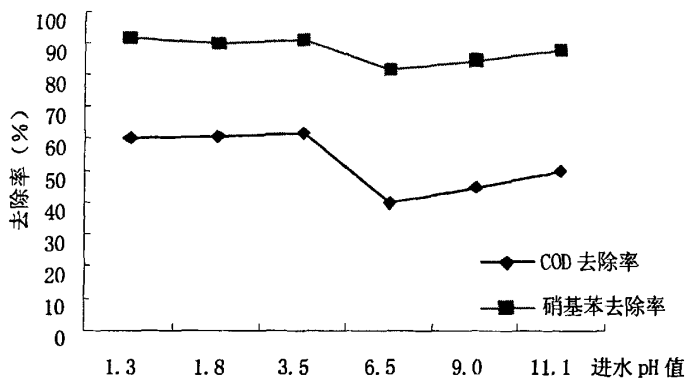


图 2.19 有曝气条件下处理效果随进水 pH 值的变化

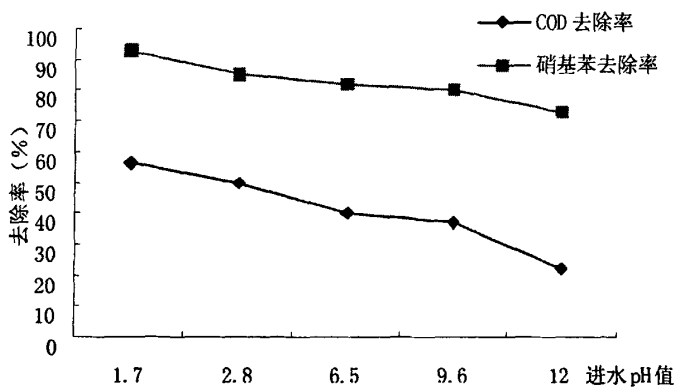
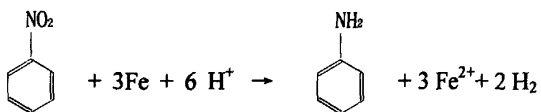
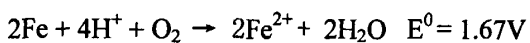


图 2.20 无曝气条件下处理效果随进水 pH 值的变化

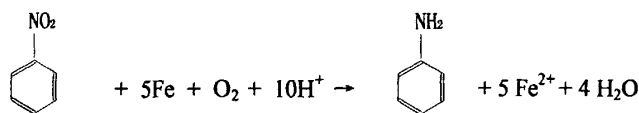


② 有曝气条件下:

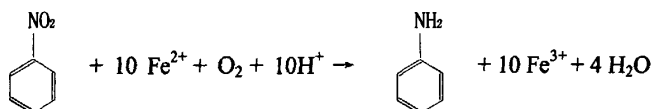
电极反应为 (1.1) 和 (1.3), 其总反应为:



同样, 电极反应产物将废水中的硝基苯还原为苯胺, 其反应过程可表示为:



同时，在曝气条件下，电极反应生成的 Fe^{2+} 会被进一步氧化成 Fe^{3+} ，相对应的，部分硝基苯也会在此过程中被还原为苯胺，即在曝气条件下，还会存在以下反应：



由电极反应的标准电极电位 E^0 可知，酸性充氧条件下电极反应的 E^0 最大，此时 pH 低、酸度大，氧的电极电位提高，微电池的电位差加大，促进了电极反应的进行，所以反应 (1.3) 进行得最快。这从理论上解释了酸性废水充氧条件下铁碳还原反应效果较好。但是有无曝气在进水酸度很大的情况下对反应效果的影响不明显，此时电极反应剧烈，均可以迅速将废水中的硝基苯还原。由图 2.19 和 2.20 可见，在进水 pH 值很低的情况下，相同反应时间，铁碳还原反应柱对废水 COD 和硝基苯的去除率均可达到 60% 和 95% 左右。从处理效果考虑，进水 pH 值越低越好，但是 pH 值过低，一方面会导致大量铁溶解参与反应，加快反应填料的消耗，另一方面，由于出水含大量铁离子，造成出水色度加深，需要投加更多碱将其去除。综合考虑，确定最佳 pH 值范围为 2-4。由图 2.19、2.20 可见，pH 值在 2-4 的范围内，反应时间相同时，对系统进行曝气的处理效果明显优于无曝气条件。

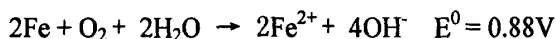
2. 当进水接近中性时：

① 无曝气条件下：

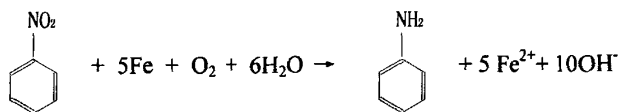
阳极电极反应仍为 (1.1)，阴极反应有 (1.2)，也有 (1.4)，但是由于进水酸度很低且无曝气，两反应都较弱，使得铁碳还原处理效果下降。

② 有曝气条件下：

电极反应为 (1.1) 和 (1.4)，总反应为：



随电极反应的进行，废水中的硝基苯被还原，其反应可表示为：



由电极反应的标准电极电位 E^0 可知, 此时的电极反应比酸性充氧条件下弱。虽然电极反应产生 Fe^{2+} 和 OH^- , 但由于对系统进行曝气, 反应柱内气流的搅动使二者较难结合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 同时由于进水呈中性, 不能为 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的生成提供有利条件。以上原因使电极反应的产物无法及时除去, 影响了电极反应的速度, 从而导致铁碳还原处理效果的下降。

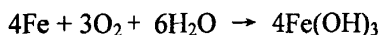
3. 当进水呈碱性时:

① 无曝气条件下:

电极反应为 (2.1) 和 (2.4), 因无曝气, 反应较弱。同时, 电极反应会在铁屑表面产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 钝化膜, 从而进一步阻碍了电极反应的产生, 因此使得铁碳还原处理效率在进水呈碱性时进一步下降。事实上, 由于碱性环境中铁的氢氧化物的生成使电极钝化, 铁碳还原处理一般均需将进水 pH 值调至酸性进行处理。但试验中发现, 在进水为碱性条件下铁碳还原反应也可以进行, 其关键因素为曝气。

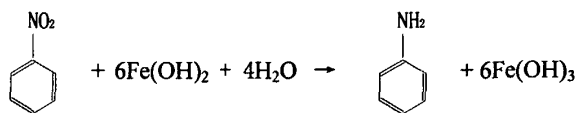
② 有曝气条件下:

电极反应为 (1.1) 和 (1.4), 当进水呈碱性时, 电极反应产物发生了进一步反应生成了 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 并在曝气条件下, 进一步被氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 其电极总反应为:



此时, 铁的氢氧化物的形成会在铁屑表面形成一层钝化膜, 阻碍电极反应的继续发生。但是在有曝气的条件下, 一定的曝气强度对反应填料起到了搅动的作用, 铁屑彼此之间的摩擦使得钝化膜难以形成, 从而使电极反应始终得以进行。同时因为阴阳极反应产物可以进一步发生反应而被消耗, 促使电极反应不断发生。因此, 铁碳还原反应柱在进水呈碱性时出现了处理效果回升的现象, 经过多次重复试验均得出同样的变化趋势。

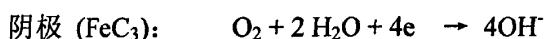
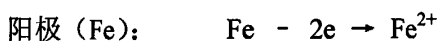
此时, 铁碳还原处理效果的提高一方面是由于电极反应可以不断进行, 更重要的是电极反应的产物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 具有强烈的选择还原性, 在常温条件下就可以快速有效的还原硝基苯类有机含氮化合物:



实际上, 该反应综合了电极反应, 因为是电极反应提供了 Fe^{2+} 和 OH^- , 产生了 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 并进一步被氧化成了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。另外, 新生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 还是非常好的絮凝剂, 可以通过吸附絮凝去除部分硝基苯和其它杂质。当铁碳还原反应柱进水为酸性时, 试验中对出水进行 pH 调节使出水中的铁离子形成沉淀除去, 与此同时, 也利用新生态 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 良好的絮凝作用使处理水进一步得到净化。而在进水呈碱性条件下, 对系统进行曝气, 使铁碳还原电极反应和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的絮凝作用同时在反应柱内进行, 等于结合了酸性进水时的两个处理过程。可以认为, 进水呈碱性时, 铁碳还原反应柱主要结合了电极反应、氧化还原反应, 以及絮凝作用共同作用于废水。

虽然, 碱性进水可同时结合铁碳还原反应柱的多重作用, 但毕竟有部分反应填料钝化, 因此碱性进水时的处理效果虽然较中性条件有所升高, 但与酸性进水的处理效果相比还有较大差距。反应生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 絮凝体 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 为主) 随连续流处理一部分被水流带出反应柱, 一部分残留于反应柱内。这在试验现象中也得到证实: 在进水呈酸性条件下, 连续流处理出水呈暗棕绿色 (色度由苯胺 + Fe^{2+} 构成), 经过 pH 调节形成混凝沉淀后, 上清液色度明显降低且有较好的透明度。而在进水呈碱性条件下, 反应开始不久即出现混浊, 连续流处理出水呈棕红色, 色度较大 (由苯胺及其氧化物构成), 出水放置一段时间后发现底层出现一层深色沉淀物 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀)。

通过对不同进水 pH 条件下铁碳还原反应机理的分析可以发现, 对系统进行曝气得到的处理效果优于无曝气条件。在有曝气的条件下, 当进水呈酸性时, 处理效果随酸度的增大而提高; 进水呈碱性时, 处理效果同样会随废水碱度的增大而提高。对系统曝气, 在进水呈碱性时的电极反应如下:



由上文分析可知, 此时电极反应的产物 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 会进一步被氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 可

见废水中较高碱度可以促进该反应的进行,使电极反应产物不断被消耗从而加速反应进程,同时,该反应的不进行也会不断消耗进水中的 OH^- 。试验也发现,当进水呈碱性时,经过铁碳还原反应,处理出水的 pH 较进水下,说明反应消耗了进水中的 OH^- 。将不同进水 pH 值条件下,经相同反应时间后出水 pH 的变化情况绘于下图 2.21:

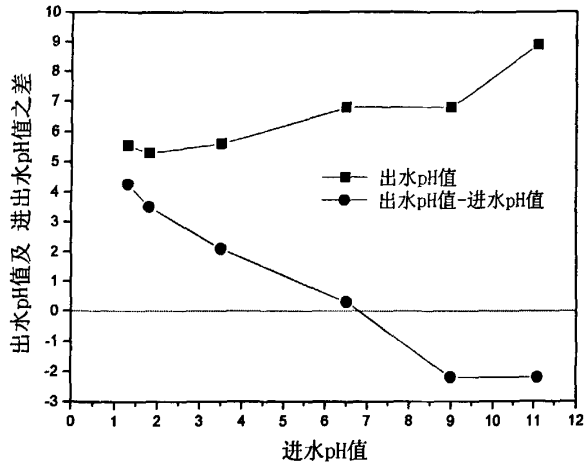


图 2.21 出水 pH 值的变化

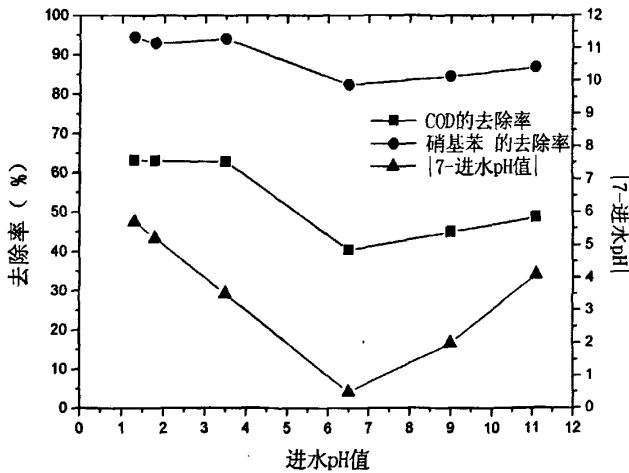


图 2.22 进水 pH 值与 7 差值的绝对值与处理效果的关系

图 2.21 反映了出水 pH 值随不同进水 pH 值的变化,可以发现,当进水呈酸性

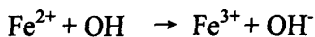
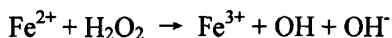
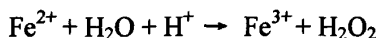
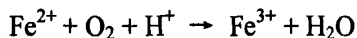
时,铁碳还原反应不断消耗废水中 H^+ 使出水 pH 升高并逐渐接近中性;而当进水呈碱性时,出水 pH 值降低并逐渐接近中性。将进水 pH 值与 7 之差的绝对值与铁碳还原反应的处理效果绘于同一张图中(见图 2.22)可以发现,变化趋势非常相近,即废水酸度越大或碱度越大都越有利于反应的进行。

通过上述分析,说明无曝气时,其他反应条件相同的情况下,废水的处理效果随进水 pH 值的升高而降低;有曝气时,其他反应条件相同的情况下,废水的处理效果与进水酸碱度呈直接相关关系。

虽然在有曝气条件下,进水 pH 值呈碱性时也可以达到一定的处理效果,但由于碱性条件会在铁碳还原反应柱内生成大量 $Fe(OH)_3$ 等絮凝体,在反应进行一段时间后需加大冲洗强度并延长冲洗时间,否则会引起填料结块并最终导致铁碳床板结。试验中每日运行 8~10 小时后均进行水洗,一般情况下,每次需 8~10 升水冲洗反应柱,可保证冲洗出水澄清、基本无色;但是当反应在碱性条件下进行时,冲洗水量需 15~20 升才能使冲洗出水澄清、基本无色。

因此,如果处理对象是碱性废水,可以考虑不进行 pH 调节直接进行铁碳还原处理,但需要综合考虑处理效果、冲洗水量并采取适当措施防止板结现象发生。建议在酸性条件下进行铁碳还原处理,由于出水中含有大量的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,可在出水中加碱调高 pH 值,利用混凝沉淀进一步提高处理效果。

铁碳还原反应除上述分析中涉及的电极反应、氢和铁离子的氧化还原作用,及铁离子络合作用外,在铁碳还原的过程中还会发生下列反应:



期间生成的自由基 $\cdot OH$ 氧化性极强,可以使有机物氧化。同时,也存在电场作用、电子传递作用等。说明铁碳还原是一种多种反应机理协同作用的处理技术。

2.5.3 小结

本小节对比了有无曝气及进水 pH 不同情况下的铁碳还原处理效果,对铁碳还

原处理硝基苯废水的机理进行了分析，得出以下结论：

1.在无曝气的情况下，铁碳还原的电极反应主要受进水 pH 值影响。进水 pH 值越低越有利于处理效果，随着进水 pH 值的升高，处理效果逐渐下降；

2.在有曝气的情况下，进水 pH 在酸性和碱性的条件下对应的处理效果均高于中性条件。且进水呈酸性时，铁碳还原处理以电极反应为主；进水呈碱性时，铁碳还原处理结合了电极反应及铁离子的还原和络合作用共同作用于废水。可认为在曝气强度一定的条件下，进水的酸度越大或碱度越大都有利于反应的进行。

试验中，由于冲洗及时、维护较好，在对铁屑与焦炭掺混试验进行研究的两个半月时间中从未发生板结现象，始终维持较稳定的处理效果。

2.6 不同反应填料的铁碳还原处理法技术经济对比

2.6.1 不同反应填料的铁碳还原处理效果对比

比较铁屑/活性炭及焦炭掺混作为反应填料的铁碳还原处理效果，见图 3.23～3.26，可以看出铁屑/活性炭掺混填料的铁碳还原处理效果要优于铁屑/焦炭掺混试验。对于间歇流处理方式，虽然二者对硝基苯的去除率都较高，但是铁屑/活性炭掺混填料试验对 COD 的去除率比铁屑/焦炭掺混试验基本高出 20%左右，对比试验中，铁碳还原反应柱中装填的活性炭与焦炭的体积基本相近，处理效果的优越主要归功于活性炭较强的吸附能力。

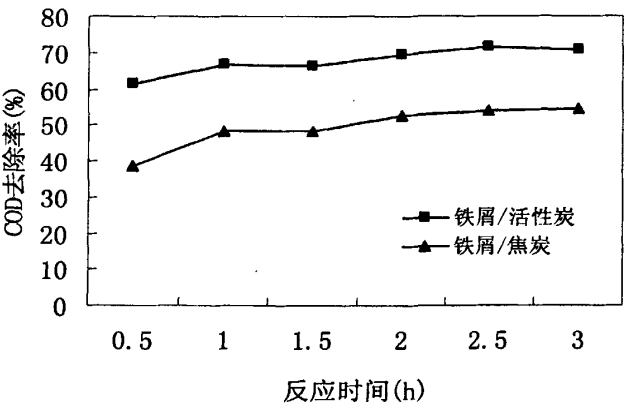


图 2.23 间歇流处理方式下不同反应填料的反应时间对 COD 处理效果比较

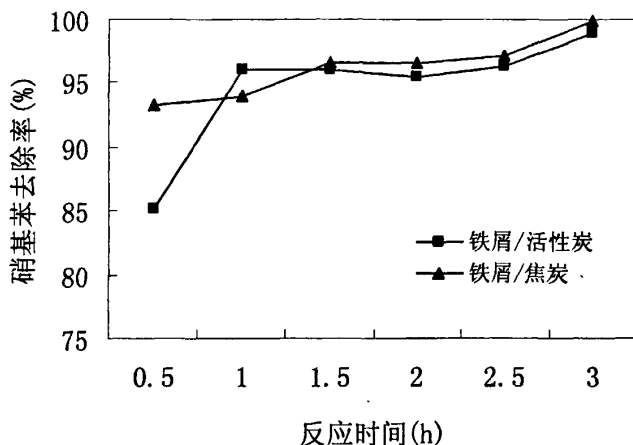


图 2.24 间歇流处理方式下不同反应填料的反应时间对硝基苯处理效果比较

对于连续流处理方式，在水力负荷相同的情况下，铁屑/活性炭掺混填料的铁碳还原试验对 COD 的去除率仍比铁屑/焦炭掺混填料试验高出 20%左右。同时通过比较不同水力负荷下 COD 及硝基苯的去除率发现，铁屑/活性炭掺混试验的处理效果受水力负荷的影响不大，即与铁屑/焦炭掺混填料的铁碳还原试验相比，抗冲击负荷能力更强。

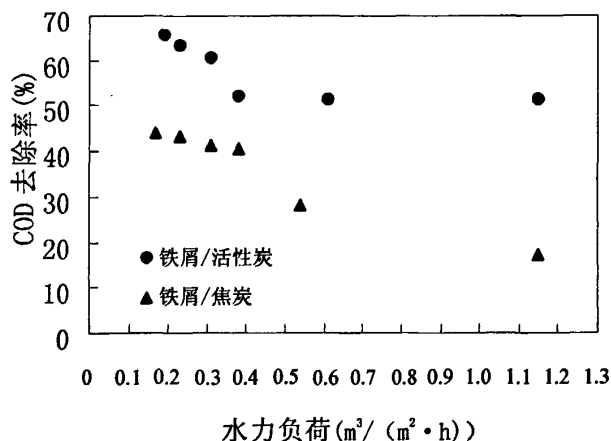


图 2.25 连续流处理方式下不同反应填料的水力负荷对 COD 处理效果比较

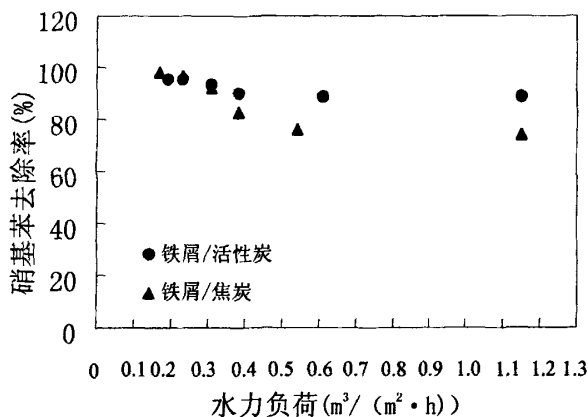


图 2.26 连续流处理方式下不同反应填料的水力负荷对硝基苯处理效果比较

通过比较不同反应填料对废水的综合处理效果，可见铁屑与活性炭掺混填料试验及与焦炭掺混填料试验均可将废水的 B/C 由不到 0.1 提高到 0.33 左右，明显改善废水的可生化性。

2.6.2 不同反应填料的铁碳还原技术经济对比

虽然铁屑与活性炭掺混填料的铁碳还原处理效果更加优越，但是，采用活性炭作为掺混填料会使处理成本大幅度提高，相比之下，铁屑与焦炭掺混填料试验中使用的焦炭成本很低；另外，通过试验研究发现，铁屑与活性炭掺混填料更易发生板结现象，分析可知，其原因主要是由于活性炭较焦炭的强度低，反应中，由于曝气气流的搅动，使活性炭发生磨损导致部分滞留在反应柱内的活性炭粉末加剧了板结现象的产生；同时，前文分析也指出，铁屑与活性炭掺混填料的铁碳还原试验中，填料上层更易板结，主要是铁屑与活性炭的重量差导致的。因此，若采用铁屑与活性炭掺混填料进行铁碳还原处理，除需考虑处理成本的问题外，还要特别加强运行的维护与管理。

2.7 活性炭或焦炭吸附以及投加铁盐混凝处理效果

试验中原水条件为 $\text{COD}=5020\text{mg/L}$ ， $C_{\text{硝基苯}}=1286\text{mg/L}$ 时，将原水直接利用活性炭及焦炭进行吸附试验，以及投加铁盐进行混凝试验，将处理效果与铁碳还原处

理（铁屑与焦炭掺混）效果进行对比，试验结果见图 2.27 和图 2.28。

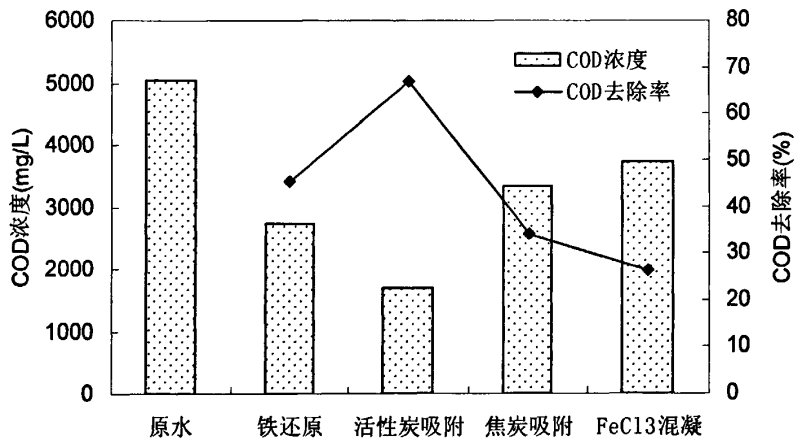


图 2.27 不同的处理方法对 COD 的去除效果比较

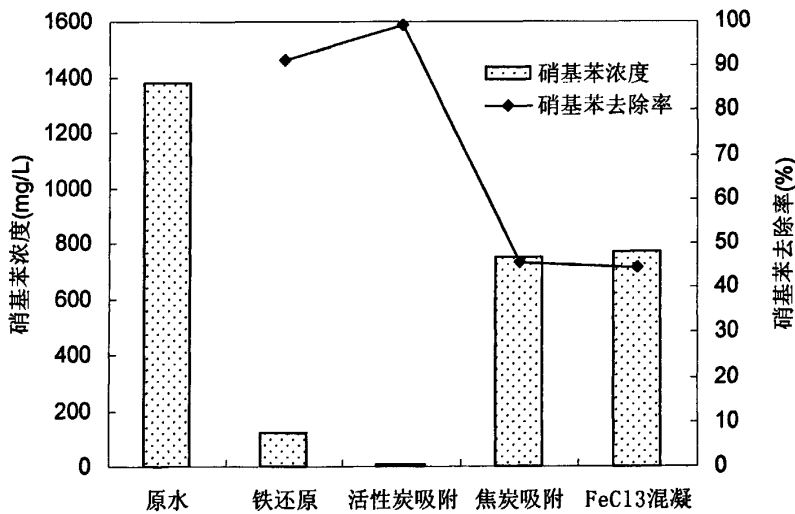


图 2.28 不同的处理方法对硝基苯的去除效果比较

由处理效果的对比可知，利用活性炭吸附达到的效果最为优越，但是活性炭的处理成本较高，该厂现有的废水二级处理工艺即以活性炭吸附为主，所购活性炭价格为 6000 元/吨；相比之下，铁碳还原处理硝基苯废水的效果仅次于活性炭吸附，但是由于铁碳还原所用反应填料为机械加工业、冶炼业的工业废料，成本低廉，每吨铁碳还原反应填料的价格不到 2500 元。同时，利用活性炭吸附处理硝基苯废水并

未从根本意义上去除硝基苯的有害影响,造成二次污染;而利用铁碳还原处理将具有强生物毒性的硝基苯转化为苯胺类物质,并可通过后续处理彻底降解为无害物质,实现了有效治理。综合比较处理效果和处理成本,可以发现,利用铁碳还原技术对硝基苯废水进行预处理具有明显的优越性。

2.8 本章小结

本章着重研究了铁屑与焦炭掺混作为反应填料的铁碳还原处理效果,并比较了不同反应填料的技术经济性能,所得结论如下:

1. 对于间歇流反应,确定最佳反应时间为 1 小时;对于连续流处理,确定最佳水力负荷为 $0.30\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右; pH 值对铁碳还原的影响很明显,在有曝气的条件下,进水 pH 值越低越有利于反应进行, pH 值接近中性时处理效果最差,进水呈碱性时处理效果有所回升。从处理效果考虑,进水 pH 值越低越好,但是 pH 值过低,一方面会导致大量铁溶解参与反应,加快反应填料的消耗,另一方面,由于出水含大量铁离子,造成出水色度加深,需要投加更多碱将其去除。综合考虑,确定最佳 pH 值范围为 2-4;对反应柱进行曝气有利于反应进行,但是曝气量过大也会影响处理效果,综合考虑,确定最佳曝气强度为 $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右。

2. 当反应条件控制在最佳范围内时, COD 的去除率可达 50%-60%;硝基苯的去除率基本在 90%以上。经铁碳还原处理大部分硝基苯被还原为苯胺类物质,使处理出水 B/C 比由不到 0.1 提高到 0.33 左右,明显改善了废水的可生化性。

3. 机理分析

1) 铁碳还原反应的机理复杂,综合了多种反应过程共同作用于废水。但其中大部分反应均直接或间接与电极反应相关;

2) 无曝气条件下,微电解电极反应缓慢,处理效果在进水呈中性、碱性时迅速下降。有曝气条件下,微电解电极反应在进水呈酸性时反应强烈,可迅速有效地去除废水中的污染物质;进水呈碱性时,微电解电极反应在一定曝气强度下克服了钝化膜的形成,并结合了铁离子的还原和络合作用共同作用于废水,使微电解处理效果在进水呈碱性时出现回升。综合进水 pH 值对反应的影响,可认为在曝气强度一

定的条件下，进水的酸度越大或碱度越大都有利于反应的进行。

4.铁屑与活性炭掺混填料的铁碳还原处理效果要优于铁屑与焦炭掺混填料试验：COD 的去除率高出 20%；耐冲击负荷。但是采用活性炭作为掺混填料会使处理成本大幅度提高。通过试验发现，铁屑与活性炭掺混填料更易发生板结现象，若采用铁屑与活性炭掺混填料进行铁碳还原处理，除需考虑处理成本的问题外，还要特别加强运行的维护与管理。

5.通过将原水直接利用活性炭及焦炭进行吸附试验，以及投加铁盐进行混凝试验，将处理效果与铁碳还原处理（铁屑与焦炭掺混）效果进行对比，发现，利用铁碳还原技术对硝基苯废水进行预处理具有明显的优越性。

第三章 铁碳还原反应柱出水水解酸化处理研究

利用兼氧微生物的水解酸化作用可使难生物降解的有机物转化为易降解的有机物，将不溶性有机物水解成溶解性有机物，将大分子有机物转变为小分子有机物，提高了废水的可生化性，为后续好氧生物处理提供较好的条件；水解酸化工艺已广泛应用于食品废水、啤酒废水、发酵酿造工业废水、生物制药及合成制药废水、制革废水、石油化工生产废水、化工染料生产废水及纺织印染废水等。本研究旨在探索水解酸化处理 Fe/C 还原预处理硝基苯废水的可行性。

3.1 试验设计与方法

由第二章铁屑/焦炭和铁屑/活性炭掺混填料的铁碳还原试验结果可知，将曝气强度、进水 pH 值设在最佳范围内进行连续流处理时，废水经铁碳还原处理后的出水水质为：

COD: 1800mg/L 左右； 硝基苯含量: 100mg/L 左右；

苯胺含量: 500mg/L 左右； BOD/COD: 0.33 左右

经过铁碳还原处理，废水的可生化性有了明显改善，废水中大部分硝基苯被还原成为苯胺类物质。但是由于硝基苯的强生物毒性，好氧生物处理一般要求硝基苯浓度在 50mg/L 以下才能得以有效降解。因此引入水解酸化处理铁碳还原出水，旨在进一步控制废水中硝基苯的含量，并进一步提高出水可生化性。

3.1.1 试验装置及材料

试验所用的水解酸化反应器容积为 2L，接种污泥取自泰兴市化工开发区污水处理厂浓缩池。污泥驯化期间进水为人工合成废水，取该化工有限公司总排口的废水向其中添加一定比例的铁碳还原处理出水，并逐渐增加铁碳还原处理出水的比例直至占 100%比例，pH 调节至 6.0~7.0。因总排口的废水含有生活污水及车间冲洗废水，为水解酸化处理提供了必要的营养元素，且废水中苯胺浓度较高，无需补充氮源。将配好的废水加入水解酸化反应器后，经一定停留时间后取反应器内的上清液，

经滤纸过滤后进行分析。从菌种培养、污泥驯化到最后稳定运行，始终保持污泥体积为 1 升左右，即占反应器体积的 50%。

3.1.2 测试项目及方法

主要测试项目包括 COD、硝基苯含量、苯胺含量及 BOD 等，测试方法详见表 3.1。

表 3.1 分析项目及方法

序 号	项 目	方 法	标 准
1	pH	玻璃电极法	GB6820
2	COD	重铬酸钾法	GB11914-87
3	BOD	稀释接种法	GB7448-87
4	硝基苯	气相色谱法	GB11939-89
5	苯胺	重氮法	GB7475

3.2 试验结果与分析

3.2.1 水解酸化的启动

经过近 40 天的驯化，进水为 100%的铁碳还原处理出水，COD 的去除率可以达到 10%左右。在水解酸化反应器容积负荷一定的条件下，适当提高废水负荷，以求污泥逐渐适应废水水质，最终实现运行过程的稳定，污泥完全适应铁碳还原处理出水水质。驯化过程中，在不断提高废水负荷的同时，也不断摸索反应适宜的停留时间。即在一定废水负荷条件下，运行趋于稳定时，改变废水在反应器内的停留时间观察处理效果的变化。当水解酸化进水中废水比例（即铁碳还原处理出水所占比例）较低时，处理效果比较稳定。随着废水负荷逐渐提高，水解酸化的处理效果开始出现波动。当处理水的比例达到 0.6 以上时，可以明显发现每次提高废水比例，COD 的去除率都会在短期内出现下降，随着驯化时间的增长，COD 去除率又逐渐回升。这是因为随着进水中处理水比例的增长，处理水中含有的对微生物有抑制作用的物质（硝基苯、硝基酚以及苯等）也在增加，对微生物的毒性增强，致使微生物降解进水中有机物的活性下降，COD 的去除率降低。随着时间的延长，微生物逐渐驯化，

开始适应这种处理水浓度,抵抗住处理水中抑制物的毒性,并将其降解,所以 COD 的去除率又逐渐回升。

整个驯化过程见图 3.1，其中上部显示出驯化过程中废水负荷的不断提高，下部显示出对应不同废水比例、在不同停留时间下的 COD 去除率。

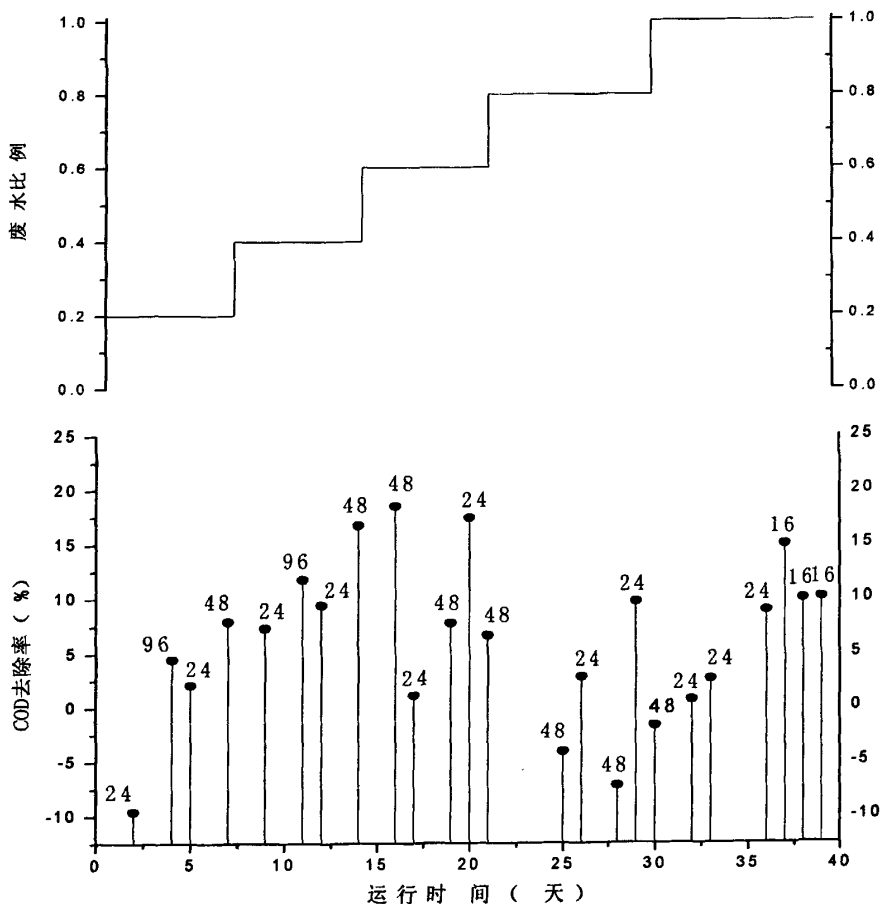


图 3.1 驯化过程废水比例、COD 去除率和水解酸化处理停留时间变化历程图 (图中测点上的数字为停留时间)

随着驯化过程的进行，反应器中的微生物在逐渐适应一定进水浓度的同时，处理的效率也在逐渐提高。进水中处理水所占比例较低时，处理效果很快达到稳定，但是初期水解酸化反应比较缓慢，需较长停留时间才能达到一定的处理效果，处理时间在 48 小时，甚至 96 小时之后，COD 才会出现下降。当进水条件基本一致时，

随着停留时间的延长,处理效果呈增加趋势。随着驯化过程的进行,微生物对进水中有毒物质的适应性不断提高,同时降解速率也开始明显提高。在驯化的中后期,反应时间明显缩短,在 24 小时后即可达到一定的处理效果。此时,若停留时间过长,处理效果不仅会降低,甚至会出现反应停滞的现象。因为处理水中含有一定对微生物有毒的有机物,除硝基苯外,还含有少量苯、硝基酚类等物质。少部分毒性大,难生物降解的物质若不能及时排出反应器会在反应器内累积,致使微生物降解进水中有机物的活性下降,甚至导致部分微生物死亡使污泥解体。在试验中也发现,在停留时间过长时,原本密实的污泥会出现细颗粒化现象。出现此种状况时,需立即更换废水,甚至暂时降低废水比例予以缓和。

3.2.2 水解酸化的处理效果

本试验在比较 COD 去除率的同时也在不断摸索一定进水条件下适宜的停留时间。试验中,当处理水占到 100%比例且反应趋于稳定后,比较确定了处理效果最佳的停留时间为 16 小时,此时 COD 的去除率可达 10%左右。

当废水比例达 100%时,对废水中硝基苯及苯胺的含量进行检测,并将苯胺和硝基苯含量的变化与 COD 去除率列于表 3.2 中进行对比。

表 3.2 处理效果随驯化进程的改变

停留 时间 (h)	处理前			处理后			去除率 (%)		
	COD (mg/L)	硝基苯 (mg/L)	苯胺 (mg/L)	COD (mg/L)	硝基苯 (mg/L)	苯胺 (mg/L)	COD	硝基 苯	苯 胺
24	1683.1	69.0	508.2	1669.6	4.0	538.7	0.8	94.2	- 6.0
24	1783.3	76.7	503.1	1737.3	0	454.6	2.6	100	9.6
24	1686.6	70.5	523.3	1584.4	0	368.2	8.9	100	29.6
16	1789.0	52.2	588.7	1520.7	2.2	162.4	15.0	95.8	72.4
16	1895.2	58.3	602.9	1706.6	0	152.3	10.0	100	74.7
16	1767.3	65.2	510.6	1589.2	0	154.5	10.1	100	69.7

可见,在运行 32 天后,经过 24 小时的处理,COD 的去除率为 0.8%、硝基苯的去除率为 94.2%,同时发现苯胺的浓度未出现减少,而是增加了 6%。说明废水中的硝基苯经水解酸化处理被降解成为了苯胺,从而提高了废水中苯胺的浓度。运行 36 天后,当停留时间为 24h 时,COD 的去除率达 8.9%,水中已检测不到硝基苯,

与此同时苯胺的去除率也能达到 29.6%。可认为在处理中, 体系除了还原菌之外, 还有一部分氧化降解菌, 此部分细菌可以将废水中的苯胺开环降解, 或直接将硝基苯类化合物开环降解。这一过程虽然尚未将有机物转化成 CO_2 , CH_4 等无机物, 但改善了有机物的结构, 使复杂的有机物转化为易于氧化分解的有机基质, 提高了废水的可生化性。另外, 由于水解酸化前采用铁碳还原处理, 水解酸化进水中必然仍含有一定量的铁。有铁的存在, 在氧化还原反应条件下能够促进细菌对有机物的降解。水解酸化运行 37 天后, 处理效率出现了进一步提高, 即当停留时间为 16h 时, COD、硝基苯和苯胺的去除率分别达到 15%、96%和 72.4%。即对于铁碳还原反应的出水, 水解酸化处理在停留时间为 16h 时可以去除 10%左右的 COD, 将近 100%的硝基苯和 70%左右的苯胺, 使处理水水质得到了进一步提高。

研究确定了硝基苯废水预处理工艺为: 铁碳还原 + 水解酸化。经过预处理, 原水中的硝基苯基本被完全去除, 被去除的硝基苯部分被转化为了苯胺及苯胺进一步水解产生的产物, 使得废水 COD 降低至 1600 mg/L 左右; 硝基苯含量小于 5.0 mg/L; 苯胺含量为 150mg/L 左右; BOD/ COD0.50 左右。

3.2.3 原水水解酸化处理效果

自然界中存在的微生物种类繁多、适应性强, 具有分解多种多样人工合成有机物的功能, 对于减少污染、净化环境具有很大的潜力。很多学者、研究人员也曾利用各种加强手段研究生物方法降解硝基苯。本试验也尝试了利用水解酸化直接处理硝基苯废水。

试验所用的水解酸化反应器容积为 2L, 接种污泥取自泰兴市化工开发区污水处理厂浓缩池, 并加入了一定量取自该厂排口下游的底泥。污泥驯化期间的进水为人工合成废水, 取该厂总排口的废水并向其中添加一定比例硝基苯废水。试验初期首先以总排口废水投入反应器中运行一个星期, 之后开始添加硝基苯废水 ($C_{\text{硝基苯}} = 1000\text{mg/L}$) 并逐渐增加硝基苯废水的比例。pH 调节至 6.0~7.0。将配好的废水加入水解酸化反应器, 经一定停留时间后取反应器内的上清液, 经滤纸过滤后进行分析。从菌种培养、污泥驯化到最后稳定运行, 始终保持污泥体积为 1 升左右, 即占反应器体积的 50%。在水解酸化反应器容积负荷一定的条件下, 适当提高废水比例,

以使污泥逐渐适应废水水质。驯化过程中，在不断提高废水比例的同时，也不断摸索适宜的反应停留时间。整个驯化过程见图 3.2，其中上部显示出驯化过程中废水比例不断提高，下部显示出对应不同废水比例、不同停留时间下的 COD 去除率。

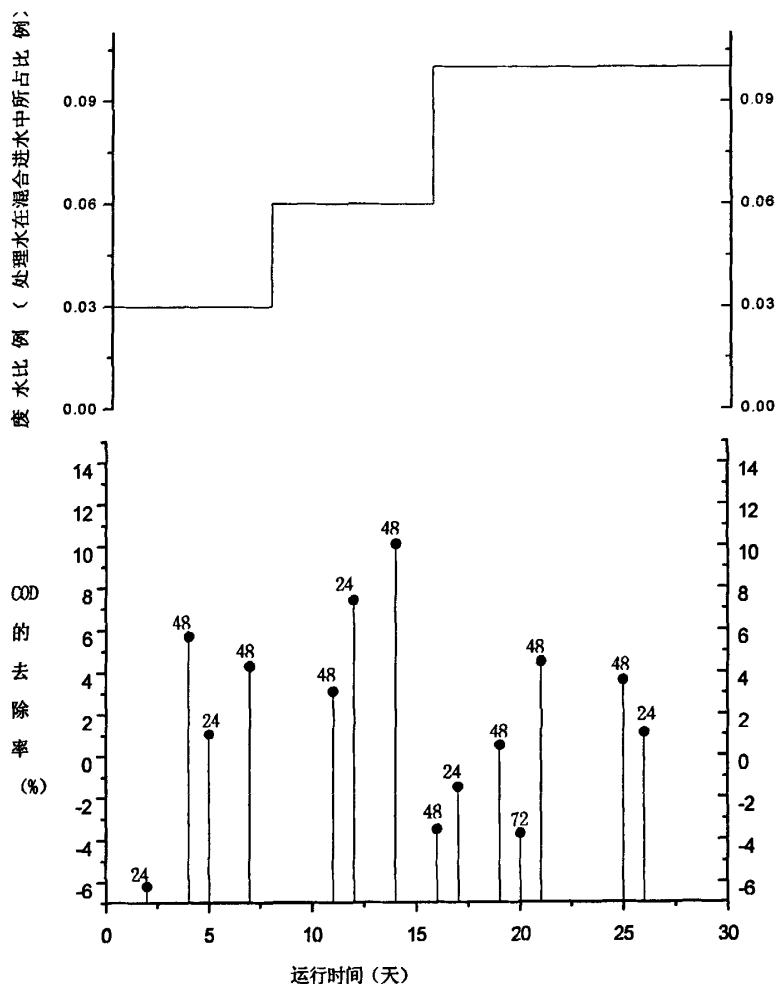


图 3.2 驯化过程废水比例、COD 去除率和水解酸化处理停留时间变化历程图
(图中测点上的数字为停留时间)

因原水可生化性很差， B/C 小于 0.1，且 COD 的组成大部分为具有生物毒性的硝基苯。经过一个多月的驯化，水解酸化反应器对硝基苯废水的处理能力仍十分有限，最大处理能力也只能达到 0.1 的原水比例，即原水需稀释十倍后进行处理。说明水解酸化反应器内的微生物至多只能承受 100mg/L 左右的硝基苯浓度，如硝基苯

浓度进一步提高将直接导致微生物活性下降，甚至死亡。

每次提高水解酸化进水中原水的比例（即提高废水比例），COD 的去除率都会在短期内出现下降，随着驯化时间的增长，COD 去除率又逐渐回升。这是因为随着进水中原水比例的增长，对微生物有抑制作用的物质浓度也在增加（硝基苯为主），对微生物的毒性增强，致使微生物降解进水中有机物的活性下降，COD 的去除率降低。随着时间的延长，微生物逐渐驯化，开始适应这种处理水浓度，所以 COD 的去除率又逐渐回升。

水解酸化处理硝基苯废水的反应比较缓慢，需较长停留时间才能达到一定的处理效果，处理时间均需 48 小时以上，COD 才会出现下降。驯化初期，进水条件基本一致时，随着停留时间的延长，处理效果呈增加趋势。但是在原水比例上升到 0.1 且稳定运行一段时间后，出现了停留时间过长（由 48 小时延长至 72 小时），处理效果降低的现象。说明了具有生物毒性的硝基苯及苯类物质若未及时排出反应器而过量累积，会抑制微生物的降解作用，甚至导致部分微生物死亡使污泥解体。当停留时间缩短至 24 小时时，处理效果也会略微下降。比较确定适宜的停留时间为 48 小时，在进水的原水比例为 0.1 时，COD 的去除率可达 5% 左右。

当硝基苯原水占水解酸化进水比例为 0.1 时，待处理趋于稳定后，对废水中苯胺及硝基苯的含量变化进行了检测（见表 3.3）。

表 3.3 废水比例为 0.1 时的处理效果随驯化进程的改变

停留 时间 (h)	处理前			处理后			去除率 (%)		
	COD (mg/L)	硝基苯 (mg/L)	苯胺 (mg/L)	COD (mg/L)	硝基苯 (mg/L)	苯胺 (mg/L)	COD	硝基 苯	苯 胺
48	615.3	88.6	29.0	588.2	71.8	22.2	4.4	19.0	23.4
48	625.0	81.0	18.2	601.3	65.4	11.4	3.8	19.2	37.4
24	618.9	112.1	20.5	611.5	100.8	24.0	1.2	10.1	- 17.1

可见，在运行 21 天后，经过 48 小时的处理，COD 的去除率为 4.4%、硝基苯的去除率为 19.0%。虽然进水中不含有苯胺，但经过多日水解酸化处理，反应器污泥中含有一定的苯胺量。在运行 21 天后，比较 48 小时前后反应器内的苯胺浓度得出，苯胺的浓度由 29mg/L 降低为 22.2mg/L。在运行 25 天后，同样是 48 小时的停留时

间，反应器对 COD 及硝基苯的去除率分别为 3.8%和 19.2%，苯胺的去除率却有了明显提高。说明反应器对硝基苯的去除率已很难再提高，但是反应生成的苯胺却可以得到较好的降解。此时，尝试缩短停留时间至 24 小时，出现处理效果下降的现象，硝基苯的去除率从停留时间为 48 小时的 19.2%降到了 10.1%，而同时水中苯胺的含量从 20.5mg/L 增加至 24 mg/L。可见，水解酸化对硝基苯废水的处理比较困难，需较长停留时间才能达到一定处理效果。

利用水解酸化直接处理硝基苯废水，需将原水稀释十倍后投入反应器进行处理。经过 48 小时，COD 可被去除 5%左右，硝基苯含量可降低 20%左右，即出水硝基苯浓度仍为几十毫克升。从试验结果可见，对硝基苯废水直接采用水解酸化处理效果并不理想，远远无法和铁碳还原处理所达到的效果相比。所以若考虑对硝基苯废水直接进行生物处理，需采取强化措施，并要严格控制进水硝基苯的浓度。

3.2.4 综合预处理工艺出水水质

综合对比实验结果，可以看出，铁碳还原处理硝基苯废水可以达到很好的效果。同时，由于铁碳还原的反应材料属生产废料，成本低廉；而水解酸化反应器不需设气体分离和收集系统，无需密闭，无需搅拌设备，工程投资低。硝基苯废水经铁碳还原处理及水解酸化处理后的效果见表 3.4。

表 3.4 综合预处理工艺的出水水质

项目	铁碳还原处理			水解酸化处理		
	进水	出水	去除率	进水	出水	去除率
COD (mg/L)	~4000	~1800	~50%	~1800	~1600	~10%
硝基苯 (mg/L)	~1500	~100	~90%	~100	< 5.0	> 95%
苯胺 (mg/L)	0	~500	--	~500	~150	~70%
B/C	< 0.1	0.33	--	~0.33	~0.50	--

3.3 本章小结

在铁碳还原预处理过程中，废水中的大部分硝基苯被还原为苯胺类物质，在水解酸化过程中污泥中的兼性细菌将该部分化合物开环降解，另外剩余部分未被还原

的硝基苯继续被兼性菌还原，进而提高废水的可生化性。该处理结果说明废水经过兼性水解酸化处理过程是必要和必需的，在此过程中废水中的 COD 进一步被去除，同时提高了可生化性，缓解了后续好氧生物处理单元的压力。

铁碳还原处理出水经过水解酸化处理后，COD 可下降 10%左右，硝基苯去除率达 95%以上，出水中基本检测不到硝基苯，而同时还可以使 70%左右的苯胺发生转化，B/C 比提高至 0.50 左右，出水水质得到了进一步改善，为后续好氧生物处理提供了良好条件。

第四章 硝基苯废水集成工艺处理与示范工程建设

4.1 设计目的

泰兴市某化工有限公司为江苏省泰兴经济开发区内的一家新办企业，主要从事含有硝基苯的医药、农药及电子化学品中间体的生产及销售。根据市场调研及效益综合研究，新建项目废水量合计约 3000 吨/年，包括生产废水、设备和地面冲洗废水、初期雨水等，废水中含有苯胺类、硝基苯类等物质，直接排放对环境具有较大的不利影响，该公司十分重视环境保护工作，力求实现企业经济 and 环境保护的协调发展。

该公司提供工艺、水样等详细资料和废水处理试验小试成果；严格执行环境保护的各项规定，确保处理后的废水水质达到企业与地方环保部门规定的排放标准；采用成熟先进工艺，降低工程造价和运行费用；操作运行和维护管理应简便实用，可操作性强；尽量减少污泥排放量，避免产生二次污染。污水处理站设计与厂区和谐，体现美化原则。

4.2 废水水量、水质及处理要求

4.2.1 废水水量

设计水量：100m³/d；最大排水量：10m³/h，最大连续排水时间为 2 小时；平均小时流量：5m³/h。

4.2.2 进水水质

主要进水指标：

COD 2500~4000mg/L

色度 100 倍，淡黄

pH 0.5~1

硝基苯 250~400mg/L

氟化物 6.8~10mg/L

4.2.3 处理要求

处理后的水排入园区污水处理厂集水系统，按照国家污水排放标准（GB8978—1996）三级标准和地方排放要求，主要出水指标为： $\text{COD} \leq 1000 \text{mg/L}$ ；其他出水指标达到国家污水综合排放标准（GB8978—1996）三级排放标准。

4.2.4 排放去向

经厂区污水处理站处理达标后，排入泰兴市化工园区污水处理厂，进行进一步处理后排放水体。

4.3 废水处理设计思路

有机化工废水的处理方法包括：物理分离、化学处理、生物降解以及组合联用技术等。物理化学法处理效率高，但具有处理成本高或产生二次污染如化学污泥等的不利影响；生物法具有高效、经济、二次污染较小的优势，但同样亦有一定的局限，部分结构复杂有机物，键能高，生物降解性较差，或具有相当的生物毒性，难以直接进行生物处理，因此，目前国内外高浓度有机化工废水的处理技术大多采用“物化预处理+生物降解”的方法进行。首先采用物化方法，对复杂有机分子，如苯环、杂环分子进行开环转化，降低有机分子的生物稳定性和生物毒性，然后进行生物处理。总体上，对高浓度有机化工废水而言，由于废水中成分复杂，盐分、有机毒性等生物抑制物质的影响，如何进行废水中污染物的特性研究，采取有效措施降低废水对生物活性的不利影响和提高其生物可降解性是进行复杂废水处理的关键。

该公司生产废水中的主要污染物为：少量的有机原料、溶剂、反应过程的中间产物硝基苯类、苯胺类、氟化物等。硝基苯是典型的难以生物降解物质，废水中硝基苯含量很高，而国家三级排放要求对其浓度规定必须小于 5mg/L ，处理要求较高；而苯胺类物质具有一定或较高的生物可降解性，此外硝基苯类物质，在一定条件下能部分转化为苯胺类物质，因此，从技术经济的角度，该公司生产废水的处理技术重点是：综合指标 COD 的降解和典型污染物硝基苯、苯胺的降解以及氟化物的去除；对近年来的硝基苯、苯胺废水处理技术以及环境数据文献资料综合如下：

4.3.1 化学需氧量 (COD)

化学需氧量 (COD) 是一项表征废水有机污染程度的综合指标, 它是指废水中有机污染在一定的氧化条件下氧化所折算的氧气耗量, 间接表明废水排入水体后对水环境以及水生生物产生的不良影响。该公司的主要生产原料和中间产物均为复杂的带苯环有机物质, 键能高, 稳定性强, 原废水中有机表观 COD 浓度在 1000mg/L~4000mg/L 左右; 资料表明, 在 COD 测定中, 硝基苯类物质的氧化转化率仅达到 50~60% 左右, 因此, 从环境保护和健康安全的角度, 废水的处理要求中, 硝基苯等物质作为专项的特征污染物具有特定的要求。在废水处理过程中, 随着反应的进行, 苯环物质的开环, 废水的 COD 值会出现一定的表观波动甚至上升。因而, 总体上该废水属于难降解、难处理的高浓度有机废水, 采用一定的预处理手段提高废水的表观 COD 对后续的生物处理应该是有利的。

4.3.2 硝基苯、苯胺类

硝基苯类物质的生物可降解性很差, 大量的文献资料表明, 硝基苯的可生物降解性 (B/C) 基本为 0。硝基苯和苯胺的环境数据详见表 4.1。

表 4.1 硝基苯、苯胺的环境数据

化合物	熔点 (°C)	沸点 (°C)	密度 (kg/L)	溶解度 (g/L)	动物半死 量(mg/kg)	COD (g/g)	BOD (g/g)	BOD /COD
硝基苯	5.76	211	1.20	1.9	/	1.91	0	0
苯胺	-5.89	184.4	1.022	34	550	2.4	1.49~2.26	0.56

由表 4.1 可知, 硝基苯的 B/C 比为 0, 直接生物处理显然是行不通的。而苯胺的生物处理是可行的。而对硝基苯类物质的处理方法主要包括: 物理吸附法、化学氧化法、溶剂萃取法、铁碳还原法以及生物转化法等。

4.4 处理工艺及流程确定

4.4.1 确定处理工艺的若干思考

4.4.1.1 pH 调整

该公司废水的酸性较强, pH 值在 0.5~1.0 左右, 进行 pH 调整是废水处理的重

点之一，从处理的技术、经济以及操作的便利来讲，采用石灰石滤床进行 pH 的粗调是适宜的，同时可以大量去除水中硫酸盐，对后续的生物处理是有利的。

4.4.1.2 硝基苯的处理

废水中硝基苯含量较高，从经济的角度，采用铁碳还原是较佳的，但从处理效率来讲，铁碳还原对 COD 的处理效率仅为 60% 左右，同时转化产物苯胺类不稳定，在空气作用下易形成可逆转化。从硝基苯的达标来讲，单纯的铁碳还原反应难以达到处理要求，因此进一步的物化处理是必须的。从技术的可靠来讲，采用复合催化氧化是较佳的选择，对废水中残余的硝基苯进行降解，同时对废水的其它复杂分子均可进行一定的开环处理。

4.4.1.3 氟化物的去除

废水中的有机氟物质在降解过程中，逐步释放处理无机氟离子，采用钙盐法处理可有效去除废水中的氟离子。

4.4.1.4 其它污染物的处理与生物处理技术

目前国内外对高浓度有机废水大多采用厌氧生物降解方法进行，采用的工艺主要有上流式厌氧污泥床（UASB）、水解酸化、厌氧膨胀床（EGSB）、厌氧生物滤池（AF）和厌氧 SBR 等等，针对该公司水质情况，采用水解酸化进行生物预处理，去除部分难降解的有机物，提高废水的可生化性，为好氧生物处理创造条件。

好氧生物处理从微生物的附着生长条件来讲有好氧生物膜法和好氧生物活性污泥法；从处理负荷的角度，有高负荷、低负荷之分，常用工艺有推流式活性污泥法、生物接触氧化法、CASS、SBR、AB 法等等。

4.4.2 废水处理工艺流程

采用的废水处理工艺流程方框图如下：

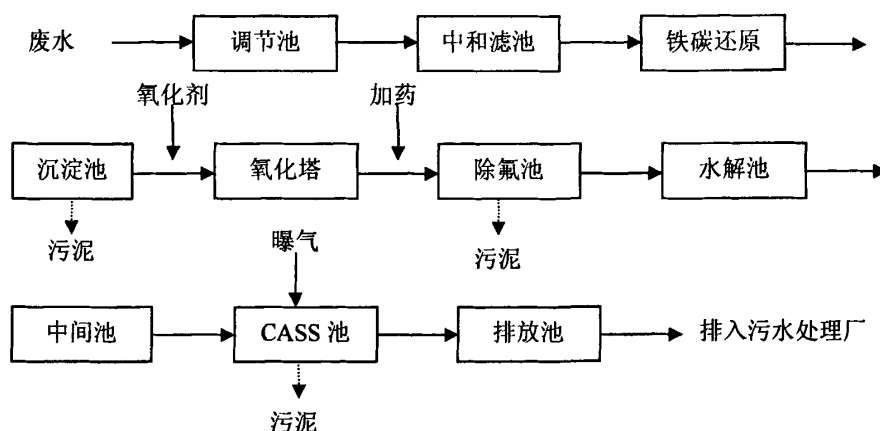


图 4.1 废水处理工艺流程方框图

车间废水通过下水道自流进入调节池，在调节池增设预曝气系统，强化水质均匀，再自流进入中和滤池，初步调整废水的 pH 值，然后通过污水泵将污水提升进入铁碳还原池，通过铁碳还原将硝基苯转化为苯胺类物质，降低废水的毒性，经过沉淀后的废水进入氧化塔，通过氧化剂氧化去除废水中部分污染物质，再通过混凝沉淀处理，去除氟化物，改善废水的可生化性。污水再进入后续的生化处理。经过物化预处理后的废水泵提到水解酸化池，通过水解酸化可将大分子物质分解为小分子物质，将不溶性物质转化为可溶性物质，将难降解性物质水解为易降解性物质，提高废水的可生化性，为后续的好氧生化处理创造条件。经过水解酸化池后的废水进入 CASS 池，罗茨鼓风机产生的压缩空气由管道输送到池内，供给微生物呼吸所需的氧气，通过微生物的降解作用，使复杂的有机物降解为 CO_2 、 H_2O 和其它简单物质，达到降低有机物的目的。

4.4.3 污泥处理工艺流程

废水处理过程中产生的污泥包括：铁碳还原沉淀物、钙盐沉淀物以及生化系统产生的剩余污泥。

铁碳还原沉淀物、钙盐沉淀物排入污泥浓缩池，经过改性后泵入压滤机脱水，泥饼外运，压滤液和浓缩池上清液回流到调节池重新处理。生化系统产生的污泥部分回流到水解酸化池，一方面可通过微生物的内源呼吸，减少污泥体积；另一方面

利用微生物的吸附性能可去除部分有机污染物，减轻后续生化负荷。剩余污泥排入污泥浓缩池，和物化污泥一起采用浓缩、板框压滤方式进行处理，泥饼外运填埋处置。

4.5 处理工艺单元说明

4.5.1 调节池

功 能：均衡水量水质，并作为污水提升的集水井。

工 艺：停留时间 12h；有效容积 50m^3 ；有效水深 2~3m。

数 量：1 只。

结 构：地下钢筋混凝土结构。

防 腐：花岗岩防腐（已有）。

配 套：增加预曝气系统。

4.5.2 石灰石中和滤床

功 能：pH 粗调，去除水中硫酸根离子。

工 艺：停留时间 40~60min；有效容积 8m^3 ；有效水深 0.8m，回转式旋流渠道结构。

数 量：2 组。

结 构：地下钢筋混凝土结构。

防 腐：花岗岩防腐

配 套：（1）氟塑料防腐泵： $Q=5\text{m}^3/\text{h}$ ； $H=15\text{m}$ ；功率 1.1Kw；2 台（1 用 1 备）。
（2）液位控制系统。

4.5.3 铁碳还原床

功 能：对废水进行铁碳还原处理，提高可生化性，减轻后续处理负荷。

工 艺：采用竖流式流态。有效容积： 5m^3 ；外形尺寸： $\Phi 1.6\times 3.7(\text{m})$ 。

数 量：1 只。

结 构：钢制设备，衬胶防腐。

配 套：（1）进水分配器、出水系统、循环系统。

(2) 曝气充氧系统。

4.5.4 沉淀器

功 能：新生态铁离子絮凝沉淀。

工 艺：有效容积 10m^3 ；尺寸： $\Phi 2.2 \times 3.7(\text{m})$ ；沉淀时间：2 h。

数 量：1 组。

结 构：钢制设备，衬胶防腐。

配 套：(1) 中心导流装置， 1 个。

(2) 加药系统（加药泵） 1 套。

(3) 搅拌系统 1 套。

4.5.5 催化氧化塔

功 能：催化氧化硝基苯，提高废水的可生物降解性能。

工 艺：采用竖流式流态。有效溶解 6m^3 。

数 量：1 只。

结 构：PVC 材质，内衬胶防腐。

配 套：(1) 200mg/h 氧化发生器 1 套。

(2) 氧化剂投加系统 1 套。

4.5.6 除氟池

功 能：沉淀、pH 微调。

工 艺：有效容积 10m^3 ；尺寸： $\Phi 2.2 \times 3.7(\text{m})$ ；沉淀时间：2 h。

数 量：1 组。

结 构：钢制设备，防腐。

配 套：(1) 中心导流装置，1 套。

(2) 加药系统，1 套。

4.5.7 水解酸化池

功 能：采用水解酸化菌对水中有机物进行水解，将大分子物质转化为生物易于利用的小分子物质。

工 艺：采用生物泥法、膜法相结合，容积负荷： $2.0\text{kgCOD}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 。

数 量：1 组。

结 构：半地上钢筋混凝土结构，与 CASS 池合建。

配 套：(1) 恒压不绣钢配水装置，1 套。

(2) 组合填料： 100m^3

(3) 均匀布水系统。

4.5.8 中间水池

功 能：进行废水的临时贮蓄。

工 艺：有效容积 50m^3

数 量：1 只。

结 构：半地上钢筋混凝土结构，与 CASS 池合建。

配 套：水泵流量 $Q=15\text{m}^3/\text{h}$ ，扬程 $H=10\text{m}$ ，功率 1.5Kw ，数量 2 台。

4.5.9 CASS 反应池

功 能：进行废水的好氧生物氧化。

工 艺：有效容积 300m^3 。

数 量：1 组。

结 构：半地上钢筋混凝土结构，与水解池合建。

配 套：(1) 污泥回流泵， $Q=10\text{m}^3/\text{h}$ ， $H=10\text{m}$ ，功率 1.0Kw ；数量 1 台。

(2) 罗茨风机 SSR100，风量 $5.99\text{m}^3/\text{h}$ ，功率 11Kw ，数量 2 台（1 用 1 备）。

(3) 撇水器 1 套

4.5.10 排放池

功 能：处理后的水排入城镇污水处理管网系统。

工 艺：有效容积： 50m^3 ；有效水深： 3m 。

数 量：1 只。

结 构：半地上式钢筋混凝土结构，与水解池、CASS 反应池合建。

4.5.11 污泥浓缩池

功 能：进行污泥浓缩。

工 艺：污泥浓缩时间：1d；有效容积：8m³；泥斗容积：1.8m³。

数 量：1 只。

结 构：地下钢筋混凝土结构。

配 套：(1) 污泥泵 WQ10-10-1.0；Q=10m³/h；H=10m；功率 1.0Kw；数量：

1 台

(2) 板框压滤机 10m²，液压系统。

4.6 工程投资概算

序号	名 称	规 格	单位	数量	价格 (万元)	备注
一、土建部分						
1	池体部分	调节池、中间水池改造	m ³	—	0.20	已有
		中和滤池	m ³	8	0.50	钢混
		水解酸化池	m ³	150	5.25	钢混
		CASS 池	m ³	300	10.30	钢混
		排放池	m ³	50	1.75	钢混
2	设备房		m ²	25	1.20	砖混
3	土方工程		m ³	300	0.27	
4	降水及其它				0.50	
					小计：20.07 万元	
二、设备材料与安装部分						
1	泵类及辅助装置	提升泵	台	11	2.45	防腐泵
2	风 机	SSR100 型	台	2	2.80	山东章晃
3	预曝气系统		套	1	0.20	
4	中和滤池及其配件		套	2	0.40	
5	铁碳还原	φ1.6×3.70；衬胶防腐	套	1	2.50	
6	沉淀器	φ2.2×3.70；防腐	套	2	4.60	
7	氧化塔	φ1.6×5.70；衬胶防腐	套	1	3.20	
8	氧化剂投加系统		套	1	0.60	
9	臭氧发生器	200mg/h	套	1	4.50	
10	可调恒压配水器	不锈钢	台	1	1.80	

11	水解池内钢制件		套	1	2.50
12	CASS 曝气装置	含曝气头与配气管道	套	100	2.20
13	撇水器	悬臂式	套	1	2.40
14	板框压滤系统	10m ²	套	1	2.40
15	液位控制器		套	2	0.20
16	pH 显示系统		套	2	1.00
17	电气控制系统				2.10
18	管道阀门				3.25
19	不锈钢栏杆爬梯				2.10
20	油漆与防腐				0.60
21	安装人工费				3.40
					小计：45.20 万元
三、其它费用					
1	设计调试费				3.50
2	税金				2.50
					小计：6.00 万元
工程总造价：					¥71.27 万元

4.7 废水处理工程运行成本核算

废水处理工程直接运行成本包括：药剂费用；电耗费用；人工费用。

4.7.1 药剂费用

药剂费用包括初期 pH 调节、钙盐（石灰）投加、催化氧化剂的投加，药剂费用约为：3.56 元/吨废水。

4.7.2 耗电费用

根据废水处理用电功率、使用频率，日用电最大负荷为 32Kw.h：电费以 0.6 元/kW.h 计，日用电系数取为 0.7 则：电耗为：3.22 元/吨废水

4.7.3 人员费用

由于废水处理过程无需人为高强度操作，处理站实行 1 人 1 组，1 日 2 班的方式运行，人员工资以 1500 元/月计，则人工费用为：1.00 元/吨废水。

废水处理总运行成本为：7.62 元/吨废水。

4.8 本章小结

采用中和过滤—铁碳还原—氧化—水解酸化—CASS 工艺处理含高浓度硝基苯废水，当进水 COD 浓度为 2500~4000mg/L，硝基苯 250~400mg/L 时，经过处理后的水质达到了《国家污水综合排放标准》中的三级标准要求，出水 COD 小于 500mg/L，且运行稳定。工程规模为 100m³/d，总投资 71.27 万元，废水处理运行成本为 7.62 元/吨废水，具有明显的社会效益和环境效益。

第五章 结论与建议

本文对采用铁碳还原技术处理硝基苯废水进行了较为深入的研究,分析了不同工艺条件对含硝基苯废水处理效果的影响,阐述了铁碳还原技术处理硝基苯废水的机理,初步提出了江苏省泰兴经济开发区某新办企业硝基苯废水预处理及综合处理的工艺流程。主要研究结论如下:

1. 利用铁碳还原技术对硝基苯废水进行预处理可以达到很好的处理效果。由于硝基苯的结构稳定,不易降解,且具有强生物毒性,对硝基苯废水的处理采用一般的物理、化学、生物方法均具有较大局限性。利用铁碳还原对硝基苯废水进行预处理可以明显改善废水水质,且处理成本低廉。

2. 影响铁碳还原处理的主要因素有:水力负荷、进水 pH 值、曝气强度等。经试验研究,确定反应最佳水力负荷为 $0.30\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ (即水力停留时间为 2h) 左右;最佳 pH 值范围为 2-4;最佳曝气强度为 $1.50\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 左右。在最佳反应条件内,铁碳还原对硝基苯废水的 COD 去除率为 50%左右,硝基苯去除率为 90%左右。经铁碳还原处理后,可将废水的 B/C 比由 0.1 提高至 0.33 左右。

3. 试验比较了铁屑/活性炭掺混填料和铁屑/焦炭掺混填料的铁碳还原处理效果,发现铁屑/活性炭掺混填料的处理效果要优于铁屑/焦炭掺混填料,前者 COD 的去除率比后者高出 20%,且耐冲击负荷、出水 B/C 的提高略为优越。但是采用铁屑/活性炭掺混填料增加了处理成本,易发生填料板结现象。

4. 机理分析

1) 铁碳还原反应的机理复杂,综合了多种反应过程共同作用于废水。但其中大部分反应均直接或间接与电极反应相关;

2) 无曝气条件下,微电解电极反应缓慢,处理效果在进水呈中性、碱性时迅速下降。有曝气条件下,微电解电极反应在进水呈酸性时反应强烈,可迅速有效地去除废水中的污染物质;进水呈碱性时,微电解电极反应在一定曝气强度下克服了钝化膜的形成,并结合了铁离子的还原和络合作用共同作用于废水,使微电解处理效果在进水呈碱性时出现回升。综合进水 pH 值对反应的影响,可认为在曝

气强度一定的条件下，进水的酸度越大或碱度越大都有利于反应的进行。

5. 采用水解酸化处理铁碳还原反应出水可进一步减少废水中硝基苯的含量，并大幅度降低苯胺含量，使出水 B/C 比进一步提高至 0.50 左右，为后续好氧生物处理提供了良好的生物降解条件。

6. 采用铁碳还原+水解酸化+CASS 好氧生物处理的集成工艺可以经济有效的处理硝基苯废水，废水的吨处理费用仅为 7.62 元。

由于时间关系对铁屑/活性炭掺混填料的板结现象未做深入研究， 建议对铁屑/活性炭掺混填料的板结现象做进一步研究，以保证铁碳反应器的长期稳定运行。

致谢

本论文是在导师徐向阳教授的悉心指导下完成的。导师渊博的学识、敏锐的学术洞察力和忘我的工作热情，给我留下了深刻的印象，并成为我终生学习的楷模。在论文完成之际，谨向我尊敬的导师致以最诚挚的谢意。

本论文的完成过程中，得到了很多老师和同学的帮助，在此要衷心向他们说声“谢谢”，对他们给我的扶持、帮助、启迪深表感谢。

最后，对参加本文评议、评阅、答辩和对本论文提出宝贵意见的所有专家、老师、同学表示最真诚的谢意！

戴 鹏

2007 年 10 月于华家池

参考文献

- [1] 付春.我国芳香族有机中间体废水治理技术开发应用现状及展望[J].江苏化工,2001,29(2):44-47
- [2] 李坚,周忠伟,叶朗清.硝基苯生产废水治理研究与设计[J].环境工程,2001,19(6):9-12
- [3] Li X Z, Zhao Y G. Advanced treatment of dyeing wastewater for reuse[J]. Wat. Sci. Tech., 1999,39(10-11):249-255
- [4] 赵珏,傅大放,曾苏. 硝基芳香烃废水处理技术研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(5):32-35
- [5] Vera Goloba,Aleksandra Vinderb, Marjana Simonic. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents [J].Dyes and Pigments,2005, 67,93-97
- [6] Olcay Tunay, Isik Kabdasli, Gulen, Eremektar, et al. Color removal from textile wastewaters [J].Wat. Sci. Tech., 1996,34(11):9-16
- [7] Walker G M, Weatherley L R. COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2001, 84,125-131
- [8] Lin S H, Chen M L. Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse[J].Wat., Res.,1997,31(4):868-876
- [9] Lin S H, Peng C F. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge[J].Wat., Res., 1996,30(3): 587-592
- [10] 沙耀武,赵文超.含硝基苯或硝基氯苯的废水处理研究[J].精细化工,1996,13(5):57-58
- [11] 张耀煌,郦长瑞.乳状液膜法处理硝基苯废水的研究[J].环境污染与防治,2002,24(2):95-97
- [12] 黄晓东,徐寿昌.用芬顿试剂预氧化提高硝基苯废水的可生化性[J].江汉石油学院学报,1994,16(3):75-78
- [13] 杨文忠,陈弋,王海峻. Fenton 试剂和紫外光联合作用处理硝基苯废水[J].南京化工大学学报,1998,20(1):24-27

- [14] 赵军.O₃ 氧化处理苯胺、硝基苯废水的试验研究[J].环境保护科学,1997, 23(3): 45-48
- [15] Lin S H, Chen M L. Purification of textile wastewater effluents by a combined Fenton process and ion exchange[J].Desalination, 1997,109: 121-130
- [16] Li X Z, Zhang M. Decolorization and biodegradability of dyeing wastewater treated by a TiO₂-sensitized photo-oxidation process [J].Wat. Sci. Tech., 1996,34(9): 49-55
- [17] 郭香会,李劲.脉冲放电等离子体处理硝基苯废水的实验研究[J].电力环境保护,2001,17(2): 37-39
- [18] 王永广,杨剑锋.铁碳还原技术在工业废水处理中的研究与应用[J].环境污染治理技术与设备,2002,3(4): 69-72
- [19] 张亚静,应金英,陈晓锋.铁碳内电解法处理印染废水[J].环境污染与防治,2000, 22(5):33-37
- [20] 周培国,傅大放.铁碳还原工艺研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2001, 2(4):18-23
- [21] 孙哲,郭维华,张静.混杂滤料处理印染废水的试验研究[J].哈尔滨建筑大学学报 1996,29(2): 57-60
- [22] 刘少敏.铁碳还原-催化氧化组合工艺处理染料废水的探讨[J].淮南工业学院学报,2002,22(1): 40-44
- [23] 董万里,王立轩,陈锋昌.铁碳还原-混凝工艺处理洗涤剂废水[J].黄金学报,2001, 3(3): 238-240
- [24] 姚培正,岳贝贝,常晓昕,等.铁屑-活性炭内电解法处理废水研究[J].环境科学研究,1994, 7(3):54-59
- [25] 郭炳仁、王公举.利用铁屑处理石油化工废水 [J].石油化工环境保护,1995,(1):16-18
- [26] 雍文彬,孙彦富,陈震华,等.铁屑铁碳还原法处理农药废水的研究[J].环境污染防治设备与技术,2002,3(3): 86-88
- [27] 顾毓刚,黄雪娟,刘东航.内电解法处理工业废水技术的试验[J].上海环境科学,1998,17(3): 26-27
- [28] Smith E.H. Uptake of Heavy Metals in Batch System by a Recycled Iron – bearing

- Material[J]. Water Res.1996, 30(10): 2424
- [29] 张德胜,高廷耀,李国建,等.铁碳还原水处理的实验研究[J].中国给水排水,1998, 14(3): 5-7
- [30] 傅金祥,赵玉华,范茂军,等.微电解消毒工艺的影响因素研究[J].中国给水排水,2001,17(11): 5-7
- [31] 张穗生,陈刚,王金泉.混合微电解技术用于印染废水处理[J].中国给水排水,2002,18(5): 77-79
- [32] 詹朝晖,杨晓松,成巧云,等.转动式微电解方法处理染料废水的研究[J].湖南有色金属,2001,17(2): 39-41
- [33] 李天成,李鑫钢,王大为,等.一种处理含重金属有机废水的新工艺[J].化工进展,2002,21(8):604-606
- [34] 罗凡,叶南圣,吴峰,等.还原铁粉/紫外光体系对活性艳红 X-3B 溶液的脱色[J].环境污染与防治,1999,21(5): 1-4
- [35] 周丹娜,吴峰,邓南圣.不同铁盐的光解对水溶性染料溶液的脱色研究[J].水处理技术,1998,24(3):157-161
- [36] 赵德明,史惠祥,汪大翠.Fe-C 还原法+H₂O₂ 组合工艺处理对氯硝基苯废水[J].城市环境与城市生态,2002,15(1):32-34
- [37] 白天雄,赵仁兴,郝瑞霞,等.碱性和弱酸性染料混合废水处理[J].化工环保,2000,20(3): 21-23
- [38] 许保玖,龙腾锐.当代给水与废水处理原理[M].高等教育出版社,2000
- [39] 王宝泉,方正.厌氧酸化法的启动及控制因素的探讨[J].西安建筑科技大学学报,1997,29(2):142-146
- [40] 朱文亭,颜玲.污水的水解(酸化)-好氧生物处理工艺[J].城市环境与城市生态,2000,13(5):43-48
- [41] 沈耀良,王宝贞.水解酸化工艺及其应用研究[J].哈尔滨建筑大学学报,1999,32(6):35-39
- [42] 芮尊元,阎宁.有机污水的水解-好氧处理技术[J].环境保护,2000,(1):12-14
- [43] 钱旭红.有机化学,化学工业出版社,1999