

# Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系预处理三硝基间苯二酚铅生产废水

殷浩翔<sup>1,2</sup>, 车 坤<sup>3</sup>, 张文超<sup>4</sup>, 刘 杨<sup>1</sup>, 郭 勇<sup>2</sup>, 赖 波<sup>1</sup>

(1. 四川大学建筑与环境学院, 四川成都 610065;

2. 四川大学化学工程学院, 四川成都 610065;

3. 黑龙江北方工具有限公司, 黑龙江牡丹江 157032;

4. 北京首创股份有限公司四川分公司, 四川成都 610065)

**[摘要]** 研究了以零价铁(Fe<sup>0</sup>)为催化剂的Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系对三硝基间苯二酚铅废水的预处理效果,通过对照实验验证了Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系的优越性。UV-Vis光谱分析结果表明,三硝基间苯二酚铅废水中的苯环和硝基均被完全去除。采用SEM-EDS和XRD对反应前后的Fe<sup>0</sup>进行表征,推断反应过程中产生大量Fe<sup>0</sup>的腐蚀产物(如Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、铁的氧化物和氢氧化物等)。通过机理研究发现,Fe<sup>0</sup>的还原作用、臭氧的直接氧化和Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>的催化氧化均对污染物的去除有贡献。系统探究了实验参数对三硝基间苯二酚铅废水处理效果的影响,结果表明:在Fe<sup>0</sup>添加量为30 g/L、初始pH为2、O<sub>3</sub>曝气量为1.0 L/min、反应时间为120 min的条件下,三硝基间苯二酚铅废水的COD去除率达到79%,色度显著降低,B/C从0.09提高至0.53。经过5次连续实验,Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系对三硝基间苯二酚铅废水的COD去除率依然可以达到70%以上。

**[关键词]** 零价铁;起爆药;臭氧氧化;非均相催化;工业废水

**[中图分类号]** X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)04-0119-06

## Pretreatment of lead-2,4,6-trinitroresorcinate styphnate wastewater by Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub> system

YIN Haoxiang<sup>1,2</sup>, CHE Kun<sup>3</sup>, ZHANG Wenchao<sup>4</sup>, LIU Yang<sup>1</sup>, GUO Yong<sup>2</sup>, LAI Bo<sup>1</sup>

(1. College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. College of Chemistry and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 3. Heilongjiang North Tool Co., Ltd., Mudanjiang 157032, China; 4. Sichuan Branch, Beijing Capital Co., Ltd., Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The pretreatment effect of Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub> system with zero-valent iron (Fe<sup>0</sup>) as the catalyst on lead-2,4,6-trinitroresorcinate styphnate wastewater was investigated, and the superiority of the Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub> system was verified by control experiments. The results of UV-Vis spectral analysis showed that both benzene ring and nitro group were completely removed from the wastewater. The Fe<sup>0</sup> before and after the reaction was characterized by SEM-EDS and XRD, indicating that a large amount of Fe<sup>0</sup> corrosion products, such as Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, iron oxide and iron hydroxide, were generated during the reaction. The mechanism study showed that the reduction of Fe<sup>0</sup>, direct oxidation of O<sub>3</sub> and catalytic oxidation of Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub> all contributed to the removal of pollutants. The effects of experimental parameters on the treatment effect of lead-2,4,6-trinitroresorcinate styphnate wastewater were systematically investigated. Under the conditions of Fe<sup>0</sup> dosage of 30 g/L, initial pH of 2, O<sub>3</sub> aeration rate of 1.0 L/min and reaction time of 120 min, the COD removal of lead-2,4,6-trinitroresorcinate styphnate wastewater reached 79%, the chroma was significantly reduced and B/C increased from 0.09 to 0.53. After five consecutive experiments, the COD removal rate of lead-2,4,6-trinitroresorcinate styphnate wastewater by Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub> system still reached more than 70%.

**Key words:** zero valent iron; initiating explosive; ozonation; heterogeneous catalysis; industrial wastewater

三硝基间苯二酚铅(LTNR)是最常用的起爆药之一,其生产过程排出的硝基酚废水浓度高、色度

大、COD高,可生化性极低<sup>[1]</sup>,治理难度较大,被列为重点污染物之一<sup>[2]</sup>。常规的生物处理方法效果不佳,目前针对该类废水的处理方法主要有吸附法<sup>[3]</sup>、光催化氧化法<sup>[4]</sup>、Fenton法<sup>[5]</sup>、臭氧氧化法<sup>[6]</sup>等,但这些方法都存在处理成本高、易产生二次污染等缺点。因此,亟需开发经济、高效并显著提升废水可生化性的处理技术。

零价铁( $\text{Fe}^0$ )作为一种无毒、储量丰富、价格低廉、易于生产和回收的强还原剂,广泛用于水中污染物的去除<sup>[7]</sup>。铁基催化剂常用来催化氧气、臭氧氧化有机污染物,均表现出良好的催化降解能力<sup>[8-10]</sup>。笔者课题组将 $\text{Fe}^0$ 体系与臭氧体系相结合,通过 $\text{Fe}^0$ 生成的 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等产物形成协同体系催化臭氧降解污染物,既克服了催化剂成本高的缺点,又可提升反应体系对污染物的降解效率。

笔者以 $\text{Fe}^0$ 为催化剂、 $\text{O}_3$ 为氧化剂,探究 $\text{Fe}^0/\text{O}_3$

体系对三硝基间苯二酚生产废水的降解效果,对 $\text{Fe}^0$ 添加量、初始pH和 $\text{O}_3$ 曝气量等实验参数进行优化,通过紫外可见光谱(UV-Vis)和催化剂表征,研究 $\text{Fe}^0/\text{O}_3$ 体系的催化氧化机理,并评估了 $\text{Fe}^0$ 的持续催化氧化能力。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器与试剂

还原铁粉( $\text{Fe}^0$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )、磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、六水合氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),成都科龙化工厂;COD专用试剂,兰州连华科技有限公司;以上试剂均为分析纯。实验用水为去离子水。FL-803A臭氧发生器,深圳飞立电器科技有限公司。

实验废水取自某工厂实际生产废水,水质情况见表1。

表1 废水水质  
Table 1 Wastewater quality

| 项目 | COD/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | BOD <sub>5</sub> /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | B/C  | TOC/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | pH   | 色度/倍  | 电导率/( $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) | Pb <sup>2+</sup> /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) | Cl <sup>-</sup> /( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) |
|----|---|---|------|---|------|-------|--|---|--|
| 数值 | 21 895                                  | 2 080   | 0.09 | 6 590                                   | 1.51 | 4 000 | 4  | 3.98  | <0.1   |

### 1.2 实验方法

取200 mL水样加入到400 mL平底烧杯中,用质量分数为30%的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $\text{NaOH}$ 溶液调节pH到预定值,待pH稳定后向烧杯中加入 $\text{Fe}^0$ 颗粒;同时打开臭氧发生器,安装曝气装置并调节转子流量计至预设值。设定恒温水浴锅温度为25℃,搅拌器转速为300 r/min。反应开始后在预设时间内取样分析,调节pH至8.0~8.5以去除水样中的 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ ,消除其对后续测定COD的影响。

### 1.3 分析方法

紫外可见光谱分析采用UV-1700紫外可见分光光度计(日本岛津); $\text{Fe}^0$ 颗粒表面形貌及主要元素组成采用X-MaxN50型电镜(SEM)和SU8010能谱(EDS)(日本日立)进行分析;反应后 $\text{Fe}^0$ 表层的晶体结构采用D/max-rA粉末X-射线衍射仪(XRD)(日本理学)分析。

COD采用5B-1(V8)快速测定仪(中国连华科技)测定;生化需氧量采用LL-IS型BOD-Q水质测定仪(重庆中科德馨环保科技有限公司)测定;TOC(总有机碳)采用TOC-TN测定仪(日本岛津)测定;

总铁和溶解性铁采用AA-6880FAG原子吸收分光光度计(日本岛津)测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对照实验

为考察 $\text{Fe}^0$ 与 $\text{O}_3$ 之间的协同作用,设置5组对照实验:(a) $\text{Fe}^0$ 、(b) $\text{O}_3$ 、(c) $\text{Fe}^0$ /空气、(d) $\text{Fe}^0/\text{O}_3$ 、(e) $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 。其中,原水COD为21 895 mg/L, $\text{O}_3$ 曝气速率为1.0 L/min,初始pH为2,温度为25℃, $\text{Fe}^0$ 添加量为30 g/L, $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 体系中 $\text{Fe}^{2+}$ 质量浓度为9.6 g/L,相当于 $\text{Fe}^0/\text{O}_3$ 体系中出水的总铁离子浓度。比较了不同反应体系对COD和TOC的去除率,结果见图1。

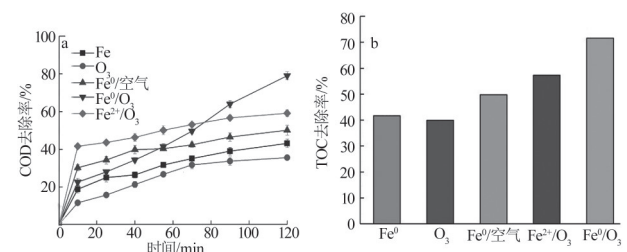


图1 不同反应体系对COD(a)和TOC(b)的去除率

Fig. 1 Removal rates of COD(a) and TOC(b) by different systems

如图1(a)所示,反应120 min后,5组体系中COD去除率由高到低依次为Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>(79%)>Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub>(59.1%)>Fe<sup>0</sup>/空气(50.1%)>Fe<sup>0</sup>(43.1%)>O<sub>3</sub>(35.6%),以Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系对废水COD的去除效果最佳。反应前70 min,Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系的COD去除率明显低于Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub>体系,原因可能在于:Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系中,Fe<sup>0</sup>的腐蚀产物(主要为Fe<sup>2+</sup>)可用于催化臭氧产生氧化能力更强的自由基,但Fe<sup>0</sup>腐蚀产物生成缓慢;与此相反,Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub>体系在反应开始时一次投入大量Fe<sup>2+</sup>,因此70 min前Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub>体系的催化氧化作用远大于Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系。反应时间超过70 min后,Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系生成大量Fe<sup>0</sup>腐蚀产物,催化氧化能力增强,COD去除率大于Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub>体系的去除率。Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系效果优越可归因于Fe<sup>0</sup>及其腐蚀产物协同催化O<sub>3</sub>氧化降解污染物。

由图1(b)可知,5个体系中以Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系对废水TOC的去除率最高,为71.6%。Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系对污染物不仅有良好的去除效果,还可将污染物中的有机碳高效转化为无机碳,表现出很高的矿化率。

## 2.2 UV-Vis 光谱分析

三硝基间苯二酚铅生产废水中的污染物主要由含苯环结构的化合物和硝基化合物等组成,其表现颜色为黄色,降解效果可通过UV-Vis图谱分析。图2为最佳反应条件下,190~500 nm范围内原水与出水的UV-Vis光谱谱图。

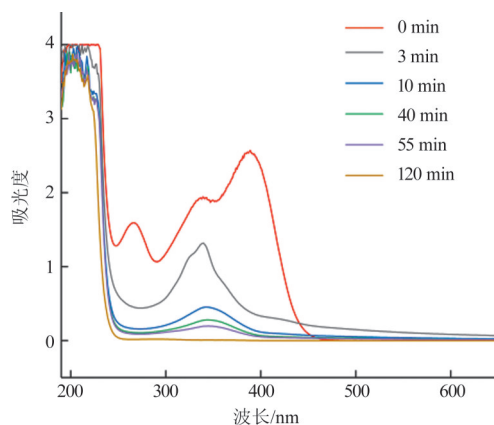


图2 Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系处理废水过程中紫外可见光谱的变化

Fig. 2 Changes of UV-Vis spectra in wastewater treatment by Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub> system

由图2可知,废水中的主要紫外吸收峰位于270、330 nm处。据报道,270 nm处的吸收峰对应于苯环<sup>[11]</sup>,330 nm处的吸收峰对应硝基(-NO<sub>2</sub>)<sup>[12]</sup>。从图2可以看出,反应3 min后270 nm处的吸收峰完

全消失,表明Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系具有很高的活性,能在短时间内破坏污染物的苯环。此后随着反应继续进行,330 nm处的吸收峰也逐渐下降,出水色度大幅降低。最终反应进行到120 min时,UV-Vis光谱已无明显吸收峰,说明水中的特征污染物几乎被完全去除。

## 2.3 SEM-EDS及XRD表征

采用SEM-EDS对反应前后的Fe<sup>0</sup>颗粒进行形貌及化学元素分析,如图3(a)~(c)所示。

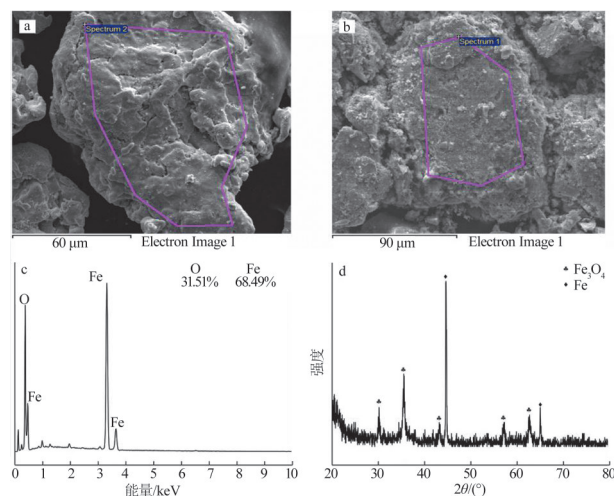


图3 SEM(a,b)、EDS(c)及XRD图谱(d)

Fig. 3 SEM(a,b), EDS(c) and XRD patterns(d)

由图3可见,反应前Fe<sup>0</sup>表面光滑且呈现海绵状,反应后Fe<sup>0</sup>表面变得粗糙,腐蚀程度加重。反应后Fe<sup>0</sup>表面的O、Fe元素质量分数分别为31.51%、68.49%,表明反应过程中Fe<sup>0</sup>表面生成铁的氧化物或氢氧化物。

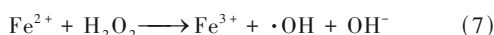
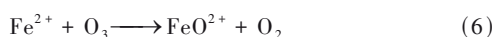
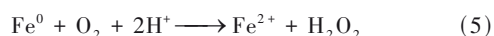
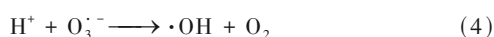
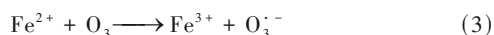
为进一步确定腐蚀产物成分,对反应后的Fe<sup>0</sup>进行XRD分析,结果如图3(d)所示。可见反应后的Fe<sup>0</sup>以Fe为主,还有一部分Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,说明反应过程中Fe<sup>0</sup>颗粒表面被氧化。

## 2.4 机理研究

基于上述实验及表征结果,对Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系可能的反应机理进行探究。推断反应体系中至少存在3种污染物降解途径,分别为O<sub>3</sub>的直接氧化作用、Fe<sup>0</sup>还原作用、Fe<sup>0</sup>及其腐蚀产物与臭氧的协同催化氧化作用。臭氧具有氧化性,可与大多数显色基团反应,脱色效果显著;同时臭氧也能与不饱和有机物反应生成醛、酮、羧酸等有机物<sup>[13]</sup>,因此单独的臭氧可直接氧化分解部分有机污染物。Fe<sup>0</sup>还原作用是将电

子传递给溶液中的 $H^+$ 生成 $[H]^{[14]}$  [如式(1)、式(2)所示]; $[H]$ 可与三硝基间苯二酚铅及其中间产物发生加成反应,有利于臭氧进一步氧化降解。

由EDS-SEM和XRD表征结果可知,反应后的 $Fe^0$ 发生严重腐蚀,其表面生成复杂腐蚀产物(铁氧化物和氢氧化物)。同时随着反应的进行溶液中总铁含量持续上升,溶解性铁浓度降低。该现象和表征结果相互印证:反应过程中 $Fe^0$ 被腐蚀生成 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、铁的氧化物和氢氧化物等腐蚀产物。 $Fe^0$ 及其腐蚀产物可以催化臭氧产生氧化性更强的自由基(如 $\cdot OH$ )<sup>[15]</sup>;  $Fe^{2+}$ 可与臭氧反应生成 $O_3^{\cdot -}$ ,  $O_3^{\cdot -}$ 在酸性条件下分解为 $\cdot OH$ 和 $O_2$  [见式(3)、式(4)];生成的 $O_2$ 可与 $Fe^0$ 体系发生类Fenton反应<sup>[16]</sup> [式(5)~式(7)]。



## 2.5 $Fe^0/O_3$ 体系参数优化

### 2.5.1 $Fe^0$ 添加量

在污水 COD 为 21 895 mg/L、臭氧曝气速率为 1.5 L/min、初始 pH 为 1.5、温度为 25 °C、反应时间为 120 min 条件下,考察  $Fe^0$  添加量(0、10、20、30、40、50 g/L)对  $Fe^0/O_3$  体系降解效果的影响,结果见图 4。

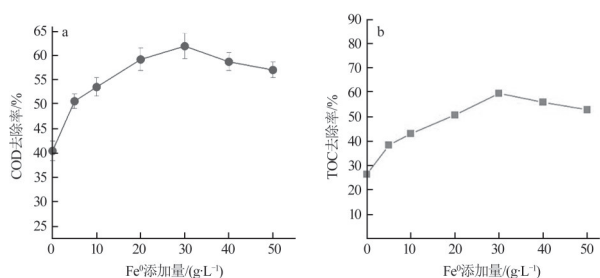


图 4  $Fe^0$ 添加量对 COD(a)、TOC(b)去除率的影响

Fig. 4 Effect of  $Fe^0$  dosage on removal rates of COD(a) and TOC(b)

由图 4(a)可见,随着  $Fe^0$  增加,COD 去除率显著增加。当  $Fe^0$  添加量达到 30 g/L 时,继续增加  $Fe^0$  后 COD 去除率未继续增大。

单独臭氧对 COD 的去除率较低,是由于单独臭氧存在时臭氧利用率低,氧化能力不足,难以降解部

分稳定性较强的有机污染物<sup>[17]</sup>。随着  $Fe^0$  的增加, $Fe^0$  与污染物接触的表面积增大,反应活性点位增加,有利于污染物降解,这与 Yue YUAN 等<sup>[18]</sup>的研究结果相符。 $Fe^0$  增多可以促进  $Fe^0$  腐蚀产物(如  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , 铁的氧化物和氢氧化物等)的产生,催化臭氧氧化降解污染物<sup>[17]</sup>。然而,当  $Fe^0$  增至 50 g/L 时,COD 去除率未继续上升,甚至出现下降,其原因可能是  $Fe^0$  会产生过多  $Fe^{2+}$ ,与污染物竞争  $\cdot OH$ <sup>[19]</sup>,导致 COD 去除率略有下降。

由图 4(b)可见,TOC 去除率的变化趋势与 COD 去除率类似,当  $Fe^0$  添加量为 30 g/L 时,TOC 去除率达到最高。因此,  $Fe^0/O_3$  体系最优  $Fe^0$  添加量选择 30 g/L。

### 2.5.2 初始 pH

pH 是臭氧体系的重要影响因素,与臭氧利用率显著相关<sup>[20]</sup>。在臭氧曝气速率为 1.5 L/min、 $Fe^0$  添加量为 30 g/L、反应时间为 120 min 的条件下,考察初始 pH 对  $Fe^0/O_3$  体系降解效果的影响,结果见图 5。

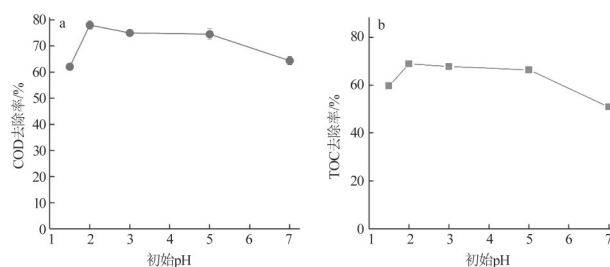


图 5 初始 pH 对 COD(a)、TOC(b)去除率的影响

Fig. 5 Effect of initial pH on removal rates of COD(a) and TOC(b)

图 5(a)中,初始 pH 为原水 pH(1.5)时,COD 去除率为 62%;初始 pH 为 2 时,COD 去除率升至 78%;相比于原水 pH,当初始 pH 增至 3、5 时,COD 去除率均有所上升。但初始 pH 为碱性时, $Fe^0/O_3$  体系的处理效果大幅下降。初始 pH 较低的条件( pH 为 2~5), $Fe^0/O_3$  体系对污染物有较高的去除率。这是因为较低的 pH 可以提供大量  $H^+$ ,与  $Fe^0$  反应生成大量腐蚀产物( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ),并使溶液 pH 上升,此时反应体系的臭氧分解能力增强<sup>[21]</sup>。同时,这些腐蚀产物可以有效催化臭氧产生大量活性自由基,高效降解水中污染物,提高 COD 去除率。随着 pH 继续提高,溶液中  $H^+$  减少,臭氧催化氧化过程受到抑制,故 COD 去除率下降。然而,pH 过低时(pH<2.0) COD 去除率也相对较低,原因可能在于:(1)溶液中存在

过量H<sup>+</sup>,Fe<sup>0</sup>的还原作用对污染物的去除占主导地位;(2)过多的H<sup>+</sup>导致大量Fe<sup>2+</sup>产生,这些Fe<sup>2+</sup>与污染物竞争·OH,从而使COD去除率下降<sup>[19]</sup>。

图5(b)中,初始pH为2时TOC去除率最高,达到70%。初始pH为2时Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系可实现污染物的高效去除和矿化,后续实验选取初始pH为2。

### 2.5.3 O<sub>3</sub>曝气量

在Fe<sup>0</sup>添加量为30 g/L、初始pH为2、反应时间为120 min的条件下,探讨O<sub>3</sub>曝气量对Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系降解效果的影响,结果见图6。

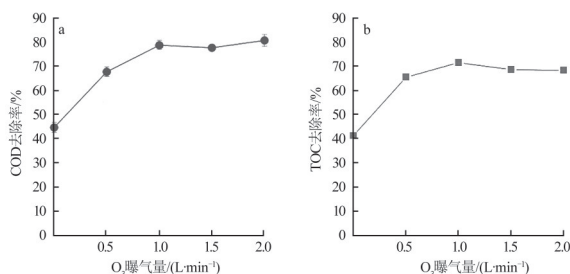


图6 O<sub>3</sub>曝气量对COD(a)、TOC(b)去除率的影响

Fig. 6 Effect of O<sub>3</sub> aeration rate on removal rates of COD(a) and TOC(b)

由图6(a)可见,O<sub>3</sub>曝气量为0时反应120 min后COD去除率为45%,随着O<sub>3</sub>曝气量的上升,COD去除率也不断升高;当O<sub>3</sub>曝气量增至1.0 L/min时,反应120 min后COD去除率增至79%。继续增加O<sub>3</sub>曝气量,COD去除率上升不明显。O<sub>3</sub>曝气量较低时,体系中Fe<sup>0</sup>的还原作用占主导,COD去除率不高。随着O<sub>3</sub>曝气量提高,Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系对污染物的直接氧化能力增强;同时产生更多·OH降解污染物。O<sub>3</sub>曝气量达到1.0 L/min及以上时,溶液中的O<sub>3</sub>达到饱和,此时O<sub>3</sub>曝气量不再是污染物降解的限制因素<sup>[17]</sup>,提高曝气量不会明显增加COD去除率。由图6(b)可见,O<sub>3</sub>曝气量从0增至1.0 L/min,TOC去除率由41%迅速提高至71%并达到最高。Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系中O<sub>3</sub>曝气量对COD、TOC的去除效果保持一致。综上,确定最佳O<sub>3</sub>曝气量为1.0 L/min。

在上述最佳反应条件下,Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系可将废水色度降至低值,B/C提高至0.53,大大提高生化性,为后续生化反应提供条件。

### 2.6 Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系中Fe<sup>0</sup>的稳定性

为评估Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系中Fe<sup>0</sup>的稳定性,进行5次连续实验,每次实验后用磁铁回收Fe<sup>0</sup>颗粒,去离子水冲洗3次,于真空干燥机中烘干后称重。结果表明,

Fe<sup>0</sup>循环利用情况下,COD去除率均能达到70%以上,未见明显下降,说明Fe<sup>0</sup>在该体系的稳定性较好,可重复利用。但反应过程中Fe<sup>0</sup>消耗量较大,每次循环实验后Fe<sup>0</sup>剩余量在51%~59%。该项数据可为实际工程应用提供理论指导。

## 3 结论

(1)对照实验结果表明,COD去除率由高到低的体系依次为Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>>Fe<sup>2+</sup>/O<sub>3</sub>>Fe<sup>0</sup>/空气>Fe<sup>0</sup>>O<sub>3</sub>,Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系具有明显优势。

(2)Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系降解三硝基间苯二酚铅生产废水的途径主要有Fe<sup>0</sup>还原作用,臭氧直接作用于污染物,Fe<sup>0</sup>腐蚀产物催化臭氧产生羟基自由基氧化降解污染物。

(3)Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系最优反应条件:Fe<sup>0</sup>添加量为30 g/L、初始pH为2、O<sub>3</sub>曝气量为1.0 L/min、反应时间为120 min。在最佳反应条件下,Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>体系能大幅降低废水色度,提高出水的可生化性(B/C为0.53),为进一步生化处理提供良好的条件。

(4)在连续5次重复实验中,COD去除率均能达到70%以上,表明Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>中Fe<sup>0</sup>的稳定性较好,可实现重复利用。

## 参考文献

- [1] 王海业. 内电解法处理三硝基间苯二酚铅废水的研究[D]. 重庆:重庆大学,2010.  
WANG Haiye. Study on treatment of lead 2,4,6-trinitroresorcinol wastewater internal electrolysis[D]. Chongqing:Chongqing University,2010.
- [2] QIAO Xingxing, YU Kai, XU Jianying, et al. Engineered nanoscale schwertmannites as Fenton-like catalysts for highly efficient degradation of nitrophenols[J]. Applied Surface Science, 2021, 548: 149248.
- [3] 陈海英,刘杰民,袁司夷,等. 核壳结构Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C粒子在UV-Fenton氧化去除VOCs过程中的吸附-催化作用[J]. 工程科学学报,2017,39(8):1166-1173.  
CHEN Haiying, LIU Jiemin, YUAN Siyi, et al. Fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C core-shell particles and its application in UV-Fenton oxidize removal of VOCs[J]. Chinese Journal of Engineering, 2017, 39(8):1166-1173.
- [4] 孙秀云,段传玲,应盈,等. TiO<sub>2</sub>光催化降解2,4,6-三硝基间苯二酚机理初探[J]. 爆破器材,2008,37(3):1-3.  
SUN Xiuyun, DUAN Chuanling, YING Ying, et al. Primary research on the photocatalytic degradation mechanism of 2,4,6-trinitroresorcinol[J]. Explosive Materials, 2008, 37(3):1-3.
- [5] 李永连. 铁碳-Fenton法强化预处理邻硝基对甲苯酚废水[J]. 工

- 业水处理, 2021, 41(5): 99-103.
- LI Yonglian. Enhanced pretreatment of 2-nitro-paracresol wastewater by Fe/C-Fenton process[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(5): 99-103.
- [6] 孔涛, 任诺, 陈春茂, 等. 多金属氧化物催化臭氧氧化有机污染物的研究进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(7): 1-18.
- KONG Tao, REN Nuo, CHEN Chunmao, et al. Research progress of catalytic ozonation of organic contaminants by poly-metallic oxides [J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(7): 1-18.
- [7] LI Jinxiang, QIN Hejie, GUAN Xiaohong. Premagnetization for enhancing the reactivity of multiple zerovalent iron samples toward various contaminants [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(24): 14401-14408.
- [8] ZIYLAN A, INCE N H. Catalytic ozonation of ibuprofen with ultrasound and Fe-based catalysts[J]. Catalysis Today, 2015, 240: 2-8.
- [9] CANO QUIROZ A, BARRERA-DÍAZ C, ROA-MORALES G, et al. Wastewater ozonation catalyzed by iron [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(5): 2488-2494.
- [10] HUANG Ruihuan, YAN Huihua, LI Laisheng, et al. Catalytic activity of Fe/SBA-15 for ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 106(1/2): 264-271.
- [11] LAI Bo, ZHOU Yuexi, QIN Hongke, et al. Pretreatment of wastewater from acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) resin manufacturing by microelectrolysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 179: 1-7.
- [12] JI Fangzhou, YIN Haoxiang, ZHANG Heng, et al. Treatment of military primary explosives wastewater containing lead styphnate (LS) and lead azide (LA) by  $mFe^0$ -PS- $O_3$  process[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 188: 860-870.
- [13] 安家驹. 实用精细化工辞典[M]. 2版. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 890.
- [14] 陈砚田, 郗晗彤, 张胤杰, 等. 还原氧化石墨烯负载零价铁的合成及对 TNT 废水处理[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(8): 1836-1842.
- CHEN Yantian, QIE Hantong, ZHANG Yinjie, et al. Synthesis of reduced graphene oxide supported zero-valent iron and its treatment of TNT wastewater[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2020, 41(8): 1836-1842.
- [15] 杨彬, 杨文斌, 文志潘, 等. 催化臭氧氧化印染工业园尾水提标处理研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(12): 64-68.
- YANG Bin, YANG Wenbin, WEN Zhipan, et al. Catalytic ozonation tail water treatment of printing and dyeing industrial park to meet the upgrading emission standard[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(12): 64-68.
- [16] SHIMIZU A, TOKUMURA M, NAKAJIMA K, et al. Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: Roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 201/202: 60-67.
- [17] XIONG Zhaokun, LAI B, YUAN Yue, et al. Degradation of *p*-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size  $Fe^0/O_3$  process ( $mFe^0/O_3$ ): Optimization, kinetic, performance and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 302: 137-145.
- [18] YUAN Yue, LAI Bo, TANG Yunyi. Combined  $Fe^0$ /air and Fenton process for the treatment of dinitrodiazophenol (DDNP) industry wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 1514-1521.
- [19] SUN Yunman, FENG Liu, YANG Lei. Degradation of PCB67 in soil using the heterogenous Fenton process induced by montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 406: 124305.
- [20] 马富军, 李新洋, 宗博洋, 等. 电-多相臭氧催化技术处理金刚烷胺制药废水[J]. 中国环境科学, 2018, 38(10): 3713-3719.
- MA Fujun, LI Xinyang, ZONG Boyang, et al. Study on electrochemical heterogeneous catalytic ozonation process for treatment of amantadine pharmaceutical wastewater [J]. China Environmental Science, 2018, 38(10): 3713-3719.
- [21] AGUSTINA T E, ANG H M, VAREEK V K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2005, 6(4): 264-273.
- [作者简介] 殷浩翔(1998—), 硕士研究生。通讯作者: 刘杨, 博士后, 电话: 13980095535, E-mail: liuyang\_scu@scu.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-02-21(修改稿)