

水中烷基苯磺酸钠的催化氧化处理研究

王效承 许慧平 王玉芬

(太原工业大学环境工程系, 太原 030024)

摘要 研究水中烷基苯磺酸钠的催化氧化过程, 所用氧化剂为 NaClO ; 催化剂为通过实验筛选的“TU”型催化剂。水中烷基苯磺酸钠的催化氧化降解过程用红外光谱作了分析, 同时, 也分析了诸因素对水中烷基苯磺酸钠去除效果的影响规律。研究结果表明, “TU”型催化剂对水中的烷基苯磺酸钠有较好的催化氧化能力, 去除率通常可达 80% 左右, 经催化氧化后, 水中的烷基苯磺酸钠几乎全部被氧化成为简单的无机物和微量的羰基化合物。

关键词 烷基苯磺酸钠, 催化氧化, 废水处理。

由于烷基苯磺酸钠型合成洗涤剂的大量生产、使用、排放以及常规水处理技术的局限, 不仅使地面水、地下水及土壤均遭严重污染, 而且使饮用水的水质也日趋恶化, 进而迫使许多国家修改饮水标准并列专项限制其在饮水中的含量, 故研究和开发经济实用的烷基苯磺酸钠废水处理方法, 具有非常重要的现实意义。

烷基苯磺酸钠属生物难降解物质, 生物处理效果很不理想; 而混凝沉淀、气浮、活性炭吸附、反渗透和超滤等理法, 烷基苯磺酸钠和水分离后的二次污染问题将更为棘手。鉴此, 本文以十二烷基苯磺酸钠废水为处理对象, 进行了催化氧化降解的试验研究, 对其结果作了必要的探讨。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

(1) 试验所用水样为人工配制, 即以一定量的十二烷基苯磺酸钠加适量蒸馏水配成一定浓度的溶液, 避光保存备用。

(2) 氧化剂为 NaClO , 活性氯含量为 5.2%。

(3) 催化剂为自制, 其主要原料为粒状活性炭、 Ni_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O_3 、 $\gamma\text{-MnO}_2$ (自制)、 Ni 的过氧化物 (自制)、 Cu 和 Ni 的氧化物 (自制)、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、4A 分子筛等。

(4) 载体为粒状活性炭

1.2 试验装置及方法

(1) 试验在容量为 500ml 的烧杯与 78HW-1

型恒温磁力搅拌器构成的完全混合式间歇反应器内进行。

(2) 在盛有已知浓度的烷基苯磺酸钠溶液的烧杯内, 依次加入一定量的催化剂和氧化剂, 开启恒温磁力搅拌器, 在预定的反应时间取样测定烷基苯磺酸钠的残留浓度。

(3) 失活催化剂用煅烧或化学法再生。

1.3 分析方法

烷基苯磺酸钠: 751 分光光度计

温度: 0—100℃ 工业温度计

pH 值: pH S-2 型酸度计

烷基苯磺酸钠催化氧化后产物: 日产 DS-402G 红外光谱分析仪

2 试验结果

2.1 催化剂的筛选

通过大量试验, 对常规催化剂、附载型催化剂、过渡金属氧化剂、过渡金属氧化物型催化剂以及主催化剂和助催化剂等进行了筛选, 最后认定以 Ni_2O_3 为主要成分的“TU”型催化剂是去除水中烷基苯磺酸钠的最佳催化剂。

2.2 “TU”型催化剂催化性能的测定

(1) 水中烷基苯磺酸钠的空白氧化试验
原水在不加催化剂的条件下, 分别以空气和 NaClO 为氧化剂进行氧化试验, 结果如表 1 所

表 1 空白氧化试验结果

	反应时间(min)					原 水		氧 化 剂	
	20	40	60	80	100	浓度(mg/L)	加量(ml)	种类	加量(ml)
出水浓	100	100	100	100	100	100.0	150	空气	足量
度(mg/L)	382	378	385	378	383	386.5	150	NaClO	1.0

示。

表 1 结果说明,在空白条件下,尽管有氧化剂存在,但水中烷基苯磺酸钠的浓度几乎不变。这说明烷基苯磺酸钠的分子结构比较稳定,没有催化剂的催化作用,氧化剂不能将水中烷基苯磺酸钠直接氧化。

(2)以 NaClO 为氧化剂,在“TU”型催化剂的参与下,水中烷基苯磺酸钠的催化氧化反应速度的测定结果见图 1。

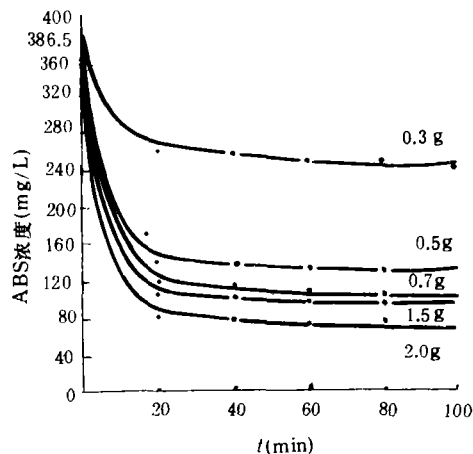


图 1 以 NaClO 为氧化剂在催化剂不同加量下 ABS 浓度随时间的变化

由图 1 可知,在“TU”型催化剂的作用下,水中烷基苯磺酸钠的催化氧化速度逐渐降低,且在 0—20min 的反应时间内,反应速度较快,而在此后的反应时间内,催化氧化速度趋于平缓。同时,在烷基苯磺酸钠的起始浓度相同的条件下,催化剂的投加量越大,起始反应速度亦越大,即催化剂的投加量越大,在同一反应时间的去除速度越大。

2.3 催化剂投加量对催化反应的影响

由正交试验分析结论可知,催化剂投加量对

水中烷基苯磺酸钠催化氧化反应的影响为显著性水平。原水浓度为 386.5mg/L,投加量为 150ml;氧化剂 NaClO 投加量为 1.0ml;“TU”催化剂的投加量分别为 0.3、0.5、0.7、1.0、1.5、2.0g;反应时间为 100min 时的试验结果见图 2。

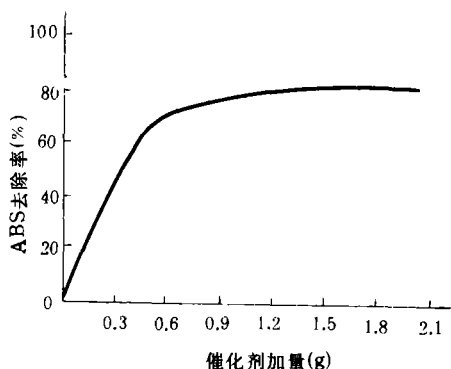


图 2 ABS 去除率随催化剂加量的变化

图 2 说明,烷基苯磺酸钠的去除率随催化剂投加量的增加而增加,当催化剂投加量小于 0.5g 时烷基苯磺酸钠在 0.5—0.7g 之间时,烷基苯磺酸钠去除率的增加速度变缓;当催化剂投加量达 1.0g 以上时,烷基苯磺酸钠的去除率没有显著增加,即此时的催化反应速度与催化剂的投量无关而呈零级反应。

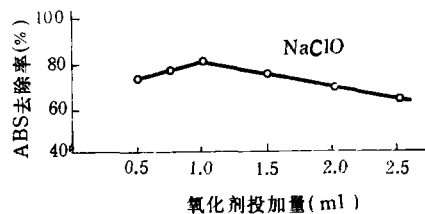


图 3 氧化剂投加量对烷基苯磺酸钠去除率的影响

2.4 氧化剂加量对催化反应的影响

原水浓度为 374.0mg/L,投加量为 150ml;

“TU”型催化剂的投加量为 1.0g;反应时间为 2h;氧化剂 NaClO 的投加量分别为 0.5、0.7、1.0、1.5、2.0、2.5g 时的试验结果见图 3。

图 3 说明,在 NaClO 投加量为 1.0ml 时,烷基苯磺酸钠的去除率最高。

2.5 反应温度对催化反应的影响

原水浓度为 267.5mg/L、投加量为 150ml;氧化剂 NaClO 的投加量为 1.0ml;“TU”型催化剂的投加量为 1.0g;反应时间为 1.5h;反应温度分别为 25、30、40、50、60℃ 时的实验结果见图 4。

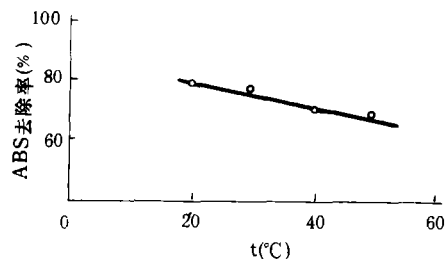


图 4 温度对烷基苯磺酸钠去除率的影响

图 4 说明,以 NaClO 为氧化剂,在“TU”型催化剂的催化作用下,烷基苯磺酸钠的去除率随温度的升高而降低,即在常温状态下的去除效果较好。

2.6 pH 值对催化反应的影响

原水浓度为 386.0mg/L,投加量为 150ml;氧化剂 NaClO 的投加量为 1.0ml;“TU”型催化剂的投量为 1.0g;反应时间为 2h;pH 值分别为 2、4、6、8、10 时的试验结果见图 5。

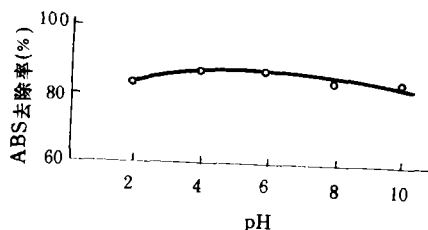


图 5 原水的不同 pH 值对烷基苯磺酸钠去除率的影响

图 5 说明,原水 pH 值的变化对水中烷基苯磺酸钠去除率的影响不大,在 pH=4—8 的范围内,去除效果较好。

2.7 红外光谱分析

为进一步证实“TU”型催化剂的催化氧化效果,对已完成催化氧化过程的反应器出水及相应的原水制样进行了红外光谱分析,结果见图 6。

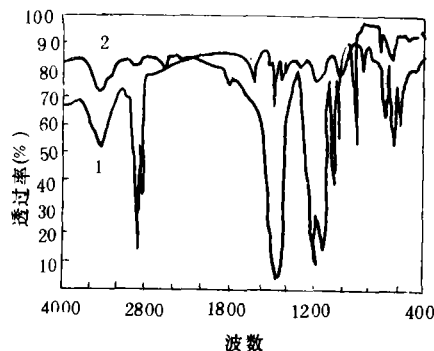


图 6 红外光谱分析图

1. 原水 2. 反应后的水

图 6 结果表明,水中烷基苯磺酸钠的烷基链绝大部分已被氧化分解;其苯环被开环降解且已不复存在;生成物主要为硫酸盐、碳酸盐及微量的羰基化合物。说明水中烷基苯磺酸钠经催化氧化处理后,几乎全部被氧化为简单的无机物和微量的羰基化合物。

3 水中烷基苯磺酸钠催化氧化机理简析

烷基苯磺酸钠的分子结构由烷基链、苯环及磺酸基组成;烷基为疏水基,磺酸基为亲水基且为联接在苯环上的钝化基,故具有非常稳定的分子结构;在一般条件下,不能被空气及 NaClO 等氧化剂直接氧化。利用气浮、混凝沉淀等方法去除水中的烷基苯磺酸钠,是根据其双亲特性,通过改变其表面性质,使之以泡沫的形式而上浮,或与混凝剂形成沉淀而去除。但这仅限于把烷基苯磺酸钠从水中完整地分离出去,作为污染物质的烷基苯磺酸钠并未受到任何破坏而保留下来,二次污染的问题依然存在。催化氧化法可通过有催化剂参与的化学氧化反应来破坏烷基苯磺酸钠的分子结构,进而可达到根除水中烷基苯磺酸钠的目的。

由红外光谱分析的结果可以推断,烷基苯磺

酸钠结构中的烷基链可能通过烷烃→醇→醛→羧酸→ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 的氧化途径,逐步氧化分解为碳酸盐和水;芳环则被氧化开环而生成碳酸盐和水;磺酸基被氧化为 SO_4^{2-} 。

4 用“TU”型催化剂处理实际废水的可能性

以太原洗涤剂厂生产废水为对象的试验结果如下:

(1) 原水 COD_Cr 840mg/L, pH9.86, MBAS 360mg/L。

(2) 处理方法 利用原有的试验装置,取原水 150ml,依次加入“TU”型催化剂 1.0g,氧化剂 NaClO 1.0ml,开启电磁搅拌器并拟定反应时间为 2h,停止搅拌后进行测定。

(3) 处理结果 COD_Cr 的去除率为 84.8%, MBAS 的去除率为 88.3%。据此可知,该催化氧化处理工艺,能有效地处理烷基苯磺酸钠生产厂的高浓度废水。

5 结论

以“TU”型催化剂为核心的催化氧化处理工艺,对水中烷基苯磺酸钠具有极好的去除效果。由于“TU”型催化剂的催化作用,该处理工艺用廉价易得的普通氧化剂,即可把非常稳定的烷基苯磺酸钠彻底氧化分解为无机盐类和水。反应器及催化剂性能的继续深入研究成果,将进一步提高该催化氧化法对水中烷基苯磺酸钠的去除效率。

参考文献

- 1 金子光美.水处理技术.1965,6(9):7
- 2 祁梦兰.环境工程.1988,6(6):34
- 3 Klein S A et al. J. Water Pollution Control Federation. 1963,35(1):100
- 4 Bhattacharyya D et al. J. Water Pollution Control Federation. 1974,46(10):2372

降解有毒的含羞草素和二羟基吡啶化合物的瘤胃细菌

含羞草素(mimosine)是一种非蛋白质氨基酸类毒素[β -(3-hydroxy-4-oxopyridyl)- α -amino-propionic acid],它存在于一种热带、亚热带地区生长的豆科灌木植物银合欢(*Leucaena leucocephala*)中。当反刍动物饲用了银合欢以后,在其瘤胃中产生另外两种有毒的中间代谢产物即 3-羟基-4(1-氢)吡啶酮(3,4 DHP)和它的异构体 2,3-二羟基吡啶(2,3 DHP)。这些毒素物质会致使动物出现甲状腺肿大,脱毛,体衰和生育力减退等中毒症状。然而世界上有些地区的反刍动物饲喂银合欢以后并不引起中毒症状,经研究发现,在其瘤胃微生态系统中栖居有降解这些毒素的瘤胃细菌,从而保护宿主动物免受其害。

笔者从饲喂银合欢以后不出现中毒症状的黄牛瘤胃中分离到 4 株兼性和严格厌氧细菌编号为 BR-1, BR-2,

BR-5 和 BR-7。经过反相离子对高效液相色谱的分析证实,每一株菌都能降解这些毒素,在厌氧条件下,进行单菌培养,3d 分别降解含羞草素 44%—59%, 3,4 DHP 33%—47% 和 2,3 DHP 58%—60%。经过分类鉴定 BR-1 和 BR-2 是乳杆菌属(*Lactobacillus*)的一个新种, BR-5 是牛链球菌(*Streptococcus bovis*), BR-7 是生孢梭菌(*Clostridium sporogenes*)。这些厌氧细菌能够降解含羞草素、3,4 DHP 和 2,3 DHP 等毒素,这在国际和国内是首次报道。另外,据报道有些未定名的需氧真菌和土壤杆菌(*Agrobacterium*)在有氧条件下也能降解 DHP。

中科院微生物所谭蓓英、王旭明
和中国农科院畜牧所汪傲供稿

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

maximum number (MPN) of *Thiobacillus denitrificans*, the maximum denitrification rate, the maximum concentration of oxidizing Na_2S , and sludge loading rate of S^{2-} were $1.1 \times 10^8/\text{g VSS}$, $3.6\text{mg NO}_3^-/\text{g VSS} \cdot \text{h}$, 1750mg/L and $25\text{mg S}^{2-}/\text{gVSS} \cdot \text{d}$, respectively.

Key words: anaerobic- anoxic- aerobic process, municipal wastewater, nitrogen and phosphorus removal, *Thiobacillus denitrificans*.

Study on the Catalytic Oxidation of Na Alkylbenzenesulphonate in Aqueous Solution. Wang Xiaocheng et al. (Department of Environmental Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 43—46

A catalytic oxidation and degradation process of Na alkylbenzenesulphonate (NABS) in aqueous solution was experimentally studied by using NaClO as an oxidant, the type "TU" catalyst selected from a set of experiments, and the IR analysis to monitor the process. The factors affecting the removal of NABS from water were also studied. The results show that the type "TU" catalyst has a better ability to catalytically oxidize NABS in water, generally with a removal of about 80%, and almost all of the NABS in water can be degraded by the catalytic oxidation into simple inorganics and less carbonyl compounds.

Key words: Na, alkylbenzene sulphonate, catalytic oxidation, wastewater treatment.

Effect of Benzoylphenyl Ureas on Non- target Organisms and Their Metabolism in the Organisms.

Liu Guoguang et al. (Department of Chemistry, Henan Normal University, Xinxiang 453002); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 47—50

The reported research results concerning the probable effect of benzoylphenyl ureas on non- target organisms and their absorption, and metabolism in organisms have been reviewed in this paper, which include the effect of the insecticides on terrestrial life (including bees, silkworms and birds) and aquatic life (including fishes, crustaceans and arthropods), and their absorption, and metabolism in animal. It was suggested that the insecticides would not cause evident poisoning and pollution to bees, birds, poultry, cattle and fishes, but they are toxicants to silkworms, crustaceans and arthropods, especially to their larvae.

Key words: benzoylphenyl ureas, ecosystem, terrestrial, aquatic, poultry, cattle, toxicity, absorption, metabolism.

Theories, Methods and Applications about Environmental Carrying Capacity of Reservoir-

induced Resettlement. Xun Houping et al. (Centre of Reservoir- Induced Resettlement Research, Nanjing 210024); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 51—54

Environmental carrying Capacity of reservoir-induced resettlement is an important theory in reservoir-induced resettlement. Its basic theories are that living conditions of human being are restricted by the environment, environmental carrying capacity of reservoir-induced resettlement has a variability depending on the quality and quantity of the affecting factors. Its analysis methods are based on combining macroscopic qualitative analysis with microcosmic quantitative analysis as well as dynamic, primary and secondary, reliability analysis etc. Its theories and methods have been applied successfully in resettlement planning, with good results achieved.

Key words: reservoir-induced resettlement, environmental carrying capacity, resettlement planning.

Application of Bacteria to Monitoring of Environmental Contaminant Toxicity.

Cheng Jingquan et al. (Shenzhen Public Health and Anti-Epidemic Station 518020); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 55—59

This paper deals with a sort of monitoring methods in which germs are used as indicators for biochemical toxicity screening, bacteria growth inhibition, respirometric techniques, bioluminescence microtox, microcalorimetric and mutation test etc.

Key words: toxicity assay, biochemical toxicity screening, bacteria growth inhibition, microtox, microcalorimetric.

A Survey on the Levels of Total Organic Compounds

in Indoor air. Chen Guifu et al. (Wannan Medical College, Wuhu 241001); *Chin. J. Environ. Sci.*, 14(6), 1993, pp. 60—62

The total organic compounds in air of the living rooms of 82 households in both rural and urban areas were determined by monitoring AOD which serves as a synthetic index to show the level of air pollution by total organic compounds. The results showed that the concentration of air borne total organic compounds was $4.87 - 5.05\text{mg/m}^3$ in the rural living rooms, and $3.69 - 4.71\text{mg/m}^3$ in the urban living rooms, and the level of concentration depends on the degree of air pollution. It is also revealed that the increased human activity, smoking, residential volume $< 25\text{m}^3$, room temperature $> 5.0^\circ\text{C}$, wind velocity $< 0.07\text{m/s}$, and ACH < 1.0 are among the factors which raise the concentration of air borne total organic