

H₂O₂-O₃ 氧化法处理染料中间体 H 酸和 1-氨基蒽醌生产废液的研究*

杨志华 祝万鹏 王 利 蒋展鹏

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 研究采用羟基自由基氧化法处理难生物降解染料中间体 H 酸和 1-氨基蒽醌生产废液提高其生物降解性。研究表明, 羟基自由基是一种非常强的氧化剂, 能迅速分解有机物, 改善废水的生物降解性能; 经羟基自由基氧化处理后, 能提高废水的絮凝处理效率。本文还对羟基自由基氧化反应机理作了探讨。

关键词 羟基自由基, 过氧化氢, 臭氧, 染料中间体。

染料工业废水是一种典型的高浓度有机废水。在染料的生产过程中, 广泛使用苯、萘和蒽醌作为原料, 因此, 染料生产废水往往含有大量上述有机物及其衍生物。染料中间体废液中的有机物大多是带有氨基、硝基和磺酸基等取代基的芳香族化合物, 对微生物有强烈的毒性。由于带有磺酸基(—SO₃H)的芳香族化合物易溶于水, 传统的物理化学处理效率很低。所以, 高有机物浓度, 高色度, 高含盐量, 高酸碱度的染料中间体生产废液是目前最难处理的废水之一。

H 酸和 1-氨基蒽醌是染料合成工业中广泛使用的中间体, 它们分别是萘和蒽醌的衍生物。表 1 列出了某染料厂 H 酸和 1-氨基蒽醌的生产过程废母液的主要性质。

表 1 某染料厂 2 种染料中间体废液的性质

项目	H 酸母液	1-氨基蒽醌废液
COD _{Cr} (mg/L)	60000	16000
TOC (mg/L)	12920	3830
BOD ₅ (mg/L)	0	192
Na ₂ SO ₄ (g/L)	250	
色度 (APHA)	1.4 × 10 ⁵	1.5 × 10 ⁵
pH	2.3	12.6

本文主要研究用过氧化氢-臭氧联合氧化法处理 H 酸和 1-氨基蒽醌废液, 以提高它们的可生化性, 减少废液中有机物的水溶性, 为这些废液的混凝沉淀处理和生化处理创造条件。

1 实验装置和测定项目

H₂O₂-O₃ 联合氧化处理废水在直径 5cm, 高 2m 的有机玻璃柱中进行。以 O₂ 作气源, 经臭氧发生器产生的臭氧化气, 由柱下端的布气头进入, 从柱上端流出(尾气); 废水和过氧化氢用恒水头装置由柱上侧口加入, 从柱下端流出, 气液逆流接触。用碘量法测定进出口气体中臭氧浓度, 即可求得臭氧投加量。水质测定项目有: COD_{Cr}、BOD₅(标准法)^[4], 明度(分光光度法)^[2]。

2 实验结果与讨论

2.1 H₂O₂-O₃ 联合氧化处理 H 酸废水

H₂O₂-O₃ 联合氧化处理 H 酸废水, 反应速率在中性条件下最高, 因此, 实验均在 pH=7 条件下进行。

2.1.1 [H₂O₂]/[O₃] 质量比对 COD 去除率影响

O₃ 投加量为 40.0g/L 时, 不同 [H₂O₂]/[O₃] 比对 COD 去除率的影响如图 1 所示。

从图 1 中可以看出, COD 去除率随 [H₂O₂]/[O₃] 的增加而增加, 当 [H₂O₂]/[O₃] ≥ 0.4 时, 增加速度变慢。

设 [O]_T 为总有效氧投加量 (mg/L), 即:

$$[\text{O}]_T = (32/24)[\text{H}_2\text{O}_2] + [\text{O}_3]$$

式中, $[H_2O_2]$ 为 H_2O_2 的投加量(g/L), $[O_3]$ 为 O_3 看出, 随 $[O]_T$ 的增加, 废水的生物降解性能逐渐的投加量(g/L)。

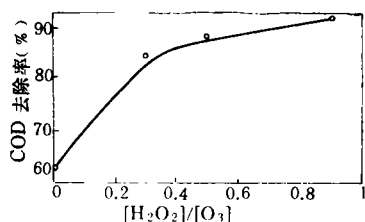


图 1 $[H_2O_2]/[O_3]$ 对 COD 去除率的影响

$\Delta COD/[O]_T$ 和 $[H_2O_2]/[O_3]$ 的关系如图 2 所示。这里, ΔCOD 表示 COD 的绝对去除量。从图 2 中可以看出, 在实验条件下, 当 $[H_2O_2]/[O_3] = 0.1-0.3$ 时, $\Delta COD/[O]_T$ 达到最大(约等于 1)。

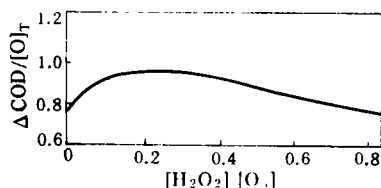


图 2 $[H_2O_2]/[O_3]$ 对 $\Delta COD/[O]_T$ 的影响

$H_2O_2-O_3$ 系统的氧化能力与 $\cdot OH$ 的量有关, 而 $\cdot OH$ 的数量随 H_2O_2 投加量的增加而增加, 从而使 COD 的去除率也随之增加。但是, 当 $[H_2O_2]$ 的量超过一定范围后, 将使废水的 pH 值显著下降, 造成 O_3 分解速度降低, COD 的去除率也随之降低^[3]。因此, $[H_2O_2]/[O_3]$ 必定有一个最佳范围。

$\cdot OH$ 和有机物反应的产物很容易为溶液中的其它氧化剂(如 O_3, H_2O_2 及其分解产物 O_2) 氧化。所以, 羟基自由基能显著提高总的氧化反应效率。

2.1.2 总有效氧投加量 $[O]_T$ 对 H 酸废水处理效果的影响

在 $[H_2O_2]/[O_3] = 0.3$ 的条件下, H 酸废水的 COD 和 TOC 随 $[O]_T$ 投加量变化的情况如图 3 所示; BOD_5/COD 和 $[O]_T$ 的关系见图 4。

图 3 表明, 由于 H 酸废水有机物浓度很高, 采用 $H_2O_2-O_3$ 联合氧化法完全分解其中的有机物, 需要很高的氧化剂投加量。但是, 从图 4 可以

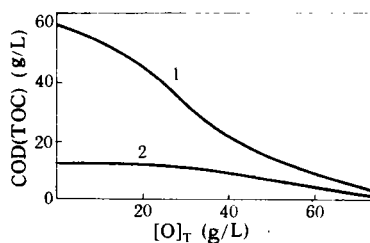


图 3 H 酸废水 COD 和 TOC 与 $[O]_T$ 的关系

1. COD 2. TOC

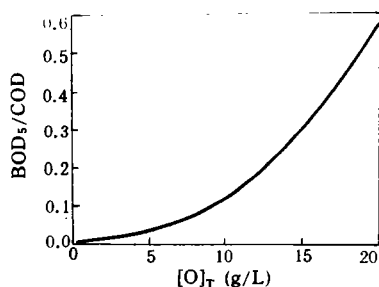


图 4 H 酸废水 BOD_5/COD 与 $[O]_T$ 的关系

改善。当 $[O]_T = 16.1 \text{ g/L}$ ($[H_2O_2] = 4.3 \text{ g/L}$, $[O_3] = 11.8 \text{ g/L}$), 可以认为废水已具有可生化性。因此, 在实践中, 可以首先采用 $H_2O_2-O_3$ 联合氧化法对废水进行预处理, 使废水达到可生化处理的水平, 然后采用生化法作进一步处理。

2.1.3 $H_2O_2-O_3$ 联合氧化处理对后续混凝沉淀处理的影响

对 $H_2O_2-O_3$ 联合氧化处理后的 H 酸废水, 继续在 $\text{pH} = 6.8-8.5$ 条件下用 FeCl_3 进行两级混凝处理实验。第一级和第二级混凝处理 FeCl_3 投加量分别为 15 g/L 和 5 g/L 。实验结果见图 5。

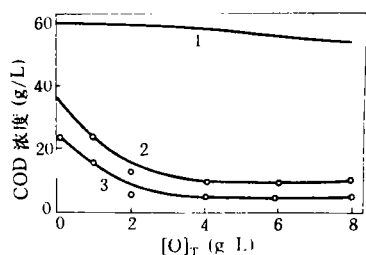


图 5 $[O]_T$ 投加量对混凝沉淀效率的影响

1. 氧化后 2. 一次混凝后 3. 二次混凝后

当 $[O]_T = 3.6\text{g/L}$ 时,再经过两阶段混凝处理度(luminance)表示废水的色度,H 酸废水经 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ 联合氧化及两阶段混凝处理的结果列

表 2 H 酸废水 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ 氧化和 FeCl_3 混凝处理脱色结果

项目	1	2	3	4	5	6
$[O]_T$ 投加量(g/L)	0	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
氧化后明度	0.590	16.21	32.70	50.63	143.3	135.1
一次混凝后明度	0.413	6.32	10.43	17.21	57.10	63.31
明度去除率(%)	30.0	61.1	68.8	66.7	60.0	53.1
二次混凝后明度	0.342	3.14	2.61	3.79	17.2	22.1
明度去除率(%)	17.2	50.2	74.9	78.0	69.8	65.0
总去除率(%)	42.0	80.6	90.0	92.4	87.9	83.6

于表 2 中。从表 2 可以看出, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ 联合氧化处理($[O]_T = 2.0\text{g/L}$)和 FeCl_3 混凝处理总脱色效率可达 90%,比单独混凝处理高 50 个百分点。很显然,经 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ 氧化处理后的有色中间产物更易通过混凝沉淀除去。

2.2 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ 联合氧化处理 1-氨基蒽醌废水

2.2.1 废水生物降解性能的改善

调整 1-氨基蒽醌废液的 $\text{pH} = 7.0$,用 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ 联合氧化法处理。固定 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{O}_3] = 0.3$,则废液的 COD 和 BOD_5 随 $[O]_T$ 投加量变化情况如图 6 所示。从图 6 可知,当 COD 去除率为 35% 时, $[O]_T$ 的投加量仅为 5.4g/L (即 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1.43\text{g/L}$; $[\text{O}_3] = 3.90\text{g/L}$),但 BOD_5/COD 已达到 0.3,可以认为经处理后的水已满足了生化处理的要求。

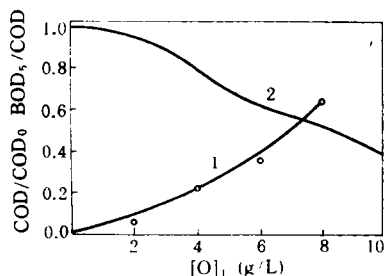


图 6 $[O]_T$ 量对 1-氨基蒽醌废液 BOD_5/COD 的影响
1. BOD_5/COD 2. COD/COD_0

2.2.2 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ 联合氧化和 FeCl_3 混凝处理

1-氨基蒽醌废水经 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ 联合氧化处理后,再用 FeCl_3 进行两级混凝处理, FeCl_3 的投加

量分别为 5g/L 和 2g/L ,实验结果如图 7 所示。当 $[O]_T = 1.25\text{g/L}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.33\text{g/L}$, $[\text{O}_3] = 0.92\text{g/L}$),COD 的去除率可达 90%。经处理后,废水色度的变化如图 8 所示。当 $[O]_T = 1.25\text{g/L}$,色度(以明度计)去除率已达 90%以上。

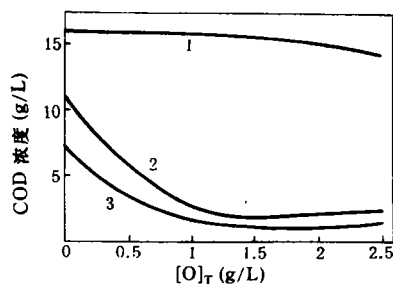


图 7 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ 氧化处理对混凝效果的影响
1. 氧化后 2. 一次混凝后 3. 二次混凝后

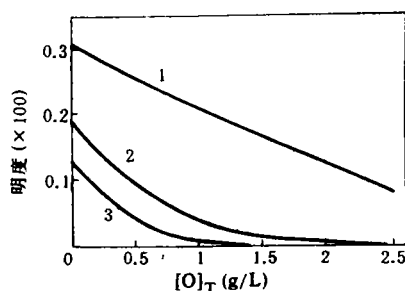


图 8 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-O}_3$ 氧化和 FeCl_3 混凝处理脱色结果
1. 氧化后 2. 一次混凝后 3. 二次混凝后

3 羟基自由基反应机理研究

有机分子的结构直接影响到废水的色度和

生物降解性能。为了研究废水中带磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)的染料中间体在反应过程中结构的变化和官能团的转变,利用薄层色谱(TLC)分离和富集氧化产物,然后用红外光谱仪(IR)来进行结构鉴定。图 9 是纯 H 酸(a)和 3 种不同氧化阶段产物(b、c、d)的红外光谱图。

纯 H 酸的红外光谱图 9(a)清楚地给出了 $-\text{NH}_2$ (3400—3230), $-\text{NO}_2$ (3550—3450)和 $-\text{SO}_3^-$ (1210—1180)等基团的结构信息。

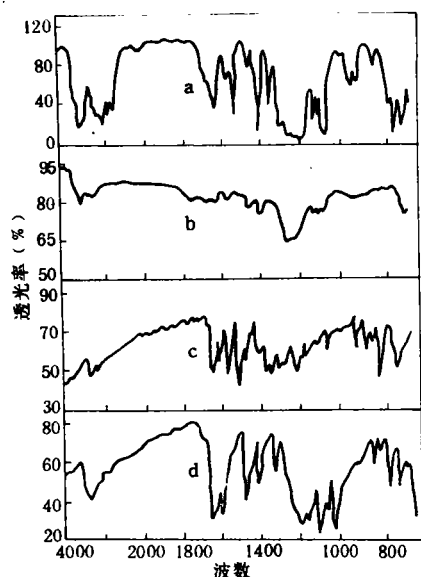
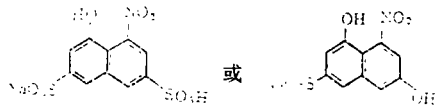


图 9 纯 H 酸(a)和 3 种氧化产品(b、c、d)的红外谱图

图 9(b)指出该氧化产物是带有 $-\text{OH}$ (3450—3100)、 $-\text{NH}_2$ (1350—750)和 $-\text{SO}_3^-$ (1210—1180)基团的芳香化合物。说明 H 酸分子上的 $-\text{NH}_2$ 已被氧化成 $-\text{NO}_2$,推测其结构为:



经薄层色谱分离得到的这种产物颜色很深。

在图 9(c)中,可以发现 $-\text{SO}_3^-$ (1210—1180)基团的吸收峰已经消失,但 $-\text{NO}_2$ 吸收峰仍旧很明显。由于在产物的红外光谱图中没有出现羰基的吸收峰,根据现有理论推测,在这一氧化阶段,芳香环未破裂,这种产物应具有如下结构:

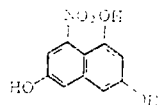
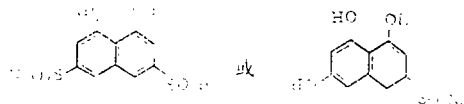


图 9(d)说明,这种氧化产物是带有羟基的萘磺酸,由于未发现氨基和硝基的吸收峰,它的结构可能是:



根据上述分析,羟基自由基和 H 酸发生的部分氧化反应的途径及其产物可用图 10 表示。

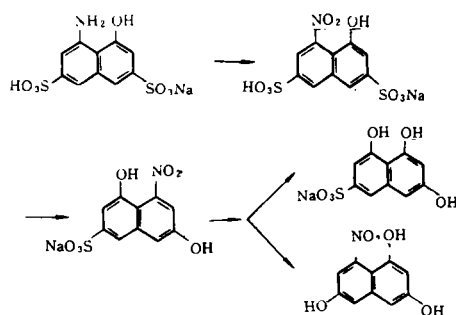


图 10 H 酸部分氧化反应的途径及其产物

4 结论

(1) H_2O_2 诱导臭氧分解生成的羟基自由基能迅速氧化通常不能氧化的染料中间体。反应产物的自氧化可显著地提高氧化效率。

(2)羟基自由基可通过羟基取代反应,消除芳香族化合物的生物毒性,改善废水的生物降解性能。

(3)带磺酸基团的有机物通过和羟基自由基反应,降低了极性和水溶性,因此可以提高传统的混凝沉淀处理的效率。

参考文献

- 1 魏复盛等. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1989: 354—356, 362—365
- 2 美国公共卫生协会. 水和废水标准检验法. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 54—60
- 3 Hoigne J et al. . Water Research. 1976, 10: 377—386

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

Semiconductor Photocatalytic Degradation of Anionic Sodium Dodecylbenzenesulphonate in Aqueous Solutions. Jiang Weichuan and Wang Qiquan (Dept. of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(6), 1994, pp. 1—3

Anionic sodium dodecylbenzenesulphonate (DBS) can be photodegraded in aqueous suspension of TiO_2 powder by irradiation with a 300W high pressure mercury lamp. The photocatalytic ability of anatase and rutile TiO_2 in the solutions at different pH values has been studied. The effects of adding H_2O_2 and Cu^{2+} on the photodegradation have also been discussed. The results show that anatase TiO_2 has a more efficiently catalytic ability than rutile TiO_2 . H_2O_2 can reduce the rate of degradation in a basic solution. Cu^{2+} can increase the rate of degradation in an acidic solution.

Key words: semiconductor, photocatalysis, sodium dodecylbenzenesulphonate.

Application of the H_2O_2 - O_3 Process for the Treatment of Wastewaters from the Production Process of Naphthalene-sulfonate and Anthraquinone Sulfonic Acid Dye Intermediates. Yang Zhihua, Zhu Wanpeng et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(6), 1994, pp. 4—7

A H_2O_2 - O_3 process in which hydroxyl free radical ($\text{OH}\cdot$) is generated and acts as a non-selectively strong oxidizer was developed and applied to treating refractory wastewaters from the production process of naphthalenesulfonate and anthraquinone sulfonic acid dye intermediates before a biological treatment. It was found that this treatment process could quickly decompose refractory organics in the wastewaters and had a higher ability to improve their biodegradabilities than other conventional methods. Thus treated wastewaters could also be coagulated and flocculated more effectively. It is also found that some groups of the aromatic compounds in the effluents from this treatment process were substituted with one or more OH groups, indicating that the decomposition of organics in the treatment with this newly developed process may follow a hydroxyl free radical mechanism.

Key words: dye intermediates, wastewater treatment, O_3 , H_2O_2 , hydroxyl free radical, biodegradability.

Study on the Microbial Film Immobilization Methods for Preparing the Biosensors for Rapid BOD Determination. Liu Baohong et al. (Dept. of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(6), 1994, pp. 8—11

Several physical and chemical methods, such as the sodium alginate-calcium chloride embedding process, the cellulose acetate sandwiching process and the bovine serum albumen-glutaraldehyde cross-linking process, were used to prepare the immobilized microbial films which were then combined with an oxygen electrode to make the newly developed biosensors for rapid BOD determination. The tests were carried out for the effects of different films on the performances of electrode, including its response sensitivity, linearity ranges, response time, stability and life-time. The performances of the biosensors which were formed under different process conditions such as pH values, temperatures, cross-linking agents and the amounts of embedding agents used were also compared. The results show that the biosensors prepared with the cross-linking process have the most preferred performances, including an electrode life-time of up to 40 days, a BOD determination time of 10 to 15 minutes, and the reproducibility and accuracy of determinations both in compliance with the requirements of standard BOD determination.

Key words: biosensor, biological oxygen demand (BOD), microbial electrode.

Formation of Hydrogen Peroxide in Gaseous Phase and the Determination of Its Atmospheric Concentrations. Zhang Jianbo and Tang Xiaoyan (Center for Environ. Sci., Peking University, Beijing 100871); *Chin. J. Environ. Sci.*, 15(6), 1994, pp. 12—15

Studies on the formations of H_2O_2 and organic hydrogen peroxides in the HC- NO_2 -dry air systems were carried out in an indoor smog chamber. The results from simulated experiments show that the maximum concentrations of H_2O_2 formed are directly proportional to the initial concentrations of hydrocarbons (HC)₀; H_2O_2 is formed by following a similar rule to that of ozone (O_3), and the ratio of (O_3)_{max} / (H_2O_2)_{max} decreases with increasing (HC)₀. In the system of ethylene or pentane, the ratio of H_2O_2 to total hydroperoxides (THP) is about 0.6; and in the system of propylene, more organic hydrogen peroxides are formed with extending irradiation time. The results from atmospheric monitoring show that the formation of H_2O_2 is dependent on emission of pollutants, sunshine and temperature, and it has a lower concentration in both morning and evening and a peak concentration occurred after noon, following a daily change pattern similar to that of ozone. The atmospheric H_2O_2 was found to have a maximum concentration of 1.3×10^{-9} in spring and of 0.64×10^{-9} in autumn as monitored in Beijing in 1991.

Key words: hydrogen peroxide, simulated