

Fe²⁺-H₂O₂法处理 DSD 酸生产氧化母液的研究*

祝万鹏 杨志华 王 利 杨吉生

(清华大学环境工程系, 北京 100084)

摘要 为改善 DSD 酸氧化母液的可生化降解性, 将废液先用有机絮凝剂 TS-1(一种季胺盐)处理, TS-1 的投加量为 3g/L, 其后用 Fe²⁺-H₂O₂法氧化, Fe²⁺和 H₂O₂的量分别为 150mg/L, 7g/L, 废液 COD 和色度的去除率分别可达 64% 和 62%。经处理后的废水, 其 BOD₅/COD≈0.3, 可以认为已达到生化处理的要求。当 H₂O₂的投量为 2g/L, 经 Fe²⁺-H₂O₂氧化处理后的废液, 再用 FeCl₃进行两级混凝处理(FeCl₃的投加量分别为 5g/L 和 2g/L), 则 COD 和色度的去除率可达 90% 和 95%。

关键词 Fe²⁺-H₂O₂, DSD 酸, 废水处理。

DSD 酸是重要的染料中间体之一, 它主要用于制造荧光增白剂, 直接冻黄 G、直接黄、耐晒橙 F₃G 和防蛀虫剂等。DSD 酸是以对硝基甲苯作原料, 在一定的温度条件下, 经磺化、氧化、缩合和还原等化学过程制取。目前, DSD 酸生产工艺的原料利用率低, 生产过程中排出的废液, 往往含有大量苯及其衍生物, 颜色深、酸性强。由于废液中的有机物大多是带有硝基、氨基和磺酸基等取代基团的芳香族化合物, 对微生物有强烈的毒性。同时, 带有磺酸基(SO₃⁻)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, 此类废液是目前最难处理的废水之一, 也是染料生产企业废水生化处理厂出水色度和 COD 不能达标的主要原因之一。DSD 酸生产过程中排出的主要废水是氧化缩合后的过滤废母液(以下简称 DSD 酸氧化母液)。DSD 酸氧化母液不具有可生化性(BOD₅/COD≈0.03)。本文主要研究采用 Fe²⁺-H₂O₂法对 DSD 酸氧化母液进行预处理, 改善它的可生物降解性, 为生化处理创造条件。

1 试验

1.1 试验方法

试验在烧杯中进行, 取一定体积的水样, 加入一定量的 FeSO₄溶液, 滴加 30% 的 H₂O₂溶液搅拌。待反应完成后, 测定水样的 COD、色度和 BOD₅等项目。

1.2 测定项目及方法^[1,2]

COD: C-86-3 型化学需氧量测定仪

BOD₅: 标准稀释法

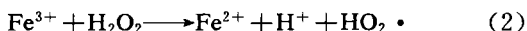
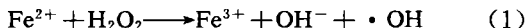
pH: pH S-3B 数字式酸度计

色度: 三激励值法测明度

2 试验结果与分析

2.1 Fe²⁺-H₂O₂ 单独氧化法

在含有 Fe²⁺的酸性溶液中投加 H₂O₂时, 会发生下列反应:



[Fe²⁺]、[H₂O₂]和[OH⁻]直接影响着·OH 的浓度, 决定着氧化反应的速率。因此, 实验主要考察这 3 个因素对 DSD 酸氧化母液处理效果的影响。

从式(1)可以看出, H₂O₂分子中真正起氧化作用的只有一个 O, 所以, 和废水的 COD 相当的 H₂O₂量(称为 H₂O₂的理论当量 E)用下式计算:

$$E(\text{g/L}) = \frac{\text{COD}(\text{mg/L})}{10^3} \times \frac{34}{16}$$

对于上述 DSD 酸氧化母液, 可求得 E=46.6g/L。可见, 若假设 H₂O₂的氧化能力与 COD 测定条

* 国家自然科学基金资助项目, 本校毕业生王莉莉参加了部分实验工作

收稿日期: 1994-02-19

件下重铬酸钾的氧化能力相当,则理论上应投加 46.6g/L 的 H_2O_2 才能使废液中的有机物完全氧化。因此,在考察废液 pH 值和 Fe^{2+} 投加量对 COD 去除效率的影响时,均投加了较多量的 H_2O_2 。

实验研究表明,DSD 酸氧化母液与 Fe^{2+} - H_2O_2 氧化反应历时 1h 基本完成。因此,以下实验,反应时间均取 1h。

2.1.1 水样 pH 值的影响

当 H_2O_2 投加量为 42g/L (以纯 H_2O_2 计), $\text{Fe}^{2+}=200\text{mg/L}$ 时,氧化反应 1h,则不同水样 pH 值对 COD 去除率的影响见图 1。从图 1 可以看出, Fe^{2+} - H_2O_2 法处理 DSD 酸废液,COD 去除率在酸性条件下 ($\text{pH}=2-4$) 最好。随着 pH 的升高,去除率显著下降。当 $\text{pH}\geq 8$ 时, Fe^{2+} 开始形成絮体沉淀,直接影响反应的进行。考虑到 DSD 酸氧化母液的 $\text{pH}=2.5$,因此,可不必调节 pH,直接进行处理。

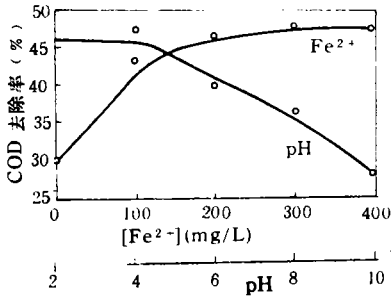


图 1 废液 pH 值和 Fe^{2+} 投加量对 COD 去除率的影响

2.1.2 Fe^{2+} 投加量的影响

当 H_2O_2 投加量为 42g/L 时,改变 Fe^{2+} 的投加量,COD 去除率随 Fe^{2+} 变化情况也列于图 1 中。从图 1 可以看出,当没有 Fe^{2+} 参与反应时,COD 的去除率很低。一旦水中存在 Fe^{2+} ,COD 的去除率直线上升。说明 H_2O_2 本身的氧化能力较弱,废液中有有机物氧化率很低。只有在 Fe^{2+} 催化产生氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$,才有可能使有机物的去除率提高。

从式(1)和式(2)可知, Fe^{2+} 在反应中仅起到激发和传递的作用,本身并不消耗,只要在溶液中维持一定的量即可。从图 1 可以看出,在本实验条件下,当 $[\text{Fe}^{2+}]=150-200\text{mg/L}$ 时,有机物

的去除率已无明显变化,所以可选择 $[\text{Fe}^{2+}]=150\text{mg/L}$ 为适宜的投加量。

2.1.3 H_2O_2 投加量的影响

在 $\text{pH}=2.5$ (原废液 pH) 条件下,投加 FeSO_4 使 $[\text{Fe}^{2+}]=150\text{mg/L}$,测不同 H_2O_2 投加量反应终了时水样的 COD、 BOD_5 和色度值,结果见图 2。

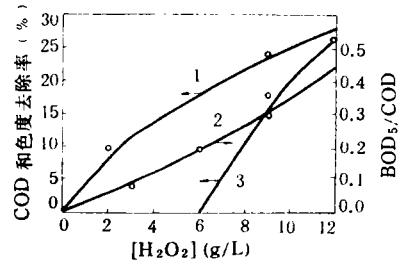


图 2 H_2O_2 投加量对废液处理效果的影响

1. COD 2. BOD_5/COD 3. 色度

由图 2 可以看出,本法完全分解废液中有有机物需要很高的氧化剂量。但是,随 H_2O_2 量的增加,废水的生物降解性能逐渐改善。在实验条件下,当 H_2O_2 投加量为 9.0g/L 时,COD 去除率为 25%, $\text{BOD}_5/\text{COD}=0.3$,可以认为废水已具有可生化性。对氧化后的水样,用瓦呼仪进行累计耗氧量曲线测定,结果如图 3 所示。实验说明,当 $[\text{H}_2\text{O}_2]\geq 9.0\text{g/L}$ 时,曲线位于微生物内源呼吸线之上,与 BOD_5/COD 实验得出的结论相同。因此,在实践中,可以首先采用本法对废水预处理,使之达到可生化处理的水平,然后采用生化法作进一步处理。

2.1.4 Fe^{2+} - H_2O_2 氧化对混凝效果的影响

用纯净的带磺酸基团的萘系有机物,配制成 $\text{COD}=60000\text{mg/L}$ 的溶液,调 $\text{pH}=2.5$,加 FeSO_4 ,使 $[\text{Fe}^{2+}]=200\text{mg/L}$,分别加入不同量的 H_2O_2 ,待反应完成后,考察溶液中 SO_4^{2-} 浓度的变化。实验表明,随 H_2O_2 投加量的增加, SO_4^{2-} 含量迅速增加。说明氧化反应过程中,磺酸基团已被 $\cdot\text{OH}$ 置换,并在溶液中转化为 SO_4^{2-} 。上述实验说明,本法能降低有机物的水溶性,提高混凝处理的效率。

取经不同量 H_2O_2 氧化反应后的出水,调节

pH=4.0, 用 FeCl_3 进行两级混凝实验, 一级混凝 $[\text{FeCl}_3]=5.0\text{g/L}$, 二级混凝 $[\text{FeCl}_3]=2.0\text{g/L}$ 。实

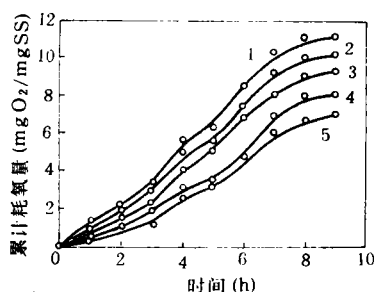


图3 H_2O_2 处理后水样累计耗氧量曲线

1. $[\text{H}_2\text{O}_2]=12\text{g/L}$ 2. $[\text{H}_2\text{O}_2]=9\text{g/L}$ 3. 内源呼吸线
4. DSD 氧化母液原液 5. $[\text{H}_2\text{O}_2]=6\text{g/L}$

验结果如图4所示(图中只列出COD的实验情况, 色度的情况类似)。实验表明, 不经 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化, 二次混凝后, COD 和色度的去除率仅为 54% 和 33%。随 H_2O_2 投加量的增加, 处理效率明显提高。当 $\text{H}_2\text{O}_2=2.0\text{g/L}$ 时, 二级混凝后 COD 和色度去除率已达 90% 和 95% 以上。

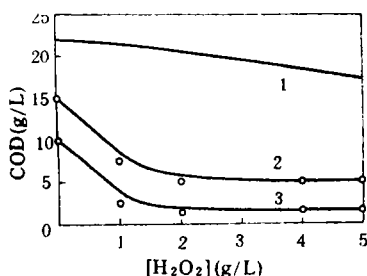


图4 H_2O_2 投加量对 Fe^{2+} 混凝效果的影响

1. 氧化 2. 一次混凝 3. 二次混凝

2.2 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化和有机混凝组合法

当 H_2O_2 投加量为 9.0g/L 时, 废水 COD 的去除率仅为 25%, 色度的去除率也不高。再增加 H_2O_2 量, COD 和色度去除率可以提高, 但处理费用很高。因此, 研究采用 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化和混凝结合, 可能是一种更为经济有效的处理方法。经过筛选, 采用北京市环境保护科学研究院研制的有机絮凝剂(TS-1)进行试验。

TS-1 是以季胺盐为主要成分的白色粉末状物质, 分子量为 10^4-10^5 , 属于阳离子型絮凝剂。

DSD 酸氧化母液中, 有机物大多以阴离子形式存在($\text{R}-\text{SO}_3^-$), 采用阳离子型絮凝剂从理论上说是合理的。

实验研究表明, TS-1 的处理效果在 pH=2—7 范围内变化不大, 在酸性条件下略好。以下实验均在水样原 pH 条件下($\text{pH}=2.5$)进行。图 5 是不同 TS-1 投加量时的实验结果。

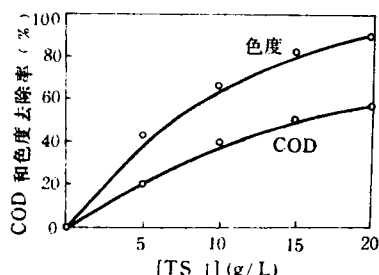


图5 TS-1 投加量对 COD 和色度去除率的影响

从图 5 可见, TS-1 对 DSD 酸氧化母液具有较好的脱色效果。但由于废液浓度很高, TS-1 单独使用, 用量较多, 且絮凝处理不能改变分子结构, 因此也不能改善废水的可生化性, 故需与氧化处理结合。

实验采用 2 种方式:

(1) 先在 TS-1 投加量 3g/L 条件下对废液进行絮凝处理, 然后投加 FeSO_4 , 使 $[\text{Fe}^{2+}]=150\text{mg/L}$, 滴加不同量 H_2O_2 进行氧化处理。

(2) 次序与(1)相反, 先进行 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化, 后用 TS-1 进行絮凝处理, 条件同上。

实验结果如图 6 所示。从图 6 可知:

(1) 从 COD 去除率和脱色效果 2 方面看, 方式(1)均明显优于方式(2)。说明 TS-1 主要通过季胺阳离子和染料磺酸盐阴离子结合, 形成絮状物沉淀而除去。当废液先用 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化后, 有机物分子上的 $-\text{SO}_3^-$ 被置换, 虽然有机物水溶性下降, 对絮凝有一定促进作用, 但由于有机物不再以阴离子存在, 影响了 TS-1 的絮凝作用, 使总的去除率下降。

(2) 比较图 6 和图 2, 可以发现, 在相同的 H_2O_2 投加量条件下, TS-1 絮凝和 $\text{Fe}^{2+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化

结合处理 DSD 酸氧化母液能显著地提高 COD 和色度的去除率。

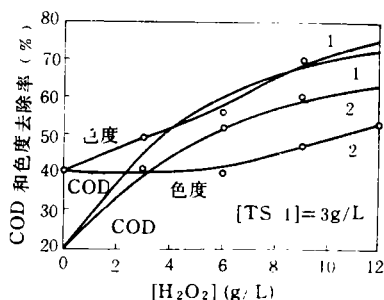


图 6 2 种法对 COD 和色度去除率的影响

1. 混凝-氧化 2. 氧化-混凝

对经过方式(1)处理后的废液,进行 BOD₅测定。结果表明,当 H₂O₂ = 7g/L 时, BOD₅/COD ≈ 0.3, 废液已具有可生化性,此时, COD 和色度的去除率分别为 64% 和 62%。

3 结论

(1) Fe²⁺ 诱导 H₂O₂ 分解生成的羟基自由基

能迅速氧化通常氧化剂难氧化的 DSD 酸废液中的有机物。它与混凝处理结合,既能有效地去除 COD 和色度,又能改善废液的可生化性;

(2) TS-1 絮凝结合 Fe²⁺-H₂O₂ 氧化处理 DSD 酸废液,是较好的生化预处理方法之一。在 [TS-1] = 3g/L, [H₂O₂] = 7g/L 的条件下, COD 的去除率为 64%, 脱色率为 62%, BOD₅/COD ≈ 0.3;

(3) 带磺酸基团的有机物经本法氧化处理后,降低了水溶性,可以提高无机混凝剂的处理效果。在 [Fe²⁺] = 150mg/L, [H₂O₂] = 2g/L, 2 次混凝处理的 FeCl₃ 投加量为 5g/L 和 2g/L 时, COD 和色度去除率分别在 90% 和 95% 以上。

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

(上接第 7 页)

45—50cm 的土层中检测出 0.08×10^{-6} 的 DMA。而在第 1 年的试验中, 以 25% DMAH 水剂的 100 倍稀释液喷施 7 次后, 均未在土壤表层以下的土壤中检测出 DMA。因此可以认为, 在上述碱性细砂土中施用常用药量的情况下喷施 DMAH, 不会对地下水造成污染的危害, 然而对酸性的尤其是砂质土壤, 则还需要进一步观察试验。

3 结语

农药在环境中的残留及持久性是评价该化合物对环境的危害性, 或对生态环境的冲击程度, 并依此制定相应的合理使用准则的重要依据。DMAH 在棉田生态系统中行为变化研究表明, DMAH 属于在陆生生态系统中易降解、非持久性的、低残留的、安全的化合物, 在合理使用该农药的情况下, DMAH 在棉籽中的残留量不会对人体健康造成危害, 在碱性的非砂质土壤中, 合理使用 DMAH 不会对地下水导致污染。

致谢 本研究在中国科学院生态环境研究中心徐晓白先生的密切关怀下进行, 中国科学院植物研究所林舜华先生和高雷明同志在生态网室棉花植株的施药与管理上做了大量的工作, 在此一并表示衷心的感谢。

参考文献

- 1 徐振元, 严巍, 王桂林等. 单甲脒游离碱的合成研究. 农药学会第五届年会论文集, 中国化工学会农药学会, 1989: 89
- 2 钟定琪, 胡忠庆. 三种腈类杀螨剂防治枸杞刺皮瘿螨试验. 农药, 1985, 24(4): 59
- 3 张永孝, 束春娥, 柏立新等. 单甲脒的杀螨杀虫效果. 农药, 1988, 27(4): 58
- 4 周程爱, 彭俊彩, 邹建掬等. 单甲脒防治柑桔四种主要害虫的药效. 农药, 1989, 28(1): 55
- 5 虞铁俊, 申屠广仁. 单甲脒防治经济作物叶螨. 农药, 1992, 31(1): 42
- 6 庄京, 莫汉宏, 安凤春等. 单甲脒水中溶解度及正辛醇/水分配系数的测定. 环境化学, 1993, 12(4): 304
- 7 K·K·伏洛钦斯基, B·H·马可夫斯基著, 陶伟民译. 农药的应用 and 环境保护, 北京: 农业出版社, 1985: 11

Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

maximum Pb^{2+} uptake capacity was 88mg/g. *R. nigricans* can be eluted and regenerated with a 0.5mol/L HCl solution and a NaOH solution.

Key words: *Rhizopus nigricans*, adsorption, heavy metals, wastewater treatment.

Adsorption Behaviour of Herbicide Linuron in Soils. Liu Weiping et al. (Dept. of Chem. Zhejiang Univ., Hangzhou 310027); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 16—18

The adsorption behaviour of herbicide linuron in four soils differing in their physico-chemical properties, has been studied using a batch technique. Adsorption data could be fitted to a Freundlich-type equation. The value of the exponent in the fitted Freundlich isotherms varied from 1.11 to 1.28, and K_f varied widely for four soils (from 3.88 to 93.84). Adsorption was found to be better correlated with five times OM% plus Clays% after dividing soil pH value ($r=0.996$). The adsorption from chloroform solution of linuron on Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} and K^+ exchanged bentonite sample was also investigated. The some bonding mechanisms, hydrogen-bond, coordination bond and ionic bond, between herbicide to soil components were supposed.

Key words: linuron, soil, bentonite, humic acids, bonding mechanism.

Application of Ferrous-Hydrogen Peroxide Process for the Treatment of Wastewater from Dye Intermediate DSD Acid Manufacturing Processes. Zhu Wanpeng, Yang Zhihua et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 19—22

A pretreatment method for the biological treatment of wastewater from DSD acid manufacturing processes, a refractory dye intermediate wastewater, based on combined Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation and coagulation-flocculation, has been developed. When the wastewater was treated with Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation ($[Fe^{2+}] = 150\text{mg/L}$, $[H_2O_2] = 7\text{g/L}$) after a flocculation using an organic flocculant TS-1 at a dosage of 3g/L, the overall COD and colour removals were 64% and 62%, respectively. BOD_5 /COD value of the treated wastewater was 0.3. Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation treatment can reduce the solubility of organic molecules with sulfonic group and increase the efficiency of coagulation treatment. The COD and colour removals were both more than 90% when $FeCl_3$ was used as a coagulant which dosages of two stages coagulation were 5g/L and 2g/L after a Fe^{2+} - H_2O_2 oxidation pretreatment at a H_2O_2 dosage of 2g/L.

Key words: ferrous-hydrogen peroxide, DSD acid,

dye intermediate, wastewater treatment.

Study on the Interaction between *Chlorella pyrenoidosa* Chick and Diethyl Phthalate. Yan Hai, Ye Changming et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 23—25

The standard method of algal bioassay for evaluating toxicity of toxic chemicals was applied and the 96h- EC_{50} of diethyl phthalate (DEP) inhibiting the growth of *Chlorella pyrenoidosa* was calculated as 80mg/L. It was found that *C. pyrenoidosa* was able to accumulate and biodegrade DEP. Accumulated amount of DEP and biological concentration factors (BCF) reached maximum values (9.83 mg/g, 205) at 12 h. As time went on afterward, accumulated amount declined gradually with time and reached a minimum value (1.8 mg/g) at 96 h, and BCF also decreased gradually with time before 72 h and reached minimum (80) at 72 h, but after 72 h, BCF increased gradually with time and reached 91 at 96h. Average biodegraded amount of DEP per day was 7.3 mg/L and average biodegradation rate per day was 14.6%. If using kinetic equation of $-dc/dt = K N r$ to fit the biodegradation process, the average relative deviation between calculated values and observed values was 4.0%.

Key words: *chlorella pyrenoidosa* chick, diethyl phthalate, algal bioassay, accumulation, biodegradation.

Joint Toxicity of Selenium and Fluoride ions to Harpacticoida copepod, *Nitocra spinipes*. Xiu Ruiqin et al. (Institute of Environ. Health and Eng., Chinese Academy of Preventive Medicine, Beijing 100050); *Chin. J. Environ. Sci.*, 16(1), 1995, pp. 26—28

The toxicity of selenium and fluoride ions were determined on bioassay of harpacticoida copepod, *Nitocra spinipes*. Median lethal concentration (96h LC_{50}) of selenium and fluoride were 9.2 (7.4—15) mg/L and 290 (284—296) mg/L, respectively. Three combinations of selenium and fluoride were tested (1:10, 1:20, 1:30 ratio of selenium to fluoride). The methods of toxic unit analysis and Marking's additive index were used to evaluate the joint toxicity. The results showed that the joint toxicity of selenium with fluoride ions were antagonism on the harpacticoida copepod.

Key words: selenium, fluoride, joint toxicity, *Nitocra spinipes*.

Treatment of Spent Tetracycline Liquor by Using an