

吐司酸萃余水相深度处理研究^{*}

周守勇, 崔世海, 彭盘英, 王玉萍

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京, 210097)

[摘要] 用 Fenton 试剂氧化处理吐司酸废水萃余水相, COD 去除率达到 65.2%, 为废水的生化处理提供了必要的前提, 同时讨论了影响处理效果的一些因素.

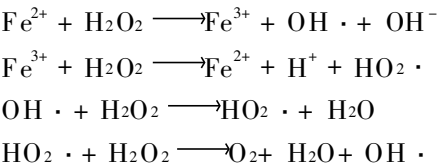
[关键词] Fenton 试剂; 氧化; 吐司酸; 废水处理

[中图分类号] Q 658.2; [文献标识码] A; [文章编号] 1008-1925(2001)04-0062-04

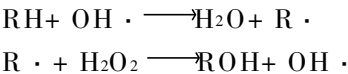
0 引言

吐司酸离心母液经过文献[1]络合萃取法处理后, 吐司酸一次萃取率高达 98% 以上, COD 去除率达到 90% 左右, 但萃余液的 COD 仍然在 4000 mg/L 左右, 不能达到企业生化处理的要求. 这主要是由于络合萃取本身具有很高的选择性, 原吐司酸离心母液中除了吐司酸外, 还含有一部分萘系其它衍生物, 如少量的 2-萘胺和 2-萘酚等, 络合剂对它们的萃取选择性较差, 因而在萃余液中残留了部分这些难以生物降解的萘系衍生物, 所以必须通过其它的物理或化学方法将其从水体中除去. 本文在前面络合萃取研究的基础上, 对萃余水相的深度处理作了一系列的研究.

据文献报道, 在 Fe^{2+} 离子的催化作用下, H_2O_2 是一种极强的氧化剂, 其氧化能力仅次于 F_2 , 从而能有效地分解难降解的有机物, 在水溶液中 Fenton 试剂会发生下列反应^{[2]~[5]}:



该体系的反应十分复杂, 其关键是 Fe^{2+} 在整个体系中起着传递和激发的作用, 使得反应连续不断地进行, 直到 H_2O_2 消耗完全, 其中具有极强氧化能力的是羟基自由基, 它能有效地降解和氧化有机物, 其反应方程式可简写为:



羟基自由基与水中的有机物的反应速度很快, 一般速率常数在 $10^8 \sim 10^{10} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ^[6], 在吐司酸离心母液的萃余水相中, 主要含有的有机物是萘系衍生物, 常用的氧化剂很难将其氧化, 但 Fenton 试剂产生的羟基自由基所特有的氧化能力可以将水中的有机物先进行活化, 再

^{*} 收稿日期: 2001-01-12
作者简介: 周守勇, 1973-, 南京师范大学化学与环境科学学院硕士研究生, 主要从事三废治理的研究与学习.
通讯联系人: 彭盘英, 1952-, 南京师范大学化学与环境科学学院教授, 主要从事三废治理及资源化研究.
© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

进行氧化分解, 最终生成低级有机物, 从而可以将该水相进入生化处理工段进行处理。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

试剂: H_2O_2 (30%, AR 级), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR 级), 吐司酸萃余水相由原废水按文献^[1]处理后得到, 水质如表 1。

仪器: HH- 型化学耗氧量测定仪; PHB-4 型酸度计。

1.2 实验方法

取 100 mL 萃余水相置于烧杯中, 分别加入一定量的 H_2O_2 (30%) 及不同质量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 在磁力搅拌下反应后, 用化学耗氧量测定仪测定水相的 COD 值, 溶液的 pH 值由酸度计测定。

2 实验结果

2.1 Fe^{2+} 浓度对氧化效果的影响

取吐司酸母液萃余水相 100 mL 4 份, 分别加入 2 mL H_2O_2 (30%) 以及不同质量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 在磁力搅拌下反应 4 h 后, 测定水相的 COD 值。实验数据见表 2。

表 2 不同用量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 对 COD 去除率的影响

H_2O_2 (30%) / mL	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / g	物质的量之比*	COD / (mg/L)	COD 去除率 / %
2	0.294	12 : 1	2 441	44.1
2	0.392	10 : 1	2 253	48.5
2	0.490	8 : 1	2 918	33.3
2	0.589	6 : 1	3 136	28.3

* 注: 此比例为 H_2O_2 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量之比

从上表可以看出, H_2O_2 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量之比为 10 : 1, 萃余水相的 COD 去除率最高, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量少则催化剂在反应体系中的浓度较低, 影响了反应速度, 而 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量增加, H_2O_2 本身降解的速度也显著加快, 从而降低了 H_2O_2 的使用效率。所以 H_2O_2 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量之比选 10 : 1 为宜。

2.2 萃余水相初始 pH 值对氧化效果的影响

取吐司酸母液萃余水相 100 mL 4 份, 用盐酸调节氧化前的初始 pH 值, 分别加入同样剂量的 H_2O_2 (30%) 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 氧化 4 h 后测定水相的 COD 值。实验结果见表 3。

表 3 pH 值对 H_2O_2 氧化效果的影响

pH 值	H_2O_2 体积 (ml)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 质量 (g)	COD 值 (mg/L)	去除率 (%)
1	2	0.392	2 364	46.1
3	2	0.392	2 253	48.5
5	2	0.392	2 573	41.2
7*	2	0.392	3 120	28.7

* 注: 在开始反应时体系中有氢氧化铁沉淀生成

从以上数据可以看出, pH 值是影响 Fenton 试剂氧化效果的重要因素之一, 随溶液的 pH 值增大, 氧化处理的 COD 去除率降低, 这是由于 pH 值增大, H_2O_2 的氧化活性降低, 同时 Fe^{2+} 趋向于生成沉淀, 减少了体系中催化剂的量; 其中当溶液初始 pH 值为 3 时, 氧化处理的 COD 去除率最高, 而萃余水相的 pH 值通常为 2~3, 所以氧化前一般不需要调节水相的 pH 值。

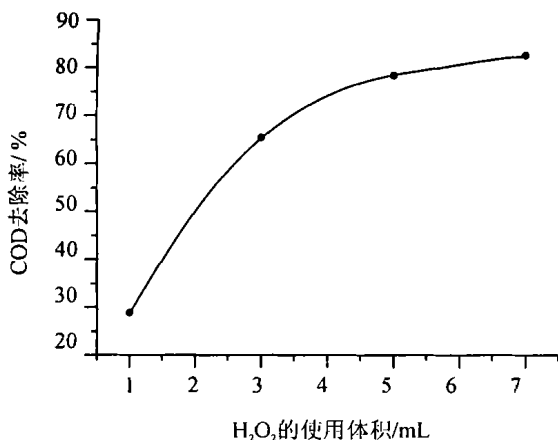


图1 H_2O_2 使用体积与 COD 去除率关系图

2.3 H_2O_2 的使用量与 COD 去除率之间的关系

据文献报道^[7], 用 H_2O_2 氧化废水中的有机物, 当水相中的 COD 去除率达到 60~70% 时, 这时的氧化产物具有较好的生化降解性。为了达到这个目的, 在 100 mL 水相中加入不同体积的 H_2O_2 (30%), 每份水样中按 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2O_2 的摩尔比为 1:10, 4 h 后测定氧化后水相的 COD 值, 实验结果见图 1。

从图 1 数据可以看出, 每 100 mL 萃余水相用 3 mL H_2O_2 处理时, COD 去除率已经达到 60%, 从而使处理过的水相具有较好的可生物降解性。

2.4 Fenton 试剂氧化时间对 COD 去除率的影响

在 100 mL 萃余水相中加入 3 mL H_2O_2 (30%), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 加入量与 H_2O_2 的摩尔比为 1:10, 测定不同氧化时间水相的 COD 值, 结果见图 2。

从图 2 可以看出, 当吐司酸萃余水相经过氧化 3 h 后, COD 的降低已经很不明显, 所以确定最佳氧化剂氧化时间为 3 h。

3 结论

(1) H_2O_2 - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 组成的 Fenton 试剂对吐司酸母液萃余水相中的有机污染物有良好的氧化性能, 为废水的生化处理提供了必要的前提;

(2) Fenton 试剂的组成为 H_2O_2 与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量之比为 10:1;

(3) 最佳处理工艺条件为: Fenton 试剂的使用量为 3 mL/100 mL 萃余水相, pH 值 3, 氧化处理 3 h;

(4) 氧化处理后萃余水相 COD 去除率达 65.2%, 对原吐司酸离心母液废水而言, COD 总去除率达 95% 以上。

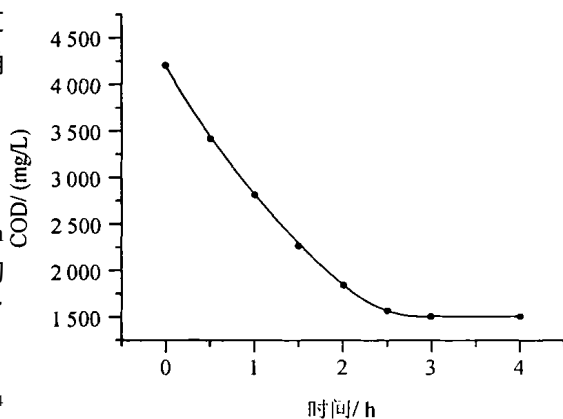


图2 水相 COD 值与氧化时间的关系图

[参考文献]

- [1] 崔世海. 络合萃取法处理土司酸母液[J] . 南京师大学报, 2001, 21(3) : 52 ~ 55
- [2] Haber F, Willstatter R. U nparigkeit and radikalketten in reactions mechanisms organic and enzymatischer Vorgange[J] . Berichte der deutschen Chemieschen Gesellschaft, 1931, 64: 2844 ~ 2856
- [3] Haber F, weiss J. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ion salts [J] . Proc Roy Soc (London) . 1934, A 147: 332 ~ 334
- [4] Hardwick T J. The rate constant of the reaction between ferrous ions and hydrogen peroxide in acid solutions[J] . Can Chem, 1957, 35(5): 428 ~ 436
- [5] Harber F, Weiss J. Uber die hydrolyse des hydroperoxide[J] . Naturwissenschaften, 1932, 20: 948
- [6] Andrew P, Murphy W J, Boegliv M, et al. A Fenton-like Reaction to Neutralize For maldehyde wasterwater[J] . Environ sci Techno, 1989, 23(2): 166 ~ 169
- [7] Gilbert E. Einsatz von wasserstoff peroxide zur behandlung hochbelasteter industrieabwasser[J] . Vom Wasser, 1984, 62: 307 ~ 320

Further Treatment of Raffinate Containing Tobias

Zhou Shouyong, Cui Shihai, Peng Panyong, Wang Yuping

(College of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing, 210097, PRC)

Abstract: The aqueous phase from the raffinate of wasterwater containing Tobias was oxidized by Feton reagent with COD removal up to 65.2% and good biodegradability. The effect of certain possible factors on the extration efficiency is discussed.

Key words: Fenton reagent, Oxidization, Tobias, Waster water treatment

[责任编辑: 刘健]