

过氧化氢/臭氧/紫外光氧化法 处理有毒化合物废水

关汇川

(化工部黎明化工研究院 洛阳 ZIP471001)

摘要:论述了采用过氧化氢、臭氧和紫外线组合有效地处理包括卤代烃、胂类化合物和亚硝酸废水的方法。

关键词:废水处理 过氧化氢 卤代烃 胂类化合物 亚硝酸

1 引言

许多国家对消除地下水、地表水和工业废水中有毒化合物而不使其污染大气、埋填场所和其他水体,均规定了严格的标准和要求。目前最好的处理方法是通过对燃烧或化学氧化作用使废水去毒。

由于蒸发水分需要消耗大量能源,故焚烧有毒化合物的稀水溶液费用太大;而且焚烧时可引起废气中有毒副产物如二恶英(dioxin,一种致癌物质)衍生物的生成。用化学氧化法处理废水时,通常使用高锰酸钾、次氯酸钠、二氧化氯、氯、过氧化氢或臭氧等物质,但此法也存在明显的缺点。在某些情况下处理效果欠佳,且可产生二次污染,例如用氯或二氧化氯处理时,可生成氯化的有机物;用过氧化氢加硫酸亚铁(芬顿试剂)处理时,会生成可溶性与不溶性的铁残渣。无紫外线照射下的臭氧化作用能部分地将苯的衍生物氧化成可生物降解的一元酸和二元酸,但不能氧化饱和的卤代化合物。过氧化氢和紫外光的共同作用可用来氧化许多有机物质,但在许多情况下,与采用紫外光/臭氧相比,其氧化速度非常缓慢。已经发现,当臭氧与强紫外光结合时,对处理非挥发性不饱和氯代烃及许多苯衍生物是经济有效的;但某些饱和氯代化合物(如二甲甲烷等)用紫外光/臭氧是难以氧化的。还有某些类型燃料,例如含有胂

及其衍生物一甲基胂(MMH)和偏二甲基胂(UDMH)的火箭燃料,在其采购、贮存、运输和试验过程中,存在着污染环境(例如水源)的可能性。因此,在燃料生产和使用场所,为由于燃料漏洒而产生的污水提供处理技术非常必要。

大多数带有 $N-N=O$ 结构的化合物的毒性很大,且有致癌作用,这已被前人的研究工作所证实。当胺类与氮的氧化物或硝酸盐离子反应时,可生成带 1 个 $N-N=O$ 基团的化合物亚硝酸胺。在 UDMH 的氧化过程中,作为中间产物,可生成氮的氧化物以及二甲基亚硝酸胺(DMNA,一种比较强的致癌物质)。由于 DMNA 比母体化合物 UDMH 更抗氧化作用,故在母体化合物破坏后,它仍可继续存在于被氧化的 UDMH 溶液中。

为了从废水中去除各种有毒化合物,曾寻求和建立了用过氧化氢(H_2O_2)/臭氧(O_3)/紫外光(UV)组合处理有毒物的方法。应用此法既能高效地使有毒化合物去毒,且经济可行。

2 方法概要

本方法通过 $H_2O_2/O_3/UV$ 的组合应用,提供了在水溶液中经济有效地处理有毒有机化合物,特别是处理卤代烃、部分氧化的烃、胂及其衍生物 MMH 和 UDMH 的方法。将 H_2O_2 加入到 O_3/UV 组合中去,可明显提高氧

化效率,尤其是对那些抗 O_3 /UV 氧化的化合物。这种效率的提高反映了一种协同效应。

按本方法进行处理时,将含有卤代烃、部分氧化的烃、腈及其衍生物的废水同时暴露于 O_3 、 H_2O_2 和 UV 中;也可先将废水暴露于 UV 和 H_2O_2 中,然后加入 O_3 。处理腈类化合物时, H_2O_2 与 O_3 的摩尔比为 1:1,加上 UV 的作用,使氧化效率提高。废水温度可高于环境温度。本法为含有烃、卤代烃、部分氧化的烃、腈及其衍生物废水的去毒处理提供了一种新的可行而有效的方法。它可将这些有毒物质经济而有效地氧化或部分氧化成二氧化碳、水及卤化物这样一些简单化合物。本法还可氧化毒性较小的已被部分氧化的化合物。如醛类、二元有机酸及类似物质,这取决于它们的性质、毒性和废弃来源。当废水或地下水含有高浓度(5000~30000ppm)腈或其衍生物(如 UDMH)时,采用本方法除可有效地氧化腈及其衍生物外,还可氧化 UDMH 氧化过程中产生的主要中间体 DMNA,从而达到彻底去毒的目的。下面的试验情况与结果,将能更好地说明本方法的特点。

3 甲醇的氧化

将甲醇水溶液置于 82mm×485mm 圆筒形玻璃反应器中,将其顶封闭。使 24mm 外径石英护罩内的的低压汞弧灯处于护罩的中心部位进行紫外照射(灯功率 40w;管径为 15mm;管的材质为石英)。将汞弧灯悬吊在离反应器底 15mm 处,为磁力搅拌留有足够的空间。

通过反应器顶上的开口,将 H_2O_2 引入反应器。在 20min 内,每隔 5min 加入 30% H_2O_2 0.7ml。由臭氧发生器产生臭氧,通过粗孔烧结玻璃圆板,以 62mg O_3 /min 的速度将含 2% O_3 的氧气鼓泡通入反应器底。在氧化过程中对溶液进行电磁搅拌。使流出的氧气流通过一个装有溶剂的阱,以收集带出物。甲醇的氧化速度用气液色谱法测定。将氧化的甲醇直接注射在内含 80~100 目的硅藻土型

色谱载体上涂渍有 10%Pennwatt+4%KOH 的色谱柱中,柱材为不锈钢(180cm×0.32cm)。色谱柱在 100℃下进行等温操作。

采用 H_2O_2 / O_3 /UV 组合处理与单独其中之一或之二处理相比,前者所剩的总有机碳(TOC)量尚不到后二种情况的 10%。试验结果列于表 1 中。试验条件:甲醇溶液起始浓度为 200mg/L、体积为 2000mL; O_2 - O_3 进气中 O_3 浓度为 3.6%、30min 输入 70mmol O_3 的 O_2 - O_3 流量为 2.2L/min;氧化时间均为 30min。

表 1 甲醇的氧化

氧化条件	氧化剂量(mmol)		TOC (ppm)
	O_3	H_2O_2	
对照	—	—	75
UV	—	—	75
H_2O_2	—	70	68
O_3	70	—	47
H_2O_2 /UV	—	70	63
H_2O_2 / O_3	39	31	31
O_3 /UV	70	—	27
H_2O_2 / O_3 /UV	39	31	1.2±0.25

4 二氯甲烷的氧化

二氯甲烷的氧化按 3 的操作方法进行。反应开始时,将 0.15ml30% H_2O_2 加入反应器内的二氯甲烷溶液中。 O_3 的加入速度为 5.2 mg/min。用正己烷萃取处理液,用带电子捕获检测器的气相色谱仪测定二氯甲烷的氧化速度。将 1 份稀释后二氯甲烷含量不大于 10ppm 的氧化后水样并入含有 2ml 正己烷的 40ml 管式瓶中,瓶口用带聚四氟乙烯隔膜衬垫的螺旋盖密封。将瓶内内含物强烈摇动 1min。在相分离后,通过聚四氟乙烯垫膜抽取 1μl 正己烷萃取液,注射在涂有 FSOT Superox (1.2μm) 的 10m×0.53mm(内径)宽孔毛细管柱上。色谱柱在 30℃下进行等温操作。试验结果如表 2 所示。试验条件:二氯甲烷溶液浓度为 100mg/L,体积为 1800mL; O_3 浓度为 2%、25min 内将 10mmol O_3 输入的 O_2 - O_3 流量为 0.5L/min。

表 2 二氯甲烷的氧化

氧化条件	处理时间 (min)	氧化剂量 (mmol)		测出的 CH ₂ Cl ₂ (%)	
		O ₃	H ₂ O ₂	溶液中	阱中
UV	10	—	—	59	—
	25	—	—	42	—
H ₂ O ₂	10	—	4.0	38	—
	25	—	10	22	—
O ₃	10	4.0	—	44	—
	25	10	—	18	1.2
UV/H ₂ O ₂	10	—	4.0	46	—
	25	—	10	17	—
O ₃ /H ₂ O ₂	10	2.7	1.3	32	—
	25	6.7	3.3	21	0.86
UV/O ₃	10	4.0	—	36±6	—
	25	10	—	16±2	0.43
UV/O ₃ /H ₂ O ₂	10	2.7	1.3	18±3.7	—
	25	6.7	3.3	5.2±0.8	0.46

从表 2 可以看出,采用 UV/H₂O₂/O₃ 组合进行处理,所剩余的二氯甲烷含量最低。

5 化工厂废水的氧化

将含有 700ppm1,4-二恶烷、1000ppm1,2-亚乙基二醇和 1000~5000ppm 乙醛的化工厂废水用 UV/H₂O₂/O₃ 的不同组合进行对比氧化试验。操作方法按 3 进行,但反应时间为 120min。在头 90min 内,将 35ml 30% H₂O₂ 逐步加入,O₃ 的加入速度为 205mg/min。用气液色谱法测定处理后废水中 1,4-二恶烷的含量。试验结果列于表 3。试验条件:废水体积为 2000ml,间歇处理。

表 3 用 UV/H₂O₂/O₃ 处理化工厂废水

试验编号	处理时间 (min)	反应条件	测出的 1,4-二恶烷(ppm)
1	60	UV/O ₃ ,124mgO ₃ /min	500
	90		380
	120		260
2	60	UV/O ₃ ,205mgO ₃ /min	420
	90		310
	120		190
3	60	UV/O ₃ /H ₂ O ₂ , 205mgO ₃ /min, 35ml 30% H ₂ O ₂ (在头 90min 内加入)	300
	90		170
	120		50
4	60	UV/O ₃ /H ₂ O ₂ , 124mgO ₃ /min,70ml30% H ₂ O ₂ (在头 90min 内加入)	320
	90		180
	120		90

从表 3 可以看出,与 UV/O₃ 的处理结果相比,采用 UV/H₂O₂/O₃ 组合进行处理,使 1,4-二恶烷的去除率提高了 2~5 倍。

6 化工厂地下水的氧化

用 UV/H₂O₂/O₃ 与 UV/O₃ 进行含有各种有机物的地下水的对比氧化试验。按 3 的方法进行操作,反应时间为 60min,在反应之初加入 3.2ml 30% H₂O₂,加入的 O₃ 量为 11mg/min。用色谱/质谱法测定进水与出水中的有机物含量。试验结果示于表 4。

表 4 用 UV/O₃/H₂O₂ 氧化化工厂

地下水的试验结果 ppb

化合物	进水 浓度	出水浓度	
		UV/O ₃ *	UV/O ₃ /H ₂ O ₂ **
氯乙烯	130000	未检出	未检出
二氯甲烷	13000	未检出	未检出
二氯乙烷	7600	10	53
三氯甲烷	480	11	35
三氯乙烯	3500	未检出	未检出
氯苯	2900	16	未检出
苯	260	未检出	未检出
甲苯	10000	未检出	未检出
乙苯	1100	未检出	未检出
二甲苯	4500	14	14
溴仿	—	7900	160
二氯溴甲烷	—	150	未检出

* 60min,27.5mmolO₃,即 22mgO₃/(min·1.8L);

** 60min,11mgO₃/(min·3.2ml30% H₂O₂)。

7 UDMH 的氧化

UDMH 的氧化按 3 的操作方法进行。UDMH 的氧化速度借助磷钼酸(H₃PO₃MoO₄)还原比色法测定,被氧化的 UDMH 溶液中 DMNA 的含量用亚硝酸法测定,UDMH 和 DMNA 的分析结果示于表 5 和表 6。用 UV/O₃/H₂O₂ 组合进行处理比用三者中任何二者组合进行处理后所残留的 UDMH 和 DMNA 量要小得多。试验条件:UDMH 溶液起始浓度为 5000ppm、体积为 2000mL;O₂-O₃ 进气中 O₃ 浓度为 2%、O₂-O₃ 流量(每小时输入 76.5 mmolO₃,即 3660mg)为 2L/min;H₂O₂ 剂量

(下转第 14 页)

选用 5%Thermolin101 和三聚氰胺配合作阻燃剂,所得产品阻燃性能优良,发烟量很小。

3 结束语

“八·五”期间,我国聚氨酯软泡的年产量将达到 20 万 t 左右,随着软泡应用行业燃烧法规的健全,对阻燃剂的需求量将会越来越多。国外同类产品的价格较高,如大量进口,每年将花费大量外汇。因此我们要自己研制、生产几个品种的阻燃剂,为国家节约大量的外汇,并解决我国聚氨酯泡沫塑料的阻燃问题。

在众多的阻燃剂品种中,我们认为 Phosgard1227 和 Thermolin101 是两种值得推荐的聚氨酯泡沫的优良阻燃剂。目前这两种阻燃剂还没有国产化,黎明化工研究院已完成这两个阻燃剂品种的小批量生产,并已在泡沫

中应用。

黎明化工研究院生产的两个阻燃剂品种是 FR-201 和 TO-101,分别仿制 CR-505 和 Olin-101。在冷固化高回弹泡沫中的应用是,在 TDI/MR 体系中,100g 多元醇中加入 10g RF-201,可使泡沫不燃,加入 5g TO-101,可通过美国 MVSS-302 试验。

参考资料

- 1 US Pat 3976619
- 2 CA 90-7149
- 3 CA 100-34706
- 4 CA 107-177178
- 5 特许公报 昭和 51-19859
- 6 特许公报 昭和 58-109683
- 7 特许公报 昭和 63-35878
- 8 特许公报 昭和 62-181390
- 9 特许公报 昭和 59-206454

(上接第 11 页)

(每小时供给 765mmolH₂O₂, 即 2580mg) 为 8.6ml 30% H₂O₂/h。

表 5 UDMH 的氧化

氧化条件	反应时间 (h)	氧化剂量 (mmol/L)		测出的 UDMH (ppm)
		O ₃	H ₂ O ₂	
UV/O ₃ /H ₂ O ₂	2	76.5	76.5	798
	3	114.5	114.5	78
UV/O ₃	2	153	0	528
	3	230	0	176
O ₃ /H ₂ O ₂	2	76.5	76.5	1105
	3	114.5	114.5	240
UV/H ₂ O ₂	2	0	153	3100
	3	0	230	2050
对照	3	0	0	5000

表 6 DMNA 的氧化

氧化条件	反应时间 (h)	氧化剂量 (mmol/L)		测出的 DMNA (ppm)
		O ₃	H ₂ O ₂	
UV/O ₃ /H ₂ O ₂	4	153	153	755
	6	230	230	64
UV/O ₃	4	306	0	676
	5	382	0	365
	6	460	0	144
UV/H ₂ O ₂	4	0	306	370
	5	0	382	347
	6	0	400	316
O ₃ /H ₂ O ₂	4	153	153	1187
	6	230	230	760

参考文献

- 1 Ember. Chem & Eng News, 1980, 58: 20
- 2 Tsai-Hi, et al. J Agr Food Chem, 1961, 19: 1267
- 3 US Pat 4792407(1988)
- 4 US Pat 4849114(1989)

苯乙烯聚碳酸酯共混物

公开号 CN 1040040A

申请人 波利萨财务服务股份公司(瑞士弗里堡州)

摘要 聚碳酸酯和接枝共聚物的共混物,所述共聚物是含有乙烯基芳族单体和一种或多种 C₃-6 烯类不

饱和羧酸的 C₂-6 烷基酯,以及接枝到苯乙烯丁二烯或苯乙烯异戊二烯嵌段共聚物上的甲基丙烯酸甲酯的共聚物,此共混物的韧性和加工性能得到改善。共混物是用转筒混合或溶液掺合制备的。