

文章编号: 1006-9941(2014)06-0867-05

高级氧化法中 H_2O_2 对 COD 的测定影响及消除

郭亮, 焦纬洲, 刘有智, 许承骋, 刘文丽, 李静

(中北大学超重力化工过程山西省重点实验室, 山西太原 030051)

摘要: 通过测定含不同 H_2O_2 浓度的纯水体系及硝基苯类化合物水样体系的废水化学需氧量(COD), 分析发现硝基苯类化合物水样中 H_2O_2 对 COD 的测量存在正干扰, 且具有很好的线性关系。在不引入新的干扰前提下, 探讨了相应的 H_2O_2 消除方法。结果表明, 当水样中 H_2O_2 浓度 $475 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 值为 $747.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 改变水样 pH 值为碱性有利于 H_2O_2 的去除; 添加二氧化锰催化剂虽然能在较短时间内去除 H_2O_2 , 但可能引入新的干扰物; 添加过氧化氢酶在不引入新的干扰情况下可快速去除 H_2O_2 。当反应时间 3 min, 分别调节水样 pH 为 12、添加二氧化锰、添加过氧化氢酶, 水样中 H_2O_2 去除率为 1.2%、45.6%、100%。在相同酶量下处理含不同浓度 H_2O_2 的水样, H_2O_2 均可在较短时间内被除净。分析表明, 添加过氧化氢酶可为快速、高效消除废水中未知浓度 H_2O_2 对 COD_{Cr} 测定的影响提供一条新的途径。

关键词: 环境化学; 硝基苯类化合物; H_2O_2 ; 废水化学需氧量(COD); 二氧化锰, 过氧化氢酶

中图分类号: TJ55; X131.2

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.030

1 引言

近年来, 基于 H_2O_2 的高级氧化技术, 如 Fenton 法 (Fe^{2+}/H_2O_2) 和类 Fenton 法 (O_3/H_2O_2 、 UV/H_2O_2 等组合法)^[1-3], 由于不受废水种类、成分、浓度的限制, 且 H_2O_2 分解产生 H_2O 和 O_2 对环境不会造成二次污染, 已成为高浓度难降解炸药废水处理领域研究的热点^[4]。国内外利用此技术对硝基苯类化合物, 如梯恩梯(TNT)、地恩梯(DNT)、三硝基苯(TNB)和硝基苯(NB)等有毒污染物进行降解, 取得了理想效果^[5-7]。但利用重铬酸盐法^[8]测定此类方法处理后的废水化学需氧量(COD)时, 残存的 H_2O_2 会对 COD 测量造成干扰, 使测量结果偏离实际值。

虽然加入高锰酸钾、亚硫酸钠等掩蔽剂可以消除 H_2O_2 ^[9-10], 但在实际测量的废水中 H_2O_2 含量未知, 对于掩蔽剂的加入量无法计算, 加入过多会引入新的干扰成分, 加入过少则无法完全去除 H_2O_2 。目前基

于 H_2O_2 的高级氧化技术中消除 H_2O_2 对 COD 测定的干扰研究鲜见报道。因此, 研究出一种准确、快捷的方法消除水样中未知浓度 H_2O_2 干扰, 以准确测定 COD 是十分必要的。本研究分析了含硝基苯类化合物废水中 H_2O_2 对 COD 测定的干扰机理, 提出了改变废水 pH 值、添加催化剂二氧化锰和过氧化氢酶等方法, 消除废水中 H_2O_2 对 COD 测定的影响, 以期对炸药废水 COD_{Cr} ^[8] 测定过程中消除 COD 干扰物提供理论依据和便捷、有效的分析方法。

2 实验部分

2.1 实验仪器及试剂

实验仪器: 多参数水质分析仪器 SQ-MA(全光谱, 河北上清电子科技有限公司)、智能恒温消解器 SQ-P02(河北上清电子科技有限公司)、单孔智能水浴 HH-ZK1(巩义市予华仪器有限责任公司)、PHS-3C 型精密酸度计等。

实验主要药品: 过氧化氢(30%)、二氧化锰、氢氧化钠、硫酸、硝基苯等, 均为分析纯; 过氧化氢酶(BR 级)。

2.2 实验对象与方法

H_2O_2 浓度和水样的 COD 利用多参数水质分析仪器测定。测定 COD 方法: 取 2.5 mL 的水样于消解管中, 依次加入 0.7 mL 重铬酸钾溶液、0.5 mL 硫

收稿日期: 2014-01-13; 修回日期: 2014-02-22

基金项目: 国家自然科学基金资助(21206153); 山西省高等学校创新人才支持计划资助(201316); 山西省优秀青年基金(2014021007); 山西省研究生优秀创新项目(2014084)

作者简介: 郭亮(1989-), 男, 研究生, 主要从事超重力技术在处理火炸药废水方面的应用研究。e-mail: 358721668@163.com

通信联系人: 焦纬洲(1981-), 男, 副教授, 主要从事超重力技术在废水处理方面的基础应用研究。e-mail: jwz0306@126.com

酸汞溶液和 4.8 mL 浓硫酸-硫酸银混合溶液 (5 g 硫酸银溶解到 500 mL 浓硫酸), 摇匀在 165 °C 下消解 15 min 后冷却, 再加入 2 mL 的蒸馏水, 摇匀, 在波长 640 nm 处测定相应的 COD 值。利用仪器方法测定 COD 值为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液, 相对标准偏差在 5% 以内。

硝基苯类化合物水样, 初始 pH 为 7.5, COD 为 $557.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。首先用去离子水将过氧化氢溶液 (30%) 配置成不同浓度的 H_2O_2 溶液, 分别测定对应的 COD 值, 绘制标准曲线。然后在硝基苯类化合物水样中添加 H_2O_2 , 配成含不同浓度 H_2O_2 的混合水样, 测定混合水样总 COD 值。通过改变水样 pH 值或添加催化剂 MnO_2 、过氧化氢酶等方法, 测定反应后废水 COD 值及 H_2O_2 含量。

3 结果与讨论

3.1 H_2O_2 对 COD 测定的影响

分别在纯水体系和硝基苯类化合物水样中, 配置含不同浓度的 H_2O_2 , 测定其 COD 值, 得到结果如图 1 所示。

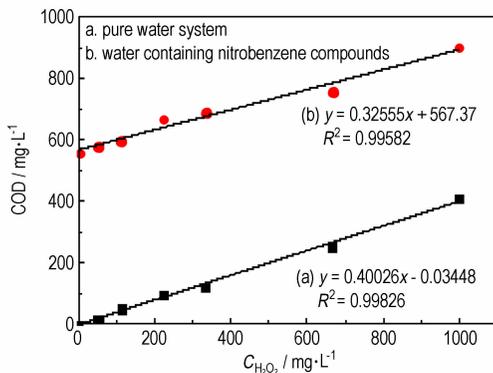
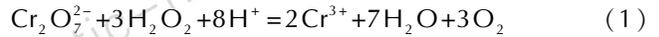


图 1 H_2O_2 对 COD 测定的影响

Fig.1 Influence of H_2O_2 on test of COD in two samples

根据实验分析可知, H_2O_2 会作为还原剂消耗部分重铬酸钾, 使得 COD 测量值高于实际值, 如式 (1) 所示, 这和王亚林^[10] 得出的结论一致。从图 1 可知, 纯水体系 (a) 中, 线性方程为 $y = 0.40026x - 0.0345$, $R^2 = 0.998$, H_2O_2 浓度与 COD 之间有很好的线性关系, 并且随着 H_2O_2 浓度的增加水样 COD 值线性增加。在硝基苯类化合物混合水样中, 测得不含 H_2O_2 的初始水样 COD 为 $557.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 添加不同量 H_2O_2 后得出的相应线性方程为 $y = 0.37741x + 558.87$, $R^2 = 0.996$, H_2O_2 浓度与 COD 之间同样有很好的线性关

系。实验发现在混合水样中, 总 COD 值略低于硝基苯类化合物水样初始 COD 值与 H_2O_2 对应 COD 值之和, 这可能是因为混合水样中 H_2O_2 具有氧化性, 可使部分有机物降解^[11], 使得混合水样整体 COD 值降低, 并且 H_2O_2 浓度越高, COD 值降低越明显。可见, 在混合水样中通过 COD 值的变化可以有效地反映出 H_2O_2 含量。



3.2 H_2O_2 对 COD 测定干扰的消除

取硝基苯类化合物水样 1 L, COD 值为 $557.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。加入 2 mL 的过氧化氢溶液 (30%), 得到 $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 475.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 总 COD 为 $747.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合水样。探讨在较短时间内, 改变水样初始 pH 值、添加 MnO_2 催化剂和过氧化氢酶对 H_2O_2 去除率和水样 COD 值的影响。

3.2.1 pH 值对硝基苯类化合物水样中 H_2O_2 消除的影响

调节水样初始 pH 值为 2.7, 3.6, 5.5, 7.5, 9.8, 12, 放置 5 min 后考察不同 pH 值下 H_2O_2 去除率和水样 COD 值, 结果如图 2 所示。

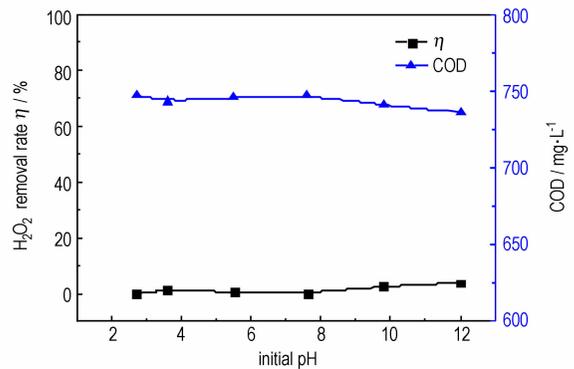


图 2 初始 pH 对 H_2O_2 去除率 (η) 和 COD 值的影响

Fig.2 Influences of initial pH value on H_2O_2 removal rate (η) and on COD value

从图 2 中可以看出, 当水样为酸性时, 反应 5 min 时 H_2O_2 基本不分解, 去除率为 0; 随着 pH 值增大到 12, H_2O_2 去除率升高到 3.8%。这是因为在碱性环境下, H_2O_2 易分解产生 H_2O 和 O_2 ^[12], 所以随着 pH 值的增大, H_2O_2 去除率有所升高。从与之对应的水样 COD 值可以看出, 随着 pH 值的增加, 水样的 COD 值随之降低。一方面 H_2O_2 可氧化有机物降低水样 COD 值, 另一方面 H_2O_2 自身发生分解使得 H_2O_2 含量降低进而引起 COD 值降低。整体而言, 在碱性环境中有利于去除 H_2O_2 , 但是作用非常有限。

3.2.2 MnO_2 对硝基苯类化合物水样中 H_2O_2 消除的影响

取 50 mL 硝基苯类化合物水样,加入 0.5 g 二氧化锰粉末,测量不同时间下水样中 H_2O_2 含量和 COD 值。结果如图 3 所示。

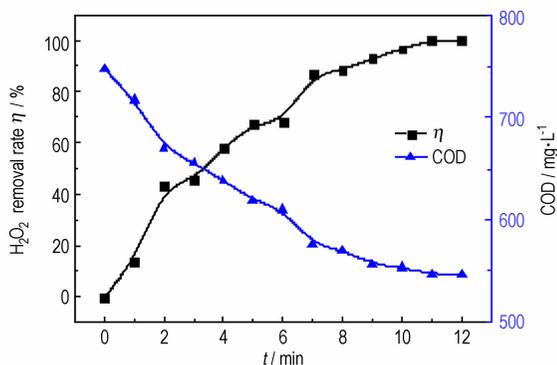


图 3 MnO_2 对 H_2O_2 去除率和 COD 值的影响

Fig. 3 Influences of MnO_2 on H_2O_2 removal rate and on COD value

从图 3 中可以看出, H_2O_2 去除率随着时间的延长而增大,当处理时间为 11 min 时, H_2O_2 的去除率可达 100%。与之对应的水样 COD 值随着时间的延长而降低,当处理时间为 11 min 时,水样的 COD 值稳定在 $551.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。虽然使用 MnO_2 可以较快去除水样中的 H_2O_2 ,但添加的 MnO_2 粉末部分悬浮于溶液中,影响仪器测量,同时重铬酸钾可氧化 MnO_2 ,使得测量值高于实际值,所以每次取样测定时都需过滤取清液测定,排除掉 MnO_2 的干扰。

3.2.3 过氧化氢酶对硝基苯类化合物水样中 H_2O_2 消除的影响

过氧化氢酶(catalase, CAT)是一种酶类清除剂,可促使 H_2O_2 分解为分子氧和水,在食品、医药、纺织、造纸、环保等行业具有重要的应用^[13-14]。配置浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过氧化氢酶溶液,在每 5 mL 水样中添加 0.1 mL 酶液。对含不同浓度 H_2O_2 的硝基苯类化合物水样进行实验分析,得出不同时间下 H_2O_2 的去除率,结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,过氧化氢酶对硝基苯类化合物水样中不同浓度的 H_2O_2 都表现出较高的去除率。当 H_2O_2 浓度为 $135.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,处理 2 min 后 H_2O_2 去除率达到 100%;当 H_2O_2 浓度为 $475.6, 637.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,处理 3 min 后 H_2O_2 去除率均可达到 100%。说明,在硝基苯类化合物水样中,使用过氧化氢酶可以快速、有效地去除 H_2O_2 。

由于过氧化氢酶为有机物,所以加入酶液也会对

COD 值测定造成干扰。在硝基苯类化合物水样中分别添加过氧化氢酶和蒸馏水做对比实验,添加酶液和蒸馏水的两组实验测量值分别为 $554.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $557.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。可以看出在本实验中添加的过氧化氢酶量非常低,对整体 COD 值影响非常小,可忽略不计。

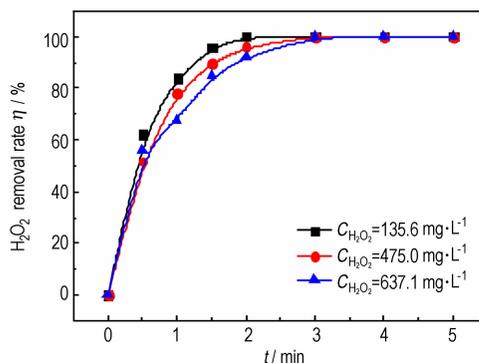


图 4 过氧化氢酶对 H_2O_2 去除率的影响

Fig. 4 Influence of catalase on removing rate of H_2O_2

对于 H_2O_2 浓度为 $475.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,总 COD 值为 $747.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝基苯类化合物混合水样,取 5 mL 水样添加过氧化氢酶 0.1 mL,考察不同时间下 H_2O_2 的去除率和水样的 COD 值,结果如图 5 所示。

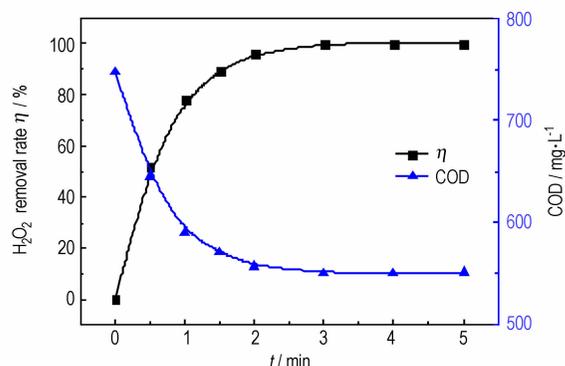


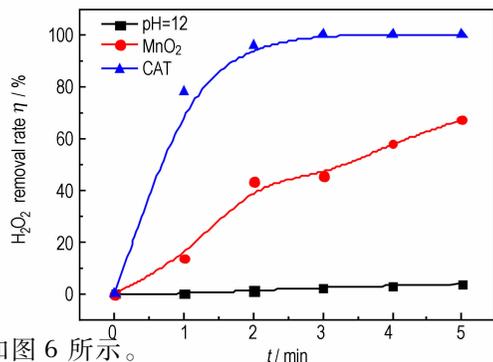
图 5 过氧化氢酶对 H_2O_2 去除率和 COD 值的影响

Fig. 5 Influences of catalase on H_2O_2 removal rate and on COD value

从图 5 中可以看出,随着时间的延长 H_2O_2 去除率逐渐增大,当反应时间为 3 min 时, H_2O_2 去除率为 100%;同时硝基苯类化合物水样 COD 值逐渐降低,从 $747.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $550.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,略低于不添加 H_2O_2 时硝基苯类化合物水样的 COD 值 $557.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这可能是由于 H_2O_2 分解产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$,使得少部分硝基苯类化合物降解,水样 COD 值降低,但降低程度非常有限。

3.3 三种方法对比分析

在硝基苯类化合物水样相同的情况下,对比分析 pH 值为 12、添加 MnO_2 、过氧化氢酶三种方法对水样中 H_2O_2 去除率的影响。由于需要找到一种快速、准确的方法,所以对比 5 min 内三种方法的处理效果,结



果如图 6 所示。

图 6 反应时间对 H_2O_2 去除率的影响

Fig. 6 Influence of reaction time on removal rate of H_2O_2

由图 6 可知,三种方法中添加过氧化氢酶对 H_2O_2 的去除效果最好,而改变水样的 pH 值对 H_2O_2 的去除影响不大。当 pH 值为 12 时水样溶液反应 3 min, H_2O_2 去除率仅为 1.2%; 添加 MnO_2 催化剂的水样中 H_2O_2 去除率为 45.6%; 添加过氧化氢酶溶液的水样中 H_2O_2 去除率达到了 100%。说明在含硝基苯类化合物水样中,添加过氧化氢酶可快速、有效地去除 H_2O_2 , 排除其对 COD 测定影响。另外,在此基础上利用 COD 国标法^[8]进行重复验证实验,对比分析发现两者得出的实验结果相差在 2.0% 以内,说明实验测量结果准确,结论可靠。

4 结论

(1) 在硝基苯类化合物水样中, H_2O_2 的存在对体系 COD 测定存在正干扰。

(2) 改变硝基苯类化合物水样初始 pH 值对 H_2O_2 去除有影响,碱性条件下有利于 H_2O_2 的分解,但是在短时间内去除率非常有限。添加催化剂 MnO_2 可有效去除硝基苯类化合物水样中 H_2O_2 , 但是测定时需要过滤取清液,否则会引入新的干扰。

(3) 对含高低浓度 H_2O_2 的硝基苯类化合物水样,过氧化氢酶都可快速、有效地去除 H_2O_2 , 消除其对体系 COD 测定的影响,同时不会引入新的干扰。当硝基苯类化合物水样 pH 值为 7.5, H_2O_2 含量 $475.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, COD 为 $747.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应时间

3 min, H_2O_2 去除率可达 100%, 水样 COD 值为 $550.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Park C G, Choi E S, Jeon H W, et al. Effect of nitrate on the degradation of bisphenol A by UV/ H_2O_2 and ozone/ H_2O_2 oxidation in aqueous solution[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 52(4-6): 797-804.
- [2] 贾瑛,李毅,张秋禹. UV-Fenton 方法处理偏二甲胍废水[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 365-368.
- [3] JIA Ying, LI Yi, ZHANG Qiu-yu. Degradation of unsymmetrical dimethyl hydrazine wastewater by UV-Fenton process[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 365-368.
- [3] ZENG Ze-quan, ZOU Hai-kui, LI Xin, et al. Degradation of phenol by ozone in the presence of fenton reagent in a rotating packed bed[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 404-411.
- [4] 郭亮,焦纬洲,刘有智,等. 含硝基苯类化合物废水处理技术研究进展[J]. 化工环保, 2013, 33(4): 229-303.
- GUO Liang, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, et al. Research progresses in treatment of wastewater containing nitrobenzene compounds[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2013, 33(4): 229-303.
- [5] 刁金祥,刘有智,王贺,等. 旋转填料床中 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 法处理 TNT 红水[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 281-284.
- DIAO Jinxiang, LIU Youzhi, WANG He, et al. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ oxidative treatment of TNT Red-Water in a rotating packed bed[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 281-284.
- [6] JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, LIU Wen-li, et al. Degradation of nitrobenzene-containing wastewater with O_3 and H_2O_2 by high gravity technology[J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2013, 15(1): 85-94.
- [7] 高素霞,宋小三,周旭初. 电解 Fenton 法处理 TNT 废水实验研究[J]. 兰州交通大学学报, 2013, 32(4): 151-154.
- GAO Su-xia, SONG Xiao-san, ZHOU Xu-chu. Experimental study of TNT wastewater treatment by electro-Fenton[J]. *Journal of Lanzhou Jiaotong University*, 2013, 32(4): 151-154.
- [8] GB/T 11914-1989, 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S].
- [9] 刘君侠,刘琼玉. H_2O_2 对 COD 测定的干扰及消除[J]. 江汉大学学报: 自然科学版, 2010, 38(2): 46-49.
- LIU Jun-xia, LIU Qiong-yu. Interference and removal method of H_2O_2 in COD determinations[J]. *Journal of Jianghan University (Natural Sciences)*, 2010, 38(2): 46-49.
- [10] 王亚林,徐乾前,章琴琴. H_2O_2 对 COD 测定的干扰及消除研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(12): 52-56.
- WANG Yan-lin, XU Qian-qian, ZHANG Qin-qin. Study on the interference of H_2O_2 on COD test and the correction method[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2012, 34(12): 52-56.
- [11] LIN Chia-chang, CHAO Chen-yu, LIU Mei-yun, et al. Feasibility of ozone absorption by H_2O_2 solution in rotating packed beds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1): 1014-1020.
- [12] 郭崇武. 漂水和双氧水组合处理含氰废水方法研究[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(6): 38-40.
- GUO Chong-wu. Investigation of bleaching water & hydrogen peroxide combined treatment method for cyanide-containing

- waste water[J]. *Plating and Finishing*, 2006, 28(6): 38-40.
- [13] Schrader M, Fahimi H D. Peroxisomes and oxidative stress[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research*, 2006, 1763(12): 1755-1766.
- [14] Zamocky M, Furtmüller P G, Obinger C. Evolution of catalases from bacteria to humans[J]. *Antioxidants & redox signaling*, 2008, 10(9): 1527-1548.

Interference of H₂O₂ on COD Test and Removal Method for Advanced Oxidation Process

GUO Liang, JIAO Wei-zhou, LIU You-zhi, XU Cheng-cheng, LIU Wen-li, LI Jing

(Shanxi Province Key Laboratory of Hige-oriented Chemical Engineering, North University of China, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The chemical oxygen demand(COD) for pure water and nitrobenzene waste water sample containing different content of H₂O₂ was measured and the linear interference of H₂O₂ concentration on COD test was studied. It shows that with increase of the H₂O₂, the COD increases. Without new interference, the ways to suppress interference of H₂O₂ on COD test were discussed including pH value, manganese dioxide catalyst, and catalase. Results show that the catalase eliminates the influence of H₂O₂ on COD determination effectively, and the alkaline environment is in favor of removing the H₂O₂ to some extent, and manganese dioxide catalyst can remove H₂O₂ in short time but it may introduce new interferences. When the reaction time is 3 min, by adjusting initial liquid pH value of 12, adding manganese dioxide catalyst and catalase, respectively, the H₂O₂ removal rate can reach 1.2%, 45.6% and 100%, indicating that catalase can conveniently remove H₂O₂ with unknown concentration, and suppress the interference of H₂O₂ on COD test.

Key words: environmental chemistry; nitrobenzene compounds; H₂O₂; Chemical Oxygen Demand(COD); pH; manganese dioxide; catalase

CLC number: TJ55; X131.2

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.030



火工烟火技术及相关技术创新学术研讨会成功举行

2014年11月12~14日,由中国兵工学会火工烟火专业委员会联合火工品安全性可靠性技术国防科技重点实验室举办的火工烟火专业委员会工作会议暨火工烟火技术及相关技术创新学术研讨会在广西南宁召开。来自防化研究院、中国工程物理研究院化工材料研究所、北京理工大学、南京理工大学、航天科工集团、船舶重工集团、兵器装备集团204厂、兵器工业集团北方华安工业集团、北方特种能源集团等15个单位40名专家学者参加了会议。会议编辑出版了论文集,共收录论文113篇。

研讨会邀请了北京理工大学、南京理工大学、213研究所、中国工程物理研究院的专家就烟火技术的发展现状与创新发展方向、起爆药研究的最新进展、基于飞片的不敏感弹药起爆技术、火工品数字化设计与仿真、烟火药剂发展、冲击片雷管设计技术发展进行了大会专题报告交流,并就火工烟火技术及相关技术的最新动态;火工烟火技术及相关技术的设计、测试;火工品的设计、仿真、工艺、制造;火工烟火技术及相关技术的现状和发展趋势等议题进行了分会讨论。

会上与会代表积极发言、相互交流,对相关议题进行了广泛深入的讨论,提出了一些具有创新性的观点和建议。本次会议将对火工烟火技术及相关技术的发展、创新起到积极的推动作用。

火工烟火专业委员会 王建华