

功率超声场作用下水溶液中甲苯的降解机理

卞华松¹, 张大年¹, 赵一先¹, 金至清², 华彬² (1. 华东理工大学环境工程研究所, 上海 200237, E-mail: hsbian@online.sh.cn; 2. 上海大学环境科学与工程系, 上海 200072)

摘要: 研究密闭体系功率超声场中甲苯的超声降解过程, 并探讨降解机理及反应历程. 甲苯的降解效率受辐射时间影响较大, 降解过程符合拟一级反应, 通常处理 40 min 后可以获得 90% ~ 95% 的去除率, 而溶液中饱和气体种类等也产生一定的影响. 经 pH、紫外和 SMPE-GC-MS 等分析, 以及发光氮与自由基反应现象, 证实甲苯的超声降解以自由基降解为主, 主要中间降解产物为苯甲醛、联甲苯、邻苯二甲酸二丁酯等, 最终产物为二氧化碳和水.

关键词: 超声波空化; 甲苯; 降解

中图分类号: X788 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2001)03-04-0084

The Sonochemical degradation Mechanism of Toluene in Aqueous Solution

Bian Huasong¹, Zhang Danian¹, Zhao Yixian¹, Jin Zhiqing², Hua Bin² (1. The Institute of Environ. Engineering, East China Univ. of Science & Technology, Shanghai 200237, China E-mail: hsbian@online.sh.cn; 2. Department of Environ. Science & Technology, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The sonochemical degradation of toluene in the airproof aqueous solution was studied, and the mechanism and course of degradation was explored. It was found that the sonication time had great effect on the removal rate of toluene, and the degradation followed a pseudo-first-order kinetic law, and 90% ~ 95% of toluene was removed only after being irradiated for 40 min, types of dissolved gas and pH also had some effects. After aqueous solution was analyzed pH and scanned UV-wavelength and identified components with SMPE-GC-MS, results confirmed that radical-oxidation controlled the sonochemical-oxidation of toluene, and main middle-products included benzaldehyde, bibenzyl, dibutyl phthalate, et al., final products were carbon dioxide and water.

Keywords: ultrasonic-cavitation; toluene; degradation

自 90 年以来, 声化学技术在污染物净化方面取得了显著进展, 被认为是一种具有产业前景的深度氧化技术 (advanced oxidation process, AOPs). 国外的研究人员分别开展了硝基化合物、含氯化合物、有机磷农药、聚合烷烃类物质以及硫化氢等的降解研究^[1-3, 5-9], 取得了可喜的净化效果. 本文在前期工作的基础上, 探讨了功率超声场中甲苯的降解机理及反应历程.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

KPS-5 型超声波粉碎机, 电功率 250 W, 工作频率为 20kHz; 50l 型超级恒温槽; 甲苯 (A. R 级, 未经进一步纯化)、正己烷 (A. R 级).

1.2 实验方法

实验装置如图 1 所示. 取用 O₂ 或 N₂ 饱和二次重蒸馏水, 加入一定量的甲苯, 反复振荡均匀配置实验水样. 取 150ml 溶液, 在电压为 250V、水温 30℃ 时, 进行超声波降解试验, 定期

取样分析.

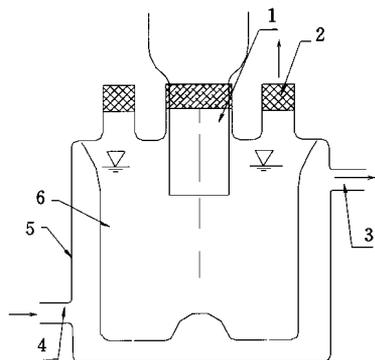
1.3 分析测定

(1) 气相色谱分析 用 HP5890 II 型气相色谱仪, 以正己烷微萃取分析样品组分. 色谱条件: 毛细管柱为 FFAP30 m × 0.25 mm, 检测器为 FID, 载气为高纯氮, 进样温度为 150℃, 炉温为 70℃, 检测器温度 200℃, 载气流速为 0.8 ml/min, 分流比为 30:1, 氢气 30 ml/min, 空气 400 ml/min, 辅助气体 (氮气) 25 ml/min.

(2) 紫外分析 以 Lambda-2 型紫外分光光度计进行各样品的波长扫描.

(3) 微量物质分析 取 70ml 待分析水样, 利用 SMPE (固相微萃取) 探针, 在磁力搅拌器扰动情况下, 吸附 30min, 然后用 HP5890/HP5972 GC-MS 联用仪分析. 其色谱条件: 柱 HP-5 MS

基金项目: 上海市高等教育发展基金资助项目 (编号 98AJ03)
作者简介: 卞华松 (1968 ~), 男, 博士研究生, 副教授, 主要从事水污染控制及资源化研究.
收稿日期: 2000-12-07



1. 超声波探头 2. 取样口及密封圈 3. 恒温冷却水出口
4. 恒温冷却水进口 5. 夹套玻璃反应器 6. 待处理溶液

图 1 声化学反应器示意图

Fig.1 Sketch of sonochemical reactor

30 mm × 0.25 mm, 进样口温度 250 °C, 炉温 40 °C, 保持 5 min, 以 10 °C/min 升温至 200 °C, 保持 9 min, 接口温度为 280 °C, He 5 Psi; 质谱条件为: 电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 倍增管电压 2141 V, 质量数范围 45 ~ 300.

2 结果与讨论

2.1 辐射时间与饱和气体种类的影响

通常辐射时间越长则污染物的空化降解效率会越高, 而溶解性气体的存在可提供空化核, 降低空化阈. 以 130.0 mg/L 的甲苯溶液, 分别饱和氧或氮后进行超声空化降解实验, 在 2 种情况下, 降解过程均符合拟一级反应(图 2), 降解速率常数分别为: $K_{O_2} = 0.0754 S^{-1}$, $K_{N_2} = 0.1049 S^{-1}$.

空化作用时间对降解的影响明显, 经 40 min 处理后甲苯的去除率可达到 90% ~ 95% 左右. 饱和氧情况下, 甲苯的去除率比饱和氮时高 5% 左右, 这与 Jih-Gaw 等^[1]人研究的苯酚降解过程中饱和气体的影响趋势基本一致. 溶液中的饱和气体将影响空化泡的半径, 影响 $HO\cdot$ 、 H_2O_2 等活性物质产率^[2], 而氧气的存在可导致 $HO_2\cdot$ 等其它活性物质的生成, 使降解过程得到进一步增强^[3].

实验过程中未检测出其它挥发性物质, 可见甲苯主要转化为稳定的无机物和非挥发性或

难挥发性物质.

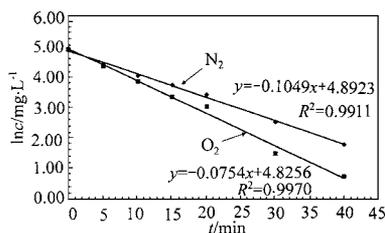


图 2 饱和气体种类对降解的影响

Fig.2 Effect of saturation gas types on degradation

2.2 溶液 pH 变化及 pH 影响

试验分别用 NaOH 和 H_2SO_4 调节水样的 pH, 并分析了处理前后溶液的 pH 变化, 130 mg/L 的甲苯溶液经超声波处理 10 min, 降解结果如图 3 所示.

由溶液的 pH 变化可见, 整体趋势为溶液的 pH 均发生了变化, 这说明甲苯的降解过程中为自由基氧化作用机制, 氧化过程中放出了质子.

溶液的 pH 值对甲苯形态无显著影响, 故对甲苯的降解影响不大. 但 H^+ 或 OH^- 的存在可能影响氧化过程, 使降解效率有轻微提高.

2.3 超声氧化体系中紫外吸收峰变化

为考察甲苯的降解历程, 对 130.0 mg/L 饱和氧的甲苯溶液处理一定时间后取样分析, 各样品均未稀释直接扫描(图 4).

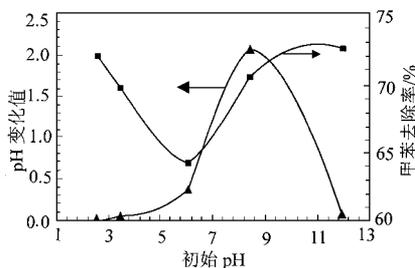


图 3 不同 pH 值时甲苯超声降解的 pH 变化及去除率

Fig.3 pH variation and removal of toluene ultrasonic degradation with different pH

由图 4a 曲线可见, 由于甲基的 $C-H\sigma$ 键和苯环上 π 键的超共轭效应, 使苯环的 B 吸收带红移, 出现了 $\lambda_{max} = 260.7 nm$ 的吸收峰, 而图中 $\lambda_{max} = 267.5 nm$ 的吸收峰可能为残存的少量二

甲苯杂质的 B 吸收峰.而在 λ 为 195.9nm、200.9nm、204.0nm、209.9nm、213.58nm 主要为苯环的 E_1 和 E_2 的吸收峰的精细结构^[4].

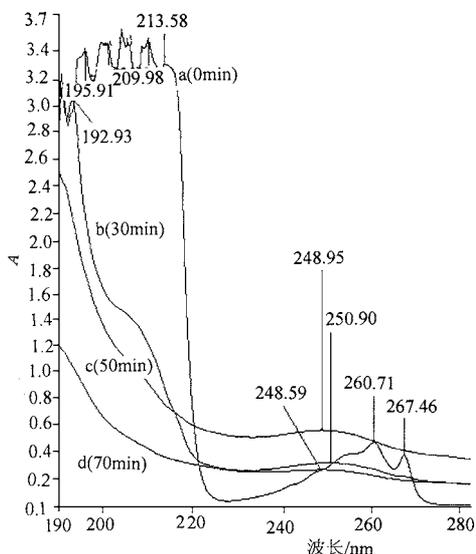


图 4 不同超声时间后甲苯溶液的紫外吸收图谱

Fig. 4 UV-sorption spectrum of toluene solution with different ultrasonic time

由图 4b、c、d 曲线可见,超声处理 30 min、50 min、70 min 后,甲基的 B 吸收带逐步消失,表明甲基被氧化,而出现了微量新产物,该类物质的波长 λ_{\max} 由 250.90nm 逐步转变 248.95nm、248.59nm,主要是生成物的生色基 π 键与苯环 π 键共轭作用的结果,并不断出现紫移.而这些峰的峰高为先变高后变低,表明经 70 min 处理后这类新生中间物也发生了降解.上述波长范围内的生色基团可能为 $-\text{ph}$ ($\lambda_{\max} = 246\text{nm}$, K 带)、 $-\text{CHO}$ ($\lambda_{\max} = 244\text{nm}$, K 带)、 $-\text{COph}$ ($\lambda_{\max} = 252\text{nm}$, K 带)^[4],后文的 GC-MS 测定进一步证实了苯甲醛、联苯类物质的存在.这也说明了甲苯的超声降解以自由基作用机制为主.

由 d 曲线还可见,经 70 min 降解后,溶液中紫外区仍有轻微的吸收,可能为微量苯或生成了不饱和羧酸或酯类物质的作用结果.

2.4 甲苯超声空化降解体系中微量物质分析

为了探讨超声场作用下甲苯的降解历程和机理,对 130.0mg/L 的饱和氧的甲苯溶液超声波处理 30 min 后,剩余溶液进行 SMPE-GC-MS

分析,如图 5 所示.

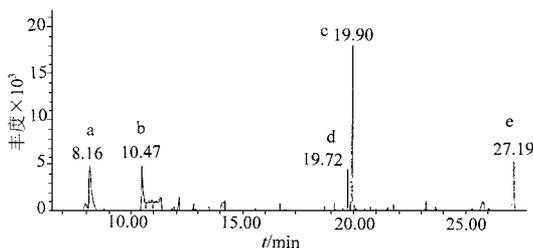


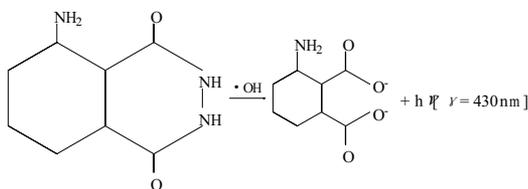
图 5 超声场处理 30 min 后甲苯溶液的 GC-MS 图谱

Fig. 5 GC-MS spectrum of toluene solution irradiated for 30 min by ultrasonic field

检索各峰值的质谱图,发现溶液中除有甲苯(流出时间为 5.08 min,丰度为 900000,因峰值太高图中未表示出),尚有微量物质:二甲苯(a)苯甲醛(b)、联甲苯(c)、6,7-二甲氧基-2,2-二甲基-苯并吡喃(d)、邻苯二甲酸二丁酯(e).对超声场处理 40 min 后溶液的 SMPE-GC-MS 测定,所得结果几乎相同,另外还检测到联甲苯酚(f)的存在.尽管试验过程中未测定反应系统产生的 CO_2 等最终产物,但结合图 2、图 4、图 5 可预测,反应的最终产物为 CO_2 和水.

2.5 超声场中自由基观察

考察溶液中的自由基可进一步证实自由基作用机制.自由基测定方法较多,但这些方法在超声场中的应用存在一定的难度,实验工作利用发光氨(luminol)与 $\cdot\text{OH}$ 的作用特性,考察自由基的存在.发光氨可与自由基发生如下反应^[5]:



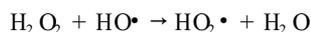
用 DF310 相机,柯达 400 胶卷,在曝光 45s ~ 90s 的情况下,于暗室内拍摄照片(略),溶液 $\text{pH} \approx 10.5$,发光氨为 10^{-3} mol/L .照片表明超声场中声致发光作用明显,初步可证实存在自由基.但超声空化产生的 H_2O_2 、 $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot$ 等活性物种也可能与发光氨作用而发光,后续工作将对发光的波长强度等加以分析,以定量考核自由基

的产率。

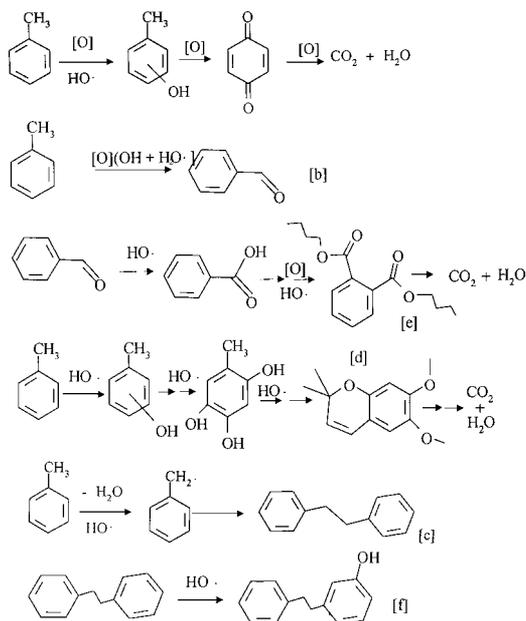
2.6 甲苯超声降解历程分析

超声场中甲苯的降解属自由基作用为主的净化机制,结合苯酚、氯苯等^[1,2,5-9]超声场中的降解历程,根据前文的测定结果,推测饱和氧条件下,水溶液中甲苯的超声空化降解历程。

(1) 超声场中自由基生成反应



(2) 甲苯降解反应 由图 4 并根据色谱分析结果,可见大部分甲苯直接被氧化而得到降解,正如氯苯的超声氧化^[8],自由基直接攻击苯环经苯醌后,最终彻底得到降解,其原则反应如下(反应式中标号为 [b] [c] [d] [e] [f] 的污染物与图 5 中的 GC-MSD 结果相一致):



同时也发生了自由基直接氧化甲基的反应,生成了苯甲醛、邻苯二甲酸二丁酯、二甲氧基-2,2-二甲基-苯并吡喃等中间物,最终也得到了彻底氧化。溶液 $\text{pHCH}_2\cdot$ 的存在会导致联甲苯、联甲苯酚等副产物,这类物质最终也会被氧化降解,但需时可能较长。

综上所述,研究者认为甲苯超声降解的自

由基氧化过程类似于其它 AOP 氧化方法,而空化泡表面提供了一种类似于半导体光催化作用的降解机制。

3 结论

(1) 功率超声场中甲苯的降解效率受辐射时间影响较大,降解过程符合拟一级反应,通常处理 40 min 后可以获得 90% ~ 95% 的去除率,而溶液中饱和气体种类、pH 等对降解也产生一定的影响。

(2) 经 pH、紫外和 SMPE-GC-MS 等分析,以及发光氨与自由基反应现象,证实甲苯的超声降解机制为以自由基降解为主,主要中间降解产物为苯甲醛、联甲苯、邻苯二甲酸二丁酯等,最终产物为 CO_2 和水。

(3) 功率超声场中甲苯的降解机理比较复杂,后续工作需进行最终产物的定性及定量分析,以及自由基的定量分析。

参考文献:

- Jibr Gaw Lin et al. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by ultrasound/ HO process. *Wat. Sci. Technol.*, 1996, **33**(6): 75 ~ 81.
- Inez Hua et al. Optimization of ultrasonic irradiation as an advanced oxidation technology. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**: 2237 ~ 2243.
- Timothy J Mason. *Sonochemistry: current trends and future prospects*, Current Trends in Sonochemistry, 1992.
- 余仲建等. 现代有机化学. 天津:天津科学技术出版社, 1994.
- Christian Petrier et al. Ultrasound and environment: sonochemical degradation of chloroaromatic derivatives. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**: 1316 ~ 1318.
- Alex De Visscher et al. Kinetic model for the sonochemical degradation of monocyclic compounds in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 11636 ~ 11642.
- Okouchi S et al. Cavitation induced degradation of phenol by ultrasound. *Wat. Sci. Tech.*, 1992, **26**(9 ~ 11): 2053 ~ 2056.
- Nick Serpone et al. Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-, 3-, and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates. *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**: 2634 ~ 2640.
- 卞华松,张大年等. 水污染物的超声波降解研究展望. 环境污染治理技术与设备, 2000, **1**(1): 58 ~ 64.