

水溶液中 4-氯酚的微波辅助光化学降解

艾智慧¹, 姜军清², 杨鹏¹, 周涛¹, 陆晓华¹

(1. 华中科技大学环境科学研究所, 武汉 430074; 2. 国家电力公司建设研究所, 北京 100055)

摘要:研究了微波辅助无极紫外灯(MW/UV)光化学降解 4-氯酚(4CP)模拟废水;为了考察溶液中 4CP 的降解效果,用紫外可见分光光度法(UV-VIS)和离子色谱法(IC)测定了溶液中 4CP 的降解率和 Cl^- 浓度.结果表明, MW/UV 体系中 30 mg/L 4CP 反应 120 min 的降解率由紫外(UV)光解体系的 21.56% 提高到 52.40%. 提高溶液的 pH 值、向体系通入氧气、增强光照度以及外加氧化剂 H_2O_2 均能增加水溶液中 4CP 的降解率.微波辅助光化学降解 4CP 服从一级反应动力学方程.

关键词:微波;无极紫外灯;4-氯酚;光化学反应

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2004)04-0100-05

Microwave Assisted UV Electrodeless Discharge Lamp Photochemical Degradation of 4-Chlorophenol in Aquatic Solutions

AI Zhi-hui¹, JIANG Jun-qing², YANG Peng¹, ZHOU Tao¹, LU Xiao-hua¹

(1. Environmental Science Research Institute of HUST, Wuhan 430074, China; 2. State Electric Power Construction Research Institute, Beijing 100055, China)

Abstract: A microwave assisted UV electrodeless discharge lamp system (MW/UV) was used for photo-degradation of 4CP simulated wastewater. In order to evaluate the degradation efficiency of 4CP, UV spectrophotometry and ion chromatography were used for determination of 4CP and Cl^- respectively. The degradation rate in MW/UV system was higher than that in the UV system within 120 min, which were 52.40% and 21.56% respectively. The degradation efficiency was improved by increasing pH value of the solution, aerating O_2 gas, enhancing light intensity, or adding H_2O_2 oxidant. The degradation of 4CP under MW/UV accords with the first order kinetics equation.

Key words: 4-chlorophenol; microwave; electrodeless discharge lamp; photochemical reaction

微波是频率在 300 MHz ~ 300 GHz, 即波长在 100 cm ~ 1 mm 范围内的电磁波, 微波技术在合成化学、等离子体分析化学、石油工业、冶金工业等领域的应用已有较大的发展^[1]. 近年来, 人们已逐渐注意到微波在环保领域的应用潜力, 在废水、废气、固体废弃物的处理等方面都进行了研究^[2]. 微波激发无极紫外灯除了无需电极外, 还有高光效和长寿命的特点, 甚至经过十几年的使用不必更换. Petr Klán 等人^[3~5]的研究表明, 微波激发无极紫外灯在光化学领域有着广阔的应用前景, 它能够选择能源的利用方式, 这样就能增大光源及反应器设计的灵活性, 以便开发出高效低耗的光氧化水处理技术, 降解水中的有机物. 而真正意义上将 UV-MW 结合在一起进行水处理研究的是 Satoshi Horikoshi 等人^[6~8], 他们采用微波技术辅助 TiO_2 光催化降解水溶液中罗丹明 B 染料, 由于微波辐照大大加快了反应过程中羟基自由基的形成, 并且提高了 TiO_2 的表面活性, 从而使得染料的降解效率提高.

氯酚类有机污染物常作为印染、造纸和其它相关工业的废弃物释放到环境中, 对人体及动物有“三

致”效应, 危害极大. 氯酚类有机物是美国环保局重点控制的 129 种污染物之一, 我国也将氯酚列在重点污染物的黑名单之中^[9]. 关于 4CP 的光化学反应, 已有较多的研究^[10~12]. 但微波辅助光化学降解 4CP 的研究在国内外鲜有报道, 本文研究了 4CP 的微波辅助的光化学氧化过程.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4-氯酚(4-chlorophenol, 4CP), 美国 SIGMA 公司标准品; H_2O_2 (30%), AR, 广东西陇化工厂; NaCl, AR, 天津市广成化学试剂有限公司; EASY-pure ultrapure water system 超纯水.

天美 8500 II 型 UV-VIS 分光光度计; 美国 DIONEX(戴安)公司 DX-120 型离子色谱仪.

紫外光反应器由本研究所提供, 其光源为 12 根

收稿日期: 2003-07-16; 修订日期: 2003-09-15

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目
(2002AA601300)

作者简介: 艾智慧(1970~), 女, 博士生, 主要研究方向为水污染控制化学.

8 W 主波长为 254 nm 紫外灯.微波辅助光反应装置由武汉科技学院环境科学研究所提供,无极紫外灯的峰值波长为 254 nm.

1.2 微波辅助无极灯光反应装置

微波辅助的无极紫外灯光反应器装置如图 1 所示,是通过对市售功率为 750 W、频率为 2450 MHz 的家用微波炉改装而成.微波炉腔体内放置 1 L 玻璃反应器,反应器的周边分别开有进水口、出水口、曝气口和加样口.进水口和出水口通过隔膜泵、冷凝管进行循环,室温下反应体系的温度为 25 °C ~ 29 °C.

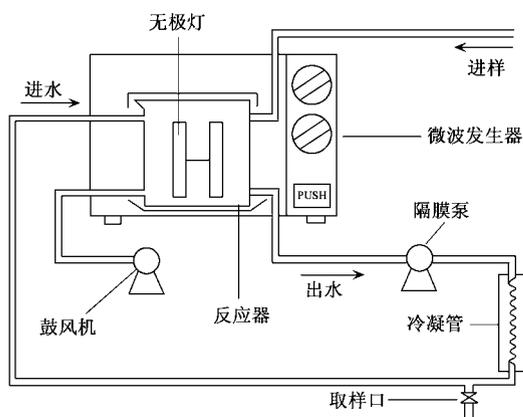


图 1 微波辅助无极灯光反应装置示意图

Fig.1 A microwave assisted photochemistry experiment equipment

1.3 实验方法

(1) 用 4CP 配制浓度分别为 2 mg/L、4 mg/L、8 mg/L、16 mg/L、32 mg/L、40 mg/L 的标准溶液 (pH = 6), 测 225 nm 处吸光度 A , 作 A 与浓度 c (mg/L) 的标准曲线, 以此作为 4CP 定量的依据.

(2) MW、UV 体系 (pH = 6), 将初始浓度为 30 mg/L 的 4CP 水溶液转移到紫外光反应器, 做 UV 光解实验; 将上述溶液转移到微波光反应器, 做 MW 热效应实验. 分别在 0 min、5 min、15 min、30 min、60 min、90 min、120 min 取样, 测定 4CP 在 225 nm 处的紫外吸收, 由此计算出溶液中 4CP 的降解率.

(3) MW/UV 体系 (pH = 6, 光照度 $E = 1450$ lx), 将初始浓度为 30 mg/L 的 4CP 溶液转移到微波光反应器, 加入无极紫外灯管, 开启冷凝水及隔膜泵, 开启微波, 其余操作同 (2).

(4) 操作同 (3), MW/UV 体系, 分别在以下实验条件下取样: 调节溶液 pH 值、通氧气、变换无极灯型号、外加氧化剂. 测定样品 225 nm 处紫外吸收,

由此计算出溶液中 4CP 的降解率.

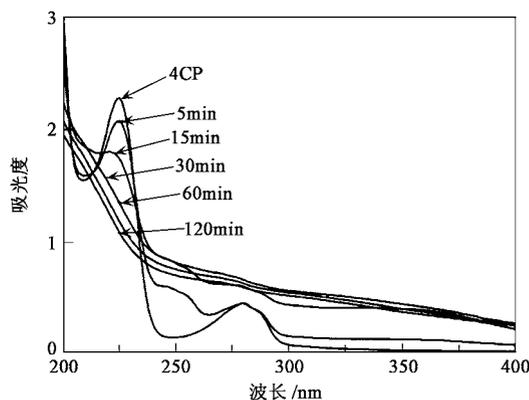
(5) 将 NaCl 配制成 5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L Cl^- 的标准溶液 (pH = 7), 进离子色谱作为 Cl^- 的定量依据. 进 4CP 样品入离子色谱测定 Cl^- 的含量. 离子色谱柱: ASA4-SC, 电导检测器, 流动相为 1.8 mmol/L Na_2CO_3 和 1.7 mmol/L NaHCO_3 , 流速为 1.60 mL/min, 进样量为 20 μL .

2 试验结果与讨论

2.1 4CP 的紫外吸收光谱

用 4CP 配制的不同浓度的标准溶液, 测定 225 nm 处吸光度 A 值, 标准曲线为 $c = 11.764 A - 0.1974$, 标准曲线的线性相关系数 R^2 达到 0.9986, 用标准曲线法对实验溶液中 4CP 进行定量测定.

当 pH = 6, E 为 1450 lx 时, 在 MW/UV 体系中不同反应时间取样的 UV-VIS 光谱如图 2 所示. 由图谱可以明显看出, 随着反应的进行, 4CP 在 225 nm 处的吸光度值明显下降, 在反应进行 60 min 后其特征吸收峰几乎消失, 说明体系中大部分 4CP 已经得到降解. 实验过程中, 反应进行到 5 min 时, 体系颜色由无色逐渐向棕黄色转化, 在反应 60 min 后, 体系黄色逐渐变浅. 这可能是由于反应过程中形成了羟醌或半醌结构的中间产物^[12,14].



(pH = 6, $E = 1450$ lx)

图 2 MW UV 体系 4CP 反应过程中的 UV-VIS 光谱

Fig.2 Absorption spectral patterns of 4CP in MW/UV system at various irradiation time

2.2 4CP 的微波辅助光降解

在 MW 体系, 120 min 内 4CP (30 mg/L, pH = 6) 去除率见表 1. 120 min 内去除率为 2.25%, 而体系中 Cl^- 浓度没有变化, 这说明 4CP 的去除可能是由于微波热效应导致 4CP 的挥发, 4CP 没有发生降解.

表 1 MW体系 4CP 的去除率/ %

反应时间/ min	0	5	15	30	60	90	120
4CP 去除率	0	0.72	1.11	0.98	1.96	2.04	2.55

在 UV 体系, 120 min 内 4CP (30 mg/L, pH = 6) 的降解率以及 Cl^- 浓度变化见表 2. 光照 120 min 4CP 的降解率为 21.56%, Cl^- 浓度的增加值为 2.51 mg/L, 即在 UV 光的照射下, 部分 4CP 发生了光解反应而脱氯.

表 2 UV体系 4CP 的降解率及 Cl^- 浓度变化

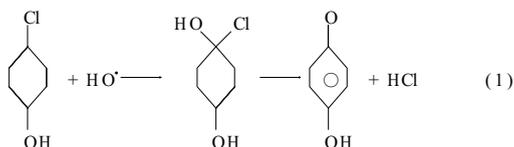
反应时间/ min	0	5	15	30	60	90	120
4CP 降解率/ %	0	2.33	8.50	12.44	16.79	21.32	21.56
Cl^- 浓度增加值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0.47	0.90	1.43	1.89	2.45	2.51

4CP 在 MW/UV 体系中反应的降解率以及 Cl^- 浓度增加值数据列在表 3 中. 以反应体系的 4CP 降解率(%) 对体系中 Cl^- 浓度增加值(mg/L) 作相关曲线, 如图 3 所示. 由图 3 看出, 4CP 的降解与溶液中 Cl^- 浓度有一定的相关性, 表明 4CP 的降解与脱氯过程密切相关. 随着降解反应的进行, 溶液中 Cl^- 浓度迅速增加, 反应 30 min 时 Cl^- 浓度增加了 5.64 mg/L, 而 30 mg/L 4CP 溶液中含的理论值为 8.30 mg/L, 这一方面说明 4CP 的降解反应与脱氯是密切相关, 同时也印证了 4CP 的光化学反应机理.

表 3 MW UV体系 4CP 的降解率及 Cl^- 浓度变化

反应时间/ min	0	5	15	30	60	90	120
4CP 降解率/ %	0	8.99	14.62	23.68	40.98	48.21	52.40
Cl^- 浓度增加值/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	2.17	4.55	5.64	6.08	7.01	7.58

氯酚的快速脱氯形成氯离子是亲电子加成机理, 反应中形成了羟醌或半醌结构的中间产物, 其反应途径如式(1)所示^[12]:



MW/UV 体系中 4CP 的降解率远大于单纯的 MW 和 UV 体系, 这说明 MW 和 UV 对降解 4CP 有

着很好的协同作用.

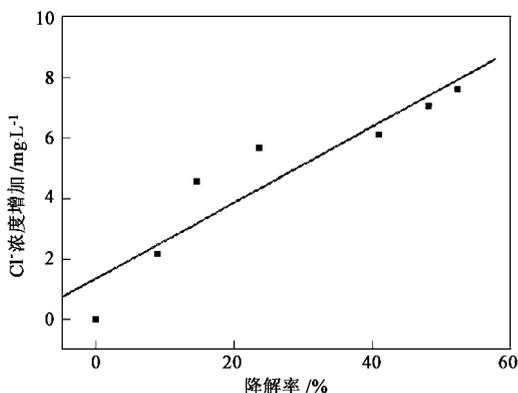


图 3 4CP 在 MW UV 体系中降解率与浓度变化

Fig. 3 Concentration of Cl^- vs. degradation rate of 4CP in MW/UV

2.3 影响微波辅助光降解 4CP 的因素

考察了溶液中 pH 值的变化, 是否向体系通入氧气, 改变无极紫外灯光照度以及外加氧化剂 H_2O_2 对水溶液中 4CP 的降解率的影响.

由图 4 可见, 当溶液的 pH 值由酸性变成碱性时, 4CP 的降解率增大. 这与 4CP 在水溶液中的状态有关. 4CP 的电离平衡式为:

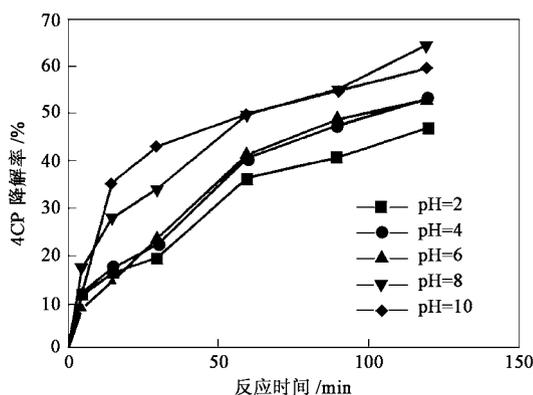
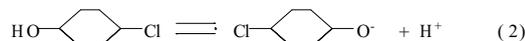


图 4 pH 值对 4CP 降解率的影响

Fig. 4 The effect of varying the pH value of the solution on the photochemical degradation of 4CP in MW/UV system

当溶液呈酸性时, 平衡向左移动, 4CP 以分子态存在, 而 4CP 分子之间的氢键作用, 使得光反应的阻力较大; 而当溶液呈碱性时, 平衡向右移动, 4CP 以离子态存在, 不存在氢键, 4CP 的降解反应阻力小, 易受到紫外光的作用, 4CP 易于去除^[11]. 同时, 反应中氯酚快速脱氯从而形成 HCl, 在碱性条件下有利于亲电加成反应的进行.

由图 5 所示,体系通氧气能使 4CP 降解率由不通气的 52.40% 增加到 72.18%。通氧气能加速 4CP 浓度的降低,这是由于基态氧受光线辐射激发到能量高的激发态上,这种激发态氧容易与基态或激发态的 4CP 反应;同时,通入氧气对体系有较大的搅拌作用,使体系的传质效率提高;从而加速 4CP 的降解反应。

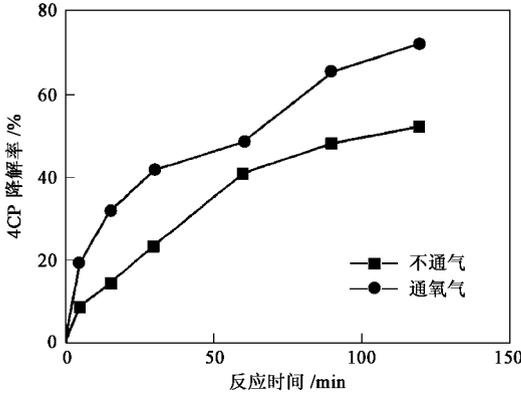


图 5 通气条件对 4CP 降解率的影响

Fig.5 The effect of aerating of the solution on the photochemical degradation of 4CP in MW/UV system

光照度 E 反映光照强度,是照射到单位面积上的光通量。通过改变无极紫外灯型号可以得到不同的 E 。 E 越大,可供 4CP 利用的光能越大,4CP 的降解率也就越高(见图 6)。

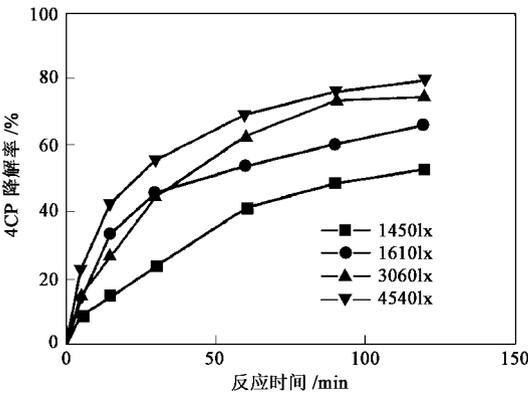


图 6 光照度对 4CP 降解率的影响

Fig.6 The effect of varying the lamp light intensity on the photochemical degradation of 4CP in MW/UV system

外加氧化剂对降解 4CP 的影响如图 7 所示。图 7 表明,加入 H_2O_2 后使得 4CP 的降解率提高。 H_2O_2 加入 0.05% (体积分数) 时,4CP 的降解率由 52.40% 增加到 60.30%;改变 H_2O_2 的加入量分别

为 0.1%、0.2%、0.4% 时,其降解率分别增加到 72.33%、73.54%、71.44%; H_2O_2 加入量达到 0.1% 后,增加 H_2O_2 的用量,体系中 4CP 的降解率不再有大的变化。1 分子的 H_2O_2 在紫外光照射下产生 2 分子的 $\cdot OH$, $\cdot OH$ 的生成使得 4CP 的氧化反应进一步完成,降解率提高。

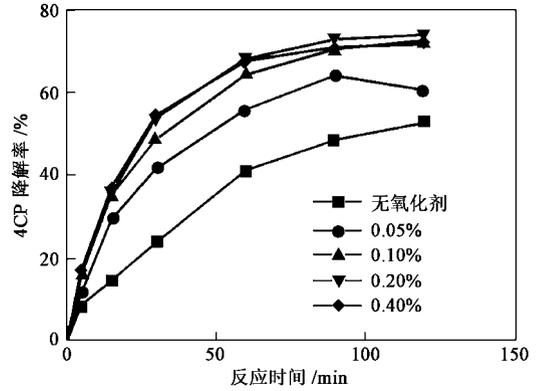


图 7 外加氧化剂对 4CP 降解率的影响

Fig.7 The effect of addition of H_2O_2 oxidant on the photochemical degradation of 4CP in MW/UV system

2.4 微波辅助光化学降解 4CP 的反应动力学

$pH = 6$, $E = 1450 \text{ lx}$, 30 mg/L 4CP 在 MW/UV 体系反应 120 min,以 $\ln(c/c_0) - t$ 作图如图 8,呈现一级反应动力学特征,反应速率常数 K 为 0.0063 min^{-1} 。

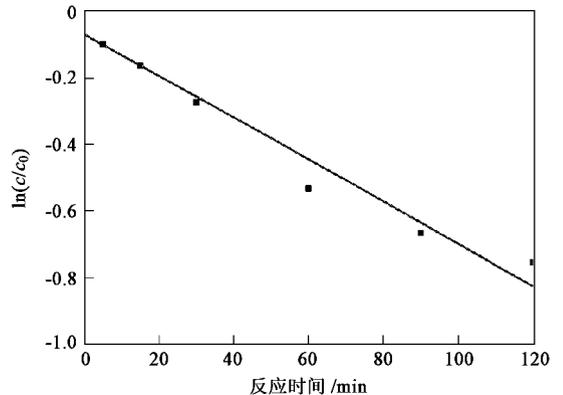


图 8 4CP 浓度与时间的关系

Fig.8 $\ln(c/c_0)$ vs. irradiation time of 4CP in MW/UV system

3 结论

(1) 在 MW/UV 降解体系中, Cl^- 迅速从 4CP 分子苯环上断裂,其脱氯的机理是亲电子加成。MW 和 UV 对 4CP 降解有协同作用。

(2) 反应体系在碱性条件下,4CP 的去除率升高;向反应体系通入氧气,提高光照度均能提高 4CP 的去除率;外加氧化剂(H_2O_2)也可提高 4CP 的去除率,但用量大于 0.1%后,4CP 去除率变化不明显。

(3) 4CP 溶液的微波光化学降解服从一级反应动力学方程。

参考文献:

- [1] 金钦汉,戴树珊,黄卡玛.微波化学[M].北京:科学出版社,2000.1~5.
- [2] 于剑虹,严莲荷,周申范,等.微波技术在环境领域中的应用[J].工业水处理,2003,23(4):18~22.
- [3] Petr Klán, *et al.* The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1999,128(1-3):145~149.
- [4] Jaromír Literák, *et al.* The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry Part 2. Scope and limitation[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem.,2000,137(1):29~35.
- [5] Petr Klán, *et al.* The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry Part 3. The microwave photochemistry reactor[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem.,2001,140(3):185~189.
- [6] Satoshi Horikoshi, Hisao Hidaka. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination method. 1. Microwave-assisted degradation of Rhodamine-B dye in aqueous TiO_2 dispersions[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(6):1357~1366.
- [7] Satoshi Horikoshi, Hisao Hidaka, Nick Serpone. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination method II. Characteristics of a novel UV-VIS-microwave integrated irradiation device in photodegradation processes[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002,153(1-3):185~189.
- [8] Satoshi Horikoshi, Hisao Hidaka. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination technique. 3. A microwave-powered plasma light source and photoreactor to degrade pollutants in aqueous dispersions of TiO_2 illuminated by the emitted UV/visible radiation[J]. Environ. Sci. Technol., 2002, 36(23):5229~5237.
- [9] 金相灿.有机污染物污染化学-有毒有机物污染化学[M].北京:清华大学出版社,1990.
- [10] 郁志勇,王文华,贾智萍,等.4-氯酚光化学反应过程中 C-Cl 键的断裂[J].环境科学,1998,19(5):45~47.
- [11] 郁志勇,王文华,彭安.4-氯苯酚在水溶液中的光化学反应(II)反应动力学研究[J].环境科学学报,1997,17(3):318~320.
- [12] Gamil A, Saleh G, Lisa H S. Comparative photocatalytic degradation using natural and artificial UV-light of 4-chlorophenol as a representative compound in refinery wastewater[J]. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2003, 157(1):103.