

O_3 /UV 降解水中有机物机理研究

童少平, 王梓, 马淳安

(浙江工业大学化学工程与材料学院绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032)

摘要:利用 O_3 /UV 降解了水中的硝基苯、乙醇酸和乙酸。在硝基苯的降解过程中, 当加入对 H_2O_2 具有催化分解作用的 MnO_2 时, O_3 /UV 降解效率明显下降, TOC 的去除率甚至比单独臭氧化还低, 在相同条件下处理 40 min 后, O_3 /UV、 O_3 和 O_3 /UV + MnO_2 对溶液 TOC 的去除率分别为 44%、41% 和 39%。该结果表明中间产物 H_2O_2 对 O_3 /UV 降解效率的提高具有重要的作用。另外, 有机物本身对自由基链反应是否具有促进作用也直接影响着 O_3 /UV 的降解效率, 当目标有机物是对自由基链反应具有促进作用的乙醇酸时, O_3 /UV 降解效率较高, 30 min 后乙醇酸的去除率即达 76%; 而当目标有机物是对自由基链反应具有抑制作用的乙酸时, O_3 /UV 对其几乎无降解能力。

关键词: 臭氧; 紫外; 硝基苯; 乙酸; 乙醇酸; 降解

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)02-0342-04

Study on the Mechanism of Ozonation of Organic Combination with UV Radiation

TONG Shao-ping, WANG Zi, MA Chun-an

(College of Chemical Engineering and Materials Science, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: Nitrobenzene, glycolic acid and acetic acid were selected to be degraded by O_3 /UV. During the degradation of nitrobenzene by O_3 /UV, addition of MnO_2 , an effective catalyst to decompose H_2O_2 in water, decreased the degradation efficiency obviously, and the degradation efficiency of O_3 /UV was even lower than that of ozonation alone, for example, the TOC removal rates of nitrobenzene by O_3 /UV, O_3 and O_3 /UV + MnO_2 were 44%, 41% and 39% in 40 minutes, respectively. These results demonstrate that intermediate H_2O_2 plays an important role in enhancement of degradation efficiency of O_3 /UV. Furthermore, the characteristic of organic, which acts as promoter or inhibitor in the process of ozonation, also affects the degradation efficiency of O_3 /UV directly, when glycolic acid, a promoter in ozonation, was degraded, the combination UV radiation with ozonation could remove it efficiency, the removal rate of glycolic acid reached 76% in 30 minutes; however, when acetic acid, an inhibitor in ozonation, was degraded by O_3 /UV, the removal rate of acetic acid was very low, which was similar with that of ozonation alone.

Key words: ozone; UV; nitrobenzene; glycolic acid; acetic acid; degradation

O_3 /UV 降解技术是人们研究较多的一种臭氧类高级氧化技术, 已成功地降解了很多难生化降解的有机物^[1~3]。尽管目前对 O_3 /UV 产生羟基自由基还有 2 种不同的观点, 但两者并没有本质上的区别^[4,5]。然而, 最近的研究表明, 单纯紫外辐射使水中臭氧分解产生羟基自由基的效率极低, 臭氧化过程的中间产物 H_2O_2 在 O_3 /UV 降解某些有机物(主要是指芳族类和带不饱和键的化合物)中起到了至关重要的作用, 其直接导致体系形成 O_3/H_2O_2 和 H_2O_2 /UV 这 2 种高级氧化技术^[6]。另外, Leitus 等的研究也表明, UV 对臭氧化降解效率的促进作用与目标有机物的性质及相关工艺有着很大的关系^[7]。显然, 目标有机物及臭氧化中间产物在整个过程中起怎样的作用(自由基链反应的促进剂还是抑制剂)对 O_3 /UV 降解效率的提高是至关重要的^[8]。

为了进一步阐明 O_3 /UV 的作用机理, 本研究利

用 O_3 /UV 降解了水中的硝基苯、乙酸和乙醇酸。硝基苯在臭氧化降解过程中有 H_2O_2 形成^[9], 而乙酸和乙醇酸分别是羟基自由基链反应的抑制剂和促进剂^[8,10]。另外, 三者与臭氧的反应活性均较低, 与羟基自由基却有很高的反应活性(如表 1 所示)。这 3 种化合物的以上几点特性对研究 O_3 /UV 的作用机理十分有利。

1 材料与方法

1.1 实验装置说明

实验工艺流程如图 1 所示。所用的材料均为 316L 不锈钢、普通玻璃和聚四氟乙烯, 连接部分采用硅胶管。臭氧发生器和破坏器的型号为 CFS-1A 和

收稿日期: 2006-03-13; 修订日期: 2006-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578146)

作者简介: 童少平(1971~), 男, 副研究员, 主要研究方向为臭氧类高级氧化技术和环境电化学, E-mail: sptong@zjut.edu.cn

ODF-003(Ozonia, Switzerland), 紫外光的主波长为 254 nm. 臭氧反应器(高为 75 cm, 内径为 5 cm)为一带恒温夹套的玻璃反应器, 布气装置为反应器底部的砂芯.

表 1 3 种目标化合物与臭氧及羟基自由基的反应速率常数^[11-12]

有机物	反应速率常数 $k/\text{L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$	
	k_{O_3}	$k_{\cdot\text{OH}}$
硝基苯	0.09	3.9×10^9
乙酸	$<3\times10^{-5}$	1.6×10^7
乙酸根离子	$<3\times10^{-5}$	8.5×10^7
乙醇酸	—	6×10^8
乙醇酸根离子	—	8.6×10^8

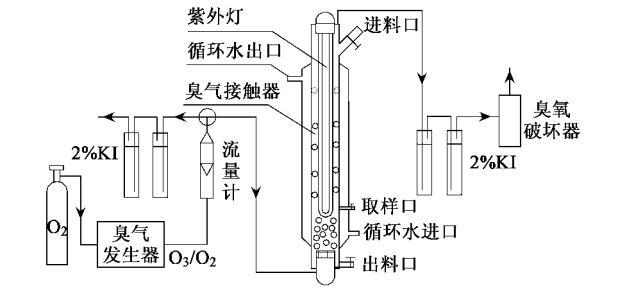


图 1 实验装置

Fig.1 Experimental setup

实验中每次处理水样的体积为 450 mL, 反应温度 20℃. 所有溶液用二次蒸馏水配制, 溶液的 pH 值利用氢氧化钠和硫酸来调节. 硝基苯的初始浓度为 150 mg/L, 相应的 TOC₀ 为 85.2 mg/L; 乙酸和乙醇酸的初始始浓度均为 200 mg/L. 在整个臭氧化降解试验中, 进气流量均为 0.67 L/min, 臭氧浓度为 14.48 mg/L.

1.2 分析方法

气相臭氧浓度采用碘量法测定; 双氧水浓度分析采用草酸钛钾法^[13]; 样品总有机碳(TOC)利用 Elemental liquiTOC(德国)测定.

水中硝基苯的浓度利用液相色谱 Waters 1525-2996(美国)测定, 色谱柱: Symmetry C18 柱(5 μm); 流动相为甲醇: 水 = 70: 30, 流速为 1.0 mL/min, 检测波长 250 nm.

水中乙酸和乙醇酸浓度利用离子色谱仪 Dionex 1500(美国, Dionex)测定, 分离柱型号: AS14, 淋洗液为 3.5 mmol/L Na₂CO₃ 和 1.0 mmol/L NaHCO₃.

2 结果与讨论

2.1 MnO₂ 对 O₃/UV 降解硝基苯的影响

O₃/UV 降解硝基苯过程中有羟基自由基产生, 体系形成 O₃/H₂O₂ 和 H₂O₂/UV 这 2 种高级氧化技术是羟基自由基产生的主要原因^[6]. 为了进一步证实上述结论, 工作中考察了 MnO₂ 加入与否对 O₃/UV 降解硝基苯效率的影响, 结果如表 2 和图 2 所示.

表 2 MnO₂ 对 O₃/UV 降解硝基苯的影响

Table 2 Effect of MnO₂ on the ozonation of nitrobenzene combined with UV

时间/min	硝基苯浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$		
	O ₃	O ₃ /UV	O ₃ /UV + 1.5 g MnO ₂
5	64.5	25.5	46.7
10	42.3	13.5	34.8
15	28.8	6.5	23.6
20	18.0	—	12.6

由图 2 和表 2 的结果可知, 加入 MnO₂ 明显降低了 O₃/UV 对硝基苯和 TOC 的去除率, 同样在 10 min, 未加 MnO₂ 时硝基苯的浓度仅剩 13.5 mg/L, 而加有 MnO₂ 时其浓度仍高达 23.6 mg/L, 接近单独臭氧化时的 28.8 mg/L; 溶液 TOC 的去除率也很好地说明了上述的情况, 加有 MnO₂ 时 O₃/UV 的降解效率甚至比单独臭氧化还低. 由于 MnO₂ 对水中 H₂O₂ 具有很好的分解能力, 水体中检测不到 H₂O₂ 存在, 故体系不可能形成 O₃/H₂O₂ 和 H₂O₂/UV 这 2 种高级氧化技术, 使得臭氧化降解效率明显下降.

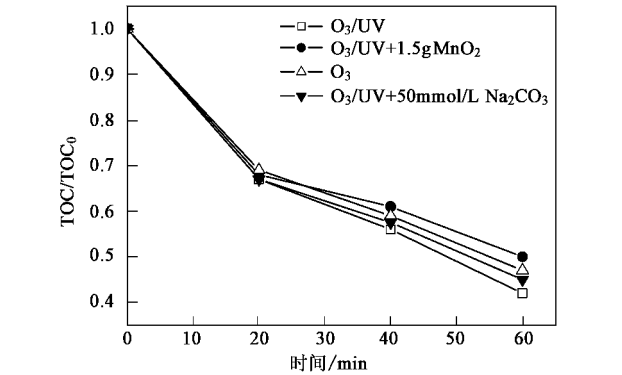


图 2 MnO₂ 对 O₃/UV 降解硝基苯过程中 TOC 剩余率的影响

Fig.2 Effect of MnO₂ on the remaining rate of TOC during the degradation of nitrobenzene by O₃/UV

结合前面的工作^[6], 以上实验结果直接或间接地证实了以下 2 个结论: ①中间产物 H₂O₂ 在 O₃/UV 降解硝基苯过程中起到了重要的作用, 其直接导致体系羟基自由基的产生; ②紫外辐射分解溶解臭氧产生羟基自由的效率极低, 单独这个过程很难有效地提高臭氧的氧化效率.

2.2 O₃/UV 降解乙醇酸

Leitus 等的研究表明, O_3/UV 降解效率的高低与被降解有机物有着直接的关系^[7]. Staehelin 等研究也发现, 有机物本身在自由基反应过程中所起的作用对臭氧化效率有着重要的影响^[8]. 因此, 除了 H_2O_2 这个因素外, 被降解有机物本身在自由基链反应中所起的作用也是影响 O_3/UV 降解效率的一个重要因素.

在臭氧化过程中, 乙醇酸对自由基链反应具有很好的促进作用^[8]. 为此, 实验中探讨了 O_3/UV 对乙醇酸的降解效率, 结果如图 3 所示. 图 3 结果表明, 在 pH 2.0 时, 单独臭氧化处理几乎对乙醇酸没有降解能力, 而 O_3/UV 对乙醇酸具有很好的降解能力, 同样条件下 30 min 后, 乙醇酸的去除率达到了 76%, 而单独臭氧化仅有 8.3%. 在该 pH 值条件下, 单独臭氧化过程基本不会有羟基自由基的产生, 由于没有这个引发过程, 整个自由基链反应不可能发生, 故乙醇酸几乎不被降解. 而采用 O_3/UV 技术时, 尽管 UV 辐射溶解臭氧产生羟基自由基的效率极低, 但乙醇酸是一种较好的自由基链反应促进剂, 其能有效地促使整个自由基链反应的进行, 故 O_3/UV 降解效率很高.

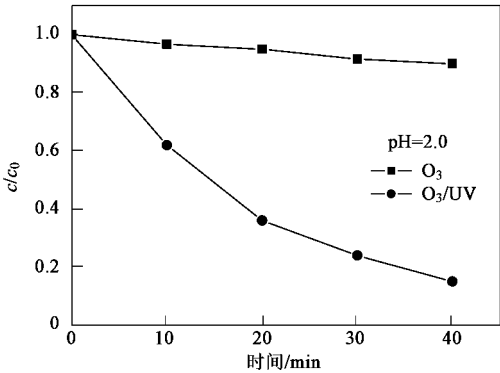


图 3 O_3 和 O_3/UV 降解乙醇酸

Fig. 3 Degradation of glycolic acid by O_3 and O_3/UV

为了证实体系羟基自由基的产生, 工作中考察了 Na_2CO_3 对 O_3/UV 降解乙醇酸的影响, 结果如图 4 所示. 该结果表明, 在 pH 6.8 的条件下, Na_2CO_3 的加入在一定程度上减弱了 O_3/UV 的降解效率, 但仍要比单独臭氧化高出许多, 这可归结于两者与羟基自由基反应速度常数的相对大小. 在该 pH 值条件下, 猝灭剂主要以 HCO_3^- 的形式存在(碳酸的 $\text{p}K_{\text{a}1} = 6.38$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 10.25$)^[14], HCO_3^- 与羟基自由基的反应速率常数为 $2 \times 10^7 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 而乙醇酸根

离子(乙醇酸的 $\text{p}K_{\text{a}} = 3.8$)的反应速率常数高达 $8.6 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[8,12], 因此猝灭剂对臭氧化降解效率的减弱作用是有限的, 当猝灭剂浓度较低时更是如此(如图 4 所示). 另外, 图 4 的结果还表明, 在 pH = 6.8 条件下, O_3/UV 和 O_3 的降解效率几乎相同, 由此表明, 对乙醇酸这样的链反应促进剂而言, OH^- 的引发反应已足够使整个自由基链反应的产生和进行, 这结果也与 Karpel Vel Leitner 等的实验结果相一致^[12].

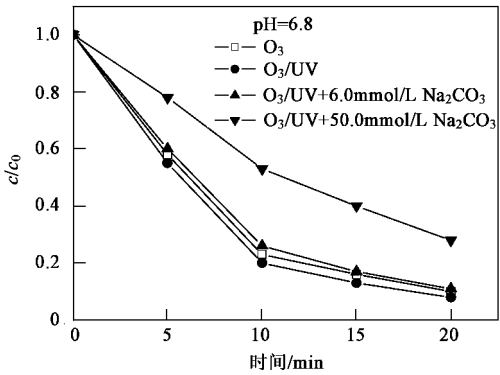


图 4 O_3 和 O_3/UV 降解乙醇酸

Fig. 4 Degradation of glycolic acid by O_3 and O_3/UV

2.3 O_3/UV 降解乙酸

在臭氧化过程中, 乙酸对自由基链反应具有抑制作用^[8]. 尽管乙酸与羟基自由基有着很高的反应速率常数, 但当某个引发过程的效率不高时, 乙酸并不能得到有效的降解, 这一点在前面的工作中已经有所证实^[6]. 为了进一步说明有机物作为自由基链反应抑制剂时对臭氧类高级氧化技术降解效率的影响, 工作中分别利用 O_3/UV 、 O_3/OH^- 和 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解了乙酸, 结果如图 5 所示. 图 5 的结果表明, 由于 UV 和 OH^- 引发臭氧分解产生羟基自由基的效率较

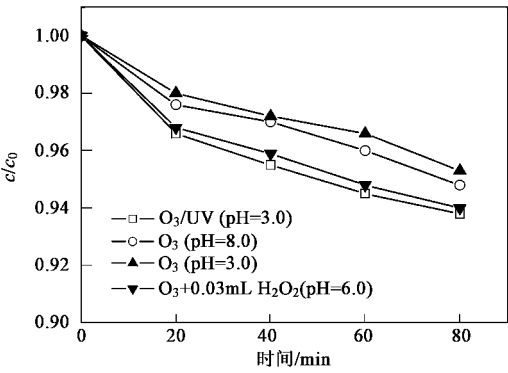


图 5 O_3 、 O_3/UV 和 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 降解乙酸

Fig. 5 Degradation of acetic acid by O_3 , O_3/UV and $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

低,故 O₃/UV 和 O₃/OH⁻ 对乙酸几乎也没有降解能力. H₂O₂(或 HO₂⁻)在臭氧化过程中既是一种自由基链反应的引发剂,也是一种良好的促进剂^[8],前面工作中也利用 O₃/H₂O₂ 很好地降解了乙酸. 但当 H₂O₂ 加入量较低时(0.03 mL), O₃/H₂O₂ 对其的去除率也极低,60 min 时乙酸的去除率仅有 5.2%. 该结果表明,只有加入足够的 H₂O₂,产生足够量的羟基自由基时,乙酸才能得到很好的降解.

3 结论

(1) MnO₂ 试验表明,目标有机物(如芳族类和带不饱和键的化合物)在臭氧化过程中形成中间产物 H₂O₂ 是 O₃/UV 降解效率提高的关键因素,其直接导致体系形成 O₃/H₂O₂ 和 H₂O₂/UV 这 2 种高级氧化技术,这 2 种高级氧化技术均能有效地产生羟基自由基.

(2) 在 O₃/UV 降解技术中,当目标有机物是对自由基链反应具有较好促进作用的乙醇酸时,即使是较弱的引发反应,也能使乙醇酸很好地降解;而当目标有机物是对自由基链反应具有抑制作用的乙酸时,引发足够量的羟基自由基是乙酸得到较好降解的必要条件.

(3) 除中间产物 H₂O₂ 外,目标有机物本身对自由基链反应具有促进作用还是抑制作用往往决定了 O₃/UV 降解效率的高低.

参考文献:

[1] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, *et al.* Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery [J]. Catalysis Today, 1999, **53**: 51 ~ 59.

[2] Glaze H W, Kang J W. Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE, Laboratory Studies

[J]. Journal AWWA, 1986, **80**(5): 57 ~ 63.

[3] Gogate P R, Pandit A B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods [J]. Advanced in Environmental Research, 2004, **8**: 553 ~ 597.

[4] Peyton G R, Glaze W H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3, photolysis of aqueous ozone [J]. Environ. Sci. Technol., 1988, **22**: 761 ~ 767.

[5] 张晖,程江,杨卓如,等. O₃/UV 降解水中对硝基酚[J]. 环境化学, 1996, **15**(4): 313 ~ 319.

[6] 童少平,褚有群,马淳安,等. O₃/UV 降解水中的乙酸和硝基苯[J]. 中国环境科学, 2005, **25**(30): 366 ~ 369.

[7] Leitus E, Zeff J D, Smith M M, *et al.* An investigation into the chemistry of the UV-ozone purification process [R]. Final Report to the National Science Foundation on Grant ENV 76-24652, US Government Printing Office, Washington, DC, 1990.

[8] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions [J]. Environ. Sci. Technol., 1985, **19** (12): 1206 ~ 1213.

[9] 徐寿昌(主编). 有机化学[M]. (第二版). 北京. 高等教育出版社, 1993. 54 ~ 55.

[10] Susan J Masten, Simon H R Davies. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, **28**(4): 180A ~ 185A.

[11] Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. Catalysis Today, 1999, **53**: 61 ~ 72.

[12] Karpel Vel Leitner N, Dore M. Mechanism of the reaction between hydroxyl radicals and glycolic, glyoxylic, acetic and oxalic acids in aqueous solutions, consequence on hydrogen peroxide consumption in the H₂O₂/UV and O₃/H₂O₂ systems [J]. Water Res., 1997, **31** (6): 1383 ~ 1397.

[13] Sellers R M. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate [J]. The Analyst, 1980, **150**: 950 ~ 954.

[14] 华东化工学院分析化学教研组, 成都科学技术大学分析化学教研组编, 分析化学[M]. (第三版). 北京. 高等教育出版社, 1989. 95 ~ 102.