

臭氧氧化水中壬基酚的反应机理研究

胡翔¹, 李进¹, 皮运正², 王建龙^{2*}

(1. 北京化工大学化学工程学院环境工程系, 北京 100029; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院环境技术研究室, 北京 100084)

摘要: 采用臭氧氧化浓度为 20 mg/L 的壬基酚溶液, 研究了臭氧氧化去除壬基酚的效果及氧化过程中中间产物的变化情况, 探讨了臭氧氧化壬基酚的反应机理. 结果表明, 臭氧氧化涉及 2 种氧化方式, 臭氧分子的单独反应和臭氧/羟基自由基的联合氧化. 2 种氧化方式在 18 min 内均能完全去除壬基酚, 联合氧化方式在 4 min 内即能达到 96% 的去除率, 而单独臭氧分子氧化需要 12 min. 氧化过程中检测到甲醛的产生, 单独臭氧氧化下甲醛产生量在 8 min 左右达到稳定, 而混合氧化方式下甲醛量逐步增加.

关键词: 壬基酚; 臭氧; 过氧化氢; 羟基自由基

中图分类号: X52 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)03-0584-04

Mechanism and Pathway of the Ozonation of Nonylphenol in Aqueous Solution

HU Xiang¹, LI Jin¹, PI Yun-zheng², WANG Jiang-long²

(1. Department of Environmental Technology, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Laboratory of Environmental Technology, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: 20 mg/L nonylphenol solution was ozonized. The removal efficiency and the intermediate products were studied during the ozonation of nonylphenol, the possible reaction mechanism of the ozonation of nonylphenol was proposed. The experimental results indicate that there are two kinds of ozonation patterns: the oxidation by molecule O_3 alone and by $O_3/\cdot OH$. Both ozonation patterns can remove nonylphenol completely within 18 minutes. However, the combined oxidation can remove 96 % of the initial nonylphenol within 4 minutes, and it took 12 minutes in the single O_3 molecule oxidation system. The formaldehyde was detected during the ozonation of nonylphenol. The concentration reached stability after 8 minutes during the oxidation by single O_3 and gradually increased during the combined oxidation process.

Key words: nonylphenol; ozone; peroxide hydrogen; hydroxyl radicals

壬基酚(NP)是精细化工的重要原料和中间体, 主要来自壬基酚乙氧基化合物(NPnEOs)的生物代谢, 它在环境中很难进一步降解, 具有雌激素样活性, 是一种内分泌干扰物质(endocrine disrupters, EDs). 内分泌干扰物质被认为与近 10 a 所发现的人类精子数量及质量下降以及某些人类生殖系统疾病的发生率增高有关. 有研究表明, 水中壬基酚浓度为 10 $\mu\text{g/L}$ 是引起生殖异常的浓度阈值, 当水中壬基酚质量浓度达到 10 $\mu\text{g/L}$ 时, 虹鳉会出现生殖异常^[1]. 另外, 刘征涛等采用鼠伤寒沙门氏菌致突变实验发现壬基酚呈强阳性反应, 怀疑其具有强致突变性^[2]. 2002 年太湖水中壬基酚含量约为 1.6 $\mu\text{g/L}$, 上海市的自来水中检测出约 0.5 $\mu\text{g/L}$. 而太湖中的水生生物(包括鱼、虾、贝等)体内壬基酚含量从 200 $\mu\text{g/L}$ 到 2 000 $\mu\text{g/L}$ 不等, 这说明壬基酚可以在生物体内富集, 并有可能最终通过食物链进入人体^[3].

程沧沧等对二氧化钛光催化降解壬基酚进行了研究, 发现 30 mg/L 的双氧水和 20 mg/L 的壬基酚在

pH = 5 的条件下, 光照 180 min 后, 壬基酚降解率是 54.4%^[4]. 胡建英等研究了在自来水氯消毒过程中壬基酚的氧化副产物, 并采用 GC-MS 进行了机理研究^[5]. Yuan 等研究了好氧微生物对壬基酚及壬基酚乙氧基化合物的降解特性^[6].

臭氧氧化是常用的水处理工艺之一, 关于臭氧氧化壬基酚的研究, 尚未见文献报道. 臭氧本身是一种非常强的氧化剂, 尤其在水溶液中, 会进一步分解形成羟基自由基 $\cdot OH$, 它是溶液中最强的氧化剂之一. 本研究的目的是探讨臭氧氧化去除壬基酚的效果和反应机理, 为实际运行操作提供理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验装置

收稿日期: 2006-03-11; 修订日期: 2006-05-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(50325824); 中国博士后科学基金和教育部优秀青年教师计划项目

作者简介: 胡翔(1966~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制.

* 通讯联系人, E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

采用实验室规模的 1 个臭氧氧化装置,由臭氧发生器、反应器(容积 2 L)、泵以及气态、液态臭氧探测器组成.进气臭氧浓度为 24 mg/L,流量 20 L/h^[7].

配水中壬基酚的初始浓度为 20 mg/L.试验中采用叔丁醇作为羟基自由基清除剂,叔丁醇的投加量为 5 mL,可以阻止羟基自由基与壬基酚的反应^[8].

1.2 试剂

甲酸根和乙二酸根由 Dionex 100 离子色谱仪测量;壬基酚使用 HP1100 液相色谱仪测定(淋洗液为甲醇和水,UV 检测波长 275 nm).

过氧化氢:0.1 g 的 DPD *N,N*-二乙基-对苯二胺溶于 10 mL 0.05 mol/L H₂SO₄ 溶液中配成 DPD 溶液;10 mL POD (horseradish peroxidase)溶于 10 mL 去离子水制得 POD 溶液.当溶液中含有过氧化氢时,加入 DPD 后,样品不变色,再加入 POD 后样品立即转变成红色,样品中过氧化氢含量越高,颜色越深,在 551 nm 处利用岛津 UV-3100 紫外可见近红外分光光度计测量吸光度^[9,10].

甲醛:25 g 乙酸铵溶于去离子水,加入 3 mL 冰乙酸和 0.2 mL 乙酰丙酮定容至 100 mL,配成乙酰丙酮溶液,甲醛与乙酰丙酮及氨作用,反应生成黄色的二乙酰基二氢卢剔啶,100℃下加热 10 min 后在 10 h 内颜色保持稳定,于 435 nm 下测定吸光度,其它醛类无干扰.

2 结果与分析

2.1 臭氧氧化壬基酚

利用 NaOH 调节壬基酚溶液 pH 为 7.5,在室温下进行臭氧氧化,试验结果如图 1 所示.

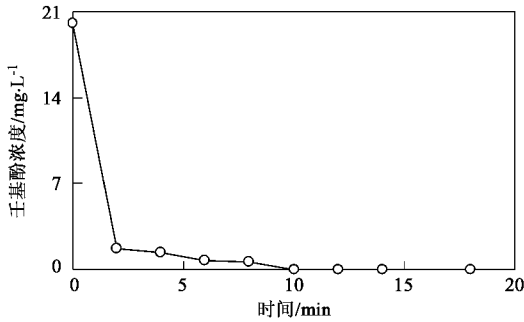


图 1 臭氧氧化过程中壬基酚浓度变化

从图 1 可以看出,臭氧氧化可以有效地去除壬基酚.经过 2 min 的氧化,2,4-二氯酚的浓度从 20 mg/L降低到 1.7 mg/L;在 2 min 和 4 min 时的去除率分别为 93%和 96%.氧化 10 min 后,已经检测不到

壬基酚的存在.

本研究测定了反应的中间产物,以探讨臭氧氧化壬基酚的反应机理.图 2 给出了臭氧氧化过程中,甲醛、甲酸根和乙二酸根的浓度变化.反应过程中,甲醛含量一直在升高,且浓度较大,这表明甲醛是臭氧氧化壬基酚时的 1 种重要中间产物.此外样品中还检测到甲酸和乙二酸,甲酸的电离常数为 $pK_a = 3.8$,乙二酸的电离常数为 $pK_{a_1} = 1$,它们的酸性较强.甲酸表现出呈抛物线型的时间分布,在 13 min 左右达到一个最大值,而乙二酸则表现出一个先缓后急的增加趋势.

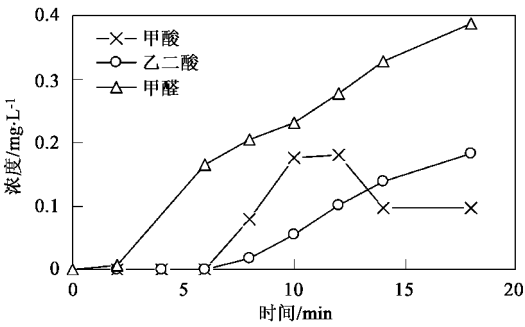


图 2 臭氧氧化过程中甲醛、甲酸和乙二酸浓度的变化
Fig.2 Variation of formaldehyde, formic acid and oxalic acid during the ozonation

在臭氧氧化壬基酚的反应过程中,采用 DPD/POD 法,检测到了中间产物过氧化氢,其浓度及 pH 值的变化见图 3.

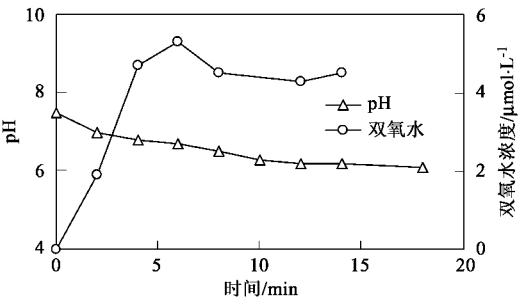


图 3 臭氧氧化过程中双氧水浓度及 pH 值的变化
Fig.3 Variation of the concentration of peroxide hydroxyl and pH during ozonation

在臭氧氧化壬基酚的过程中,产生的甲酸和乙二酸导致 pH 值下降,但由于它们的产量较少(见图 2),对 pH 影响较小,因此反应过程中 pH 下降不多,反应结束时的 pH 为 6.1.经过 6 min 氧化,随着壬基酚的浓度从 20mg/L陡降到 1mg/L以下,双氧水的浓

度增加到了 $5.3\text{ }\mu\text{mol/L}$, 达到最大值. 然后其浓度缓慢减小. 过氧化氢在中性条件下, 电离出 HO_2^- 离子, HO_2^- 离子和臭氧的反应速率常数为 $k_{\text{O}_3/\text{HO}_2^-} = 2.8 \times 10^6\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ [11], 能高效促进臭氧分解形成羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 羟基自由基的氧化性比臭氧更强. 因此, 在臭氧氧化壬基酚溶液时, 存在 2 种强氧化剂, 臭氧和羟基自由基. 过氧化氢和臭氧反应消耗的量大于产生的量, 这导致图 3 中 6 min 后检测到的过氧化氢浓度值下降.

2.2 臭氧分子单独氧化

在上面的实验中存在 2 种强氧化剂, 臭氧分子和羟基自由基. 但在天然水体中, 清除剂(如碳酸根)的存在会抑制羟基自由基的反应. 因此实验中研究了单独臭氧分子对壬基酚的氧化. 叔丁醇是常用的羟基自由基清除剂, 它和羟基自由基的反应常数为 $k_{\text{OH}/\text{buta}} = 6 \times 10^8\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ [12], 通过添加叔丁醇, 完全抑制羟基自由基和壬基酚的氧化作用, 就可以对臭氧直接氧化和 $\cdot\text{OH}$ 间接氧化进行单独研究.

结果如图 4 所示. 在氧化初期, 壬基酚浓度下降很快, 去除率在 2, 4, 6 min 内分别为 47%, 61%, 88%; 12 min 时, 浓度降低到 1 mg/L 以下, 去除率达到 96%. 从壬基酚的降解曲线可以发现, 壬基酚浓度也是稳步下降的, 不同于图 1 中在 4 min 内急剧下降.

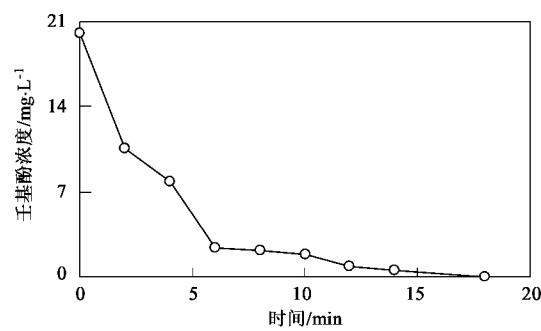


图 4 臭氧分子单独氧化时壬基酚浓度变化
Fig.4 Variation of the concentration of nonylphenol by oxidation of ozonation molecule alone

中间产物浓度变化见图 5, 甲醛的产生量相比不加叔丁醇时下降了 2 倍多, 并且在 8 min 后浓度稳定. 乙二酸没有大的改变, 在变化趋势和产生量上皆与图 2 中浓度变化相似. 甲酸出现最大值, 先增后减, 检测到的最大浓度达到 0.29 mg/L .

臭氧分子单独氧化壬基酚时 pH 值和过氧化氢的浓度变化见图 6, 试验过程中, pH 值的变化仍然

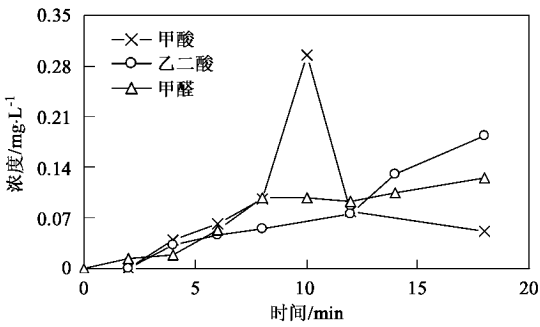


图 5 叔丁醇存在时臭氧氧化过程中甲醛、甲酸和乙二酸浓度的变化
Fig.5 Variation of formaldehyde, formic acid and oxalic acid during the ozonation with *t*-butanol

很小, 但是双氧水浓度稳步上升, 在 14 ~ 18 min 达到 $5.1\text{ }\mu\text{mol/L}$ 左右, 之后浓度基本稳定, 这个浓度与臭氧/羟基自由基联合氧化条件下的最大值 $5.3\text{ }\mu\text{mol/L}$ 差不多.

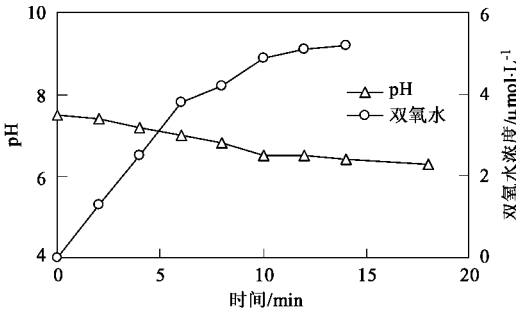


图 6 叔丁醇存在时臭氧氧化过程中双氧水浓度及 pH 值的变化
Fig.6 Variation of the concentration of H_2O_2 and pH during the ozonation with *t*-butanol

3 讨论

在达到相同去除率 96 % 的情况下, 臭氧氧化(包括臭氧分子和羟基自由基 2 种氧化剂)方式需要 4 min, 臭氧分子单独氧化需要 12 min, 2 种氧化方式的臭氧消耗量分别为 32 mg 和 96 mg. 第 1 种氧化方式的经济性明显好于后者. 天然水体中或多或少存在不同种类及浓度水平的清除剂, 从氧化能力上看, 臭氧分子单独能够破坏壬基酚, 但投加量要高些.

乙二酸是臭氧氧化过程中经常检测到的 1 种中间产物, 单独臭氧分子氧化和臭氧分子/羟基自由基联合氧化方式下, 乙二酸的产量差不多. 甲醛在联合氧化方式下的产生量明显大于臭氧分子单独氧化方式下的产生量, 并且联合氧化方式下甲醛的浓度是一直增加的, 而单独臭氧分子氧化情况下在 8 min 时基本趋于稳定.

甲酸、乙二酸等小分子量羧酸的产生量较小.通过计算甲醛、甲酸和乙二酸这些中间有机产物的碳含量(均按照最大值时计算,实际上不能在同时达到最大值),在初始投加的壬基酚的碳含量中所占的百分比来粗略估计转化的程度,TOC(中间产物)/TOC(初始投加有机碳)为 1.55%,不足 2%,这说明臭氧氧化破坏了壬基酚的分子结构,生成了一系列中间产物.在投加叔丁醇对羟基自由基的氧化进行抑制后,TOC(中间产物)/TOC(初始投加有机碳)为 1.1%.说明羟基自由基提高了转化的程度.

4 结论

(1) 臭氧分子单独氧化和臭氧/羟基自由基联合氧化均能有效降解壬基酚,在设定氧化时间内均能完全去除壬基酚.联合氧化在 4 min 时,壬基酚的去除率为 96%;而单独臭氧分子氧化,需要 12 min 才能达到这一去除率.羟基自由基能极大地提高臭氧氧化壬基酚的经济性.

(2) 当臭氧/羟基自由基联合氧化壬基酚时,会持续地产生甲醛,而臭氧分子单独氧化方式下甲醛产生量在 8 min 左右趋于稳定.产生上述区别可能跟转化程度有关.采用 TOC(中间产物)/TOC(初始投加有机碳)来粗略评价反应转化程度,发现联合氧化方式下的转化程度高于单独臭氧分子氧化.

参考文献:

- [1] Harries J, Sheahan D, Jobling S. A survey of estrogenic activity in UK inland waters[J]. Environmental Toxicological Chemistry, 1997, **16**(3): 534 ~ 538.
- [2] 刘征涛,徐静波.有机烷酚类化合物致突变性研究[J].环境科学研究, 2001, **11**(3): 1 ~ 3.
- [3] 范奇元,金泰.我国部分地区环境中壬基酚的检测[J].中国公共卫生, 2002, **18**(11): 1372 ~ 1373.
- [4] 程沧沧,胡筱静.附着态 TiO_2 光催化降解壬基酚的研究[J].工业安全与环保, 2005, **31**(9): 7 ~ 10.
- [5] 胡建英,谢国红.4-壬基酚在氯消毒过程中的氧化途径[J].环境化学, 2002, **21**(3): 254 ~ 259.
- [6] Yuan S, Yu C. Biodegradation of nonylphenol in river sediment[J]. Environmental Pollution, 2004, **127**(3): 425 ~ 430.
- [7] 皮运正,王建龙.臭氧氧化水中 2,4,6-三氯酚的反应机理研究[J].环境科学学报, 2005, **25**(12): 32 ~ 36.
- [8] 皮运正,王建龙.对氯苯甲酸用于测量 $\cdot\text{OH}$ 方法探讨 1.机理研究[J].环境科学学报, 2005, **25**(11): 120 ~ 124.
- [9] Bader H, Sturzenegger V, Hoigne J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of *N,N*-Diethyl-*p*-Phenylenediamine (DPD) [J]. Wat. Res., 1988, **22**(9): 1109 ~ 1115.
- [10] 皮运正,王建龙. DPD/POD 法测定 H_2O_2 浓度时臭氧干扰的消除[J].分析化学, 2005, **10**(33): 133.
- [11] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water -rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide[J]. Envir. Sci. Technol., 1982, **16**(10): 676 ~ 681.
- [12] 皮运正,王建龙.对氯苯甲酸用于测量 $\cdot\text{OH}$ 方法探讨 2.误差分析[J].环境科学学报, 2005, **25**(11): 125 ~ 129.