

O_3/H_2O_2 法降解甲基叔丁基醚(MTBE)的试验研究

胡勤海, 毛柯辉, 朱妙军, 张杏青, 熊云龙, 王娟

(浙江大学环境工程系, 杭州 310029)

摘要: 采用自制鼓泡反应器对臭氧/双氧水(O_3/H_2O_2)降解水中甲基叔丁基醚(MTBE)进行了试验研究, 考察了进气(含 O_3)流量、 H_2O_2 投加量、MTBE 初始浓度、pH、温度等因素对 MTBE 降解的影响。结果表明, 在 MTBE 初始浓度为 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 气体流量为 $0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度 293 K , $\text{pH}=6.5$, H_2O_2 添加量为 $2.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下, 反应 30 min 后, MTBE 去除率可达 75.5% , COD 去除率为 68.0% 。降解得到的中间产物主要有叔丁基甲酯(TBF)、叔丁醇(TBA)、乙酸甲酯(MA)和丙酮(AC)等, 据此探讨了 O_3/H_2O_2 氧化 MTBE 的可能反应机理和降解途径。

关键词: O_3/H_2O_2 ; MTBE; 降解

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1244-05

Degradation of Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE) by O_3/H_2O_2

HU Qin-hai, MAO Ke-hui, ZHU Miao-jun, ZHANG Xing-qing, XIONG Yun-long, WANG Juan

(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310029, China)

Abstract: The degradation of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) in water solution has been studied using the combination of ozone/hydrogen peroxide in a bubble column. Effects of air (containing O_3) currents, quantities of H_2O_2 , initial concentrations of MTBE, pH values and temperatures on the oxidation of MTBE have been tested, and it is implicated that under the conditions of initial MTBE concentration of $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, air current of $0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pH 6.5, 293 K and $2.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 addition, MTBE can be reduced by 75.5% and the removal rate of COD reaches 68.0% within 30 min . The main of degradation products identified are *tert*-butyl formate (TBF), *tert*-butyl alcohol (TBA), acetone (AC) and methyl acetate (MA). On the basis of that, the probable mechanism and pathway of the oxidation of MTBE by ozone/hydrogen peroxide have been proposed.

Key words: O_3/H_2O_2 ; methyl *tert*-butyl ether (MTBE); degradation

甲基叔丁基醚(MTBE)是目前世界上无铅汽油中应用最广的添加剂, 主要用以取代烷基铅来提高辛烷值。随着无铅汽油的广泛使用, MTBE 通过炼油厂、加油站、汽车维修厂、公路沿线及贮油罐等各种途径泄漏排放进入环境中的数量也在不断增加。而由于 MTBE 性质稳定且水溶性较强, 在水中扩散速度亦较快, 可在环境水体中造成持久性的危害, 特别是对地下水构成了潜在的污染。毒理学研究表明, MTBE 是一种动物致癌物质和人体可疑致癌物质^[1-4]。

目前, 国外 MTBE 污染修复处理技术主要包括活性炭及合成树脂吸附^[5-8]、高级氧化^[9-11]、丝光沸石法^[12-14]、生物法^[15-17]等, 部分技术在处理较低浓度的 MTBE ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 级)时效果较为理想^[18]。而国内对于 MTBE 的污染修复研究尚处于起步阶段^[19]。本研究采用 O_3/H_2O_2 技术对水中 MTBE 的降解处理进行试验, 考察了多种因素对降解的影响, 并探讨了反应机理及降解途径, 以期 MTBE 降解技术的开发提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

MTBE(99.9%)、 H_2O_2 (30%)、叔丁醇(TBA)、乙酸甲酯(MA)、叔丁基甲酯(TBF)、丙酮(AC)等均为分析纯。臭氧发生器(CHYF-3A, 荣欣电子设备有限公司), 气相色谱仪(GC-6800A, 山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司), pH 计(pHS-3B, 上海精密科学仪器有限公司雷磁仪器厂), 数控电显恒温水浴槽(DK-S24 型, 上海精宏实验设备有限公司), 气相色谱-质谱联用仪(TRACEGC 2000/TRACE MS, 美国热电仪器有限公司)。

1.2 试验装置与步骤

试验在自行设计的玻璃鼓泡反应器里进行, 反应器材料采用普通玻璃, 内径 45 mm , 高度 300 mm , 中间过渡连接采用硅橡胶管, 反应器放置于恒温水

收稿日期: 2007-05-31; 修订日期: 2007-08-21

作者简介: 胡勤海(1962~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为环境污染生态及环境污染化学, E-mail: qhhu@zju.edu.cn

浴中.臭氧由发生器送出,进气浓度为 5.7 mg•L⁻¹,通过流量计后接入反应器底部的砂芯微孔布气装置进入反应器液体中,尾气采用 KI 溶液吸收.试验装置流程如图 1 所示.

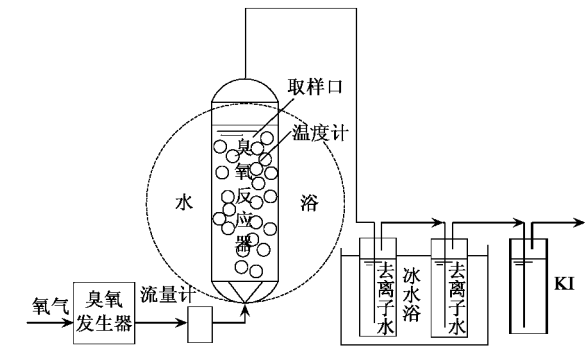


图 1 试验装置流程

Fig.1 Schematic of ozone/hydrogen peroxide test system

试验时,配制一定浓度的 MTBE 溶液 500 mL,并用 H₂SO₄ 和 NaOH 调节 pH 值,往反应器中加入反应溶液.待样品恒温至设定值,打开臭氧发生器,稳定 5 min 后,切换至反应器,与此同时,加入所需要 H₂O₂ 并开始计时.分别在 5、10、15、20、25、30 min 时取样 4~6.5 mL 顶空瓶内,用高浓度亚硫酸钠中止反应.管口立即用特氟隆膜及胶带纸双层密封,再置于 50℃ 恒温水浴槽中.平衡 40 min 后,用微量进样器抽取液上气体 100 μL 迅速进样入气相色谱仪测定 MTBE 浓度.

为了检测试验中 MTBE 因气流吹脱作用造成的损失,在反应器尾气出口处接 2 个吸收瓶(预备试验接入第 3 个吸收瓶时,检测到吹脱出来的 MTBE 含量极小或检测不到,对试验结果影响不大,故设置 2 个吸收瓶).瓶内装入一定量去离子水,并且置于 0℃ 冰水浴中.测定吹脱出来 MTBE 的量.

1.3 分析方法

COD 快速测定法测 COD; 碘量法测臭氧浓度^[20]; 顶空气相色谱法测 MTBE 浓度^[21,22]; GC-MS 法测中间产物.

2 结果与讨论

2.1 进气流量对 MTBE 降解的影响

试验条件: 反应温度 $T = 293\text{ K}$, MTBE 初始浓度 $c_0 = 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.5$, H₂O₂ 添加量为 $2.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 考察不同气体流量时 MTBE 降解情况,结果如图 2 所示.

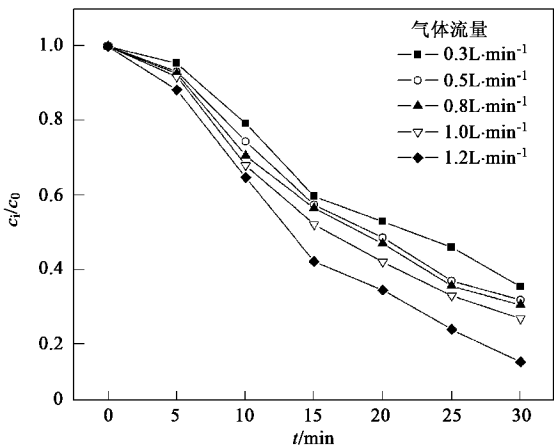


图 2 气体流量对 MTBE 降解的影响

Fig.2 Effect of air currents on the degradation of MTBE

由图 2 可知: 气体流量的增加有利于 MTBE 降解率的提高.臭氧氧化 MTBE 的过程是一个气液两相反应,臭氧溶于水时遵循“亨利定律”.因此,通入水体的气体中,臭氧浓度越高或含一定臭氧成分气体的总压越高,在溶解平衡状态下溶解气体质量也越高.班福忱等^[23]在臭氧氧化去除地下水中石油类污染物的试验研究中提到: 投加的臭氧越多,氧化分解效率越高,但同时也使电耗增加; 陈妍清等^[24]研究臭氧氧化可溶性有机物的结果表明,臭氧的投加量越大,DOC 去除率越高.

2.2 初始浓度对 MTBE 降解的影响

试验条件: 反应温度 $T = 293\text{ K}$, $\text{pH} = 6.5$, H₂O₂ 添加量为 $2.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 气体流量 $Q = 0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 考察不同 MTBE 初始浓度时降解情况,试验结果如图 3 所示.

由图 3 可知: 反应 20 min 后,当初始浓度 $c_0 = 2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MTBE 已降解完全,而当初始浓度 $c_0 = 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,反应 30 min 后, MTBE 降解率仅为 52.0%. 所以, MTBE 初始浓度越高,降解率就越低.这主要由于初始浓度高时,氧化 MTBE 形成的中间产物也相对较多,使得较多臭氧或羟基自由基被中间产物所竞争捕获,从而使得 MTBE 去除率降低.

2.3 pH 值对 MTBE 降解的影响

试验条件: 反应温度 $T = 293\text{ K}$, MTBE 初始浓度 $c_0 = 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H₂O₂ 添加量为 $2.4\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 气体流量分别为 $Q = 0.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 考察不同 pH 值条件下 MTBE 降解情况,试验结果如图 4 所示.

由图 4 可知: pH 值对 O₃ 氧化降解 MTBE 的影响较为明显, MTBE 的降解率随着 pH 的提高而增

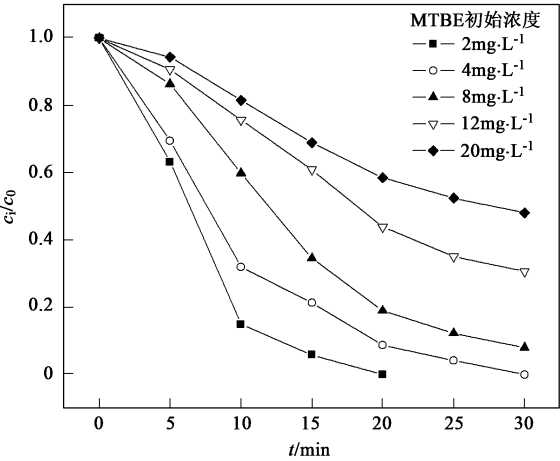


图 3 初始浓度对 MTBE 降解的影响

Fig.3 Effect of initial MTBE concentrations on the degradation of MTBE

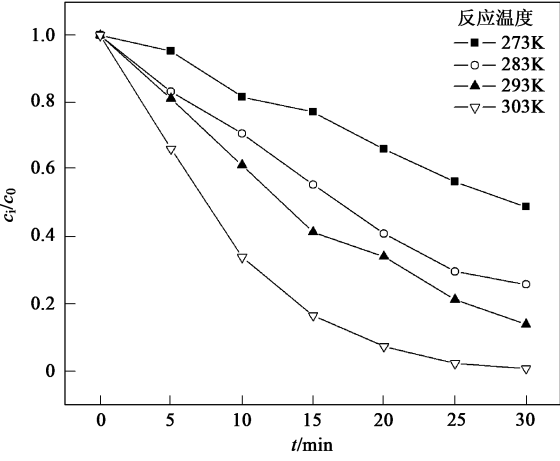


图 5 温度对 MTBE 降解的影响

Fig.5 Effect of temperature on the degradation of MTBE

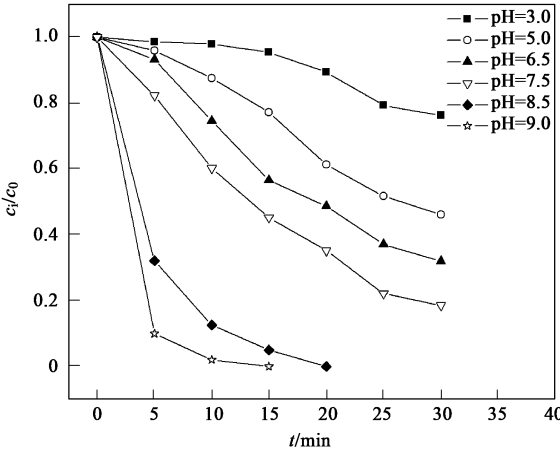


图 4 pH 值对 MTBE 降解的影响

Fig.4 Effect of pH on the degradation of MTBE

大,在强碱性($\text{pH} = 9.0$)溶液中,MTBE 迅速被降解,15 min 后 MTBE 已降解完全,而酸性溶液($\text{pH} = 3.0$) MTBE 降解十分缓慢,30 min 后 MTBE 的降解率才有 23.8%.这是由于强碱性条件下, O_3 与 OH^- 反应生成大量氧化能力极强的 $\cdot\text{OH}$ 而快速氧化 MTBE,从而提高降解率.

2.4 温度对 MTBE 降解的影响

试验条件: MTBE 初始浓度 $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 添加量为 $2.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、气体流量 $Q = 0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{pH} = 6.5$,反应温度 T 为 273、283、293、303 K 条件下 MTBE 降解情况,试验结果如图 5 所示.

由图 5 可知: MTBE 的率随着反应温度的增加而提高,在低温特别是 0°C 时,反应进行相对缓慢,30 min 后降解 51.0%,而 30°C 时 30 min 后基本降解

完毕.

2.5 H_2O_2 投加量对 MTBE 降解的影响

试验条件:反应温度 $T = 293 \text{ K}$ 、MTBE 初始浓度 $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 气体流量 $Q = 0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{pH} = 6.5$,不同 H_2O_2 添加量条件下 MTBE 降解情况.试验结果如图 6 所示.

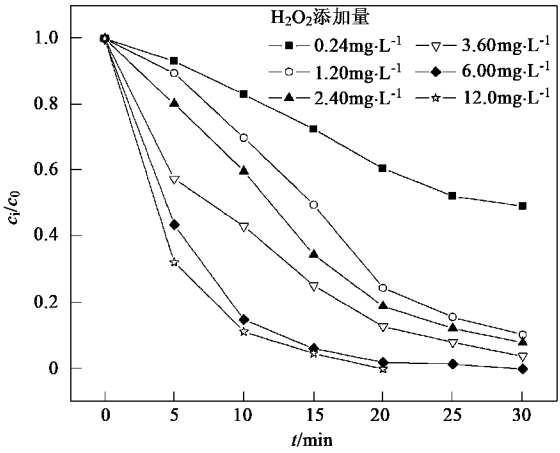


图 6 H_2O_2 添加量对 MTBE 降解的影响

Fig.6 Effect of quantities of H_2O_2 on the degradation of MTBE

由图 6 可知: H_2O_2 的添加量对 MTBE 的降解影响较大,降解率随着 H_2O_2 添加量的增加而提高.增加 H_2O_2 浓度使得 $\cdot\text{OH}$ 自由基生成速率增加,有机物氧化速率也加快,从而提高了对 MTBE 的去除率. H_2O_2 添加量从 $0.24 \sim 6.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 期间,MTBE 降解率有明显的升高,但从 $6.0 \sim 12.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 期间却增加趋缓. H_2O_2 能促进臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$,从而加速 MTBE 的氧化去除,但 H_2O_2 本身也能消耗 $\cdot\text{OH}$ ^[17],

因此过多的 H₂O₂ 反而影响 MTBE 的降解,还会造成处理成本的增加.

2.6 吹脱分析

MTBE 是挥发性有机物,其沸点仅为 55.2℃.在臭氧鼓泡反应器中,随着大量含 O₃ 的空气与水溶液充分接触,使水中溶解气体和易挥发的溶质(MTBE)穿过气液界面,向气相扩散.再加上 O₃ 与 MTBE 反应为放热反应,加剧了 MTBE 的挥发.因此在臭氧氧化 MTBE 反应中,会有部分 MTBE 被吹脱出来.

试验结果显示:在 MTBE 初始浓度 $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H₂O₂ 添加量为 $2.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、气体流量 $Q = 0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, pH = 6.5, 反应温度 $T = 283 \text{ K}$ 条件下反应 30 min 后,MTBE 吹脱损失约在 15% 左右.吹脱量随着随进气体流量的增加而增加;随溶液中 MTBE 初始浓度的增加而增加;随 pH 的增加而减少;随温度的升高而增加;随着 H₂O₂ 添加量的增加而减少.故可根据水质特点和处理工艺的要求来选择具体的降解条件.

2.7 矿化率分析

在反应温度 $T = 293 \text{ K}$, MTBE 初始浓度 $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 6.5, H₂O₂ 添加量为 $2.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 气体流量为 $Q = 0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下,对 MTBE 的降解率及 COD 进行了测定,结果如图 7 所示.

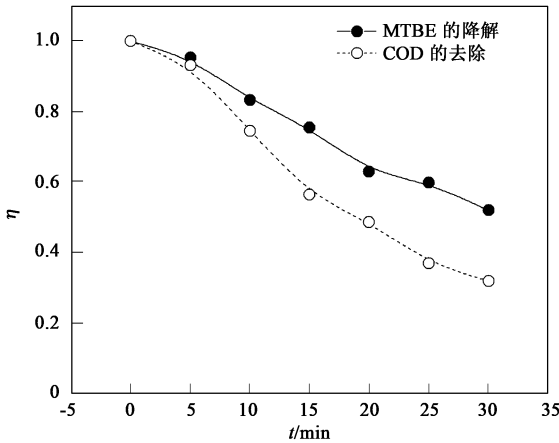


图 7 MTBE 降解的矿化程度

Fig.7 Mineralization of the degradation of MTBE

从图 7 可知:在反应过程中,MTBE 并不是一开始就被氧化降解为二氧化碳,而是被破坏了分子结构,生成了一系列中间产物,然后在逐步被 O₃/H₂O₂ 降解.反应 30 min 后,MTBE 去除率达 75.5%, COD 去除率可达 68.0%,可见 O₃/H₂O₂ 降解 MTBE 试验其矿化程度较好.

2.8 中间产物及降解机理分析

为了确定中间产物,采用 GC-FID 保留时间法对中间产物进行了定性分析.确定中间产物主要为叔丁基甲酯(TBF)、叔丁醇(TBA)、乙酸甲酯(MA)和丙酮(AC).为了进一步确定 MTBE 的降解产物,采用 GC-MS 对降解 MTBE 过程中产物进行了分析,检测出的 MTBE 降解产物主要有 TBA,这与 GC-FID 检测相比,GC-MS 并无检测出叔丁基甲酯、乙酸甲酯和丙酮等几种其他产物,这是可能由于这些中间产物产生的浓度较低而无法被 GC-MS 所检出.

O₃/H₂O₂ 氧化有机物主要是利用 ·OH 自由基攻击有机物碳原子^[25]. MTBE 分子中存在 α 氢和 β 氢,而 MTBE 分子结构与 O 原子相连的 α 碳原子上的 α 氢是较易受到 ·OH 攻击的,因此,在最初的氧化时,·OH 从 MTBE 的 α 碳取代基上抽取 H 使 MTBE 变为 (CH₃)₃OCH₂· 自由基,当然也有部分或者 ·OH 会抽取 β 碳取代基上的 H 使 MTBE 变为 ·CH₂(CH₃)₂OCH₃ 自由基,自身则转变为水.但是 MTBE 上的叔丁基由于其空间结构上特殊性,其具有较强的空间位阻,故难以在第一时间被氧化.(CH₃)₃OCH₂· 自由基继续氧化脱电子脱氢而生成羰基,便产生 TBF. TBF 再进一步水解生成 TBA 和甲酸.另外,·CH₂(CH₃)₂OCH₃ 继续氧化脱碳脱氢会生成乙酸甲酯和甲酸. TBA 脱氢后生成异丁烯,异丁烯进一步氧化生成丙酮.

推测 MTBE 可能的降解途径如图 8.

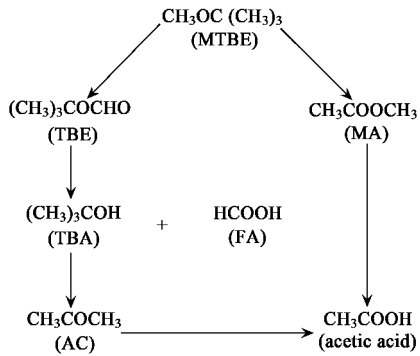


图 8 O₃/H₂O₂ 氧化降解 MTBE 的可能途径

Fig.8 Suggested pathway for degradation of MTBE by O₃/H₂O₂

3 结论

(1) O₃/H₂O₂ 对 MTBE 具有较好的降解作用,降解率随气体(含 O₃)流量的增加而增加;随溶液中 MTBE 初始浓度的增加而减少;随 pH 的增加而增加;随温度的升高而增加;随 H₂O₂ 添加量的增加而

增加.

(2)在鼓泡反应器中,采用 O_3/H_2O_2 法氧化降解 MTBE,会有部分 MTBE 被吹脱出来.吹脱量随着随进气体流量的增加而增加;随溶液中 MTBE 初始浓度的增加而增加;随 pH 的增加而减少;随温度的升高而增加;随 H_2O_2 添加量的增加而减少.

(3) O_3/H_2O_2 氧化降解 MTBE 通过 GC-FID 检测到的中间产物有叔丁基甲酯(TBF)、叔丁醇(TBA)、乙酸甲酯(MA)和丙酮(AC).等,通过 GC-MS 检测到的主要有叔丁醇.

(4)MTBE 可能的降解途径为: MTBE 被 O_3 或 $\bullet OH$ 攻击氧化生成叔丁基甲酯(TBF)或乙酸甲酯(MA),TBF 进一步氧化生成 TBA 和 FA,TBA 脱氢生成异丁烯,异丁烯进一步氧化生成丙酮.

参考文献:

[1] Hei. The potential health effects of oxygenates added to gasoline, a review of the current literature: a special report of the institute's oxygenates evaluation committee [R]. Health Effects Institute, Topsfield, MA, 1996. 158.

[2] Chun J S, Burleigh-Flayer H D, Kintigh W J. Methyl tertiary-butyl ether: Vapor inhalation oncogenicity study in Fischer 344 rats, BRCC Report Number 91N0013B[R]. Bushy Run Research Center, Export, PA, 1992.

[3] Cruzan G, Borghoff S J, DePeyster A, *et al.* Methyl tertiary-butyl ether mode of action for cancer endpoints in rodents[J]. Regul Toxicol Pharmacol, 2006, **22**: 101-106.

[4] Prah J, Ashley D, Blount B, *et al.* Dermal, Oral and Inhalation Pharmacokinetics of Methyl Tertiary Butyl Ether(MTBE) in Human Volunteers[J]. Toxicological Sciences, 2004, **77**: 195-205.

[5] Michael J W, Asce A M, V Dean A, *et al.* Carbon adsorption and air stripping removal of MTBE from river water[J]. Journal of Environmental Engineer, 2002, **128**(9): 813-823.

[6] Sutherland J, Adams C, Kekobad J. Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters [J]. Water Research, 2004, **38**(1): 193-205.

[7] Erping B, Stefan B H, Torsten C S. Sorption of methyl *tert*-butyl ether(MTBE) and *tert*-butyl alcohol(TBA) to synthetic resins[J]. Water Research, 2005, **39**: 4164-4176.

[8] Sosa M, Bautista L, Melissa E L. Sorption of methyl *tert*-butyl ether and benzene in fine-grained materials from northern Illinois and the Chalco Basin, Mexico[J]. Environmental Geosciences, 2006, **13** (1): 31-41.

[9] Stefan C. UV/ H_2O_2 Treatment of MTBE in contaminated waters[J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**(4): 659-662.

[10] Mihaelal S. Degradation pathways during the treatment of MTBE by the UV/ H_2O_2 process[J]. Environmental Science and Technology, 2000, **34**: 650-658.

[11] Kasprzyk-Hordern B, Andrzejewski P, Dabrowska A, *et al.* MTBE, DIPE, ETBE and TAME degradation in water using perfluorinated phased as catalysts for ozonation process[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, **51**: 51-66.

[12] Hung H W, Lin T F. Adsorption of MTBE from Contaminated Water by Carbonaceous Resins and Mordenite Zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **135**(1-3): 210-217.

[13] Anderson M A. Removal of MTBE and other organic contaminants from water by sorption to high silica zeolites[J]. Environ Sci Technol, 2000, **34**: 725-727.

[14] Yazaydin A O, Thompson R W. Molecular Simulation of the Adsorption of MTBE in Silicalite, Mordenite, and Zeolite Beta[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, **110**(29):14458-14462.

[15] Centi G, Grande A, Perathoner S. Catalytic conversion of MTBE to biodegradable chemicals in contaminated water[J]. Catalysis Today, 2002, **75**(1-4): 69-76.

[16] Francois A, Mathis H, Godefroy D, *et al.* Biodegradation of Methyl *tert*-butyl ether and other fuel oxygenates by a new strain, Mycobacterium austroafricanum IFD 2012 [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2002, **51**(4):498-503.

[17] Yu X Z, Gu Y J. Uptake, metabolism and toxicity of methyl *tert*-butyl ether(MTBE) in weeping willows[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **137**: 1417-1423.

[18] David M, Leen B, Frans O, *et al.* Evaluation of the intrinsic methyl *tert*-butyl ether (MTBE) biodegradation potential of hydrocarbon contaminated subsurface soils in batch microcosm systems[J]. Microbiology Ecology, 2004, **49**: 121-128.

[19] 胡勤海,陈艳,管丹蓉,等. 甲基叔丁基醚(MTBE)的环境生态效应[J]. 农业环境科学学报,2005, **24**:336-341.

[20] 赵伟荣. 阳离子红 X-GRL 染料的 UV、 O_3 、 O_3/UV 氧化处理研究[D]. 杭州:浙江大学,2004.146-147.

[21] 胡勤海,王志荣,陈艳,等. UV/Fenton 氧化降解水溶液中甲基叔丁基醚的试验研究[J]. 环境污染与防治,2005,**27**(8):5-8.

[22] 胡勤海,王志荣,陈艳,等. UV/ H_2O_2 氧化降解甲基叔丁基醚(MTBE)的试验研究[J]. 浙江大学学报(理学版), 2006, **33**(4): 439-443.

[23] 班福忱,李亚峰,杨辉. 臭氧氧化去除地下水中石油类污染物的试验研究[J]. 勘查科学技术, 2005, **5**:20-23.

[24] 陈妍清,吕锡武,张朝辉. 臭氧氧化对可溶性有机物构成的研究[J]. 净水技术, 2006, **25**(1):10-12.

[25] 沈吉敏,陈忠林,李学艳,等. O_3/H_2O_2 去除水中硝基苯效果与机理[J]. 环境科学, 2006, **27**(9): 1791-1797.