

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第34卷 第10期

Vol.34 No.10

2013

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南京地区大气气溶胶 PM _{2.5} 中稳定碳同位素组成研究	吴梦龙, 郭照冰, 刘凤玲, 孙德玲, 卢霞, 姜文娟 (3727)
太原市空气颗粒物中正构烷烃分布特征及来源解析	胡冬梅, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 韩峰, 刘效峰, 冀豪栋, 张鹏九 (3733)
交通与气象因子对不同粒径大气颗粒物的影响机制研究	罗娜娜, 赵文吉, 晏星, 官兆宁, 熊秋林 (3741)
公交车燃用生物柴油的颗粒物排放特性	楼狄明, 陈峰, 胡志远, 谭丕强, 胡炜 (3749)
兰州及其周边区域大气降水 δ ¹⁸ O 特征及其水汽来源	陈粉丽, 张明军, 马潜, 李小飞, 王圣杰, 李菲 (3755)
天山乌鲁木齐河源 1 号冰川区气溶胶水溶性离子变化特征及来源分析	岳晓英, 李忠勤, 张明军, 周平, 樊晋 (3764)
O ₃ /H ₂ O ₂ 氧化苯乙烯气体性能及机制	何觉聪, 黄倩茹, 叶杞宏, 罗雨薇, 张再利, 樊青娟, 魏在山 (3772)
马尾松针叶组织稳定硫同位素地球化学特征及来源示踪	关晖, 肖化云, 朱仁果, 郑能建, 瞿玲露 (3777)
江西省表层土壤和苔藓硫含量及硫同位素组成对比研究	李男, 肖化云, 陈永忠, 周丹, 罗笠, 吴代敏 (3782)
辽河流域非点源污染空间特征遥感解析	王雪蕾, 蔡明勇, 钟部卿, 姚延娟, 殷守敬, 吴迪 (3788)
景观带尺度高寒区水文特征时空变化规律研究	杨永刚, 胡晋飞, 肖洪浪, 邹松兵, 尹振良 (3797)
金普湾海域表层沉积物中基质结合态磷化氢的分布特征	游丽丽, 宗海波, 张淑芳, 尹国宇, 李涛, 侯立军 (3804)
崇明东滩湿地干湿交替过程脲酶活性变化初探	韩建刚, 曹雪 (3810)
FDA 水解酶分析法表征近海泥滩微生物活性	刘叶, 邹立, 刘陆, 高冬梅 (3818)
中国东北主要河流沉积物中多溴二苯醚的含量状况及生态风险分析	袁海峰, 成杭新, 赵传冬, 刘应汉, 杨柯, 李括, 彭敏, 刘飞 (3825)
深圳大鹏湾海域表层沉积物和生物体中多环芳烃残留及其风险评价	孙闰霞, 柯常亮, 谷阳光, 卢腾腾, 杜飞雁, 马胜伟, 林钦 (3832)
PMF 和 PCA/MLR 法解析上海市高架道路地表径流中多环芳烃的来源	边璐, 李田, 侯娟 (3840)
三峡库区蓄水初期大宁河重金属食物链放大特征研究	余杨, 王雨春, 周怀东, 高博, 赵高峰 (3847)
小型封闭水体环境因子与叶绿素 a 的时空分布及相关性研究	李飞鹏, 张海平, 陈玲 (3854)
太湖氮、磷自净能力的实验与模型模拟	韩涛, 翟淑华, 胡维平, 张红举, 李钦钦 (3862)
湖泊疏浚方式对内源释放影响的模拟研究	陈超, 钟继承, 范成新, 孔明, 余居华 (3872)
水体/底泥生物基城市河道富营养化水体修复试验研究	周慧华, 宋晓光, 吴革, 谢鑫源 (3879)
底泥调控剂对感潮河涌沉积物中重金属的影响	区凤荏, 孙国萍, 许玫英 (3888)
区域水化学条件对淮南采煤沉陷区水域沉积物磷吸附特征的影响研究	易齐涛, 孙鹏飞, 谢凯, 曲喜杰, 王婷婷 (3894)
4 种人工湿地填料的 f ₂ 噬菌体吸附特性	陈迪, 郑祥, 魏源送, 杨勇 (3904)
稻壳灰对抗生素磺胺的吸附特性研究	纪莹雪, 王凤贺, 张帆, 张艳红, 王国祥, 顾中铸 (3912)
紫外辐射对腐殖酸化学稳定性影响机制研究	王文东, 周礼川, 丁真真, 王洪平, 孙学军 (3921)
基于石墨烯载体的铁基材料制备及除砷性能比较	朝木尔乐格, 冯流, 霍艳霞 (3927)
nTiO ₂ 在水中的分散沉降行为研究	陈金媛, 方金凤, 魏秀珍 (3933)
微生物-铁氧化物交互作用对黄土中砷活化迁移的影响	谢芸芸, 陈天虎, 周跃飞, 谢巧勤 (3940)
两性离子在聚偏氟乙烯 (PVDF) 膜表面接枝改性的研究	周桂花, 肖峰, 肖萍, 王东升, 段晋明, 石健, 臧莉 (3945)
化粪池排口处土壤对典型农户生活污水氮素污染物的消减测算研究	周锋, 王文林, 王国祥, 马久远, 万寅婧, 唐晓燕, 梁斌, 季斌 (3954)
珠江三角洲典型集约化猪场废水污染特征及风险评价	李文英, 彭智平, 于俊红, 黄继川, 徐培智, 杨少海 (3963)
污泥堆肥草坪基质利用对草坪生长及土壤和水环境的影响	金树权, 周金波, 陈若霞, 林斌, 王德耀 (3969)
活性污泥絮体粒径分布与分形维数的影响因素	李振亮, 张代钧, 卢培利, 曾善文, 杨永浩 (3975)
不同恢复方式对硝化颗粒污泥活性的影响	郭秀丽, 高大文, 卢健聪 (3981)
生物陶粒反应器的氨自养反硝化研究	陈丹, 王弘宇, 宋敏, 杨开, 刘晨 (3986)
亚高山草甸土壤呼吸的空间异质性研究	严俊霞, 李君剑, 李洪建, 张义辉 (3992)
SiB3 模式对作物区 CO ₂ 通量的模拟研究	张庚军, 卢立新, 蒋玲梅, 蒋磊, Ian Baker (4000)
缙云山土地利用方式对土壤活性有机质及其碳库管理指数的影响	徐鹏, 江长胜, 郝庆菊, 祝滔 (4009)
典型农业城市街道灰尘重金属特征及其环境风险评价: 以许昌市为例	闫慧, 陈杰, 肖军 (4017)
苏州、无锡和南通道路灰尘中的多溴联苯醚和多氯联苯	史双昕, 董亮, 李玲玲, 张辉, 李斯明, 张天野, 黄业茹 (4024)
废旧汽车拆解区土壤中多环芳烃垂向分布特性	吴彦瑜, 胡小英, 洪鸿加, 彭晓春 (4031)
铬污染土壤的稳定化处理及其长期稳定性研究	王旌, 罗启仕, 张长波, 谈亮, 李旭 (4036)
典型磺胺类抗生素在土柱中的淋溶规律研究	李曼, 陈卫平, 魏福祥, 焦文涛 (4042)
3 种金属氧化物纳米材料在不同土壤中迁移行为研究	方婧, 余博阳 (4050)
多孔介质中 NAPLs 流体毛细管指进形态及分形表征	李慧颖, 杜晓明, 杨宾, 伍斌, 徐竹, 史怡, 房吉敦, 李发生 (4058)
毛竹入侵对常绿阔叶林主要树种的化感作用研究	白尚斌, 周国模, 王懿祥, 梁倩倩, 陈娟, 程艳艳, 沈蕊 (4066)
珠江口典型水产养殖区抗生素抗性基因污染的初步研究	梁惜梅, 袁湘平, 施震 (4073)
江苏盐城地区水产品重金属含量与安全评价	刘洋, 付强, 高军, 徐网谷, 殷波, 曹亚乔, 秦卫华 (4081)
铜胁迫对不同基因型谷子幼苗基因组 DNA 多态性的影响	张义贤, 付亚萍, 肖志华, 张喜文, 李萍 (4090)
利用高通量测序对封存 CO ₂ 泄漏情景下土壤细菌的研究	田地, 马欣, 李玉娥, 查良松, 伍洋, 邹晓霞, 刘爽 (4096)
酸性矿山废水区域废矿石中真核生物多样性分析	李思远, 郝春博, 王丽华, 吕铮, 张丽娜, 刘莹, 冯传平 (4105)
十溴联苯醚降解菌的特性及功能蛋白初步分析	常晶晶, 尹华, 秦华明, 叶锦韶, 彭辉, 宋小飞 (4112)
硒对水稻吸收积累和转运锰、铁、磷和硒的影响	胡堂, 黄益宗, 黄艳超, 刘云霞, 梁建宏 (4119)
外源铁对不同番茄品种生理特性、镉积累及化学形态的影响	刘俊, 周坤, 徐卫红, 陈惠, 张明中, 江玲, 杨芸, 王崇力, 熊治庭 (4126)
电子废物排放持久性有毒污染物的控制政策分析	李力, 吕永龙, 王铁宇 (4132)
《环境科学》征稿简则 (3926) 《环境科学》征订启事 (4057) 信息 (3878, 3953, 3999, 4041)	

O_3/H_2O_2 氧化苯乙烯气体性能及机制

何觉聪, 黄倩茹, 叶杞宏, 罗雨薇, 张再利, 樊青娟, 魏在山*

(中山大学环境科学与工程学院, 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510275)

摘要: O_3/H_2O_2 体系能产生大量自由基, 臭氧与自由基的耦合氧化作用能提高苯乙烯的氧化去除效率. 采用 O_3/H_2O_2 氧化高浓度苯乙烯有机废气, 研究了臭氧投加量、停留时间、 H_2O_2 体积分数、循环液喷淋密度和 O_3/C_8H_8 摩尔比对苯乙烯去除率的影响. 结果表明, O_3/H_2O_2 气液两相氧化能高效净化苯乙烯有机废气, 苯乙烯去除率可达 85.7%. 适宜运行条件: 停留时间为 20.6 s, H_2O_2 体积分数为 10%, 喷淋密度为 $1.72 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, O_3/C_8H_8 摩尔比为 0.46. 采用 GC-MS 分析 O_3/H_2O_2 气液两相高级氧化苯乙烯出口气样, 研究结果表明苯甲醛 (C_6H_5CHO) 和苯甲酸 (C_6H_5COOH) 为 O_3/H_2O_2 氧化苯乙烯的中间产物, 并推测出苯乙烯的降解机制.

关键词: O_3/H_2O_2 ; 苯乙烯; 自由基; 性能; GC-MS; 机制

中图分类号: X512 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2013)10-3772-05

Mechanism and Performance of Styrene Oxidation by O_3/H_2O_2

HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, YE Qi-hong, LUO Yu-wei, ZHANG Zai-li, FAN Qing-juan, WEI Zai-shan

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: It can produce a large number of free radicals in O_3/H_2O_2 system, ozone and free radical coupling oxidation can improve the styrene removal efficiency. Styrene oxidation by O_3/H_2O_2 was investigated. Ozone dosage, residence time, H_2O_2 volume fraction, spray density and molar ratio of O_3/C_8H_8 on styrene removal were evaluated. The experimental results showed that styrene removal efficiency achieved 85.7%. The optimal residence time, H_2O_2 volume fraction, spray density and O_3/C_8H_8 molar ratio were 20.6 s, 10%, $1.72 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ and 0.46, respectively. The gas-phase degradation intermediate products were benzaldehyde (C_6H_5CHO) and benzoic acid (C_6H_5COOH), which were identified by means of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The degradation mechanism of styrene is presented.

Key words: O_3/H_2O_2 ; styrene; free hydroxyl radical; performance; GC-MS; mechanism

苯乙烯是一种常见的挥发性恶臭有机物, 主要来源于化工、合成、塑料、橡胶等工业^[1]; 它具有强烈橡胶臭味和毒性, 对人的上呼吸道有强烈的刺激作用, 能损害人体的肝、肺、肾、生殖和神经系统, 同时使人伴有免疫反应降低等疾病^[2,3]; 而且, 苯乙烯具有致畸、致突变和致癌的三致作用^[4], 对人体健康危害大; 它还是光化学反应剂, 其光降解产生如臭氧的二次污染, 苯乙烯被美国环境保护署列为 189 种危害空气污染物之一^[5].

目前采用液体吸收、活性炭吸附、催化燃烧、生物等方法处理苯乙烯有机气体^[6~9], 但都存在一定的局限性, 如采用简单水喷淋或吸收处理, 净化效率低且易产生二次污染; 活性炭吸附法存在着处理效果不佳并再生脱附导致维护运行费用高等问题; 生物法存在装置大投资费用高. O_3/H_2O_2 是一种高级氧化法, 其机制为 H_2O_2 加速 O_3 分解产生了高活性的羟基自由基 ($\cdot OH$), 提高体系的降解效率^[10]. O_3/H_2O_2 氧化法在水处理方面的应用得到了

广泛的研究^[11~14], 具有较好的应用前景. 然而, O_3/H_2O_2 高级氧化法在废气处理方面的研究尚较缺乏. 本研究采用 O_3/H_2O_2 高级氧化法处理苯乙烯有机气体, 考察影响因素对去除效率的影响, 并采用 GC-MS 技术测定降解中间产物, 推测降解机制, 以期为高浓度苯乙烯有机气体的预处理创造条件, 以及为 O_3/H_2O_2 氧化法在废气处理方面的研究和应用提供数据基础.

1 材料与方法

1.1 实验装置与方法

O_3/H_2O_2 氧化高浓度苯乙烯有机气体的实验流程如图 1 所示. 喷淋塔为有机玻璃柱, 内径为 90

收稿日期: 2013-01-05; 修订日期: 2013-02-26

基金项目: 国家科技部科技型中小企业技术创新基金项目 (11C2621441321); 广州市科技计划项目 (2010Z2-C361); 海珠区科技计划项目 (2011-C-22)

作者简介: 何觉聪 (1989~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废气高级氧化处理新技术, E-mail: anniedam@126.com

* 通讯联系人, E-mail: wzs89@126.com

mm, 总高度为 1 000 mm, 分为三层, 每层装有填料 150 mm, 填料总高度为 450 mm. 填料为聚丙烯多面空心球, 规格为 $\phi 25$ mm, 比表面积为 $500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, 堆积密度为 $0.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. 苯乙烯有机气体采用动态法配制, 苯乙烯与压缩机空气混合后, 与臭氧一起从塔底进入喷淋塔, 在上升的过程中与循环液接触反应, 净化后的气体从塔顶排出. 实验采用逆流操作, 循环液体从塔顶向下喷淋, 在填料层中自上向下流动, 由塔底排出至循环液槽, 再由循环水泵抽回塔顶. 循环液为 H_2O_2 稀释液, 由体积分数为 30% 的 H_2O_2 溶液稀释而得. 每个实验工况周期结束后重新配制下一实验工况所需浓度的 H_2O_2 循环液, 避免由于 H_2O_2 的消耗而产生的实验误差.

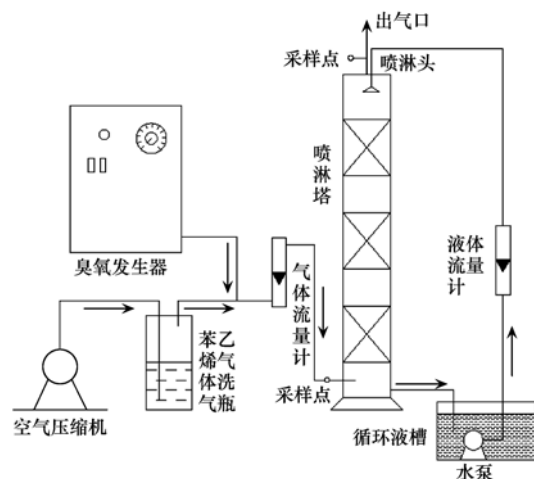


图 1 O_3/H_2O_2 氧化苯乙烯气体实验流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of oxidation of styrene by O_3/H_2O_2

1.2 分析方法

苯乙烯气体浓度采用美国 RAE Systems 的 PGM-7300 型挥发性有机物 (VOCs) 检测仪测定; 臭氧投加量采用深圳市奥普林科技有限公司的 AC-800-03 型臭氧检测仪测定; 气体流量用玻璃转子流量计测定, 测量范围为 $0.25 \sim 2.5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

气相中间产物的气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 分析方法: 采用固体吸附-萃取解吸的方法处理气样. 气样采集管采用活性炭作为吸附剂, 采样前通高纯氮气, 并使活性炭在 250°C 下老化 4 h, 采样时间为 30 min. 采样后的活性炭用二硫化碳作为萃取剂, 并置于摇床中振荡 1 h 解吸萃取, 萃取完毕后吸取适量萃取液送至气相色谱-质谱联用仪进行检测.

2 结果与分析

2.1 臭氧投加量对苯乙烯去除效率的影响

在苯乙烯浓度为 $2\,000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 气体停留时间为 20.6 s, H_2O_2 体积分数为 5%, 喷淋密度为 $1.72 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 的条件下, 苯乙烯去除效率随臭氧投加量的变化如图 2 所示. 从中可知, 增大臭氧的投加量, 能大幅度提高苯乙烯的去除效率. 当臭氧投加量为 $79.3 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 苯乙烯的去除效率仅为 37.8%, 但增加臭氧投加量至 $257.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 和 $428.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 去除效率分别提高至 60.5% 和 70.4%. 臭氧的作用途径有直接反应和与 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 的间接反应, 而 $\cdot\text{OH}$ 的产生首先由臭氧溶于水, 此时遵循“亨利定律”. 因此, 气体中臭氧浓度越高或含一定臭氧成分气体的总压越高, 溶解于水中的臭氧质量越高, 从而产生的 $\cdot\text{OH}$ 随之增多^[15]. 故增大臭氧的投加量, 对其直接反应和间接反应都有促进作用, 提高了苯乙烯的去除效率.

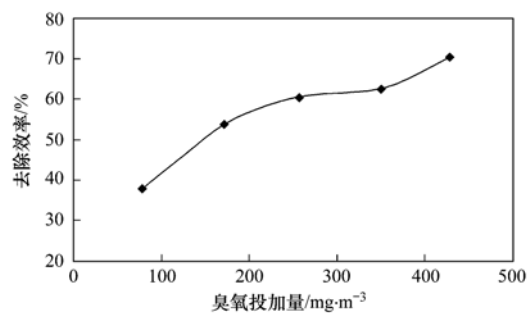


图 2 臭氧投加量对苯乙烯去除效率的影响曲线

Fig. 2 Influence of ozone dosage on styrene removal efficiency

2.2 停留时间对苯乙烯去除效率的影响

喷淋塔中气体停留时间以填料的堆积体积计算, 进气流量为 $0.3 \sim 1.6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 相应的气体停留时间为 6.4 ~ 34.3 s. 在进气苯乙烯浓度为 $2\,000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 臭氧投加量为 $428.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, H_2O_2 体积分数为 5%, 喷淋密度为 $1.72 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 实验条件下, 苯乙烯去除效率随停留时间的变化如图 3 所示. 喷淋塔中填料具有较大比表面积, 为气液相充分接触提供条件. 气体停留时间为 6.4 s 时, 苯乙烯去除效率为 61.7%, 随着气体停留时间的延长, 系统对苯乙烯气体的去除效率逐渐增大, 当停留时间延长到 34.3 s 时, 去除效率为 77.1%. 根据“双膜”理论, 苯乙烯气体难溶于水, 其气液传质慢, 而化学反应的速度极快, 所以苯乙烯的去除速率主要受气液传质速率制约^[16,17]. 气液传质效果的提高可通过延长气体停留时间得以实现, 但同时使得喷淋塔的面积变大, 增加了设备投资, 所以工程应用应选择适宜停留时间, 既能有效去除目标废气, 又能降低设备费用^[18].

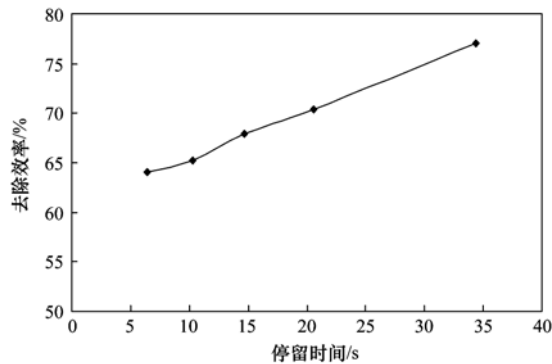
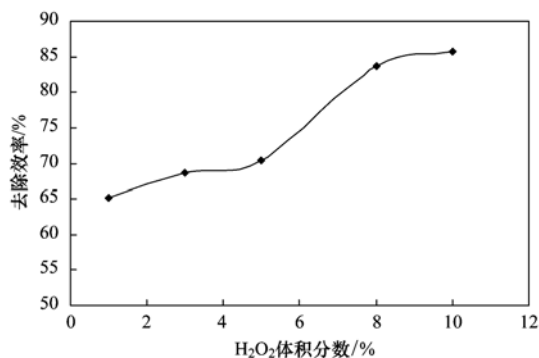


图3 停留时间对苯乙烯去除效率的影响曲线

Fig. 3 Influence of residence time on styrene removal efficiency

2.3 H_2O_2 体积分数对苯乙烯去除效率的影响

在苯乙烯浓度为 $2000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 臭氧浓度为 $428.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 气体停留时间为 20.6 s , 喷淋密度为 $1.72 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 的条件下, 苯乙烯去除效率随 H_2O_2 体积分数的变化如图4所示。可见, H_2O_2 体积分数由1%增大到10%时, 苯乙烯气体的去除效率由65.2%提高到85.7%, 尤其当 H_2O_2 体积分数从5%增大到8%时, 去除效率有较大幅度的提高, 但随后趋于平稳。增大 H_2O_2 体积分数, 可以促进分解使产生 $\cdot\text{OH}$ 的量增加, 从而提高苯乙烯的去除效率。但 H_2O_2 体积分数不宜过高, 因为 H_2O_2 过量时, $\cdot\text{OH}$ 会与 H_2O_2 反应产生氧化性较弱的 H_2O_2 , 去除效率反而降低^[19,20]。

图4 H_2O_2 体积分数对苯乙烯去除效率的影响曲线Fig. 4 Influence of H_2O_2 volume fraction on styrene removal efficiency

2.4 喷淋密度对苯乙烯去除效率的影响

在苯乙烯浓度为 $2000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 臭氧浓度为 $428.6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 气体停留时间为 20.6 s , H_2O_2 体积分数为5%的条件下, 苯乙烯去除效率随喷淋密度的变化如图5所示。从中可知, 随着喷淋密度增大, 苯乙烯去除效率持续增大。喷淋密度由 $0.78 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 增大到 $6.41 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 时, 苯乙烯

去除效率由61.0%升高到82.6%。根据“表面更新理论”, 由于喷淋塔气液接触表面是在连续不断地更新, 增大气液表面的更新几率, 气液传质可得到提高, 这就需提高气体与循环液的相对运动速度, 强化气体表面周围流场的湍流强度^[21], 此处采取增大喷淋密度的措施, 不仅强化了湍流强度, 还可使塔内消耗的 $\cdot\text{OH}$ 得到及时补充, 保持反应的持续进行。喷淋密度较小时, 喷淋塔内形成的 $\cdot\text{OH}$ 量较少, 反应由气相臭氧氧化主导; 随着喷淋密度增大, O_3 与 H_2O_2 反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 增多, $\cdot\text{OH}$ 氧化成为主要反应。

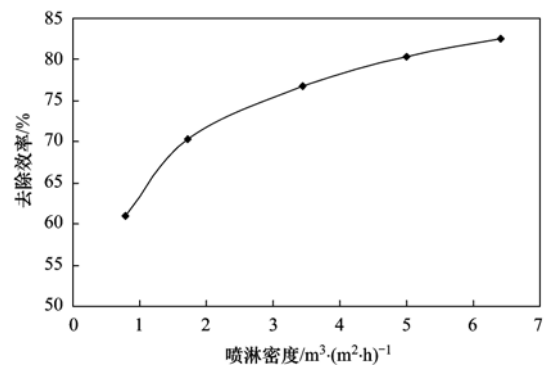
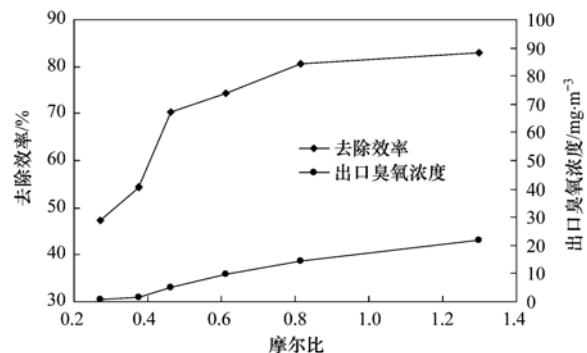


图5 喷淋密度对苯乙烯去除效率的影响曲线

Fig. 5 Influence of spray density on styrene removal efficiency

2.5 $\text{O}_3/\text{C}_8\text{H}_8$ 的摩尔比对苯乙烯去除效率的影响

在气体停留时间为 20.6 s , H_2O_2 体积分数为5%, 喷淋密度为 $1.72 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$ 的条件下, 苯乙烯的去除效率和出口臭氧浓度随 $\text{O}_3/\text{C}_8\text{H}_8$ 摩尔比的变化如图6所示。从中可知, 随着 $\text{O}_3/\text{C}_8\text{H}_8$ 摩尔比的增大, 苯乙烯去除效率和出口臭氧浓度都有所升高, 去除效率的提高较明显。当摩尔比由0.27增大到0.46时, 净化效率由47.4%升高到70.4%, 而当摩尔比由0.46增大到1.30时, 效率由70.4%仅升高到83.1%, 升高幅度较小。由于填料的存在增大了气液传质面积, 使臭氧在喷淋塔内能够较充分地

图6 $\text{O}_3/\text{C}_8\text{H}_8$ 摩尔比对苯乙烯去除效率的影响曲线Fig. 6 Influence of $\text{O}_3/\text{C}_8\text{H}_8$ mole ratio on styrene removal efficiency

H_2O_2 反应, 臭氧利用率较高, 出口臭氧浓度总体较低, 虽提高 O_3/C_8H_8 的摩尔比, 其值有所增大, 但最高仅为 $21.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. 本实验中适宜的 O_3/C_8H_8 摩尔比为 0.46, 此时的苯乙烯的去除效率为 70.4%, 出口臭氧浓度为 $4.9 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

2.6 GC-MS 分析与反应过程机制探讨

在 O_3/H_2O_2 气液相氧化高浓度苯乙烯的稳定运行期, 采集反应系统出口气体样品, 并利用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 分析样品, 得到气相色谱图. 通过质谱库搜索可定性确定气样的组分, 出口气体组分 GC-MS 分析结果如图 7 所示. 出口气体中检测出 2 种物质: 苯甲醛 (C_6H_5CHO) 和苯甲酸 (C_6H_5COOH), 均为不完全氧化的中间产物.

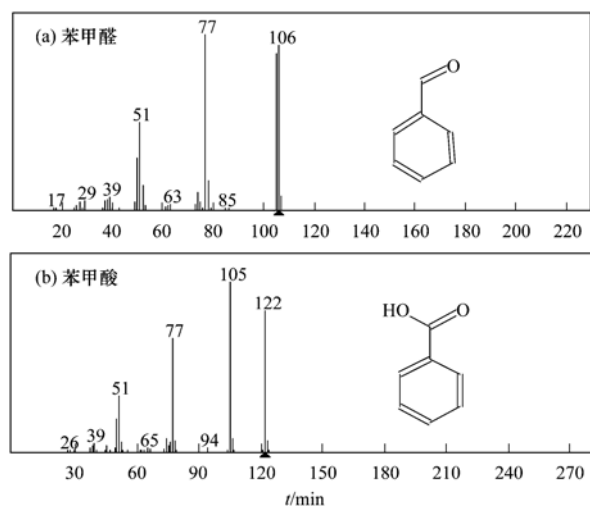


图 7 O_3/H_2O_2 气液两相氧化苯乙烯有机气体中间产物质谱图

Fig. 7 Mass spectra charts of intermediates of O_3/H_2O_2 oxidation of styrene in gas-liquid two-phase

根据 GC-MS 分析测试结果, 可推导出 O_3/H_2O_2 氧化苯乙烯的途径如图 8 所示. O_3/H_2O_2 高级氧化苯乙烯有机气体是利用气相臭氧氧化苯乙烯与 O_3/H_2O_2 产生活性极强的自由基 (如 $\cdot OH$) 氧化苯乙烯相结合的臭氧高级氧化技术. 由于气相臭氧的强氧化性而与苯乙烯有机废气发生气相氧化反应, 在臭氧水溶液中添加 H_2O_2 会显著加快臭氧分解产生 $\cdot OH$, 苯乙烯有机废气扩散入液膜与 $\cdot OH$ 发生氧化反应.

气相中臭氧氧化苯乙烯的途径是: 第一步, 臭氧攻击苯乙烯的 $C=C$ 双键, 发生环加成反应形成初始臭氧化合物, 且容易转换成环氧化物; 第二步, 生成的环氧化物发生裂解形成 Criegee 中间体苯甲醛^[22], 继而被氧化成苯甲酸; 第三步, 苯甲酸中的苯环被破坏而开环, 生成顺丁烯二酸酐^[23], 最终被

降解为 CO_2 和 H_2O .

液相中 $\cdot OH$ 氧化苯乙烯的途径是: $\cdot OH$ 自由基首先攻击苯乙烯中的 $C=C$ 双键, 生成苯基乙二醇, 接着被氧化为苯甲酰甲酸^[24]. 在 $\cdot OH$ 的作用下, 苯环和羰基的 $C-C$ 键断裂, 苯甲酰甲酸分裂生成乙二酸和苯酚. $\cdot OH$ 攻击苯酚上羟基的邻位和对位, 生成邻苯二酚和对苯二酚, 继而被氧化成下级中间产物邻苯醌和对苯醌^[25]. 邻苯醌开环生成己二烯二酸, 对苯醌的苯环断裂后被氧化成 1,3-丙酮二羧酸, 然后脱羧生成乙二酸^[26]. 所有中间产物最终氧化成 CO_2 和 H_2O .

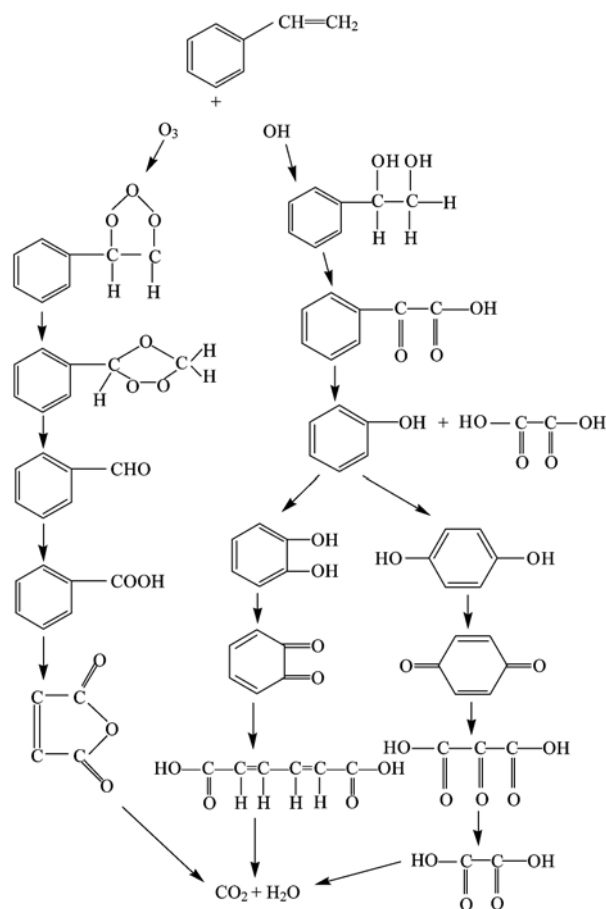


图 8 O_3/H_2O_2 氧化苯乙烯的可能降解途径

Fig. 8 Proposed degradation pathways of styrene by O_3/H_2O_2

3 结论

(1) O_3/H_2O_2 气液两相氧化是一种高效的高浓度苯乙烯有机废气预处理的方法, 对高浓度苯乙烯的去除效率可达 85.7%.

(2) O_3/H_2O_2 气液两相氧化高浓度苯乙烯有机废气的适宜运行条件为: 停留时间 20.6 s, H_2O_2 体积分数 10%, 喷淋密度 $1.72 \text{ m}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{h})^{-1}$, O_3/C_8H_8 摩尔比 0.46.

(3) O_3/H_2O_2 氧化苯乙烯气体是气相臭氧与 O_3/H_2O_2 产生活性极强的自由基耦合氧化苯乙烯, 苯乙烯的降解机制为苯乙烯被 O_3/H_2O_2 氧化为苯甲醛和苯甲酸, 然后再开环并被降解为二氧化碳和水。

参考文献:

- [1] 魏在山, 刘小红, 孙建良, 等. PCR-DGGE 技术用于处理苯乙烯废气的生物滴滤塔中微生物优势菌种解析[J]. 环境工程学报, 2012, 6(2): 571-576.
- [2] 雷艳梅, 孙珮石, 吴献花, 等. 生物膜填料塔净化低浓度苯乙烯废气的实验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(3): 36-39.
- [3] 吴献花, 孙珮石, 邵丹, 等. 生物滴滤塔处理苯乙烯气流的工效和生物膜微群落分析[J]. 环境污染与防治, 2006, 28(4): 241-244.
- [4] 江泉观, 纪云晶, 常元勋. 环境化学毒物防治手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 668-671.
- [5] Van G J W, Hesselink P G M. Biotechniques for air pollution control[J]. Biodegradation, 1993, 4(4): 283-301.
- [6] 苏建华, 李世英, 荆效民, 等. 液体吸收-活性炭吸附净化苯乙烯废气[J]. 环境科学, 1993, 14(3): 36-38.
- [7] 杨家宽, 黄乃瑜, 李焰. 消失模车间废气净化处理中工艺参数的研究[J]. 特种铸造及有色合金, 1999, (3): 5-8.
- [8] 袁青彬, 李景义, 庞金钊. 生物滴滤塔净化苯乙烯废气的实验研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(2): 589-593.
- [9] 刘建伟, 马文林, 王敏, 等. 真菌生物滤池净化苯乙烯废气的研究[J]. 环境工程, 2010, 28(5): 66-69, 73.
- [10] 童少平, 张志峰, 马淳安. O_3/H_2O_2 高级氧化技术 H_2O_2 加入量的简易控制方法[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(12): 46-49.
- [11] 马军, 高金胜, 于颖慧, 等. O_3/H_2O_2 系统对水中二苯甲酮的去除效能及其机理探讨[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2003, 20(1): 86-91.
- [12] 吴耀国, 赵大为, 赵晨辉, 等. O_3 , O_3/H_2O_2 降解 TNT 的实验研究[J]. 西北工业大学学报, 2005, 23(1): 129-133.
- [13] 刘晓艳. H_2O_2/O_3 高级氧化技术预氧化处理汉江水试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
- [14] Kurbus T, Le Marechal A M, Voncina D B. Comparison of H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 and H_2O_2/Fe^{2+} processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes [J]. Dyes and Pigments, 2003, 58(3): 245-252.
- [15] 胡勤海, 毛柯辉, 朱妙军, 等. O_3/H_2O_2 法降解甲基叔丁基醚(MTBE)的试验研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5): 1244-1248.
- [16] 郝吉明, 马广大, 王书肖. 大气污染控制工程[M]. (第三版). 北京: 高等教育出版社, 2010. 414-416.
- [17] 邓淑芳, 白敏冬, 白希尧, 等. 羟基自由基特性及其化学反应[J]. 大连海事大学学报, 2004, 30(3): 62-64.
- [18] 叶纪宏, 魏在山, 肖盼, 等. 膜生物反应器处理甲苯性能及机制[J]. 环境科学, 2012, 33(8): 2558-2562.
- [19] 马京香. 高级氧化技术用于烟气多污染物控制的实验研究[D]. 保定: 华北电力大学, 2007.
- [20] 王俊芳, 师彬, 陈建峰, 等. O_3/H_2O_2 高级氧化技术在处理难降解有机废水中的应用进展[J]. 化工进展, 2010, 29(6): 1138-1142.
- [21] 刘壮. 表面更新理论在废水处理生物接触氧化池设计中的应用[J]. 工业用水与废水, 2011, 42(1): 35-36, 56.
- [22] 许秀芳. 大气层中臭氧与烯烃氧化反应的机理及动力学模拟[D]. 济南: 山东师范大学, 2000.
- [23] 高鸿宾. 有机化学简明教程[M]. 天津: 天津大学出版社, 2001. 67-169.
- [24] 蒋展鹏. 环境工程学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005. 172-177.
- [25] 钟理, 陈建军, 张浩. 臭氧氧化降解苯酚的动力学研究[J]. 中国给水排水, 2002, 18(9): 8-11.
- [26] 庞彤心. 臭氧/过氧化氢体系对水中 2, 4-D 的去除效能及机理的研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2005.

CONTENTS

Stable Carbon Isotopic Composition in PM _{2.5} in Nanjing Region	WU Meng-long, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (3727)
Distribution and Source Apportionment of <i>n</i> -Alkanes in Atmospheric Particle in Taiyuan, China	HU Dong-mei, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (3733)
Study on Influence of Traffic and Meteorological Factors on Inhalable Particle Matters of Different Size	LUO Na-na, ZHAO Wen-ji, YAN Xing, <i>et al.</i> (3741)
Particle Emission Characteristics of Diesel Bus Fueled with Bio-diesel	LOU Di-ming, CHEN Feng, HU Zhi-yuan, <i>et al.</i> (3749)
Characteristics of δ ¹⁸ O in Precipitation and Water Vapor Sources in Lanzhou City and Its Surrounding Area	CHEN Fen-li, ZHANG Ming-jun, MA Qian, <i>et al.</i> (3755)
Characteristics and Sources of Soluble Ions in Aerosols from Glacier No. 1 at the Headwater of Urumqi River, Tianshan Mountains, China	YUE Xiao-ying, LI Zhong-qin, ZHANG Ming-jun, <i>et al.</i> (3764)
Mechanism and Performance of Styrene Oxidation by O ₃ /H ₂ O ₂	HE Jue-cong, HUANG Qian-ru, YE Qi-hong, <i>et al.</i> (3772)
Sulfur Isotopic Signatures in Leaves of <i>Pinus massoniana</i> Lamb. and Source Apportionment	GUAN Hui, XIAO Hua-yun, ZHU Ren-guo, <i>et al.</i> (3777)
Comparisons of Sulfur Contents and Isotopes Between Mosses and Surface Soils in Jiangxi Province	LI Nan, XIAO Hua-yun, CHEN Yong-zhong, <i>et al.</i> (3782)
Research on Spatial Characteristic of Non-point Source Pollution in Liaohe River Basin	WANG Xue-lei, CAI Ming-yong, ZHONG Bu-qing, <i>et al.</i> (3788)
Spatial and Temporal Variations of Hydrological Characteristic on the Landscape Zone Scale in Alpine Cold Region	YANG Yong-gang, HU Jin-fei, XIAO Hong-lang, <i>et al.</i> (3797)
Distribution of Matrix-Bound Phosphine in Surface Sediments of Jinpu Bay	YOU Li-li, ZONG Hai-bo, ZHANG Shu-fang, <i>et al.</i> (3804)
Effects of Drying-Rewetting Alternation on Urease Activity in Chongming East Intertidal Flat; Results of a Simulation Study	HAN Jian-gang, CAO Xue (3810)
Characterization of Microbial Activities in Marine Mudflat Sediment Using FDA Hydrolase Analysis	LIU Ye, ZOU Li, LIU Lu, <i>et al.</i> (3818)
Analysis of Ecological Risk and the Content Situation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Sediments from Northeast China River Basin	NIE Hai-feng, CHENG Hang-xin, ZHAO Chuan-dong, <i>et al.</i> (3825)
Residues and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Surface Sediments and Marine Organisms from Dapeng Bay, Shenzhen	SUN Run-xia, KE Chang-liang, GU Yang-guang, <i>et al.</i> (3832)
Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Two Mathematical Models for Runoff of the Shanghai Elevated Inner Highway, China	BIAN Lu, LI Tian, HOU Juan (3840)
Biomagnification of Heavy Metals in the Aquatic Food Chain in Daning River of the Three Gorges Reservoir During Initial Impoundment	YU Yang, WANG Yu-chun, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (3847)
Temporal and Spatial Distribution of Environmental Factors and Chlorophyll-a and Their Correlation Analysis in a Small Enclosed Lake	LI Fei-peng, ZHANG Hai-ping, CHEN Ling (3854)
Experiment and Model Simulation of Self-Purification Capacity of Nitrogen and Phosphorus in Lake Taihu	HAN Tao, ZHAI Shu-hua, HU Wei-ping, <i>et al.</i> (3862)
Simulation Research on the Release of Internal Nutrients Affected by Different Dredging Methods in Lake	CHEN Chao, ZHONG Ji-cheng, FAN Cheng-xin, <i>et al.</i> (3872)
Research of Urban Eutrophic Water Repair by Water/Sediment Biological Bases	ZHOU Hui-hua, SONG Xiao-guang, WU Ge, <i>et al.</i> (3879)
Effects of Regulatory Agent on the Heavy Metal Stability in Tidal Sediments	OU Feng-zhuang, SUN Guo-ping, XU Mei-ying (3888)
Impact of Regional Water Chemistry on the Phosphorus Isothermal Adsorption of the Sediments in Three Subsidence Waters of the Huainan Mine Areas	YI Qi-tao, SUN Peng-fei, XIE Kai, <i>et al.</i> (3894)
Adsorption Characteristics of f2 Bacteriophages by Four Substrates in Constructed Wetland	CHEN Di, ZHENG Xiang, WEI Yuan-song, <i>et al.</i> (3904)
Adsorption Characteristics of the Antibiotic Sulfanilamide onto Rice Husk Ash	JI Ying-xue, WANG Feng-he, ZHANG Fan, <i>et al.</i> (3912)
Study on the Stability Variation Mechanism of Humic Acid Water Solution After Radiated by the UV Light	WANG Wen-dong, ZHOU Li-chuan, DING Zhen-zhen, <i>et al.</i> (3921)
Comparison of As Removal Performance by Graphene/Iron-Based Material	Chaomuerlege, FENG Liu, HUO Yan-xia (3927)
Studies on the Dispersion and Deposition Behavior of Nano-TiO ₂ in Aquatic System	CHEN Jin-yuan, FANG Jin-feng, WEI Xiu-zhen (3933)
Effect of the Interaction of Microorganisms and Iron Oxides on Arsenic Releasing into Groundwater in Chinese Loess	XIE Yun-yun, CHEN Tian-hu, ZHOU Yue-fei, <i>et al.</i> (3940)
Surface Modification of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane by Using the Zwitterionic Substance	ZHOU Gui-hua, XIAO Feng, XIAO Ping, <i>et al.</i> (3945)
Estimate the Abatement Rate of Septic Tank Sewage Outfall Soil on Nitrogen Pollutants of Typical Farmer Household Sewage	ZHOU Feng, WANG Wen-lin, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (3954)
Wastewater Pollution Characteristics from Typical Intensive Pig Farms in the Pearl River Delta and Its Ecological Risk Assessment	LI Wen-ying, PENG Zhi-ping, YU Jun-hong, <i>et al.</i> (3963)
Effects of Sludge Compost Used as Lawn Medium on Lawn Growth and Soil and Water Environment	JIN Shu-quan, ZHOU Jin-bo, CHEN Ruo-xia, <i>et al.</i> (3969)
Influencing Factors of Floc Size Distribution and Fractal Dimension of Activated Sludge	LI Zhen-liang, ZHANG Dai-jun, LU Pei-li, <i>et al.</i> (3975)
Influence of Different Recovery Methods on the Activity of Nitrification Granular Sludge	GUO Xiu-li, GAO Da-wen, LU Jian-cong (3981)
Study on Hydrogen Autotrophic Denitrification of Bio-ceramic Reactor	CHEN Dan, WANG Hong-yu, SONG Min, <i>et al.</i> (3986)
Studies on Spatial Heterogeneity of Soil Respiration in a Subalpine Meadow	YAN Jun-xia, LI Jun-jian, LI Hong-jian, <i>et al.</i> (3992)
Modeling of CO ₂ Fluxes at Cropland by Using SIB3 Model	ZHANG Geng-jun, LU Li-xin, JIANG Ling-mei, <i>et al.</i> (4000)
Effects of the Different Land Use on Soil Labile Organic Matter and Carbon Management Index in Junyun Mountain	XU Peng, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju, <i>et al.</i> (4009)
Heavy Metal Content in Street Dust and Environmental Risk Assessment of Agricultural City: A Case Study of Xuchang City	YAN Hui, CHEN Jie, XIAO Jun (4017)
Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Road Dust from Suzhou, Wuxi and Nantong	SHI Shuang-xin, DONG Liang, LI Ling-ling, <i>et al.</i> (4024)
Vertical Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Abandoned Vehicles Dismantling Area Soil	WU Yan-yu, HU Xiao-ying, HONG Hong-jia, <i>et al.</i> (4031)
Stabilization and Long-term Effect of Chromium Contaminated Soil	WANG Jing, LUO Qi-shi, ZHANG Chang-bo, <i>et al.</i> (4036)
Leaching Characteristics of Sulfadiazine and Sulfamethoxazole in Soil Column	LI Man, CHEN Wei-ping, WEI Fu-xiang, <i>et al.</i> (4042)
Transport Behaviors of Metal Oxide Nanomaterials in Various Soils	FANG Jing, YU Bo-yang (4050)
Fractal Characteristics of Capillary Finger Flow for NAPLs Infiltrated in Porous Media	LI Hui-ying, DU Xiao-ming, YANG Bin, <i>et al.</i> (4058)
Allelopathic Potential of <i>Phyllostachys edulis</i> on Two Dominant Tree Species of Evergreen Broad-leaved Forest in Its Invasive Process	BAI Shang-bin, ZHOU Guo-mo, WANG Yi-xiang, <i>et al.</i> (4066)
Preliminary Studies on the Occurrence of Antibiotic Resistance Genes in Typical Aquaculture Area of the Pearl River Estuary	LIANG Xi-mei, NIE Xiang-ping, SHI Zhen (4073)
Concentrations and Safety Evaluation of Heavy Metals in Aquatic Products of Yancheng, Jiangsu Province	LIU Yang, FU Qiang, GAO Jun, <i>et al.</i> (4081)
Effects of Cu ²⁺ Stress on DNA Polymorphism of Genome in Foxtail Millet of Different Genotypes	ZHANG Yi-xian, FU Ya-ping, XIAO Zhi-hua, <i>et al.</i> (4090)
Research on Soil Bacteria Under the Impact of Sealed CO ₂ Leakage by High-throughput Sequencing Technology	TIAN Di, MA Xin, LI Yu-e, <i>et al.</i> (4096)
Microeukaryotic Biodiversity in the Waste Ore Samples Surrounding an Acid Mine Drainage Lake	LI Si-yuan, HAO Chun-bo, WANG Li-hua, <i>et al.</i> (4105)
Characteristics and Functional Protein Analysis of an Effective Decabromodiphenyl Ether-Degrading Strain	CHANG Jing-jing, YIN Hua, QIN Hua-ming, <i>et al.</i> (4112)
Effect of Selenium on the Uptake and Translocation of Manganese, Iron, Phosphorus and Selenium in Rice (<i>Oryza sativa</i> L.)	HU Ying, HUANG Yi-zong, HUANG Yan-chao, <i>et al.</i> (4119)
Effect of Exogenous Iron on Accumulation and Chemical Forms of Cadmium, and Physiological Characterization in Different Varieties of Tomato	LIU Jun, ZHOU Kun, XU Wei-hong, <i>et al.</i> (4126)
Analysis of Control Policy for Persistent Toxic Substances from Electronic Wastes in China	LI Li, LÜ Yong-long, WANG Tie-yu (4132)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2013年10月15日 34卷 第10期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 34 No. 10 Oct. 15, 2013

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行