

水中无机阴离子对 UV/H₂O₂ 降解 LAS 的影响及机理

潘晶^{1,2}, 孙铁珩^{2,3,4}, 李海波⁴

(1. 沈阳师范大学化学与生命科学学院, 沈阳 110034; 2. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110004; 3. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 沈阳 110016; 4. 沈阳大学沈阳市环境工程重点实验室, 沈阳 110044)

摘要:研究了 UV/H₂O₂ 工艺对直链烷基苯磺酸钠(LAS)的去除效果以及水中常见无机阴离子对 LAS 降解的影响和机理. 结果表明, UV/H₂O₂ 工艺可以有效的去除水中 LAS, 光降解过程符合一级反应动力学模型. 在 H₂O₂ 投加量为 8 mg·L⁻¹, 14 W 低压汞灯照射下, LAS 在蒸馏水和自来水中光降解速率常数分别为 0.018 0 min⁻¹ 和 0.012 2 min⁻¹; NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻ 和 HCO₃⁻ 对 LAS 光降解有抑制作用, 4 种离子在浓度分别为 5、10、15 mmol·L⁻¹ 时, 对 LAS 光降解的抑制程度均为 HCO₃⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > SO₄²⁻; 随着离子浓度增大, 抑制作用增强; 自来水中的光降解速率常数低于蒸馏水中的光降解速率常数是由于水中多种离子影响的结果.

关键词: 无机阴离子; UV/H₂O₂; LAS; 光降解

中图分类号: TU991.25 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)11-2539-05

Effects and Mechanisms of Inorganic Anions in Water on Degradation of LAS by UV/H₂O₂ Combination Process

PAN Jing^{1,2}, SUN Tie-heng^{2,3,4}, LI Hai-bo⁴

(1. College of Chemistry and Life Science, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China; 2. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110004, China; 3. Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 4. Shenyang Key Laboratory of Environmental Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: Experiments are carried out to study the effects and mechanisms of inorganic anions in water on the degradation of linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in UV/H₂O₂ process. The results show that UV/H₂O₂ process could remove LAS effectively, and the rate of photodegradation follows first-order reaction kinetics model. Under the condition that H₂O₂ concentration was 8 mg·L⁻¹ and a 14 W low pressure mercury vapor discharge lamp irradiated samples, the first-order photodegradation rate constant of LAS in distilled water and tap water were 0.018 0 min⁻¹ and 0.012 2 min⁻¹ respectively. NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ and HCO₃⁻ have inhibitory action on LAS photodegradation. The higher inorganic anions concentration was, the stronger inhibitory action. When their concentrations were 5, 10 and 15 mmol·L⁻¹ respectively, their inhibitory action order was HCO₃⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > SO₄²⁻ all the time. It was anions synthetical effect that caused photodegradation rate constant of LAS in tap water lower than distilled water.

Key words: inorganic anions; UV/H₂O₂; LAS; photodegradation

目前大部分的表面活性剂主要以直链烷基苯磺酸钠(LAS)为主, 占世界总量的 25% 多, 随着合成洗涤剂使用范围的扩大, 人们已经认识到 LAS 污染和毒理效应及其所引起的环境问题. 当前处理合成洗涤剂废水方法有泡沫分离法、化学混凝法、生物接触氧化法、高级氧化法、活性炭吸附法、离子交换法及反渗透等. 针对前 3 种基本方法, 虽在处理洗涤剂废水方面相当有效, 但也有一定的局限性. 用混凝、泡沫分离等分离法来处理 LAS 废水, LAS 只是从一种介质转移到另一种介质中, 二次污染问题难以解决; 用生物处理工艺虽能分解 LAS, 但产生的污泥需进一步处理且处理时间长. 后 3 种方法中有的处理效果差, 有的投资高, 耗电太大, 故应用及研究均较少^[1].

高级氧化技术对于处理持久性难降解有机污染物(POPs)具有独特的优势, UV/H₂O₂ 是高级光氧化技术中的一种. 不少研究表明, UV/H₂O₂ 能有效降解去除水中大量有毒有害的有机污染物且不产生污泥^[2,3]. UV/H₂O₂ 工艺是利用反应中生成的羟基自由基(·OH)除去水中的污染物, ·OH 的产生量受水质的影响. 水体中存在一些阴离子如 SO₄²⁻、NO₃⁻ 等在光照下可能会产生羟基自由基而增强高级氧化体系的氧化效率. 但另一方面, 它们又是自由基活性组

收稿日期: 2006-12-11; 修订日期: 2007-02-17

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2002AA601022); 辽宁省教育厅青年基金项目(2005246)

作者简介: 潘晶(1977~), 女, 博士研究生, 讲师, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: crystalpan78@126.com

分,对羟基自由基具有一定消耗作用,不利于有机污染物的降解^[4~6].因此,应用 UV/H₂O₂ 工艺时有必要研究一些阴离子对污染物去除效果的影响.本实验利用 UV/H₂O₂ 系统就水中不同无机阴离子对 LAS 的光降解影响进行研究,这在实际中的应用具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 试验装置及运行

光降解反应在 1 个 5 L 的管状不锈钢反应器中进行.反应器内置 1 个 14 W 低压汞灯,工作波长为 253.5 nm,紫外灯外罩有石英玻璃套管.试验在完全混合间歇式条件下运行,反应器内加入浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 LAS 和浓度为 8 mg·L⁻¹ 的 H₂O₂ 的配水水样,最后加入阴离子,每种阴离子均设 3 个浓度梯度(即 5、10、15 mmol·L⁻¹),启动水泵完全混合 2 min 后开启紫外灯,并开始计时,在反应分别进行 20、40、60、80、100、120 min 后,从反应器中取出相应水样,及时进行水质分析.

1.2 试验方法

1.2.1 试验水质

为了考察水中不同无机阴离子对降解速率的影响,分别采用蒸馏水和市政管网自来水配制 LAS 反应液,各项水质指标如下:蒸馏水 pH 7.23~7.86,电导率 < 20 μS·cm⁻¹,浊度 0 NTU;自来水 pH 6.8~7.49,电导率 645~738 μS·cm⁻¹,浊度为 0.15~0.45 NTU.

1.2.2 LAS 的测定

LAS 的测定采用亚甲基蓝比色法^[7].

2 结果与讨论

2.1 UV/H₂O₂ 对 LAS 的降解效率

由图 1 可以看出,在不同时间蒸馏水中 LAS 的

降解效率都高于自来水,随着时间的增加,LAS 的降解率逐渐增大;在反应进行 120 min 后,自来水和蒸馏水中 LAS 的降解率分别达到 78.0% 和 88.6%,因此采用 UV/H₂O₂ 工艺去除水中 LAS 是一种切实可行的办法.UV/H₂O₂ 对自来水、蒸馏水中 LAS 的降解符合一级化学反应动力学,自来水中 LAS 光降解的一级反应速率常数为 0.012 2 min⁻¹,而蒸馏水中 LAS 光降解的一级反应速率常数为 0.018 0 min⁻¹,比自来水中有所增加(见图 2、表 1),这说明当水中存在多种离子的情况下,光解反应速率会降低.

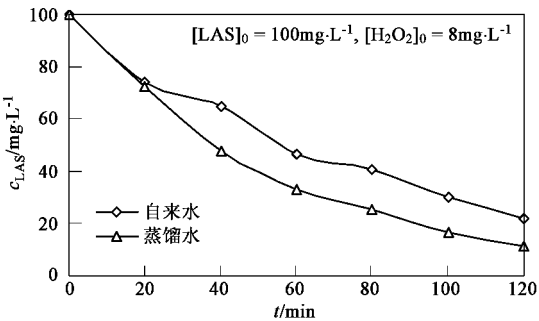


图 1 UV/H₂O₂ 对自来水、蒸馏水中 LAS 的降解曲线

Fig.1 Degradation curve of LAS in distilled water and tap water by UV/H₂O₂

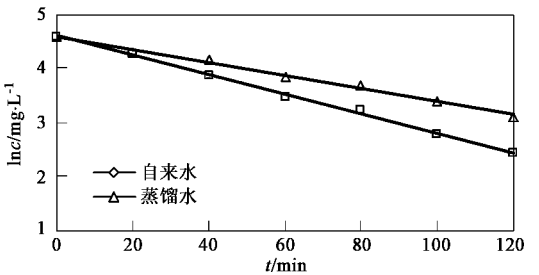


图 2 UV/H₂O₂ 对自来水、蒸馏水中 LAS 的降解拟合曲线

Fig.2 Degradation fitting curve of LAS in distilled water and tap water by UV/H₂O₂

表 1 UV/H₂O₂ 降解自来水、蒸馏水中 LAS 的一级反应动力学常数

Table 1 Degradation kinetic constants of LAS in distilled water and tap water by UV/H₂O₂

项目	一级反应动力学方程	K/min^{-1}	R^2
UV/H ₂ O ₂ 降解自来水中的 LAS	$\ln c = -0.0122t + 4.605$	0.012 2	0.991 2
UV/H ₂ O ₂ 降解蒸馏水中的 LAS	$\ln c = -0.0180t + 4.605$	0.018 0	0.997 2

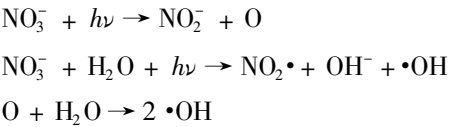
2.2 水中阴离子对光降解反应的影响及机理

2.2.1 NO₃⁻ 的影响

同样试验条件下,用蒸馏水配置反应液,使反应液中 NO₃⁻ 的浓度分别为 5、10 和 15 mmol·L⁻¹,研究

NO₃⁻ 对 LAS 光降解的影响.图 3 显示了不同 NO₃⁻ 浓度时 LAS 的光降解一级动力学拟合曲线.表 2 列出了不同 NO₃⁻ 浓度时 LAS 的光降解一级反应动力学拟合方程.从表 2 可以看出,硝酸盐浓度为 5、10

和 15 mmol·L⁻¹ 时, 反应速率常数分别下降了 39.0%、54.4% 和 59.4%, 在试验的浓度范围内硝酸盐对 LAS 的光降解起抑制作用, 且抑制作用随着其浓度的增加而增加. 硝酸盐是天然水体中·OH 产生的主要来源, 在紫外光照下, 形成·OH 的光化学反应:



因此硝酸盐光解产生·OH 可以提高氧化作用的效率, 但硝酸盐在紫外区具有较强的吸收, 起着一种内在惰性滤层作用, 阻止光线有效地通过溶液, 从而使双氧水光解产生·OH 效率降低. 一般而言, 硝酸盐惰性滤层作用往往要比产生·OH 的作用要强^[8], 因此硝酸盐对 LAS 的影响比较复杂, 水溶液中存在硝酸盐时, 反应速率常数要比没有阴离子影响时要小.

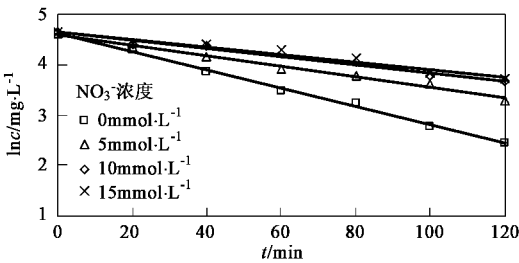


图 3 不同浓度 NO₃⁻ 对 LAS 光降解的影响

Fig.3 Influence of different NO₃⁻ concentration on the photodegradation of LAS

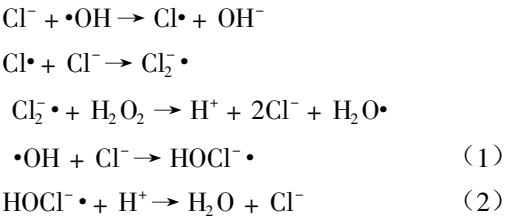
表 2 不同浓度 NO₃⁻ 时 LAS 的光降解一级反应动力学常数

NO ₃ ⁻ concentration			
NO ₃ ⁻ 含量 /mmol·L ⁻¹	一级反应动力学方程	K/min ⁻¹	R ²
0	ln c = -0.018 0 t + 4.605	0.018 0	0.997 2
5	ln c = -0.010 9 t + 4.625	0.010 9	0.987 1
10	ln c = -0.008 2 t + 4.653	0.008 2	0.976
15	ln c = -0.007 3 t + 4.635	0.018 0	0.961 2

2.2.2 Cl⁻ 的影响

同样试验条件下, 用蒸馏水配置反应液, 使反应液中 Cl⁻ 的浓度分别为 5、10 和 15 mmol·L⁻¹, 研究 Cl⁻ 对 LAS 光降解的影响. 从图 4、表 3 可以看出, 随着氯离子浓度的增加, 一级反应速率常数逐渐降低. 这表明水体中的氯离子对 LAS 的光降解起抑制作用. 当溶液中存在氯离子时, LAS 的光降解速率常数

减小, 氯离子含量为 15 mmol·L⁻¹ 时与不含氯离子体系相比, 反应速率常数减小了 46.67%. 氯离子对高级氧化作用的影响研究比较少, 它与·OH 的反应机理为:



Liao 等^[9] 的研究表明, 氯离子在 UV/H₂O₂ 工艺中所起的作用与溶液的 pH 值有关, 当溶液 pH 小于 7.2 时, 氯以 Cl⁻ 形态为主, 当溶液的 pH 大于 7.2 时, 氯以 HOCl⁻ 形态为主, 此时升高溶液的 pH 值将发生反应(1)的逆反应, 可以产生更多的·OH, 由于试验用蒸馏水 pH 大于 7.2, 有反应(1)的逆反应发生, 所以 Cl⁻ 对 LAS 光降解的影响相对较小.

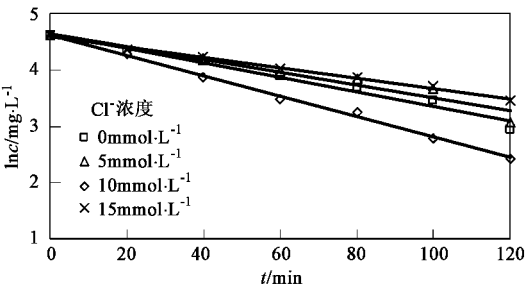


图 4 不同浓度 Cl⁻ 对 LAS 光降解的影响

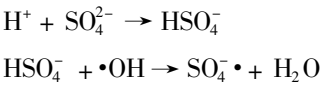
Fig.4 Influence of different Cl⁻ concentration on the photodegradation of LAS

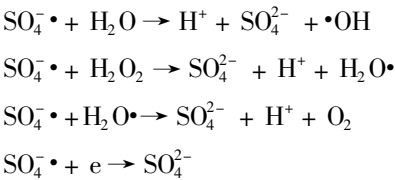
表 3 不同浓度 Cl⁻ 时 LAS 的光降解一级反应动力学常数

different Cl ⁻ concentration			
Cl ⁻ 含量 /mmol·L ⁻¹	一级反应动力学方程	K/min ⁻¹	R ²
0	ln c = -0.018 0 t + 4.605	0.018 0	0.997 2
5	ln c = -0.012 5 t + 4.615	0.012 5	0.972 91
10	ln c = -0.011 2 t + 4.620	0.011 2	0.947 6
15	ln c = -0.009 6 t + 4.625	0.009 6	0.989 6

2.2.3 SO₄²⁻ 的影响

同样试验条件下, 用蒸馏水配置反应液, 使反应液中 SO₄²⁻ 的浓度分别为 5、10 和 15 mmol·L⁻¹, 研究 SO₄²⁻ 对 LAS 光降解的影响. 硫酸盐在水中将发生以下反应^[10]:





硫酸盐在水中既有生成 $\cdot\text{OH}$ 的反应也有捕获 $\cdot\text{OH}$ 的反应. 由图 5、表 4 可见, 硫酸盐的浓度为 $5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, LAS 的光降解一级反应速率常数几乎没有变化, 但浓度为 10 和 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 LAS 的光降解速率常数分别减少了 35.0% 和 41.1%, 可以推测此浓度下 SO_4^{2-} 捕获 $\cdot\text{OH}$ 的反应占优势.

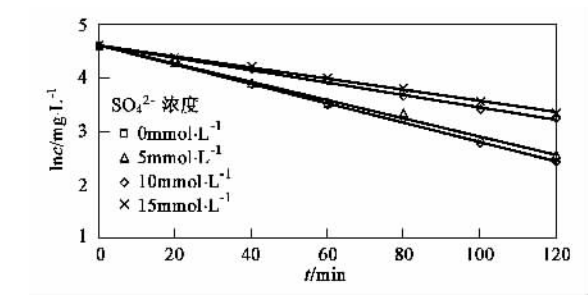


图 5 不同浓度 SO_4^{2-} 对 LAS 光降解的影响

Fig.5 Influence of different SO_4^{2-} concentration on the photodegradation of LAS

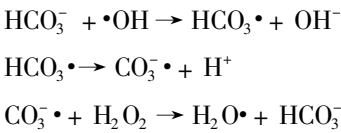
表 4 不同浓度 SO_4^{2-} 时 LAS 的光降解一级反应动力学常数

Table 4 Photodegradation kinetic constants of LAS at different SO_4^{2-} concentration			
SO_4^{2-} 含量 / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	一级反应动力学方程	K/min^{-1}	R^2
0	$\ln c = -0.018\,0t + 4.605$	0.018 0	0.997 2
5	$\ln c = -0.017\,0t + 4.607$	0.017 0	0.996
10	$\ln c = -0.011\,7t + 4.613$	0.011 7	0.994 9
15	$\ln c = -0.010\,6t + 4.618$	0.010 6	0.997 9

2.2.4 HCO_3^- 的影响

同样试验条件下, 用蒸馏水配置反应液, 使反应液中 HCO_3^- 的浓度分别为 5、10 和 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 研究 HCO_3^- 对 LAS 光降解的影响. 由图 6、表 5 可以看出, 随着碳酸氢根离子含量的增加, 一级反应速率常数迅速降低. 这表明水体中的碳酸氢根离子对 LAS 的光降解起抑制作用. 碳酸氢根离子含量为 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时与不含碳酸氢根离子的体系相比, 一级反应速率常数减小了 61.7%. HCO_3^- 是 $\cdot\text{OH}$ 的有效清除剂, $k = 815 \times 10^6\text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ [11], 它的存在常常是高级氧化技术在实际运用中的主要不利因素之一. HCO_3^- 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成碳酸盐自由基, 产生的碳酸盐自由基又会消耗过氧化氢, 从而使 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 氧

化效率降低. 反应机理为:



此外, HCO_3^- 在溶液中离解生成的 CO_3^{2-} 也对 $\cdot\text{OH}$ 有很强清除作用, 所以 HCO_3^- 使 LAS 降解速率下降最多.

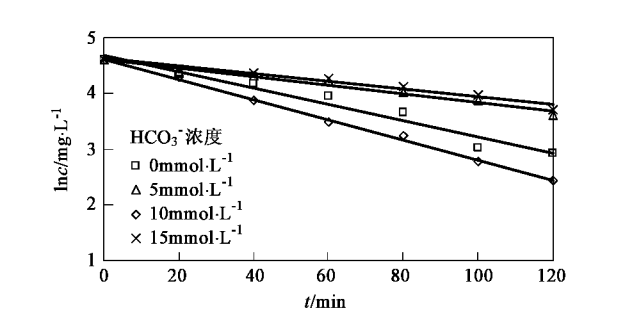


图 6 不同浓度 HCO_3^- 对 LAS 光降解的影响

Fig.6 Influence of different HCO_3^- concentration on the photodegradation of LAS

表 5 不同浓度 HCO_3^- 时 LAS 的光降解一级反应动力学常数

Table 5 Photodegradation kinetic constants of LAS at different HCO_3^- concentration			
HCO_3^- 含量 / $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	一级反应动力学方程	K/min^{-1}	R^2
0	$\ln c = -0.018\,0t + 4.605$	0.018 0	0.997 2
5	$\ln c = -0.013\,7t + 4.603$	0.013 7	0.959 1
10	$\ln c = -0.007\,8t + 4.608$	0.007 8	0.972 9
15	$\ln c = -0.006\,9t + 4.609$	0.006 9	0.966 5

3 结论

(1) $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺可以有效的降解水体中 LAS, 其降解过程符合一级反应动力学模型; 在 H_2O_2 投加量为 $8\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 14 W 低压汞灯照射下, LAS 在自来水和蒸馏水中光降解速率常数分别为 $0.012\,2\text{ min}^{-1}$ 和 $0.018\,0\text{ min}^{-1}$; 由于有多种离子存在, 自来水中 LAS 的光降解速率常数比在蒸馏水中小, 这些离子的存在将延长 LAS 的降解时间.

(2) NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 对 LAS 的光降解有抑制作用, 4 种无机阴离子均能使光降解速率常数降低; 随着离子浓度的升高, 抑制作用增强; 当 4 种离子浓度分别为 5、10 和 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对 LAS 光降解的抑制程度均为 $\text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$; HCO_3^- 的抑制作用最明显, 当碳酸氢根离子含量为

15 mmol•L⁻¹时, 一级反应速率常数减小了 61.7%,
[SO₄²⁻] < 5 mmol•L⁻¹ 抑制作用不明显.

参考文献:

[1] 朱静平, 谢嘉. 光催化氧化法降解 LAS 的研究[J]. 西南工
学院学报, 2000, **15**(2): 50 ~ 52.

[2] Shen Y S, Wang D K. Development of photoreactor design equation
for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process[J]. Journal
of Hazardous Materials, 2002, **89**(223): 267 ~ 277.

[3] Benitez F J, Beltran-Heredia J, Acero J L, *et al.* Contribution of
free radicals to chlorophenols decomposition by several advanced
oxidation processes [J]. Chemosphere, 2000, **41**(8): 1271 ~ 1277.

[4] Dzenge J, Joem T, Bahnemann D W. Formation of nitroaromatic
compounds in advanced oxidation processes: photolysis versus
photocatalysis[J]. Environment Science Technology, 1999, **33**(2):
294 ~ 300.

[5] Von Sonntag C. Chemical principles behind the use of UV radiation
and/or oxidants (ozone and hydrogen peroxide) in water pollution
control[J]. Journal of Water SRT-Auqa, 1993, **42**: 201 ~ 213.

[6] Rudder J D, Wiele T V, Dhooge W, *et al.* Advanced water

treatment with manganese oxide for the removal of 17-a-
ethynylestradiol (EE2)[J]. Water Research, 2004, **38**(1): 184 ~
192.

[7] 国家环保局. 水和废水监测分析方法[M]. 北京: 中国环境科
学出版社, 1989. 432 ~ 434.

[8] Sørensen M, Frimmel F H. Photochemical degradation of hydrophilic
xenobiotics in the UV/H₂O₂ process: Influence of nitrate on the
degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate,
diphenyl-4-sulfonate and 4,4'-diaminostilbene-2,2'- disulfonate[J].
Water Research, 1997, **31**(11): 2885 ~ 2991.

[9] Liao C H, Kang S F, Wu F A. Hydroxyl radical scavenging role of
chloride and bicarbonate ions in the UV/H₂O₂ process [J].
Chemosphere, 2001, **44**(5): 1193 ~ 1200.

[10] Truong G L, Laat J D, Legube B. Effects of chloride and sulfate on
the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂ [J]. Water Research,
2004, **38**(9): 238 ~ 239.

[11] Liao C H, Gurol M D. Chemical oxidation of hydrophilic
decomposition of hydrogen peroxide [J]. Water Science and
Technology, 1995, **29**(12): 3007 ~ 3014.