

紫外光-超声波耦合降解水溶液中 苯酚和氯苯的研究

杨涛¹, 林逢凯¹, 马海南¹, 杨磊^{2*}

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237;
2. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237)

摘要:选取苯酚和氯苯分别作为亲水性和疏水性有机物代表,研究了紫外光、超声波和紫外光-超声波耦合3种降解方式、初始pH和初始浓度对苯酚和氯苯降解的影响。结果表明:苯酚紫外光降解效果更优,而氯苯超声波降解效果更优,两者耦合比单独使用降解效果更好。在中性条件下,苯酚的降解率最大;溶液的初始pH对氯苯降解率的影响不明显。2种有机物的降解与初始浓度呈负相关性,在同一浓度下,苯酚降解效果较优。

关键词:紫外光;超声波;苯酚;氯苯

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)11-0087-04

Effect of UV/US coupling on degradation of phenol and chlorobenzene

YANG Tao¹, LIN Feng-kai¹, MA Hai-nan¹, YANG Lei^{2*}

(1. School of Resource and Environment Engineering, Shanghai 200237, China; 2. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Phenol and chlorobenzene are selected as the representatives of hydrophilic and hydrophobic organic compounds in this study. The effects of degradation manners such as ultraviolet (UV), ultrasound (US) and mixed UV/US, initial pH and initial concentration on their degradation are investigated. The results indicate that, for the hydrophilic organic phenol, the degradation efficiency of UV is better than US. For the hydrophobic organic chlorobenzene, the degradation efficiency of US is better than UV. However, better degradation efficiency of UV/US coupling process is achieved compared with UV and US. Neutral condition is favorable for phenol degradation, and initial pH has little effect on chlorobenzene degradation. The degradation efficiencies and the reaction rate constants of phenol and chlorobenzene decrease with the increasing of initial concentrations. Under the same initial concentrations, the degradation efficiencies of phenol are all higher than those of chlorobenzene.

Key words: ultraviolet; ultrasonic; phenol; chlorobenzene

难降解的有机废水主要来自于有机合成化学工业、石油和农药厂等^[1]。这些有毒难降解的有机污染物如氯苯类和酚类等化合物^[2],广泛存在于土壤、水体和生物体中,化学性质稳定,对生物安全和生态系统危害巨大^[3-4]。传统的生物法难以降解有毒有机污染物,而一般的化学氧化法对于有机污染物的氧化作用又不彻底,因此研究高效绿色的有机污染物的降解方法成为当今的重要课题^[5]。

声解、光解技术是高级氧化工艺中一个十分热门的课题。超声波降解是在空化效应作用下,有机物通过高温分解或自由基氧化被降解^[6]。光降解是指有机物在光辐射作用下,逐步氧化成低分子中间产物,最终无机化的过程。将超声波与紫外光结合处理有机废水,能在较短时间内达到较高的降解率^[7],并且该法可以使大多数有机污染物氧化为无毒的无机物^[8],很少产生二次污染。

因此研究有机物在紫外光(UV)、超声波(US)、

紫外光-超声波耦合(UV/US)下降解效果的规律,对于其在环境污染治理中的实际应用具有十分重要的意义。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图1所示^[9]。反应槽体外围连接有SCSF-1A超声波发生器,装置中设有呈正六边形交替放置的2种不同频率(20 kHz和160 kHz)的6个超声波振子,功率均为100 W。本试验中只使用功率为100 W、频率为160 kHz的超声波。

反应槽开口处放置石英灯罩(所占体积约为90 mL),灯罩内放置紫外光源,功率为150 W、波长为365 nm的GZZ型高压汞灯。槽体容积为1.1 L,反应槽内加入1 L的模拟废水,槽内液面上部空间可忽略。槽体设置有冷却水盘管,可用来保持反应中溶液恒温。石英灯罩与槽体接触处用胶垫密封,

收稿日期:2014-06-25

作者简介:杨涛(1989-),男,硕士生,研究方向为水污染控制工程,sunnyyt@sina.cn;杨磊(1972-),女,博士,讲师,研究方向为水污染控制工程,通讯联系人,yanglei@ecust.edu.cn。

反应槽下方安装有磁力搅拌装置。

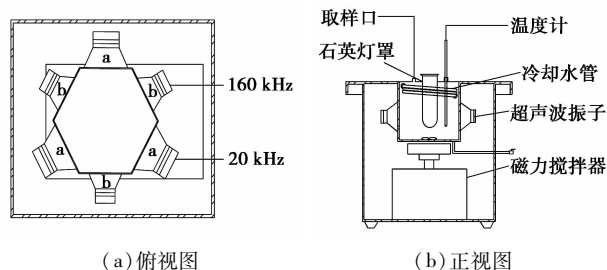


图1 试验装置

1.2 试验方法

选取苯酚和氯苯作为亲水性及疏水性有机物代表,分析降解方式(UV、US、UV/US)、pH(3、5、7、9)、初始浓度(1、0.5、0.25 mmol/L)3个因素对降解苯酚和氯苯的影响。

试验前半小时接通电源进行预热,保证试验时的稳定性;反应时开启超声波发生器、紫外灯,全程通冷却水以控制反应器内溶液温度稳定在 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,隔一定时间从取样口取样分析。超声波降解时溶液近似处于完全混合状态,不需要搅拌;紫外光降解时全程开启搅拌,保证体系混合均匀。

1.3 分析方法

氯苯采用气相色谱分析方法测定^[10];苯酚采用4-氨基安替比林直接光度法测定^[10]。

2 结果与讨论

2.1 UV、US、UV/US 对苯酚、氯苯降解率的影响

分别在US、UV、UV/US条件下降解初始浓度为1 mmol/L的苯酚和氯苯,经180 min降解后,考察3种降解方式对2种有机物降解的影响,结果如图2、图3所示。

由图2可知,苯酚在UV、US、UV/US条件下降解率分别为54.7%、36.9%、67.0%。将试验数据拟合,在所测条件下,其浓度的变化值 $\ln(C_t/C_0)$ 与反应时间 t 成线性关系,满足一级反应的基本规律,即 $\ln(C_t/C_0) = -kt$,其中 k 为反应速率常数^[11-12],

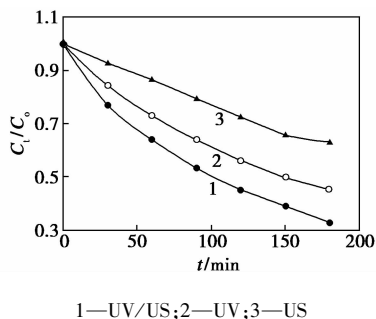


图2 UV、US、UV/US 对苯酚降解的影响

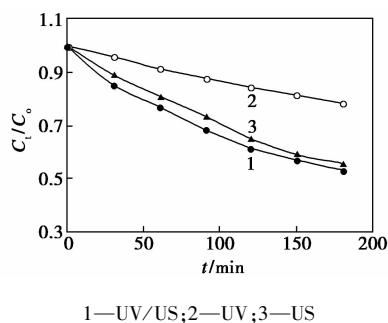


图3 UV、US、UV/US 对氯苯降解的影响

苯酚降解的反应速率常数分别为 4.4×10^{-3} 、 2.7×10^{-3} 、 $5.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,如表1所示。UV/US降解苯酚的效果明显优于单项降解;UV降解苯酚时的降解率和反应速率常数分别与UV/US降解苯酚时相差12.3%和 $1.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,而US降解苯酚时的降解率和反应速率常数分别与UV/US降解苯酚时相差30.1%和 $3.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,可见,UV/US降解苯酚时UV贡献较明显。

表1 UV、US、UV/US 条件下苯酚和氯苯的降解

降解方式	苯酚			氯苯		
	反应速率常数 k/min^{-1}	相关系数 R^2	降解率/%	反应速率常数 k/min^{-1}	相关系数 R^2	降解率/%
UV	0.0044	0.9941	54.7	0.0013	0.9984	21.4
US	0.0027	0.9949	36.9	0.0033	0.9955	44.1
UV/US	0.0059	0.9927	67.0	0.0035	0.9861	47.0

由图3可知,氯苯在UV、US、UV/US条件下降解率分别为21.4%、44.1%、47.0%。将试验数据拟合,发现氯苯的降解也均符合表观一级反应动力学,如表1所示,反应速率常数分别为 1.3×10^{-3} 、 3.3×10^{-3} 、 $3.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。US降解氯苯的降解率和反应速率常数分别为44.1%和 $3.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$;UV/US降解效果优于单项降解效果,但UV/US降解氯苯的降解率和反应速率常数分别比US降解氯苯高出2.9%和 $0.2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$,相差不明显,可见UV/US降解氯苯时US贡献较大。

苯酚和氯苯的UV/US降解均比单个降解效果好。这是因为:一方面,UV/US作用时,US可充分混合反应液,提高UV与溶液接触机率,还可清洁紫外灯表面,从而加大有机物的反应速率;另一方面,UV/US可抑制一部分超声空化现象产生的自由基 $\cdot\text{OH}$ 互相结合生成氧化能力较弱的过氧化氢(H_2O_2)和过氧化羟基自由基($\cdot\text{HO}_2$)^[13]。O'Sullivan等^[14]发现在紫外光辐射下产生的 H_2O_2 会发生分解,即 $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{OH}$ 。Kidak R等^[15]也发现单独超

声波作用会累积大量的 H_2O_2 , 降低降解效果; 而 UV/US 条件下, H_2O_2 在 30 min 内达到稳定状态, 不会出现大量累积的现象。

由图 2 和图 3 可以看出, 降解苯酚时, UV 比 US 有更好的降解效果, 这是因为苯酚属于亲水性有机物, 超声波空化泡对降解苯酚的贡献较小; 同时, 在 US 降解时产生的 $\cdot\text{OH}$ 一部分会结合成 H_2O_2 , 降低降解效果。降解氯苯时, US 降解效果明显优于 UV, 这是因为氯苯属于疏水性、易挥发性有机物, 超声波空化泡降解效果较好。

2.2 pH 对苯酚、氯苯降解的影响

用 H_2SO_4 或 NaOH 分别将苯酚和氯苯溶液初始 pH 调至 3、5、7 和 9, 考察初始 pH 对 UV/US 降解苯酚和氯苯溶液的影响, 试验结果如图 4、图 5 所示。

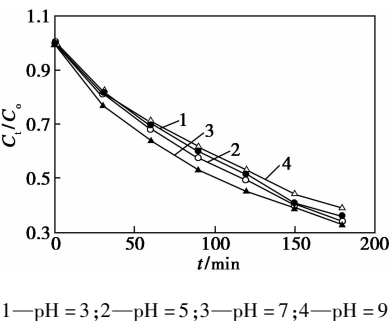


图 4 初始 pH 对苯酚降解的影响

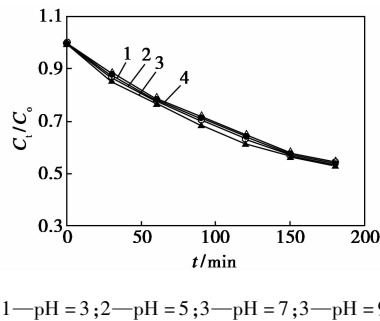


图 5 初始 pH 对氯苯降解的影响

UV/US 对苯酚在 pH 为 3、5、7 和 9 时降解率分别为 64.0%、65.9%、67.0%、60.9%; 一级反应速率常数分别为 5.7×10^{-3} 、 5.9×10^{-3} 、 6.0×10^{-3} 、 $5.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 如表 2 所示。由表 2 可以看出, 在近中性条件下, 苯酚的降解率和反应速率常数最大, 酸性条件其次, 碱性条件最差。试验中所选溶液的 pH 小于苯酚的电离常数 (pK_a 为 9.95), 因此, 苯酚主要以分子态形式存在, 分子态苯酚可进入空化泡被降解, 降解率较高。而由紫外光氧化机理可见 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \longrightarrow 2\cdot\text{OH} + 2\text{H}^+$; $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^- \longrightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + \text{O}_2$), 中性条件最有利于 $\cdot\text{OH}$ 形成, 也最有利于苯酚的降解^[16]。

表 2 不同 pH 下苯酚和氯苯的降解

pH	苯酚			氯苯		
	反应速率常数 k/min^{-1}	相关系数 R^2	降解率/%	反应速率常数 k/min^{-1}	相关系数 R^2	降解率/%
3	0.0057	0.9977	64.0	0.0034	0.9945	46.0
5	0.0059	0.9990	65.9	0.0034	0.9932	46.2
7	0.0060	0.9927	67.0	0.0035	0.9861	47.0
9	0.0051	0.9966	60.9	0.0034	0.9960	45.8

在 pH 为 3、5、7 和 9 时, UV/US 对氯苯降解率分别为 46.0%、46.2%、47.0%、45.8%; 一级反应速率常数分别为 3.4×10^{-3} 、 3.4×10^{-3} 、 3.5×10^{-3} 、 $3.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 如表 2 所示。由表 2 可以看出, 初始 pH 对氯苯的降解率影响不明显, 中性条件下降解效果稍好。这是因为氯苯是一种疏水性有机物, 在 UV/US 降解过程中 US 降解占主导, 氯苯易以分子形式进入空化泡内而被降解, 溶液的初始 pH 对氯苯在水溶液中的存在形式影响较小^[17]。因此, pH 对氯苯降解率的影响不明显。

2.3 初始浓度对苯酚、氯苯降解的影响

为了得到初始浓度对 2 种有机物降解的影响, 分别配置浓度为 1、0.5、0.25 mmol/L 的苯酚和氯苯, 经 UV/US 作用后, 试验结果如图 6、图 7 所示。

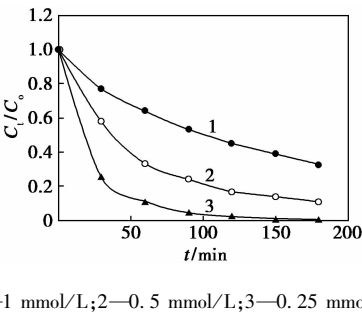


图 6 初始浓度对苯酚降解的影响

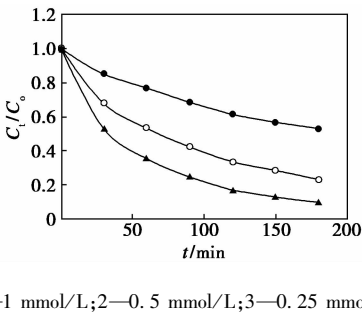


图 7 初始浓度对氯苯降解的影响

初始浓度为 1、0.5、0.25 mmol/L 的苯酚的降解率分别为 67.0%、89.2%、99.5%; 一级反应速率常数分别为 5.9×10^{-3} 、 1.2×10^{-2} 、 $2.9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, 如表 3 所示, 随着浓度的降低苯酚的降解率和反应

速率常数增大。

表 3 不同初始浓度下苯酚和氯苯的降解

初始浓度/ (mmol·L ⁻¹)	苯酚			氯苯		
	反应速率	相关	降解	反应速率	相关	降解
	常数 <i>k</i> / min ⁻¹	系数 <i>R</i> ²	率/ %	常数 <i>k</i> / min ⁻¹	系数 <i>R</i> ²	率/ %
1	0.0059	0.9927	67.0	0.0035	0.9861	47.0
0.5	0.0122	0.9671	89.2	0.0078	0.9853	76.8
0.25	0.0290	0.9894	99.5	0.0128	0.9843	90.8

初始浓度为 1、0.5、0.25 mmol/L 的氯苯的降解率分别为 47.0%、76.8%、90.8%；一级反应速率常数分别为 3.5×10^{-3} 、 7.8×10^{-3} 、 $1.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ，如表 3 所示，氯苯的降解率和反应速率常数随着氯苯浓度的降低而增大。

由表 3 可以看出，2 种有机物的降解率和一级反应速率常数均与初始浓度呈负相关性。在 0.25 mmol/L 的苯酚和氯苯的降解率最高，分别为 99.5% 和 90.8%。这是因为：在降解过程中苯酚和氯苯产生的中间产物会与苯酚和氯苯竞争，中间产物的浓度随着初始浓度的增大而相应增加，消耗溶液中的自由基^[18]；同时，在较高浓度下，有机物蒸汽进入空化泡并遏制其破裂，降低了“热点”的温度和压力，削弱了有机物的降解^[19]。另外，由图 6 和图 7 也可以看出，同一浓度下苯酚的降解率大于氯苯的降解率。

3 结论

(1) 分别在 UV、US、UV/US 3 种条件下降解苯酚和氯苯，结果可以看出，降解苯酚时 UV 降解效果优于 US；而降解氯苯时 US 降解效果更佳。UV/US 对 2 种有机物的降解均比单个降解效果好，呈现一定的协同作用。UV/US 降解亲水性有机物时紫外光降解占主导，降解疏水性有机物时超声波贡献更大。

(2) 不同初始 pH 对 UV/US 耦合降解苯酚和氯苯的影响结果显示：降解苯酚在近中性条件下，降解速率最大，酸性条件次之，碱性条件最差；而溶液初始 pH 对氯苯的降解率的影响不明显。

(3) UV/US 降解初始浓度不同的苯酚和氯苯，结果显示：2 种有机物的降解率和一级反应速率常数均与有机物浓度呈负相关性；在同一浓度下，苯酚的降解率和一级反应速率常数均大于氯苯的降解率。试验结果显示苯酚和氯苯的降解均符合表观一级反应动力学。

参考文献

[1] Wolska L, Konieczka P, Jast Rzebska A, *et al.* Analytical procedure for the determination of chlorobenzenes in sediments[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 2003, 41 (2) : 53 – 56.

[2] 塔里克, 王雪松. 有毒难降解有机污染物的光催化降解[J]. *催化学报*, 2007, 28 (12) : 11 – 17.

[3] Meharg A A, Wright J, Osborn D. Chlorobenzenes in rivers draining industrial catchments [J]. *Sci Total Environ*, 2000 (251/252) : 243 – 253.

[4] Lee C L, Song H J, Fang M D. Concentrations of chlorobenzenes, hexachlorobutadiene and heavy metals in surface sediments of Kaohsiung coast, Taiwan [J]. *Chemosphere*, 2000, 41 : 889 – 899.

[5] Centi G, Perathoner S, Torre T, *et al.* Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts [J]. *Catal Today*, 2000, 55 (1/2) : 61 – 69.

[6] Supeno, Peeter K. Sonochemical formation of nitrate and nitrite in water [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2000, 3 (7) : 109 – 113.

[7] 贺启环, 叶招莲. 超声波-紫外光氧化处理有机废水技术综述 [J]. *兵工学报*, 2002, 23 (3) : 388 – 391.

[8] Palmer F L, Eggills B R, Coleman H M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148 (1/2/3) : 137 – 143.

[9] 吕小佳. 紫外光-超声波耦合降解水溶液中对二氯苯的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2010.

[10] 国家环境保护局, 《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 第四版 (增补版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 592 – 594, 508 – 512.

[11] Tezcanli-Guyer G, Ince N H. Individual and combined effects of ultrasound, ozone and UV irradiation: A case study with textile dyes [J]. *Ultrason*, 2004, 42 (9) : 603 – 609.

[12] Aleboyeh A, Moussa Y, Aleboyeh H. Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Separ Purif Tech*, 2005, 43 (2) : 143 – 148.

[13] Adewuyi Y G. Sonochemistry: Environmental science and engineering applications [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40: 4681 – 4715.

[14] O’Sullivan D W, Neale P J, Coffin R B, *et al.* Photochemical production of hydrogen peroxide and methylhydroperoxide in coastal waters [J]. *Marine Chemistry*, 2005, 97 (1/2) : 14 – 33.

[15] Kidak R, Ince N H. Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146: 630 – 635.

[16] 付荣英, 陈亮, 胡牡丹, 等. 超声波-光催化氧化降解邻氯苯酚的研究 [J]. *环境污染与防治*, 2004, 26 (2) : 116 – 118.

[17] 李凡修, 陆晓华, 梅平. 超声协同 TiO₂ 光催化降解氯苯废水的研究 [J]. *功能材料*, 2007, 38 (增刊) : 3340 – 3343.

[18] 赵德明, 史惠祥, 雷乐成, 等. US/UV 协同催化氧化降解对氯苯酚的研究 [J]. *环境科学学报*, 2003, 23 (5) : 588 – 592.

[19] Hu J, Aizawa T, Ookubo S. Products of aqueous chlorination of bisphenol A and their estrogenic activity [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36 (9) : 1980 – 1987. ■