

UV- H₂O₂ 系统对水中 2,4- 二氯酚氧化降解研究

朱琨¹, 王海涛², 谢春娟¹, 王恩鹏¹

(1. 兰州交通大学 环境工程与科学学院, 兰州 730070; 2. 厦门大学 化学及化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 研究了用 UV-H₂O₂ 体系对水中 2,4- 二氯酚氧化降解。结果表明, UV-H₂O₂ 体系中 H₂O₂ 的投加量主要由 UV 光强度和有机物初始浓度来确定, 酸性和中性条件下有利于 UV-H₂O₂ 体系对 2,4- 二氯酚的降解; 最佳反应温度在 20 ~ 25 °C; UV-H₂O₂ 光氧化技术适用于低浊度水的深度处理, 降解效果以浊度 6 NTU 为分界点。在 Fenton 试验中, 向质量浓度为 20 mg/L 的 2,4- 二氯酚溶液加入 2.0 mg/L 的 Fe²⁺, 同时把 H₂O₂ 的投加量减为 0.204 mg/L, pH 值 3.0 左右, 此时 UV-H₂O₂-Fenton 体系对 2,4- 二氯酚的氧化效率大大提高, 比单纯 Fenton 体系的降解率提高 1 倍, 达到 95.6%。用 UV-Fenton 体系去除有机污染物在效果和经济上均具有明显的优越性。

关键词: 紫外光; 过氧化氢; 2,4- 二氯酚; 氧化还原; 水处理

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1009- 2455(2006)01- 0027- 05

Oxidation and degradation of 2,4- dichlorophenol in water by UV- H₂O₂ system

ZHU Kun¹, WANG Hai- tao², XIE Chun- juan¹, WANG En- peng¹

(1. Institute of environmental Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China;

2. Institute of Chemical and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: The oxidation and degradation of 2,4- dichlorophenol in water by UV- H₂O₂ system was studied. The results indicated that, the dosage of H₂O₂ in UV- H₂O₂ system mainly depended on the strength of UV radiation and the initial concentration of organic contaminants, acid and neutral conditions were in favor of the degradation of 2,4- dichlorophenol by UV- H₂O₂ system; the optimal reaction temperature was ranged between 20 - 25 °C; UV- H₂O₂ photo- oxidation technology was only available for the advanced treatment of low- turbidity water with a critical limitation of 6 NTU turbidity. In the Fenton experiment, under the condition that, 2.0 mg/L of Fe²⁺ was added into the 2,4- dichlorophenol solution with the mass concentration of 20 mg/L, the dosage of H₂O₂ decreased to 0.204 mg/L, the pH value was about 3.0, the efficiency of the UV- H₂O₂- Fenton system on 2,4- dichlorophenol oxidation was improved greatly; the degradation rate of 2,4- dichlorophenol by the said system was twice higher than by Fenton system only, reached 95.6%. It was proved that UV- Fenton system had obvious superiority both in effect and in economic benefits for removal of the organic contaminants.

Keywords: ultra- violet light; Hydrogen Peroxide; 2,4- dichlorophenol; oxidation- reduction; water treatment

我国西北地区气候干旱, 地表水资源严重短缺, 大部分地区的生产和生活用水依赖于地下水。在对甘肃省地下水水质的分析中发现, 2,4- 二氯酚(2,4- DCP)是地下水污染的主要指标, 主要来源

于长期大量使用农药和除草剂, 另外工业废水的随意排放和污水灌溉也是造成 2,4- DCP 和其它有机物污染地下水源地的重要原因。在长期用工业污水灌溉地区, 发现个别浅层含水层地下水中 2,4- DCP 的质量浓度竟然超过 20 mg/L, 而饮用水标准要求酚类总量不得超过 0.002 mg/L, 美国污水排放 2,4- DCP 的标准是 39 mg/L。2,4- DCP 是对人

基金项目: 国家自然科学基金项目(29977015);

瑞典政府国际发展署(SIDA)资助项目(20040231)

收稿日期: 2005- 05- 19; 修回日期: 2005- 11- 04

体危害极大的致癌物，尤其严重损害人的肝脏^[1]。因此在水处理技术中研究如何去除 2, 4- DCP 有着重要实际应用价值，不仅可改善饮用水的水质，同时也为污水再利用提供可行性。

如何采用简单有效的方法去除水中的微污染有机物，已成为西北地区乡镇饮用水处理的关键工艺。本文在利用 UV- H₂O₂ 系统对污染物去除的影响因素进行试验研究的基础上，在 UV (紫外光)- H₂O₂ 系统加入亚铁离子，利用 Fenton 反应进一步增强对水中有机物的氧化并提高处理效果。

1 试验材料与方法

试验用水是用蒸馏水与 2, 4- DCP 配制而成。试验是在一个带有低压汞灯的管状玻璃反应器中进行(高 70 cm, 内径 7.8 cm), 装置如图 1 所示。紫外灯管置于直径 3.5 cm 石英套筒内, 紫外光源功率为 30 W, 工作波长为 253.7 nm, 其光照强度为 1.28×10^{-5} Einstein/s, 玻璃反应器外壁敷有铝箔纸以提高 UV 光的利用率。一定浓度的 2, 4- DCP 溶液由高位水箱按定流量稳定流出, 进入反应器前在混合器中与计量泵注入的 H₂O₂ 均匀混合, 溶液充满反应器后开启 UV 光源, 待光源稳定后按一定的时间间隔从反应器出水口取样, 用紫外分光光度法测定残余 2, 4- DCP 含量。

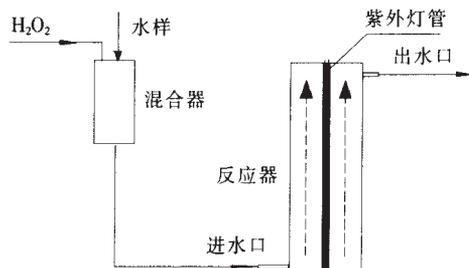


图 1 UV-H₂O₂ 体系降解 2,4-DCP 反应器装置

根据连续动态模式试验对 UV- H₂O₂ 反应器的流量进行合理调节, 近似认为是活塞流反应器, 即在液体流动的方向上不存在混合现象, 而仅在垂直于液体的流动方向上有混合现象。在实际试验中, 反应器长度为 $L = 70$ cm, 过水断面呈圆环状 $A = 38.16$ cm², 反应器的稳定流量 1.98 L/h, 流动速度 $v = Q/A$, 反应物的进口处质量浓度为 C_0 , 反应速率为 r , 出口处质量浓度为 C ; 溶液在整个反应器的停留时间 $t = L/v$ 。在紫外光照射下由在反应器出口处取样并分析测定 2, 4- DCP 的质量浓

度, 计算出降解率。

2 试验结果与讨论

2.1 不同反应体系对水中 2, 4- DCP 降解的影响

试验对比了蔽光、UV、H₂O₂ 和 UV- H₂O₂ 反应体系对水中 2, 4- DCP 降解的影响。在 2, 4- DCP 的初始质量浓度为 20 mg/L, 溶液的 pH 值为 6.5, 温度为 25 ℃, 反应器出口测得流量为 18.6 mL/min 时, 试验进行 90 min 后, 将水样分析结果进行拟合后以可得到预测 2, 4- DCP 的残留量公式, 如表 1 所示。

表 1 2, 4- 二氯酚在不同光源照射下的降解率

光源	出口 (2, 4- DCP) / (mg·L ⁻¹)	降解率 / %	光降解速率 k / (mg·min ⁻¹)	回归系数 R
UV	$C = 0.508 C_0 e^{-0.0049t}$	21.3	0.004 9	0.954 2
H ₂ O ₂	$C = 0.369 C_0 e^{-0.0061t}$	28.1	0.006 1	0.972 1
UV + H ₂ O ₂	$C = 0.116 C_0 e^{-0.0218t}$	82.6	0.021 8	0.978 5

试验发现, 2, 4- DCP 溶液在蔽光条件下经反应器中循环使浓度降低 3.7%, 这可能是挥发或管壁吸附作用。从表 1 可看出, 单独紫外光照射对 2, 4- DCP 的光解作用在 90 min 内可达到 21.3%, 说明紫外光对 2, 4- DCP 有显著的光解作用。

单独加入 H₂O₂ 10 mg/L 时, 2, 4- DCP 的降解率可达 28.1%, 而在紫外光照射下加入 1.0 mg/L 的 H₂O₂ 降解率提高达 82.6%, 这说明 H₂O₂ 的加入对有机物光解有强烈的协同作用。由回归的反应动力学方程可知, 2, 4- DCP 在紫外光照射下的光解反应、H₂O₂ 的氧化过程及 UV- H₂O₂ 的光解反应均为一级动力学反应。

2.2 H₂O₂ 投加量对降解率影响

在紫外光照射下, 微量 H₂O₂ 的存在可大大加快 2, 4- DCP 的光解速度。当 2, 4- DCP 的质量浓度为 20 mg/L 时, 反应温度保持在 15 ℃, 90 min 内 2, 4- DCP 的残留量变化如图 2 所示。2, 4- DCP 降解率随 H₂O₂ 投加量增加而增大, 当 H₂O₂ 投加量为 1.28 mg/L 时降解率达到最大约为 86.8%, 超过该投加量后, 2, 4- DCP 降解率反而减小。这个现象主要是 H₂O₂ 的清除效应所致, H₂O₂ 在 UV 光照下可生成羟基自由基·OH, 2, 4- DCP 的光解因自由基的链反应而被催化, 但是当 H₂O₂ 的投加量过大时, 其本身亦能与·OH 发生反应而自身消耗, 因此会出现 H₂O₂ 的投加量增加但去除效果反而降低的现

象^[2]。通过试验可获得 UV 光照强度为 1.28×10^{-5} Einstein/s 时, H₂O₂ 的最佳投加量为 1.28 mg/L。

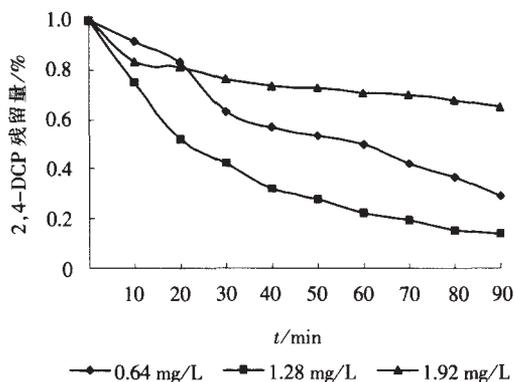


图2 H₂O₂投加量对2,4-DCP降解的影响

2.3 2,4-二氯酚初始含量对降解效果的影响

2,4-DCP 含有 2 个杂原子 Cl, 容易被激发产生 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。由于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的能量小, 在紫外光照射下 2,4-DCP 可成功地完成这种跃迁, 使有机物分子活化处于不稳定状态, 从而易于在氧化剂 H₂O₂ 作用下分解。将 3 种不同起始质量浓度的 2,4-DCP 溶液 pH 值调为 6.0, 温度 20℃, H₂O₂ 的投加量为 1.28 mg/L, 在 UV 光照条件下的反应器中降解效果如图 3 所示。2,4-DCP 起始的质量浓度由 10 mg/L 增加到 30 mg/L, 降解率先增大后趋于稳定, 2,4-DCP 质量浓度为 20 mg/L 时, 降解率可达 92%。可以看出: 起始质量浓度为 20 mg/L 的溶液具有最佳的去除效果, 这是因为试验已确定初始质量浓度为 20 mg/L 的 2,4-DCP 溶液进行 H₂O₂-UV 氧化时, 相应的 H₂O₂ 的投加量为 1.28 mg/L, 该初始质量浓度正好满足优化的反应条件。对初始质量浓度为 10 mg/L 的溶液来讲

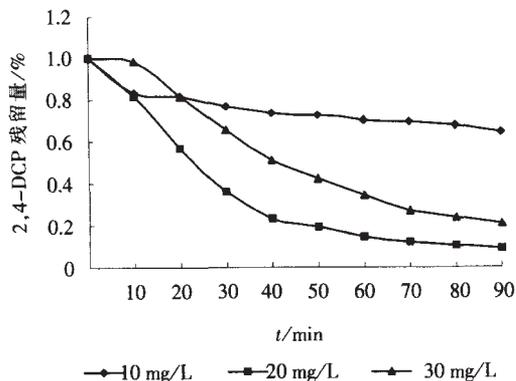


图3 2,4-DCP不同初始质量浓度的降解曲线

H₂O₂ 的投加量显得过多, 而导致自身亦与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应而被消耗掉, 使 H₂O₂ 并不能充分发挥氧化作用; 然而对初始质量浓度为 30 mg/L 的溶液来讲 H₂O₂ 的投加量又明显不够。因此, 利用特定的 H₂O₂-UV 氧化装置去除有机物时, 首先应确定 UV 光强、H₂O₂ 投加量和有机物浓度等因素之间的最佳比例关系。

2.4 pH 值对降解效果的影响

将质量浓度为 20 mg/L 的 2,4-DCP 溶液的 pH 值分别调为 3.0, 5.0, 7.0 及 9.0, H₂O₂ 的投加量为 1.28 mg/L, 反应温度为 20℃, 不同 pH 值 2,4-DCP 溶液的降解率如图 4 所示。在酸性和中性条件下, 2,4-DCP 降解率变化不大, 但 pH 值为 7.0 溶液的降解率最高, 可达到 92%, pH 值为 5.0 溶液的降解率又略大于 pH 值为 3.0 的溶液。因此 2,4-DCP 在中性和酸性范围内都能有效地降解, 当溶液为碱性时, 2,4-DCP 降解率比酸性和中性时明显降低, 其降解率仅为 35%。主要是 H₂O₂ 在碱性条件下极不稳定, 很容易分解为 H₂O 和 O₂; 从而使 2,4-DCP 降解速率急剧下降。但总的看来, 2,4-DCP 在酸性和中性较大的 pH 值范围内都能有效被降解。

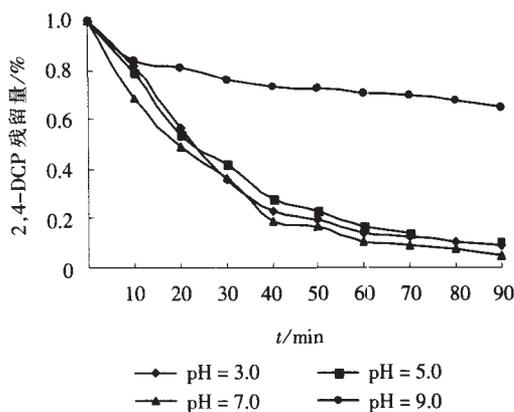


图4 H₂O₂-UV 反应中 pH 值对 2,4-DCP 降解效果的影响

2.5 温度对 2,4-DCP 降解影响

将质量浓度为 20 mg/L 的 2,4-DCP 溶液在高位水箱中用电热管加热, 使溶液温度在进入反应装置时在 15~35℃ 的范围内变化, 溶液的 pH 值固定为 6.0, H₂O₂ 的投加量为 1.28 mg/L, 不同温度条件下 2,4-DCP 的降解率变化列在表 2。反应中 2,4-DCP 的降解率随温度由 15℃ 增加到 20℃ 而明显增大, 70 min 后 2,4-DCP 降解率从 84.1%

增加到 91.2%，当温度继续升高至 25 时，2,4-DCP 的降解率反而呈略降低趋势。但继续升高温度降解率会明显下降。可见在 UV-H₂O₂ 体系中，温度对 2,4-DCP 的降解率有直接影响，在一定范围的升高上能加快反应的速率。对于一般的化学反应来讲，随着反应温度升高，反应物分子平均动能增大，反应速率会加快。但光化学反应与普通的热力学反应不同，后者的活化能来源于分子碰撞，故反应速度的温度系数较大，一般温度升高 10 ，反应速度可增加 2 ~4 倍，而光化学的活化能来源于光能，故反应的温度系数较小，温度升高 10 ，速度只增加 0.1 ~1 倍^[3]。有研究表明：光催化反应降解有机物反应速率与温度呈阿累尼乌斯指数关系，且表观活化能(E)较低，故温度在一定范围内对光催化反应影响不大^[4]。如果温度过高，就会使 H₂O₂ 发生热裂解生成 O₂ 和 H₂O，使过氧化氢的利用率大为降低，试验结果证明在所使用的 UV-H₂O₂ 体系中最佳的反应温度应控制在 20 ~ 25 。

表 2 UV-H₂O₂ 体系中不同温度条件下 2,4-DCP 的降解率

反应时间/ min	降解率/%				
	15	20	25	30	35
15	25.6	28.2	27.4	21.8	20.4
30	47.9	50.7	48.2	46.4	45.3
45	66.6	71.4	73.3	67.0	46.6
60	78.3	83.5	81.4	73.9	67.8
70	84.1	91.2	88.7	76.1	68.1

2.6 浊度对有机物光降解速率的影响

由于悬浮物对入射的紫外光会发生反射作用，而且细小颗粒还能吸收紫外光，使得入射的紫外光的能量进一步降低，进而影响有机物的光降解，为此进行了浊度影响试验。

在 2,4-DCP 的起始质量浓度为 20 mg/L，加入不同量的黏土配制不同浊度的 2,4-DCP 溶液，pH 值控制在 6.0 左右，溶液温度为 20 ，开启紫外灯后 H₂O₂ 投加量为 1.28 mg/L，进行氧化处理。60 min 后取样分析，浊度对 2,4-DCP 的光降解速率(k)的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出浊度对降解率影响非常显著，并以 6 NTU 为分界点。当浊度小于 6 NTU 时，溶液中的颗粒对紫外光的吸收、散射和反射作用不明显，紫外光的透过性较

好，2,4-DCP 降解速率呈缓慢减小；但当溶液浊度继续增大时，有机物降解速率直线降低，这说明此时溶液中的颗粒对紫外光的散射和反射作用占主导地位，有机物实际吸收的紫外光能比光源发射的能量有较大损失。当溶液浊度大于 10 NTU 后，仅有少量的紫外光透过溶液被有机物分子吸收，激发态分子的能量不足以有效地降解有机物。由此可得，紫外光氧化法具有光学特殊性，仅适用于低浊度水的深度处理，对高浊度和高色度水的处理既无效果也不经济。

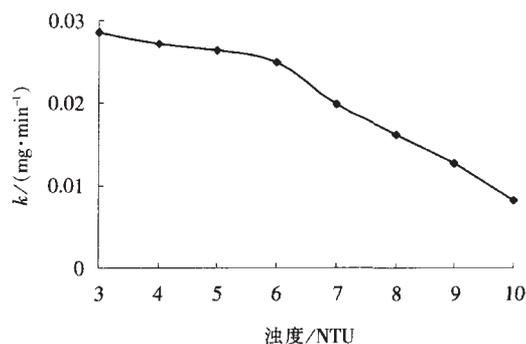


图 5 浊度与 2,4-DCP 光降解速率关系

2.7 流速对降解速率的影响

溶液在反应器中的停留时间越长，吸收紫外光能量越大，有机物的光降解速度越快。但流速过小，溶液在反应器壁的边界层形成的水膜越厚，使得对紫外光的透过率降低，削弱了照射的紫外光能量。因此在水处理过程中必须确定反应器的最佳流速，以提高紫外光的利用率。

在 2,4-DCP 的质量浓度为 20 mg/L，反应温度为 18 ，pH 值 6.0，H₂O₂ 的投加量为 1.28 mg/L，改变流速，光降解速率(k)的变化如图 6 所示。可以看出，当流速小于 8.19 × 10⁻³ cm/s 时，水膜

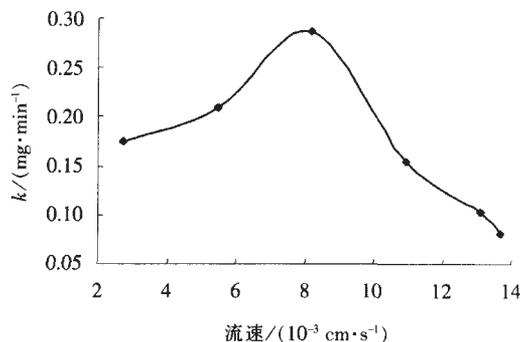


图 6 反应器中流速对 2,4-DCP 降解速率影响

厚度较大, 对紫外光的透过率较低且光能损耗较大; 当流速大于 $8.19 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 时, 2,4-DCP 的光降解速率迅速降低。因此通过试验可得出反应器最佳流量为 $8.19 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 。

2.8 UV 对 Fenton 试剂降解去除 2,4-DCP 的影响

在 2,4-DCP 的质量浓度为 20 mg/L , 过氧化氢投加量为 0.204 mg/L , 投加 $FeCl_2$ 溶液使亚铁离子的质量浓度为 2.0 mg/L , pH 值调在 3.0 左右, 反应温度为 25°C 。分别在日光和紫外光照射条件下在反应器中进行氧化分解反应, 试验结果如图 7。反应开始后 10 min, 单独投加 Fenton 试剂时, 2,4-DCP 的降解率仅有 23%, 而加入紫外光后, 降解率提高到 71.1%, 紫外光照的效果是蔽光条件下的 3 倍。反应 80 min 后, 蔽光条件下的 Fenton 试剂降解率仅为 46.5%, 而加入紫外光照后降解率提高 1 倍达 95.6%。同时发现在紫外光照下, 反应的最初 10 min 内, 2,4-DCP 降解速率有很大提高, 然后随着反应时间的增加而趋于缓慢, UV-Fenton 系统的降解效果基本是 Fenton 体系的 2 倍。

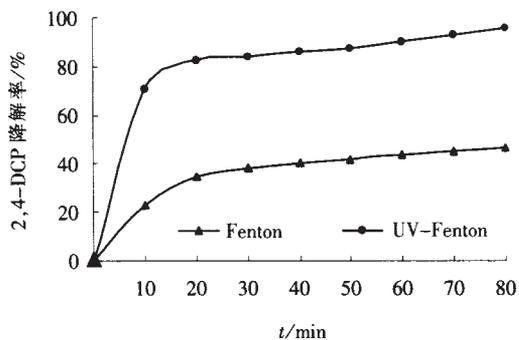


图 7 Fenton 反应系统中光源对 2,4-DCP 降解的影响

Fe^{2+} 作为 H_2O_2 的催化剂, 它的催化作用要通过 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间的循环转化来实现, 无紫外光照射时, Fe^{2+} 的循环再生速率慢。紫外光与 Fe^{2+} 对 H_2O_2 的催化分解存在协同作用, 可使系统中羟基自由基 $\cdot OH$ 的产生速率与浓度增加^[5]。西北地区地下水中的铁镁离子的含量往往较高, 在用 UV- H_2O_2 体系处理含亚铁离子的地下水时, 应充分利用 Fenton 反应的氧化作用达到最大去除效果, 同时也能大幅度地降低 H_2O_2 的投加量, 具有明显的经济效益。

3 结论

仅用紫外光照射或仅投加 H_2O_2 对 2,4-DCP 的降解效果都是很有限制的, 但 UV- H_2O_2 体系处理是通过 $\cdot OH$ 自由基诱导的反应, 可大大提高了水中有害有机污染物降解率, 是饮用水深度处理的一种有效方法。UV- H_2O_2 体系中 H_2O_2 的投加量主要由 UV 光照强度和有机污染物初始浓度来确定, H_2O_2 投加量在一定范围内的增加能加快 2,4-DCP 的降解速率, 通过试验获得 UV 光照强度为 $1.28 \times 10^{-5} \text{ Einstein/s}$ 时, 2,4-DCP 的起始质量浓度为 20 mg/L , H_2O_2 的最佳投加量为 1.28 mg/L , 此时 2,4-DCP 降解率可超过 91%, 2,4-DCP 降解反应速率方程符合一级动力学反应方程。

酸性和中性条件下有利于 UV- H_2O_2 体系对 2,4-DCP 的降解。

浊度对水中 2,4-DCP 降解速率有很大影响, UV- H_2O_2 光氧化技术适用于低浊度水的深度处理, 降解效果以浊度 6 NTU 为分界点。

在采用 Fenton 方法处理 2,4-DCP 时, UV-Fenton 体系能显著提高对 2,4-DCP 的氧化效率比单纯 Fenton 体系的降解率提高 1 倍。

参考文献:

- [1] CAS No130498-29-2, CERLA priority list of hazardous substances[S].
- [2] Baxendale H, Wilson A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities[J]. Trans Faraday Soc, 1956, 53(3): 344-356.
- [3] Braun M, Maurette T, Oliveros E. Photochemical technology[M]. New York: Wiley & Sons Publisher, 1991. 218-235.
- [4] Gallard H, Delat J. Kinetic modeling of $Fe(II)/H_2O_2$: oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound[J]. Water Res, 2000, 34(12): 3107-3116.
- [5] Sarla M, Pandit M, Kapoor J C. Photo-oxidation of cyanide in aqueous solution by the UV/ H_2O_2 process[J]. Chemical Technology & Biotechnology, 2004, 80(1): 13-19.

作者简介: 朱琨(1944-), 男, 安徽砀山人, 教授, 博导, 从事水处理和土壤地下水污染治理技术研究, (电话)0931-4938257(电子邮箱)kun@mail.lzjtu.cn; 王海涛(1977-), 女, 甘肃庆阳人, 厦门大学化学及化工学院博士生, 从事水处理技术研究, (电话)0592-2183751(电子邮箱)xmwh@yaho.com.cn.