臭氧氧化水中 4-氯酚的机理和反应途径*

皮运正 王建龙**

(清华大学核能与新能源研究院环境技术研究室, 北京 100084)

摘要 研究了臭氧氧化 4-氯酚的去除效果, 探讨了臭氧氧化 4-氯酚的反应机理和反应特性. 臭氧氧化涉及两种强氧化剂, 臭氧分子和羟基自由基. 实验结果表明, 当溶液中没有清除剂清除羟基自由基时, 臭氧氧化 4-氯酚产生中间产物过氧化氢, pH中性条件下, 过氧化氢和臭氧分子联合作用生成较多的羟基自由基, 113 mg/L的臭氧投加量能完全去除浓度为 20 mg/L的 4-氯酚以及39%的TOC. 溶液中完全清除羟基自由基后, 臭氧分子也可以高效去除 4-氯酚, 4-氯酚先被氧化成黄色的对苯醌, 进而转化成甲酸和乙二酸. 提出了臭氧分子以及O_3/OH•联合氧化 4-氯酚的两种反应途径. 臭氧氧化是一种高效去除 4-氯酚的方法, 具有良好的应用前景.

关键词 **4**-氯酚 臭氧 过氧化氢 对苯醌 羟基自由基

卤代芳香族化合物是应用广泛、具有环境毒性的难降解有机物, 其中重要的一类是卤代酚. 卤代酚中最常使用的是氯酚, 广泛用作木材的防腐剂、除草剂、杀菌剂、溶剂、热交换剂等. 在使用过程中, 部分氯酚不可避免地释放到自然环境中, 给自然环境造成了很大危害[1,2]. 另外, 酚在饮用水的加氯处理中可产生氯酚及其衍生物. 氯酚类有机物是美国环保局重点控制的 129 种污染物之一[3]. 氯酚由于其本身芳环结构和氯代原子的存在而具有很强的毒性和抗降解能力. 在给水处理中, 用常规工艺和生物处理难以降解. 在单氯酚中, 4-氯酚尤其难以降解[4].

近年来开展了催化氧化法降解氯酚技术的研究, 文献中主要是光催化氧化等高级氧化工艺[5,6], 而臭氧氧化氯酚的研究很有限, 如钟理采用O_3/H_2O_2高级氧化工艺去除造纸废水中的氯酚[7], 但这也是利用高级氧化工艺去除氯酚. 臭氧氧化是常用的水处理工艺之一, 本实验目的是研究单独臭氧以及O_3/OH•联合氧化时, 4-氯酚的降解程度和中间产物, 并探讨两种情况下的反应机理及反应过程, 为实际操作中充分、高效利用臭氧氧化过程中的氧化剂O_3和OH•提供依据.

1 实验方法

0.1 g的DPD (N, N-二乙基-对苯二胺)溶于 10 mL 0.05 mol/L H_2SO_4溶液中配成DPD溶液; 10 mg POD (辣根过氧化物酶)溶于 10 mL去离子水制得POD溶液

收稿日期: 2005-06-22; 接受日期: 2005-09-06
* 国家自然科学基金(批准号: 50325824)、中国博士后科学基金和教育部优秀青年教师计划资助项目
** 联系人, E-mail: wangjl@tsinghua.edu.cn

[8]. 过氧化氢采用DPD/POD法测量. 实验过程中, 当溶液中含有过氧化氢, 加入DPD后, 样品不变色, 再加入POD后样品立刻转变成红色. 样品中过氧化氢含量越高, 颜色越深, 在 551 nm处利用岛津UV-3100紫外可见近红外分光光度计测量吸光度.

臭氧氧化采用的是半连续装置, 由实验室规模的一个臭氧发生器、反应器(容积 2 L)、泵等组成. 进气臭氧浓度约为 24 mg/L, 流量 27 L/h[9], 臭氧投加量为每分钟 5.4 mg/L. TOC 采用Elementar High TOC分析仪. 氯离子、乙二酸根、甲酸根、丁二酸根采用Dionex 100 离子色谱检测. 4-氯酚使用HP1100 液相色谱测量(淋洗液为甲醇和水, 检测波长 280 nm), 最低检出限为 80 μg/L.

2 结果与分析

2.1 臭氧氧化 4-氯酚

配制 20 mg/L(0.155 mmol/L)的 4-氯酚溶液, 然后采用NaOH调节pH至 7.5, 在室温下臭氧氧化该溶液. 从实验结果(图 1)看, 臭氧氧化可以有效去除4-氯酚. 臭氧化 9 min, 4-氯酚的浓度从 20 mg/L降低到 1.12 mg/L; 经过 21 min的氧化, 臭氧投加量为113 mg/L, 4-氯酚的浓度已检测不到. 与此相对应, 在 21 min的氧化过程中溶液的TOC仅去除了 39 %, 远低于 4-氯酚的去处率(100 %), 这表明臭氧氧化仅仅是破坏了4-氯酚的分子结构, 生成了一系列中间产物, 而不是一开始就完全将4-氯酚彻底无机化成二氧化碳.

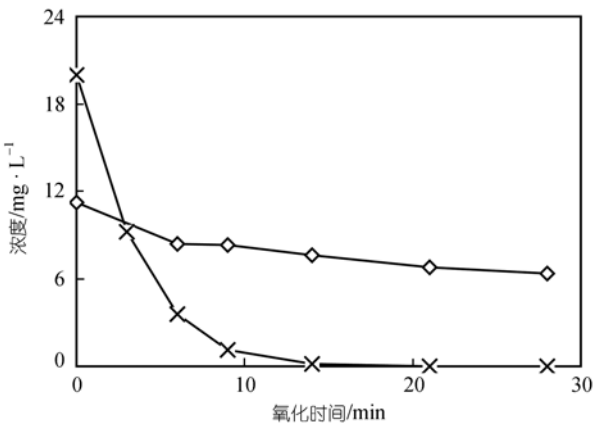

图 1 臭氧氧化过程中 4-氯酚及 TOC 浓度的变化
×, 4-氯酚; ◇, TOC

臭氧氧化可以轻易地去除 4-氯酚. 为了探讨具体的反应机理, 本文测量了反应的中间产物. 图 2 给出了臭氧氧化过程中, 检测到的过氧化氢浓度及pH值的变化; 氯离子、甲酸根和乙二酸根的浓度变化见图 3. 臭氧氧化 4-氯酚时, pH值从 7.5 降到最后的3.25(图 2), 这暗示反应过程中产生了一些有机酸, 它们的酸性强, 导致pH值下降. 采用DPD/POD法, 在臭氧氧化 4-氯酚的反应中, 检测到了中间产物过氧化氢. 过氧化氢在中性条件下, 电离出HO_2^-离子, HO_2^-离子和臭氧的反应速率常数为 $k_{O_3/HO_2^-}=2.8\times10^6$ $(mol/L)^{-1}\cdot s^{-1}$[10], 能高效促进臭氧分解形成羟基自由基(OH•). OH•是比臭氧更强的氧化剂, 它几乎可以和所有的溶质包括水发生反应, 速率常数一般为 10^8~10^{10} $(mol/L)^{-1}\cdot s^{-1}$[11], OH•的氧化还原电位为 2.8 V, 而臭氧的氧化还原电位为 2.07 V[12]. 因此在臭氧氧化 4-氯酚的反应中, 存在两种强氧化剂: 臭氧和羟基自由基. 4-氯酚的脱氯和苯环的开环是两者共同作用的结果.

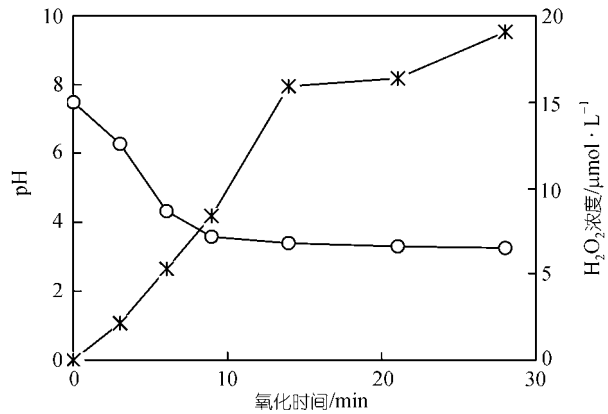

图 2 臭氧氧化过程中过氧化氢及 pH 值的变化
○, pH; ∗, H_2O_2

图 3 中检测到的甲酸根和乙酸根证明了上文中关于导致 pH 下降的假设. 反应过程中, 4-氯酚被臭氧氧化分解成酸性较强的甲酸和乙二酸, pH 值因而下降. 分析到的氯离子表明臭氧氧化可以脱掉 4-氯酚所含的氯, 但 21 min 氧化完全去除 4-氯酚后, 氯离子的摩尔浓度依然低于 4-氯酚的摩尔浓度, 说明4-氯酚中的有机氯没有完全无机化, 还残留有少量的含有机氯的小分子量有机物.

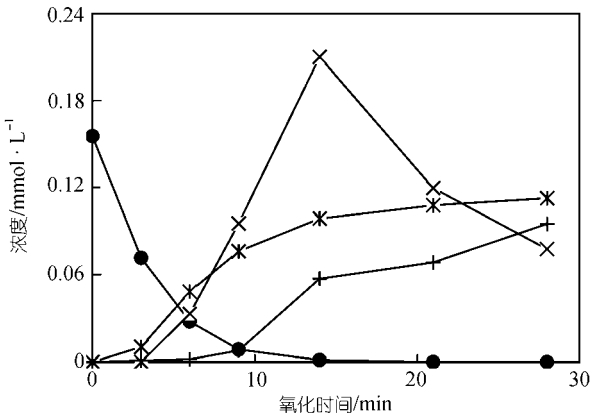

图 3　臭氧氧化过程中氯离子、甲酸根、乙二酸根及 4-氯酚浓度的变化

●, 4-氯酚; ∗, 氯离子; ×, 甲酸根; +, 乙二酸根

2.2　羟基自由基的检测

为了证明中间产物过氧化氢促进臭氧分解形成OH•的能力，本文通过对大量不同有机物的筛选，选择丁二酸作为目标化合物来检测臭氧氧化过程中羟基自由基的浓度. 在相同的实验条件下(同样的臭氧进气浓度、氧化时间)，单独臭氧氧化无法去除丁二酸，只有采用高级氧化工艺，如臭氧和过氧化氢联合使用，产生大量的羟基自由基，丁二酸才能被去除，因而通过丁二酸浓度的变化可以衡量反应过程中产生的 OH•浓度的大小.

在臭氧氧化 4-氯酚溶液时，添加少量的丁二酸，其他实验条件同上文. 图 4 结果表明，添加的丁二酸明显可以被去除，且去除部分主要集中在臭氧氧化

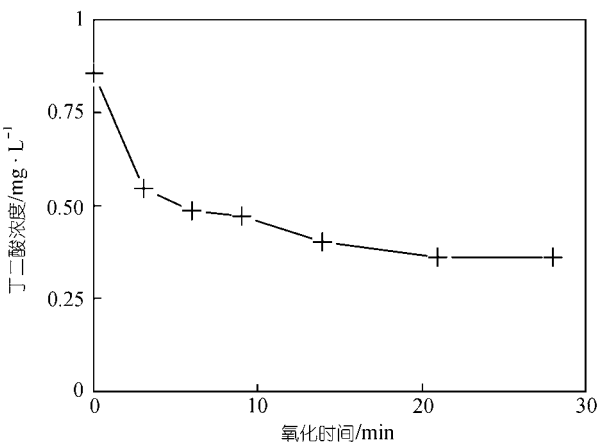

图 4　臭氧氧化过程中丁二酸的变化

4-氯酚的初期，在反应的初期(3 min)，由于产生的有机酸浓度不高，如甲酸和乙二酸浓度几乎为零，pH值依然为中性，此时生成的中间产物过氧化氢电离出HO_2^-离子，其电离常数pKa = 11.6[10]，HO_2^-与臭氧作用生成大量的OH•，OH•的强氧化性破坏、去除了丁二酸. 随着反应的进行，产生更多的酸性物质，pH值下降到3~4，过氧化氢电离出的HO_2^-离子量急剧下降，产生的OH•也几乎为零，丁二酸在 14 min后，浓度就基本维持不变.

2.3　叔丁醇存在时臭氧氧化 4-氯酚

天然水体中含有不同浓度水平的清除剂，如碳酸根、碳酸氢根(中性条件下，主要以碳酸氢根的形式存在)，它们能清除OH•，进而阻止OH•和有机污染物的反应. 为了探讨单独臭氧分子和 4-氯酚的反应机理，在溶液中添加叔丁醇. 叔丁醇是常用的OH•清除剂，同样浓度条件下，它清除OH•的能力是碳酸根的 1.5 倍，是碳酸氢根的 71 倍[13]. 在 0.155 mmol/L的4-氯酚溶液中添加 26.6 mmol/L的叔丁醇，叔丁醇和OH• 的反应常数为 $k_{OH/t\text{-}buta}=6\times10^8$ $(mol/L)^{-1}\cdot s^{-1}$[13]. 有机物和OH• 的最大反应常数为 $k_{OH/max}=10^{10}$ $(mol/L)^{-1}\cdot s^{-1}$[14]，此时反应的速率等于物质在水溶液中的扩散速率. 由于文献中无法查到 4-氯酚和OH•的反应常数，假设 4-氯酚和OH•的反应常数是最大反应常数，则

叔丁醇和 OH•反应生成产物的量

$= k_{OH/t\text{-}buta}$[叔丁醇][OH•]=26.6 $k_{OH/t\text{-}buta}$[OH•],

4-氯酚和 OH•反应生成产物的量

$= k_{OH/max}$ [4-氯酚][OH•]=0.155 $k_{OH/max}$[OH•],

两者的比值=$k_{OH/t\text{-}buta}$[叔丁醇]/$k_{OH/max}$[4-氯酚]

=10.3.

即与叔丁醇反应的羟基自由基是与 4-氯酚反应的羟基自由基的 10 倍以上，那么羟基自由基基本上都和叔丁醇反应，进而阻止了羟基自由基和 4-氯酚的反应，这样臭氧分子氧化 4-氯酚的反应就可以区分开，进行单独研究.

图 5 的实验结果表明，臭氧分子单独也可以有效去除 4-氯酚，9 min 后，4-氯酚浓度几乎为 0 mg/L. 类似不加叔丁醇的反应，pH 值也下降到 3.2 左右. 分析

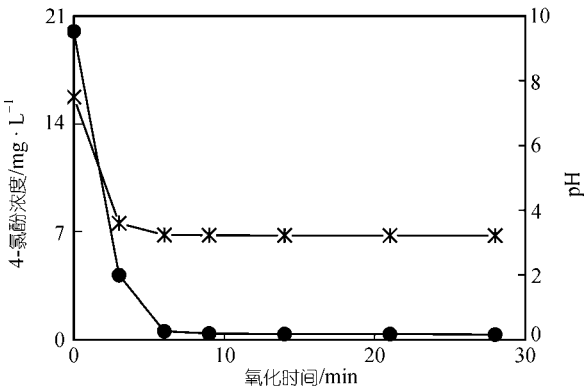

图 5 叔丁醇存在时臭氧氧化过程中过氧化氢的变化

●, 4-氯酚; ∗, pH

中间产物, 同样检测到了氯离子、甲酸根和乙二酸根(见图 6), 不同之处在于此时产生的甲酸远远多于以前, 是以前产量的 3 倍. 臭氧分子和OH•均可氧化甲酸, 反应常数分别为k_{O_3}=100 (mol/L)$^{-1}$ · s^{-1}[15]; k_{OH} = 2.8×10^9 (mol/L)$^{-1}$ · s^{-1}[16]. 在以前的实验中, 生成的中间产物甲酸继续被臭氧分子和OH•氧化去除; 而叔丁醇存在时, 中间产物甲酸仅仅被臭氧分子氧化, 甲酸以更缓慢地速率被去除, 导致有更多的甲酸积累在溶液中.

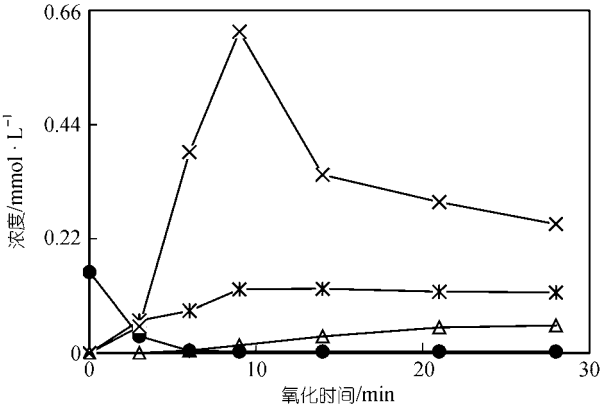

图 6 叔丁醇存在时臭氧氧化过程中氯离子、甲酸根、乙二酸根及 4-氯酚浓度的变化

●, 4-氯酚; ∗, 氯离子; △, 乙二酸; ×, 甲酸根

反应中有一个明显变化, 在臭氧氧化初期, 溶液颜色由无色变为黄色, 6 min时, 溶液的黄色再度褪去, 产生的黄色有机物表明臭氧分子单独氧化 4-氯酚时, 存在新的反应中间产物、以及新的反应途径. 当采用DPD/POD法检测过氧化氢时, 黄色有机物可以将DPD氧化, 生产红色的DPD自由基. 经过分析, 黄色的有机物为对苯醌, 苯醌有两种结构, 对苯醌(金黄色)和邻苯醌(红色), 苯醌有较强的氧化性, 可以氧化DPD[17]. Singer在臭氧氧化酚时, 也报道检测到了中间产物对苯醌[18].

此次实验过程中同样检测到过氧化氢, 其含量及变化类似图 2, 这表明中间产物H_2O_2是臭氧分子氧化 4-氯酚时产生的, 臭氧分子将 4-氯酚氧化成对苯醌, 接着臭氧分子和对苯醌中的C═C双键反应, 生成H_2O_2. 在臭氧氧化过程中, 只要形成含C═C双键的烯烃类中间产物, 臭氧和C═C双键进一步的反应就能产生H_2O_2[19], 见图 7. 产生的过氧化氢虽然可以和臭氧反应生成羟基自由基, 但由于有大量叔丁醇的存在, 羟基自由基被清除, 在反应中没有起到作用.

2.4 臭氧氧化 4-氯酚的反应途径

在水处理工艺中采用臭氧氧化流程, 由于许多物质作为促进剂可以促进臭氧分解形成羟基自由基, 不同的水质状况中, 羟基自由基的生成量不同, 此外清除剂种类、含量不等, 因而羟基自由基浓度水平、

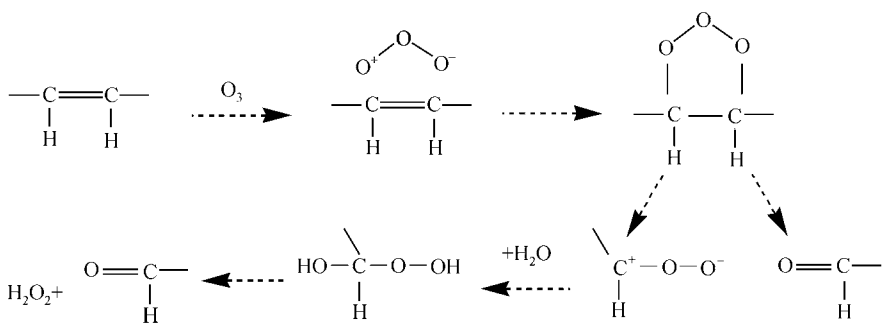

图 7 臭氧分子和烯烃类化合物 C=C 双键的反应模型

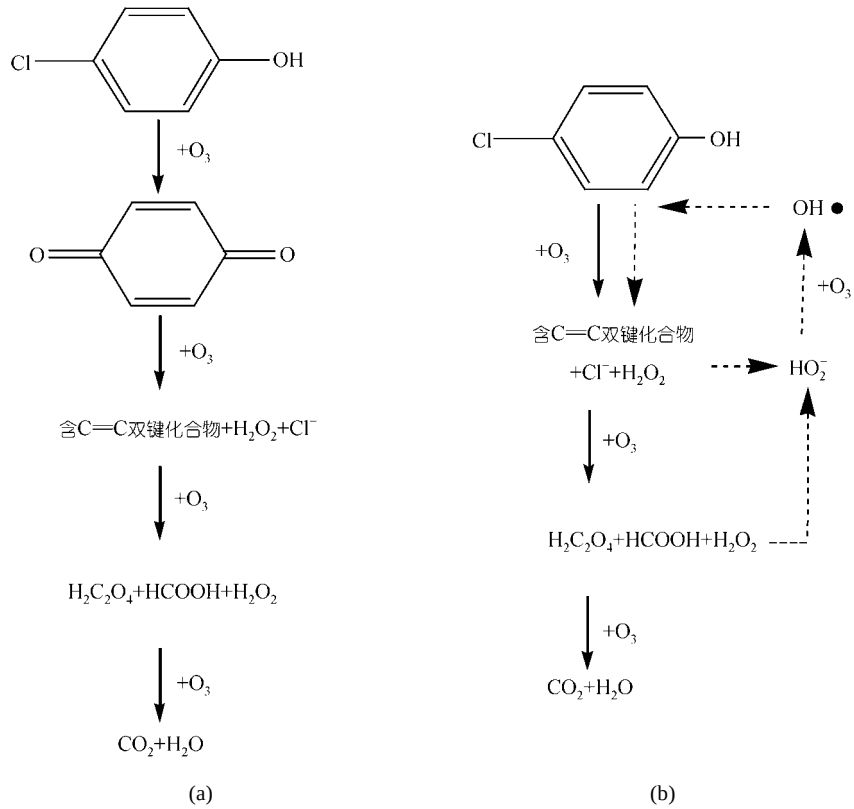

图 8　臭氧氧化 4-氯酚的反应机理及途径

(a) 臭氧分子单独氧化 4-氯酚; (b) 臭氧和 OH•联合氧化 4-氯酚

起的作用在不同水质中会有明显变化. 但前文实验清楚表明无论是臭氧还是羟基自由基均可以高效氧化分解 4-氯酚. 臭氧单独和 4-氯酚的反应途径见图 8(a), 臭氧先将 4-氯酚氧化成对苯醌, 然后继续把对苯醌分解形成甲酸、乙二酸等小分子量有机物.

在没有充足清除剂清除羟基自由基情况下, 臭氧和羟基自由基联合氧化 4-氯酚的反应途径见图 8(b), 少量臭氧同 4-氯酚反应产生过氧化氢, 过氧化氢和臭氧立刻作用生成羟基自由基, 启发链式反应. 由于羟基自由基的强氧化性, 产生的羟基自由基和 4-氯酚反应, 破坏芳香环, 芳香环破坏后形成含 C═C 双键的烯烃化合物, 它们能继续和臭氧发生反应生产过氧化氢, 此时反应主要按照图 8(b)的虚线进行.

3　结论

(ⅰ) 在存在自由基清除剂, 充分清除羟基自由基的情况下, 单独臭氧氧化可以完全去除水中的 4-氯酚. 4-氯酚先被氧化成对苯醌、脱氯, 然后进一步被氧化成甲酸和乙二酸.

(ⅱ) 在没有清除剂存在时, 臭氧氧化 4-氯酚的过程中产生过氧化氢, 过氧化氢促进臭氧分解形成羟基自由基, 羟基自由基进而和 4-氯酚反应, 打开芳香环、脱氯, 产生甲酸、乙二酸, 体系 pH 值由此下降.

(ⅲ) 本文开发、采用丁二酸作为目标化合物以检验臭氧氧化4-氯酚过程中产生的羟基自由基, 结果表明在反应初期, pH中性条件下, 产生了相当数量的羟基自由基.

参　考　文　献

1　施汉昌, 赵胤慧, 冀静平. 氯酚废水的生物处理技术的研究与进展. 化学通报, 1998, 8: 1~5

2　王建龙, Hegemann W. 微生物群落对多氯酚的脱氯特性及机理研究. 中国科学, B 辑, 2003, 33(1): 47~53

3 Glaze W, Kang J, Chapin D. Priority pollutants: a prospective view. Environ Sci Technol, 1979, 13: 416~424
4 陈 伟, 范瑾初, 陈 玲. 超声-过氧化氢技术降解水中 4-氯酚. 中国给水排水, 2000, 16(2): 1~4
5 宋 强, 曲久辉. 光电协同效应降解饮用水中邻氯酚的机理与动力学. 中国科学, B 辑, 2003, 33(1): 80~88
6 孙振世, 杨 晔, 陈英旭, 朱 松. 纳米TiO_2薄膜光催化降解 2, 4-二氯酚的动力学研究. 环境科学学报, 2003, 21(6): 716~718
7 钟 理, Kuo C. 含氯酚废水O_3/H_2O_2高级氧化过程及其动力学. 中国造纸, 2000, 3: 35~38
8 Bader H, Sturzenegger V, Hoigne J. Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N, N-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD). Wat Res, 1988, 22(9): 1109~1115[DOI]
9 皮运正, 吴天宝, 叶裕才. 用于地下回灌的城市污水臭氧处理. 清华大学学报, 2000, 40(6): 84~87
10 Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water —— rate of initiation by hydroxide ions and hydrogenperoxide. Envir Sci Technol, 1982, 16(10): 676~681[DOI]
11 Haag R, Yao D. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. Envir Sci Technol, 1992, 26(5): 1005~1013[DOI]
12 Pera-Titus M, Garcia-Molina V, Bonos M. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. Appl Catal B: Environ, 2004, 47(4): 219~256[DOI]
13 Buxton G, Greenstock C, Helman W, Ross A. Rate constants for reactions of radicals in aqueous solution. J Phys Chem, 1988, 17: 513~886
14 Hoigne J. Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters. Wat Sci Technol, 1997, 35(4): 1~8[DOI]
15 Hoigne J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. II. Dissociating organic compounds. Wat Res, 1983, 17: 185~194[DOI]
16 Hoigne J, Bader H. Role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. Wat Res, 1976, 10(5): 377~386
17 袁履冰编. 有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1999. 319~321
18 Singer P, Gurol M. Dynamics of the ozonation of phenol-experimental observations. Wat Res, 1983, 17(9): 1163~1171[DOI]
19 Brunet R, Bourbigot M, Dore M. Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide. Ozone Sci Engrg, 1984, 6:163~183