

O₃ 与 O₃/H₂O₂ 两个体系降解除草剂 2,4-D 反应特性研究

史惠祥, 陈 岚, 汪大羣

(浙江大学环境工程系, 浙江 杭州 310027)

摘 要:分别采用 O₃、O₃/H₂O₂ 体系降解苯氧羧酸类除草剂 2,4-D,探讨了降解过程中反应温度、pH 值、O₃ 混合气流量、有机物初始浓度等操作条件的变化对降解动力学的影响。结果发现,温度和 pH 值的影响较大,O₃ 流量影响最小,温度升高、pH 值增大、臭氧流量增加、2,4-D 初始浓度降低均有助于降解速率的提高。O₃/H₂O₂ 体系中,H₂O₂ 能促进 O₃ 分解产生大量自由基,导致 2,4-D 反应活化能降低。和 O₃ 相比,O₃/H₂O₂ 体系降解效果好,降解时间短,反应条件温和,操作费用低,是很有发展前景的高级氧化技术。

关键词:除草剂; 2,4-D; 臭氧; 过氧化氢

中图分类号:X502 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-2043(2005)04-0690-04

Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by O₃ and O₃/H₂O₂

SHI Hui-xiang, CHEN Lan, WANG Da-hui

(Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using O₃ and O₃/H₂O₂ has been investigated. Both treatments have been compared in terms of dependence on several experimental parameters including temperature, pH, ozone dose and organic initial concentration on reaction efficiency. The results showed that temperature was key factor of removal rate, while pH strongly affected degradation process, and gas flow had very little influence on the efficiency of processes. Elevated reaction temperature was easily over the energy barrier of 2,4-D removal. More hydroxyl radicals were produced during higher temperature process. Hydroxyl radical was more reactive and nonselective than ozone, and was dominating oxidant during 2,4-D degradation. pH was an important parameter of O₃ stability in solution, and hydroxyl ion was the initiator of ozone decomposition chain reaction to generate hydroxyl radical. The higher the pH level was, the more hydroxyl radicals were formed. Furthermore, the solution pH affected dissociation of 2,4-D, and the anion species was more reactive than its non-dissociate state. The degradation efficiency was enhanced when 2,4-D initial concentration decreased. Ozone flow rate had both positive and negative influence on reaction, thereby, its overall effect was not evident. Compared with O₃ process, O₃/H₂O₂ greatly increased the removal efficiency of 2,4-D. Greater amounts of hydroxyl radicals were generated by the O₃/H₂O₂ system than ozonation alone. O₃/H₂O₂ had more advantages such as excellent degradation effectiveness, faster removal rate, more moderate conditions and lower operating cost than O₃ system. O₃/H₂O₂ technology was an excellent advanced oxidation process in removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid.

Keywords: herbicides; 2,4-dichlorophenoxyacetic acid; ozone; hydrogen peroxide

苯氧羧酸类除草剂是我国目前使用较广的主要除草剂,2,4-D (又名 2,4-滴,2,4-二氯苯氧乙酸,2,4-dichlorophenoxyacetic acid) 具有非挥发性和可溶性,且难以生物降解和直接光解,在农业系统里具有

淋溶迁移的特性,在地下水或地表水已有检测到的报道^[1,2]。由于 2,4-D 及其含氯代谢中间产物^[3]具有致突变性、致畸性、致癌性,代谢产物毒性很高,容易在生物体内累积,对人类健康和自然环境带来很大影响。2,4-D 水体污染的控制和研究是目前一个比较重要及迫切的课题。臭氧化技术是常见的水处理方法,为了克服臭氧处理过程中会产生一些毒性较高的中间

收稿日期:2004-09-21

作者简介:史惠祥(1965—),男,浙江嘉兴人,教授,从事环境工程与废水治理方向的研究。E-mail:zhedayuquan@126.com

产物^[4],开始发展臭氧和其他高级氧化方法的联合应用技术^[5,6]。本文分别采用 O_3 、 O_3/H_2O_2 体系降解 2,4-D,比较两个系统的反应特性,考察不同操作条件如反应温度、pH 值、臭氧混合气流量和有机物初始浓度等对反应动力学的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂

2,4-D (化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司),用去离子水配制成一定浓度的溶液,用 H_2SO_4 、 $NaOH$ 调节反应溶液的 pH 值。 H_2O_2 (分析纯,浙江省兰岭化工有限公司), O_3/H_2O_2 试验时反应体系中 H_2O_2 浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 试验装置

反应器为圆柱形鼓泡式反应器(高径比>5),有效容积为 1 L,反应器浸在水浴中以保持恒温。臭氧发生器(CHYF-3A,杭州荣欣电子设备有限公司)采用纯氧源产生臭氧,经流量计调节流量后通过塔底布气装置进入反应器,取样口和温度计均设在反应器中部。

1.3 试验方法

1.3.1 O_3 试验

将配制好的 2,4-D 溶液加入到反应器里,反应器在鼓泡(氧气)状态置于水浴中一段时间,使之恒温到所需要的温度;待臭氧发生器工作稳定后,将臭氧气切换到反应器,同时开始计时;间隔一定时间取样,样品中止反应后经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤分析 2,4-D 浓度。

1.3.2 O_3/H_2O_2 试验

在置入水浴内恒温前先加入 H_2O_2 到反应液内并混合均匀,反应液中 H_2O_2 浓度为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$;其他步骤和 O_3 试验相同;

1.3.3 各操作条件试验

考察不同温度试验时,通过改变水浴温度来改变反应液温度;进行不同 pH 值试验时,先用 H_2SO_4 、 $NaOH$ 调节反应体系 pH 值,然后放入反应器内进行鼓泡恒温;进行不同臭氧流量试验时,通过反应器前的转子流量计调节臭氧混合气流量,待臭氧气稳定后转切到反应器内;做不同 2,4-D 初始浓度试验时,改变反应液的 2,4-D 配制浓度。

1.4 分析方法

2,4-D 浓度采用高效液相色谱法进行分析,HPLC 为岛津 LC-10 AT 系统(日本岛津),分析条件:柱温为室温,进样量为 $20\text{ }\mu\text{L}$,流动相为甲醇/水(65/35,V/V,磷酸调节 pH),流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,检测波长

为 228 nm 。pH 值采用 PHS-25 C 酸度计(上海康仪仪器有限公司)测定。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

在单独臭氧和 O_3/H_2O_2 氧化过程中改变反应温度,考察 2,4-D 去除率随时间变化的趋势,见图 1。图中: C_t ,在取样时 2,4-D 浓度; C_0 ,2,4-D 初始浓度, $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$;气体流量 $0.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;pH 值 3.3。

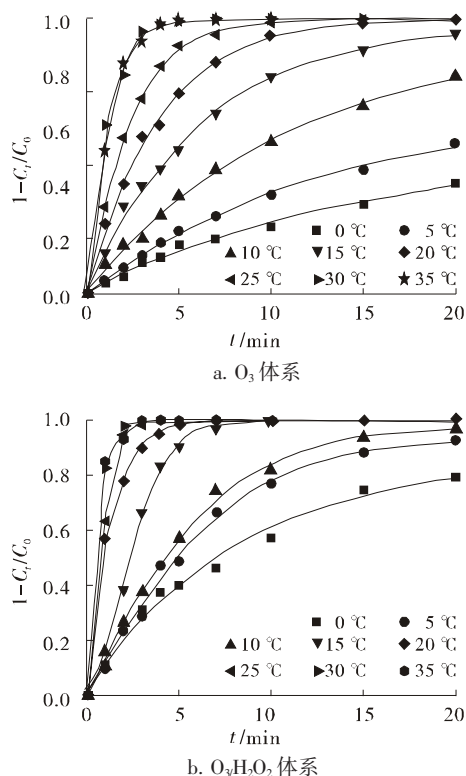


图1 反应温度对有机物去除率的影响

Figure 1 Removal rates of the organic compound under reaction temperatures

由上图可知,反应温度对 2,4-D 去除率影响较大,温度升高 2,4-D 去除加快,但升到一定程度后,去除效果的加快趋缓。由 Arrhenius 方程可知反应速率

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

式中 k_0 为指前因子, E_a 为活化能(可表示温度对反应速度影响的灵敏度, E_a 越大温度变化对反应的影响越敏感)。图 1 中表观速率常数 k 与 $1/T$ 的关系为: O_3 体系 $k \propto \exp(-9\,696.1/T)$; O_3/H_2O_2 体系 $k \propto \exp(-9\,258.1/T)$ 。可见 O_3 体系的表现 E_a 比 O_3/H_2O_2 体系大,前者温度的影响比后者大。提高温度有助于克服反应能垒。

温度提高还可促进 O_3 分解成更强氧化性且无选择性的 $\cdot OH$, 有利于对 2,4-D 的降解。虽然温度升高导致溶液中 O_3 溶解度降低, 但本体系里传质效率不是整体反应的控制因素, 因此这个负效应可忽略。

2.2 溶液 pH 值的影响

图 2 是两个体系中 pH 值对降解效果的影响。其条件为: 温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 气体流量 $0.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $C_0 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

由图 2 可知, 随 pH 值升高, 2,4-D 去除速率增加, 在酸性条件下 pH 值的变化对有机物去除率影响更为显著, 但当 pH 增大到一定程度后, 影响减弱。 O_3 体系比 O_3/H_2O_2 体系 pH 值影响大, 因此后一体系对反应液 pH 值的要求比较宽松。

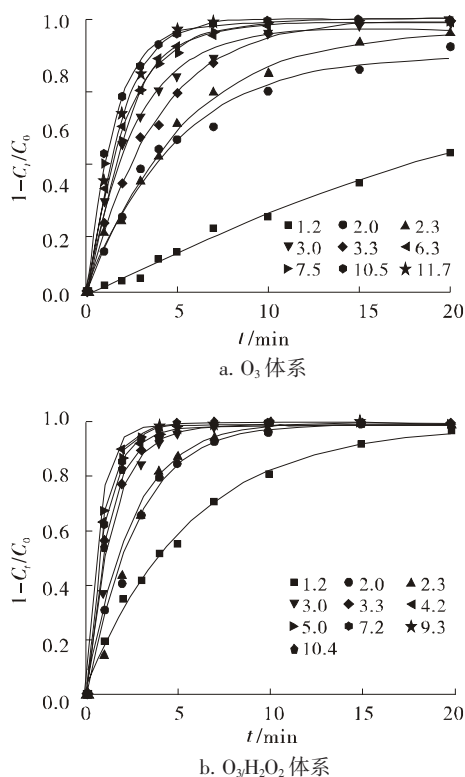


图 2 溶液 pH 值对有机物去除率的影响

Figure 2 Removal rates of the organic compound at various pH level

pH 值的改变会改变反应液中 2,4-D 的存在形态、结构和化学键的稳定性。2,4-D 的 pK_a 为 2.64^[7], 当 $pH > pK_a$ 值时 2,4-D 开始解离, 解离态有机物的臭氧降解速率大于分子态^[8]。溶液在氧化过程中有 pH 值降低的现象, 说明反应过程中产生酸性中间产物, 因此 OH⁻ 可中和酸性中间产物, 促进反应正向进行, 有利于 2,4-D 去除。

试验证明 2,4-D 和 H_2O_2 基本不发生反应, 2,4-

D 主要和 O_3 与 $\cdot OH$ 反应, 其中 $\cdot OH$ 通过 O_3 分解链反应产生, 且比 O_3 活性更高。 O_3 分解速度随 pH 值升高而提高, 分解的 $\cdot OH$ 越多, 2,4-D 的降解也越快。但 $\cdot OH$ 的反应活性会受 pH 的限制, 在一定 pH 值范围内不随 pH 值变化而变化, 当 pH 值过大时, $\cdot OH$ 的反应活性将降低, 降解效果反而变差。

2.3 臭氧流量的影响

两个体系中气体流量变化对降解效果的影响见图 3。其条件为: 温度 $20\text{ }^\circ\text{C}$, pH 3.3, $C_0 100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

由图 3 可知, 随气体流量增加, 有机物去除速率有所增加, 但气体流量的影响不是很明显, 去除速率并没有随着气体流量的增大而呈线性升高。当流量超过一定值后, 再增加流量反而会降低 2,4-D 的去除效果。与 O_3 体系相比, O_3/H_2O_2 体系随着气体流量的变化相对比较稳定, 后一体系由于 H_2O_2 引发 O_3 自分解作用导致液相 O_3 利用率增加, 同时 $\cdot OH$ 量也随之增加, 因此气体流量的影响所占比重减小。

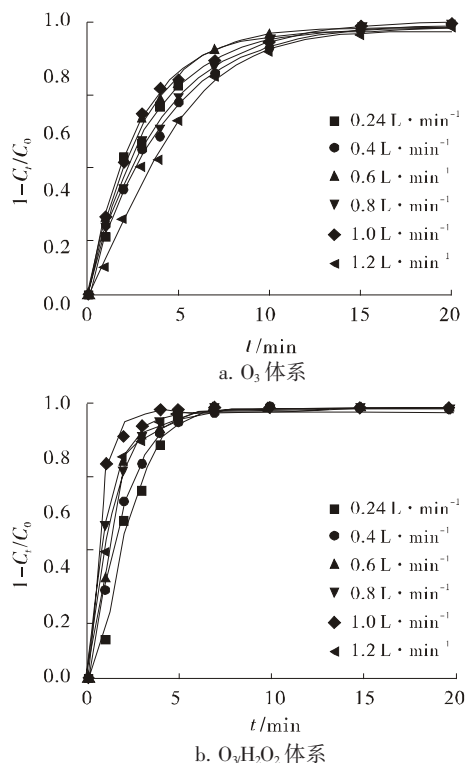


图 3 臭氧流量对有机物去除率的影响

Figure 3 Removal rates of the organic compound at different ozone flows

臭氧流量的改变对反应的影响有正负两种效应, 传质效果、气泡数目、气泡大小、气泡停留时间、气泡扰动状态、气液接触面积等都会随之改变。气体流量增大, 导致气泡变大、数目变小、气泡停留时间变短、

气泡扰动加剧,气泡的聚合现象增多,气液接触面积减小,这些对臭氧传质效果产生负面影响,导致臭氧利用率降低;但随臭氧流量增大,臭氧混合气中 O_3 的实际量增多,气泡中 O_3 浓度比较大,对传质效果产生正面影响。综合这两方面的影响,臭氧流量在一定范围内,正效应大于负效应就对 2,4-D 降解产生促进作用。但在我们的试验里,控制步骤是反应而不是传质,因此臭氧流量对降解影响不大。

2.4 有机物初始浓度的影响

分别在 O_3 、 O_3/H_2O_2 体系中改变有机物初始浓度,结果见图 4。其条件为:温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,气体流量 $0.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,pH 3.3。

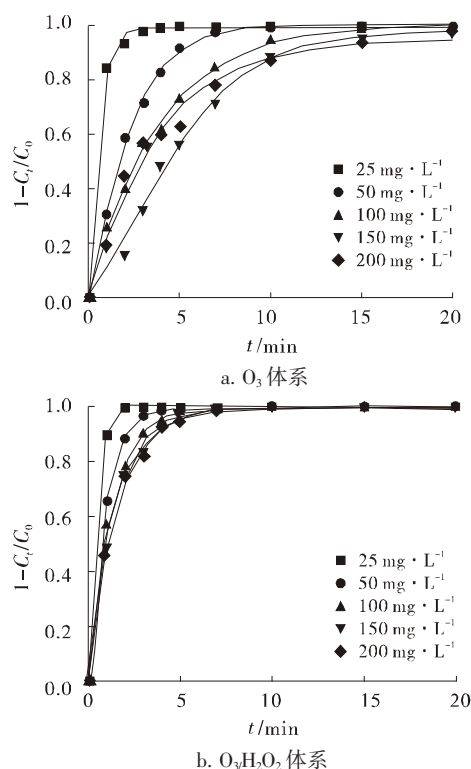


图4 有机物初始浓度对有机物去除率的影响

Figure 4 Removal rates of initial concentrations of 2,4-D

由图4可知,有机物初始浓度对降解过程有影响,有机物初始浓度越低,2,4-D消失的越快,但相对于绝对去除量而言,2,4-D初始浓度高则绝对去除量大。有机物越多,所需要消耗的 O_3 和自由基越多,导致溶液中相对的 O_3 、自由基浓度下降,引起表观反应速率降低。有机物初始浓度对 O_3/H_2O_2 体系的影响比对 O_3 体系的影响小,这是因为 H_2O_2 促进 O_3 链分解生成 $\cdot OH$,因此在该体系里 $\cdot OH$ 量比较多,由2,4-D

量增加而减少的 $\cdot OH$ 量占总量的比例相对较小,因此对有机物降解效果的影响也相对较小。

2.5 O_3 、 O_3/H_2O_2 两体系技术经济性分析对比

两个系统采用的反应器相同,投资费用相同。 O_3/H_2O_2 体系只需在反应开始前将少量 H_2O_2 加入到 O_3 系统中,对于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的2,4-D废水,气体流量 $0.8\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,不调节溶液pH值, O_3 氧化时反应10 min,2,4-D的去除率为94.2%。 O_3/H_2O_2 氧化时, H_2O_2 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,反应5 min,2,4-D去除率达97.7%。

可见在其他条件相同情况下,加入 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 ,即可大大缩短降解时间,获得更好的处理效果,增大废水的矿化程度,可以减少操作费用近一半。

3 结论

综上所述,在 O_3 、 O_3/H_2O_2 两个体系中,温度、pH值对2,4-D降解影响较大,臭氧流量影响最小。随着温度升高、pH增大、流量增大、2,4-D初始浓度低,2,4-D反应速率提高。 O_3/H_2O_2 系比 O_3 体系稳定, H_2O_2 可促进 O_3 链分解产生大量 $\cdot OH$,使反应活化能减小,反应速率增快,降解时间缩短,反应条件更加温和,易于操作和改进,在不增加设备投资的情况下降低近一半操作费用。因此 O_3/H_2O_2 体系更为经济 and 有效,对降解2,4-D等有机物具有良好的实际应用前景。

参考文献:

- [1] Lagana A, Bacaloni A, Leva ID, Faberi A, Fago G, Marino A. Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters [J]. *Anal Chim Acta*, 2000, 462: 187-198.
- [2] Cerejeira M J, Viana P, Batista S, et al. Pesticides in Portuguese surface and ground waters [J]. *Water Research*, 2003, 37: 1055-1063.
- [3] Gandahi R, Wandji S, Snedeker S. Critical evaluation of cancer risk from 2,4-D [J]. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2000, 167: 1-33.
- [4] Richardson SD, Thruston Jr. AD, Caughtran TV, et al. Identification of new ozone disinfection byproducts in drinking water [J]. *Environ Sci Technol*, 1999, 33: 3368-3377.
- [5] 陈 岚, 史惠祥, 汪大群. 臭氧超声波联合降解除草剂 2,4-D-(I) 臭氧和超声波之间的协同作用 [J]. *化工学报*, 2004, 55(11): 1859-1863.
- [6] 陈 岚, 史惠祥, 汪大群. 臭氧超声波联合降解除草剂 2,4-D-(II) 降解路径的探讨 [J]. *化工学报*, 2004, 55(11): 1864-1868.
- [7] Werner R, Haag, C. C. David Yao, Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants [J]. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 1005-1013.
- [8] Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in waters- II [J]. *Dissociating Organic Compounds, Water Res*, 1983, 17: 185-194.