

分类号\_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

# 中国科学院研究生院

## 博士学位论文

### 均相和非均相高级氧化技术处理水中有机 污染物的研究

张文兵

指导教师 傅家谟 院 士 中国科学院广州地球化学研究所

肖贤明 研究员 中国科学院广州地球化学研究所

盛国英 研究员 中国科学院广州地球化学研究所

申请学位级别 博士学位 学科专业名称 地球化学

论文提交日期 2003.3.10 论文答辩日期 2003.4.25

培养单位 中国科学院广州地球化学研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 陈永亨

**Treatment of Organic Pollutants in Aqueous Solution  
by Homogenous and Heterogeneous Advanced  
Oxidation Processes**

by  
**Zhang WenBing**

**A Dissertation Submitted to the State Key Laboratory of Organic  
Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese  
Academy of Sciences, Guangzhou, P. R. China  
for the Degree of Doctor of Philosophy**

**Directed by**  
**Academician Fu Jiamo**  
**Prof. Xiao Xianming**  
**Prof. Sheng Guoying**

**March, 2003**

## 摘要

有机污染是当今水污染的一个重要特点。对被污染的地表水、地下水以及含有生物降解或非生物降解有机污染物的废水进行化学处理，可以消除水中这些有害物质，改善饮用水水资源质量。高级氧化技术，是以强氧化性的羟基自由基为主要氧化剂的水处理技术，在处理受有机污染的水体中有着广泛的应用前景，这是因为高级氧化技术能把有机物完全转化为水、二氧化碳和无机盐，并且对大部分有机物都有效，所用氧化剂最终分解为无害物质。目前，高级氧化技术在水处理中应用的研究十分活跃。

硝基苯和4-硝基苯酚具有致癌、致突变性，是工农业废水中常见的有毒难降解有机物。喹啉是典型的氮杂环化合物，具有潜在的致畸和致癌性，由于工业废水、废弃物的排放，喹啉已成为土壤和地下水中常见的污染物之一。本文以UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>均相高级氧化技术及TiO<sub>2</sub>光电催化非均相氧化技术为例，选择硝基苯、4-硝基苯酚、喹啉和活性艳橙K-R等为目标化合物，对均相和非均相高级氧化技术处理水中有机污染物进行研究。

均相高级氧化技术方面，论文首次系统地研究了UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>均相高级氧化体系对硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉的降解，详细探讨了有机物的降解动力学、各种动力学影响因素对有机物降解的影响以及有机物的降解途径。主要认识与结论如下：

(1) UV、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对照实验表明，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中过氧化氢光解产生的羟基自由基是硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉降解的直接原因。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系对硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉的降解可以用准一级动力学进行很好的描述。

(2) 硝基苯和4-硝基苯酚在酸性条件下更有利于降解，而喹啉的降解速率随溶液pH值的增加而增加。在较低浓度范围内，随着过氧化氢浓度的增加，硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉降解速率显著增加；但当过氧化氢浓度较大时，有机物的降解速率明显受到抑制。水体中存在的常见无机阴离子如HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>等对有机物的降解反应呈负影响。

(3) TOC与目标化合物对比分析表明，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>降解过程中，有机物不是直接被矿化，而是经过一系列的中间产物进行的；溶液酸度的变化说明氧化过程中有有机酸等酸性物质的产生。

(4) 硝基苯在氧化过程中得到的中间产物包括：单羟基化合物，如苯酚、硝基苯酚等；多羟基化合物，如氢醌，二羟基苯，二羟基硝基苯，三羟基苯等；开环产物，如乙胺，2-丁烯二酸和2-羟基己二酸等；一些氧化副产物，如1,3-二硝基苯，4,4'-二硝基联苯。4-硝基苯酚在降解过程中得到的中间产物包括：氢醌，二羟基硝基苯，三羟基苯以及开环产物2-丁烯二酸等。喹啉降解时得到多个单羟基喹啉化合物，但以苯环上取代得到的8-和5-羟基喹啉为主；并检测到多个多

羟基喹啉化合物的存在，如二羟基喹啉和三羟基喹啉；喹啉开环产物主要包括2-胺基苯甲酸和1H-2,3-吲哚二酮。

非均相高级氧化技术方面，在前人研究的基础上，建立了一个连续循环流式光电催化反应器，并以活性艳橙K-R和喹啉为目标化合物，研究了三维电极光电催化氧化对有机物的去除效率。主要结论如下：

(1) 与吸附、光催化、电氧化相比，三维电极光电催化氧化不仅能更有效地除去溶液中的活性艳橙K-R和喹啉，而且TOC的变化也表明其矿化效率比其它体系高，这说明三维电极的使用可以显著提高有机物的光催化氧化效率。

(2) 外加电压的增加，对活性艳橙K-R和喹啉的氧化起着促进作用。溶液中NaCl浓度的增加，有利于提高有机物的氧化效率。较低pH条件时有利于活性艳橙K-R的降解，而喹啉在较高pH条件下降解速率更大。增加空气流速，可以明显提高活性艳橙K-R和喹啉的降解速率，但空气流速过大，反而使有机物降解变慢。喹啉在无氧条件时光电催化氧化效率比光催化的高，表明光电催化氧化在无氧时也可进行。但与通入氮气相比，通入氧气时对光电催化氧化仍然具有促进作用。

本研究成果丰富了高级氧化技术的理论，并为该项技术在饮用水的深度处理、提高饮用水水质等方面的实际应用奠定了基础。

关键词：硝基苯，4-硝基苯酚，喹啉，均相高级氧化，非均相高级氧化，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，光电催化，三维电极，降解动力学，降解机理

### Abstract

Organic pollution, especially organic micropollution, has been nowadays known as a distinct characteristic of water pollution. Chemical treatment of surface water and groundwater polluted by biodegradable and nonbiodegradable organic chemicals can eliminate harmful and toxic compounds from the water and improve water resource quality. Since advanced oxidation processes (AOPs) can mineralize the organic pollutants to CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and inorganic ions or convert them to readily biodegradable intermediates and it can be used to nearly all organic compounds, studies during recent years have shown that the methods are very promising in the water treatment and have received increasing attentions.

Nitrobenzene and 4-nitrophenol, carcinogenic and mutagenic compounds, are common toxic and bio-refractory compounds in industrial and agriculture wastewaters. Quinoline, a typical one of the polycyclic aromatic nitrogen heterocycles, is thought to be potentially carcinogenic. Quinoline is often found at location associated with oil shale, coal processing and at wood treatment sites due to the discharge of industrial wastewater. Nitrobenzene, 4-nitrophenol, quinoline and reactive brilliant orange K-R were chosen as the model compounds to study the degradation of organic pollutants by homogeneous advanced oxidation process, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and heterogeneous advanced oxidation process, photoelectrocatalytic oxidation.

In the homogeneous advanced oxidation process, this paper is the first one to systematically study the degradation kinetics, influencing factors and degradation mechanisms of nitrobenzene, 4-nitrophenol and quinoline by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The main conclusions are as follows:

(1) It was found that the hydroxyl radical generated by the decomposition of hydrogen peroxide under the UV irradiation was the direct reason that caused

nitrobenzene, 4-nitrophenol and quinoline to degrade. The degradation of nitrobenzene, 4-nitrophenol and quinoline by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process accorded well with the pseudo-first order kinetics.

(2) It was found that acidic conditions were more favorable to the degradation of nitrobenzene and 4-nitrophenol while the degradation of quinoline increased with the increase of pH values. With the increase of hydrogen peroxide in a lower concentration range, the degradation of nitrobenzene, 4-nitrophenol and quinoline by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process will be significantly improved. However, the degradation rate of organic pollutants will be retarded sharply for the increase of hydrogen peroxide to a larger concentration. It was found that anion ions such as HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup> in aqueous solution all slowed down the degradation rate of nitrobenzene, 4-nitrophenol and quinoline.

(3) The degradation rate of TOC was slower than that of parent compounds, which showed that organic pollutants were not mineralized to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O directly but converted to some intermediates firstly, then complete mineralization was achieved. The variation of pH in the system also indicated the formation of organic acids.

(4) Intermediates identified during nitrobenzene degradation are as follows: monohydroxylated compounds, phenol and nitrophenols; multihydroxylated compounds, hydroquinone, dihydroxylated benzene, dihydroxylated nitrobenzene and trihydroxylated benzene; ring-cleavage compounds, ethylmine, 2-butenedioic acid and 2-hydroxy-hexandioic acid; oxidation by-products, 1,3-dinitrobenzene and 4,4'-dinitrobiphenyl. Intermediates identified during 4-nitrophenol degradation are as follows: hydroquinone, dihydroxylated nitrobenzene, trihydroxylated benzene and ring-cleavage compound, 2-butenedioic acid. More than one monohydroxylated quinoline was obtained during the degradation of quinoline by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, but

8- and 5-hydroxyquinoline from the attack at the benzene ring by hydroxyl radical are predominant. In addition, several multihydroxylated quinoline, e.g., dihydroxylated quinoline and trihydroxylated quinoline are also detected and the ring-cleavage intermediates of quinoline degradation are 2-aminobenzoic acid and 1H-indole-2,3-dione.

In the heterogeneous advanced oxidation process, a new-designed continuous flow three dimensional electrode-packed bed photocatalytic reactor was built up to investigate the photoelectrocatalytic degradation performance of reactive brilliant orange K-R and quinoline. The main conclusions are as follows:

(1) It was found that reactive brilliant orange K-R and quinoline could be degraded more efficiently by photoelectrochemical process than those obtained by adsorption or photocatalytic oxidation or electrochemical oxidation alone. The results are in agreement with those obtained by the comparison of TOC change in these systems, which indicated that the efficiency of the three-dimensional electrode electrochemically assisted photocatalytic process could improve the removal efficiencies significantly.

(2) The degradation rate of reactive brilliant orange K-R and quinoline increased dramatically as the applied cell voltage increased. As compared with the result without addition of NaCl, the addition of NaCl was favorable to the degradation of reactive brilliant orange K-R and quinoline. However, the apparent rate constant of reactive brilliant orange K-R degradation decreased slightly at lower concentration of NaCl. It is found that acidic conditions are more favorable to the degradation of reactive brilliant orange K-R while the degradation of quinoline increased with the increase of pH values. When no air was sparged, the reaction rate was relatively slow. However, the reaction rate increased significantly with the increase of airflow. When

the airflow continuous to increase to a larger flow rate the photoelectrocatalytic reaction rate changed slightly. The reaction rate of quinoline in N<sub>2</sub>-purged photoelectrocatalytic process was much higher than that of O<sub>2</sub>-purged photocatalytic process, indicating that the photoelectrocatalytic process can be carried out in anaerobic conditions. However, Compared with the results obtained by N<sub>2</sub>-purged photoelectrocatalytic process, the enhancement effects under O<sub>2</sub>-purged conditions were observed.

The results enrich the theory of advanced oxidation process and they also lay a foundation for the application of this technology to the advanced treatment of drinking water and improvement of water quality.

**Keywords:** Nitrobenzene, 4-Nitrophenol, Quinoline, Homogeneous advanced oxidation process, Heterogeneous advanced oxidation process, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Photoelectrocatalytic process, Three-dimensional electrode, Degradation kinetics, Degradation mechanism

# 目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪言	1
1.1 水资源有机微污染及其危害	1
1.1.1 水污染概况	1
1.1.2 水体有机污染现状	1
1.1.3 水资源有机污染特点及其危害	3
1.2 水中有机污染治理技术	3
1.3 研究背景	4
1.4 研究内容	5
参考文献	6
第二章 均相高级氧化技术发展及研究动态	8
2.1 高级氧化技术概述	8
2.1.1 高级氧化技术概念的提出	8
2.1.2 高级氧化技术特点	8
2.1.3 高级氧化技术机理	10
2.2 Fenton 试剂体系	11
2.3 UV/O <sub>3</sub> 体系	14
2.4 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +O <sub>3</sub> 体系	15
2.5 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> 体系	16
2.6 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 体系	17
2.6.1 ·OH 产生机理	17
2.6.2 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 的应用	17
2.6.3 反应器及光源	18
2.6.4 反应动力学	18
2.6.5 有机物降解机理	19
2.6.6 影响 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 体系处理效率的因素	19

2.6.6.1 pH 值影响	19
2.6.6.2 过氧化氢光解特点及其起始浓度对降解的影响	20
2.6.6.3 底物的影响	21
2.6.6.4 溶液中阴离子及腐殖酸的影响	21
2.6.6.5 温度的影响	22
2.6.6.6 紫外光强的影响	22
2.7 高级氧化技术在饮用水消毒中的应用	23
2.8 小结	23
参考文献	24
<b>第三章 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解实验</b>	<b>32</b>
3.1 实验试剂	32
3.2 实验装置	33
3.3 实验步骤	33
3.4 分析方法	34
3.4.1 目标化合物的分析	34
3.4.2 中间产物的分析	34
参考文献	35
<b>第四章 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解有机物动力学及影响因素研究</b>	<b>36</b>
4.1 UV、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 及 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 三种体系对有机物降解的对比研究	36
4.2 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解有机物的动力学研究	40
4.3 pH 值对 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解有机物的影响	41
4.4 过氧化氢起始浓度对 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解有机物的影响	44
4.5 底物起始浓度对 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解有机物的影响	49
4.6 溶液中阴离子对 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 体系降解有机物的影响	52
4.6.1 重碳酸根的影响	52
4.6.2 硝酸根的影响	55
4.6.3 氯离子的影响	58
4.6.4 硫酸根的影响	60
4.6.5 不同阴离子对有机物降解影响的比较	61
4.7 小结	61

参考文献 .....	62
<b>第五章 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>降解有机物机理研究 .....</b>	<b>65</b>
5.1 UVH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 矿化效率研究 .....	65
5.2 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 降解硝基苯的中间产物及机理 .....	66
5.2.1 硝基苯降解中间产物 .....	66
5.2.2 硝基苯降解途径 .....	75
5.3 4-硝基苯酚降解中间产物及机理分析 .....	77
5.3.1 4-硝基苯酚降解中间产物 .....	77
5.3.2 4-硝基苯酚降解途径 .....	80
5.4 喹啉降解中间产物及降解途径 .....	81
5.4.1 喹啉降解中间产物 .....	81
5.4.2 喹啉降解的降解途径 .....	85
5.5 小结 .....	86
参考文献 .....	87
<b>第六章 非均相高级氧化技术对有机物降解的研究</b>	
<b>一光电催化对染料及喹啉降的解研究 .....</b>	<b>88</b>
6.1 非均相高级氧化技术研究现状 .....	88
6.1.1 光催化原理 .....	88
6.1.2 光催化技术在实际应用中存在的问题 .....	89
6.1.3 提高光催化反应效率的途径 .....	89
6.1.4 光电协同催化氧化技术 .....	90
6.1.4.1 光电极 .....	90
6.1.4.2 偏电压对光催化反应的影响 .....	91
6.1.4.3 光电协同氧化技术的应用 .....	92
6.1.5 研究背景 .....	93
6.2 实验部分 .....	93
6.2.1 试剂 .....	93
6.2.2 仪器 .....	94
6.2.3 固定床填充材料的合成 .....	94
6.2.4 光电催化反应器 .....	94

6.2.5 实验步骤	96
6.2.6 分析方法	96
6.3 结果与讨论	96
6.3.1 填充材料的表征	96
6.3.2 活性艳橙 K-R 及喹啉的降解及矿化研究	97
6.3.3 外加电压对有机物光催化的影响	100
6.3.4 溶液中氯离子对有机物光电催化氧化的影响	101
6.3.5 pH 值对有机物光电催化氧化的影响	103
6.3.6 空气流量对有机物光电催化氧化的影响	105
6.3.7 有机物初始浓度对光电催化氧化的影响	107
6.4 小结	108
参考文献	108
第七章 主要认识与结论	112
附录：攻读博士学位期间(待)发表文章	115
致谢	116

## 第一章 绪言

### 1.1 水资源有机微污染及其危害

水是人类生活和生产活动中必不可少的重要自然资源。一方面，水资源质量的好坏，不仅关系到工农业的发展，而且对整个国民经济和社会的可持续发展起着举足轻重的作用。另一方面，水的卫生和安全与人体健康息息相关，世界卫生组织调查指出，人类疾病的 80% 与水有关。据统计，每年世界上有 2500 万名以上儿童因饮用被污染的水而死亡。近年来，随着工农业的迅猛发展以及人口数量的快速增加，我国不仅面临着水资源的日益短缺，而且水质污染日益严重。因此，了解水质污染现状，建立和开发水中污染物去除新技术，是有效控制和扭转我国水资源环境继续恶化以及提高生活、生产用水水质的一个非常紧迫的任务。

#### 1.1.1 水污染概况

我国不仅水资源贫缺，而且水质性缺水加剧了这种情况，这主要是由于日益严重的水资源环境污染引起的。据 7 大水系和内陆河流 110 个重点河段统计<sup>[1]</sup>，符合地面水环境质量 I、II 类的占 2%，III 类的占 29%，属于 IV 类、V 类的占 39%（主要污染指标为氨氮、COD、挥发酚和 BOD）。黄河、松花江、辽河属 IV、V 类水质的河段已超过 60%。淮河枯水期的水质已达不到 III 类，其大部分支流的水质，常年在 V 类以上。长江和珠江的水质为 IV、V 类的江段已超过 20%。与此同时，城市内及近郊的湖泊（如太湖、东湖、巢湖、洞庭湖、白洋淀等）普遍严重富营养化，如滇池的藻类含量达 3000 万个/L，主要污染指标为总氮、总磷、高锰酸盐指数和生化需氧量。此外，全国以地下水为主的城市，地下水几乎全部受到不同程度的污染，其中尤以北京、沈阳、包头、天津、西安、锦州、太原和保定的污染为重。据 1993 年的有关资料报道，全国 97% 的大中城市地下水受到严重污染，118 个城市中只有 3 个城市的地下水未受污染。

#### 1.1.2 水体有机污染现状

水体中有机化合物大致可以分为两类，一类是天然有机物，主要是腐植酸。另一类是人工合成的有机化合物，主要来源于工业废水和生活污水排放、大气污染、城市与农田径流等。随着微量分析技术的发展，测试分析手段越来越先进，

特别是色谱分析技术的发展，毛细管柱色谱、顶空气相色谱、气相色谱/质谱(GC/MS)及高效液相色谱/质谱(HPLC/MS)联用技术应用于水中有机物分析，促进了水中有机污染物的研究。据报导，已在各种水体中测定出2000余种有机化合物，饮用水中含765种，其中190种对人体有害，20种为确认的致癌物，23种为可疑致癌物，18种为促癌物，56种为致突变物<sup>[2-4]</sup>。

近年来，我国科技工作者对水中有机污染物的研究逐渐展开。上海市对黄浦江水源中有机污染物进行检测，发现有400余种有机物存在，包括三卤甲烷(THMs)、多氯联苯(PCBs)、氯代酚、多环芳烃(PAHs)、邻苯二甲酸酯、萘等<sup>[5]</sup>。松花江因受化工废水严重污染，1980年，哈尔滨江段水中检测出有机物246种，计有烷烃49种，烯烃7种，芳烃58种，多环芳烃15种，其中属美国环保局优先控制污染物8种，有致癌作用的的苯并(a)芘浓度高达0.1 μg/L，苯340 μg/L，DDT达1.0 μg/L<sup>[6]</sup>。上海、北京、武汉、哈尔滨等地报道了饮用水致突变试验的阳性结果<sup>[2]</sup>。李东等人利用GC/MS对珠江广州河段水中有机污染物的检测表明<sup>[7]</sup>，水体中存在大量有机污染物，包括：烷烃类、醇类、酮类、芳烃、多环芳烃、酚类、酸类、胺类等，一些污染物如苯、挥发酚、邻苯二甲酸二丁酯等超过了国家所规定的相应有机物标准值。

此外，地下水巾有机污染也是一个不可忽视的重要问题。至1987年，美国地下水中已发现175种不同的有机物，其中大部分对人体具有毒性效应。在新泽西州和加利福尼亚州<sup>[8]</sup>，出现大面积的有机污染，几百眼水井被迫关闭。在科罗拉多州某地，浅层地下水有机污染的面积高达77 km<sup>2</sup>。在我国，中国科学院环境化学所对京津唐地区地下水有机污染的初步研究表明，该区地下水中的有机物种类达133种<sup>[9]</sup>。从污染物种类来看，各类有机化合物在地下水巾均有发现，包括各种烃类、卤代物、醇、酚、醚、醛和酮等，其中最常出现的是氯代脂肪烃和单环芳香烃，尤以三氯乙烯、四氯乙烯、三氯甲烷(氯仿)以及苯、甲苯等检出率最高。

美国《饮用水安全法》对饮用水中83种污染物定出了最大污染浓度(MCLs)和最大污染浓度目标值(MCLGs)，其中有机物达47种之多，与此同时，欧美一些发达国家如英、法、德、加等也对饮用水中有机物的种类和含量作了极为严格的限制，欧洲经济共同体供水联合会(EU-REAU)于1991年底提出了修改饮用水水质指令80/778/EC的建议，要求明确限定农药，多环芳烃，酚类化合物等的种类和浓度。世界卫生组织(WHO)在对饮用水水质提出的标准中对20种有机物提出了限制浓度。

我国1985年制定的生活饮用水水质标准(GB5749—85)，其中有机物仅6项，相对比例较低。鉴于此，建设部中国城镇供水协会制定了2000年城市供水水质目标，其中一类水司水质目标为88项，有机物38项。这一水质目标实现后，将

对水源保护，净水工艺，供水水质、水质检验和分析起到促进作用。

### 1.1.3 水资源有机污染特点及其危害

水体中有机污染的特征表现为：种类繁多；含量低（一般在 ppb—ppm 范围或更低），常规指标 TOC、BOD、COD 难以进行描述；毒性大，已经证实水体中许多有机物都是“三致”（致癌、致畸、致突变）物质；难降解；具有生物放大作用，通过食物链对生态环境造成破坏。

为了能有效及时地控制污染和制订指导方针，目前各国在众多污染物中筛选出对人体健康危害最大的“优先污染物”作为分析监测和研究的对象。美国环保局(EPA)公布了 129 种优先控制的污染物，其中有机污染物占 114 种；德国筛选出 120 种水中有害物质，有机污染物占 91%；我国筛选出的 68 种优先污染物中，有机污染物有 58 种。美国从 70 年代开始，对全国 80 多个城市自来水厂进行了普查，鉴定出 767 种有机污染物，对 460 多种进行了监测，并对 350 种有机污染物的毒性进行了鉴定，然后根据科学标准对每个化合物的致癌和致突变作用进行分类<sup>[5]</sup>。分类如下：

第一类，确认致癌物(recognized carcinogens)。属于这一类致癌物的有机化合物有 20 种：其中卤代脂肪烃类 6 种，氯仿、四氯化碳、DDT、1,2-二氯乙烷、碘代甲烷；卤代脂环烃类有狄氏剂；卤代芳香烃 2 种：六氯苯、2,4,6-三氯苯酚；含氮有机化合物 3 种：二苯肼、乙酰胺、丙烯腈；多环芳烃 3 种：苯并(a)芘、苯并荧蒽、茚并(1,2,3-cd)芘；乙烯基化合物 3 种：氯乙烯、4,4-DDE、亚乙烯基氯；还有 1,4-二噁烷。

第二类，可疑致癌物(suspected carcinogens)。这类有机物有 24 种，如苯胺、对-氯硝基苯、二甲基苯胺、溴仿、艾氏剂、六氯乙烷、六六六等。

第三类，促癌物或助癌物(tumor promoter or carcinogens)。属于这一类的有机化合物有 18 种，如正葵烷、1-葵醇、正十八烷、油酸、邻甲酚、邻氯酚、酚、荧蒽、芘等。

第四类，致癌不明的化合物(chemicals of unknown carcinogenicity)。这一类有机化合物包括未曾按照公认准则进行完善致癌试验的有机化合物，一般认为仅在实验条件范围内无致癌作用，但作为非致癌物没有被鉴定过的有机化合物。

第五类，Ames 试验致突变性物质(Ames test mutagenicity)。对每个化学物质的沙门氏突变菌株阳性资料和各种试验条件进行了评价，属于这一类物质有 47 种，如丙烯腈、苯胺、溴仿、溴代甲烷、二氯甲烷、苯并(a)芘等。

## 1.2 水中有机污染治理技术

尽管水中有机污染物含量比较低微，但这些物质尤其是微量优先污染物的难

降解性、生物积累性和“三致”作用，对人的健康有很大影响，而且常规的水净化工艺又很难将其去除。因此，对水中有机污染物的研究，引起各国学者的广泛重视。

目前，水中有机物处理方法比较多，从处理工艺的手段主要分为以下三种：

(1) 物理方法 这一类主要包括吸附法和膜法等。利用活性碳等吸附剂是去除水中有机污染物常用技术，其中活性炭为代表的吸附工艺是目前完善常规处理工艺的去除水中有机污染物最成熟的技术之一。膜法包括反渗透(RO)、超滤(UF)、微滤(MF)和纳滤(NF)等，能有效去除水中嗅味、色度、消毒副产物前体及其它有机物和微生物。近年来，膜法在美国受到高度重视，特别由于其对消毒副产物的良好控制，被 EPA 推荐为最佳工艺之一。不过，膜法的投资和运行费用太高，很难大规模地推广应用。

(2) 化学方法 化学法是利用化学反应的作用，氧化分解水中的有机污染物。所用氧化体系种类很多，主要包括臭氧化、 $KMnO_4$  氧化法、 $H_2O_2$  和  $ClO_2$  法、湿式氧化等。臭氧的研究和应用最多，它对于水体中病毒的灭活十分有效，同时臭氧的使用可改善混凝效果，氧化部分溶解性有机物，但是臭氧的氧化很难达到完全矿化的程度，过程中对紫外光有强吸收的大分子往往被氧化成小分子。这些小分子物质在后续过程中易于形成一些有毒有害的副产品。臭氧化法在实际应用中的不利因素有：需要现场通过高压放电制备，设备复杂，成本高；臭氧在水中存在时间很短，一般不超过 30 min，不能提供长时间氧化和消毒效果。

(3) 生物方法 水中有机污染物又分为可生物降解性有机物和难生物降解性有机物。对于可生物降解有机物，可以利用微生物将其分解成稳定的无机物。包括生物活性炭、生物塔滤、生物接触氧化、生物流化床、生物转盘等几种形式。生物处理对原水中的有机污染物、氨氮、亚硝酸氮以及铁、锰等能有效除去，并明显改善饮用水中的色、嗅、味。生物处理工艺设在沉淀工艺之后，可以降低后续处理的负荷，延长过滤或活性炭吸附等物化处理工艺的使用周期，最大可能地发挥水处理工艺的整体作用，降低水处理费用。

### 1.3 研究背景

高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes, AOPs)是近年发展起来的备受人们关注的一种有机污染物氧化去除新技术，它是指利用反应中产生的强氧化性的羟基自由基作为主要氧化剂氧化分解和矿化水中有机物的氧化方法。与其它氧化法相比，高级氧化具有如下特点：产生大量非常活泼的 OH 自由基，并诱发后面的链反应；OH 自由基无选择性地直接与废水中的有机污染物反应将其降解为二氧化碳，水和无机盐；它既可作为单独处理，又可与其它处理过程相匹配，如作为生化处理的前、后处理，可降低处理成本。高级氧化技术有很多种，主要包

括 Fenton 试剂 ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )、光-Fenton、 $\text{O}_3/\text{UV}$ 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{UV}$  等。高级氧化技术被认为是最有发展前景的技术之一，因此本论文选择高级氧化技术为研究对象，研究有机污染物的氧化去除规律，为其在今后水处理中的实际应用奠定基础。所选目标化合物主要为硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉等。这些化合物的来源及对人体健康的影响评价如下：

硝基苯是一种剧毒化学品，属于我国确定的 52 种优先控制的有毒化学品中的一种。它具有致癌、致突变性或生殖毒性，且不可生物降解。它在环境中主要来源于杀虫剂、除草剂的残留物和染料工业的中间产物，国家对其排放有严格的标准<sup>[10]</sup>。硝基苯属于生物难降解物质，所以不能直接用生化方法进行处理。

硝基酚类化合物通常用于生产杀虫剂、炸药、染料及皮革等工业中，是工业废水中常见的有毒难降解的有机物<sup>[11]</sup>。4-硝基苯酚是美国 EPA 公布的有害并优先控制的污染物之一，对中枢神经系统、肝脏、肾脏及血液有损害作用。对 4-硝基苯酚废水的净化比较困难，因为硝基官能团的存在使其化学和生物稳定性增加。研究表明，这些污染物在好氧降解下不受影响<sup>[12]</sup>，厌氧条件下会产生致癌的亚硝基及羟胺化合物<sup>[13]</sup>。

喹啉是典型的氮杂环化合物，具有潜在的致畸和致癌性<sup>[14]</sup>，广泛存在于一些天然产物、煤焦油、石油中。作为溶剂和原料，喹啉在化工、医药等行业中用途很广。喹啉结构中含有氮杂环，其水溶性远高于相应的芳香族化合物，由于工业废水、废弃物的排放，喹啉已成为土壤和地下水中常见的污染物<sup>[15]</sup>。

报道表明，高级氧化技术包括 Fenton、光-Fenton 及  $\text{TiO}_2$  光催化等对硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉这三种含氮芳香化合物可以进行降解<sup>[16-21]</sup>。不过，到目前为止，还没有  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解这三种化合物的系统研究的报道，而且文献调研也表明国内对  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系研究的很少。因此论文以硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉为目标化合物，对  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解有机物的动力学及机理进行研究，同时也探讨了非均相高级氧化技术—光电催化反应在去除水中有机污染物的应用。

## 1.4 研究内容

论文主要包括以下内容：

(1) 高级氧化技术在水的有机污染控制中应用的文献调查与评述

在系统调查国内外文献资料的基础上，分析各种高级氧化技术的氧化特性，介绍高级氧化技术在有机污染控制方面的发展现状。

(2)  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  高级氧化技术处理水中硝基苯、4-硝基苯酚、喹啉的实验研究

研究不同影响因素对  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解水中有机污染物的作用，对有机污染物降解动力学进行分析；对降解产物进行鉴定分析，并讨论有机物的氧化机理。

(3) 光电催化技术处理水中有机污染物的研究

光电催化技术是一种新近发展起来的高级氧化技术。在前人的研究基础上，把三维电极氧化技术与光催化技术相结合，并建立了一种新型光电催化反应器，以喹啉和染料作为目标化合物，对光电催化降解有机物效率进行了研究，考察了不同操作参数对光电催化降解动力学的影响。

## 参考文献

- [1] 万本太. 中国水资源的问题与对策. 环境保护, 1999, 7, 30-32.
- [2] 朱惠刚. 地面水中有毒有机污染物研究进展. 环境卫生学进展. 北京: 人民卫生出版社, 1987, 77-92.
- [3] Characklis W.G. Bacterial regrowth in distribution systems. In Proc. AWWA., Denver, Colo, 1988.
- [4] 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999.
- [5] 朱振岗. 饮用水有机污染物致癌危险性研究进展. 环境卫生学进展. 北京: 人民卫生出版社, 1987, 67-76.
- [6] 张尤恩. 松花江有机污染源筛选及其治理措施效果的环境医学研究. 中国环境科学, 1992, 2, 127-130.
- [7] 李东, 吴惠勤, 黄芳, 林晓珊. 珠江广州河段水中有毒有机污染物的 GC-MS 分析. 分析测试学报, 2002, 3, 86-88.
- [8] Barcelona M., Wehrmann A., Keely J.F., Pettyjohn W.A. Contamination of groundwater: prevention, assessment., restoration. Pollution Technology Review No.184. New York: Noyes Data Corp., 1990, 600.
- [9] 刘兆昌, 聂永丰, 朱锟. 地下水系统的污染与控制. 北京, 环境出版社, 1991, 582.
- [10] 王连生. 环境健康化学. 北京: 科学出版社, 1994, 61~67.
- [11] List of worldwide hazardous chemical and pollutants, the forum for scientific excellence, J.B. Lipincot Co., Ed., New York, 1990.
- [12] Ishag M.I.O., Moseley P.G.N. Effects of UV light on dilute aqueous solutions aqueous solutions of m- and p-nitrophenol. Tetrahedron, 1977, 33, 3141-3144.
- [13] O'Connor O.A., Young L.Y. Toxicity and anaerobic biodegradability of substituted phenols under methanogenic conditions Environ. Toxicol. Chem., 1989, 8, 853-862.
- [14] Wolff ME. Burger's medicinal chemistry. 4<sup>th</sup> ed. John Wiley&Sons, Inc., New York, 1979.
- [15] Thomsen A.B., Henriksen K., Gron C., Moldrup P. Sorption, transport and degradation of quinoline in unsaturated soil. Environ. Sci. Technol., 2000, 33,

2891-2898.

- [16] Conteras S., Rodriguez M., Chamarro E., Esplugas S. UV- and UV/Fe(III)-enhanced ozonation of nitrobenzene in aqueous solution. *J. Photobio. A*, 2001, 142, 79-83.
- [17] Makarova O.V., Rajh T., Thurnauer M.C. Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photochemical reduction of nitrobenzene. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, 4797-4803.
- [18] Oturan, M. A., Jose Peiroten, Pascal Chartrain and Aurel J. Acher. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, 3474-3479.
- [19] Chen Dingwang and Ray, A. K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO<sub>2</sub> suspension. *Wat. Res.* 1998, 32(11), 3223-3234.
- [20] Nedoloujko A.; Kiwi John. Parameters affecting the homogeneous and heterogeneous degradation of quinoline solution in light-activated processes. *J. Photobio. A: Chem.*, 1997, 110, 149-157.
- [21] Cermenati L., Pichat P., Guillard C., Albini A. Probing the TiO<sub>2</sub> photocatalytic mechanism in water purification by use of quinoline, Photo-Fenton generated OH radical and superoxide dismutase. *J. Phys. Chem.*, 1997, B101, 2650-2658.

## 第二章 均相高级氧化技术发展及研究动态

对被污染的地表水、地下水以及含有生物或非生物降解的有机物废水进行化学处理，可以消除水中这些人为污染引起的有害物质，从而改善饮用水水资源质量。近年来发展起来的高级氧化技术，在处理受有机污染的水体中有着广泛的应用前景，这是因为高级氧化技术能把有机物完全转化为水和二氧化碳，并且对绝大部分有机物都有效，所用氧化剂最终分解为无害物质。目前，高级氧化技术在水处理中的应用的研究十分活跃，本章对均相高级氧化技术尤其是 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系研究现状作较为详细的介绍。

### 2.1 高级氧化技术概述

#### 2.1.1 高级氧化技术概念的提出

1894 年，Fenton 发现 Fe<sup>2+</sup> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合后可以产生·OH 自由基，·OH 自由基可以强烈促进苹果酸的氧化<sup>[1]</sup>。可以说，Fenton 为高级氧化法谱写了序言。1935 年 Weiss 提出 O<sub>3</sub> 在水溶液中可与 OH<sup>-</sup> 反应生成·OH 自由基<sup>[2]</sup>，1948 年 Taube 和 Bray 在实验中发现 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在水溶液中可离解成 HO<sub>2</sub><sup>-</sup>，并诱发产生·OH 自由基，随后 O<sub>3</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 组合的高级氧化技术被发现。20 世纪 70 年代，Prengle、Cary 等率先发现光催化可产生·OH 自由基，从而开始了光催化高级氧化的应用研究<sup>[3-4]</sup>。

Hoigne 较早系统地提出高级氧化技术和机理<sup>[5]</sup>，他认为高级氧化法及作用机理是通过不同途径产生·OH 自由基的过程。羟基自由基·OH 一旦形成，会诱发一系列的自由基链反应，攻击水体中的各种污染物，直至降解为二氧化碳、水和其他矿物盐。因此，可以说高级氧化技术是以产生·OH 自由基为标志。近 20 多年，各种高级氧化法被发现并迅速在水处理中获得应用。

#### 2.1.2 高级氧化技术特点

·OH 自由基与其它常用氧化剂的标准电极电位如表 2.1 所示<sup>[6]</sup>。可以看出，除氟外，·OH 自由基比其它氧化剂具有更高的标准电极电位，因此具有更高的氧化能力。

高级氧化技术区别于其它氧化方法的特点在于以下几方面：①反应过程中产生大量·OH 基；②反应速度快，多数有机物在此过程中的氧化速率常数可达 10<sup>6</sup>

$-10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 部分有机物氧化速率常数见表 2.1 所示<sup>[7]</sup>; ③适用范围广, 较高的氧化电位使得·OH 几乎可将所有有机物氧化直至矿化; ④反应条件温和, 通常对温度和压力无要求; ⑤可诱发链反应, 由于·OH 的电子亲和能为 569.3 kJ, 可将饱和烃中的 H 拉出来, 形成有机物的自身氧化, 从而使有机物得以降解; ⑥可与其他处理技术联用, 特别是可作为生物处理过程的预处理手段, 难生物降解的有机物在经高级氧化技术处理后其可生化性大多可以提高, 从而有利于生物法的进一步降解; ⑦操作简单, 易于设备化管理。

表 2.1 ·OH 与常用氧化剂的标准电极电位<sup>[6]</sup>

氧化剂	还原半反应	标准电极电位 $E^0(\text{v})$
$\text{F}_2$	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{HF}$	3.06
·OH	$\text{OH}^\bullet + e^- \rightarrow \text{OH}$	2.80
$\text{O}_3$		
酸性	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
碱性	$\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}$	1.24
$\text{H}_2\text{O}_2$		
酸性	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
碱性	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 3\text{OH}$	0.85
$\text{ClO}_2$	$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}$	1.71
$\text{MnO}_4^-$		
酸性	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.49
碱性	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}$	0.58
$\text{Cl}_2$		
酸性	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1.49
碱性	$\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}$	0.90
$\text{O}_2$		
酸性	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
碱性	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}$	0.40

表 2.2 饮用水中常见有机污染物与羟基自由基的反应速率常数<sup>[7]</sup>

有机物	反应速率常数 ( $M^{-1} s^{-1}$ )	有机物	反应速率常数 ( $M^{-1} s^{-1}$ )
二溴甲烷	$(9.0 \pm 3.0) \times 10^7$	甲氧氯	$2.0 \times 10^{10}$
二氯甲烷	$(9.9 \pm 0.2) \times 10^7$	六氯环戊二烯	$(8.8 \pm 3.7) \times 10^8$
三氯甲烷	$(5.0 \pm 0.3) \times 10^7$	林丹	$(5.8 \pm 1.9) \times 10^8$
三溴甲烷	$(1.3 \pm 0.6) \times 10^8$	异狄氏剂	$(2.7 \pm 0.7) \times 10^8$
四氯化碳	$< 2.0 \times 10^6$	氯丹	$8.0 \times 10^9$
1, 1, 2-三氯乙烷	$(1.3 \pm 0.4) \times 10^8$	毒杀芬	$8.0 \times 10^8$
1, 2-二氯丙烷	$(3.8 \pm 1.9) \times 10^8$	莠去津	$(2.6 \pm 0.4) \times 10^9$
1, 2-二溴-3-氯丙烷	$(3.2 \pm 0.4) \times 10^8$	西马津	$(2.8 \pm 0.2) \times 10^9$
环氧氯丙烷	$2.9 \times 10^8$	草不绿	$7.0 \times 10^9$
2-溴乙醇	$(3.5 \pm 2.3) \times 10^8$	虫螨威	$7.0 \times 10^9$
己二酸乙酯	$(3.0 \pm 0.8) \times 10^9$	五氯苯酚	$4.0 \times 10^9$
邻苯二甲酸二甲酯	$4.0 \times 10^9$	毒莠定	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^9$
邻苯二甲酸二乙酯	$4.0 \times 10^9$	涕灭威	$(8.1 \pm 1.1) \times 10^9$
1, 2, 4-三氯苯	$4.0 \times 10^9$	芳草枯	$(7.3 \pm 0.3) \times 10^8$
1, 2, 3-三氯苯	$4.0 \times 10^9$	草甘膦	$(1.8 \pm 0.5) \times 10^8$
p-氯苯	$4.0 \times 10^9$	杀草快	$(8.0 \pm 1.8) \times 10^9$
m-氯苯	$5.5 \times 10^9$	2, 4-D	$5.0 \times 10^9$
o-氯苯	$4.0 \times 10^9$	PCB	$(4.3 \sim 8) \times 10^9$
1, 1, 1-三氯-2-甲基-2-丙醇	$(2.7 \pm 0.5) \times 10^8$	2, 3, 7, 8-四氯英	$4.0 \times 10^9$
		二苯并对二噁英	

### 2.1.3 高级氧化技术机理

高级氧化技术反应机理的一般特征是有机物与高级氧化技术体系中产生的·OH 反应生成有机自由基，有机自由基与氧分子碰撞生成过氧化物自由基，这些有机自由基进一步发生分解，或与其它自由基反应生成一系列中间产物或最终被矿化为水、二氧化碳和无机盐。作用机理包括如下几种反应类型<sup>[8]</sup>：

#### (1) 氢的脱除



#### (2) 双键或三键的加成



(3) 电子转移



上述反应中产生的有机自由基又可发生如下反应:

2) 聚合反应



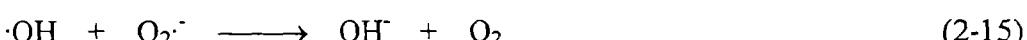
3) 与氧分子反应  $\text{RO}_2\cdot$



## 2.2 Fenton 试剂体系

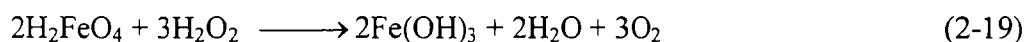
1894 年, Fenton 发现, 在酸性条件下,  $\text{Fe}^{2+}$  离子与  $\text{H}_2\text{O}_2$  同时存在时强烈促进苹果酸的氧化<sup>[1]</sup>。进一步的研究表明,  $\text{Fe}^{2+}$  离子与  $\text{H}_2\text{O}_2$  联用(即 Fenton 试剂)对很多有机物都是一种有效的氧化剂。Fenton 试剂早期研究主要是在有机合成领域, 20 世纪 60 年代, Eisenhauer 才开始利用 Fenton 试剂处理废水中的苯酚和烷基苯, 并取得了较理想效果<sup>[9]</sup>。自此, Fenton 试剂在工业废水处理中的应用研究受到普遍重视。

Fenton 试剂发现以来, 众多科研人员对其反应机理进行了详细研究。一般认为, 当 pH 足够低时, 在  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用下, 过氧化氢就会分解产生  $\cdot\text{OH}$ , 从而引发一系列的链反应。Fenton 试剂在水处理中的作用主要包括对有机物的氧化和混凝两种作用。Fenton 体系反应机理为<sup>[10-11]</sup>:



当溶液 pH 值调至碱性并有  $\text{O}_2$  存在时, 会有如下反应发生:





在一定酸度下,  $\text{Fe(OH)}_3$  以胶体形态存在, 具有凝聚、吸附性能, 可除去水中部分悬浮物和杂质。

Fenton 试剂能在不同程度上去除水体中的有机污染物, 如在用 Fenton 试剂氧化饮用水中的四种三卤甲烷的动力学和机理研究中发现<sup>[12]</sup>: pH=3.5 时对不同浓度的溴仿来说,  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  最佳剂量比为 3.7-1.9 mM。不同起始浓度的溴仿在 3 min 时降解率达 65-85%, 降解动力学符合准一级动力学; 实验中发现氯仿未发生降解。Lin 等首次采用 Fenton 试剂对表面活性剂废水进行了处理, 研究了 pH、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  的量及温度对两种阴离子表面活性剂 ABS 和 LAS 去除影响<sup>[13]</sup>。实验表明该体系的最佳运行条件为: 90 mg/L  $\text{FeSO}_4$ , 60 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH 为 3 左右, 运行 50 min 后两种活性剂的去除率为 95% 以上。Arnold 等人研究了 Fenton 试剂降解艾氏剂的最佳反应条件: 当 2.69 mM  $\text{FeSO}_4$  与 2.69 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  以 1:1 充分混合时, 30 s 内 140  $\mu\text{M}$  的艾氏剂得以降解<sup>[14]</sup>。Lu 等人<sup>[15]</sup>研究了 Fenton 试剂降解杀虫剂 Dichlorvos, 发现降解分两阶段进行, 第一阶段是  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  使有机物快速分解; 第二阶段, 是在  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  作用下, 有机物较慢速度分解。Kuo 为全面考察 Fenton 试剂对染料废水的脱色能力, 挑选出可以覆盖常用染料 90% 的代表性化合物用模拟溶液进行脱色处理, 所选染料分别为分散染料、活性染料、直接染料、酸性染料和碱性染料<sup>[16]</sup>。结果表明, 脱色反应的最佳 pH 值在 3.5 以下, 此时 COD 平均去除率在 90% 左右、色度去除率大于 97%; 温度对脱色速率影响很大, 温度越低脱色所需时间越长。此外, Kuo 等还对 Fenton 试剂的作用原理作了新的分析, 认为在氧化还原作用之外凝聚作用也应考虑。利用 Fenton 试剂还可降解许多环境污染物, 包括氯苯、硝基苯和硝基酚、多氯联苯和四氯乙烯等<sup>[17-19]</sup>。

常规的 Fenton 试剂存在两个缺点: 一是不能充分矿化有机物; 二是  $\text{H}_2\text{O}_2$  的利用率不高。为此人们把紫外线引入 Fenton 体系, 形成了光/Fenton 法。该系统具有明显的优点是: 可降低  $\text{Fe}^{2+}$  的用量, 保持  $\text{H}_2\text{O}_2$  较高的利用率, 这是因为铁离子催化分解过氧化氢主要通过  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  之间的相互转化而进行。由于反应(2-6)的速率远大于反应(2-10)的速率<sup>[20]</sup>, 因此, 反应过程中  $\text{Fe}^{2+}$  很快被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 而三价铁的存在形态与 pH 关系很大, 在 pH 等于 3 左右, 三价铁主要以  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  离子形式存在<sup>[21]</sup>。三价铁的羟基络子吸收紫外光生成 OH 自由基和亚铁离子的反应方程式如下<sup>[22]</sup>:



提高  $\text{Fe}^{2+}$  浓度有利于反应(2-6)的进行, 这对加速过氧化氢的分解是有利的。

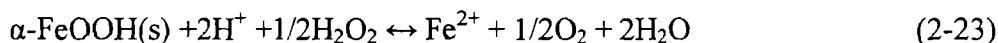
反应(2-20)中生成的 OH 自由基可直接加入到过氧化氢分解的链反应中去，促进过氧化氢分解，也可直接氧化有机物<sup>[23]</sup>。同时，紫外光和亚铁离子对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 催化分解存在协同效应，即 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解速率远大于 Fe<sup>2+</sup>或紫外光催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解速率的简单加和，这主要是由于铁的某些羟基络合物可发生光敏化反应生成 OH 自由基。当有光辐照如紫外光参与时，Fenton 类试剂氧化性能有所改善，尤其是污染质浓度较高的水溶液<sup>[24-25]</sup>。

Fenton 及光/Fenton 体系中加入某些络合剂如 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>、EDTA 等，可增加有机物的氧化去除效果。如 UV-Vis-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 草酸铁络合物体系与 UV/Fenton 相比其优越性主要表现在两个方面<sup>[26-29]</sup>，一是具有极强的利用紫外线和可见光的能力；二是羟基自由基的产率高，Fe<sup>3+</sup>与 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>可形成 3 种稳定的草酸铁络合物 Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup>、Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>、Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup>，它们都具有光化学活性，其中以 Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>3-</sup>的光化学活性最强，在水处理中发挥主要作用。草酸铁络合物吸收紫外和可见光辐射，反应生成 Fe(II)，Fe(II)与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>发生 Fenton 反应生成羟基自由基，草酸铁络合物可在一定程度上循环利用。Marianne 研究了模拟日光光照下，草酸盐对 Fenton 体系氧化阿特拉津的影响<sup>[24]</sup>。结果显示，草酸盐的浓度与 pH 在很大程度上影响着阿特拉津的降解。当草酸盐浓度较大时，阿特拉津的降解速率也较快。当没有草酸盐存在时，阿特拉津仅在 pH<4.1 发生降解，且降解速率慢。这是因为草酸与铁形成的络合物平衡控制着溶液中铁的形态分布，对溶液的 pH 值也有一定的影响，同时作为·OH 捕获剂的草酸也影响着体系的氧化效率。李太友等以 400w 高压汞灯为紫外光源，以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-草酸铁络合物为光氧化剂，对氯仿水溶液进行光降解实验研究<sup>[30]</sup>。结果表明，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/草酸铁络合物法可迅速使氯仿光解脱氯，氯仿在该体系中的降解速率明显快于在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/草酸铁络合物体系中的降解速率。

近期的研究表明，利用 Fe(III)、Mn(II) 等均相催化剂以及铁粉、石墨、铁锰氧化物、含水层物质等非均相催化剂同样可使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解产生·OH，达到氧化去除有机污染物的效果<sup>[31-33]</sup>。当用 Fe(III)代替 Fe(II)时，由于 Fe(II)是现场产生的，可以减少·OH 被 Fe(II)还原的机会，从而大大提高·OH 的利用效率，除上述 Fenton 体系中反应外，该体系中 Fe<sup>3+</sup>还有如下反应：



Lu 研究了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在针铁矿存在时氯代苯酚的氧化<sup>[34]</sup>。结果表明，针铁矿粒径、浓度、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>对 2-氯酚氧化有影响，氧化速率随着矿物粒径的减小而增加，加入 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>可显著增加氧化速率。针铁矿与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 联用可有效氧化有机物，这是因为针铁矿表面的催化作用及 Fe<sup>2+</sup>的产生，产生机理为<sup>[35]</sup>：



此外，也有将电化学过程和 Fenton 氧化综合运用的报道。这些报道大致可以分为三类<sup>[36]</sup>。第一类，EF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 法，又称阴极电 Fenton 法，即将氧气喷射在石墨、多孔碳、阴极碳上，失去两个电子而产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 并与 Fe<sup>2+</sup>发生 Fenton 反应，该法的缺点在于，酸性条件下产生的电流很小。第二类，EF-Feox，又称牺牲阳极法，Fe<sup>2+</sup>通过氧化阳极产生；最后一类即 FSR(Fenton 污泥循环系统)，该法包括 Fenton 反应器和一个将氢氧化铁污泥转化成二价铁离子的电池。Lin 等的研究发现<sup>[37]</sup>，电-Fenton 法能大大提高垃圾渗沥液废水处理中的 COD 去除率。在 pH 值为 4 时，几乎将其变成无色。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在最佳投加量 750 mg/L 时，30 min 内达到了很好的 COD、色度、NH<sub>3</sub>-N、P 的去除率。

大量实验研究表明 Fenton 试剂或类 Fenton 体系可以用于分解很多有机物如五氯酚、酚、三氯乙烯、偶氮类染料、硝基酚、2,4-D、氯苯、芳香胺、三卤甲烷、米吐氯、甲基对硫磷、表面活性剂等。影响 Fenton 试剂反应的主要参数包括溶液的 pH 值，停留时间，温度，过氧化氢的浓度以及 Fe<sup>2+</sup>的浓度等。

### 2.3 UV/O<sub>3</sub> 体系

O<sub>3</sub>/UV 法始于 70 年代，主要是针对有毒有害且无法生物降解的有机污染物的处理，80 年代以来，研究范围扩大到饮用水的深度处理。这种方法的氧化能力和反应速率都远远超过单独使用 UV 或臭氧所能达到的效果，其反应速率是臭氧化法的 100~1000 倍，Prengle 和他的合作者在实验中首先发现了 O<sub>3</sub>/UV 系统可显著地提高有机物的降解速率，大大降低其 COD 和 BOD<sup>[3]</sup>。多氯联苯、六氯苯、三卤甲烷和四氯化碳等难降解污染物不与臭氧反应，但在 O<sub>3</sub>/UV 联合作用下它们均可被迅速氧化，此法已被美国环保局鉴定为处理多氯联苯的最有效技术。

目前对 O<sub>3</sub>/UV 氧化机理有很多研究，提出的反应机理尚不一致，主要有两类，一类是 Okabe 提出的反应机理<sup>[38]</sup>：



Peyton 和 Glaze 则认为 O<sub>3</sub>/UV 过程首先生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在光的诱导下产生羟基自由基，反应机理如下<sup>[39]</sup>：

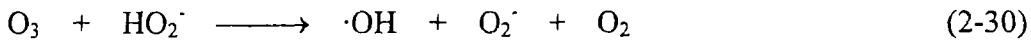
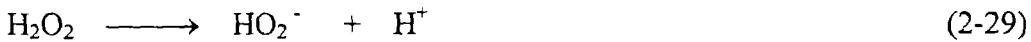


薛向东研究了三硝基甲苯(TNT)在 UV、O<sub>3</sub> 及 UV/O<sub>3</sub> 的氧化时发现<sup>[40]</sup>, UV/O<sub>3</sub> 情况下 TNT 的降解率最高。吕锡武的研究表明<sup>[41]</sup>, 自来水中苯、甲苯、乙苯在用 O<sub>3</sub>/UV 氧化 1h 后浓度均降至检测限以下, 三氯甲烷、四氯化碳经 2h 处理后去除率达 90% 以上, 自来水中 169 种有机物经 2h 处理后去除率达 65% 以上, 致突变试验证实水质由强阳性转为偏阴性。张辉等用该法对水中的对硝基酚进行了降解<sup>[42]</sup>。Sierka 等利用 3.8 L 的半间歇式反应器对腐殖酸 TOC 的降解进行了研究, 在 pH=7.0 和 T=20℃ 的条件下, 20 min 内投加臭氧 160 mg 能使 TOC 的降解率达到 87%; Wenzel 利用 O<sub>3</sub>/UV 系统处理垃圾填埋场渗滤液, 被证明是一种有效的方法, 在反应时间内, 能去除 100% 的酚和烃类, 23%~96% 的联苯及至少 74% 的呋喃和二氧杂芑<sup>[43-44]</sup>。Gurol 等在三个 pH 值 2.5、7.0 和 9.0 条件下, 用 O<sub>3</sub>/UV、O<sub>3</sub>、UV 分别氧化酚类化合物。结果表明, 在酸性条件下, 臭氧是主要的氧化剂, 中性及碱性时氧化是按自由基反应模式进行, 酚及 TOC 的去除率随 pH 值升高而升高, 三种方法的处理效果为 O<sub>3</sub>/UV>O<sub>3</sub>>UV<sup>[45]</sup>。O<sub>3</sub>/UV 技术在饮用水深度处理和难降解有机废水的处理中具有良好的应用前景, 但建设投资大、运行费用高限制了它的应用。

## 2.4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub> 体系

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub> 体系是在饮用水中应用最广泛的高级氧化技术, 因为只需对常规的臭氧处理技术进行简单的改进, 即向臭氧反应器中加入过氧化氢即可<sup>[7]</sup>。日本在 70 年代末开始研究 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 处理高浓度的有机废水, 美国在 80 年代将其用于处理城市污水中挥发性有机物。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 O<sub>3</sub> 相互作用产生·OH 的机理为<sup>[46-47]</sup>:



臭氧本身具有极强氧化性, 通过氧化能去除大量有机物, 但对某些卤代烃及农药等有机物氧化效果比较差, 将臭氧与过氧化氢结合使用可大大提高氧化效率。例如, O<sub>3</sub> 在 pH=2 时氧化氯苯速率很慢, 其动力学速率常数为 0.06~3 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup><sup>[48]</sup>。但用 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化时, 降解效率能得到很大提高, 动力学速率常数平均为 4~5×10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 对农药久效磷也具有很好去除效果, 20 min 内久效磷去除率达 95% 以上, 并观察到有 CO<sub>2</sub> 生成, 同时检出了硝酸根和磷酸根。Nelieu 等在

一个 10 L 循环式反应器中，引入臭氧的速度为 1 L/min，过氧化氢浓度为  $11.8 \times 10^{-5}$  mol/L，对  $0.46 \times 10^{-5}$  mol/L 阿特拉津氧化机理进行了研究<sup>[49]</sup>。他们采用了一种新的固相萃取技术对先前没有鉴定出的中间产物进行了分析，并且就加入臭氧的条件、 $O_3/H_2O_2$  的比值、溶液 pH 值以及  $HCO_3^-$  离子的存在对中间产物形成的影响进行了对比，发现 ammeline(2,4-diamino-6-hydroxy-s-triazine) 是主要终端产物，同时也有 2-氯-4,6-二氨基-s-噻吩出现，二者含量比与体系中羟基含量有关。

王莉莉<sup>[50]</sup>等用该法处理含磺酸基团的萘系染料中间体废水。对 COD 约为 1600 mg/L 的某高浓度染料中间体废水用 5.1 g/L  $O_3$  和 2.0 g/L  $H_2O_2$  进行处理，可达到约 60% 的 COD 和色度去除率并使 BOD/COD 的比值超过 0.3，为后续生化处理创造了条件。杨志华等<sup>[51]</sup>用该法氧化处理染料中间体 H 酸和 1-氨基蒽醌生产废液，发现该法处理不仅提高了废水的絮凝处理效率而且提高了其生物降解性。

$O_3/H_2O_2$  对工业废水的处理也具有一定效果。Beltran 等研究发现<sup>[52]</sup>， $O_3/H_2O_2$  在处理西红柿加工厂废水时 COD 降解速率有较大提高，当 pH 为 6 时，COD 的降解率为 86%，但对于酒厂废水在过氧化氢存在条件下几乎不能提高氧化速率。

饮用水中微有机污染物的去除目前主要集中在对地下水中卤代烃的处理上。1986 年 Aeita 等人用  $O_3/H_2O_2$  对 San Fernando 受 TCE 和 PCE 污染的地下水进行了中试实验<sup>[53]</sup>，结果表明过氧化氢与臭氧的联合使用，可提高臭氧进入水中的质量迁移，提高因子为 1.7，而且 TCE、PCE 去除率为 95% 时所需要的臭氧量，仅是单独用臭氧处理时所需臭氧量的 56—64%。Duguet<sup>[54]</sup>对用  $O_3/H_2O_2$  去除饮用水中微量污染物开展了研究，他分别对地下水中苯化合物、邻二氯硝基苯、2-甲基异丁醇以及地下水中三氯乙烯和四氯乙烯进行了实验，取得了较好效果。

与用 UV 高级氧化法相比， $O_3/H_2O_2$  不需要 UV 使分子活化，因此该方法的一个主要优点就是在浊度较高的水中仍然运行良好。

## 2.5 UV/ $H_2O_2/O_3$ 体系

UV/ $H_2O_2/O_3$  对有机物的降解利用了氧化和光解作用，包括  $O_3$  的直接氧化， $O_3$  和  $H_2O_2$  分解产生的自由基羟基的氧化，目标有机化合物的直接光解，以及  $H_2O_2$  光解和离解作用。这些机理在氧化有机物时的相对重要性取决于各种运行参数如 pH、UV 光强和波长范围、氧化剂之间及与有机物的比值均有关。该体系的产生·OH 机理与 UV/ $O_3$ ，UV/ $H_2O_2$ ， $H_2O_2/O_3$  产生·OH 机理类似，但具体机理尚未见报道。

Zeff 在 1988 年申请了 UV/ $H_2O_2/O_3$  去除许多有机物的专利<sup>[55]</sup>。对含 200 ppm 甲醇溶液在 30 min 内能使其 DOC 去除 97%；用该方法处理受氯甲烷、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷，1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、苯、氯苯、甲苯等污

染的地下水，60 min 内 TOC 去除率达 98%。对比实验也显示，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 比单独使用 UV、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 及其两者组合的氧化体系更有效。Lewis 等在处理受 VOC、苯、甲苯、乙苯、二甲苯等污染的地下水的实验中，研究了 O<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 流速、UV 辐照能对降解效率的影响，发现 VOC 降解率达 98%，芳香化合物几乎完全降解。

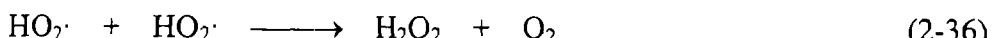
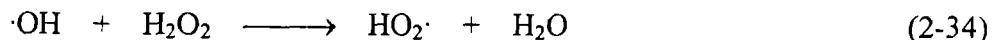
臭氧化或高级氧化技术可以增加纺织废水中有机物的生物可降解性，将其与生物处理相合是纺织废水处理的推荐方法。Ledakowicz 研究了氧化法与生物处理相结合对纺织废水的处理，就不同氧化剂浓度对后续生物处理中微生物生长的影响进行了实验<sup>[56]</sup>，发现 O<sub>3</sub>/UV 和 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 是最佳的生物预处理技术，高级氧化技术对微生物损害仅为 10%。

垃圾填埋场的淋滤液中含有大量有毒有害物质，其中生物难降解有机物占有很大比例，高级氧化法是去除垃圾淋滤液中有机物的很好方法。Wenzel 利用高级氧化技术对含高浓度的氯酚、多环芳烃、PAHs 等有毒有机物垃圾淋滤液进行了处理，发现 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 与 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 相比，TOC 的去除率能提高 10-20%<sup>[57]</sup>。有资料表明，垃圾淋滤液经生物处理后仍存在大量有机物质，其中 COD 含量仍高达 1290 mg/L，TOC 为 378 mg/L，TOX 为 1.3 mg/L<sup>[58]</sup>。在用高级氧化技术处理后，运行结果显示 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 是去除 TOX 的最有效方法，COD 和 TOC 的去除率分别为 83%、69%。

## 2.6 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系

### 2.6.1 ·OH 产生机理

过氧化氢在紫外光( $\lambda < 400\text{nm}$ )的照射下，发生如下反应<sup>[59-60]</sup>：



UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中，每一分子 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可产生两个·OH，具有比 Fenton 试剂更好的费用-效益比。与其它方法如 Fenton 试剂、吸附法相比，该体系不仅能有效氧化去除水中有机污染物而且不会引入新的杂质造成二次污染，也不需要进一步的后续处理，符合现代水处理技术的要求。

### 2.6.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的应用

过氧化氢在紫外光照下能产生比单独用过氧化氢或紫外光更强的有机物去

除能力。氯代酚类化合物的处理实验表明<sup>[61]</sup>, 当所采用光的波长>290 nm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为 55 mg/L 时, 2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚去除效果均可得到提高。其中三氯酚最具反应活性, 处理 3h 后, 去除率能达 100%。农药阿特拉津的氧化实验发现<sup>[62]</sup>, 在不到 15 min 的时间内, 阿特拉津的降解率可望达到 99%。国内外对用过氧化氢和紫外光相结合的方法去除饮用水中三氯甲烷进行了试验研究<sup>[63-64]</sup>。实验表明过氧化氢在 UV 激发下能产生具有强氧化性的·OH 自由基, 从而去除饮用水中三氯甲烷, 同时减少饮用水中总有机碳含量, 使水质进一步提高。该体系对饮用水中三卤甲烷的前驱物—腐殖酸具有很好的去除效果。Wang 等发现<sup>[65]</sup>, UV 光解在腐殖酸降解中起着重要作用, 当有少量过氧化氢存在时, 腐殖酸光解效率增加。

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在受污染地下水的净化中也有应用, 尤其是在北美<sup>[66-67]</sup>。利用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理受四氯乙烯污染的地下水实验表明, 地下水中四氯乙烯的浓度为 76-227 μg/L 时, 用 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理可达到 97.3-99%的去除率, 氧化法的费用与活性炭相当。对地下水中三氯乙烯的去除也有报道, 水中三氯乙烯的量从 3000-4000 μg/L 减少到 0.68-0.83 μg/L, 去除效果令人满意。Hager 等对受有害脂肪化合物污染的地下水的中试试验表明<sup>[68]</sup>, 在不到 60 分钟的处理时间内, 初始浓度为 1~9000 mg/L 的污染物降低到允许浓度以下。

此外, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对减小有机污染物的毒害作用、改善其生物可降解性也有很大帮助<sup>[69-70]</sup>。Ho<sup>[71]</sup>发现, 五氯酚处理后, 随着五氯酚或总有机氯的减少, 溶液毒性也减少, 表明五氯酚在处理过程中没有明显浓度的有毒中间物产生, 或有毒中间物快速被降解。Adams 等研究了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对两种季胺盐表面活性剂预处理后生物可降解性的变化<sup>[72]</sup>。结果表明, 生物可降解性变化与所处理物质性质有关, 其中烷基-二甲基-苄基氯化铵处理后生物可降解性有效增加, 而二辛基-二甲基氯化铵生物可降解性却没有变化。

### 2.6.3 反应器及光源

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系的反应器比较多, 总的分来, 有间歇式和连续循环式光化学反应器。其中有的光源置于石英管光反应器之外, 而大部分光源置于反应器之内, 所用的 UV 光源包括低压汞灯 (主要辐射波长 254nm), 中压汞灯 (主要辐射波长 240~570nm) 以及高压汞灯 (主要辐射波长 185-436nm)。

### 2.6.4 反应动力学

动力学是了解有机物降解随时间分布的一个重要方法, 它对于许多工艺在实践中的应用具有非常重要的指导意义。因此, 大量研究人员对此进行了较多的研究<sup>[73-75]</sup>。多数动力学模型在描述体系中羟基自由基时都采用了准稳态假设, 也就

是说假定羟基自由基净形成速率为 0。例如, Glaze 等对完全混合间歇式反应器中有机污染物的降解进行了研究, 他们建立的模型可以预测不同过氧化氢浓度下有机物降解情况<sup>[76]</sup>。Stefan 等建立了一个比较复杂的动力学模型, 对丙酮及其中间产物进了模拟。Liao<sup>[77]</sup>等人建立了一个描述完全混合流动力学反应器中污染物降解的动力学模型, 该模型包括了背景有机污染物(如腐殖酸)的影响。其中, 最常用的是准一级动力学。

### 2.6.5 有机物降解机理

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理效率已得到大量实验证明, 但对氧化中间产物及机理研究的还不多见, Stefan 等对在该体系作用下有机物的降解途径做了大量工作, 先后对丙酮、甲基叔丁基醚(MTBE)等的氧化途径进行了研究<sup>[78-81]</sup>。实验是在 Rayox 反应器中进行的, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度为 16 mM, 丙酮降解的中间产物为丙酮酸、丙酮醛、羟基丙酮、甲酸、乙酸、草酸, 经过一段时间后丙酮矿化为水和二氧化碳, 降解率高。通过对中间产物的定量分析和拟出的反应途径, 发现生成的中间产物的量足以和丙酮对溶液中·OH 产生竞争, 从而解释了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能够降解丙酮但速率比较慢的原因。在对 MTBE 的氧化实验中发现, MTBE 能完全矿化, 并对反应过程中各中间产物进行了定性、定量分析, MTBE 氧化的主要中间产物为: 叔丁基甲酸, 2-甲氧基-2-甲基丙醛, 乙酸甲酯, 丙酮, 叔丁醇, 甲醛, 同时也有一些羰基化合物和有机羧酸产生。他们还在相同实验条件下, 对一些主要中间产物进行了降解实验, 以此提出 MTBE 降解途径, 所得结果与 MTBE 降解实验相符。在对 1,4-杂二氧环己烷降解机理研究中, Stefan 发现其主要中间产物是一些甲醛、乙醛、乙二醛等醛类, 甲酸、甲氧基乙酸、乙酸、水合乙醛酸、草酸等有机酸, 以及 1,2-乙二醇的一甲酸酯和二甲酸酯。实验中他们还对溶液 TOC 与体系的碳平衡进行了对比, 发现二者吻合很好, 表明主要中间产物都已得到证实, 所提出的反应途径是合理的。

这些研究表明, 过氧化氢在紫外光照下产生羟基自由基, 羟基自由基夺取有机物分子中的氢, 生成有机物自由基, 再与氧反应形成过氧化物自由基, 进一步发生裂解反应生成醛类和羧酸, 这些醛类和羧酸与羟基自由基再进行反应, 最终生成水和二氧化碳。

### 2.6.6 影响 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系处理效率的因素

#### 2.6.6.1 pH 值影响

pH 是影响 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系一个重要参数, 不同的化合物, pH 条件影响亦不同。溶液在碱性条件下更有利于过氧化氢的光解, 因此 pH 值较低时对有机物的

降解影响较小，如苯酚在 pH 为 4~10 范围内降解速率没有明显变化<sup>[82-83]</sup>，pH 3~9 范围对染料降解没有显著影响<sup>[84]</sup>。Shen 等人研究发现<sup>[85]</sup>，在 pH 3~11 范围内，随着 pH 值的增加，氯代酚的降解速率常数增加，不过 2-氯酚降解速率常数增加较多，而 2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚随 pH 增加降解速率增加很小。Andreozzi 等在研究显影剂米吐尔降解时发现<sup>[69]</sup>，在 pH<5 时的降解速率明显高于在 pH>5 时的降解速率，但当 pH<5 时或 pH>5 时 pH 值的变化对降解速率没有明显影响。研究表明<sup>[86]</sup>，随着 pH 的增加，对羟基苯甲酸降解速率增加，但 pH>7 时降解速率反而下降，这可能是因为过氧化氢在 pH 值增加时自分解作用引起的。多环芳烃降解表明<sup>[87]</sup>，pH 2~7 范围内，芴、菲与二氢苊降解速率随 pH 值增加而增加，但 pH 增加到 12 时，氧化速率明显减少。他们认为 pH 增加有两个方面作用：一方面，过氧化氢在碱性环境下离解形成的离子形态在 254 nm 处的吸光系数为 240 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>(pH 12)，比非离子形态的吸光系数 19 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>要大，能吸收更多 UV 光能从而有利于羟基自由基的形成，但另一方面，过氧化氢消耗羟基自由基的反应速率也会增加，当碱性很强时自由基的猝灭效应更强，因此 PAHs 降解速率就会减小。

当溶液中有其它离子或化合物时，酸度条件对有机物降解影响更为复杂。当溶液中有碳酸盐存在时，pH 增加使 1,2-二溴-3 氯丙烷降解速率明显减小<sup>[73]</sup>，这是因为当 pH 值增加时溶液中碳酸根会增加，而碳酸盐比重碳酸盐有更强的自由基捕获作用，而且过氧化氢在碱性条件下的离解形式与自由基的反应要比过氧化氢大两个数量级。Liao 等<sup>[77]</sup>研究了腐殖酸和碳酸盐存在时 pH 对正氯丁烷降解的影响，结果表明，酸性时有较高的去除效率，但 pH<5 时去除率没有明显变化。当 pH>5 时，正氯丁烷去除效率快速变小，这是因为此时溶液中碳酸盐主要以碳酸根形式存在，而碳酸根比重碳酸盐有更强羟基自由基的捕获作用。

### 2.6.6.2 过氧化氢光解特点及其起始浓度对降解的影响

一些研究者对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中过氧化氢浓度的变化进行了研究<sup>[88-89]</sup>，他们发现，过氧化氢浓度变化很小或基本保持恒定，表明过氧化氢是一个准催化剂。他们认为，羟基自由基在氧化有机物形成最终产物的同时，过氧化氢也得到了再生，过氧化氢这种复杂的分解-形成模式表明过氧化氢能够保持一个较为恒定值。不过，当过氧化氢浓度较大时，光解速率就会显著增加，如 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解丙酮时<sup>[78]</sup>，初始浓度为 15.6 mM 的过氧化氢光解遵从零级动力学，速率为(5.8±0.5) × 10<sup>-6</sup> M s<sup>-1</sup>，比过氧化氢单独光解时慢了 20%。

过氧化氢浓度对降解影响有着重要作用。Liao 等人发现<sup>[77]</sup>，随着过氧化氢浓度增加，正氯丁烷降解速率也随之明显增加，但当过氧化氢浓度超过 0.5 mM 时，降解速率基本稳定，这是因为羟基自由基虽然由过氧化氢光解产生，但也能

被过氧化氢消耗，表明 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在有机物降解时存在一个过氧化氢的最佳浓度。酚类化合物的降解也表明<sup>[90-91]</sup>，当过氧化氢大于一定浓度时，羟基自由基的捕获效应变得非常明显，使降解速率下降。Beltran 在降解农药阿特拉津和多环芳烃时发现，过氧化氢光解产生的羟基自由基是其降解的主要因素，但当过氧化氢浓度大于 0.01 M 和 0.4 M 时，降解速率减小<sup>[87,92]</sup>。染料降解时也发现有类似情况<sup>[93-95]</sup>。这些现象表明<sup>[73]</sup>，当过氧化氢浓度为低浓度水平时，增加过氧化氢浓度可有效增加羟基自由基浓度，使有机物氧化速率显著提高；但过氧化氢浓度很大时，过量过氧化氢就会消耗羟基自由基，使降解速率速率减小。此外，过量的过氧化氢不仅对有机物降解有影响，而且使过氧化氢分解速率也下降，因此加入过量的过氧化氢不仅增加处理成本，不利于污染物的去除，而且在处理体系中也会残留大量的过氧化氢。

#### 2.6.6.3 底物的影响

底物的性质及初始浓度的大小对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解效率也有影响。如 Sundstrom 等<sup>[96]</sup>研究典型卤代脂肪化合物的氧化时发现，具有 C=C 双键的氯代化合物如三氯乙烯要比其它化合物降解的要快，反应后氯定量地转化为氯离子，表明氯代烃得到了有效分解。取代基的数目对氧化速率有影响，Hugul<sup>[97]</sup>发现 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解氯代酚的氧化快慢顺序为：2,4,6-三氯酚>2,4-二氯酚>2-氯酚；Moza 等也发现三氯酚比二氯酚及氯代酚容易氧化<sup>[61]</sup>。当底物初始浓度增加时，过氧化氢吸收的紫外辐照将减小，羟基自由基浓度也将减小，与此同时，羟基自由基消耗速率却在增加，因此底物降解速率减小<sup>[69,78]</sup>。

#### 2.6.6.4 溶液中阴离子及腐殖酸的影响

硝酸盐是许多天然水体中能与紫外光作用产生羟基自由基的一个主要物种，这种作用在天然水体中有机物的氧化起着重要作用。因此，研究硝酸盐对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系的影响有重要意义。Sorensen 研究发现<sup>[98]</sup>，硝酸盐对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作用具有惰性滤层作用，能减少光反应器中的紫外光强度，使有机污染物降解速率随硝酸盐浓度增加而减小，但过氧化氢不存在时，硝酸盐能使有机物光解作用加强，这可能是硝酸盐光解过程中产生羟基自由基原因。

碳酸盐和重碳酸盐是天然水体中最常见的无机自由基捕获剂，其机理已有很多人进行了研究<sup>[99-100]</sup>。碳酸盐和重碳酸盐与自由基反应可生成碳酸盐自由基，碳酸盐自由基与过氧化氢的一个明显反应是生成超氧化物自由基，同时它也可以与其它自由基发生反应。虽然碳酸盐自由基也可有有机物发生反应，但这些反应都不明显，甚至于可以忽略。因此，碳酸盐的存在会使有机物降解受到抑制。Liao 等<sup>[77]</sup>发现，碳酸盐对正氯丁烷降解有抑制作用，在正氯丁烷浓度较低时尤其明显。

尽管如此，也发现重碳酸盐对有机物降解没有明显影响的报道，如多环芳烃<sup>[87]</sup>，这可能是因为与多环芳烃及中间产物相比，重碳酸盐对羟基自由基的捕获作用仍然可以忽略，作用产生的碳酸盐自由基与有机物有一定的反应活性。

Liao 等人发现<sup>[101]</sup>，在 pH 2~6 体系中单独存在 Cl<sup>-</sup>时，羟基自由基浓度随氯离子浓度的增加而显著减小，但当氯离子浓度超过 1250mM 时，羟基自由基的浓度保持不变。当氯离子和重碳酸盐同时存在时，羟基自由基的最大浓度在某一 pH 时出现，并且只有在氯离子浓度大于 250mM 时羟基自由基的浓度才会显著减少，他们还认为酸度的变化对羟基自由基的浓度的影响比氯离子的影响大。Yawalkar 等研究了太阳光和过氧化氢作用下苯酚降解<sup>[102]</sup>，发现溶液中阴离子对降解反应有抑制作用，并且强弱顺序为：SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><Cl<sup>-</sup><CO<sub>3</sub><sup>2-</sup><HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>；阴离子的存在不仅使苯酚的去除效率降低，而且 TOC 影响更为明显。没有阴离子存在时，苯酚在 4h 内可完全矿化，而当 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 及 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 存在时，TOC 去除率分别为 70.3%、67.8%、38% 及 32%。不过也有研究表明氯离子，硫酸盐，磷酸盐对某些有机物如 1, 2-二溴-3-氯丙烷降解没有影响<sup>[103]</sup>，但硝酸盐的存在使降解反应减慢。

由于腐殖酸可以吸收紫外光，减小过氧化氢的分解速率，同时也是一个自由基捕获剂，因此有机物在有腐殖酸存在时降解速率会降低，如腐殖酸浓度的增加使正氯丁烷降解速率及过氧化氢的分解速率减小<sup>[77]</sup>。农药阿特拉津降解实验也表明，当腐殖酸浓度很低时，多数 UV 辐照被过氧化氢吸收，因此阿特拉津降解速率减小主要是由于腐殖酸对羟基自由基的捕获作用造成；而当腐殖酸浓度很高时，阿特拉津降解速率的减小是由于腐殖酸对 UV 辐照吸收及对羟基自由基的捕获综合因素造成的<sup>[92]</sup>。

#### 2.6.6.5 温度的影响

EDTA 降解实验表明，温度对降解效率影响很小<sup>[74]</sup>，这是因为 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中反应的活化能很小。此外，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理对羟基苯甲酸时还发现<sup>[104]</sup>，温度为 10℃、20℃ 及 30℃ 时的降解速率变化很小，但 40℃ 时，降解速率反而稍有下降。这可能是因为在 40℃ 时过氧化氢分解为氧气和水的速率增加，使得羟基生成速率下降造成的。

#### 2.6.6.6 紫外光强的影响

紫外光强度的增加，羟基自由基产生速率也增加，因此有机物降解速率也增加。如 1,2-二溴-3 氯丙烷<sup>[73,104]</sup>，随着 UV 光强度的增加，过氧化氢的分解速率增加，产生的羟基自由基也增加，因而有机化合物降解速率增加。但紫外光强度的增加，有机物的去除并不一定按比例增加，如当紫外强度由原来的 24 W 增

加为 48 W 时，苯酚降解率平均仅提高了 15~20%<sup>[105]</sup>。

## 2.7 高级氧化技术在饮用水消毒中的应用

长期以来，饮用水的消毒一直为人们所重视。液氯是常规水处理工艺的主要消毒剂，但自 70 年代在饮用水中检出由氯产生的致癌性物质三卤甲烷以来，寻找新的替代消毒剂，引起人们广泛关注。目前对  $\text{ClO}_2$ 、 $\text{O}_3$  消毒进行研究的很多，尤其是  $\text{O}_3$  消毒已在很多水厂开始实施。但是，当水中有  $\text{Br}^-$  存在时， $\text{O}_3$  消毒会产生溴酸盐可疑致癌物，同时由于有次溴酸（盐）生成，会与 THM 前驱物质反应，生成含溴副产物。

高级氧化技术不仅可以有效去除环境中污染物，而且也为饮用水的消毒提供了一个新思路，利用 AOPs 产生的·OH 可消耗水中过量  $\text{O}_3$ ，可限制溴酸盐的形成<sup>[106]</sup>，而且水中有  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在时，能使次溴酸（盐）还原，从而减少溴酸盐的生成<sup>[107]</sup>。因此，通过调整  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  的用量，可控制由溴化引起的副产物的生成。McGaire 研究表明在除去 *Escherichia coli* 细菌方面， $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{O}_3$  一样有效<sup>[108]</sup>。Wolfe 认为  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  也是有效消毒剂，当  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  比值为 0.2 时，能有效杀灭 *Giardia muris cysts*<sup>[109]</sup>。Carnimeo 等人对使用  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{UV}$  替换  $\text{ClO}_2$  作为未过滤水预消毒的中试厂运行一年进行了回顾，结果表明  $\text{H}_2\text{O}_2+\text{UV}$  是一个令人满意的消毒剂，能预防消毒副产物的形成以及消毒后水中微生物的再生长<sup>[110]</sup>。目前对  $\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ ， $\text{UV}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_3$  等的消毒效果均在进行研究。

## 2.8 小结

随着人们环保意识的增强，污染物无害化处理的呼声愈来愈高，高级氧化技术由于其对有机污染物的非选择性、强氧化性，在水处理中得到广泛研究和应用。从现状来看，尽管高级氧化技术在一些商业和市政工程上已有应用，但尚缺乏对其化学机理的完全理解，因此随着研究的不断深入，一些专利和应用技术也在不断的进行修正。

为使高级氧化技术在水处理中广泛应用，需要对其氧化有机物的影响因素、效果、降解动力学、降解机理等方面加强研究，同时也要加强对降解过程的中间产物以及降解途径的分析，以确定有机污染物在去除过程中是否产生其它有害物质，从而为高级氧化技术的工业应用提供资料。

过氧化氢由于其氧化性强、安全、易得，在高级氧化技术中常用作氧化剂。即使在不含过氧化氢的一些高级氧化技术中如  $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ，也有过氧化氢的产生，而且如果加入过氧化氢，这些体系的氧化效率也可提高。此外，过氧化氢的分解产物是水和氧气，不会引入新的污染，在污染物控制治理中更具环保性，因此研究含过氧化氢的高级氧化技术在水处理中的应用具有重大实际意义。论文选择

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系，对有机物氧化的动力学及机理进行研究。

## 参考文献

- [1] Fenton H.J.H. Oxidation of tartaric acid in the presence of iron. *J. Chem.Soc.*, 1894, 65, 899-910.
- [2] Weiss J. Investigation on the radical HO<sub>2</sub> in solution. *Trans. Faraday Soc.*, 1935, 31, 668-681.
- [3] Prengle H.W., Experimental rate constant and reactor consideration for the destruction of micropollutants and trihalomethane precursors by ozone with UV radiations. *Environ. Sci. Technol.*, 1983, 17, 743-749.
- [4] Matthews R. W. Photooxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Water Res.*, 1990, 24, 653-659.
- [5] Hoigne J., Bader H. The role of hydroxyl radical reaction in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Res.*, 1976, 10, 377-383.
- [6] CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook). 1985, Edited by R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer. CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida.
- [7] Haag W.R., Yao .C.C. Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 1005-1013.
- [8] Legrini O., Oliveros E. and Braun A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.*, 1993, 93, 671-698.
- [9] Do J.S., Chem C.P. In situ oxidative degradation of formaldehyde with electro-generated hydrogen peroxide. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140, 1632-1637.
- [10] Bossmann S.H., Oliveros E., Gob, S. New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction. *J. Phys. Chem. A*, 1998, 102(28): 5542-5520.
- [11] Zeep, R. G. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26, 313-319.
- [12] Tang W.Z., Tassos S. Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *Wat. Res.*, 1997, 31, 1117-1125.
- [13] Sheng H. Lin, Chi, M. Lin and Hong G. Leu. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation. *Wat. Res.*, 1999, 33, 1735-1741.
- [14] Arnold S.M., Hickey W.J., Harri, R.F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environ. Sci. Technol.*,

- 1995, 29, 2083-2090.
- [15] Lu M.C., Chen J.N., Chang C.P. Oxidation of dichlorvos with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *J Hazard. Mat.*, 1999, 65, 277-288.
- [16] Kuo W.G. Decolorizing dye Wastewater with Fenton reagent. *Wat. Res.*, 1992, 26, 881-887.
- [17] Sedalk D.L., Warren A.W. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 1991, 25(4):777-782.
- [18] Lipczynska-kochany E. Degradation of nitrobenzene and nitrophenols in homogeneous aqueous solution. *Wat. Pollut. Res. J. Can.*, 1992, 27, 97-122.
- [19] Leung S.W., Bell H., Burkett W.A. Decomposition of perchloroethylene and polychlorinated biphenyls with Fenton's reagent. *ACS Symp Ser*, 1993, 518, 343.
- [20] Bishop D.F. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal waste waters IEC. *Process Design and Development*. 1968, 7(2), 110-117.
- [21] 巴宾科夫著. 论水的混凝. 北京: 中国建筑工业出版社, 1979.
- [22] Walling C. The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution. *Int. J. Chem. Kinet.*, 1974, 6(4), 507-516.
- [23] 刘勇弟, 徐寿昌. 紫外-Fenton试剂的作用机理及在废水处理中的应用. *环境化学*, 1994, 4(13), 302-306.
- [24] Balmer M.E., Sulzberger B. Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: Effects of pH and oxalate. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 32, 2418-2424.
- [25] Brand N., Gilles M., Bolte M. Degradation photoinduced by Fe(III): Method of alkylphenol ethoxylates removal in water. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, 2715-2720.
- [26] 张乃东, 黄君礼, 郑威. 动态UV-vis/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/草酸铁络合物法光解苯胺. *化工学报*, 2002, 53(1), 36-39.
- [27] 钟妮华, 许嘉琳, 薛纪渝. 日光作用下草酸铁/过氧化氢体系中偶氮染料降解的试验研究. *太阳能学报*, 1999, 20(7), 1-7.
- [28] 程丽华, 黄君礼, 王丽. 草酸铁芬顿、UV/芬顿、暗芬顿降解对硝基酚的效果研究. *哈尔滨建筑大学学报*, 2001, 32(2), 74-78.
- [29] 邓南圣, 刘筱红, 罗凡, 吴峰. Fe(III)-草酸盐络合物/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV体系对染料废水的处理研究. *水处理技术*, 2002, 28(2), 45-48.
- [30] 李太友, 刘琼玉. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/草酸铁络合物光降解水中氯仿的研究. 1999, 19(6), 526-529.
- [31] Luecking F., Koeser H., Jank M., Titter A. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in

- aqueous solution. *Wat. Res.*, 1998, 32, 2607-2614.
- [32] Lin Shu-Sung, Gurol M.D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, 1417-1423.
- [33] Gurol M.D., Ravikumar J. Chemical oxidation of chlorinated organics by hydrogen peroxide in the presence of sand. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 394-400.
- [34] Lu M.C. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite. *Chemosphere*, 2000, 40, 125-130
- [35] Zinder B., Furrer G., Stumm W. The coordination chemistry of weathering: II. Dissociation of Fe (III) oxides. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1986, 50, 1861-1869.
- [36] Huang Y.H., Lee S.N. Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. *Water Res.*, 1999, 33, 751-759.
- [37] Lin S.H., Chang C.C. Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Res.*, 2000, 34, 4243-4249.
- [38] Okabe W.H. *Ozone Sci. Eng.*, 1987, 9(6), 335.
- [39] Peyton G.R., Glaze W.H. Mechanism of photolytic ozonation. *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*. ACS Symposium Ser. No. 327, eds R. G. Zika and W. J. 1987, Cooper. American Chemical Society, Washington, DC, Chap. 6.
- [40] 薛向东. 紫外光助氧化法处理TNT废水研究. *给水排水*, 2001, 10, 53-56.
- [41] 吕锡武, 严煦世. 光化学氧化饮用水中有机优先污染物. *中国环境科学*, 1992, 12(1), 71-75.
- [42] 张晖, 程江, 杨卓如等. O<sub>3</sub>/UV法降解水中对硝基酚. *环境化学*, 1996, 15(4), 313-319.
- [43] Sierka R.A., Amy J.L. Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic acid and trihalomethane precursors. *Ozone Sci. Eng.*, 1985, 7, 47-62.
- [44] Steensen M. Chemical oxidation for the treatment of leachate: process comparison and results from full-scale plants. *Water Sci. Technol.*, 1997, 35(4), 249-255.
- [45] Gurol M.D., Vatistas R. Oxidation of phenolic compounds by ozone and ozone-UV radiation: a comparative study. *Water Res.*, 1987, 21(8), 895-900.
- [46] Christensen H., Sehested K., Corftzen H. Reactions of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures. *J. Phys. Chem.*, 1982, 86, 1588-1594.
- [47] Staehelin J., Hoigne J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation of hy-

- droxide ions and hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol., 1982, 16, 676-684.
- [48] Yao C. C. D., Haag W. R. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. Wat. Res., 1999, 25, 761-773.
- [49] Sylvie Nelieij, Lucien Kerhoas, Jacques Einhorn. Degradation of atrazine into ammeline by combined ozone/hydrogen peroxide treatment in water. Environ. Sci. Technol., 2000, 34, 430-437.
- [50] 王莉莉, 杨孙楷. O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O组合法处理染料中间体废水的研究. 环境污染与防治, 1994, 16(5), 11-13.
- [51] 杨志华, 祝万鹏, 王利. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>组合法处理染料中间体H酸和1-氨基蒽醌生产废液的研究. 环境科学, 1994, 15(6), 4-6.
- [52] Beltran F.J., Gonzalez M., Gonzalez J.F. Industrial wastewater advanced oxidation : Part I. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide. Wat. Res., 1997, 31, 2405-2414.
- [53] Aetia E.M., Reagan K.M., Lang J.S. Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE. Pilot scale evaluations. Journal AWWA., 1988, 80, 64-74.
- [54] Duguet J.P., Brodard E., Dussert B., Mallevialle J. Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide. Ozone: Sci. Eng., 1985, 7, 241-258.
- [55] Zeff, et al., U.S. Patent 4,792,407, 1988.
- [56] Ledakowicz Stanislaw, Monika Gonera. Optimization of oxidants dose for combined chemical and biological treatment of textile wastewater. Wat. Res., 1999, 33, 251-256.
- [57] Wenzel A., Gahr A., Niessner R. TOC-removal and degradation of pollutants in leachate using a thin-film photoreactor. Wat. Res., 1999, 33, 937-946.
- [58] Nilsun H. Ince. Light-enhanced chemical oxidation for tertiary treatment of municipal landfill leachate. Wat. Environ. Res., 1998, 70(6), 1161-1169.
- [59] Clarke N., Knowles G. High purity water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV radiation. Effluent and Water Treatment Journal, 1982, 22, 335-341.
- [60] Hunt J. P., Tauble H. The photochemical decomposition of hydrogen peoxide quantum yields, tracer and fractionation effects. J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 5999-6002.
- [61] Moza P.N., Fytianos K., Samanidou V., Korte F. Photodecomposition of chlorophenols in aqueous medium in the presence of hydrogen peroxide. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1988, 41, 671-682.

- [62] Beltran F.J., Encinar J. M., Gonzalez J.F. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Wat. Res.*, 1997, 31(10), 2415-2428.
- [63] Symons J.M., Worley K.L. An advanced oxidation process for DBP control. *J. AWWA*, 1995, 11, 66-75.
- [64] 朱粹敏, 严煦世. 紫外-过氧化氢法去除饮用水三氯甲烷的研究. *上海环境科学*, 1991, 10(4), 3-5.
- [65] Wang G.S., Liao C.H., Wu F.J. Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 2001, 42, 379-387.
- [66] EPA/540/AR-93/501, Perox-pure<sup>TM</sup> Chemical oxidation technology peroxidation systems Inc.: Application analysis report. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC, 1993.
- [67] Topudurti K.V., Lewis N.M., Hirsh S.R., The applicability of UV oxidation technologies to treat contaminated groundwater. *Environ. Prog.*, 1993, 8, 54-60.
- [68] Hager D.G., Loven C.C., Giggy C.L. "Chemical oxidation destruction of organic contaminants in groundwater" presented at HMCRI National Conference, Washington, D.C., Nov. 16-18, 1987.
- [69] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. The oxidaiotn of metol (N-methyl-p-aminophenol) in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis. *Wat. Res.*, 2000, 34, 463-472.
- [70] Schroder H.Fr. Characterization and monitoring of persistent toxic organics in the aquatic environment. *Wat. Sci. Tech.*, 1998, 38, 151-158.
- [71] Ho T.F.L., Bolton J.R. Toxicity changes during the UV treatment of pentachlorophenol in dilute aqueous solution. *Wat. Res.*, 1998, 32, 489-497.
- [72] Adams C.D., Kuzhikannil J.J. Effects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants. *Wat. Res.*, 2000, 34, 668-672.
- [73] Crittenden J.C., Hu S., Hand D.W., Green S.A. A kinetic model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process in a completely mixed batch reactor. *Wat. Res.*, 1999, 33, 2315-2328.
- [74] Mehmet H., Resat A. Photooxidation of some mono-, di, and trichlorophenols in aqueous solution by hydrogen peroxide/UV combinations. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1996, 67, 221-226.
- [75] Beltran F.J., Rivas J., Alvarez P.M., Alonso M.A., Acedo B. A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: application to phenanthrene and nitrobenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, 38, 4189-4199.
- [76] Glaze W. H., Beltran F., Tuhkanen T. and Kang J. W. Chemical models of ad-

- vanced oxidation processes. Water Poll. Res. J. Canada, 1992, 27(1), 23-42.
- [77]Liao C. H., Gurol M. D. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol., 1995, 29, 3007-3014.
- [78]Stefan M.I., Bolton J. Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(7), 2382-2390.
- [79]Stefan M.I., Bolton J. Reinvestigation of the acetone degradation mechanism in dilute aqueous solution by the UV/  $H_2O_2$  process. Environ. Sci. Technol., 1999, 33(6), 870-873.
- [80] Stefan M.I., Bolton M.J., James R. Degradation pathways during the treatment of methyl tert-butyl ether by the UV/ $H_2O_2$  processes. Environ. Sci. Technol., 2000, 34(4), 650-657.
- [81] Stefan M.I., Bolton M.J. Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process. Environ. Sci. Technol., 1998, 32, 1588-1595.
- [82]Lipczynska-Kochany E. Hydrogen peroxide mediated photodegradation of phenol as studied by a flash photolysis HPLC technique. Environ. Pollut. 1993, 61, 147-152.
- [83]Asim K. De, Sekhar B., Dutta B.K. Kinetics of phenol photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 3607-3612.
- [84] Colonna G.M., Caronna T., Marcandalli B. Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. Dyes and pigments, 1999, 41, 211-220.
- [85]Shen Y.S., Ku Y., Lee K.-C., The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation and UV/ $H_2O_2$  processes. Water Res., 29 1995, 907-914.
- [86]Beltran-Heredia J., Torregorsa J., Dominguez J.R., Peres J.A. Kinetics of the oxidation of p-hydroxybenzoic acid by the  $H_2O_2$ /UV system. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40, 3104-3108.
- [87]Beltran F.J., Ovejero G., Rivas J. Oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbon in water. 3. UV radiation combined with hydrogen peroxide. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 883-889.
- [88]Benitez F.J., Beltran-Heredia J., Acero J.L., Gonzalez T. Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: ozone/UV radiation and

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV radiation Water Res. 1996, 30(7) 1597-1604.
- [89] Elkanzi E.M., Kheng G.B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV degradation kinetics of isoprene in aqueous solution. J. Hazard. Mater., 2000, 1, 55-62.
- [90] Ghaly M.Y., Hartel G., Mayer R., Haseneder R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and photo-Fenton process. A comparative study. Waste Management, 2001, 21, 41-47.
- [91] Alnaizy R., Akgerman A. Advanced oxidation of phenolic compounds. Advances in Environmental Research, 2000, 4, 233-244.
- [92] Beltran F.J., Ovejero G., Acedo B. Oxidation of atrazine in water by ultraviolet radiation combined with hydrogen peroxide. Wat. Res., 1993, 27, 1013-1021.
- [93] Ince N.H., Gonenc D.T. Treatability of a textile azo dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Environ. Technol., 1997, 18, 179-185.
- [94] Neamtu M., Siminiceanu I., Yediler A., Kettrup A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. Dyes and Pigments, 2002, 53, 93-99.
- [95] Shu H.Y., Huang C.R., Chang M.C. Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of acid red 1 and acid yellow 23. Chemosphere, 1994, 29, 2597-2607.
- [96] Sundstrom D.W., Klei H.E., Nalette T.A., Weir B. A. Hazardous Waste and Hazardous Mat., 1986, 3, 101-109.
- [97] Hugul M., Apak R., Demirci S. Modeling the kinetics of UV hydrogen peroxide oxidation of some mono-, di-, and trichlorophenols. J. Hazard Mat., B77, 2000, 193-208.
- [98] Sorensen M., Frimmel F. H. Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonate. Wat. Res., 1997, 31, 2885-2891.
- [99] Glaze W. H. and Kang J. W. Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 1580-1587.
- [100] Peyton G. R. Guidelines for the selection of a chemical model for advanced oxidation processes. A symposium on advanced oxidation processes for the treatment of contaminated water and air (proceedings), June 4 and 5, 1990, Toronto.
- [101] Liao C.H., Kang S.F., Wu F.A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride

- and bicarbonate ions in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. *Chemosphere*, 2001, 44, 1193-1200.
- [102] Yawalkar A.A., Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A.A. Solar-assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2001, 76, 363-370.
- [103] Glaze W.H., Kang J., Lay Y. Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, 34, 2314-2323.
- [104] Ku Young, Wang L.S., Shen Y.S. Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J Hazard. Mat.*, 1998, 60, 41-55.
- [105] De A.K., Bhattacharjee S., Dutta B. K. Kinetics of phenol photooxidation by hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36, 3607-3612.
- [106] Griffini O., Iozzelli P. The influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in ozonation treatment: the experience of the water supply service of Florence, Italy. *Ozone Sci. Engng.*, 1996, 18, 117-126.
- [107] Von Gunten U., Oliveras Y. Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: implications on waters treatment and natural systems. *Wat. Res.*, 1997, 31, 900-906.
- [108] Mc Guire M. J., Davis M. K. Treating water with peroxone: a revolution in the making. *Wat. Engng. Manage.*, 1988, 135, 42-49.
- [109] Wolfe R. L., Stewart M. H., Scott K. N., McGuire M. J. Inactivation of Giardia muris and indicator organisms seeded in surface water supplies by peroxone and ozone. *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23, 744-745.
- [110] Carmimeo D., Marino R.D., Donadio F., Liberti L., Ranier E., Pitzurra M., Savino A. Comparison between H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and ClO<sub>2</sub> disinfection of drinking water. *Water Supply*, 1995, 13, 159-169.

### 第三章 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>降解实验

#### 3.1 实验试剂

盐酸：分析纯，广州化学试剂厂；

氢氧化钠：分析纯，广州化学试剂厂；

30%过氧化氢：分析纯，广东汕头市光华化学厂；

高纯氯化钠：分析纯，上海试剂总厂；

无水碳酸钠：分析纯，广州化学试剂厂；

碳酸氢钠：分析纯，广州化学试剂厂；

乙酸乙酯：分析纯，广州化学试剂厂；

亚硫酸钠：分析纯，广州化学试剂厂；

硫酸钠：分析纯，广州化学试剂厂；

硝酸钾：分析纯，广州化学试剂厂；

邻二氮菲：分析纯，上海试剂总厂；

KI：分析纯，广东汕头市光华化学厂；

NaAc 缓冲溶液：34.02gNaAc+2.5ml 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，用蒸馏水稀至 250ml；

K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O：分析纯，广东汕头市光华化学厂；

FeCl<sub>3</sub>：分析纯，广州化学试剂厂；

二氯甲烷：分析纯，广东汕头市光华化学厂；

甲醇：HPLC 纯，德国 Merck 公司；

乙腈：HPLC 纯，德国 Merck 公司；

正己烷：分析纯，广州化学试剂厂；

硝基苯：分析纯，广州化学试剂厂；

4-硝基酚：美国 Sigma 公司，纯度 98%；

氢醌：美国 Sigma 公司，纯度 99%；

3,4-二羟基硝基苯：美国 Sigma 公司，纯度 98%；

1,2,4-三羟基苯：美国 Sigma 公司，纯度 98%；

苯醌：美国 Sigma 公司，纯度 98%；

喹啉：美国 Sigma 公司，纯度 98%；

2-羟基喹啉：美国 Aldrich 公司，纯度 99%+；

8-羟基喹啉：英国 Lancaster 公司，纯度 99%；

4-羟基香豆素：英国 Lancaster 公司，纯度 98%；

7-羟基香豆素：英国 Lancaster 公司，纯度 99%；  
 2,8-二羟基喹啉：瑞士 Fluka 公司，纯度 >98%；  
 3-(2-羟苯基)丙酸：英国 Lancaster 公司，纯度 98+%；  
 双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)：美国 Pierce 公司，纯度 98%；  
 实验用水是自来水经活性炭、反渗透处理后的水，水的电导为 5.37 μs。

### 3.2 实验装置

实验是在一个间歇式光化学反应器中进行的（图 3.1）。如图所示，该反应器是一个带有低压汞灯（S2-Q-PA12，Canada R-Can Environmental Inc.）的管状玻璃反应器，玻璃反应器外壁带有一层铝箔纸以提高 UV 光的利用率。灯的功率为 14 瓦，工作波长 254nm，紫外灯外罩有一层石英套层，整个光反应器置于一个磁力搅拌器之上。

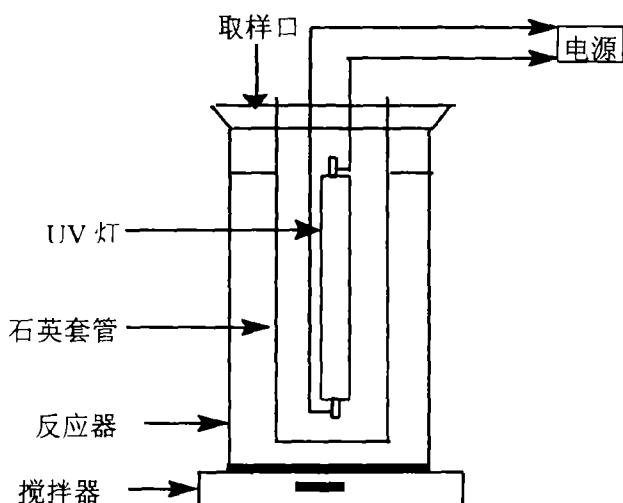


图 3.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应器示意图  
 Fig.3.1 Schematic of the photoreactor used in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

### 3.3 实验步骤

实验的一般程序为：取 1.5 L 一定浓度的目标污染物（硝基苯或 4-硝基酚或喹啉）的溶液放入反应器中，搅拌 5 min 使其在反应器中分布均匀，加入一定量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，搅拌 10 min，开启 UV 光源，并开始计时，在适当时间间隔内取样进行分析。实验中还进行了对比实验，即仅加入过氧化氢或 UV 辐照，以研究这两种因

素单独存在时对有机物去除的影响。

### 3.4 分析方法

#### 3.4.1 目标化合物的分析

紫外灯在 254nm 处的紫外强度采用草酸铁钾光计量法测定<sup>[1]</sup>, 测得其强度为  $3.14 \times 10^{-6}$  Einsteins·s<sup>-1</sup>。

实验中对目标污染物在降解过程中 Vis-UV 吸收光谱的变化进行了监测, 所用仪器为美国 Thermo Spectronic 公司的 Helios Alpha 紫外可见分光光度计。溶液 TOC 变化用 Phoenix 8000 TOC Analyzer 进行分析; 反应体系 pH 值用 pHs-25 型酸度计(上海伟业仪器厂)测定; 溶液中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度用碘量法测定<sup>[2]</sup>。

4-硝基苯酚采用分光光度法进行分析<sup>[3]</sup>, 测定波长为 401nm。

硝基苯利用高效液相色谱(HPLC)进行分析。分析条件: HP110 液相色谱, 紫外检测器。色谱柱: 反相 C<sub>18</sub> 柱 Diamonsil (250×4.6 mm i.d., Dieckman 公司), 柱温为 25℃; 流动相为体积比为 60: 40 的水和乙腈的混合溶液, 流速为 1.2ml/mi; 检测波长为 267 nm; 进样量为 5μl。

喹啉的分析采用高效液相色谱(HPLC)进行。分析条件: HP110 液相色谱, 紫外检测器。色谱柱: 反相 C<sub>18</sub> 柱 Diamonsil (250×4.6 mm i.d., Dieckman 公司), 柱温为 25℃; 流动相为体积比为 60: 40 的水和甲醇的混合溶液, 流速为 1.0 ml/mi; 检测波长为 225 nm; 进样量为 5 μl。

#### 3.4.2 中间产物的分析

经 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后的反应溶液(目标化合物分别为硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉)用乙酸乙酯分别在中性或酸性条件下萃取, 合并萃取物, 用无水硫酸钠进行干燥, 用柔和氮气吹至近干, 最后用二氯甲烷定容至 0.2 mL, 一部分直接用 GC/MS 分析, 另一部分用 BSTFA 衍生化, 以使含活泼氢化合物(如羟基化合物)硅醚烷化, 使这些极性化合物容易检出。

所用仪器为: GC-MS 联用仪, HP5890 气相色谱仪和 HP5972 质谱检测器。

硝基苯 GC/MS 分析条件: 所用色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱(50m×0.32mm i.d. × 0.17μm), 柱温在 60℃保持 5 min, 然后以 8℃/min 升至 290℃, 保持 10 min。

4-硝基苯酚 GC/MS 分析条件: 所用色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱(50m×0.32mm i.d. × 0.17μm), 柱温在 50℃保持 5 min, 然后以 5℃/min 程序升温至 250℃, 保持 15 min。

喹啉的 GC/MS 分析条件: 所用色谱柱为 HP-5 石英毛细管柱(50m×0.32mm i.d. × 0.17μm), 柱温在 60℃保持 5 min, 然后以 7℃/min 升至 300℃, 保持 20 min。

中间产物的鉴定，是通过与 GC/MS 分析仪器所带软件中的标准谱库进行比较确定的，拟合度均大于 90% 以上，同时也用标准样品进行了进一步证实。由于标样的缺乏，一些中间产物的确定是通过对质谱图进行解析得到的，有关质谱图的解析可参见文献<sup>[4-8]</sup>

## 参考文献

- [1] Kuhn H. J., Braslavsky S. E., Schmidt R. Chemical Actinometry. Pure & Appl. Chem., 1989, 61, 187-210.
- [2] Snell F. D., Ettre L. S. Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, 1987, 14, 427-439. Wiley, New York .
- [3] Kotronarou A., Mills G. Hoffmann M. R. Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. J. Phys. Chem., 1991, 95(9), 3630-3638.
- [4] Little J.L. Artifacts in trimethylsily derivatization reactions and ways to avoid them. J. Chromatography A, 1999, 844, 1-22.
- [5] Lacheur R. M. Le., Sonnenberg L.B., Singer P.C., Chrisman R.F., Charles M.J. Identification of carbonyl compounds in environmental samples. Environ. Sci. Technol., 1993, 27, 2745-2753.
- [6] Yu J.Z., Flagan R.C., Seinfeld J.H. Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons. Environ. Sci. Technol., 1998, 32, 2357-2370.
- [7] Weinberg H.S., Glaze W.H. A unified approach to the analysis of polar organic by-products of oxidation in aqueous matrices. Wat. Res., 1997, 31(7), 1555-1572.
- [8] Sepic E., Leskovsek H. Isolation and identification of fluoranthene biodegradation products. The Analyst, 1999, 124, 1765-1769.

## 第四章 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解有机物动力学及影响因素研究

### 4.1 UV、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 三种体系对有机物降解的对比研究

UV 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 是 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中两种组成要素，它们单独存在时对有机物均有一定去除效果，因此它们在环境治理中有着广泛的应用。过氧化氢还原电位为 1.8V，比氯、二氧化氯及高锰酸钾氧化性都强，因此广泛用于处理各种有害废水，包括除毒、去味、脱色，尤其适用于含硫化物、氰化物、酚类等的废水。在 UV 辐照下，许多有机物均可进行降解，如 Fruschkert 等研究氯代烃的光解时发现<sup>[1]</sup>，在 60 min 的 UV 辐照时间里，85% 的四氯乙烯、55% 三氯乙烯及 40% 的 1,1,1-三氯乙烷可以得到去除。不过，一般说来，单独使用 UV 或过氧化氢，有机物的去除效率并不高。

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中，不仅包括了这两种氧化作用，更重要的是，过氧化氢在 UV 光照下分解产生具有强反应活性的羟基自由基，使有机物的降解效率得到极大提高。为了找出单独 UV、过氧化氢在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中所起作用，我们对这三种体系中硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉的氧化分别进行了研究，实验中所用过氧化氢浓度分别为 6.2mM、9.3 mM 和 3.1mM，实验结果见图 4.1-4.3 所示。

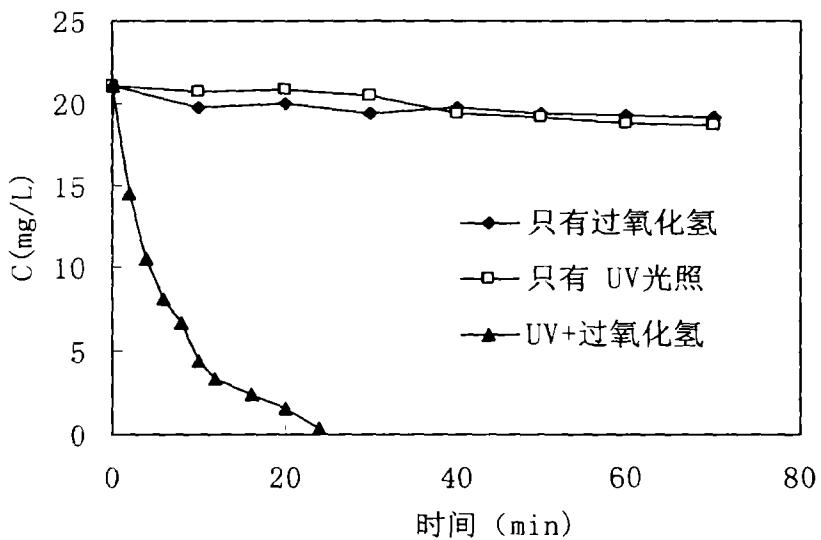


图 4.1 硝基苯经 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后浓度变化曲线  
Fig. 4.1 Change of nitrobenzene concentration treated by hydrogen peroxide, UV irradiation and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, respectively

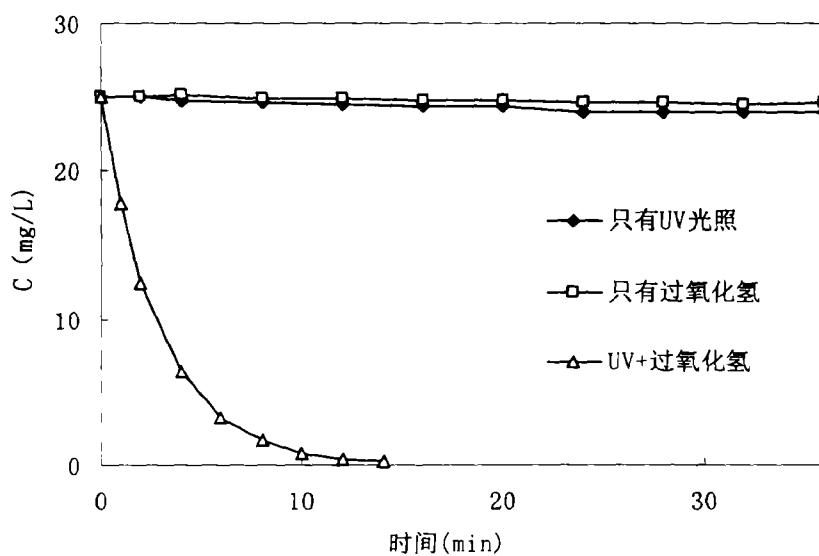


图 4.2 4-硝基苯酚经 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后浓度变化曲线  
Fig.4.2 Change of 4-nitrophenol concentration treated by hydrogen peroxide, UV irradiation and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, respectively

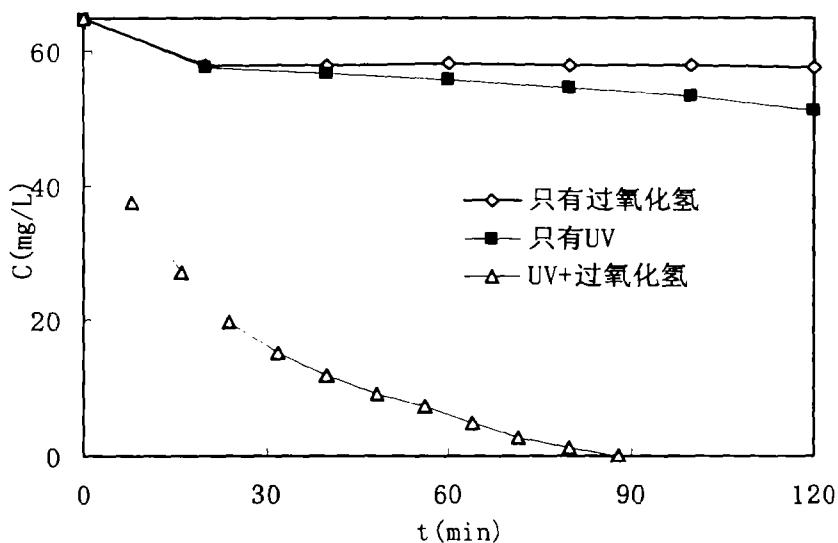


图 4.3 喹啉经 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、UV、UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后浓度变化曲线  
Fig.4.3 Change of quinoline concentration treated by hydrogen peroxide, UV irradiation and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process, respectively

从图中可以看出，在研究时间范围内，单独 UV 或过氧化氢对硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉进行处理时，目标化合物浓度均未发现明显变化，可见仅用 UV 或  $H_2O_2$  难于使有机污染物氧化去除。但当 UV 与过氧化氢同时作用时，三种有机物的去除效率大大提高，硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉分别能在 24 min、14 min 及 90 min 内可以有效去除。以喹啉为例，在 80 min 时，经过氧化氢或 UV 处理后的喹啉去除率仅为 0.5% 和 6.3%，即使在较长处理时间时（120 min），去除率也仅分别为 1.1% 和 12.2%，而在  $UV/H_2O_2$  体系作用下时，在 80 min 时其去除率就高达 97.5%。这表明，过氧化氢在 UV 光照下产生的羟基自由基才是这些有机物降解的直接原因，UV 及过氧化氢两种作用在  $UV/H_2O_2$  氧化这三种有机物时可以忽略，因此  $UV/H_2O_2$  是一种除去水中有毒有害化合物的高效方法。从图中还可以看出，三种有机物在开始时反应速率很快，但后来反应速率下降，这是因为反应开始时氧化剂（过氧化氢及其形成的氧化剂如羟基自由基等）和底物浓度较大，随着反应的进行，反应中产生的一系列的中间产物就会和底物竞争体系中的氧化剂，从而使底物降解速率下降，这种现象在其它化合物降解时也有类似现象出现 [2-3]。

三种目标化合物经  $UV/H_2O_2$  处理后的 Vis-UV 吸收光谱的变化如图 4.4-4.6 所示。从图可以看出，硝基苯在 12 min 后特征吸收峰逐渐消失，4-硝基苯酚吸收峰强度减弱的最快，在 8 min 后特征吸收峰基本消失，喹啉的特征吸收峰消失的同时，伴随着另一个新的吸收峰的出现，这可能是喹啉降解过程中产生的某些中间产物造成，但经 80min 处理时间后吸收峰都消失。这些都说明  $UV/H_2O_2$  是去除水体中有机污染物的一个有效方法。

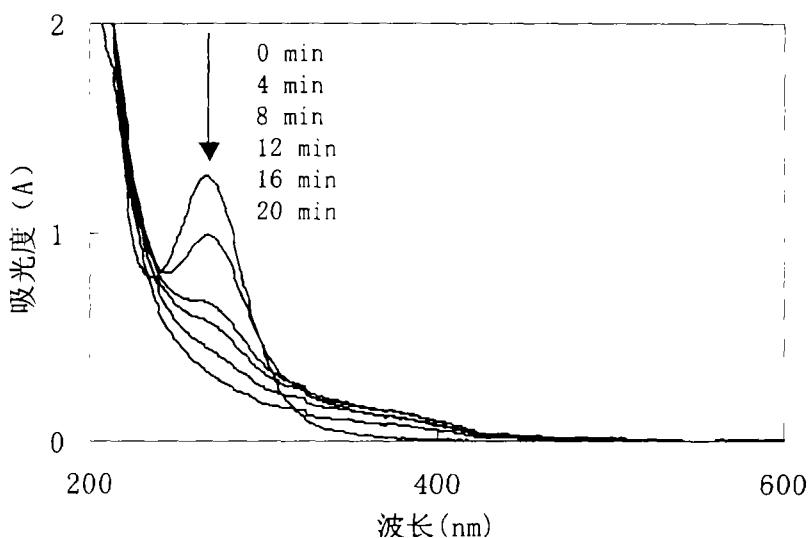


图 4.4 硝基苯经  $UV/H_2O_2$  处理后吸收光谱的变化  
Fig.4.4 Change of absorbance spectrum of quinoline during  $UV/H_2O_2$  treatment

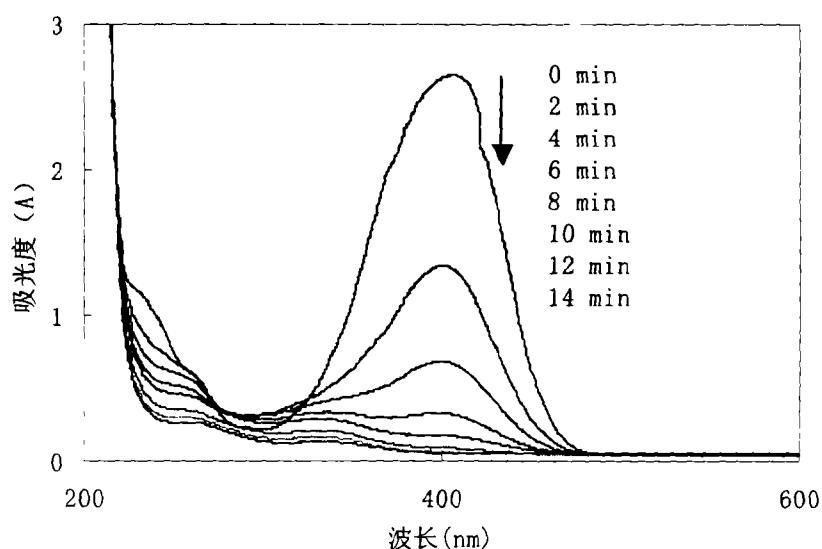


图 4.5 4-硝基苯酚经 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后吸收光谱的变化  
Fig.4.5 Change of absorbance spectrum of 4-nitrophenol during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment

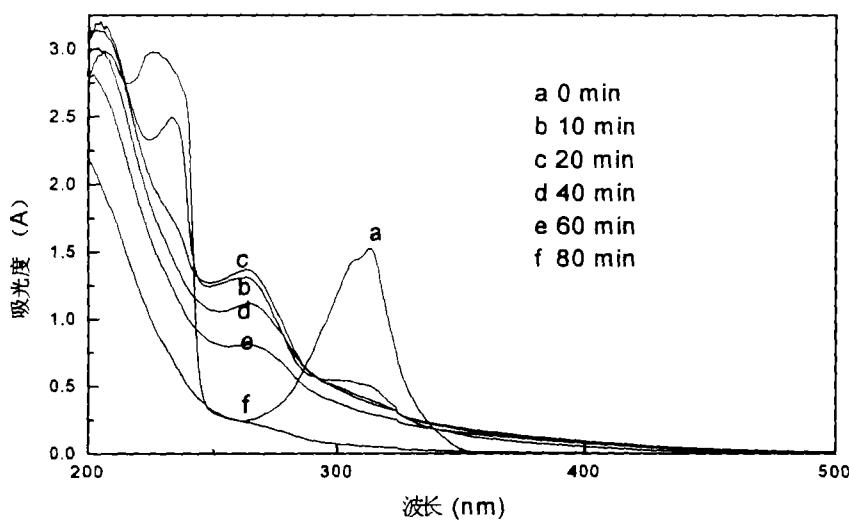


图 4.6 喹啉经 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 处理后吸收光谱的变化  
Fig.4.6 Change of absorbance spectrum of quinoline during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment

## 4.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>降解有机物的动力学研究

从理论上讲, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系在氧化有机化合物时存在以下三种氧化方式:

- (1) 过氧化氢的直接氧化;
- (2) UV 光照时的光解反应;
- (3) 过氧化氢在 UV 光照下产生的具有氧化性的物质, 其中以羟基自由基为代表(下面推导也是以羟基自由基为基础的)。

因此, 有机污染物在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系中氧化速率方程可以表示如下:

$$r = -\frac{d[S]}{dt} = r_{H_2O_2,S} + r_{UV,S} + r_{OH,S} \quad (4-1)$$

其中  $r_{H_2O_2,S}$ 、 $r_{UV,S}$ 、 $r_{OH,S}$  分别表示过氧化氢、UV 及羟基自由基对有机物 S 的氧化速率。

从上一节结果可知, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系在处理本文中的三个目标化合物时过氧化氢及 UV 对有机物氧化的贡献在研究时间范围内可以忽略, 羟基自由基是使这些目标化合物降解的直接原因。因此, 方程(4-1)可以简化为:

$$r = -\frac{d[S]}{dt} = r_{OH,S} \quad (4-2)$$

另外, 假定过氧化氢在溶液中的反应及目标化合物的降解反应如下, 其中 S 为目标化合物,  $k_c$ 、 $k_h$  分别为速率常数。



则方程(4-2)可以改写为:

$$-\frac{d}{dt}[S] = k_c[OH]_{ss}[S] \quad (4-6)$$

根据溶液中羟基自由基变化动力学及准稳态假设的运用可以得到<sup>[4]</sup>:

$$\frac{d}{dt}[OH] = \frac{2\Phi W_{ab}}{V_0} - k_h[OH]_{ss}[H_2O_2] - k_c[OH]_{ss}[S] \approx 0 \quad (4-7)$$

则羟基自由基浓度为:

$$\begin{aligned} [OH]_{ss} &= \frac{2\Phi W_{ab}}{V_0(k_h[OH]_{ss}[H_2O_2] + k_c[OH]_{ss}[S])} \\ &= \frac{2\Phi f_{H_2O_2} I_0 [1 - \exp(-2.3L(\varepsilon_{H_2O_2}[H_2O_2] + \varepsilon_c[S]))]}{V_0 k_h[H_2O_2] + k_c[S]} \end{aligned} \quad (4-8)$$

其中  $\Phi$  (0.5 mol E<sup>-1</sup>) 是过氧化氢光解的量子产率,  $I_0$  是 UV 光强, L 是光学

路径, V<sub>0</sub> 是溶液体积, W<sub>ab</sub> 是体系吸收能量, 其中 f<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub> 为:

$$f_{H_2O_2} = \epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2]/(\epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2] + \epsilon_c[S]) \quad (4-9)$$

根据一系列假设, 如紫外绝大部分被过氧化氢吸收(即  $\epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2] >> \epsilon_c[S]$ ) 等, 上述方程可简化为:

$$\begin{aligned} -\frac{d[S]}{dt} &= \frac{2\Phi}{V_0} k_c \frac{I_0 [1 - \exp(-2.3L(\epsilon_{H_2O_2}[H_2O_2]))][S]}{k_h[H_2O_2]} \\ &= k'[S] \end{aligned} \quad (4-10)$$

这样就得到了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解有机物常用的准一级动力学方程。

利用方程 (4-10) 对上节中三种目标化合物的降解动力学进行研究, 结果如表 4.1 所示。

表 4.1 硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉的 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解动力学方程  
Table 4.1 Kinetics of nitrobenzene, 4-nitrophenol and quinoline degradation  
by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

化合物	初始浓度	动力学方程	速率常数 k, min <sup>-1</sup>	相关系数 R
硝基苯	20mg/L	lnC = -0.1425t + 2.9957	0.1425	0.988
4-硝基苯酚	25mg/L	lnC = -0.3431t + 3.2188	0.3431	0.998
喹啉	65mg/L	lnC = -0.037t + 4.1744	0.037	0.9872

从表中可以看出, 用方程 (4-9) 进行拟合后所得线性相关系数都>0.98, 表明硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉的 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解遵循准一级动力学。

### 4.3 pH 值对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解有机物的影响

酸碱度是水体的一个重要性质, 对有机物在水溶液中的分布形态具有重要影响, 而有机物的不同存在形态不仅对 UV 光的吸收程度不同, 而且其反应活性也有很大差别。如氯代苯酚类化合物(2-氯酚, 2,4-二氯酚, 2,4,6-三氯酚), 在酸性条件下主要以非离解形式存在, 碱性时主要以离解态形式存在, Ku 等人发现 2,4-二氯酚在 254nm 的吸光系数在酸性时比在碱性时小许多<sup>[5]</sup>, Shen 等人也发现随着溶液 pH 的增大, 氯代酚对紫外光的吸收越来越强<sup>[6]</sup>, 可见溶液 pH 对有机物的光化学行为有很大影响。此外, 一些有机物对不同的酸度条件也比较敏感, 如显影剂米吐尔在不同酸度条件下稳定性也不同<sup>[4]</sup>, 当 pH>5 时米吐尔浓度显著减小, 溶液中通入氧气则氧化速率进一步增强, 但如果溶液中通氮气条件下则米吐尔在很长时间都不会分解。

pH 条件不但对溶液中有机物有重要影响, 在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中不同酸度条件下过氧化氢光解速率也是不同的, 当更强碱性条件时, 光解速率更大<sup>[7]</sup>。这

可能是因为氢过氧阴离子( $\text{HO}_2^-$ )在碱性吸光系数比过氧化氢大。因此  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系中 pH 对有机污染物的降解的影响比较复杂，必须对不同化合物分别进行研究。

pH 条件对硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉的影响如图 4.7-4.10 所示，其中硝基苯和喹啉浓度分别为 40 和 65 mg/L，所用过氧化氢均为 6.2 mM，4-硝基苯酚浓度为 25 mg/L，过氧化氢浓度为 9.3 mM。从图中可以看出，pH 条件对硝基苯与 4-硝基苯酚的影响相似，即当反应体系 pH 较小时，硝基苯和 4-硝基苯酚在短时间内即可降解去除，但随着 pH 值增加，二者的降解速率减慢，所需降解时间也逐渐增加。表现为随着酸性条件 pH=2.0 向碱性条件 pH=10.0 变化时，硝基苯的表观速率常数由  $0.1219 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.9966$ ) 减少为  $0.0317 \text{ min}^{-1}$  ( $R^2=0.9782$ )，速率常数减小了 3.8 倍；对于 4-硝基苯酚来说，当 pH 从 3.0 增加到 9.0 时，表观速率常数由  $0.4903 \text{ min}^{-1}$  降低为  $0.2167 \text{ min}^{-1}$ ，速率常数减小了 2.3 倍。与硝基苯和 4-硝基苯酚不一样，溶液 pH 值对喹啉的影响比较复杂一些，所表现出的趋势也相反。总的看来，随着 pH 值增加，喹啉的降解速率也显著增加，如当 pH 为 2.0 时的表观速率常数为  $0.0494 \text{ min}^{-1}$ ，而当 pH 增加到 10.0 时其表观速率常数增加为  $0.0699 \text{ min}^{-1}$ ，速率常数增加了 1.4 倍。值得注意的是，喹啉的降解速率随 pH 增加（从 2.0 增加到 4.0）先减小然后才又增加。

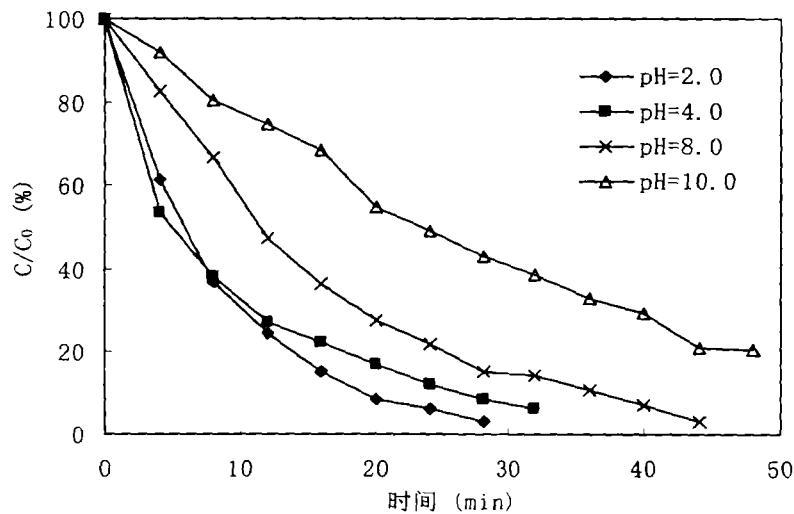


图 4.7 溶液 pH 对  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解硝基苯的影响  
Fig.4.7 Effect of initial aqueous pH value on the degradation of nitrobenzene by  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  process

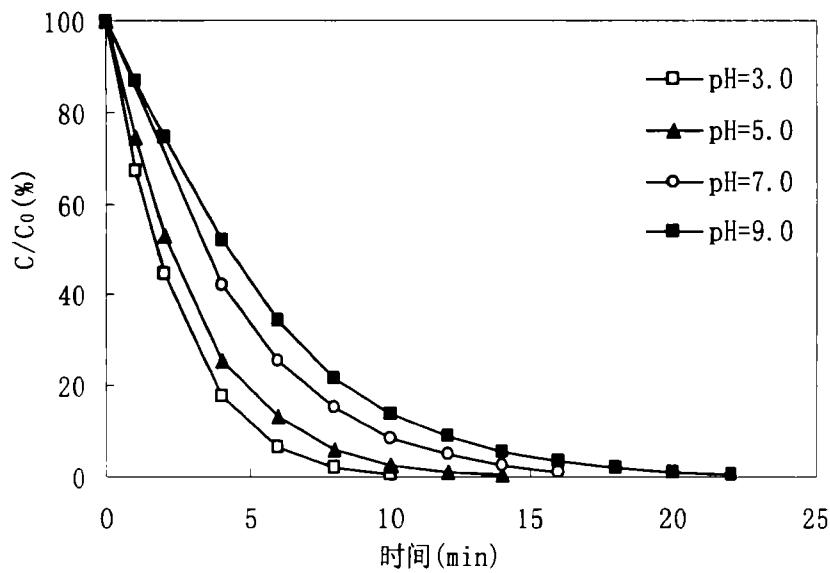


图 4.8 溶液 pH 对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 4-硝基苯酚的影响  
 Fig.4.8 Effect of initial aqueous pH value on the degradation of 4-nitrophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

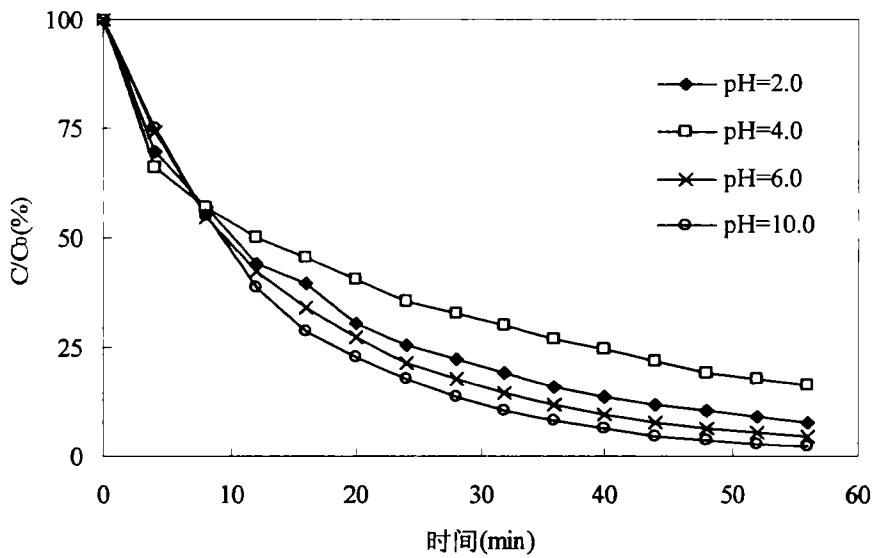


图 4.9 溶液 pH 对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解喹啉的影响  
 Fig.4.9 Effect of initial aqueous pH value on the degradation of quinoline by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

溶液酸度条件对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 影响研究得比较多, 但正如前面所述, pH 对有机物的氧化的影响没有一个统一模式, 总的说来存在如下三个方面: (1) pH 值增加对有机物的降解起着促进作用。如在研究多环芳烃降解时发现, pH 2~7 范围内, 苯、菲与二氢苊降解速率随 pH 值增加而增加, 但 pH 增加到 12 时, 氧化速率明显减少; Shen 等人研究发现<sup>[6]</sup>, 在 pH 3~11 范围内, 随着 pH 值的增加, 氯代酚的降解速率常数增加, 不过 2-氯酚降解速率常数增加较多, 而 2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚随 pH 增加降解速率增加很小。(2) pH 降低时对有机物降解有利, 如显影剂米吐尔降解速率在 pH 3~9 范围内有两个变化方向, pH 5 是降解速率一个分界点, 当 pH<5 时降解速率要比在 pH>5 时的快<sup>[4]</sup>; Stefan 报道<sup>[8]</sup>, 丙酮在 pH 为 2~7 范围内起始降解速率与 pH 无关, 而在 pH 为 10 时, 降解受到抑制; (3) pH 值条件变化对有机物氧化影响不显著, 如 De Laat 等人发现, pH 低于 8 时, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化效率不受影响<sup>[9]</sup>。当溶液 pH 增加时, 过氧化氢在碱性环境下更容易离解, 而且其离解形态在 254 nm 处的吸光系数 ( $240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 比非离子形态的吸光系数 ( $19 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) 要大, 因此有利于羟基自由基的形成; 但另一方面, 过氧化氢消耗羟基自由基的反应速率也会增加, 过氧化氢在碱性条件下的离解形式与自由基的反应要比过氧化氢大两个数量级, 而且较强碱性条件下, 有机物降解过程中产生的 CO<sub>2</sub> 在溶液中转化为 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 而 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 由于其与 OH 自由基反应速率常数( $k=3.9\times10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k=8.5\times10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )很大, 对羟基自由基起着清除作用。对硝基苯和 4-硝基苯酚来说, 后者的作用可能更明显一些, 因此溶液 pH 的增加使反应速率减小, 对于喹啉来说, 羟基自由基的形成可能更有效一些, 因此溶液 pH 的增加使降解速率增加。

#### 4.4 过氧化氢起始浓度对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解有机物的影响

向反应溶液中加入不同浓度的过氧化氢, 其中硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉的初始浓度分别为 40 mg/L、50 mg/L 和 65 mg/L, 由于过氧化氢浓度大小不同对有机物氧化效率也不同, 实验中选择了较低浓度、中等浓度和较高浓度的过氧化氢, 以考察其对这三种化合物降解的影响。实验结果如图 4.10-4.12 及表 4.2 所示。

从图 4.10 可以看出, 当过氧化氢浓度较低时, 对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解喹啉影响显著, 喹啉的降解速率随着过氧化氢浓度的增加而显著增加, 当过氧化氢浓度由 0.3 mM 增加到 6.2 mM 时, 喹啉降解的表观速率常数由  $7.8\times10^{-3} \text{ min}^{-1}$  增加到  $59.15\times10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , 表观速率常数增加了 7.6 倍。

图 4.11 给出了中等浓度范围内的过氧化氢对硝基苯降解的影响。由图可见, 与喹啉的降解类似, 当过氧化氢浓度增加时, 硝基苯的降解速率也明显增加, 表现为当过氧化氢浓度由 3.1 mM 增加到 12.4 mM 时, 其表观速率由  $0.0415 \text{ min}^{-1}$  增加为  $0.1002 \text{ min}^{-1}$ , 表观速率常数增加了 2.4 倍。不过, 随着过氧化氢浓度的继

续增加(12.4 mM), 硝基苯的降解率没有明显提高, 表明硝基苯的降解开始受到抑制。

以4-硝基苯酚为例, 进一步考察较高浓度的过氧化氢对有机物降解的影响, 实验结果如图4.12所示。由图可见, 随着过氧化氢浓度增加, 4-硝基苯酚的消失速率也迅速增加, 但当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度大于46.7 mM时, 反而使氧化速率下降。具体表现为, 当过氧化氢浓度由9.3 mM增加为46.7 mM时, 4-硝基苯酚降解的表观速率常数由0.1676 min<sup>-1</sup>增加为0.3581 min<sup>-1</sup>, 但当过氧化氢浓度增加到186.8 mM及279.9 mM时, 表观速率常数减少为0.254 min<sup>-1</sup>及0.1666 min<sup>-1</sup>, 表明当过氧化氢浓度很大时对有机物降解的抑制作用相当明显。

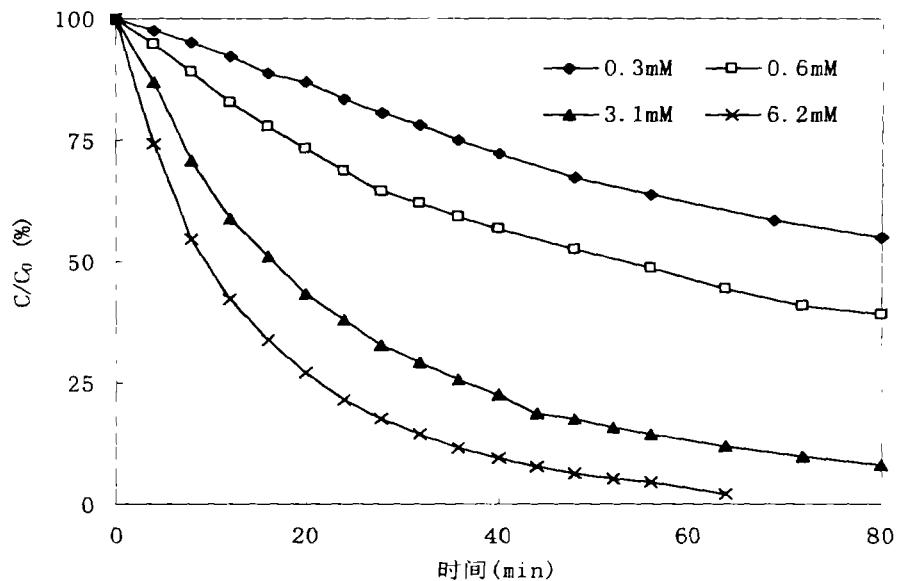
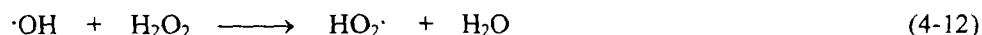


图4.10 过氧化氢起始浓度对UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>降解喹啉的影响  
Fig.4.10 Effect of initial concentration of hydrogen peroxide on the degradation of quinoline by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

上述实验结果表明, 过氧化氢在氧化有机物时具有双重作用, 一方面通过紫外光照分解产生强氧化性的羟基自由基使有机物氧化, 表现为当增加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度时·OH生成速率增加, 有机物氧化速度也加快; 另一方面H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>又作为OH自由基捕获剂(清除剂)消耗·OH, 使氧化速率下降, 反应机理为:



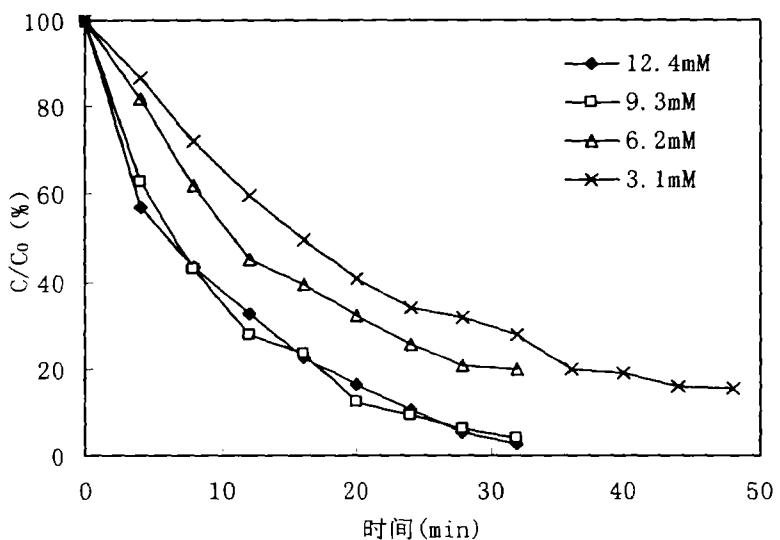


图 4.11 过氧化氢起始浓度对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解硝基苯的影响  
Fig.4.11 Effect of initial concentration of hydrogen peroxide on the degradation of nitrobenzene by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

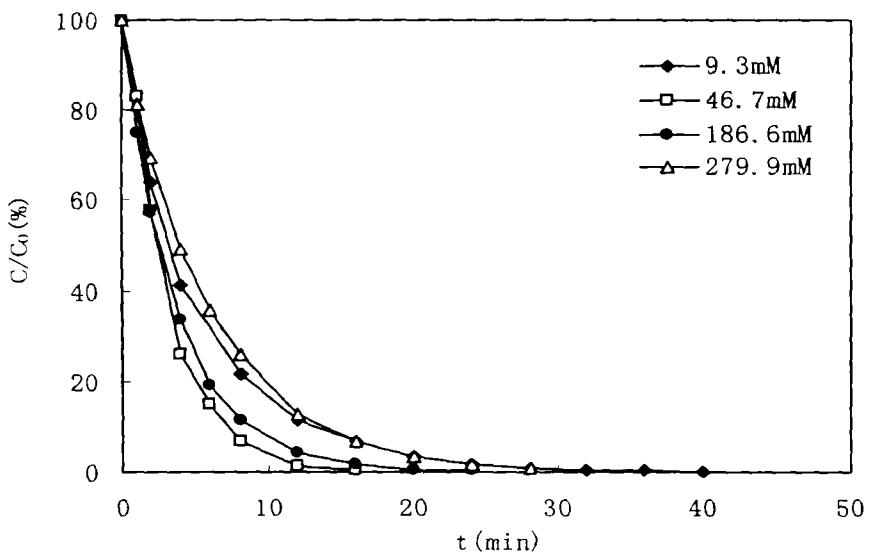


图 4.12 过氧化氢起始浓度对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 4-硝基苯酚的影响  
Fig.4.12 Effect of initial concentration of hydrogen peroxide on the degradation of 4-nitrophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

过氧化氢的这种双重作用在文献中有很多报导。例如，Ghaly 等在研究对氯酚降解时发现<sup>[10]</sup>，当过氧化氢浓度大于 0.02 M 时，羟基自由基的捕获效应非常明显，对氯酚降解速率下降；当过氧化氢浓度大于 10 mM 时，显影剂米吐尔降解受到抑制<sup>[4]</sup>；染料酸性红 1 和酸性黄 23 降解过程中也发现存在最佳过氧化氢剂量<sup>[11]</sup>，Hong 等人也报导<sup>[12]</sup>，随着过氧化氢浓度的增加，染料的降解也加快，但当过氧化氢浓度超过 24.5 mM 时，染料的降解速率反而下降。

表 4.2 过氧化氢起始浓度对硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉的降解动力学的影响

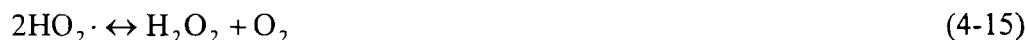
Table 4.2 Effect of initial concentration of hydrogen peroxide on the kinetics of nitrobenzene, 4-nitrophenol and quinoline degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

化合物	过氧化氢浓度 (mM)	动力学方程	速率常数 k, min <sup>-1</sup>	相关系数 R
喹啉	0.3	$\ln C/C_0 = -0.0078t$	0.0078	0.9956
	0.6	$\ln C/C_0 = -0.0134t$	0.0134	0.9767
	3.1	$\ln C/C_0 = -0.037t$	0.037	0.9872
	6.2	$\ln C/C_0 = -0.0582t$	0.0582	0.9867
硝基苯	3.1	$\ln C/C_0 = -0.0415t$	0.0415	0.991
	6.2	$\ln C/C_0 = -0.0554t$	0.552	0.9828
	9.3	$\ln C/C_0 = -0.1002t$	0.1002	0.9954
	12.4	$\ln C/C_0 = -0.1031t$	0.1031	0.9701
4-硝基苯酚	9.3	$\ln C/C_0 = -0.1676t$	0.1676	0.9953
	46.7	$\ln C/C_0 = -0.3581t$	0.3581	0.9936
	186.6	$\ln C/C_0 = -0.254t$	0.254	0.9961
	279.9	$\ln C/C_0 = -0.1666t$	0.1666	0.999

因此，当过氧化氢浓度较低时，产生·OH 作用大于其对·OH 的清除作用，因而使有机物氧化速率增加；反之过氧化氢浓度较高时，对·OH 自由基清除作用显著增加，使有机物降解速率减慢。同时也表明过氧化氢和有机物对·OH 自由基的竞争作用，当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度较小时，硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉对·OH 竞争强，降解速率增加；而随着过氧化氢浓度增加，对·OH 竞争力强于有机物，从而减弱了有机物氧化速率。因此 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系在实际运行之前，应通过实验条件获得过氧化氢的最佳剂量，超过这个值，再增加过氧化氢浓度对有机物去除并不有效，而且也使过氧化氢分解速率下降，因此加入过量的过氧化氢不仅增加处理成本，不利于污染物的去除，而且在处理体系中也会残留大量的过氧化氢。

另外，了解过氧化氢在体系中的变化也具有重要意义。一些研究者对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中过氧化氢浓度的变化进行了研究<sup>[13-14]</sup>，他们发现，过氧化氢浓度变化很小或基本保持恒定。他们认为这可以由下面过氧化氢光化学反应机理进行

解释<sup>[14]</sup>:



上式表明，羟基自由基在氧化有机物形成最终产物的同时，过氧化氢也得到了再生，因此过氧化氢浓度基本没有变化。

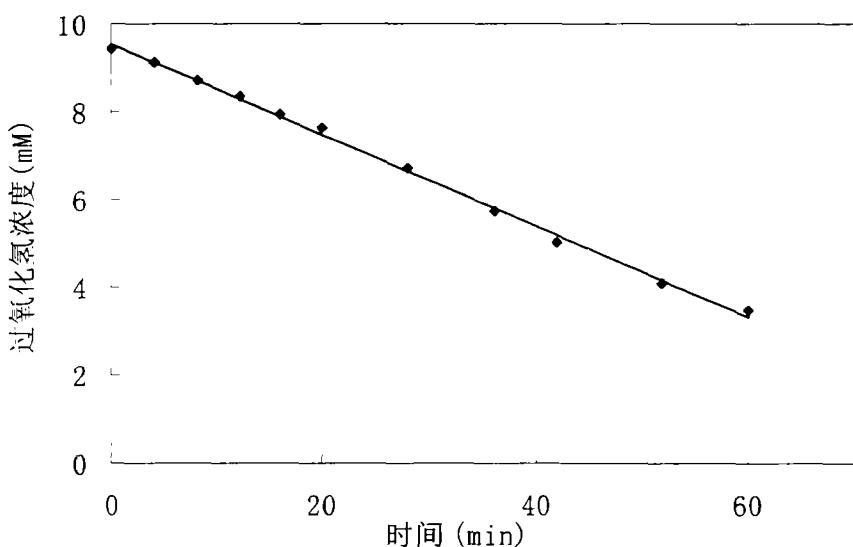


图 4.13 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 4-硝基苯酚过程中过氧化氢浓度变化

Fig.4.13 Change of hydrogen peroxide during 4-nitrophenol degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

本文以 4-硝基苯酚为例，考察了在有 9.3 mM 过氧化氢存在时，初始浓度为 25 mg/L 的 4-硝基酚降解过程中，过氧化氢在溶液中残留浓度的变化，实验结果如图 4.13 所示。可以看出，过氧化氢浓度呈线性减少，表明过氧化氢分解动力学遵循零级动力学变化，其速率常数为  $5.07 \times 10^{-5} \text{ M s}^{-1}$ ，这反映了过氧化氢是紫外光吸收的主要物质，4-硝基苯酚降解产生的中间产物对紫外光的吸收很小。Stefan 等在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解丙酮时<sup>[8]</sup>也得到了类似结论。他们发现，初始浓度

为 15.6 mM 的过氧化氢光解遵从零级动力学，分解速率为  $(5.8 \pm 0.5) \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$ 。

#### 4.5 底物起始浓度对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解有机物的影响

污染物的浓度是所处理水体的一个重要参数，对采用何种水处理技术、化学试剂(氧化剂)的用量及所需处理时间长短有重要影响。为考察不同硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉初始浓度对这三种化合物降解的影响，向反应溶液中加入不同浓度的相应化合物，过氧化氢的浓度为 9.3 mM(硝基苯降解时过氧化氢浓度为 6.2 mM)，进行了降解实验。实验结果如图 4.14-4.16 及表 4.3 所示。

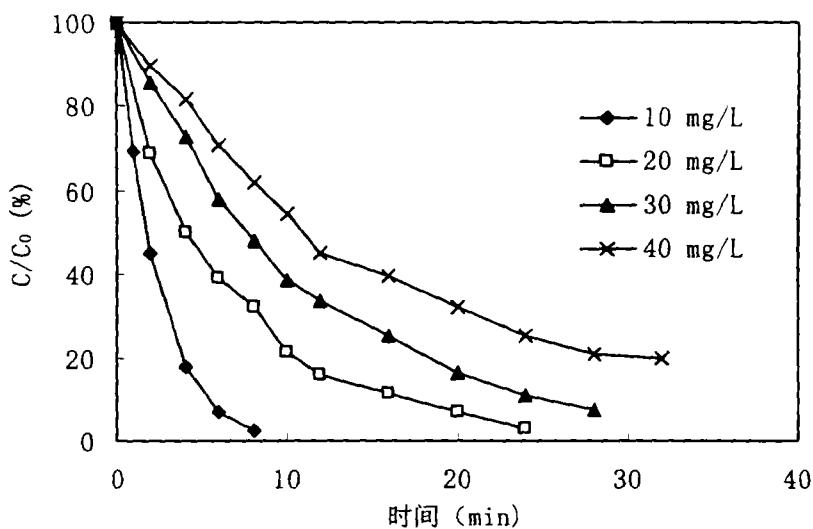


图 4.14 硝基苯起始浓度对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解硝基苯的影响

Fig.4.14 Effect of initial concentration of nitrobenzene on the degradation of nitrobenzene by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

从图中可以看出，底物起始浓度对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解效率有着显著影响。当硝基苯浓度从 10 mg/L 增加为 40 mg/L 时，硝基苯在 8 min 时的去除率从 98% 下降为 38%，相应的降解表观速率常数从  $0.4539 \text{ min}^{-1}$  减少为  $0.0554 \text{ min}^{-1}$ ，减小了 8.2 倍，表明硝基苯浓度的增加对其降解效率有着明显的抑制作用。对于 4-硝基苯酚来说，起始浓度从 25 mg/L 增加为 35、50、75 mg/L 时，4-硝基苯酚在 12 min 时的去除率从 99% 以上分别下降为 94%、89% 和 62%，相应的降解速率常数从  $0.3431 \text{ min}^{-1}$  分别减少为  $0.2563 \text{ min}^{-1}$ 、 $0.171 \text{ min}^{-1}$  和  $0.0584 \text{ min}^{-1}$ 。喹啉浓度的影响与硝基苯和 4-硝基苯酚类似。由图 4.16 可知，当喹啉 < 0.5 mM(64.5 mg/L) 时，40 min 内可以得到有效去除，当浓度增加到 1 mM(129 mg/L) 时，喹啉在 50 min 时的降解率为 71%，表观速率常数比 0.25 mM 时减小了 3.5 倍。这种底物浓度的

增加引起的降解效率降低的现象已有很多研究者观察到。Stefan<sup>[8]</sup>等发现当丙酮浓度增加时,过氧化氢的分解速率降低,他们认为是由于丙酮分子能比过氧化氢更有效竞争羟基自由基造成的。当底物浓度较高时,过氧化氢吸收的紫外辐照减小,从而羟基自由基浓度减小,与此同时,羟基自由基消耗速率却增加,因此底物浓度的增加使其降解速率降低<sup>[4]</sup>。

此外,从图中还可以看出,在反应开始时三个化合物降解都很快,然后降解速率减慢,这表明开始时过氧化氢浓度较高,产生羟基自由基浓度较高,溶液中目标化合物是羟基自由基的主要消耗者,因此降解速率较快,随着反应的进行,过氧化氢浓度减小,同时体系中产生的中间产物对UV光的吸收有竞争作用,因此羟基自由基产生效降低;而且底物产生的中间产物对羟基自由基也有竞争作用,因此目标化合物在后期降解速率较小。

表 4.3 起始浓度对硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉的降解动力学的影响

Table 4.3 Effect of initial concentration of nitrobenzene, 4-nitrophenol and quinoline on the degradation kinetics by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

化合物	底物浓度	动力学方程	速率常数 k, min <sup>-1</sup>	相关系数 R
硝基苯	10 mg/L	lnC/C <sub>0</sub> = -0.4539t	0.4539	0.9963
	20 mg/L	lnC/C <sub>0</sub> = -0.1425t	0.1425	0.988
	30 mg/L	lnC/C <sub>0</sub> = -0.0912t	0.0912	0.9982
	40 mg/L	lnC/C <sub>0</sub> = -0.0554t	0.0554	0.9856
4-硝基苯酚	25 mg/L	lnC/C <sub>0</sub> = -0.3431t	0.3431	0.998
	35 mg/L	lnC/C <sub>0</sub> = -0.2563t	0.2563	0.9896
	50 mg/L	lnC/C <sub>0</sub> = -0.171t	0.171	0.995
	75 mg/L	lnC/C <sub>0</sub> = -0.0584t	0.0584	0.9445
喹啉	0.25 mM	lnC/C <sub>0</sub> = -0.2358t	0.2358	0.9849
	0.5 mM	lnC/C <sub>0</sub> = -0.0967t	0.0967	0.9949
	0.75 mM	lnC/C <sub>0</sub> = -0.0453t	0.0453	0.9775
	1.0 mM	lnC/C <sub>0</sub> = -0.0273	0.0273	0.9424

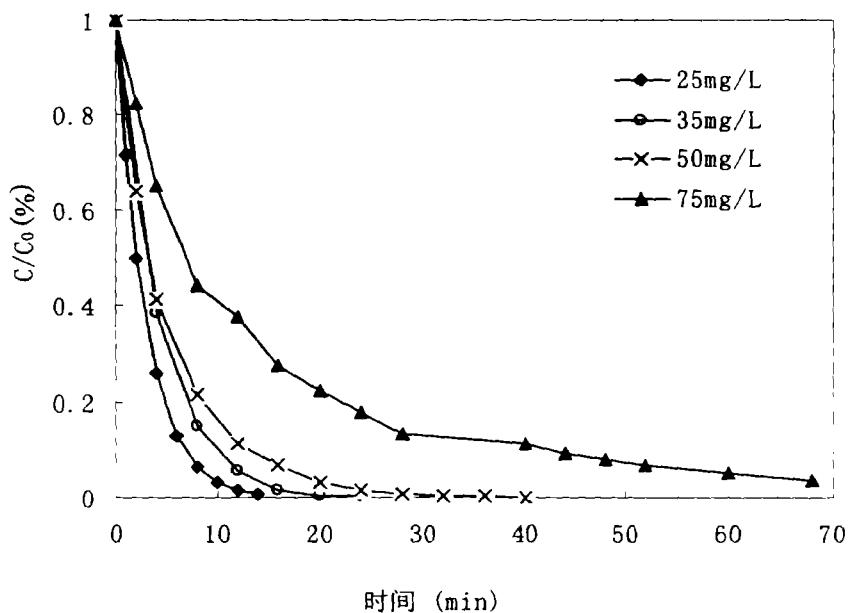
图 4.15 4-硝基苯酚起始浓度对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>降解 4-硝基苯酚的影响

Fig. 4.15 Effect of initial concentration of 4-nitrophenol on the degradation of 4-nitrophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

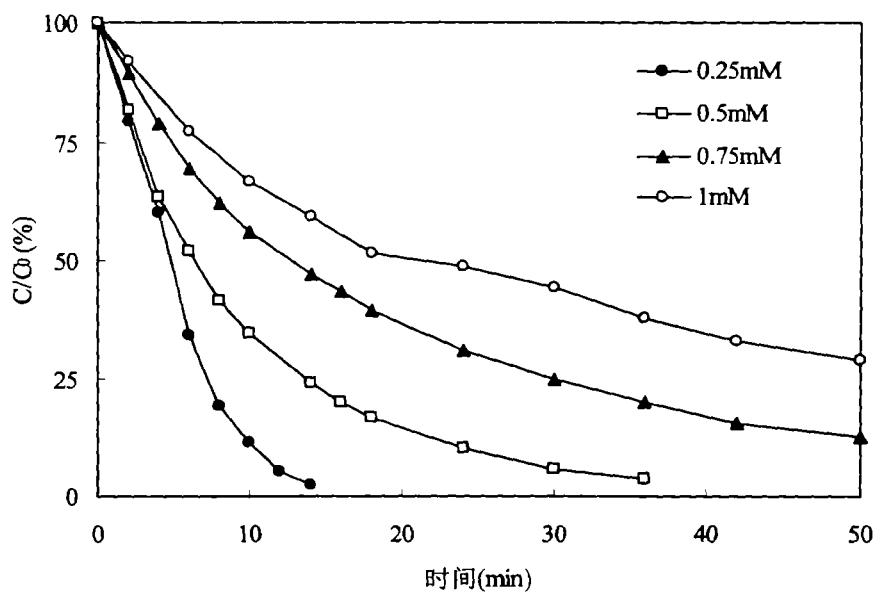
图 4.16 喹啉起始浓度对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>降解喹啉的影响

Fig. 4.16 Effect of initial concentration of quinoline on the degradation of quinoline by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

## 4.6 溶液中阴离子对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解有机物的影响

HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等不仅是天然水体(地表水和地下水)中主要阴离子，而且也是工农业废水中的重要成分。这些无机阴离子是天然水体中自由基的主要清除剂，而且在一定条件下，有的也能产生 OH 自由基，如硝酸盐是水环境中羟基自由基光解形成的天然来源。因此，水中阴离子对有机物的光解反应具有重要影响，研究水中阴离子对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解有机污染物的影响对于指导其在实际中的应用具有重要意义。

### 4.6.1 重碳酸根的影响

为考察重碳酸根对这三种化合物降解的影响，向反应溶液中分别加入不同浓度的重碳酸根，其中硝基苯和喹啉的浓度分别为 40 mg/L 和 0.5 mM，过氧化氢的浓度为 6.2 mM；4-硝基苯酚浓度为 25 mg/L，加入过氧化氢浓度为 9.4 mM。在上述条件下进行了降解实验，实验结果如图 4.17-4.19 及表 4.4 所示。

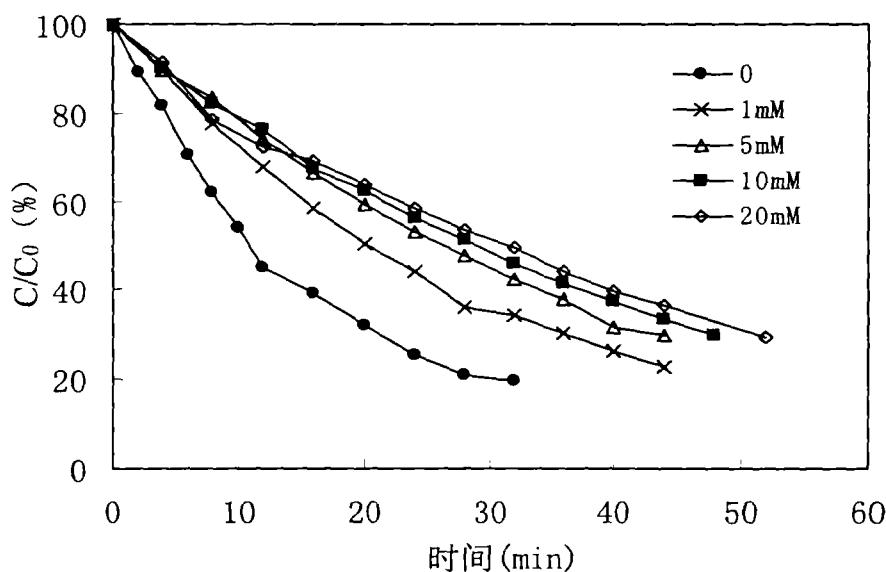


图 4.17 重碳酸根对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解硝基苯的影响  
Fig.4.17 Effect of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the degradation of nitrobenzene by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

从图 4.17 可以看出，溶液中重碳酸根的存在对硝基苯降解影响非常明显，溶液中没有重碳酸根时降解速率明显高于有重碳酸根时的降解速率，而且随着重碳酸根浓度的加大，硝基苯降解速率减小，不过当重碳酸盐浓度较高时，对硝基苯降解抑制趋势减弱。例如，重碳酸根浓度分别为 0、1、10 和 20 mM 时，硝基

苯的去除率分别为 68%、49%、37% 和 36%，相应的表观速率常数由 0.0554 min<sup>-1</sup> 分别下降为 0.0337 min<sup>-1</sup>、0.0245 min<sup>-1</sup> 和 0.0229 min<sup>-1</sup>。

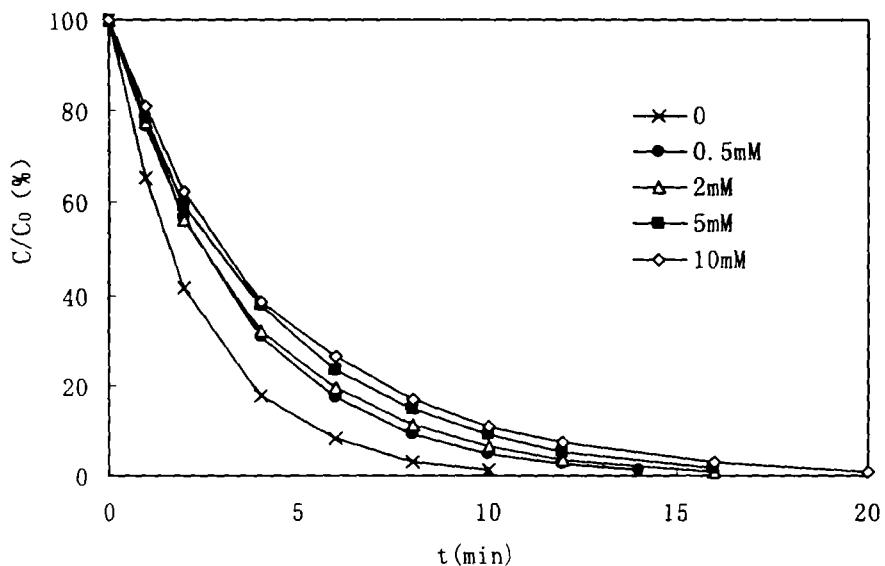


图 4.18 重碳酸根对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 4-硝基苯酚的影响  
Fig.4.18 Effect of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the degradation of 4-nitrophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

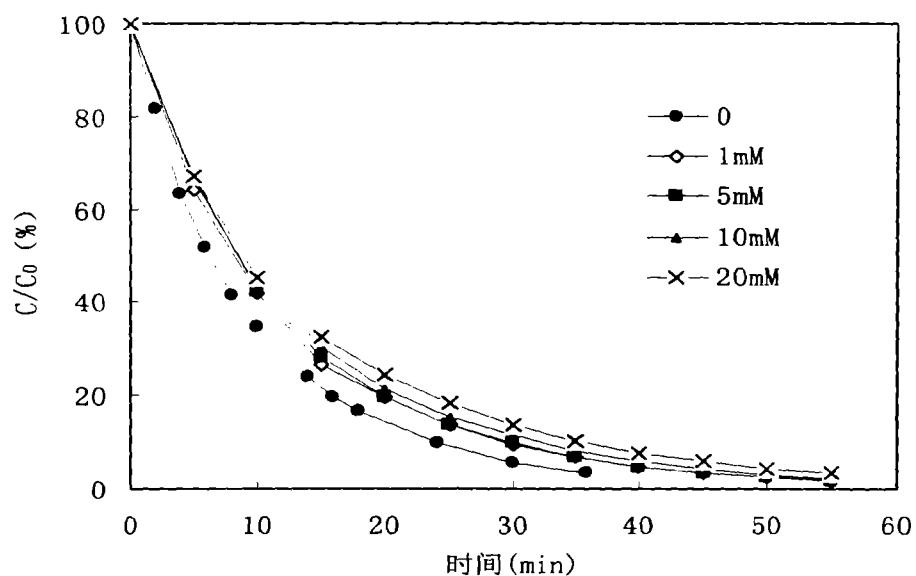


图 4.19 重碳酸根对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解喹啉的影响  
Fig.4.19 Effect of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the degradation of quinoline by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

重碳酸盐的存在对4-硝基苯酚的降解也起着较强抑制作用,当溶液中存在较低浓度的重碳酸盐时抑制作用就已很明显,表现为没有重碳酸盐时4-硝基苯酚在8 min的降解率为97%,而当溶液中有2 mM的重碳酸盐时降解率为89%,降低了8%。重碳酸盐浓度的进一步增加,4-硝基苯酚的降解速率也减小,但变化不是很显著。4-硝基苯酚  $\text{HCO}_3^-$ =10 mM时的降解表观速率常数为 $0.2286 \text{ min}^{-1}$ ,比没有重碳酸盐时的速率常数下降了1.9倍。

与硝基苯和4-硝基苯酚相比,重碳酸盐对喹啉降解的影响相对小一些,不过也可以看出,重碳酸存在时对喹啉的降解具有一定的抑制作用,如在30 min时没有重碳酸盐加入时喹啉降解率为94%,当重碳酸根浓度为1 mM时降解率下降为89%,进一步增加重碳酸浓度,喹啉降解速率没有显著减少。表观动力学速率常数也呈相应的变化,  $\text{HCO}_3^-$ =1 mM时速率常数为 $0.0763 \text{ min}^{-1}$ ,而当  $\text{HCO}_3^-$ 增加到10 mM和20 mM时速率常数分别为 $0.0704 \text{ min}^{-1}$ 和 $0.064 \text{ min}^{-1}$ 。

表4.4  $\text{HCO}_3^-$ 对硝基苯、4-硝基苯酚及喹啉的降解动力学的影响  
Table 4.4 Effect of initial concentration of  $\text{HCO}_3^-$  on the kinetics of nitrobenzene, 4-nitrophenol and quinoline degradation by UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process

化合物	$\text{HCO}_3^-$ 浓度 (mM)	动力学方程	速率常数 k, $\text{min}^{-1}$	相关系数 R
硝基苯	0	$\ln C/C_0 = -0.0554t$	0.0554	0.9856
	1	$\ln C/C_0 = -0.0337t$	0.0337	0.9997
	5	$\ln C/C_0 = -0.0271t$	0.0271	0.9953
	10	$\ln C/C_0 = -0.0245t$	0.0245	0.9985
	20	$\ln C/C_0 = -0.0229t$	0.0229	0.9947
4-硝基苯酚	0	$\ln C/C_0 = -0.4393t$	0.4393	0.9983
	0.5	$\ln C/C_0 = -0.3058t$	0.3058	0.999
	2	$\ln C/C_0 = -0.2831t$	0.2831	0.9973
	5	$\ln C/C_0 = -0.2477t$	0.2477	0.9985
	10	$\ln C/C_0 = -0.2286t$	0.2286	0.9955
喹啉	0	$\ln C/C_0 = -0.0967t$	0.0967	0.9949
	1	$\ln C/C_0 = -0.0763t$	0.0763	0.995
	5	$\ln C/C_0 = -0.076t$	0.076	0.9971
	10	$\ln C/C_0 = -0.0704t$	0.0704	0.9942
	20	$\ln C/C_0 = -0.064t$	0.064	0.9908

由上可见, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>是 OH 自由基的有效清除剂, 它的存在不仅对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>去除水中有机物有不利影响, 而且也常常是其它高级氧化技术在实际中运用的主要不利因素之一。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>对羟基自由基的猝灭机理已有很多人进行了研究<sup>[15-18]</sup>, 一般认为, 重碳酸盐与自由基反应可生成碳酸盐自由基, 碳酸盐自由基与过氧化氢的一个明显反应是生成超氧化物自由基, 同时它也可以与其它自由基发生反应。虽然碳酸盐自由基也可与有机物发生反应, 但这些反应都不明显, 以至于可以忽略。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>与 OH 自由基反应机理为<sup>[18]</sup>:



此外, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>在溶液中离解生成的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>也对 OH 自由基有很强清除作用, 因此溶液中有重碳酸盐存在时 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解效率会有所下降。

#### 4.6.2 硝酸根的影响

为考察硝酸根对这三种化合物降解的影响, 向反应溶液中分别加入不同浓度的硝酸根, 其中硝基苯和喹啉的浓度分别为 40 mg/L 和 0.5 mM, 过氧化氢的浓度为 6.2 mM; 4-硝基苯酚浓度为 25 mg/L, 加入过氧化氢浓度为 9.4 mM。在上述条件下进行了降解实验, 实验结果如图 4.20-4.22 所示。

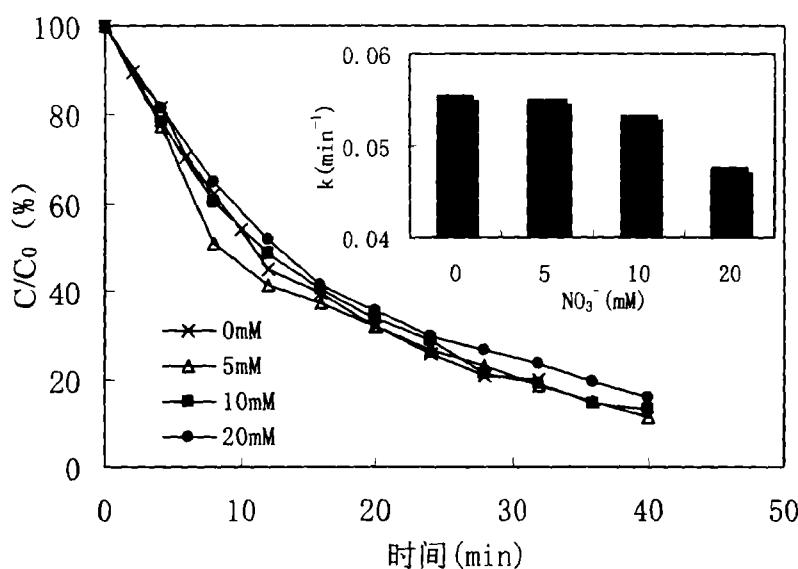


图 4.20 硝酸根对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解硝基苯的影响  
Fig.4.20 Effect of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> on the degradation of nitrobenzene by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

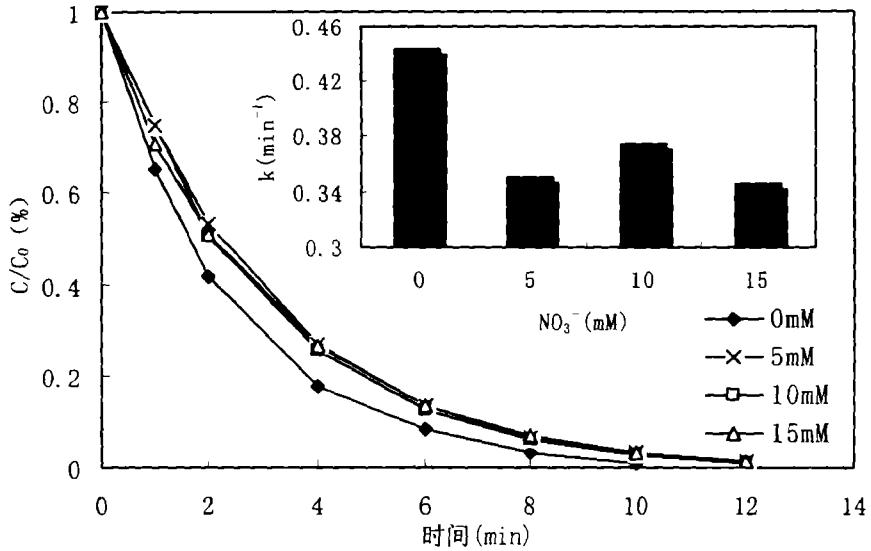


图 4.21 硝酸根对  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解 4-硝基苯酚的影响  
Fig.4.21 Effect of  $\text{NO}_3^-$  on the degradation of 4-nitrophenol by  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  process

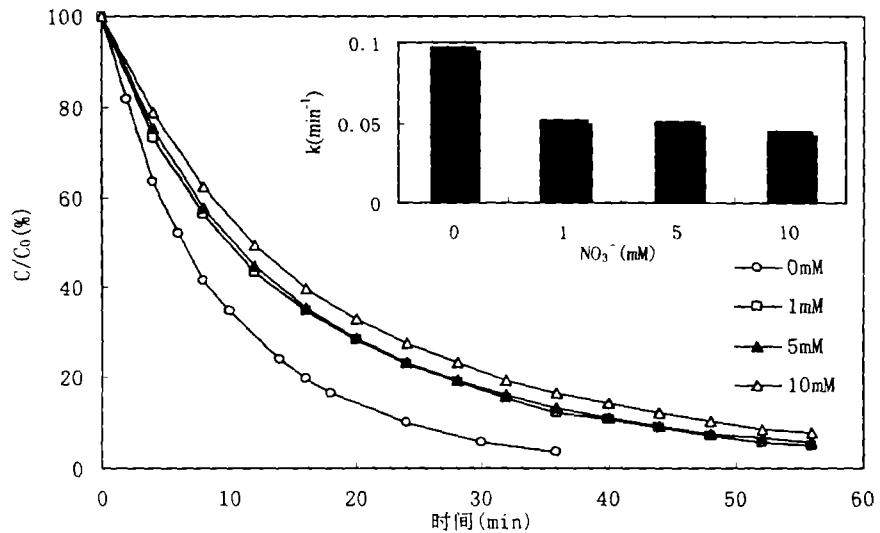
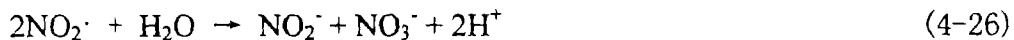


图 4.22 硝酸根对  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  降解喹啉的影响  
Fig.4.22 Effect of  $\text{NO}_3^-$  on the degradation of quinoline by  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  process

从图 4.20 可以看出, 硝酸根的存在对硝基苯的降解影响很小, 只有当硝酸根浓度增加到 20 mM 时, 硝酸根对硝基苯降解的抑制作用才比较显著。在 32 min 时, 硝基苯的去除率为 67%, 而在没有硝酸根的存在时去除率为 81%。应该指出的是, 当硝酸根浓度较小时(5 mM), 硝基苯在开始降解时表现出增强效应, 如在 8 min 时去除率为 49%, 而不加入硝酸根时去除率为 38%。从图中还可以看出, 硝基苯降解的速率常数变化很小, 当硝酸盐浓度较大时速率常数才表现出下降趋势。

图 4.20-4.21 表明, 与硝基苯不同, 硝酸盐存在时 4-硝基苯酚和喹啉降解效率明显下降, 例如, 在 4 min 时有硝酸根存在时 4-硝基苯酚去除率为 74%, 而不加入硝酸根时去除率为 82%; 当没有硝酸根存在时, 喹啉在 24 min 时的去除率为 90%, 而当硝酸根浓度增加为 1 mM 和 10 mM 时, 去除率分别为 77% 和 72%。在硝酸根浓度为 5~15 mM 范围内, 4-硝基苯酚的去除率没有明显变化, 而降解速率常数在 10 mM 有一个微弱增加趋势, 表明硝酸根对有机物降解影响比较复杂, 有关机理将在下面讨论。对于喹啉来说, 硝酸根浓度的增加, 喹啉的去除率也随之下降, 动力学速率常数也呈类似变化。下面对硝酸根对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化效率影响的机理进行讨论。

硝酸盐是含氮有机物氧化分解的一个代表性终端产物, 农业上农药的广泛应用是硝酸盐的一个主要来源之一。硝酸盐在土壤和天然水中逐渐积累, 成为土壤和天然水体中一个很常见组分<sup>[19]</sup>。 $\text{NO}_3^-$ 能接受电子, 因此可氧化水中溶解有机物, 它对太阳光中的 302 nm 处有吸收(吸光系数为  $7.2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )<sup>[20]</sup>,  $\text{NO}_3^-$ 吸光后就会形成· $\text{NO}_2$ 、· $\text{OH}$  和  $\text{NO}_2^-$ 。反应如下<sup>[21]</sup>:



从反应中可知  $\text{NO}_3^-$  光解产生  $\text{OH}$  自由基, 因此对于来源于富含硝酸盐的地下水的浅层干净(透光性好)水中, 硝酸盐对于其中的有机物的转化起着非常重要的作用<sup>[22]</sup>。因此硝酸盐光解产生  $\text{OH}$  自由基可以提高高级氧化作用的效率。但另一方面, 硝酸盐在紫外区具有较强的吸收, 起着一种惰性滤层作用, 使过氧化氢光解产生  $\text{OH}$  自由基效率降低。一般而言, 硝酸盐惰性滤层作用往往要比产生  $\text{OH}$  自由基的作用要强<sup>[23-24]</sup>。在 4-硝基苯酚的降解过程中, 硝酸盐的影响比较复杂, 当水溶液中存在硝酸盐时, 表观速率常数要比没有阴离子影响时的小, 但溶液中存在 10 mM 硝酸盐时, 表观速率常数比 5 mM 和 15 mM 硝酸盐的大一些, 这说明硝酸盐所起作用与其浓度有很大关系。此外, 还应该提及的是, 上述反应

中有硝酸盐自由基产生，也可能会和水中有机物发生反应生成硝基化物。如 Dzengel 等调查硝酸盐存在时，在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>作用下苯酚光化学形为时发现<sup>[25]</sup>，有强毒害性的硝基苯酚化合物产生，在 pH=5 时只有当硝酸根浓度比过氧化氢浓度高时才有硝基化合物产生，而在 pH=11 时没有发现有硝基苯酚产生。Vione 等在硝酸盐存在情况下，研究 UV/TiO<sub>2</sub>降解苯酚时也发现有较低浓度的硝基苯酚化合物产生<sup>[26]</sup>。

#### 4.6.3 氯离子的影响

为考察氯离子对这三种化合物降解的影响，向反应溶液中分别加入不同浓度的氯离子，其中硝基苯和喹啉的浓度分别为 40 mg/L 和 0.5 mM，过氧化氢的浓度为 6.2 mM；4-硝基苯酚浓度为 25 mg/L，加入过氧化氢浓度为 9.4 mM。在上述条件下进行了降解实验，实验结果如图 4.23-4.25 所示。

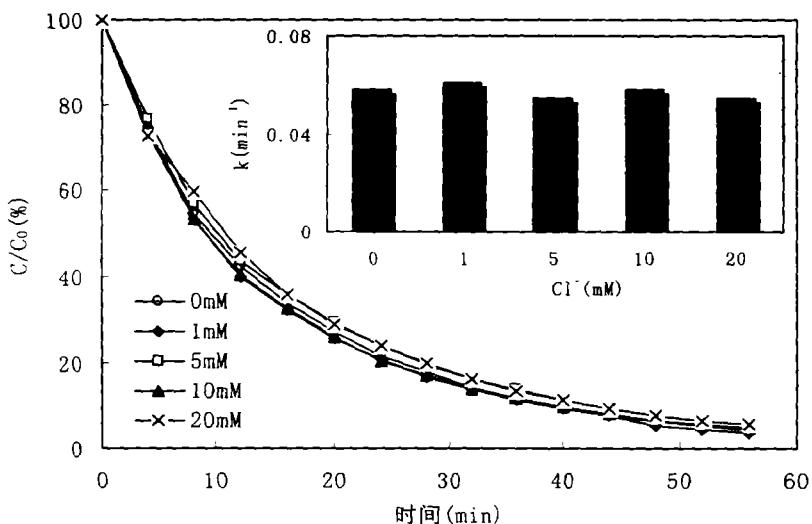


图 4.23 氯离子对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解喹啉的影响  
Fig.4.23 Effect of Cl<sup>-</sup> on the degradation of quinoline by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

从图可以看出，氯离子对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解喹啉和硝基苯影响较小，在氯离子浓度 0~10 mM 范围内喹啉和硝基苯的降解效率变化都比较小，但当氯离子浓度大于 20 mM 时，氯离子对这两种化合物的降解呈现出较弱的抑制趋势，与此相对应的是，喹啉和硝基苯降解的表观速率常数变化也很小。氯离子的存在使得 4-硝基苯酚的降解效率明显下降，尤其是在反应开始时下降更显著，如在 4min 时，不加入氯离子时的去除率达 82%，而加入 5 mM 和 20 mM 时去除率分别下降为 77% 和 68%。表观速率常数的变化也与此相对应，随着所加入的氯离子浓度

的增加，表观速率常数也逐渐减小，不加入氯离子时表观速率常数为 0.4393 min<sup>-1</sup>，而当氯离子浓度增加为 15 mM 时表观速率常数减小为 0.3141 min<sup>-1</sup>，减少了 1.4 倍。

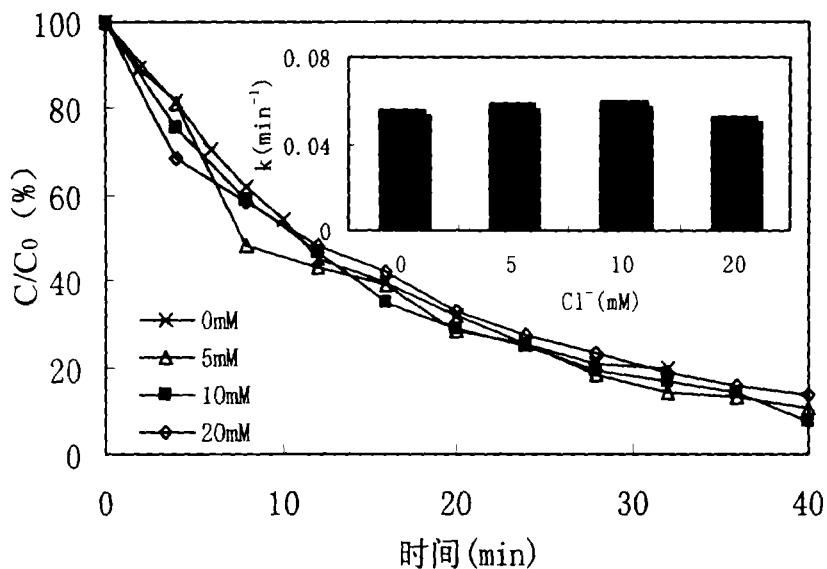


图 4.24 氯离子对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解硝基苯的影响  
Fig.4.24 Effect of Cl<sup>-</sup> on the degradation of nitrobenzene by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

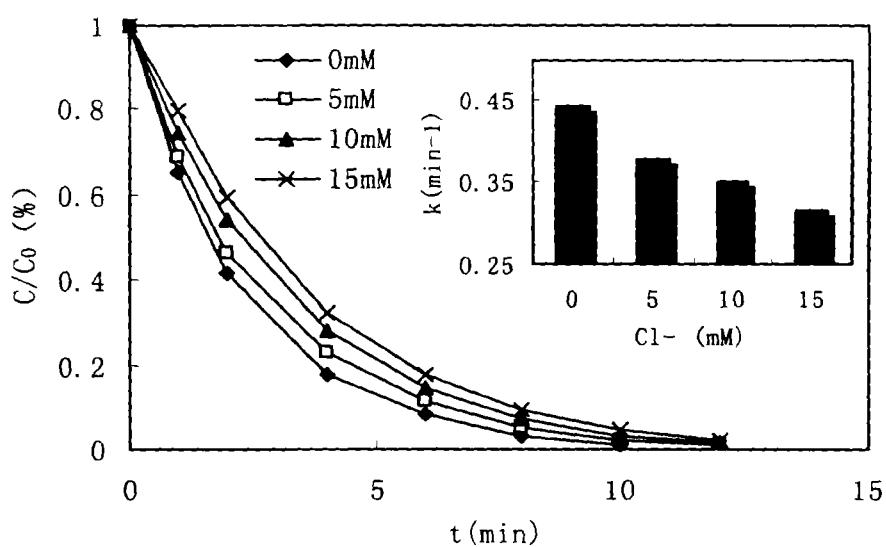
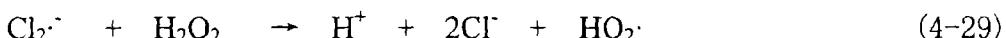


图 4.25 氯离子对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 4-硝基苯酚的影响  
Fig.4.25 Effect of Cl<sup>-</sup> on the degradation of 4-nitrophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

氯离子也是水中主要阴离子，通常认为它在高级氧化中具有不利影响，如 Fenton 试剂降解敌敌畏和 2, 4-二氯苯酚时发现有抑制作用<sup>[27-28]</sup>，UV/TiO<sub>2</sub>在染料的脱色、四氯乙烯的降解及天然有机质的去除中均表现出抑制效应<sup>[29]</sup>。氯离子对过氧化氢分解具有抑制作用<sup>[30]</sup>，并且氯离子可以被过氧化氢缓慢分解，同时形成次氯酸盐；过氧化氢也可以与所有氢卤酸及盐类发生反应，同时释放出自由卤原子，而且溶液中氯在 UV 光谱范围很难透过，这可以部分解释氯离子的抑制作用。氯离子与 OH 自由基的反应机理为<sup>[31-32]</sup>：



#### 4.6.4 硫酸根的影响

为考察硫酸根离子对有机化合物降解的影响，以硝基苯为例，向反应溶液中分别加入不同浓度的硫酸根离子，其中硝基苯浓度为 40 mg/L，过氧化氢的浓度为 6.2 mM。在上述条件下进行了降解实验，实验结果如图 4.26 所示。

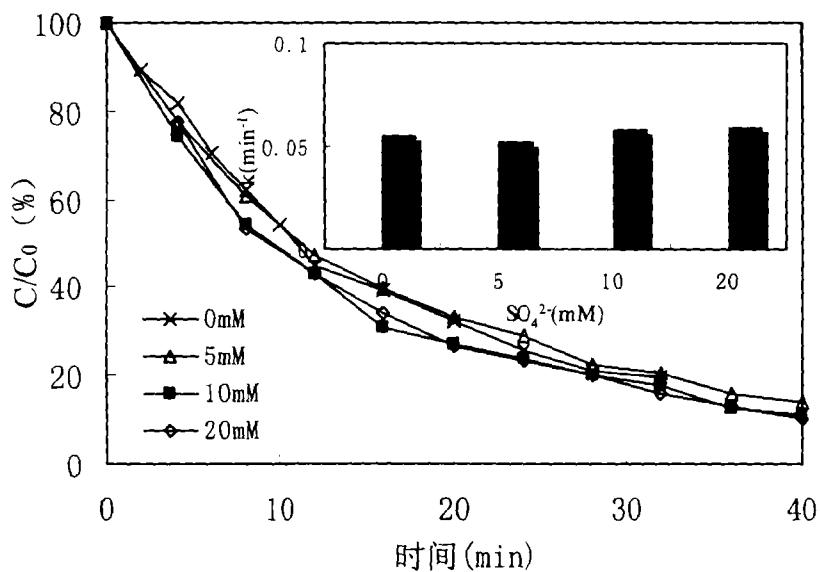


图 4.26 硫酸根对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解硝基苯的影响  
Fig.4.26 Effect of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> on the degradation of nitrobenzene by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

从图中可以看出，在加入硫酸根浓度 0~20 mM 内，硝基苯的去除率变化很小，对应的降解表观速率常数变化也很小。Yawalkar 等研究太阳光和过氧化氢作

用下苯酚降解时发现<sup>[33]</sup>, 溶液中硫酸根离子对降解反应有抑制作用, 硫酸根离子的影响比 Cl<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>小, 并且有硫酸根存在时溶液 TOC 在 4 h 内的去除率为 70.3%, 而没有阴离子存在时可完全矿化。有关硫酸根对高级氧化技术影响的机理有待进一步研究。

#### 4.6.5 不同阴离子对有机物降解影响的比较

以 4-硝基苯酚为例, 对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解有机物时溶液中阴离子的影响进行简单的比较。HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>存在时, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 4-硝基苯酚的速率常数见表 4.5 所示。从表中可以看出, 溶液中存在上述阴离子时, 4-硝基苯酚的去除速率降低, 降低幅度在 2%~17% 之间。其中 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>影响最显著, 氯离子次之, 硝酸盐的影响最小。当 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>=10 mM 时, 与不含阴离子体系相比, 表观速率常数减少了 48%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>影响较小, 在 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 Cl<sup>-</sup>均为 15 mM 时, 表观速率常数分别减少了 21% 和 31%。与 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>不同的是, 体系中加入 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>时, 速率常数表现出减少-增加-减少的趋势, 但总的来说 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>使反应速率常数减小。

表 4.5 水中阴离子存在时 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化 4-硝基苯酚的准一级动力学常数

Table 4.5 The pseudo-first order kinetic constants of 4-nitrophenol degradation by

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in the presence of anions

阴离子	k <sub>1</sub> , min <sup>-1</sup>	R
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> =0	0.4393	0.9983
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =0.5mM	0.3058	0.999
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =2mM	0.2831	0.9973
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =5mM	0.2477	0.9985
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =10mM	0.2286	0.9955
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =5mM	0.343	0.9991
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =10mM	0.3646	0.9980
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> =15mM	0.346	0.9992
Cl <sup>-</sup> =5mM	0.3742	0.9993
Cl <sup>-</sup> =10mM	0.3413	0.9973
Cl <sup>-</sup> =15mM	0.3034	0.9959

#### 4.7 小结

UV、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对照实验表明, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系是一种可以快速去除水体中有机污染物的方法, 其中产生的羟基自由基是硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉降

解的直接原因，这些有机物的降解过程可以用准一级动力学进行很好的描述。硝基苯和4-硝基苯酚降解速率随溶液pH值的降低而增加，而喹啉的降解随溶液pH值的增加而增加。在较低浓度范围内，过氧化氢浓度的增加可以显著增加有机物的降解速率，但当过氧化氢浓度较大时，有机物的降解明显受到抑制。有机物初始浓度的增加，使降解速率显著减小。溶液中存在无机阴离子如 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 等时，有机物的降解速率减小，对不同的化合物影响大小也不一样。

## 参考文献

- [1] O.Legrini, Oliveros E., Braun A.M. Photochemical for water treatment. Chem. Rev., 1993, 93, 671-698.
- [2] Asim K.De., Basab Chaudhuri, Sekhar Bhattacharjee, Binay K.Dutta. Estimation of OH radical reaction rate constants for phenol and chlorinated phenols using UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  photo-oxidation. J. Hazard. Mat.B, 1999, 64, 91-104.
- [3] Drouiche M., Lounici H., Mameri N., Piron D.L., Kharroune M. Utilisation of factorial experiments for the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process in a batch reactor. Water. S.A., 2001, 27(4), 551-557.
- [4] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. The oxidation of metol (N-methyl-p-aminophenol) in aqueous solution by UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  photolysis. Wat. Res., 2000, 34, 463-472.
- [5] Ku Y., Hsieh C.B., Lee K.C. Photodecomposition of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution. J. Chin. Environ. Engng., 1992, 2, 255-260.
- [6] Shen Y.S., Ku Y., Lee K.-C. The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation and UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  processes. Water Res., 29, 1995, 907-914.
- [7] Guittonneau S., de Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C. Etude de la degradation de quelques composes organochlores volatils par photolyse du peroxide d'hydrogogene en milieux aqueux. Rev. Sci. Eau, 1987, 1, 35-54.
- [8] Stefan M.I., Bolton B. Kinetics and mechanism of the degradation and mineralization of acetone in dilute aqueous solution sensitized by the UV photolysis of hydrogen peroxide. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(7), 2382-2390.
- [9] De Laat J., Dore M. Degradation of chloroethanes in dilute aqueous solution by  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Wat. Res., 1994, 28(12), 2507-2519.
- [10] Ghaly M.Y., Hartel G., Mayer R., Haseneder R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  and photo-Fenton process. A comparative study. Waste Management, 2001, 21, 41-47.
- [11] Shu H.Y., Huang C.R., Chang M.C. Decolorization of mono-azo dyes in wastewater by advanced oxidation process: a case study of acid red 1 and acid

- yellow 23. Chemosphere, 1994, 29, 2597-2607.
- [12]Hong A., Zappi M. E., Kuo C. H., Hill D. Modeling kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes. J. Environ. Eng. Jan., 1996, 1, 58-62.
- [13]Benitez F.J., Beltran-Heredia J, Acero J.L., Gonzalez T. Degradation of protocatechuic acid by two advanced oxidation processes: ozone/UV radiation and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV radiation. Water Res., 1996, 30(7), 1597-1604.
- [14]Elkanzi E.M., Kheng G.B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV degradation kinetics of isoprene in aqueous solution. J. Hazard. Mater., 2000, 55-62.
- [15]Glaze W.H. and Kang J.W. Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: laboratory studies. J. AWWA, 1988, 27, 57-63.
- [16]Glaze W.H., Kang J.W. Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in the semibatch reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 1989, 28, 1573-1580.
- [17]Glaze W. H., Kang J.W. Advanced oxidation processes. Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor. Ind. Eng. Chem. Res., 1989, 28, 1581-1587.
- [18]Peyton G. R. Guidelines for the selection of a chemical model for advanced oxidation processes. A symposium on advanced oxidation processes for the treatment of contaminated water and air (proceedings), June 4 and 5, 1990, Toronto.
- [19]Meyer C., Hirel B., Morot-Gaudry J.F., Caboche M. L'utisation de l'azote par les plantes. La Recherche, 1995, 24, 956-962.
- [20]Meyerstein D., Treinin A. Absorption spectra of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in solution. Grans. Faraday Soc., 1961, 57, 2104-2106.
- [21]Warneek P., Wurzinger C. Product quantum yields for the 305nm photodecomposition of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in aqueous solution. J. Phys. Chem., 1988, 92, 6278-6283.
- [22]Zepp R.G., Wolfe N.I. Abiotic transformation of organic chemicals at the particle-water interface. In: Stumm, W. (Ed.), Aquatic Surface Chemistry. Wiley, New York, 1987, 423-456.
- [23]Von Sonntag C. Chemical principles behind the use of UV radiation and/or oxidants (ozone and hydrogen peroxide) in water pollution control. J. Wat. SRT-Aqua, 1993, 42, 201-213.
- [24]Sorensen M., Frimmel F.H. Photochemical degradation of hydrophilic xenobiotics in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: influence of nitrate on the degradation rate of EDTA, 2-amino-1-naphthalenesulfonate, diphenyl-4-sulfonate and 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonate. Wat. Res., 1997, 31, 2885-2891.
- [25]Dzengel J., Theurich J., Bahnemann D. Formation of nitroaromatic compounds in

- advanced oxidation processes: photolysis versus photocatalysis. Environ. Sci. Technol., 1999, 33, 294-300.
- [26] Vione D., Maurino V., Minero C., Vincenti M., Pelizzetti E. Formation of nitrophenols upon UV irradiation of phenol and nitrate in aqueous solutions and in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions. Chemosphere, 2001, 44, 237-248.
- [27] Lu M.C., Chen J.N., Chang C.P. Effect of inorganic ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton's reagent. Chemosphere, 1997, 35(10), 2285-2293.
- [28] Tang W.Z., Huang C.P. 2,4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. Environ. Technol., 1996, 17(12), 1371-1381.
- [29] Lee B.N., Liaw W.D., Lou J.C. Photocatalytic decolorization of methylene blue in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension. Environ. Eng. Sci., 1999, 16(3), 165-175.
- [30] Anderson W.T., Taylor H.S. The inhibition of photochemical decomposition of hydrogen peroxide solutions. II. J. Am. Chem. Soc., 1923, 45, 1210-1217.
- [31] Nadtochenko V., Kiwi J. Primary photochemical reactions in the photo-Fenton system with ferric chloride. 1. A case study of xylidine oxidation as a model compound. Environ. Sci. Technol., 1998, 32, 3273-3281.
- [32] Nadtochenko V., Kiwi J. Photochemical reactions in the photo-Fenton system with ferric chloride. 2. Implications of the precursors formed in the dark. Environ. Sci. Technol., 1998, 32, 3281-3289.
- [33] Yawalkar A.A., Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A.A. Solar-assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2001, 76, 363-370.

## 第五章 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>降解有机物机理研究

羟基自由基是高级氧化技术中氧化污染物的主要氧化剂，但不同的高级氧化技术体系产生羟基自由基的机理不同，氧化有机污染物的机理也有所不同，因而氧化过程中所得到的中间产物也有可能不同。例如，Huang 等<sup>[1]</sup>在用 O<sub>3</sub>/UV 和 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化苯酚时发现，邻苯二酚和氢醌是主要的中间产物，在两个体系中都有发现，但在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中还有 1,4-苯二甲酸，(1,1-二甲基乙基)-2 甲氧基苯酚、2,6-双((1,1-二甲基乙基)萘等产生；而在 O<sub>3</sub>/UV 过程中，其它产物为 1,2-苯二甲酸及其一些酯类化合物。此外，高级氧化技术在用于有毒有害有机化合物的氧化时，其目的是要把它们矿化为无机盐、水和二氧化碳，或者是把它们转化为毒害性较小的物质(或是生物可降解的物质)，因此为了更好地评价 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系氧化有机物效率及有机化合物氧化过程，对氧化中间产物及降解途径进行研究具有非常重要的意义。

### 5.1 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 矿化效率研究

一般所提的有机物去除率，主要是指母体化合物被降解为其它的一些中间产物的比率。有机物去除率高，并不意味着化合物有毒有害的性质被去除，因为有机物在降解过程中可能会产生一些比母体化合物毒害性更强的中间产物。因此矿化效率也常用作评价有机物去除的指标，它表明有机物被完全氧化为水、二氧化碳和无机盐的效率，可见矿化率是表示有机物彻底去除的一个重要指标。矿化率的变化一般可用 TOC 及 COD 变化进行表示，本文选择 TOC 作为衡量体系矿化程度的参考指标。

下面以 4-硝基苯酚为例，讨论 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解有机物时矿化率的变化情况。反应条件为：4-硝基苯酚的初始浓度为 25 mg/L，过氧化氢浓度为 9.3 mM，其中溶液 pH 为 4-硝基苯酚溶解时的 pH 值(5.47)，同时考察了溶液中 4-硝基苯酚、TOC 和 pH 变化情况。实验结果如图 5.1 所示。

从图中可以看出，4-硝基苯酚在 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系作用下发生降解，消失速率很快，在 12 min 时降解率已达 98%以上，而 TOC 只去除了 28%，随着反应时间的增加，在 106 min 时矿化率达 94%。体系中 TOC 的变化与对硝基苯酚消失的不一致可用降解动力学进行解释，4-硝基苯酚降解的准一级动力学速率常数为 0.3429 min<sup>-1</sup>(R=0.9998)，而 TOC 降解动力学速率常数为 0.0252 min<sup>-1</sup>(R=0.9926)，前者比后者增大了 13.6 倍。由此可见，与 4-硝基苯酚相比，4-硝基苯酚降解时产生的中间产物和羟基自由基的反应速率较慢。有机物在起初的降解时间里，只有部分被直接矿化为水、二氧化碳和无机盐，而大部分有机碳以一系列的中间产

物的形式存在,当4-硝基苯酚大部分被分解后,溶液中产生羟基自由基与这些中间产物发生进一步反应直至完全矿化。TOC变化还表明,溶解有机碳逐渐减少,但在开始时减少速率较快,而后消失速率减缓,总的看来,4-硝基酚最终可达到完全矿化。

此外,从溶液pH值变化可以看出,反应开始时溶液pH下降很快,然后溶液酸度保持在3.4左右,这表明4-硝基酚氧化开始时生成了以较强酸性的 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_2$ 及有机酸等为主的一些酸性产物,使体系的pH值下降较多,最后随着TOC的去除,溶液中的酸度主要由碳酸及少量 $\text{HNO}_3$ 控制,因而溶液酸度基本保持不变。

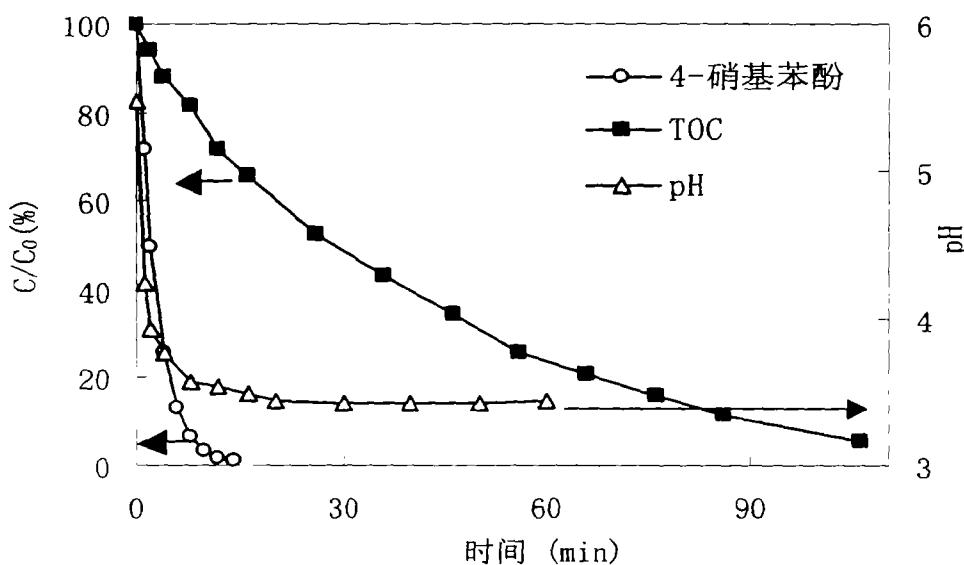


图 5.1 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  降解 4-硝基苯酚溶液中 4-硝基苯酚、TOC 和 pH 值变化

Fig.5.1 Change of the concentration of 4-nitrophenol, TOC and pH value during 4-nitrophenol degradation by UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  process.

从上面可以看出,有机物的矿化率和其去除率并不一致,有机物在降解过程中会产生大量中间产物,对这些中间产物进行定性定量研究对于进一步了解有机物氧化机理具有重要理论和实际意义。下面对硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉的降解机理分别进行讨论。

## 5.2 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 降解硝基苯的中间产物及机理

### 5.2.1 硝基苯降解中间产物

图 5.2 给出了硝基苯经 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  处理后并用 BSTFA 衍生化后样品的 GC/MS

总离子色谱图。从图中可以看出,UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>降解硝基苯过程中有大量中间产物产生,这些化合物可分为五类进行讨论。第一类,硝基苯分子中硝基被取代,生成的中间产物包括苯酚和邻苯二酚和对苯二酚;第二类,羟基通过吸氢反应生成硝基苯酚类化合物,主要包括2-硝基苯酚、3-硝基苯酚和4-硝基苯酚,从图中可以看出这类化合物是硝基苯降解的主要初始降解产物;第三类,羟基自由基与硝基苯类化合物进一步反应生成多羟基硝基苯化合物,主要包括2,3-二羟基硝基苯,3,4-二羟基硝基苯,1,4-二羟基硝基苯,还有微量1,2,3-三羟基苯;第四类,包括1,3-二硝基苯和4,4'-二硝基联苯,这两个化合物可看作是硝基苯降解的副反应产生的;第五类,苯环开环产物,主要是乙胺,也有微量2-丁烯二酸和2-羟基己二酸产生。下面对这些化合物产生机理进行讨论。

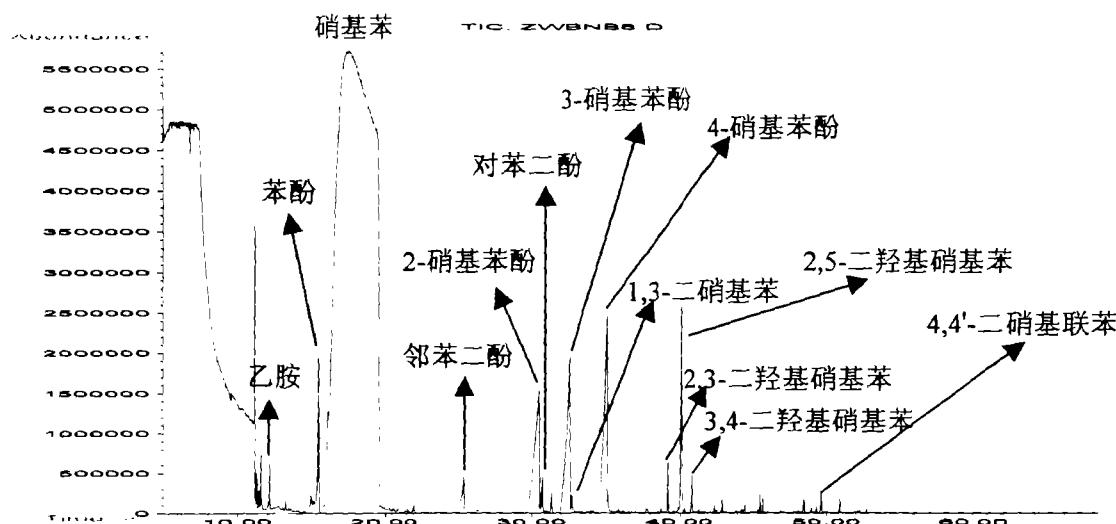
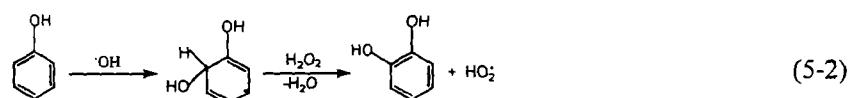
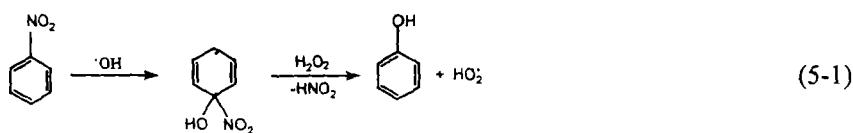


图 5.2 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解硝基苯 40min 时的 GC/MS 总离子色谱图  
Fig.5.2 GC/MS total ion chromatograph for nitrobenzene degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process after 40 min of reaction

前面已经指出,过氧化氢光解过程中产生的羟基自由基是硝基苯降解的直接原因,羟基自由基进攻硝基苯的不同位置就会产生不同的中间产物。当羟基自由基进攻硝基苯分子上的硝基时,就会产生苯酚、邻苯二酚和对苯二酚,形成机理为:



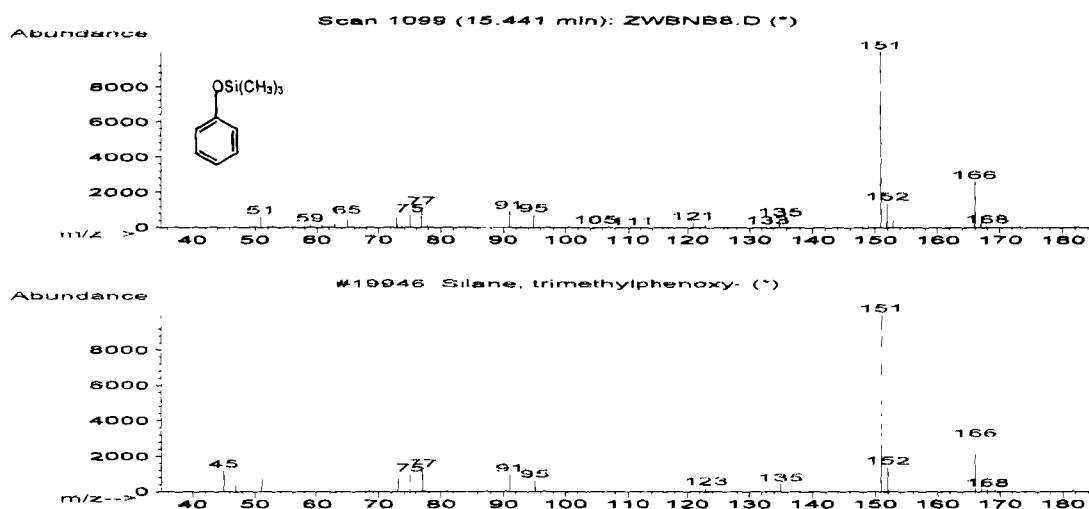


图 5.3 样品中苯酚质谱图与标准样品的比较：上方是样品，下方是标准  
Fig.5.3 Comparison of mass spectrum of phenol in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples

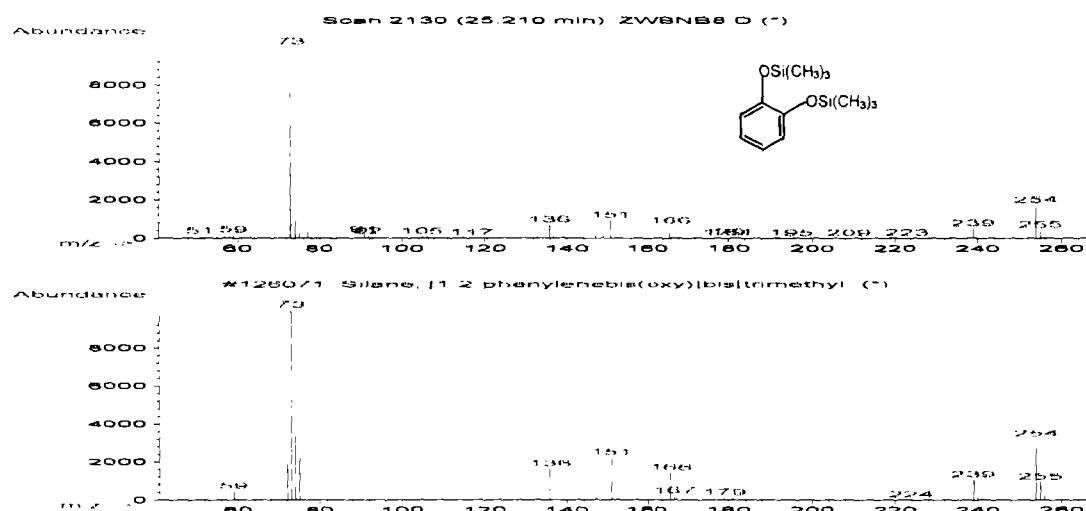


图 5.4 样品中邻苯二酚质谱图与标准样品的比较：上方是样品，下方是标准  
Fig.5.4 Comparison of mass spectrum of catechol in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples

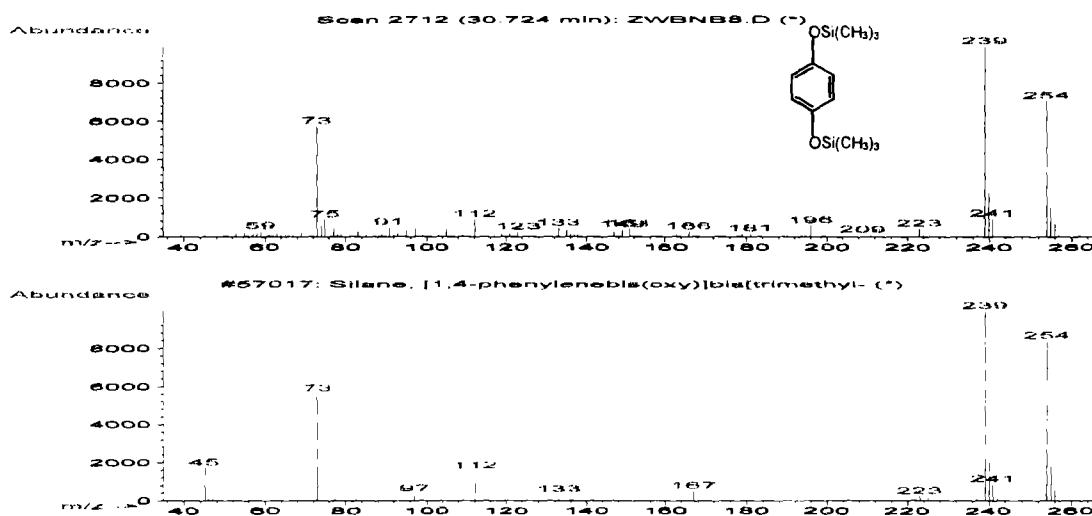


图 5.5 样品中对苯二酚质谱图与标准样品的比较：上方是样品，下方是标准  
Fig.5.5 Comparison of mass spectrum of hydroquinone in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples

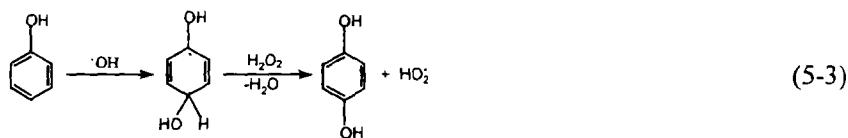
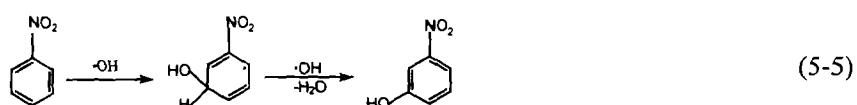
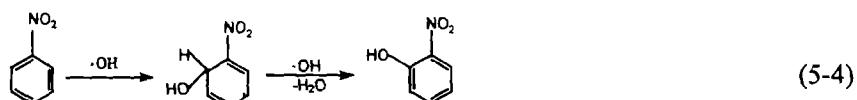


图 5.3-5.5 分别给出了样品中苯酚、邻苯二酚和对苯二酚与标准谱图的对照图，从图中可以看出，二者吻合的很好，拟合度均在 90% 以上。从总离子色谱图中可以看出，与硝基苯酚类化合物相比，这几种中间产物含量比较低，这表明羟基自由基以这种方式进攻硝基苯并不占据主导地位。

当羟基自由基进攻硝基苯 2、3、4 位时将得到硝基酚类化合物，其中 3-硝基苯酚质谱图与标准谱图的对照如图 5.6 所示，这些化合物形成机理可表示为：



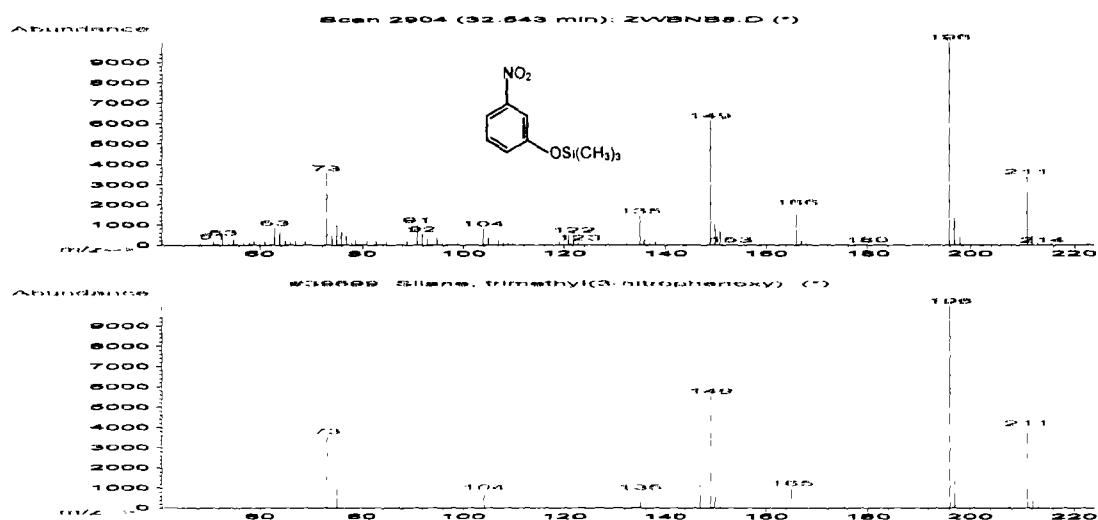
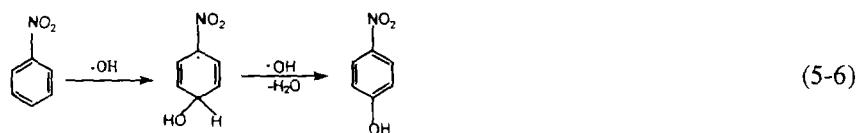
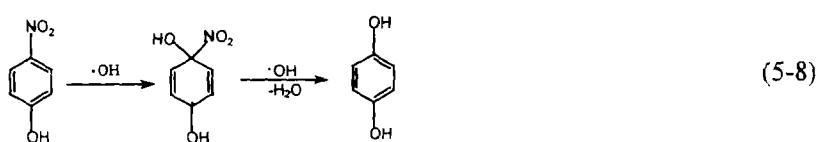
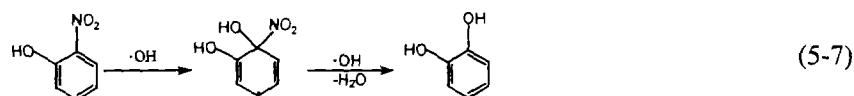


图 5.6 样品中 3-硝基苯酚质谱图与标准样品的比较：上方是样品，下方是标准  
Fig.5.6 Comparison of mass spectrum of 3-nitrophenol in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples



邻苯二酚和对苯二酚也可由上面产生硝基苯酚生成：



硝基苯酚与羟基自由基进一步发生反应，生成多羟基硝基苯。GC/MS 分析表明有三个二羟基硝基苯产生，即 2,3-二羟基硝基苯、3,4-二羟基硝基苯和 2,5-二羟基硝基苯，图 5.7 给出了样品中 3,4-二羟基硝基苯与标准物质谱图的对照图。这些二羟基硝基苯生成机理可表示为：

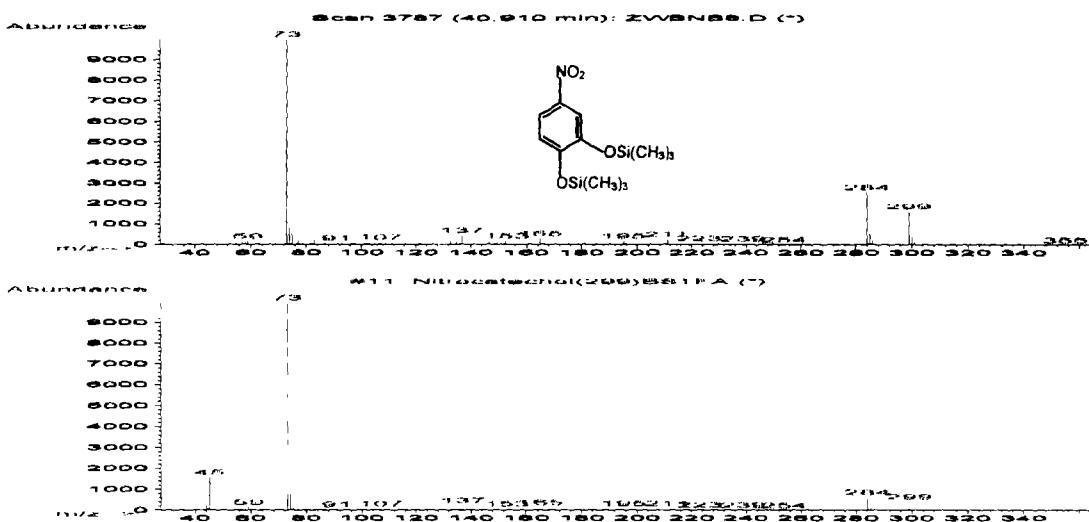
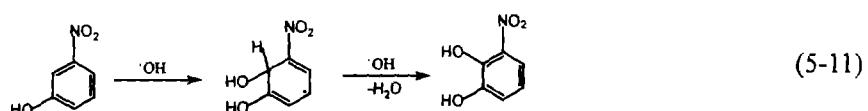
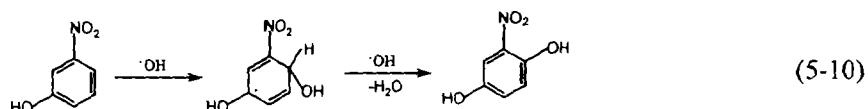
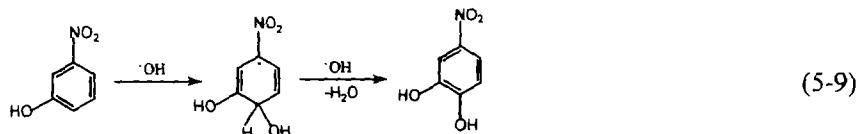
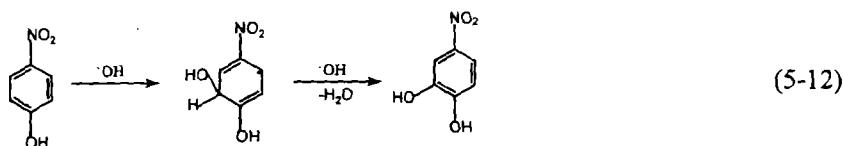


图 5.7 样品中 3,4-二羟基硝基苯质谱图与标准样品的比较：上方是样品，下方是标准  
Fig.5.7 Comparison of mass spectrum of 3,4-dihydroxynitrobenzene in experimental  
samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the  
authentic samples



上面给出了以 3-硝基苯酚为反应化合物，与羟基自由基反应生成各种二羟基硝基苯，但同时 3,4-二羟基硝基苯、2,5-二羟基硝基苯和 2,3-二羟基硝基苯也可分别由 4-硝基苯酚、2-硝基苯酚和 3-硝基苯酚生成，反应机理分别为：



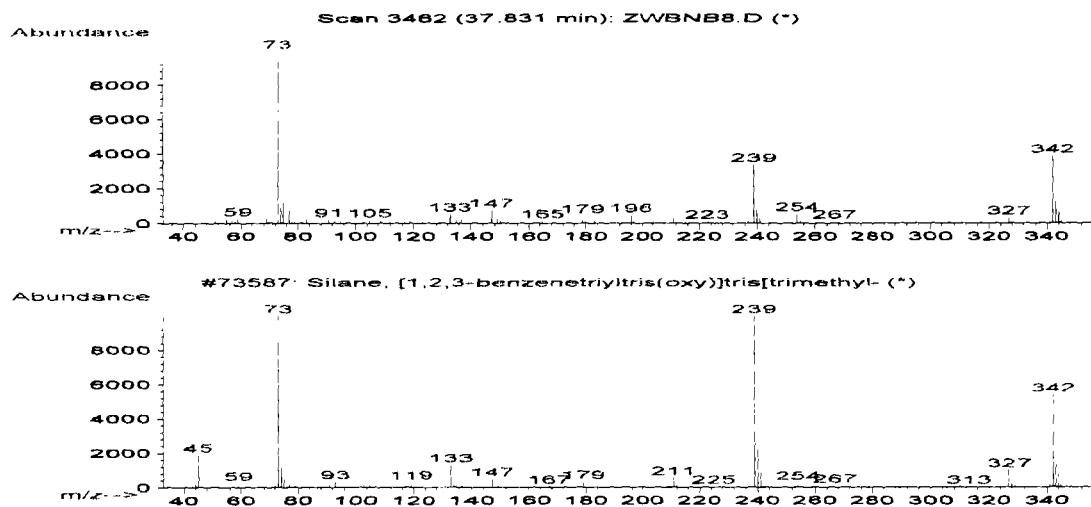
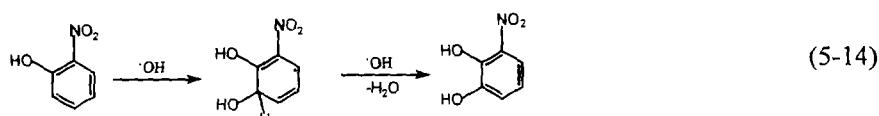
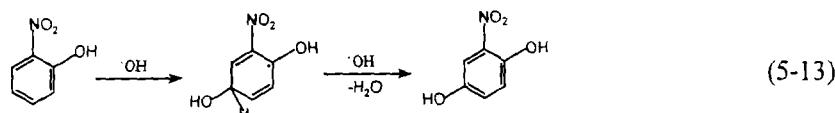
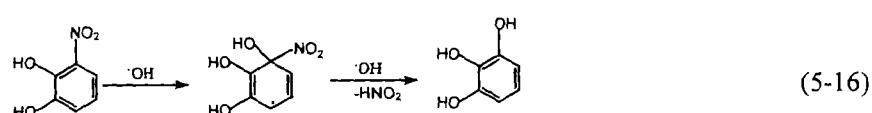
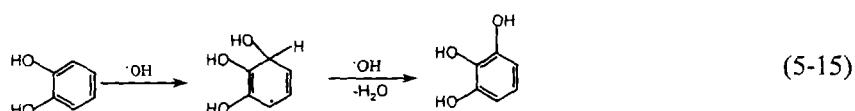


图 5.8 样品中 1,2,3-三羟基苯质谱图与标准谱图的比较：上方是样品，下方是标准

Fig.5.8 Comparison of mass spectrum of 1,2,3-trihydroxybenzene in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples



GC/MS 分析中还检测到了少量的 1,2,3-三羟基苯(质谱图如图 5.8 所示)，该化合物可由邻苯二酚或 2,3-二羟基硝基苯与羟基自由基反应生成：



二羟基硝基苯化合物与羟基自由基进一步反应，苯环结构发生开环反应生成小分子有机物直至矿化。GC/MS 分析检测到乙胺，少量 2-丁烯二酸和 2-羟基己二酸，表明了这种反应趋势，样品中乙胺质谱图与标准谱图的对照如图 5.9 所示。硝基苯氧化过程中的其它一些小分子中间产物如羧酸将在以后进行研究。

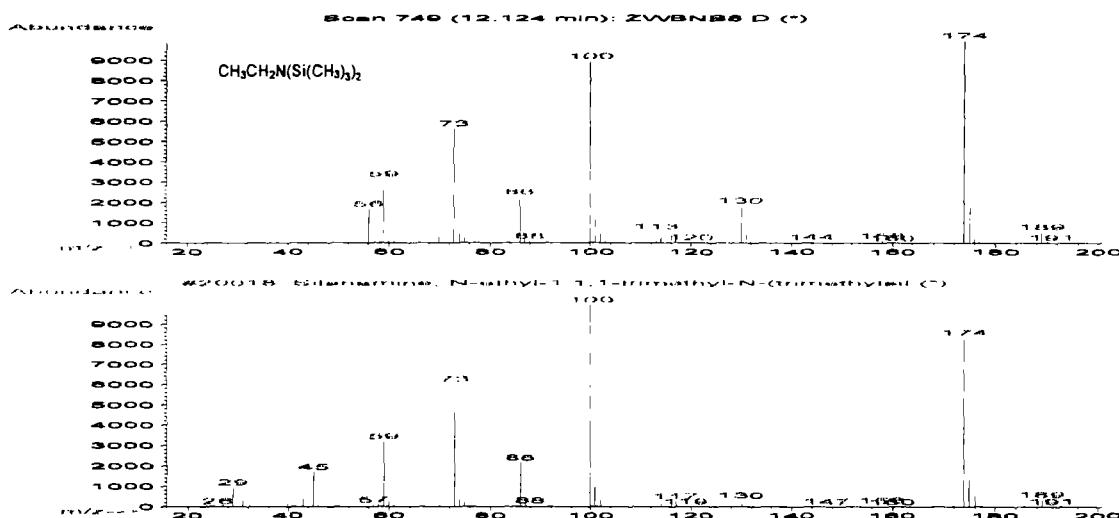


图 5.9 样品中乙胺质谱图与标准样品的比较：上方是样品，下方是标准  
Fig.5.9 Comparison of mass spectrum of ethylmine in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples

此外，溶液中还检测到了 1,3-二硝基苯和 4,4'-硝基联苯。这两种化合物质谱图与标准谱图的对照分别如图 5.10-5.11 所示。前面我们在讨论溶液中阴离子对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系的影响时曾经提到，硝酸根是天然水体中羟基自由基的主要来源，对水体中有机物的氧化起着重要作用，同时硝酸根形成的硝酸根自由基也会与水中有机物发生反应生成相应的硝基化合物。关于硝酸盐存在时有机物的光解研究很多<sup>[2-4]</sup>。Szuki 等报道<sup>[5]</sup>，联苯在有硝酸盐存在时光解，产生的硝酸根自由基与苯反应生成具有致突变性的硝基化合物，而且硝酸盐浓度越大致突变性就越强。Niessen 等对硝酸盐诱导的苯酚光解反应进行了研究<sup>[6]</sup>，他们发现有 4-硝基苯酚、2-硝基苯酚、4-亚硝基苯酚等硝基化合物生成。Dzengel 等也发现<sup>[4]</sup>，在硝酸盐存在时，苯酚直接光解或 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化苯酚时会有硝基酚类化合物的形成。溶液中硝基苯会有如下反应生成硝基自由基<sup>[7]</sup>：



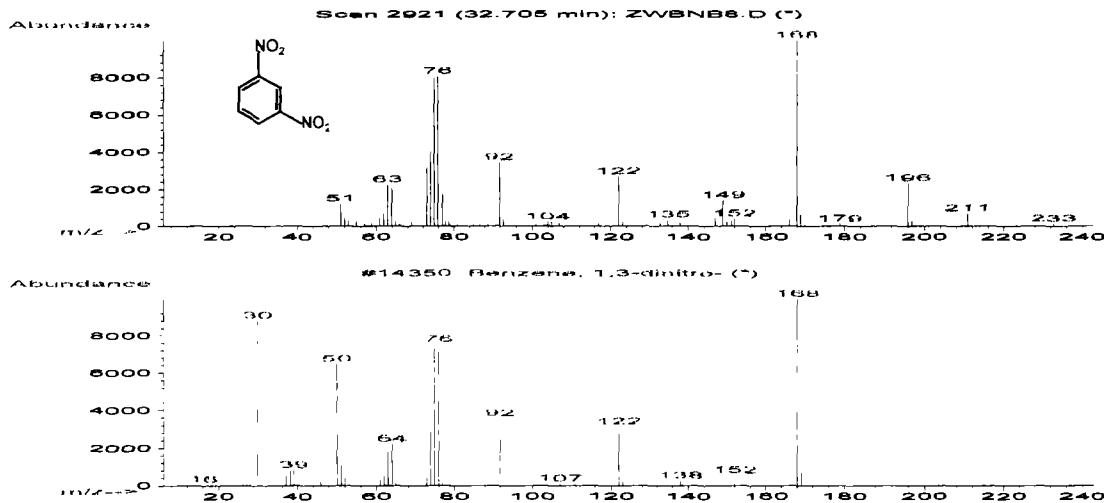
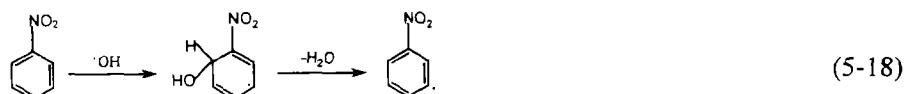


图 5.10 样品中 1,3-二硝基苯质谱图与标准样品的比较：上方是样品，下方是标准  
Fig.5.10 Comparison of mass spectrum of 1,3-dinitrobenzene in experimental samples  
and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic  
samples

而硝基苯在羟基自由基作用下会生成硝基苯自由基：



硝基自由基与硝基苯自由基可发生自由基-自由基反应：



因此，硝基苯在氧化过程中可产生 1,3-二硝基苯。

硝基苯在羟基自由基作用下能生成硝基苯自由基，而硝基苯自由基也能发生自由基-基反应，生成 4,4'-硝基联苯，形成的机理为：



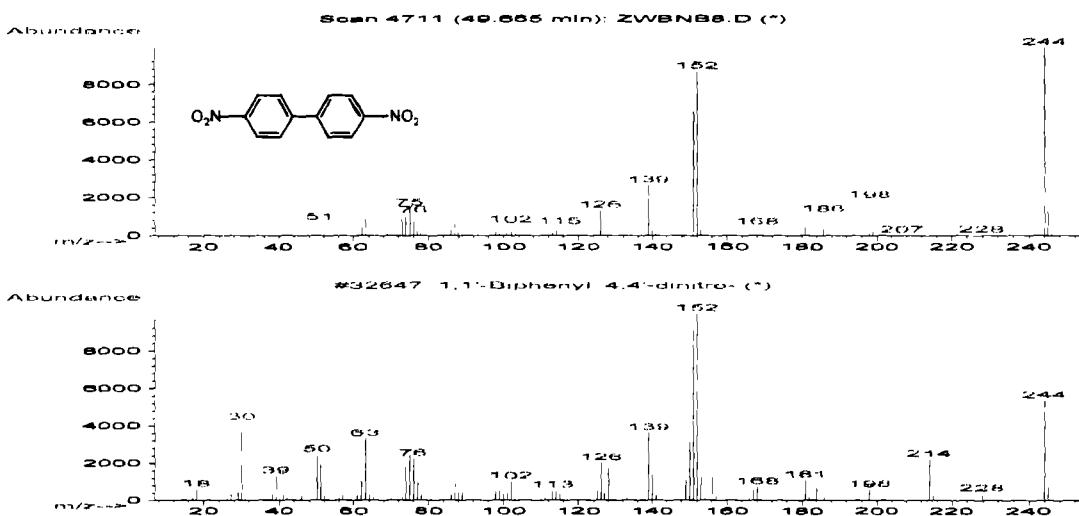
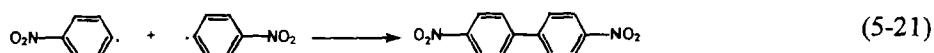


图 5.11 样品中 4,4'-二硝基联苯质谱图与标准样品的比较：上方是样品，下方是标准

Fig.5.11 Comparison of mass spectrum of 4,4'-dinitrobiphenyl in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples

## 5.2.2 硝基苯降解途径

根据以上中间产物的分析，列出了硝基苯可能的降解途径，如图 5.12 所示。众所周知，羟基自由基是一个亲电试剂，当其进攻有机物分子时，会得到羟基化有机物自由基，不同取代基(氢)离去时就形成不同的中间物。在硝基苯例子中，羟基自由基可以进攻硝基苯上硝基及苯环氢的位置，从而得到不同的降解方式。当羟基自由基进攻硝基官能团时，就得到苯酚，苯酚与羟基自由基反应又生成多羟基苯化合物，最终苯环开环生成有机小分子羧酸，2-丁烯二酸和2-羟基己二酸就是这样的产物。羟基自由基进攻硝基苯上的氢原子是硝基苯降解的重要途径，这一点可以从总离子色谱图中可以看出，反应生成硝基苯酚类化合物是主要的初始降解产物。Rodriguez 等用 Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV 体系氧化硝基苯时也检测到了这三种硝基苯酚类化合物<sup>[8]</sup>，但关于其它中间产物在高级氧化技术的应用中还很少有报道。硝基苯酚类化合物与羟自由基也具有很强反应活性，前面 4-硝基苯酚降解动力学可证实这一点。硝基苯酚与羟基自由基反应还可进一步生成二羟基硝基苯

化合物及三羟基苯,这些产物最终也会发生开环反应,生成羧酸等物质。如 Oturan 等在用电-Fenton 降解 4-硝基苯酚时发现<sup>[9]</sup>, 4-硝基苯酚可转化为 3,4-二羟基硝基苯、3,4,5-三羟基硝基苯、1,2,4-三羟基苯等, 开环产物为 2-丁烯二酸。比较奇怪的是, 溶液中检测到了少量的乙胺, 这表明硝基官能团被还原, 相关机理有待进一步研究。不过, Vohar 等用 UV/TiO<sub>2</sub> 降解硝基甲苯时发现<sup>[10]</sup>苯胺类化合物的产生。此外, 溶液中 1,3-二硝基苯和 4,4'-二硝基联苯的出现, 表明羟基自由基进攻硝基苯及硝基苯光解时产生的自由基会发生自由基-自由基反应, 这种反应也可看作是自由基反应体系中的链终止反应。

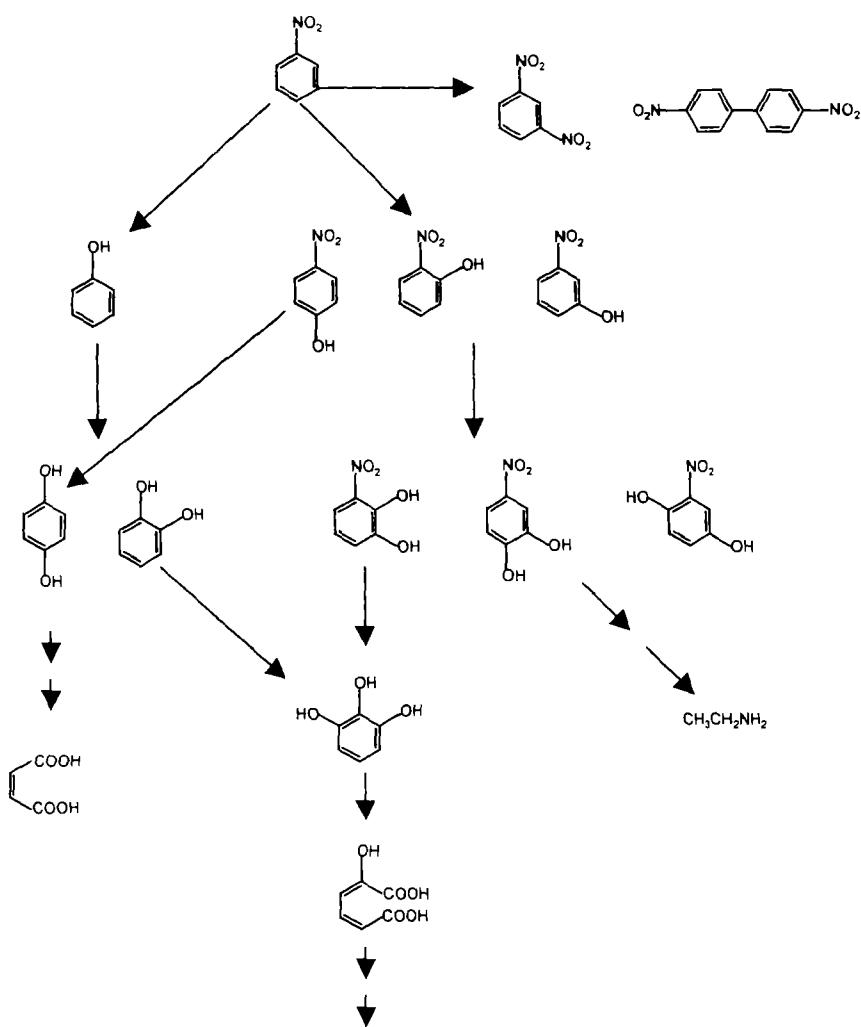
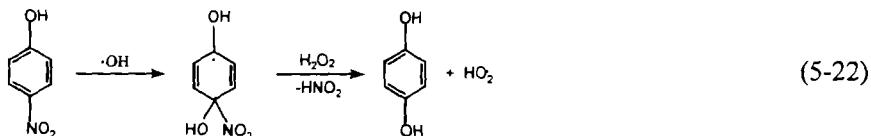


图 5.12 硝基苯降解途径  
Fig. 5.12 Degradation pathway of nitrobenzene by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> porcess

### 5.3 4-硝基苯酚降解中间产物及机理分析

#### 5.3.1 4-硝基苯酚降解中间产物

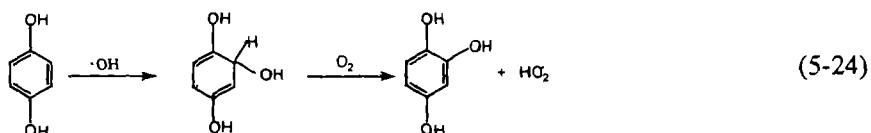
由硝基苯的降解可知，4-硝基苯酚是硝基苯的一个中间产物，因此4-硝基苯酚与硝基苯的降解时的中间产物有类似之处。4-硝基苯酚上的硝基官能团是羟基自由基进攻的一个重要位置，硝基离去的同时生成氢醌：



这种进攻方式在其它高级氧化技术氧化4-硝基苯酚时也是很普遍的<sup>[9,11]</sup>。苯醌是4-硝基苯酚在其它高级氧化作用下的一个产物，但在实验中所用GC/MS条件下没有检测到此种化合物。不过，溶液中存在氢醌与苯醌的平衡，而且在羟基自由基存在时氢醌也能氧化为苯醌<sup>[9]</sup>：



因此UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化4-硝基苯酚时溶液中也可能存在一定量的苯醌。1,2,4-三羟基苯是4-硝基苯酚降解的另一个中间产物，它的形成可由氢醌与羟基自由基进一步反应形成，而且从氢醌分子结构看，羟基自由基进攻氢醌时只能形成一种羟基化合物，反应机理为：



4-硝基苯酚苯环上的氢也是羟基自由基进攻的重要目标。由于羟基是一个给电子基团，具有邻对位效应，而硝基是吸电子基团，具有间位定位效应，因此这两者的综合效应使得与羟基相邻的位置最容易受到羟基自由基的进攻，也就是说形成3,4-二羟基硝基苯的机率比较大，形成机理可表示为：

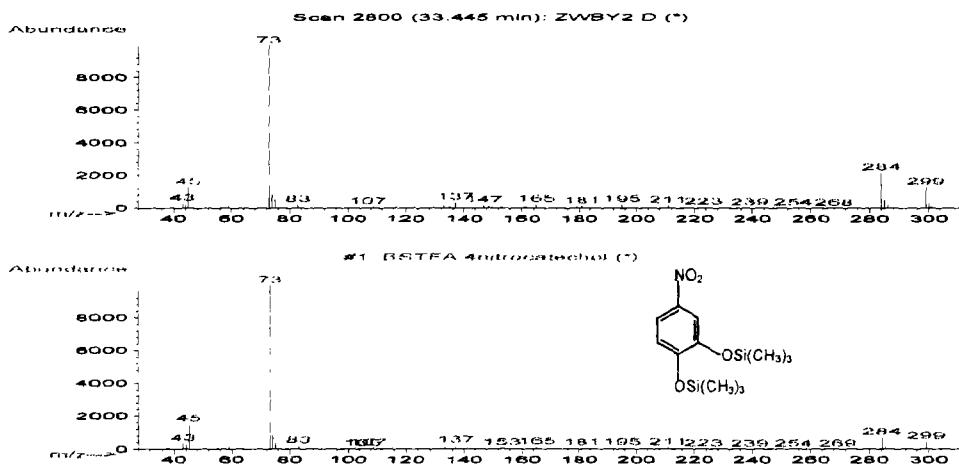


图 5.13 样品中 3,4-二羟基硝基苯质谱图与标准样品的比较：上方是样品，下方是标准

Fig.5.13 Comparison of mass spectrum of 3,4-dihydroxylnitrobenzene in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples

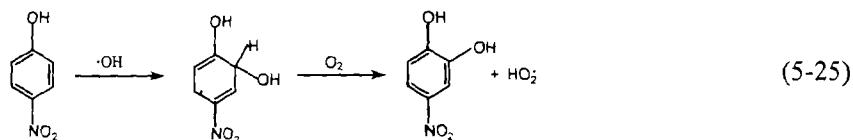
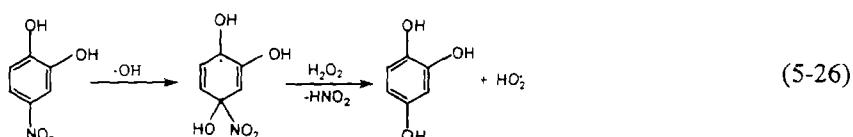
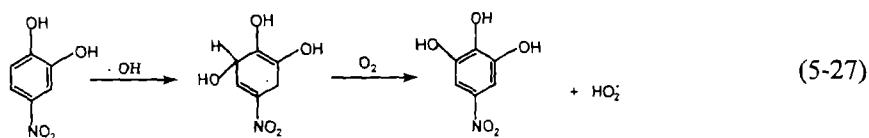


图 5.13 给出了样品中 3,4-二羟基硝基苯与标准样品质谱图的对照，可以看出，二者十分吻合。该化合物在 4-硝基苯酚的光-Fenton 氧化体系中也被观察到<sup>[12]</sup>。应该指出的是，3,4-二羟基硝基苯也是 1,2,4-三羟基苯的一个来源，反应机理为：



实验中也检测到了另外一个三羟基化合物，即 3,4,5-三羟基硝基苯，该化合物的形成可表示为：



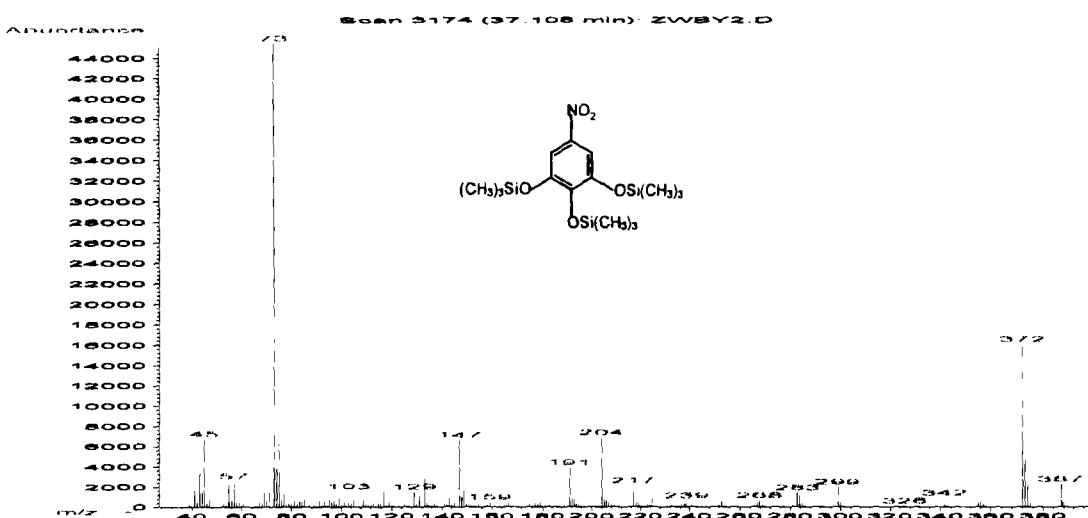


图 5.14 3,4,5-三羟基硝基苯的质谱图  
Fig. 5.14 The mass spectrum of 3,4,5-trihydroxyNitrobenzene

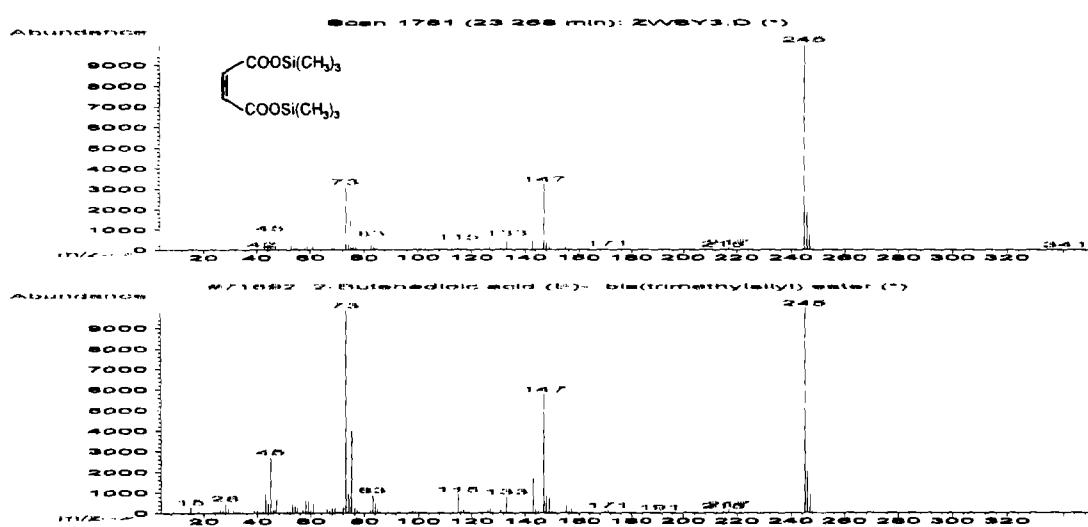


图 5.15 样品中 2-丁烯二酸质谱图与标准谱图的对照  
Fig. 5.15 Comparison of mass spectrum of 2-butenedioic acid in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples

图 5.14 给出了 3,4,5-三羟基硝基苯的质谱图。其中  $m/z=387$  是分子离子峰， $m/z=73$  ( $[Si(CH_3)_3]^+$ ) 是 BSTFA 衍生物的特征离子峰， $m/z=147$  ( $[(CH_3)_2Si=O-Si(CH_3)_3]^+$ ) 表明具有两个活泼氢的化合物被硅烷化。

4-硝基苯酚与羟基自由基反应生成多羟基苯及多羟基硝基苯过程中，也同时伴随着苯环的开环并生成一些小分子中间产物，GC/MS 分析表明 2-丁烯二酸是 4-硝基苯酚的一个开环产物，样品中质谱图与标准谱图的比较如图 5.15 所示。

### 5.3.2 4-硝基苯酚降解途径

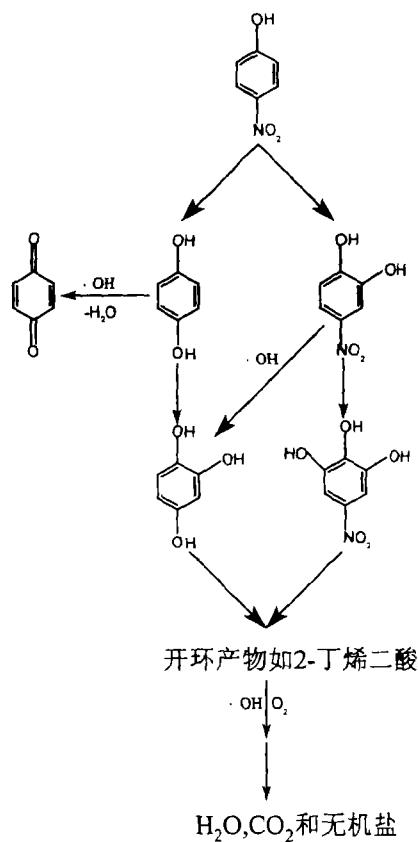


图 5.16 4-硝基苯酚降解途径  
Fig.5.16 Degradation pathway of 4-nitrophenol by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

根据以上得到的中间产物，提出了 4-硝基苯酚的可能降解途径，如图 5.16 所示。从图中可以看出，4-硝基苯酚的降解可分为两条途径进行，第一种途径中羟基自由基进攻 4-硝基苯酚的同时，硝基从分子中消除，生成氢醌及 1,2,4-三羟基苯，并进一步开环生成不含氮的中间产物；第二种途径是生成含氮芳香化合物中间产物，即生成 3,4-二羟基硝基苯和 3,4,5-三羟基硝基苯。可以发现，4-硝基

苯酚与羟基自由基反应生成多羟基化合物，这些多羟基化合物容易发生氧化，尤其是当两个羟基相邻时更易氧化开环生成醛、酮及羧酸小分子中间产物，直至有机物矿化。

## 5.4 喹啉降解中间产物及降解途径

### 5.4.1 喹啉降解中间产物

喹啉是一个具有双环结构即苯环和氮杂环的化合物，羟基自由基在进攻喹啉时也存在两种情况，首先进攻苯环或氮杂环，因此可以预计会有多种喹啉羟基化合物生成。不过，氮杂环上由于有较大电负性氮原子的存在使得苯环上电子云密度比杂环上高，而羟基自由基是一个亲电试剂，所以从理论上讲苯环上羟基取代的化合物应该占优。实验中检测到了五种单羟基喹啉的存在，图 5.17 给出了这五种化合物的总离子色谱图，其中两种羟基喹啉，2-羟基喹啉和 8-羟基喹啉在样品中的质谱图与标准物质的谱图的比较分别如图 5.18-5.19 所示。

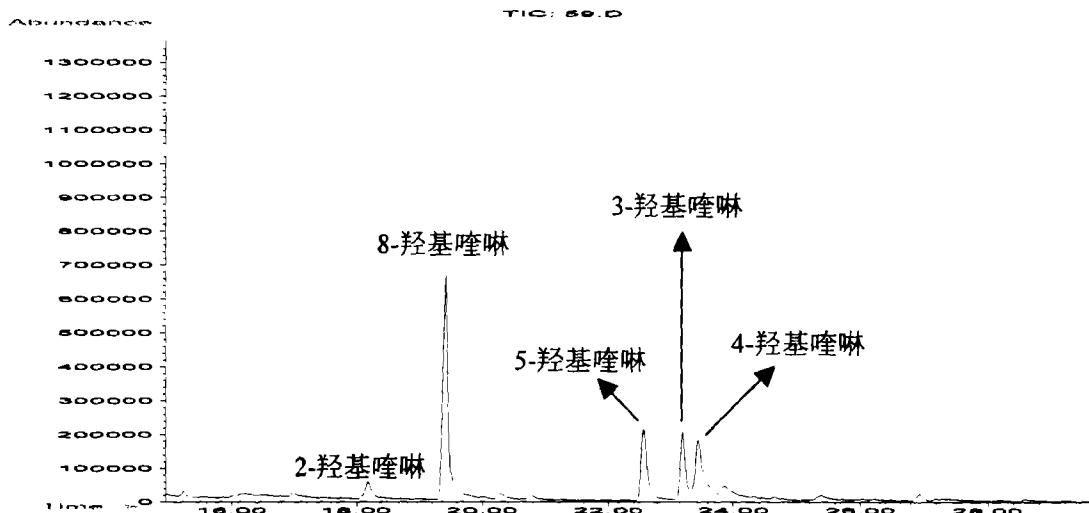


图 5.17 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解喹啉时的羟基喹啉的 GC/MS 谱图  
Fig.5.17 GC/MS total ion chromatograph for monohydroxylated quinoline degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

从图 5.17 可以看出，8-和 5-羟基喹啉在单羟基喹啉中浓度较大，表明苯环上被羟基自由基进攻的机率大于氮杂环上的机率。羟基喹啉在不衍生化样品检出，并进一步由 BSTFA 衍生化后的样品中得到证实。8 羟基喹啉和 5-羟基喹啉的生成机理为：

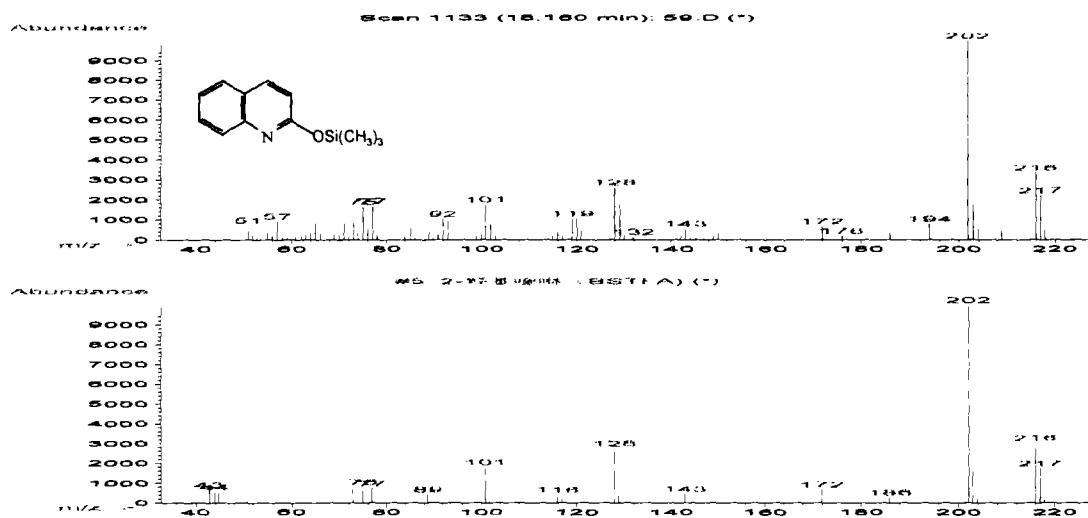


图 5.18 样品中 2-羟基喹啉质谱图与标准物质谱图的对照

Fig.5.18 Comparison of mass spectrum of 2-hydroxyquinoline in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples

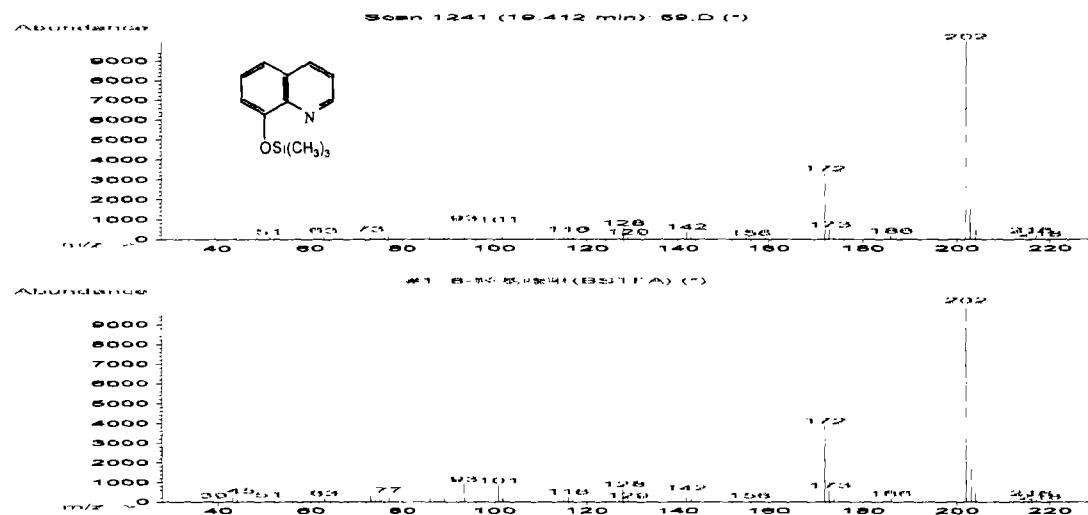
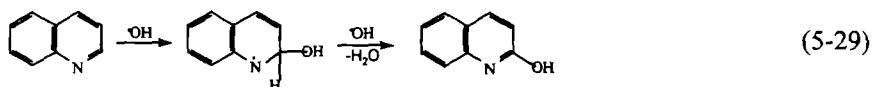
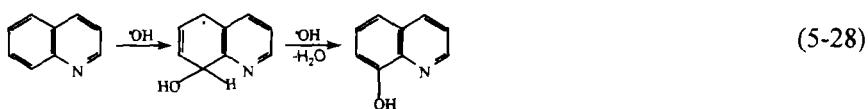


图 5.19 样品中 8-羟基喹啉质谱图与标准物质谱图的对照

Fig.5.19 Comparison of mass spectrum of 8-hydroxyquinoline in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples



与 Cermenati 等人研究相似<sup>[13]</sup>，我们在未衍生化的样品中也检测到了几个分子量为 161(喹林+2O)的中间产物，其中一个在 m/z=142 具有很强峰，这可能是分子离子峰失去一分子水形成的(161-H<sub>2</sub>O-H)，这样的结构说明分子中可能存在两个相邻羟基。衍生化样品的分析进一步表明，谱图中存在 m/z=147 ([ $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ]<sup>+</sup>)离子峰，说明该化合物的结构中存在两个羟基，因此羟基自由基氧化喹啉的产物中应该有二羟基喹啉如 7,8-或 2,3-二羟基喹啉等的生成。图 5.20 给出了一个该化合物质谱图。

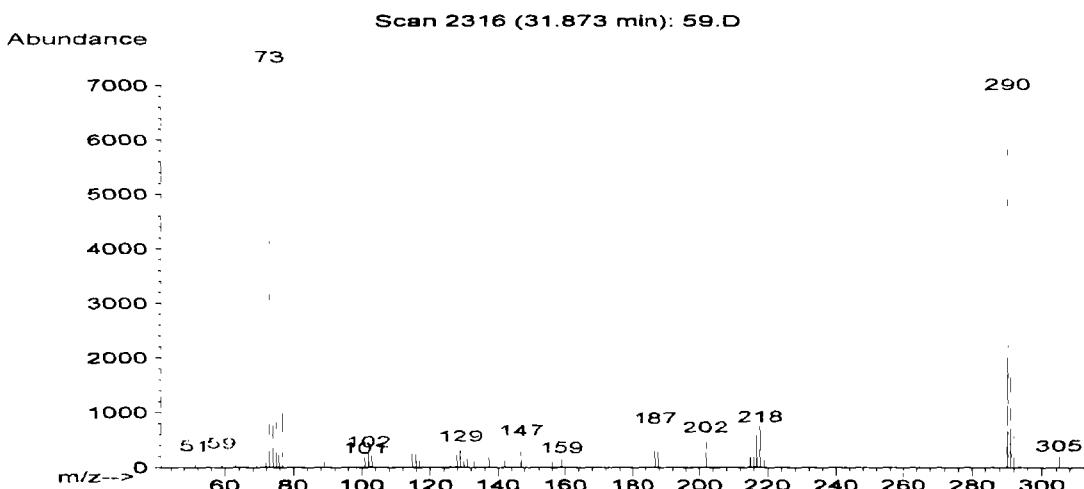
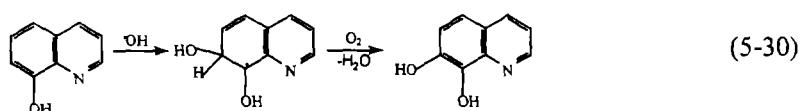


图 5.20 样品中一个二羟基喹啉质谱图  
Fig.5.20 Mass spectrum of a dihydroxyquinoline in experimental samples

以 7,8-二羟基喹啉为例，该化合物形成机理为：



在衍生化样品中发现了一个分子量为 393(喹啉+3O-3H+3Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)的化合物，该化合物质谱图如图 5.21 所示，其中，m/z=393(M<sup>+</sup>)是分子离子峰，m/z=378(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>)，m/z=290(M<sup>+</sup>-OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)，通过对该谱图的解析，我们推测该化合物可能是三羟基喹啉化合物。

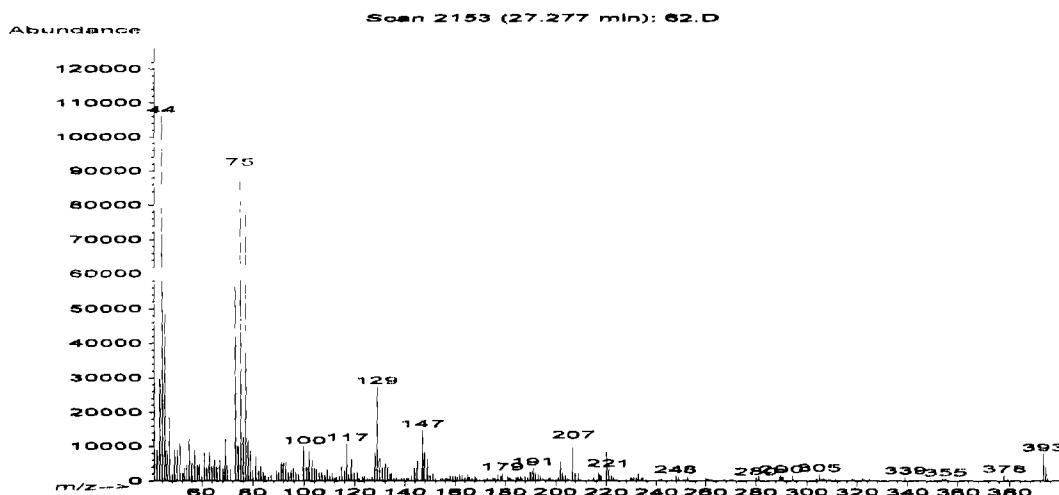


图 5.21 样品中三羟基喹啉质谱图  
Fig.5.21 Mass spectrum of trihydroxyquinoline in experimental samples

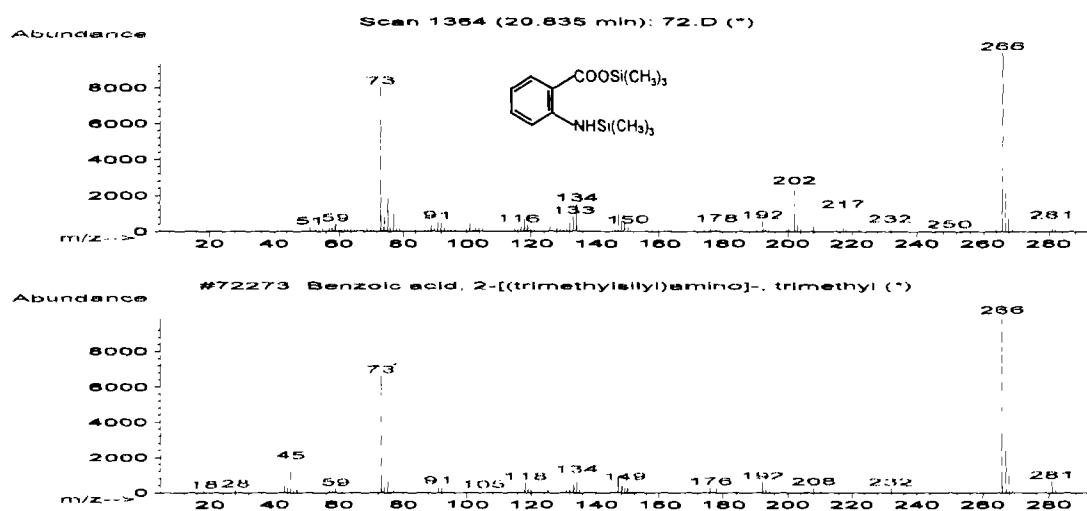


图 5.22 样品中 2-氨基苯甲酸质谱图与标准物质谱图的对照  
Fig.5.22 Comparison of mass spectrum of 2-aminobenzoic acid in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples

喹啉在羟基自由基作用下，最终发生开环反应，研究中检测到了两个开环产物，2-胺基苯甲酸和1H-2,3-吲哚二酮，这两种物质的质谱图与标准谱图的比较如图5.21-5.23所示。Cermenati等<sup>[13]</sup>用光-Fenton及TiO<sub>2</sub>光催化氧化喹啉时发现有2-胺基苯甲醛产生，但他们没有检测到该化合物的进一步氧化产物。虽然本实验中没有检测到2-胺基苯甲醛，但推断其进一步氧化产物是2-胺基苯甲酸是合理的，样品中谱图与标准谱图的比较也说明了这一点。另外，Cermenati等在喹啉光催化中也发现了1H-2,3-吲哚二酮。

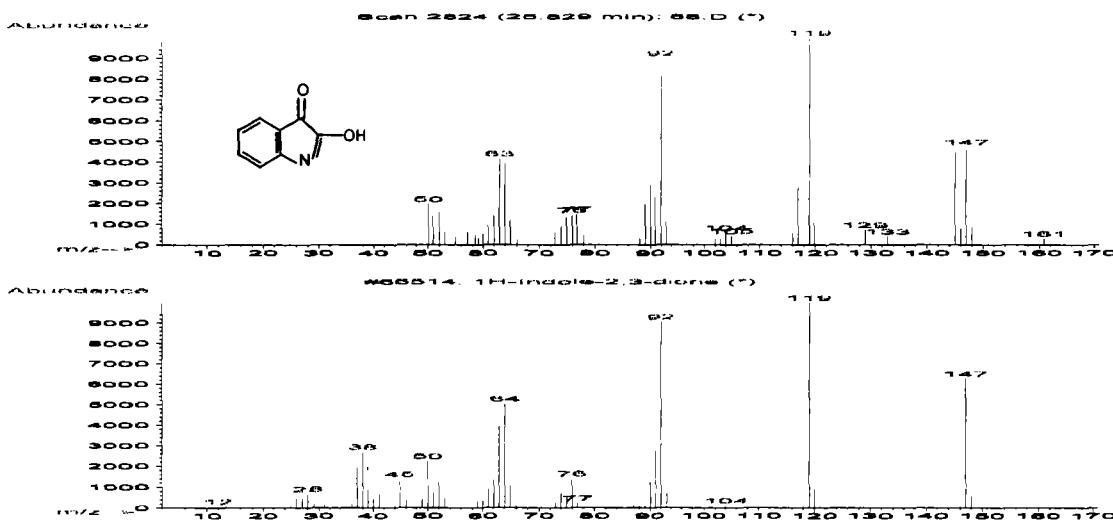


图5.23 样品中1H-2,3-吲哚二酮质谱图与标准物质谱图的对照

Fig.5.23 Comparison of mass spectrum of 1H-indole-2,3-dione in experimental samples and authentic samples: the upper is experimental samples and the lower is the authentic samples

#### 5.4.2 喹啉降解的降解途径

根据以上得到的中间产物，喹啉的降解途径如图5.24所示。与硝基苯和4-硝基苯酚相似，喹啉在氧化过程中仍然首先生成单羟基化合物，尽管喹啉分子中苯环比氮杂环上电子云密度高，但羟基自由基进攻这两部分的中间产物均有出现，不过苯环上取代生成的8-羟基喹啉和5-羟基喹啉的含量比杂环上被取代生成的2-羟基喹啉等的高。喹啉进一步氧化可继续生成多羟基喹啉化合物，实验中检测到了5种单羟基喹啉化合物，因此生成二羟基化合物的种类应该较多。GC/MS分析也表明有多种二羟基化合物生成，不过由于标样的缺乏，羟基的定位还有待进一步确认。多羟基喹啉在氧化过程中会发生开环反应，苯环和杂环开环途径都应存在，在我们的研究中主要发现的是杂环开环反应，生成2-胺基苯甲

酸等产物。这和喹啉的湿式氧化有所不同, Thomsen 在用湿式氧化喹啉时发现<sup>[14]</sup>, 喹啉的开环产物主要是苯环开环产物, 如吡啶醛等。但 Cermenati 等研究喹啉光催化及光-Fenton 氧化时检测到的开环产物主要为杂环开环产物。喹啉在矿化过程中还会产生大量小分子中间产物, 对其降解机理的完整理解还有待在将来进一步研究。

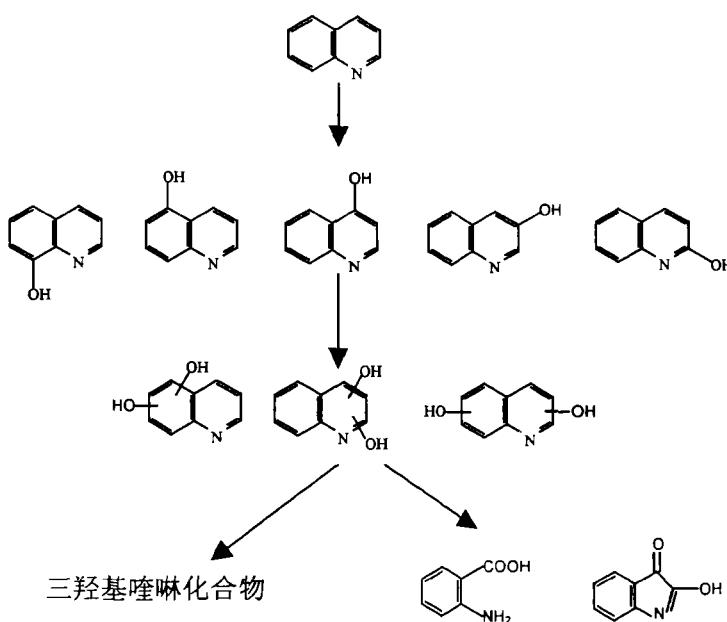


图 5.24 喹啉降解途径示意图  
Fig.5.24 Schematic of quinoline degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process

## 5.5 小结

TOC 与目标化合物对比分析表明, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解过程中, 有机物氧化不是直接被矿化, 而是经过一系列的中间产物进行的; 溶液酸度的变化说明氧化过程中有有机酸等酸性物质的产生。进一步的研究表明, 硝基苯在氧化过程中得到的中间产物包括: 单羟基化合物, 如苯酚、硝基苯酚等; 多羟基化合物, 如氢醌, 二羟基苯, 二羟基硝基苯, 三羟基苯等; 开环产物, 如乙胺, 2-丁烯二酸和 2-羟基己二酸等; 一些氧化副产物, 如 1,3-二硝基苯, 4,4'-二硝基联苯。4-硝基苯酚在降解过程中得到的中间产物包括: 氢醌, 二羟基硝基苯, 三羟基苯以及开环产物 2-丁烯二酸等。喹啉降解时得到多个单羟基喹啉化合物, 但以苯环上取代得到的 8-和 5-羟基喹啉为主; 并检测到多个多羟基喹啉化合物的存在, 如二羟基喹啉和三羟基喹啉; 喹啉开环产物主要包括 2-氨基苯甲酸和 1H-2,3-𫫇唑二酮。

## 参考文献

- [1] Huang C.H., Shu H.Y. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formation of phenol in ozonation, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *J. Hazard. Mater.*, 1995, 41, 47-64.
- [2] Torrents A., Anderson B.G., Bilboulian S., Johnson W.E., Hapeman C.J. Atrazine photolysis: mechanistic investigations of direct and nitrate-mediated hydroxy radical processes and the influence of dissolved organic carbon from the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 31, 1476-1482.
- [3] Brezonik P.L., Fulkerson-Brekken J. Nitrate-induced photolysis in natural waters: controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, 3004-3010.
- [4] Dzengel J., Theurich J., Bahnemann D. Formation of nitroaromatic compounds in advanced oxidation processes: photolysis versus photocatalysis. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33, 294-300.
- [5] Suzuki J., Okazaki H., Sato T., Suzuki S. Formation of mutagens by photochemical reaction of diphenyl in nitrate aqueous solution. *Chemosphere*, 1982, 11(4), 437-444.
- [6] Niessen R., Lenoir D., Boule P. Phototransformation of phenol induced by excitation of nitrate ions. *Chemosphere*, 1988, 17(10), 1977-1984.
- [7] Hua I., Hochemer R.H., Hoffmann M.R. Sonolytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate: the role of supercritical water. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 2335-2342.
- [8] Rodriguez M., Kirchner A., Conteras S., Chamarro E., Esplugas S. Influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe (III) in the photodegradation of nitrobenzene. *J. Photochem. Photobio.*, 2000, 133, 123-127.
- [9] Oturan M.A., Peiroten J., Pascal C., Aurel J.A. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 34, 3474-3479.
- [10] Vohar M.S., Tanaka K. Photocatalytic degradation of nitrotoluene in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension. *Wat. Res.*, 2002, 36, 59-64.
- [11] Kotronarou A., Mills G., Hoffmann M.R. Ultrasonic irradiation of p-nitrophenol in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95(9), 3630-3638.
- [12] Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P. Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradability of 2- and 4-nitrophenols in water treatment. *Appl. Catal. B: Environ.*, 1994, 3, 335-350.
- [13] Cermenati L., Pichat P., Guillard C., Albini A. Probing the TiO<sub>2</sub> photocatalytic mechanism in water purification by use of quinoline, Photo-Fenton generated OH radical and Superoxide dismutase. *J. Phys. Chem.*, 1997, B101, 2650-2658.
- [14] Thomsen A.B. Degradation of quinoline by wet oxidation-kinetic aspects and reaction mechanisms. *Wat. Res.*, 1998, 32(1), 136-146.

## 第六章 非均相高级氧化技术对有机物降解的研究

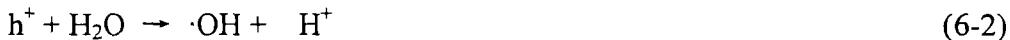
### —光电催化对染料及喹啉降解的研究

前面对均相高级氧化技术原理及研究现状进行了详细介绍，并以 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为例，对水中有机污染物硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉降解动力学及机理进行了研究。下面对另一类高级氧化技术—非均相高级氧化技术作一介绍，并以染料和喹啉为研究对象，研究光电催化在水的有机污染治理中的应用。

#### 6.1 非均相高级氧化技术研究现状

##### 6.1.1 光催化原理

半导体材料(常用的是 TiO<sub>2</sub>)在光催化有机物降解中广泛应用，这是其自身的光电特性所决定的。半导体具有的能带结构通常是由一个充满电子的低能价带(vb)和一个高能导带(cb)构成，价带和导带之间的区域称为禁带，区域的大小称为禁带宽度。当用能量等于或大于禁带宽度的光照射半导体时，其价带上的电子被激发，越过禁带进入导带，同时在价带上产生相应的空穴，从而产生了具有高度活性的空穴-电子对。高活性的光生空穴具有很强氧化能力，可以将吸附在半导体表面的 OH<sup>-</sup>和 H<sub>2</sub>O 进行氧化，生成具有强氧化性的羟基自由基，主要反应为<sup>[1]</sup>：



羟基自由基对有机污染物具有氧化作用，同时空穴本身也可夺取吸附在半导体表面的有机物中的电子，使其直接氧化分解。这两种方式在氧化降解有机物时可能单独起作用，也可能同时起作用。

近几十年来，以 TiO<sub>2</sub> 等半导体粉末为催化剂光催化氧化水中有机污染物受到了广泛关注，已有大量文献报道了对染料、杀虫剂和除草剂、表面活性剂、烃

类及多环芳烃、卤代芳香化合物、羧酸和酚类等重要污染物进行处理<sup>[2-3]</sup>，结果表明光催化能有效地进行有毒有害物质的脱色、去毒、降解及矿化。

### 6.1.2 光催化技术在实际应用中存在的问题

半导体光催化技术作为一种新兴的水处理技术，目前还不太成熟完善，还存在许多科学和技术方面的问题，主要归纳如下：

- (1) 量子效率低( $\sim 4\%$ )，难以处理量大且浓度高透光性较差的废水。
- (2) 太阳能利用率低。由于二氧化钛半导体的能带结构( $E_g=3.2 \text{ eV}$ )决定了其只能利用紫外光或太阳光中的紫外部分，而太阳光中的紫外辐射仅占 5%<sup>[4]</sup>。
- (3) 催化剂活性及其再生问题。目前所使用的光催化剂效率均不是很高，且在重复利用时，光催化剂活性有所下降，这直接限制了光催化氧化法的实际应用。而且光催化反应效率易受溶液中溶解氧、无机离子含量等的影响。因此，提高并维持已有光催化活性及开发新型高效催化剂是今后光催化氧化技术研究的一个主要方向。
- (4) 催化剂的存在状态及其固载化。早期的光催化氧化中，多以悬浮态光催化体系为主，半导体粉末以悬浮态存在于溶液中。由于催化剂难于回收，活性成分损失较大、且在水溶液中易于凝聚等问题而很难成为一项实用水处理技术。而且在悬浮态体系中，反应需要大量的催化剂来支持连续的运转，从而造成光催化剂的大量浪费。因此，为了避免将催化剂粉末从流动相中分离出来这一复杂处理过程，光催化剂的固定化和再生必然又是一个关键问题。寻找合适的载体和固定化方法及如何制备合适的负载型的催化剂，都是固定化光催化剂制备过程中重要的问题。
- (5) 多相光催化反应器的设计与研制。反应装置是使光催化氧化由理论变为实践的必要手段，目前所用的主要有间歇式反应器和连续式反应器两种，但是这两种反应器都有一定弊端<sup>[5]</sup>，而且大多局限于实验室研究阶段。

上述关键问题都是目前国际光催化领域的研究热点，围绕这些问题开展进一步的研究不仅可望在光催化基础理论方面获得较大的突破，而且有利于促进光催化技术真正能在环境治理和环境新材料等领域得到广泛的工业应用。

### 6.1.3 提高光催化反应效率的途径

$\text{TiO}_2$  的光化学性能虽然较稳定，但其带隙能较大，要在小于等于 387.5 nm 的紫外光辐照下才能被激发。另外一个影响半导体光催化剂催化效率的重要因素是光生电子和光生空穴的复合。由于电子和空穴极易复合，势必会降低高活性氧化基团的产率，导致催化剂催化能力的下降。近年来，研究者们也正是从这两个方面入手，提高  $\text{TiO}_2$  的光催化效率。

一种方法是通过掺杂等手段降低  $TiO_2$  的禁带宽度，增加其吸收波长。常用的方法一般有：(1)掺杂过渡金属。金属离子掺杂可在半导体表面引入缺陷位置或改变结晶度，成为电子或空穴的陷阱而延长寿命；(2) 表面光敏化。将光活性化合物化学吸附或物理吸附于催化剂表面从而扩大激发波长范围，增加光催化反应的效率；(3) 表面螯合及衍生作用。含硫化合物、 $OH^-$ 、EDTA 等螯合剂能影响一些半导体的能带位置，使导带移向更负的位置。

加入电子俘获剂以阻止  $e^-$ 、 $h^+$  的复合，是提高光催化效率的另一种方法。常用的方法一般有：(1) 贵金属沉积<sup>[6-8]</sup>。 $TiO_2$  表面沉积适量的贵金属有利于光生电子和空穴的有效分离和降低还原反应（质子的还原、溶解氧的还原）的超电压，大大提高了反应活性。研究最多的为 Pt 的沉积，同时 Ag、Pd、Nb 等金属的掺杂也能降低  $TiO_2$  的带隙能；(2) 复合半导体。不同金属离子的配位及电负性不同而产生过剩电荷， $TiO_2$  与半导体复合后增加半导体吸收质子或电子的能力，从而提高催化剂的活性。(3) 电子捕获剂。加入  $O_2$ 、 $H_2O_2$ 、过硫酸盐等电子捕获剂<sup>[7]</sup>，可以捕获光生电子，降低  $e^-$  与  $h^+$  的复合，提高光催化效率。

#### 6.1.4 光电协同催化氧化技术

从上面可知，提高光生电子和光生空穴的分离效率，抑制电子-空穴的快速复合是提高光催化剂性能的关键。在探索解决这一问题的过程中，光催化走向了新的发展方向—电化学辅助光催化降解技术即光电催化降解。光电催化的主要机理是在导电玻璃上涂上半导体氧化物制成光透电极，用该电极作为工作电极，在近紫外光照射电极的情况下，外加很低的直流电压，这样就可以将光激发产生的电子通过外电路驱赶到反向电极上，阻止电子和空穴的复合，从而提高污染物的去除效率。研究表明，这种方法是一个能提高光催化效率并具有很好发展前景的方法<sup>[9-11]</sup>。

##### 6.1.4.1 光电极

光电极是光电催化氧化反应器的关键部分，近年来，许多工作都集中于研究光催化剂和电极材料以及探索如何将其组装成高效的光电极和光电催化反应器。

Bard 等<sup>[12-13]</sup>首先认识到单颗  $TiO_2$  粒子和光电池可能具有相似的行为，即一颗  $TiO_2$  粒子就是一个微型化的光电反应器，只不过连接其阳极和阴极的“导线”非常小，他们发现在光照条件下半导体表面电荷比无光照时多<sup>[14]</sup>，而且这种负电荷在光照停止后还会至少持续 10-15 s。此结果表明，当光生空穴被捕获时，光生电子就会积累在半导体粒子的表面，从而形成光电流。光生电子可以被浸入  $TiO_2$  悬浮体系中的惰性电极（如 Pt 电极等）收集。因此  $TiO_2$  悬浮态光电极与单晶半导体光电极具有相似作用。尽管在相同光照条件下，悬浮态  $TiO_2$  电极中产

生的光电流相对于单晶或多晶膜电极要小，但是 Bard 等却认为它是一项较为实用的光电氧化技术。因为它价廉易得，便于制备和更换。

悬浮态电极由于存在后续催化剂分离的问题，因此人们开发出了另一种光电极—薄膜光电极。一般来说，薄膜光电极是由导电基质和  $\text{TiO}_2$  薄膜组成。导电基质由金属或合金制成，它既可以作为催化剂又可作为电子收集板。膜的制备方法主要有以下几种：阳极氧化法、高温氧化法、电泳法、溶胶凝胶法和直接喷涂法等<sup>[15-19]</sup>。Gandal 等<sup>[18]</sup>研究了不同金属如铝板、不锈钢和钛板等为基体的光阳极对光电催化反应的影响，发现这些光阳极对甲酸溶液均具有一定的光电催化降解活性。当对钛作基体的光电极上施加外电压时，其光电反应活性提高了 2-3 倍，而且电极的活性随着涂层的增加而增加。最近，Butterfield 等<sup>[20]</sup>对多种制备膜电极的方法进行了考察，并研制了一种较大的光电化学反应器。他们通过高温氧化法和溶胶凝胶法成功将  $\text{TiO}_2$  固载于直径为 45cm 的钛片上，发现所制得的  $\text{TiO}_2$  膜具有明显的光电化学效应。

透明固定化膜电极具有可从两边进行光照的优点。O'Regan 等<sup>[21]</sup>研制了一种特殊的固定化膜光电极，即将  $\text{TiO}_2$  薄膜固定于导电玻璃片上制成透明的膜电极，并且用该电极考察了耗尽层电场对电荷复合速率的影响。Vinodgpal 等<sup>[22]</sup>将商用  $\text{TiO}_2$  粉末固定在导电玻璃上也制得了 1μm 厚的  $\text{TiO}_2$  膜透明电极。在光照下，该阳极具有光电流随着阳极偏电压的增加而增加的特性。为了增加固载在导电玻璃上活性  $\text{TiO}_2$  和溶液之间的接触面积，Kim 等<sup>[23]</sup>考察了一种用溶胶凝胶法制备的微孔  $\text{TiO}_2$  薄膜透明电极。他们的实验结果表明，该光电极降解甲酸的效率与镀膜的层数成正比，但是，当膜层超过 10 层时，其光催化活性再无明显改善，这可能是因为其具有较高的电阻所致。Vinodgpal 等<sup>[24]</sup>发现用  $\text{SnO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  复合膜透明光电极降解有机物的效率要比单独用  $\text{SnO}_2$  或  $\text{TiO}_2$  膜电极的效率高得多。在相同条件下，用萘酚蓝黑作为模型污染物，前者的准一级动力学常数为  $3.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ，后者为  $1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。而且将其用于酸性橙 7 的降解时，其增强效应提高 10 倍。迄今为止，用于光电化学降解污染物的透明光电极主要是由  $\text{SnO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  透明导电玻璃制成的<sup>[25-26]</sup>。

#### 6.1.4.2 偏电压对光催化反应的影响

对  $\text{TiO}_2$  光电极施加阳极偏电压，可以在电极内部形成一个电势梯度，促使光生电子和空穴向相反的方向移动，加速它们的分离。因此，通过对  $\text{TiO}_2$  薄膜电极施加偏电压可以降低其复合速率，这种降低效应可直接用光电流的增强来考察<sup>[19]</sup>。O'Regan 等<sup>[21]</sup>用时间分辨吸收光谱、库仑计法和激光光解考察了偏电压对光电流的影响，并且对其后的电荷分离步骤进行了详细的研究。实验发现，电位的微小变化可使  $\text{TiO}_2$  表面电荷产生较大的变化，例如，300 mV 的电位能使复合

速率减少 1000 倍。Byrne 等<sup>[17]</sup>也研究了在草酸存在条件下电势与光电流之间的关系,发现光电流在开始时随着阳极偏电压增加而增加,但是当偏电压大于-0.5v 时,光电流不再明显取决于偏电压的升高。这和 Kim 等所得到的结果基本相同<sup>[27]</sup>。他们报道,当施加一个小小的偏电压时,甲酸的降解率提高了 30%,增加一个正的偏压对甲酸的氧化速率并无作用。然而,也有相反结果报道,如随着 TiO<sub>2</sub> 膜电极上的阳极偏电压的升高,酚的氧化速率也升高<sup>[10, 28]</sup>。

偏电压对有机物的光催化降解起着促进作用。Pelegrini 等<sup>[29]</sup>考察了活性蓝-19 的降解情况,发现在 60 min 时电助光催化降解的脱色率达 95%,而只用电氧化法或光催化法脱色率仅分别为 34% 和 15%。由此表明光电化学作用具有明显的光电协同效应,并且在 TOC 的去除研究中也得到了相似结论。

偏电压对有机物的光催化降解机理也有影响。Walker<sup>[28]</sup>等在对苯酚的降解时发现,在开路情况下,2 h 时苯酚降解率为 55%,苯酚被降解成儿茶酚和醌醇。当施加 1 v 偏电压时,2 h 时苯酚的降解率提高为 70%,中间产物只有儿茶酚。他们认为开路反应中,中间产物在与羟基自由基结合前,有足够的时间从催化剂表面进行扩散进入水体溶液,而当施加偏电压时,光生电子和空穴的复合速率大大降低,以致产生更多的光生空穴,使大部分中间产物在从电极还未扩散到水体溶液时就被完全氧化。

#### 6.1.4.3 光电协同氧化技术的应用

Kim 等<sup>[23,27,30]</sup>对甲酸的光电化降解进行了研究。实验表明:在光电催化降解时,即使阳极电压为+0.0 V,也能够得到极高的降解率,且其降解率受氧气、无机电解质等因素的影响很小。甲酸光催化降解的量子效率为 0.084 mol enst<sup>-1</sup>,而在施加 2.0 v 偏电压时其光电化学反应的量子效率提高为 0.153 mol enst<sup>-1</sup>,他们认为量子效率的改善主要是因为偏电压降低光生电子和空穴的复合。他们还发现,溶液 pH 条件对甲酸的光电催化反应影响显著,最佳 pH 值为 3.4,高于或低于此值时降解效率都有所下降,而且在 pH 大于 6.0 时,甲酸几乎不能降解。

Vinodgopal 等<sup>[6,24]</sup>对 4-氯苯酚的电化学辅助光催化降解进行了实验研究。实验表明:当外加电压后,可以不用氧气作为电子捕获剂,但氧分子的存在会影响 4-氯苯酚光催化降解的速率和机理。戴清等<sup>[31]</sup>用涂膜法制备了微孔 TiO<sub>2</sub> 薄膜透明电极,研究了三电极体系中 4-氯酚和 2, 4, 6-三氯酚的降解情况。实验结果也表明,外加偏压可抑制光生电子-空穴的复合,提高 TiO<sub>2</sub> 光催化效率,而且光照越强,降解速率越快。

符小荣等<sup>[32]</sup>用 TiO<sub>2</sub>/Pt/glass 薄膜电极,加上+0.8 v 的正向偏压,对染色剂丽春红进行处理。结果表明,染料溶液的降解率较不加正向偏压时高 25%。Vinodgopal 等<sup>[33]</sup>用 TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 膜电极对溶液中偶氮染料进行了处理,在工作电极

上加+0.83 V 的正向偏压时，染料浓度下降得很快，在 60 min 内从 50 mg/L 降至近为 0。与之成明显对照的是，不加正向偏压时，溶液中染料浓度下降较慢，150 min 内染料浓度只降低了 10 mg/L。由此可见，利用外电压对电子-空穴的分离确实相当有效。

### 6.1.5 研究背景

目前光电催化氧化有机物的研究主要集中于证明偏电压能通过减少光生电子与空穴的复合，从而提高光催化反应效率这一概念上，以及对光电联用技术的原理和可行性作基础性研究。而且多数报道的电助光催化研究中，阳极偏电压都低于所研究的有机污染物的氧化电势。但是，应该指出的是，电化学也是一种去除有机物的有效方法。也就是说，高电压下的电助光催化是一种重要的水处理技术，因为它既可以通过光催化氧化和通过降低光生电子与空穴的复合来增强污染物的降解，还可以通过施加比污染物本身氧化电位更高的偏电压对有机污染物进行电化学氧化，包括阳极直接氧化和阴极间接氧化，都可能对有机污染物产生新的协同效应。而且，至今有关报道光电协同催化降解有机污染物的研究装置大多数都是将半导体光催化剂涂附在导电基体上作为工作阳极，而且都是二维电极体系，这显然会受二维电极活性面积所限制，其体面积也较小。

安太成等人将三维电极技术引入了光电催化技术体系，并取得了大量研究成果<sup>[34-37]</sup>。他们指出，三维电极是一种新型电化学反应器，它是在传统二维平板电极之间装填粒状或其它碎屑状工作电极材料并使其工作电极材料的表面带电，成为新的一极，即第三极，被称为粒子电极或床电极。与二维电极相比，三维电极的体面积大，而且粒子间距离较小，传质效果极大改善，因而具有较高的电流效率。通常，当废水电导率较低时，二维电极处理效果不理想，需要投入大量电解质，加大了处理费用，而三维电极在一定程度上克服了这一缺点，因而它是一种具有高效实用性的电化学反应器。

他们对三维电极的光电协同催化氧化进行了较多的研究<sup>[34-37]</sup>，并构建了多个三维电极光电催化反应器。本章在此基础上，把 TiO<sub>2</sub> 涂布在 SiO<sub>2</sub> 上作为粒子电极，并建立了一个连续循环流式固定床光电催化反应器，采用相对污染物氧化电位较高的电压，以充分发挥光、电二者催化氧化的效率，并以活性染料和喹啉为目标化合物，研究其光电协同催化氧化效率。

## 6.2 实验部分

### 6.2.1 试剂

TiO<sub>2</sub>(Degussa P25);

活性艳橙 K-R(商品级, 其结构式如图 6.1 所示);

石英砂(分析纯);

NaCl(分析纯);

喹啉(分析纯);

甲醇(HPLC 纯);

HCl(分析纯);

NaOH(分析纯);

实验用水是自来水经活性炭、反渗透处理后的水, 水的电导为  $5.37\mu\text{s}$ 。

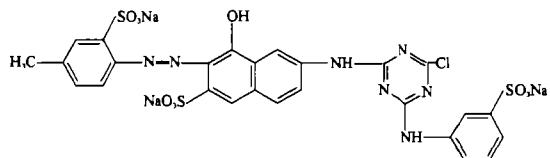


图 6.1 活性艳橙 K-R 分子结构示意图  
Fig.6.1 Structure of reactive brilliant orange K-R

## 6.2.2 仪器

WYK 303 型直流稳压电源(江苏扬州东方集团有限公司); 500 W 高压汞灯(上海亚明灯泡厂); 81B-2 型恒温磁力搅拌器(江苏南通科学仪器厂); pHs-25 型酸度计(上海伟业仪器厂生产); Helios Alpha 紫外可见分光光度计(美国 Thermo Spectronic 公司); LEO1530VP microscope 扫描电镜仪(德国 LEO 公司); Phoenix 8000 TOC Analyzer 分析仪。

## 6.2.3 固定床填充材料的合成

将 5g  $\text{TiO}_2$  加入 200 ml 水中搅拌 4 h 形成悬浮液, 进一步用超声波处理 30 min, 得到  $\text{TiO}_2$  乳浊液。取 500 g 石英砂, 用水清洗并超声 30 min。将处理后的石英砂浸入得到的  $\text{TiO}_2$  乳浊液, 超声 30 min。在 100°C 左右加热脱水至干, 然后在 450°C 煅烧 4 h。重复以上步骤, 对石英砂涂载  $\text{TiO}_2$  一次, 即得固定化催化剂产品, 其中固定在石英砂上的  $\text{TiO}_2$  含量为  $0.0182 \text{ g g}^{-1}$ 。

## 6.2.4 光催化反应器

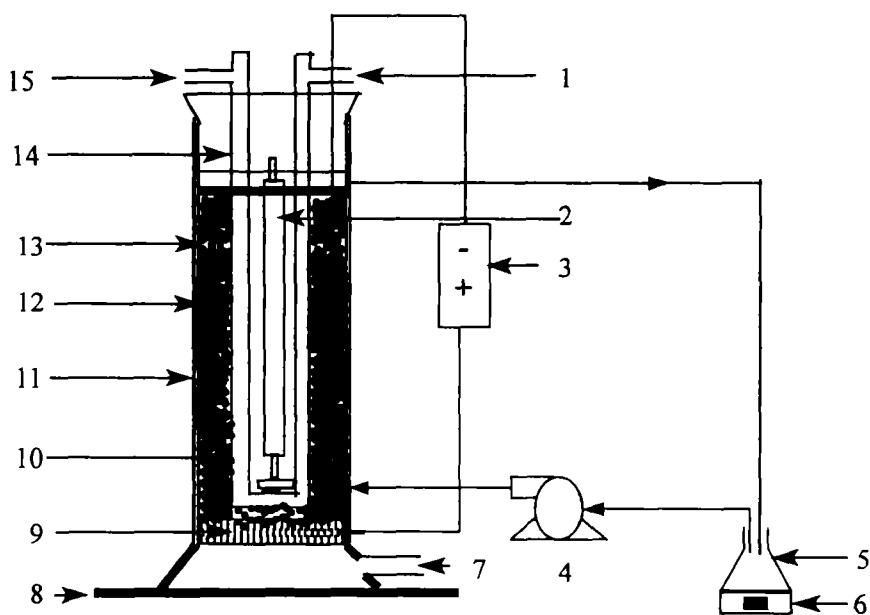


图 6.2 反应器装置示意图 1 循环水进口 2 高压汞灯 3 直流稳压电源 4 泵 5 储液瓶 6 磁力搅拌器 7 压缩空气 8 反应器底座 9 微孔钛板阳极 10 填料 11 铝箔 12 硬质玻璃管 13 多孔钛环阴极 14 双层 U型的石英管 15 冷却水出口

Fig.6.2 Schematic of reactor setup.1: inlet of recycled water; 2: high pressure mercury lamp; 3: potentiostat; 4: pump; 5: reservoir, 6: magnetic stirrer, 7: inlet of compressed air; 8: base of reactor; 9: micropore titanium plate anode; 10: Packed material; 11: aluminum foil; 12: outer Pyrex cylinder; 13: a porous titanium cirque cathode; 14: double-welled quartz U-tube; 15: outlet of recycled water.

实验中所用的是一个连续循环流式三维电极光电催化氧化反应器，该反应器是根据安太成等研究中所用光电反应器改进而来的<sup>[34-37]</sup>。如图 6.2 所示，整个装置由一个流过式光电催化反应器和一个储液瓶组成。反应器由一个硬质玻璃外套(i.d. = 60 mm; h = 300 mm)以及一个带有 PVC 板做成底座的气体分布器(布气板为孔径小于 40 μm 的微孔钛板)所组成。一个内部垂直放有 500 W 紫外灯的双层 U 型的石英管(外径为 45 mm)垂直插入上述玻璃管外套，双层 U 型的石英管中通有 5 mm 厚的冷却水以保持反应器内溶液温度。涂载有 TiO<sub>2</sub> 的石英砂装填在 U 型石英管和硬质玻璃管之间，厚度为 5 mm，该填料既是填充床光催化反应器中的光催化剂，又作为三维电极电化学反应器中的粒子电极。也就是说，该光电化学反应器是一个填充床光催化反应器和三维电极电化学反应器的耦合体。反应过程中从反应器底部通过微孔钛板向上鼓入压缩空气。微孔钛板同时又用作光电反应器的阳极，阴极则是一个用微孔钛板做成钛环，套在石英内管上距阴极 15 cm 远的距离。反应溶液用泵使其以 190 ml min<sup>-1</sup> 流速在光反应器与储液瓶之间循环，同时储液瓶里的液体用搅拌器使其进一步混匀。另外，反应器外壁用铝箔包裹以

提高紫外光的利用率。

### 6.2.5 实验步骤

实验中所用反应溶液体积为 500 ml, 反应溶液用一个泵在光反应器与储液瓶之间循环。同时开启光源、直流稳压电源和压缩空气开关, 反应开始, 并开始计时。除特别注明外, 一般实验条件为: 30.0 v 电压, 0.05 Mpa 空气流速, 0.5 mM 活性艳橙 K-R 或 0.25 mM 喹啉, 酸度为化合物溶解时的 pH 值, 0.5 M NaCl。实验开始后, 在一定时间间隔取样对目标化合物及 TOC 进行分析。

### 6.2.6 分析方法

溶液处理过程中吸光度的变化用 UV-Vis 光度计进行扫描。活性艳橙 K-R 残留率是根据其在最大吸收波长 (480 nm) 处的吸光度按下式计算而得:

$$\text{残留率\%} (C/C_0) = A_t/A_0 * 100$$

其中 C 和  $C_0$  分别为染料在反应时间 t 和 0 min 时的浓度,  $A_t$  和  $A_0$  分别为反应溶液在 t 和 0 min 时吸光度值。喹啉的分析采用高效液相色谱 (HPLC) 进行, 仪器条件参见第三章。溶液 TOC 变化用 Phoenix 8000 TOC Analyzer 进行分析。

## 6.3 结果与讨论

### 6.3.1 填充材料的表征

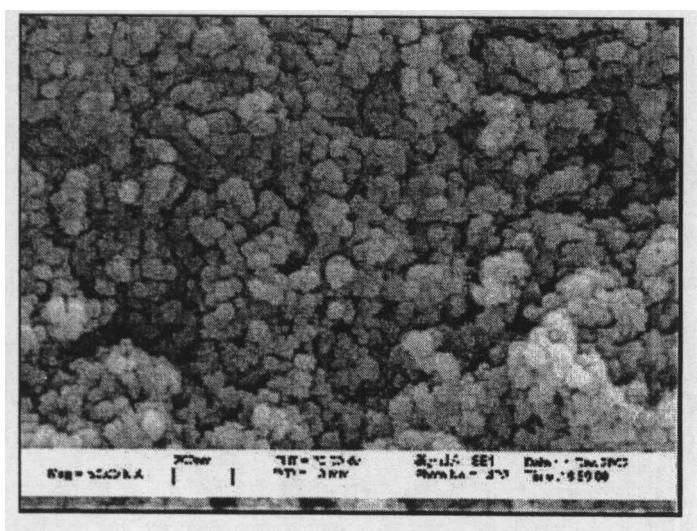


图 6.3 涂载  $\text{TiO}_2$  的石英砂电镜扫描图  
Fig.6.3 A typical SEM micrograph of the quartz sand-supported  $\text{TiO}_2$

图 6.3 给出了涂载  $\text{TiO}_2$  后的石英砂的扫描电镜图。由图可以看出,  $\text{TiO}_2$  在石英砂上分布比较均匀,  $\text{TiO}_2$  结构也基本上没被破坏, 表明这种粒子电极的制备方法是可行的。

### 6.3.2 活性艳橙 K-R 及喹啉的降解及矿化研究

为了有效评价光电协同催化氧化有机物效率, 对不同操作体系包括粒子电极的吸附、光催化、电化学氧化和光电催化体系对溶液中活性艳橙 K-R 及喹啉去除情况进行了比较, 结果如图 6.4-6.5 所示。

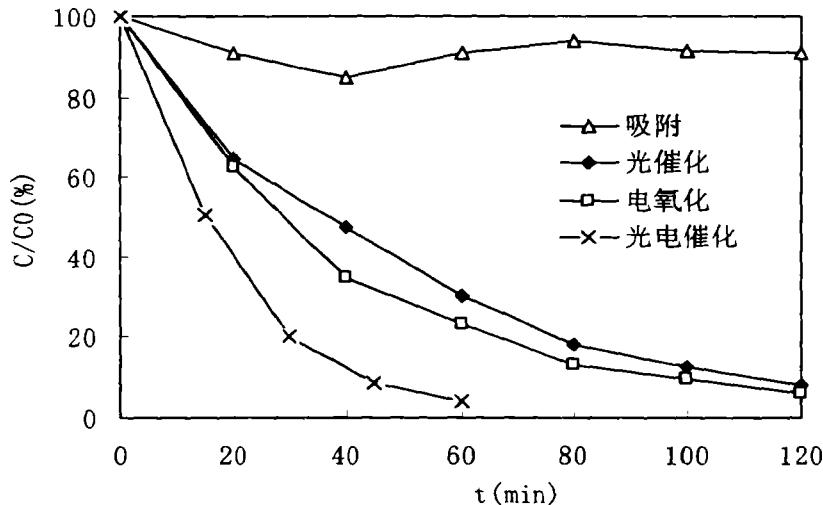


图 6.4 光电催化、光催化、电氧化及吸附对活性艳橙 K-R 去除的比较

Fig.6.4 Comparison of RBOKR removal by photoelectrocatalysis, photocatalysis, electro-oxidation and adsorption

从图中可以看出, 在 60 min 的处理时间内, 只有 9% 的活性艳橙 K-R 被填充材料吸附而去除, 这表明光催化氧化和电化学氧化在染料的去除中起着主要作用。这两种方法对活性艳橙 K-R 的去除率分别为 70% 和 77%, 而光电协同催化氧化在相同时间里对其脱色率达 96%。对于喹啉来说, 120 min 的处理时间里, 有 22% 的喹啉可被填充材料吸附而去除, 在光催化和电化学氧化过程中分别有 71% 和 38% 的喹啉被降解, 而在光电协同催化氧化处理中其去除率达 93%。从这些结果可以发现, 光电体系对有机物的去除效果明显高于其它三种体系, 这说明

三维电极的同时运用可以加速有机物的光催化降解效率，光电催化降解过程中存在某种协同效应。这可能归因于外加电压可以有效抑制光生电子与空穴的复合，而且三维电极具有更大的体面积可以更有效地吸收光生电子。电氧化对活性艳橙 K-R 去除率比喹啉高，这可能是因为活性艳橙 K-R 是有机弱酸盐，在溶液中容易离解，在溶液中的导电率比喹啉的要高，因而更容易发生电解。图 6.6 给出了活性艳橙 K-R 在光电协同催化氧化处理过程中的 UV-Vis 吸收光谱的变化。从图中可以看出，随着反应时间的增加，活性艳橙 K-R 特征吸收峰消失很快，表明三维电极光电催化氧化能有效降解有机污染物。

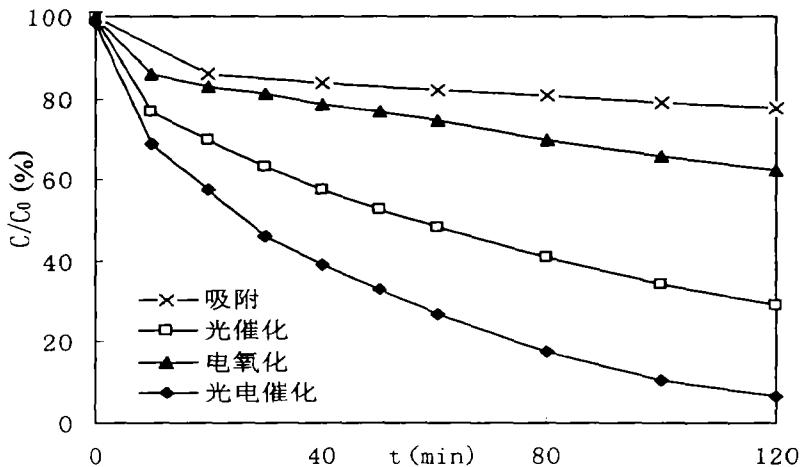


图 6.5 光电催化、光催化、电氧化及吸附对喹啉去除的比较

Fig.6.5 Comparison of quinoline removal by photoelectrocatalysis, photocatalysis, electro-oxidation and adsorption

TOC 的变化也表明了这种变化趋势。以活性艳橙 K-R 为例，图 6.7 给出了活性艳橙 K-R 在电氧化、光催化和光电催化作用下 TOC 的变化曲线。

从图中可以看出，在 150 min 处理时间里，单独的光催化和电氧化对溶液中 TOC 去除率分别为 49% 和 17%，而光电协同催化氧化时得到比这两种体系较高的 TOC 去除率，约为 61%。这进一步表明三维电极技术不仅可以显著增加活性艳橙 K-R 的光催化脱色效率，同时也可使 TOC 的降解速率增加。此外，光催化对溶液 TOC 的去除速率明显高于电氧化时的 TOC 去除速率，而其脱色效率比电氧化时小，这说明电氧化技术能较快将染料转化为其它中间产物，但完全矿化是比较困难的。

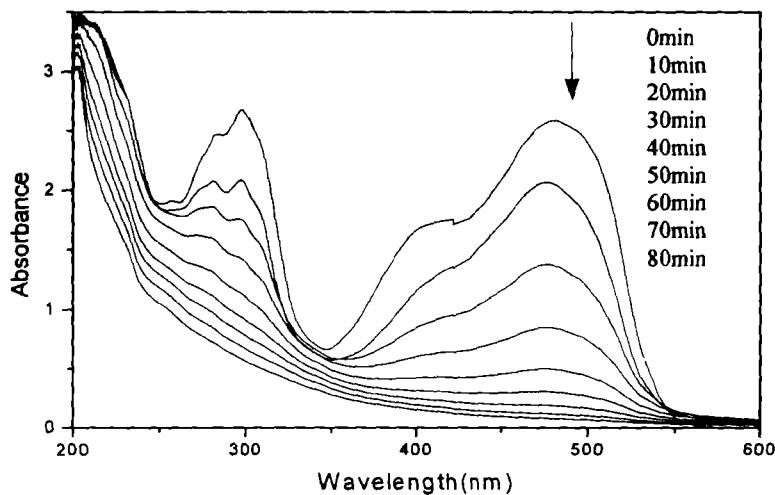


图 6.6 活性艳橙 K-R 在光电催化降解中 UV-Vis 光谱变化  
Fig.6.6 Chang of UV-Visible spectra of RBOKR degradation by phototransfer electrochemical process

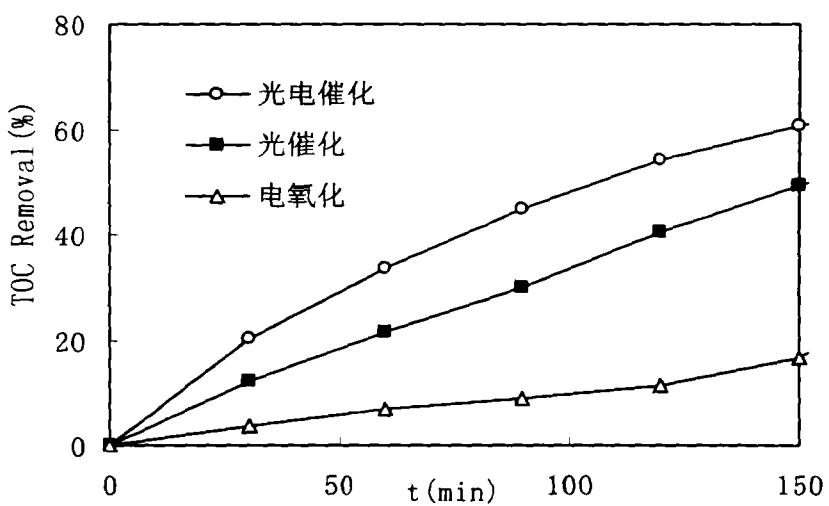


图 6.7 光电催化、光催化及电氧化降解活性艳橙 K-R 时 TOC 去除率的比较

Fig.6.7 Comparison of TOC removal in the degradation of RBOKR by photoelectrocatalysis, photocatalysis and electro-oxidation

### 6.3.3 外加电压对有机物光催化的影响

许多研究已经表明，使用外加偏电压可以有效增加水中有机物的光催化降解效率<sup>[38]</sup>，但目前所报道的大多数光电催化中所用的外加阳极偏电压都低于所研究的有机污染物的直接分解电压，因而关于光催化实验中电化学反应直接影响光催化效率很少有报道<sup>[35-36]</sup>。本文考察了较宽电压范围内(0-30 v)，电压对有机物光催化降解的影响，图 6.8-6.9 分别给出了电压对活性艳橙 K-R 和喹啉光催化降解的影响。从图中可以看出，有机物降解可以用准一级动力学进行很好的描述，而且外加电压的大小对有机物的光催化氧化速率具有显著影响。随着外加电压的增加，活性艳橙 K-R 和喹啉的降解速率明显增加。例如，当外加电压由 2 v 增加到 30 v 时，活性艳橙 K-R 的降解速率常数从  $0.0213 \text{ min}^{-1}$  增加为  $0.0539 \text{ min}^{-1}$ ，速率常数增加了 2.5 倍；喹啉也表现出了类似现象，不加电压时，降解速率常数为  $0.0082 \text{ min}^{-1}$ ，当外加电压为 30 v 时，降解速率常数增加为  $0.0267 \text{ min}^{-1}$ ，速率常数增加了 3.3 倍。这表明外加电压对有机物的光催化降解起着明显的促进作用，这是因为外加电压不仅可以有效减少光生电子与空穴的复合，而且在较高电压下也能提高有机物的电化学氧化效率。

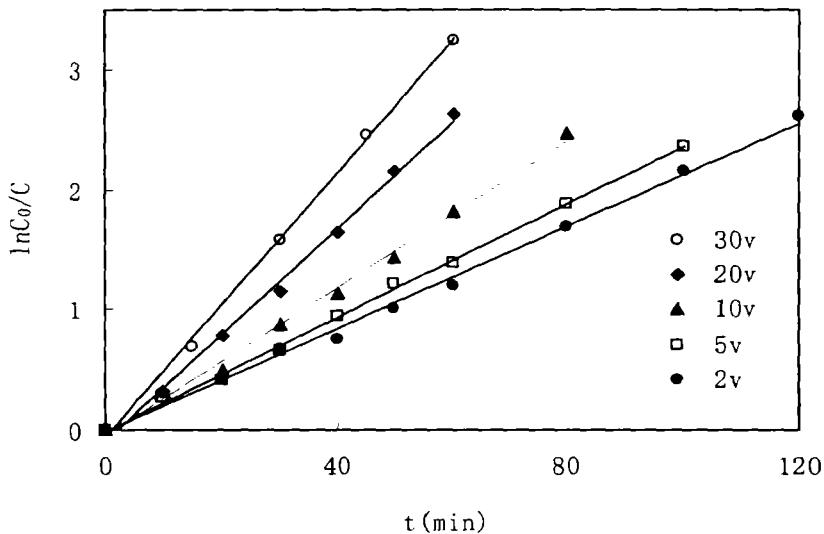


图 6.8 外加电压对活性艳橙 K-R 降解的影响  
Fig.6.8 Effect of applied cell voltage on the degradation of RBOKR

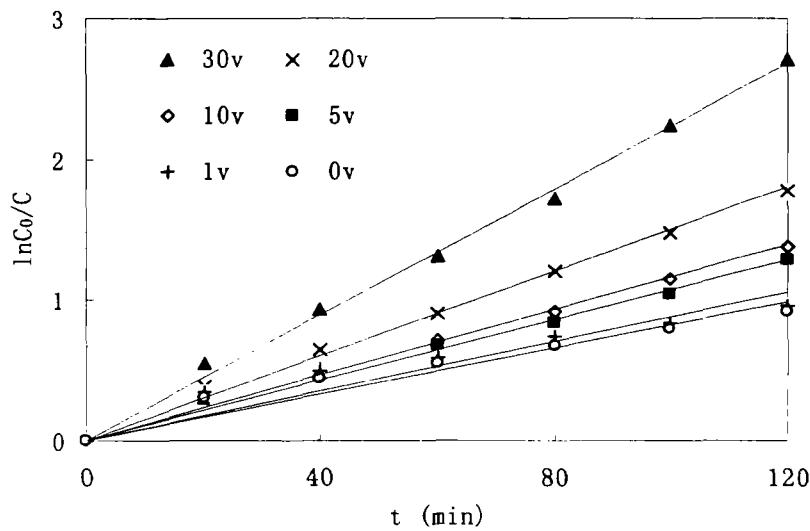


图 6.9 外加电压对喹啉降解的影响  
Fig.6.9 Effect of applied cell voltage on the degradation of quinoline

### 6.3.4 溶液中氯离子对有机物光电催化氧化的影响

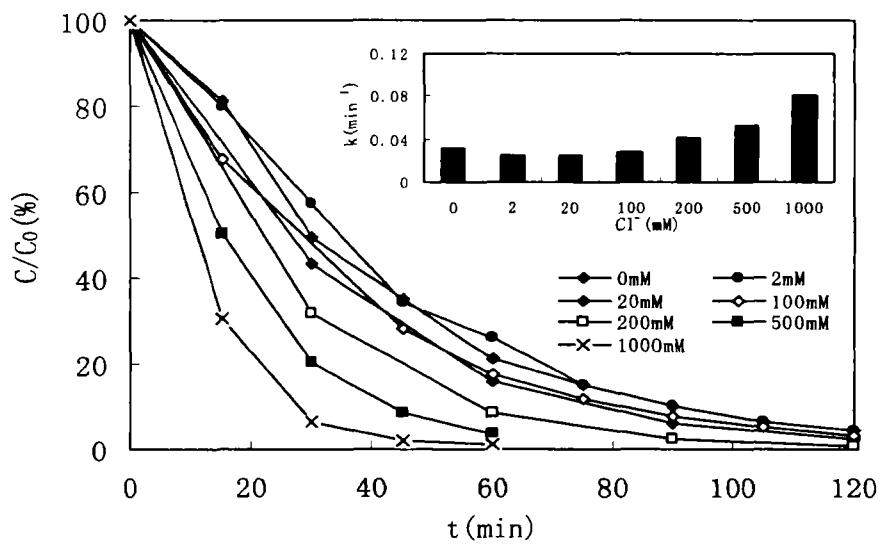


图 6.10 氯离子浓度对活性艳橙 K-R 的光电催化降解的影响  
Fig.6.10 Effect of initial  $\text{Cl}^-$  concentration on the degradation of quinoline

大家知道，无机阴离子如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  等是工农业废水中常见组分，它们的存在一般都会对高级氧化技术产生不利影响<sup>[39-40]</sup>。对于光电催化氧化来说，无机阴离子一方面作为电化学反应的支持电解质，又可能对光催化降解具有一定抑制作用。因此，了解无机阴离子对光电催化氧化的影响是一个值得重视的问题。本文以  $\text{NaCl}$  作为支持电解质，考察了不同  $\text{NaCl}$  浓度对活性艳橙 K-R 和喹啉的光电催化的影响，实验结果如图 6.10-6.11 所示。

从图中可以看出，与光催化中表现出的抑制效率不同，溶液中氯离子浓度的增加对光电催化氧化效率具有促进作用。与不加入氯离子相比，当氯离子浓度较低时，活性艳橙 K-R 的降解受到一定抑制，相应动力学速率常数由  $\text{Cl}^- = 0$  时的  $0.307 \text{ min}^{-1}$  减少为  $\text{Cl}^- = 20 \text{ mM}$  的  $0.0254 \text{ min}^{-1}$ 。但当氯离子浓度进一步增加时，活性艳橙 K-R 降解速率也迅速增加，如当氯离子浓度增加为  $1000 \text{ mM}$  时，活性艳橙 K-R 的去除率在  $60 \text{ min}$  就已达  $98\%$  以上，降解速率常数也增加为  $0.0805 \text{ min}^{-1}$ 。从图 6.11 可以发现，随着氯离子浓度的增加，喹啉的降解速率也加快。当氯离子浓度较低时( $200 \text{ mM}$ )，喹啉的降解速率增加也较慢，在氯离子浓度由 0 增加为  $200 \text{ mM}$  时，速率常数由  $0.088 \text{ min}^{-1}$  变为  $0.0112 \text{ min}^{-1}$ ；但当氯离子浓度进一步增加到  $500 \text{ mM}$  和  $1000 \text{ mM}$  时，喹啉的降解速率常数分别增加为  $0.0216 \text{ min}^{-1}$  和  $0.0327 \text{ min}^{-1}$ ，分别增加了 2.5 和 3.7 倍。由此可见，当较大浓度氯离子存在时，外加电压对有机物的光催化降解具有较大的增强作用。

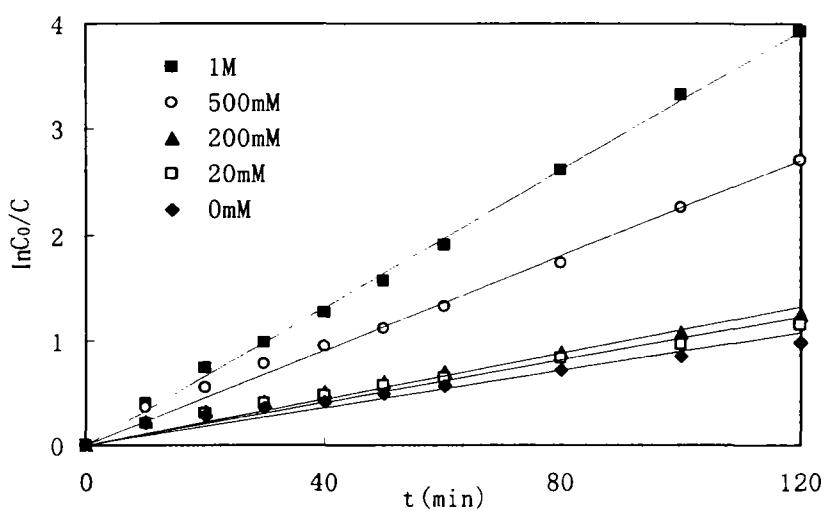


图 6.11 氯离子浓度对喹啉降解的影响  
Fig.6.11 Effect of initial  $\text{Cl}^-$  concentration on the degradation of quinoline

由前面的结果可知，直接电化学氧化对活性艳橙 K-R 具有较好的脱色效率，但对喹啉的氧化较弱，而外电场对光催化的增强效应主要是由于外电场对光生电子的捕获作用以及直接的高电压的化学氧化两个作用所造成的。氯离子浓度增加使溶液的导电率也增加，因此活性艳橙 K-R 的降解受这两种因素共同控制，而对于喹啉来说，降解增强效应主要是前者造成的。当氯离子浓度较低时，电氧化作用及对光生电子的捕获较弱，而氯离子对催化剂上的活性位置及产生的活性基团(羟基自由基)具有竞争作用<sup>[27]</sup>，因此活性艳橙 K-R 降解速率与光催化相比略有下降；而喹啉氧化体系中，氯离子对羟基自由基的捕获作用相对于导电率增加引起的对光生电子的捕获作用较弱，因而降解速率略有增加。随着氯离子浓度的继续增加，二氧化钛对其的吸附将达到平衡，多余的氯化钠作为电解质可以增加电荷的转移，从而显著增强对光生电子的捕获作用；同时溶液中电流效应的增加也可以导致电化学氧化效率的增加。因此，氯离子浓度较大时有机物的光电催化氧化效率明显提高。

### 6.3.5 pH 值对有机物光电催化氧化的影响

溶液酸度条件是影响光催化的一个重要因素，因为 pH 值可能会决定有机物在溶液中的存在形态，而且对有机物在二氧化钛表面的吸附平衡也有重要影响。二氧化钛的等电点是 pH 4~6，因此在较酸性条件时二氧化钛表面将带上正电荷<sup>[23]</sup>。活性艳橙 K-R 在溶液中以负离子形式存在，在低 pH 条件时带负电荷的活性艳橙 K-R 就会吸附在带正电荷的二氧化钛表面；而当 pH>6 时，二氧化钛表面带负电荷，活性艳橙 K-R 在二氧化钛表面的吸附就会变得困难。因此可以预料在酸性条件下活性艳橙 K-R 光电催化反应将会更有利。图 6.12 给出了 pH 对活性艳橙 K-R 的光电催化降解的影响。从图可以看出，pH 的变化在降解开始时影响很明显，pH 增加使染料的降解反应速率下降较多，20 min 时，在 pH 2.0 时活性艳橙 K-R 的去除率为 74%，而当 pH 增加为 10.0 时去除率减少为 58%。另外，图中还显示在 pH 4~8 时酸度的变化对活性艳橙 K-R 降解的影响很小，这可能是因为在此 pH 范围内二氧化钛对活性艳橙 K-R 的吸附平衡变化很小造成的。

与活性艳橙 K-R 相比，溶液 pH 值对喹啉降解影响表现出不同的趋势。如图 6.13 所示，喹啉的降解速率随 pH 值的增加而显著增加，当 pH 由 2.0 增加为 9.0 时，喹啉的降解速率常数由  $0.0136\text{min}^{-1}$  增加为  $0.076\text{ min}^{-1}$ ，增加了 5.6 倍。但 pH 再继续增加时(pH 11.0)，降解速率常数变化很小。喹啉在水溶液中存在如下平衡<sup>[42]</sup>：



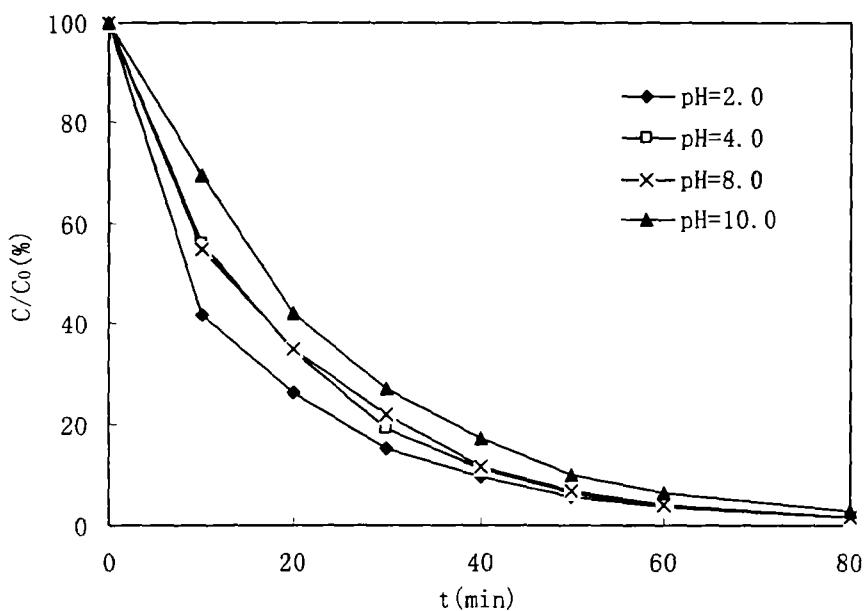


图 6.12 pH 值对活性艳橙 K-R 降解的影响  
Fig.6.12 Effect of initial pH value on the degradation of RBOKR

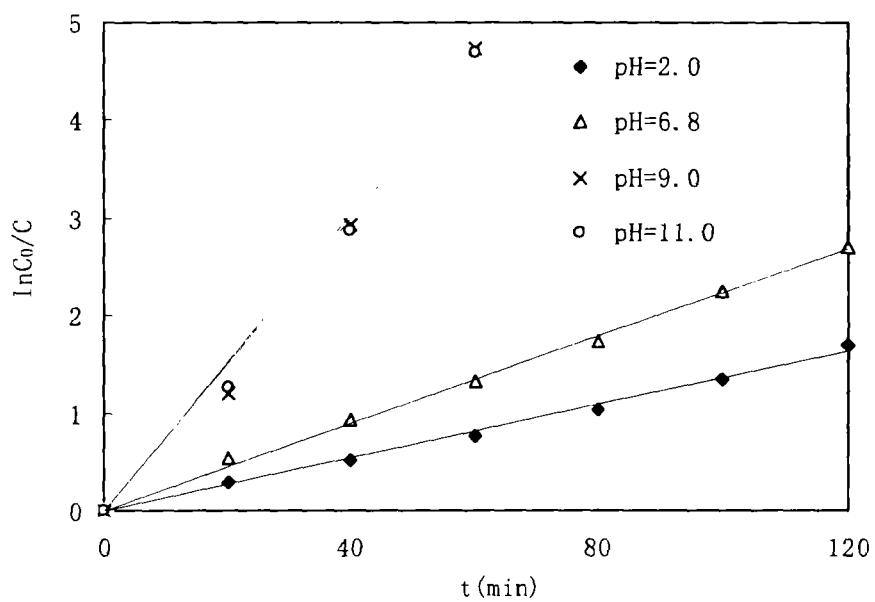


图 6.13 pH 值对喹啉降解的影响  
Fig.6.13 Effect of initial pH value on the degradation of quinoline

因此，在酸性条件下时喹啉以带正电荷的质子化形式存在，在碱性条件时以喹啉分子形式存在。在酸性条件时二氧化钛表面将带上正电荷，由于同种电荷之间的相互排斥作用，因此喹啉很难被吸附在二氧化钛表面，而碱性条件下喹啉以中性形式存在，在带负电荷的二氧化钛表面的吸附比在酸性时强，因此喹啉在碱性条件下的光电催化降解比酸性时快。

### 6.3.6 空气流量对有机物光电催化氧化的影响

如实验中所述，压缩空气从反应器底部的微孔钛板进入反应器的。压缩空气不但可以加速传质效应，而且还可以有利于氧气在溶液中的溶解，所以空气流速对有机物的光电催化氧化具有重要影响。图 6.14-6.15 分别给出了不同空气流速对活性艳橙 K-R 和喹啉降解的影响。由图可知，当不通入空气时，活性艳橙 K-R 和喹啉降解速率较慢，速率常数为  $0.0281 \text{ min}^{-1}$  和  $0.0118 \text{ min}^{-1}$ ，随着空气流速的增加，有机物降解速率也明显增加，当通入空气压力为  $0.05 \text{ MPa}$  时，活性艳橙 K-R 和喹啉降解速率分别为  $0.0552 \text{ min}^{-1}$  和  $0.0224 \text{ min}^{-1}$ ，分别比不通入空气时增加了 1.96 和 1.90 倍。此外，当通入空气压力超过  $0.05 \text{ MPa}$  时，有机物的降解速率反而下降。当空气流速增加时，传质效应增强，水中溶解氧的增加有利于对光生电子的捕获作用，从而更有利于光生电子与空穴的分离，因此反应速率增加；而当空气流速过大时，氧分子不利于被二氧化钛表面所吸附，同时由于存在明显的气阻效应，溶液电流明显减小，因此对光生电子的捕获作用也减弱，有机物的降解速率减慢。

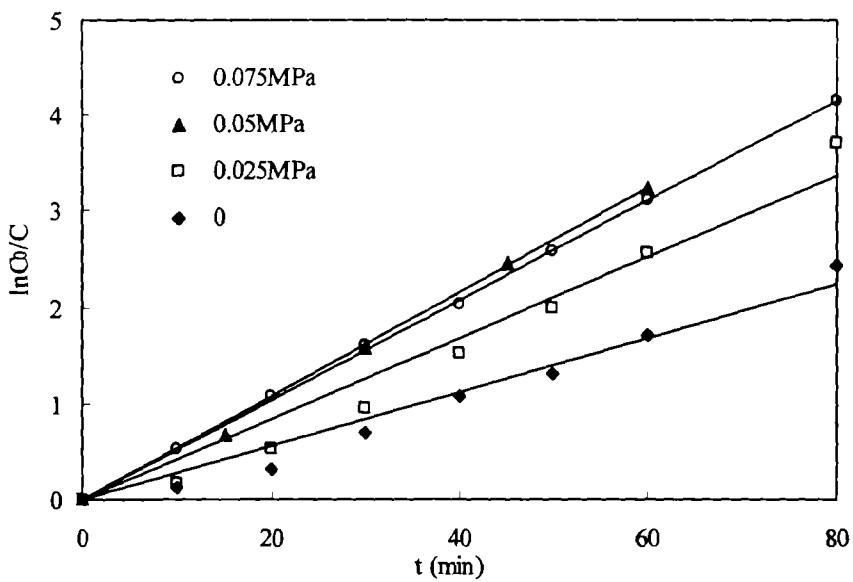


图 6.14 空气流速对活性艳橙 K-R 降解的影响  
Fig.6.14 Effect of airflow on the degradation of RBKO

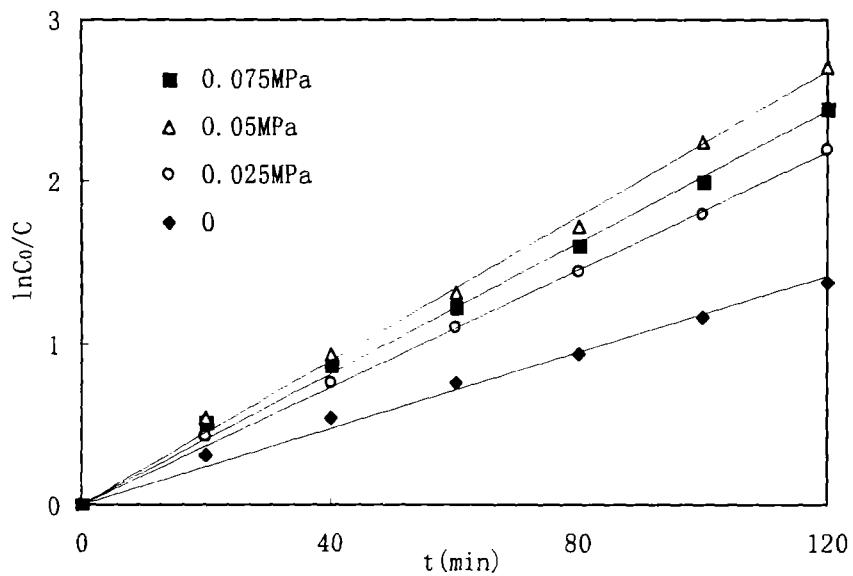


图 6.15 空气流速对喹啉降解的影响  
Fig.6.15 Effect of airflow on the degradation of quinoline

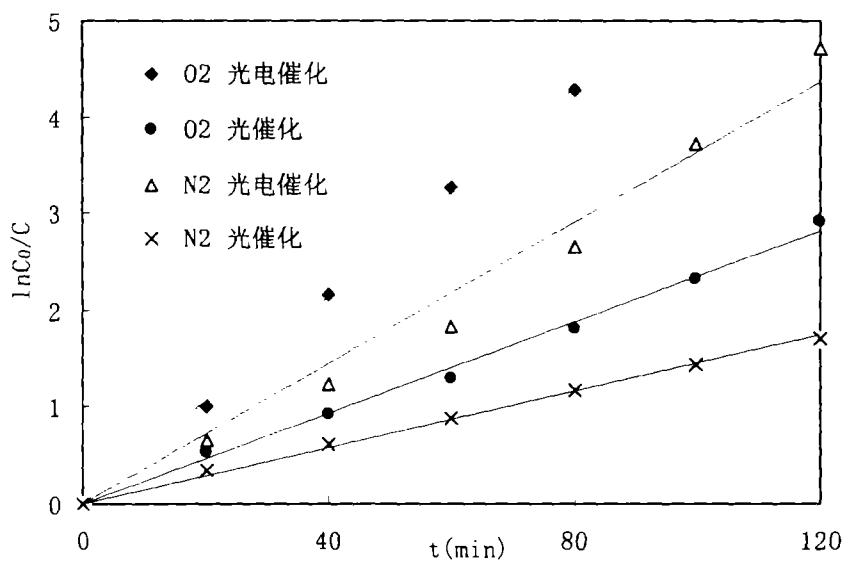


图 6.16 氧气对喹啉降解的影响  
Fig.6.16 Effect of oxygen on the degradation of quinoline

氧气对光催化降解有机物来说一般是必须的，但光电化学降解有机物可以在厌氧条件下进行<sup>[27]</sup>。为了进一步考察氧气对光催化和光电催化降解有机物的影响，以喹啉为例进行了实验，结果如图 6.16 所示。

实验结果表明，通入氧气的光催化效率比通入氮气时的要高，喹啉的降解速率常数分别为  $0.0235$  和  $0.0145\text{ min}^{-1}$ ，增加了 1.6 倍，在 120 min 的处理时间内，二者去除率分别为 95% 和 82%。由此可见，在光催化中氧气的存在是提高有机物降解效率的必要手段。从图中还可以看出，通入氧气和氮气时的光电催化氧化要比单纯的光催化降解速率快，而且氧气存在时的光电催化降解速率比氮气存在时的快，二者降解速率常数分别为  $0.0537$  和  $0.0364\text{ min}^{-1}$ 。因此，氧气的存在对喹啉的光电催化氧化也有一定增强作用，这和前面空气流速结果具有一致性。这可能是因为溶解氧对光生电子的捕获作用，有效降低光生电子与空穴的复合，从而提高了光催化效率。

### 6.3.7 有机物初始浓度对光电催化氧化的影响

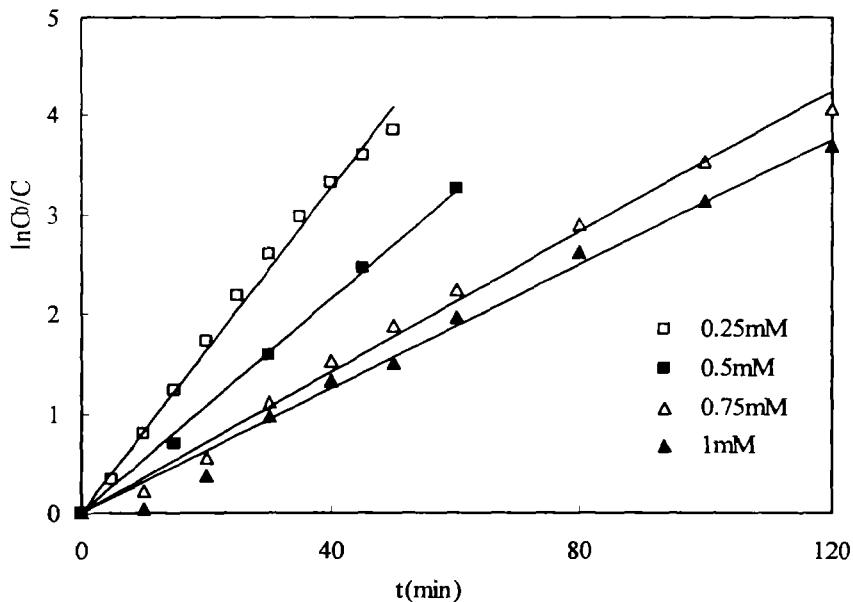


图 6.17 活性艳橙 K-R 初始浓度对降解的影响  
Fig.6.17 Effect of initial concentration of BROKR on the degradation of quinoline

以活性艳橙 K-R 为例, 研究有机物初始浓度对光电催化氧化的影响, 实验结果如图 6.17 所示。由图可见, 随着活性艳橙 K-R 初始浓度的增加, 降解速率明显下降, 当初始浓度由 0.25 mM 增加到 1 mM 时, 降解速率常数由  $0.0804 \text{ min}^{-1}$  减少为  $0.0325 \text{ min}^{-1}$ 。Arslan 等<sup>[43]</sup>在研究染料的光催化时也发现类似现象, 他们认为染料浓度的增加引起的降解速率下降是由浓度因素与溶液透光性综合原因造成的。

#### 6.4 小结

与吸附、光催化、电化学氧化相比, 三维电极光电催化氧化不仅能更有效地除去溶液中的活性艳橙 K-R 和喹啉, 而且 TOC 的变化也表明其矿化效率比其它体系高, 这说明三维电极的使用可以显著提高有机物的光催化氧化效率。外加电压的增加, 对活性艳橙 K-R 和喹啉的氧化起着促进作用。溶液中 NaCl 浓度的增加, 有利于提高有机物的氧化效率, 但当氯离子浓度较低时, 活性艳橙 K-R 降解速率略有下降, 然后随着氯离子浓度的继续增加降解速率显著增加。较低 pH 时有利于活性艳橙 K-R 的降解, 而喹啉在较高 pH 时降解速率更大。增加空气流速, 可以明显提高有机物的降解速率, 但空气流速过大, 反而使有机物降解变慢。没有氧气存在时光电催化氧化效率比光催化的高, 表明光电催化氧化在无氧时也可进行。但与通入氮气相比, 通入氧气时对光电催化氧化仍然具有促进作用。底物起始浓度的增加, 使有机物氧化速率减小。

#### 参考文献

- [1] Horikoshi S., Ohta M., Hidaka H., Zhao J., Serone N. Photocatalyzed oxidation of water-soluble polyethyleneglycol at  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$  interfaces. Recent Res. Devel. In Polymer Science, 1997, 1, 149.
- [2] Hoffmann M.R.; Martin S.T.; Bahnemann D.W. Environmental application of semiconductor photocatalysis. Chem. Rev., 1995, 95, 69-96.
- [3] Bhatkhande D.S., Pangarkar V.G., Beenackers A. Photocatalytic degradation for environmental application-a review. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2001, 77, 102-116.
- [4] Ollis D.F. Contaminant degradation in water. Environ. Sci. Technol., 1985, 19, 480-484.
- [5] 罗菊仙, 赵中一. 半导体多相光催化氧化技术在环境保护中的应用研究进展. 地球科学—中国地质大学学报, 2000, 5, 536-541.

- [6] 蔡乃才, 简翠英, 董庆华.  $\text{TiO}_2$  光催化剂表面载铂方法的研究. 催化学报, 1989, 2, 138-141.
- [7] 姚晓斌, 马颖, 姚建年. 贵金属对  $\text{TiO}_2$  悬浮液光照过程中  $\text{H}_2\text{O}_2$  形成的促进作用. 感光科学与光化学, 1999, 2, 159-163.
- [8] 刘正保, 姚清照. 光催化氧化技术及其发展. 工业水处理, 1997, 6, 7-8, 5.
- [9] 岳林海, 徐铸德. 半导体的表面修饰与其光电化学应用. 化学通报, 1998, 9, 28-31.
- [10] Vinodgopal K., Stafford U., Gray K.A., Kamat P.V. Electrochemically assisted photocatalysis. 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized  $\text{TiO}_2$  particulate films. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(27), 6797-6783.
- [11] Hwang B.J., Jeng S.S. Photoelectrochemical study for destruction of cyanide waste with modified  $\text{TiO}_2$  electrodes. *J. Chin. Inst. Chem. Eng.*, 1993, 24(6), 401-406.
- [12] Bard A.J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors. *J. Photochem.*, 1979, 10(1), 59-75.
- [13] Kraeutler B., Bard A.J. Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid-new Kolbe reaction pathway. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100(7), 2239-2240.
- [14] Dunn W.W., Aikawa Y., Bard A.J. Semiconductor electrodes. XXXV: Slurry electrodes based on semiconductor powder suspensions. *J. Electrochem. Soc.*, 1981, 128(1), 222-225.
- [15] Hitchman M.L., Spackman R.A., Agra C. Photoelectrochemical study of titanium films prepared by anodization of titanium metal in sulfuric acid. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92(20), 4049-4052.
- [16] Wahl A., Ullmann M., Carroy A. Photoelectrochemical studies pertaining to the activity of  $\text{TiO}_2$  towards photodegradation of organic compounds. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 396(1-2), 41-51.
- [17] Byrne J.A., Eggins B.R. Photoelectrochemistry of oxalate on particulate  $\text{TiO}_2$  electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 457(1-2), 61-72.
- [18] Candal R.J., Zeltner W.A., Anderson M.A.  $\text{TiO}_2$ -mediated photoelectrocatalytic purification of water. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 1998, 3, 270-276.
- [19] Wahl A., Ullmann M., Carroy A., Augustynski J. Highly selective photooxidation reactions at nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  film electrodes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 19, 2277-2278.
- [20] Butterfield I.M., Christensen P.A., Hamnett A., Shaw K.E., Walker G.M., Walker S.A., Howarth C.R. Applied studies on immobilized titanium dioxide films as catalysts for the photoelectrochemical detoxification of water. *J. Appl. Electrochem.*, 1997, 27(4), 385-395.

- [21] O'Regan B., Moser J., Anderson M., Graetzel M. Vectorial electron injection into transparent semiconductor membranes and electric field effects on the dynamics of light-induced charge separation. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94(24), 8720-8726.
- [22] Vinodgopal K., Hotchandani S., Kamat P.V. Electrochemically assisted photocatalysis: titania particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97(35), 9040-9044.
- [23] Kim D.H., Anderson M.A. Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO<sub>2</sub> thin films. *J. Photochem. Photobiol. A*, 1996, 94(2-3), 221-229.
- [24] Vinodgopal K., Kamat P.V. Combine electrochemistry with photocatalysis. *Chemtech.*, 1996, 26(4), 18-22.
- [25] Hidaka H., Nagaoka H., Nohara K. A mechanistic study of the photoelectrochemical oxidation of organic compounds on a TiO<sub>2</sub>/TCO particulate film electrode assembly. *J. Photochem. Photobiol. A*, 1996, 98(1-2), 73-78.
- [26] Rodriguez J., Gomez M., Lindquist S.E. Photo-electrocatalytic degradation of 4-chlorophenol over sputter deposited Ti oxide films. *Thin Solid Films*, 2000, 360(1-2), 250-255.
- [27] Kim D.H., Anderson M.A. Photoelectrocatalytic degradation of formic acid using a porous titanium dioxide thin-film electrode. *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28(3), 479-483.
- [28] Walker S.A., Christensen P.A., Shaw K.E. Photoelectrochemical oxidation of aqueous phenol using titanium dioxide aerogel. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 393(1-2), 137-140.
- [29] Pelegrini R., Perqlta-Zamora P., Andrade A.R. Electrochemcially assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Appl. Catal. B.*, 1999, 22, 83-90.
- [30] Kim D.H., Anderson M.A., Zeltner W.A. Effects of firing temperature on photocatlytic properties of TiO<sub>2</sub>. *J. Enviorn. Eng.*, 1995, 121(8), 590-594.
- [31] 戴清, 郭妍, 袁春伟, 奚荣彪. 二氧化钛多孔薄膜对含氯苯酚的电助光催化降解. *催化学报*, 1999, 4, 411-414.
- [32] 符小荣, 张校刚, 宋世庚. TiO<sub>2</sub>/Pt/glass 纳米薄膜的制备及对可溶性染料的光电催化降解. *应用化学*, 1997, 14(4), 77-79.
- [33] Vinodgopal K., Kamat P.V. Enhanced rates of photocatalytic degradation of azo dye using TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> coupled semiconductor thin films. *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29(3), 841-845.
- [34] 安太成. 新型光电反应器的研制及有机污染物的协同深度氧化研究. 中山大学博士学位论文, 2002.
- [35] Taicheng An, Ya Xiong, Xihai Zhu. Feasibility study of photoelectrochemical degradation of methylene blue aqueous solutions with three dimensional electrodes-photocatalytic reactor. *Chemosphere*, 2002, 46(6), 897-903.

- [36] Taincheng An, Ya Xiong, Changhong Zha, Xihai Zhu. Synergetic effect in degradation of formic acid using a new photoelectrochemical reactor. *J. Photochem. Photobio. A*, 122, 1-11.
- [37] Taicheng An, Xihai Zhu, Ya Xiong. Synergic degradation of reactive brilliant red X-3b using 3-D-photocatalytic reactors. *J. Environ. Sci. Health. A*, 2001, 36(10), 1796-1811.
- [38] Kesselman J.M., Lewis N.S., Hoffmann M.R. Photoelectrochemical degradation of 4-chlorocatechol at TiO<sub>2</sub> electrodes: comparison between sorption and photoreactivity. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31(8), 2298-2302.
- [39] Kondo M.M., Jardim W.F., Marcia M.K. Photodegradation of chloroform and urea using Ag-loaded titanium dioxide as catalyst. *Wat. Res.*, 1991, 25(7), 823-827.
- [40] Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes(AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, 1999, 53(1), 51-59.
- [41] Crittenden J.C., Zhang Yin, Hand D.W., Perram D.L., Marchand E.G. Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts. *Wat. Environ Res.*, 1996, 68, 270-278.
- [42] Nedoloujko A., Kiwi J. Parameters affecting the homogeneous and heterogeneous degradation of quinoline solutions in light-activated process. *J. Photochem. Photobio. A*, 1997, 110, 149-157.
- [43] Arslan I., Balcio glu I.A., Bahnemann D.W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *Dyes and Pigments*, 2000, 47, 207-218.

## 第七章 主要认识与结论

本论文采用均相与非均相高级氧化技术，对硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉等目标化合物的降解进行了研究，取得了一些有价值的成果与认识。

在均相体系中，详细研究了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 技术降解硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉的降解动力学、影响因素及降解机理，所得主要结论如下：

(1) UV、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对照实验表明，单独的 UV 光照或 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对有机物去除效率很低，而 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系能快速去除水体中有机污染物。这说明 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中过氧化氢光解产生的羟基自由基是硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉降解的直接原因。UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉降解可以用准一级动力学进行很好的描述。

(2) 溶液酸度条件对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系影响显著。硝基苯和 4-硝基苯酚在较酸性条件下更有利于降解，而喹啉的降解速率随溶液 pH 值的增加而增加。过氧化氢浓度对有机物的降解具有双重作用。在较低浓度范围内，随着过氧化氢浓度的增加，硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉降解速率显著增加；但当过氧化氢浓度过大时，有机物的降解速率明显受到抑制。有机物初始浓度的增加，使降解速率明显减小。水体中存在常见无机阴离子如 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 等对有机物的降解反应呈负影响。与硝基苯和 4-硝基苯酚相比，HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对喹啉降解的抑制作用相对小一些；NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 存在对硝基苯影响较小，而对 4-硝基苯酚和喹啉降解抑制作用更明显；Cl<sup>-</sup> 对硝基苯和喹啉的影响较小，而对 4-硝基苯酚的抑制作用显著。

(3) TOC 与目标化合物对比分析表明，UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解过程中，有机物不是直接被矿化，而是经过一系列的中间产物进行的；溶液酸度的变化说明氧化过程中有有机酸等酸性物质的产生。

(4) UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系在氧化有机物过程中，产生的中间产物包括一系列的羟基及多羟基化合物，这些化合物再进一步发生开环反应得到小分子有机化合物直至矿化。硝基苯在氧化过程中得到的中间产物包括：单羟基化合物，如苯酚、硝基苯酚等；多羟基化合物，如氢醌，二羟基苯，二羟基硝基苯，三羟基苯等；开环产物，如乙胺，2-丁烯二酸和 2-羟基己二酸等；此外还有一些氧化副产物，如 1,3-二硝基苯，4,4'-二硝基联苯。4-硝基苯酚在降解过程中得到的中间产物包括：氢醌，二羟基硝基苯，三羟基苯以及开环产物 2-丁烯二酸等。喹啉降解时得到多

个单羟基喹啉化合物，但以苯环上取代得到的 8-和 5-羟基喹啉为主；并检测到多个多羟基喹啉化合物的存在，如二羟基喹啉和三羟基喹啉；喹啉开环产物主要包括 2-胺基苯甲酸和 1H-2,3-吲哚二酮。

非均相体系研究中，在前人研究的基础上，建立了一个连续循环流式光电催化反应器，并以活性艳橙 K-R 和喹啉为目标化合物，研究了三维电极光电催化氧化对有机物的去除效率。所得主要结论如下：

(1) 与吸附、光催化、电氧化相比，三维电极光电催化氧化不仅能更有效地除去溶液中的活性艳橙 K-R 和喹啉，而且 TOC 的变化也表明其矿化效率比其它体系高，这说明三维电极的使用可以显著提高有机物的光催化氧化效率。

(2) 外加电压不仅可以有效减少光生电子与空穴的复合，而且在较高电压下也能提高有机物的电氧化效率。因此，外加电压的增加，对活性艳橙 K-R 和喹啉的氧化起着促进作用。溶液中 NaCl 浓度的增加，有利于提高有机物的氧化效率。较低 pH 时有利于活性艳橙 K-R 的降解，而喹啉在较高 pH 时降解速率更大。增加空气流速，明显提高活性艳橙 K-R 和喹啉的降解速率。但空气流速过大，反而使有机物降解变慢。喹啉在没有氧气存在时光电催化氧化效率比光催化的高，表明光电催化氧化在无氧时也可进行。但与通入氮气相比，通入氧气时对光电催化氧化仍然具有促进作用。此外，底物起始浓度的增加，使有机物氧化速率减小。

### 本研究工作创新之处

(1) 在研究思路上，本论文首次系统地研究了 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 均相高级氧化技术对硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉的降解，详细探讨了有机物的降解动力学以及各种动力学影响因素对有机物降解的影响。

(2) 在分析技术上，利用衍生化试剂 BSTFA(双(三甲基硅烷基)三氟乙酰胺)，将样品进行衍生化后，采用先进的 GC/MS 分析仪，对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系统降解硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉过程中产生的中间产物进行了鉴定。该法可以对有机物高级氧化过程中产生的大量较强极性的中间产物进行检测，大大提高这类中间产物检测水平，而常规的 GC/MS 分析方法对强极性化合物的检测很困难。

(3) 首次对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解硝基苯、4-硝基苯酚和喹啉机理进行了研究，并发现了一些以前高级氧化技术中没有检测到的中间产物，对硝基苯、4-硝基苯酚和

喹啉降解中间产物的形成机理进行了详细讨论。硝基苯的降解机理研究的较少，以前的高级氧化技术中只检测到硝基苯酚类化合物，本次研究过程中首次检测到了大量其它中间产物，如苯酚；氢醌、二羟基苯、二羟基硝基苯及三羟基苯等多羟基化合物；乙胺，2-丁烯二酸和2-羟基己二酸等开环产物；1,3-二硝基苯，4,4'-二硝基联苯等氧化副产物。在喹啉的降解过程中首次检测到了喹啉的三羟基化合物以及2-胺基苯甲酸和1H-2,3-吲哚二酮等开环产物。部分产物在衍生化和不衍生化样品中都得到了证实。

(4) 将三维电极技术与多相光催化技术相结合，建立了一种新型的连续循环流式光电催化反应器。将该光电催化反应器分别应用于活性艳橙K-R和喹啉的光电催化降解，取得了较好的有机物去除效率。此外，还详细研究了各种物理化学因素对有机物光电催化降解效率的影响。

## 附录：攻读博士学位期间(待)发表文章

1. 张文兵, 肖贤明, 傅家谟, 盛国英, 刘光汉. UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解水中硝基酚及影响因素. 环境科学研究, 2001, 14(6), 9-11, 15.
2. 张文兵, 肖贤明, 傅家谟, 盛国英, 崔明超. 溶液中阴离子对 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 4-硝基酚的影响. 中国环境科学, 2002, 22(4), 301-304.
3. 张文兵, 肖贤明, 傅家谟, 盛国英, 闵育顺, 刘光汉. 过氧化氢高级氧化技术去除水中有机污染物. 中国给水排水, 2002, 18(3), 89-92.
4. 赵振业, 黄君礼, 张文兵. 二氧化氯在煤气废水处理中的应用. 中国给水排水, 2001, 17(7), 6-9.
5. 赵振业, 肖贤明, 张文兵, 刘光汉. 饮用水消毒副产物的控制. 净水技术, 2002, 2, 1-4.
6. 赵振业, 肖贤明, 李丽, 张文兵, 冉勇, 傅家谟, 盛国英. 水体中不同分子量有机质对饮用水消毒的影响. 环境科学, 2002, 23(6), 45-50.
7. 安太成, 张文兵, 朱锡海, 熊亚, 盛国英, 傅家谟. 一种新型光电催化反应器的研制及其对甲酸的光电深度氧化, 催化学报, 已接受。
8. *Wen-Bing Zhang, Tai-Cheng An, Xian-Ming Xiao, Jia-Mo Fu, Guo-Ying Sheng, and Ming-Chao Cui.* Photochemical degradation performance of quinoline aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide. *J.Environ. Sci.Heal. A* 2003, 28(10).
9. *Zhang W.B., Xiao X.M., An T.C., Song Z.G., Fu J.M., Sheng G.Y., Cui M.C.* Kinetics, degradation pathway and reaction mechanism of advanced oxidation of 4-nitrophenol in water by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (Accepted).
10. *Wenbing Zhang, Taicheng An, Xianming Xiao, Jiamo Fu, Guoying Sheng, Mingchao Cui.* A novel continuous flow photoelectrocatalytic reactor for degradation of reactive brilliant orange K-R. *Applied Catalysis A.* (Submitted).
11. *Taicheng An, Wenbing Zhang, Xianming Xiao, Jiamo Fu, Guoying Sheng; Mingchao Cui, Xihai Zhu.* Photoelectrocatalytic degradation of quinoline in strong salt water with a novel continuous flow three dimensional electrode-packed bed photocatalytic reactor. *Environ. Sci. Technol.* (Submitted).
12. *Wenbing Zhang XianMing Xiao, JiaMo Fu, GuoYing Sheng.* Study on kinetic influencing factors of 4-nitrophenol degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Proceedings of 3rd Asia Pacific Symposium on Environmental Geochemistry*, November 7-9, 2001, Guangzhou, P. R. China.

## 致谢

本论文是在导师傅家谟院士、肖贤明研究员和盛国英研究员悉心指导下完成的。三年多的时间里，三位导师不仅在学习和工作上给予了谆谆教诲和悉心指导，而且在生活上给予了无微不至的关怀。导师们严谨的治学态度，广博而精深的学识，兢兢业业的工作作风以及献身科学的崇高精神，是学生一生的榜样，本人将终身铭记在心。在此，本人谨向三位导师表示最衷心的感谢和敬意！

安太成博士在论文第二部分—光电催化降解有机物的应用中，在论文的选材及实验设计等方面提出了指导性建议并做出了巨大贡献，同时在论文及文章的编写过程中给予了极大帮助，在此特别表示感谢。

在学期间，麦碧娴研究员、张干研究员、祁士华教授、王新明研究员、雷剑泉研究员、邵文兰老师、林峥工程师、刘光汉高级工程师、宋之光研究员、闵育顺研究员、李正悦工程师、卢家烂研究员、王云鹏研究员、冉勇研究员、张前锋高工等在论文工作及生活中提供了无私帮助和支持，在此表示诚挚的谢意。

感谢刘金钟研究员、向同寿高工在仪器分析过程中提供的诸多方便和热情帮助。

感谢丁爱中、赵振业、卢鸿、毕新慧、杨清书等博士后，以及于志强博士、潘海祥博士、文晟博士、董玉莲博士、李丽博士、宋刚博士、唐建晖硕士、李超博士、胡建芳博士、刘相梅博士、陈颖军博士、李军博士、张茂林博士、胡小红博士、刘筱红博士、谢觉新博士、李春雷博士、宋建中博士、贾旺鲁博士、张伟玲硕士等各师兄弟姐妹们给予的帮助和关心。

感谢研究生处的王德强、马跃良、孙静林三位老师的关心和帮助。

最后我还特别感谢我的父母及我的爱人崔明超对我学业上的支持和生活上的关照。

感谢所有支持和关心我的人！

中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室  
广东省环境保护与资源利用重点实验室  
张文兵  
二〇〇三年三月十日，广州