

UV 和 UV/H₂O₂ 光解饮用水中六六六效果的研究

陈菊香^{1,2} 高乃云² 鲁 仙²

(1 新疆大学建筑工程学院, 乌鲁木齐 830047; 2 同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要 采用 UV、UV/H₂O₂ 两种工艺分别光氧化降解饮用水中低浓度持久性有机氯农药 benzene hexachloride(BHC), 试验研究了不同初始浓度的 α -BHC 和 H₂O₂、不同光照强度及 pH 对 α -BHC 去除效果的影响。结果表明光降解过程符合一级反应动力学模型; α -BHC 的光降解速率常数随着初始浓度、光强、pH 的增加而增加。一定浓度范围的 H₂O₂ 有助于 α -BHC 的光降解, 但过高反而抑制其反应速率。UV/H₂O₂ 联用对 α -BHC 的去除具有协同作用。

关键词 UV UV/H₂O₂ 持久性有机物 α -BHC

DOI:10.13789/j.cnki.wwe1964.2015.0320

BHC(商品名:六六六)作为 OCPs 的典型物质之一,具有高毒性、难降解性、生物蓄积性、半挥发性、持久性等特征,曾在我国得到大量生产和使用^[1,2]。尽管该物质已被我国列为禁品,然而基于其难降解的原因,在食品、生物、人体、土壤、水体、大气中仍有较高的检出率,如国内有专家检测出珠江口的 BHC 含量为 0.021~0.084 $\mu\text{g/L}$ ^[3,4],国外有专家发现喜马拉雅山地带 BHC 的污染已经渗透到山麓部位^[5]。

BHC 的高毒性、难降解等特点决定了处理这类物质用一般的方法难以达到令人满意的效果,必须采取特殊的生物化学方法来解决,近年来,对水体中 POPs 的光化学降解,国内外学者开展了广泛的研究,特别是对水体中持久性难降解的有机物直接光解^[6~8]、光氧化降解^[9~15]及其光解机理和定量结构-性质关系(QSPR)等方面给予了极大的关注。

本试验考察 UV、UV/H₂O₂ 工艺降解饮用水中 BHC(BHC 含有 4 种同分异构体,相互之间可相转换,但其中 α -BHC 最稳定,故采用 α -BHC 为代表)的效果及主要的影响因素,以期能对实际水体中 POPs 的去除提供一定理论指导。

1 材料与方法

1.1 试验装置

采用自制的紫外光照反应器,见图 1。

国家自然科学基金(51178321);国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07421-002,2012ZX07403-001)。

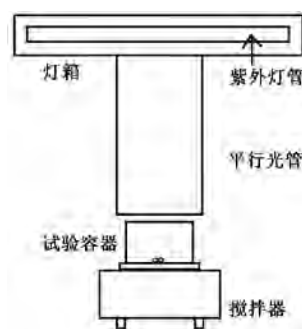


图1 紫外试验装置

试验采用准平行光束仪,该装置根据国际紫外协会的标准进行设计,紫外灯管安装在一个封闭的圆柱体内,在其中央开口接一段长为 60 cm、直径为 8.8 cm 的圆管,其作用是形成平行的紫外线光并使其能够垂直到达样品的表面。紫外灯管的功率为 40 W,其中输出 254 nm 波长的紫外线功率为 13.8 W。紫外线强度通过调节垂直圆筒的长度获得,每调动圆筒可以通过采用紫外强度测定仪器来测定不同光强。装溶液的容器内放置有搅拌转子。

1.2 试验方法

1.2.1 试剂

α -BHC(色谱纯)购自 Aldrich 公司。丙酮(色谱纯)购自 Aldrich 公司,30% H₂O₂(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。其他试剂均为分析纯。

1.2.2 α -BHC 水溶液配置

以丙酮作溶剂配制成 500 mg/L 母液备用;试验时用去离子水稀释母液配制成浓度 100 $\mu\text{g/L}$ 。

溶液的初始 pH 用 NaOH、HCl 进行调节。

1.2.3 α -BHC 浓度测定方法

α -BHC 的浓度采用气相色谱(岛津 GC-2010)测定。GC 分析条件:样品进样量 1.0 μ L;进样口温度 220 $^{\circ}$ C;HP-5 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm,0.25 μ m);载气为高纯氮(纯度 $>99.999\%$);升温程序如下:初始温度 70 $^{\circ}$ C,保持 1 min;以 30 $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 250 $^{\circ}$ C,停留 7 min,以 20 $^{\circ}$ C/min 升温至 270 $^{\circ}$ C。检测器条件:ECD 检测器,温度 300 $^{\circ}$ C。

2 结果与讨论

2.1 α -BHC 的初始浓度对光降解的影响

在 289 μ W/cm 2 的光照强度下,测定反应器内 α -BHC 质量浓度的变化,考察 α -BHC 初始浓度对光降解效果的影响。图 2 显示了在相同紫外光照射强度条件下,反应器内残余 α -BHC 质量浓度随反应时间变化的情况。对试验数据进行一级反应动力学拟合,结果如图 2 所示。在辐射强度 289 μ W/cm 2 条件下,5 组不同初始质量浓度的 α -BHC 紫外光解反应,均很好地符合一级反应动力学模型。

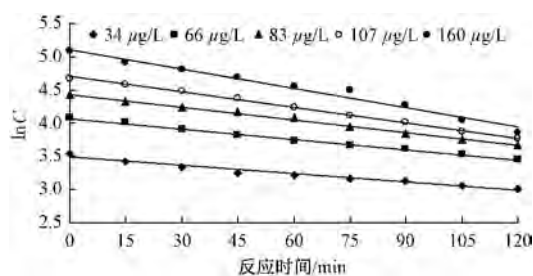


图 2 不同初始浓度下 α -BHC 光降解拟合曲线(289 μ W/cm 2)

一级动力学模型定义及推导过程:

$$\text{一级动力学定义: } -\frac{dc_t}{dt} = Kc_t \quad (1)$$

对式(1)进行积分并整理后得:

$$\ln C = \ln \frac{c_t}{c_0} = -Kt \quad (2)$$

式中 K —— α -BHC 光解表观速率常数;

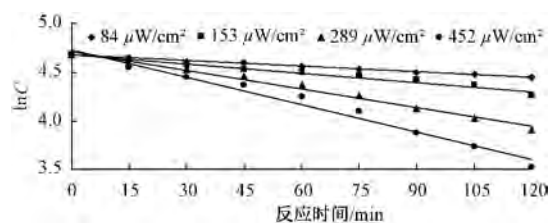
c_0 —— α -BHC 的初始浓度;

c_t —— t 时刻 α -BHC 的浓度。

2.2 光照强度对 α -BHC 光降解的影响

通过控制紫外灯管上圆筒的长度来控制光照强度(辐射强度分别为 84 μ W/cm 2 、153 μ W/cm 2 、289 μ W/cm 2 、452 μ W/cm 2),考察不同辐射强度对

α -BHC 光解效果的影响。不同辐射强度条件下, α -BHC 的光解曲线呈现一级反应动力学的特征(见图 3),进行一级动力学方程拟合,表 1 为不同辐射强度条件下, α -BHC 光解一级反应动力学方程拟合结果。



光强 289 μ W/cm 2 , [α -BHC] $_0$ = 107 μ g/L

图 3 不同光强下 α -BHC 光降解拟合曲线

表 1 不同光强时 α -BHC 一级反应动力学拟合参数

光强/ μ W/cm 2	K /min $^{-1}$	R^2
84	0.001 9	0.997 3
153	0.003 2	0.972 3
289	0.007 4	0.988 2
452	0.013 4	0.998 6

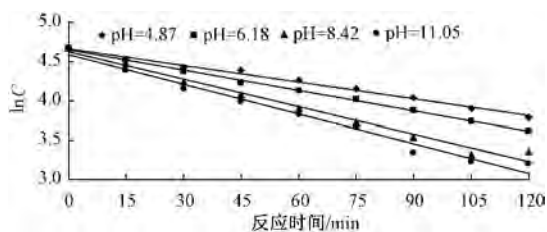
从表 1 中可知,光解反应的反应速率常数受辐射强度影响较大。这表明反应随着紫外光辐射量的增加而线性增加。分子吸收光的本质是在紫外光辐射的作用下,物质分子的能态发生了改变,即分子的转动、振动或者电子能级发生变化,由低能态被激发至高能态(即活化)。增加辐射强度实质上提高单位反应体积内的光子流量,光子流量的增加会使单位时间内被活化的物质分子数增加,反应速率也会随之提高。因此,可以通过增加紫外照射辐射强度,来提高 α -BHC 降解的效率。

2.3 pH 对 α -BHC 光降解的影响

分别加酸加碱调制 pH 依次为 4.87、6.18、8.42、11.05,在紫外光照 289 μ W/cm 2 的条件下,测定反应器内 α -BHC 质量浓度的变化,考察初始 pH 对 α -BHC 光解效果的影响。对试验数据进行一级反应动力学拟合(见表 2 和图 4),在辐射强度 289 μ W/cm 2 条件下,4 组不同 pH 的 α -BHC 紫外光解反应,均很好地符合一级反应动力学模型。

表 2 不同 pH 下 α -BHC 光降解的一级动力学拟合参数

pH	K /min $^{-1}$	R^2
4.87	0.006 8	0.960 2
6.18	0.007 2	0.972 3
8.42	0.011 8	0.988 6
11.05	0.012 6	0.998 2



$[\alpha\text{-BHC}]_0 = 107 \mu\text{g/L}, 289 \mu\text{W/cm}^2$

图4 不同 pH 下 α -BHC 光降解拟合曲线

由表 2 和图 4 知 α -BHC 在光强 $289 \mu\text{W/cm}^2$, $\text{pH}=11.05$ 时的去除率最大, K 从 $\text{pH}=4.87$ 的 0.0068 min^{-1} 升到 $\text{pH}=11.05$ 的 0.0126 min^{-1} 原因是 BHC 各异构体在高温、日照及酸性条件下都很稳定,但在碱性条件下极易被破坏,发生以下反应:

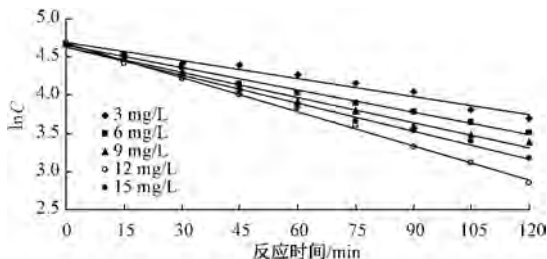


酸性条件下,主要反应是 α -BHC 直接发生光降解。碱性条件下,部分 α -BHC 与 $\cdot\text{OH}$ 发生化学反应生成氯代物,部分 α -BHC 被直接光降解生成 α -BHC 的代谢产物,而部分光降解的代谢产物又可以和 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,碱性条件下发生反应的类型比较复杂。故不同 pH 下 K 代表的反应类型不同。

2.4 UV/ H_2O_2 工艺对 α -BHC 的去除研究

2.4.1 H_2O_2 初始浓度对光降解的影响

一次性投加 H_2O_2 ,使 H_2O_2 的初始质量浓度分别为 3 mg/L 、 6 mg/L 、 9 mg/L 、 12 mg/L 、 15 mg/L ,在 $289 \mu\text{W/cm}^2$ 光照条件下光照 120 min ,测定反应器内 α -BHC 浓度的变化,考察不同初始质量浓度的 H_2O_2 对 α -BHC 光解效果的影响。由图 5 可知在不同初始质量浓度 H_2O_2 条件下, α -BHC 光催化氧化降解曲线基本呈现一级反应动力学形式(见图 5),对降解曲线进行一级动力学拟合(见表 3),随着 H_2O_2 投加量的增加, α -BHC 一级表观反应系数也随之增加,降解速率加快。



光强 $289 \mu\text{W/cm}^2$, $[\alpha\text{-BHC}]_0 = 107 \mu\text{g/L}$

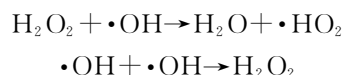
图5 不同 H_2O_2 初始浓度下 α -BHC 光降解拟合曲线

表3 不同 H_2O_2 浓度下 α -BHC 降解的一级动力学拟合参数

H_2O_2 初始浓度/ mg/L	K / min^{-1}	R^2
3	0.0079	0.9741
6	0.0097	0.9322
9	0.0110	0.9618
12	0.0149	0.9975
15	0.0123	0.9746

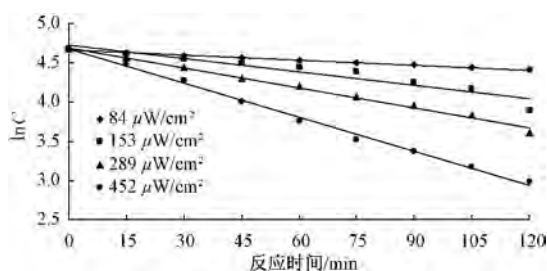
由表 3 可见,随着 H_2O_2 初始浓度从 3 mg/L 增大到 12 mg/L ,反应速率 K 迅速从 0.0079 min^{-1} 增大到 0.0149 min^{-1} ,且 K 比单独 UV 时的 0.0074 min^{-1} 增加了 $6.8\% \sim 101.4\%$,原因是发生了如下反应^[16~17]: $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\cdot\text{OH}$, $h\nu$ 为光子能量。

$1 \text{ mol H}_2\text{O}_2$ 在紫外光光降解下生成 2 mol 的 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 具有相当高的氧化电极电 (2.80 V),而 H_2O_2 氧化电极电位只有 1.77 V ,故在光降解的作用下,大大增强了 H_2O_2 在水中的氧化性,加快光降解速率。所以反应速率变大。而 15 mg/L 反应速率 K 反而降低,是因为 H_2O_2 投加量较大的情况下, H_2O_2 会结合羟基自由基或者 H_2O_2 光降解后产生的羟基自由基自动复合,生成不具有氧化性的物质而减少原溶液单位体积的羟基数量及氧化能力。反应如下:



2.4.2 光强对 UV/ H_2O_2 去除 α -BHC 的影响

一次性投加 H_2O_2 ,使 H_2O_2 的初始质量浓度均为 12 mg/L ,通过控制紫外灯管上圆筒的长度来控制光照射强度(辐射强度分别为 $84 \mu\text{W/cm}^2$ 、 $153 \mu\text{W/cm}^2$ 、 $289 \mu\text{W/cm}^2$ 、 $452 \mu\text{W/cm}^2$),测定光照 120 min 反应器内 α -BHC 浓度的变化。考察不同辐射强度对 BHC 光解效果的影响。从图 6 可以看出,UV/ H_2O_2 对 α -BHC 的去除效果非常明显。 α -BHC 的初始质量浓度为 $107 \mu\text{g/L}$,随着辐射强度的增加,降解速率加快(比较不同辐射强度条件下降解曲线的斜率可知)。在相同处理时间内,水样中 α -BHC 去除率明显升高。不同辐射强度条件下, α -BHC 的光解曲线呈现一级反应动力学的特征,进行一级动力学方程拟合,如图 6 所示可以看出, α -BHC 在不同辐射强度条件的光解反应均很好地符合一级反应动力学模型。比单独 UV 光降解去除率增大了



$$[\alpha\text{-BHC}]_c = 107 \mu\text{g/L}, [\text{H}_2\text{O}_2]_c = 12 \text{ mg/L}$$

图6 不同光强下 α -BHC光降解拟合曲线

13.6%~15.9%。

3 结论

(1)采用UV单独光降解自来水中 α -BHC效果较明显。在光强 $289 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的光降解条件下,随着 α -BHC初始质量浓度的升高,光解反应的反应速率随之升高。对试验数据进行一级反应动力学拟合,基本符合一级反应动力学模型。

(2)在光强 $289 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, α -BHC初始质量浓度为 $107 \mu\text{g}/\text{L}$,不同pH条件下UV光降解,发现碱性条件下光降解 α -BHC的去除率最大。

(3)采用UV/ H_2O_2 工艺去除水中 α -BHC效果明显,具有协同促进作用。在光强 $289 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, α -BHC的质量浓度为 $107 \mu\text{g}/\text{L}$ 的条件下,反应速率随着 H_2O_2 的初始浓度变大而增大,但投加量过多会抑制降解。

参考文献

- Wania F, Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30(9):390~396
- 安太成,陈嘉鑫,傅家谟,等. 珠三角地区 POPs 农药的污染现状及控制对策. *生态环境*, 2005, 14(6):981~986
- 蔡福龙. 热带海洋环境中 BHC 和 DDT 的行为特征研究——中国珠江口区旱季 BHC 和 DDT 的含量与分布. *海洋环境科学*, 1997, 16(2):9~14
- 杨超,刘伟,佟延功,等. 农药污染生活饮用水水源分析. *中国卫生工程学*, 2002, 1(2):128
- Bidleman T F, Falcoper R L, Walla M D. Toxaphene and other organochlorine compounds in air and water at Resolute Bay, N W T, Canada. *Sci Total Environ*, 1995, 161: 55~63
- Yao Y Y, Huang Z F, Zheng B B, et al. Photocatalytic degradation of dyes using dioxygen activated by supported metallophthalocyanine under visible light irradiation. *Curr Appl Phys*, 2013, (13):1738~1745
- Yap P S, Lim T T. Solar regeneration of powdered activated carbon impregnated with visible-light responsive photocatalyst: Factors affecting performances and predictive model. *Water Res*, 2012, 46:3054~3064
- Qiu R L, Zhang D D, Diao Z H, et al. Visible light induced photocatalytic reduction of Cr(VI) over polymer-sensitized TiO_2 and its synergism with phenol oxidation. *Water Res*, 2012, 46: 2299~2306
- Yu L L, Lv C, Wu L Z, et al. Photosensitive cross-linked block copolymers with controllable release. *Photochem Photobiol*, 2011, 87:646~652
- Mariani M L, Brandi R J, Cassano A E, et al. A kinetic model for the degradation of dichloroacetic acid and formic acid in water employing the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ process. *Chem Eng J*, 2013, 225: 423~432
- Ahn H S, Yano J, Tilley T D. Photocatalytic water oxidation by very small cobalt domains on a silica surface. *Energ Environ Sci*, 2013, (6):3080~3087
- Andrade G A, Pistner A J, Yap G P A, et al. Photocatalytic Conversion of CO_2 to CO Using Rhenium Bipyridine Platforms Containing Ancillary Phenyl or BODIPY Moieties. *Acs Catal*, 2013, (3):1685~1692
- Robinson D M, Go Y B, Mui M, et al. Dismukes, Photochemical Water Oxidation by Crystalline Polymorphs of Manganese Oxides: Structural Requirements for Catalysis. *J Am Chem Soc*, 2013, (135):3494~3501
- Pospech J, Fleischer I, Franke R, et al. Alternative Metals for Homogeneous Catalyzed Hydroformylation Reactions. *Angew Chem Int Edit*, 2013, (52):2852~2872
- Zhang Q, Li C L, Li T. UV/ H_2O_2 process under high intensity UV irradiation: A rapid and effective method for methylene blue decolorization. *Clean-Soil Air Water*, 2013, (41):1201~1207
- 崔婧,高乃云,汪力,等. UV/ H_2O_2 工艺降解饮用水中阿特拉津的试验研究. *中国给水排水*, 2006, 22 (5):43~47
- Blaney L, Burton R K, Snowberger S. UV and UV- H_2O_2 treatment of fluoroquinolone and tetracycline antibiotics. *Abstr Pap Am Chem S*. 2013

○ E-mail:chenyu1816@126.com

收稿日期:2015-06-25