

UV/H₂O₂ 对化工废水中 2,6-二氯吡啶的降解研究

谷振超, 邬东, 陈莉荣[†]

(内蒙古科技大学 能源与环境学院, 内蒙古 包头, 014010)

摘要: 含氮杂环化合物随着化工行业的发展不断进入环境中, 增加了对生态环境的威胁. 考察了 UV/H₂O₂ 对化工废水中含氮杂环化合物 2,6-二氯吡啶(2,6-DCLPY)的降解特征, 降解过程中的 2,6-DCLPY 浓度通过紫外分光光度法测定; 并对 2,6-DCLPY 降解反应的影响因素包括初始 2,6-DCLPY 浓度、H₂O₂ 浓度、pH 和共存阴离子等进行了研究. 结果表明: 2,6-DCLPY 在 UV/H₂O₂ 体系下的降解符合准一级反应动力学, 该体系中羟基自由基($\cdot\text{OH}$)是降解 2,6-DCLPY 的主要活性物质, UV 起协同作用; 随着 H₂O₂ 用量的提高, 2,6-DCLPY 的降解效率也逐渐提高, 当 H₂O₂ 和 2,6-DCLPY 的投加摩尔比为 37:1, pH 为 7.2 时达到最高降解率 77.3%. 共存阴离子 HCO₃⁻ 和 NO₃⁻ 因能与 $\cdot\text{OH}$ 直接发生反应, 对降解反应有显著的抑制作用. 吡啶环上存在氨基等给电子基团有利于吡啶类污染物的降解, 而氯等吸电子基团会抑制吡啶类污染物的降解.

关键词: 光催化; UV/H₂O₂; 2,6-二氯吡啶; 含氮杂环化合物; 羟基自由基

中图分类号: X703

文献标志码: A

Study on Degradation of 2,6-dichloropyridine in Chemical Wastewater by UV/H₂O₂

GU Zhenchao, WU Dong, CHEN Lirong[†]

(School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: With the development of the chemical industry, nitrogen-containing heterocyclic compounds constantly enters the environment, which increases the threat to the ecological environment. The degradation characteristics of the nitrogen-containing heterocyclic compounds 2,6-dichloropyridine (2,6-DCLPY) in chemical wastewater by UV/H₂O₂ were investigated, and the concentration of 2,6-DCLPY in the degradation process was determined by ultraviolet spectrophotometry. The influencing factors of 2,6-DCLPY degradation reaction including initial 2,6-DCLPY concentration, H₂O₂ concentration, pH and coexisting anions were studied. The results showed that the degradation of 2,6-DCLPY under UV/H₂O₂ system accorded with quasi-first-order reaction kinetics. Hydroxyl radical ($\cdot\text{OH}$) was the main active substance for degradation of 2,6-DCLPY, while UV played a synergistic effect. The degradation efficiency of 2,6-DCLPY gradually increased with the increasing H₂O₂ dosage, and the highest degradation rate could reach 77.3% when the molar ratio of H₂O₂ and 2,6-DCLPY was 37:1 and the pH was 7.2. The coexisting anions HCO₃⁻ and NO₃⁻ can directly react with $\cdot\text{OH}$, which led to significant inhibitory effect on the degra-

* 收稿日期: 2020-03-08

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金资助项目 (2018BS02006, 2017MS (LH)0212), Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region (2018BS02006, 2017MS (LH)0212); 内蒙古科技大学创新基金项目 (2017QDL-B15)

作者简介: 谷振超 (1987—), 男, 内蒙古包头人, 内蒙古科技大学讲师, 理学博士

[†] 通信联系人, E-mail: chenlirong@imust.cn

dation reaction. The presence of electron-donating groups such as amino groups on the pyridine ring is conducive to the degradation of pyridine pollutants, while electron-withdrawing groups such as chlorine inhibits the degradation of pyridine pollutants.

Key words: photocatalysis; UV/H₂O₂; 2,6-dichloropyridine; nitrogen-containing heterocyclic compound; hydroxyl radicals

2,6-二氯吡啶(2,6-DCLPY)是一种应用广泛的含氮杂环化合物,不仅是许多杀菌剂、香料和特定农用医药物的基本原料^[1],还经常作为染料、树脂和部分精细化学品生产过程中的溶剂使用^[2].因此,它普遍存在于焦化废水、医药废水和精细化工等工业废水中^[3-7].这些化工废水中的2,6-DCLPY因结构中含有难降解的吡啶环结构并具有较强的生物毒性,难以被一般物化处理工艺或生化手段去除^[8-9].此外,它具有较强的水溶性和生物活性,可以在土壤、水体和沉积物中迁移和富集,对生态安全构成直接威胁^[10].已经从包括北海(0.07 ng/L)、英国沿海(0.13 ng/L)、易北河(8.76 ng/L)等环境水体中检测出2,6-DCLPY及多种芳香族衍生物的存在^[11].因此,如何高效去除这类含吡啶环结构的污染物成为了水污染领域的研究热点.但由于取代基团的影响,这些化合物与目前研究者们普遍关注的典型污染物之间存在一些性质上的差别.比如2,6-DCLPY与吡啶相比,就具有碱性弱难以质子化、水溶性差难极化、环上电子密度低不易发生亲电反应的特点,探明这类化合物的降解特性是对现有研究的重要补充.

目前为止,通过生物降解^[8]、光化学^[12]和高级氧化^[13-15]等方法去除这类物质的研究均有报道,而高级氧化技术成为当前的主流研究方向^[16-18].在多种生成·OH的体系中,紫外光活化H₂O₂由于具备条件易控、产·OH效率高、较低的消光系数($\varepsilon_{254\text{ nm}} = 19.6\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)等特点而受到关注.相较于电催化、金属离子催化等手段,通过UV活化H₂O₂的过程受环境因素影响较小;无需引入新物质,可以避免催化剂分离的问题;且生成紫外光的技术已相对成熟.已有研究表明该体系可以实现系列2-卤代吡啶的高效光解除去和矿化,对2-氯代吡啶的去除率高达95%^[19].

基于此,本文选择2,6-二氯吡啶为主要研究对象,设计了其在UV/H₂O₂体系下的降解实验,研究pH、H₂O₂用量、底物初始浓度等因素对2,6-DCLPY降解和矿化程度的影响;考察4种化工废水中含量

较高的阴离子(Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻和HCO₃⁻)在高浓度条件下对降解过程的影响;并分析了吡啶环上不同取代基对降解程度和速率的影响,以期为实际工程中采用UV/H₂O₂工艺去除氯代吡啶类氮化物提供参考.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验用水:自配2,6-二氯吡啶(2,6-DCLPY)模拟废水,将1 g的2,6-二氯吡啶溶解于甲醇中并定容至100 mL,常温下保存不超过24 h.实验时取0.2、0.4、0.6 mL配置好的2,6-DCLPY溶液加入到200 mL去离子水中,得到底物质量浓度为10、20、30 mg/L的2,6-DCLPY溶液.

试剂与仪器:2,6-二氯吡啶(97%,阿拉丁);过氧化氢30%(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);碳酸氢钠(NaHCO₃),硝酸钠(NaNO₃),氯化钠(NaCl)和硫酸钠(Na₂SO₄)(均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司);精密酸度计(PHS-3C,上海雷磁仪器厂);紫外可见分光光度计(UV180G,天津光泽科技有限公司);TOC分析仪(TOC-VCPN,日本岛津公司);超纯水机(GWA-UN1-20,北京普析通用仪器有限公司);COD快速测定仪(5B-3C,连华科技);光化学反应器(ZQ-GHX-I,上海争巧科学仪器有限公司,反应暗箱配备高压汞灯光源,波长250~720 nm,功率300 W,工作电压(110±10)V,汞灯置于双层全石英冷阱内,反应容积为250 mL,反应器中心光强 $I_s = 1.72\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$).

1.2 实验装置与方法

UV-H₂O₂反应装置如图1所示,采用连续反应方式.反应器总体积为2.0 L,有效反应容积250 mL,高为340 mm,外筒直径为90 mm.石英冷阱高为375 mm,外径60 mm,内径40 mm.直径为20 mm的300 W紫外高压汞灯(厚1.8 mm的石英套管保护灯管)竖直放置于内筒中央,连接循环冷却水保证反应体系维持在室温,反应器放置于黑箱中.首先用H₂SO₄

与 NaOH 调节水样至所需 pH 值,然后将 200 mL 水样从其中一个取样口部倒入反应器中,投加适量 30% H_2O_2 ,插入紫外灯管并固定,开启冷凝循环水和风扇,然后接通电源开启紫外灯和磁力搅拌器(搅拌速度 80 r/min),反应开始进行.通过基础实验确定最优反应条件,在最优反应条件下,延长反应时间,定时取样,测定水样特征吸光度表征水样中 2,6-二氯吡啶的降解程度,测定 TOC 值表征水中有机物的矿化程度.

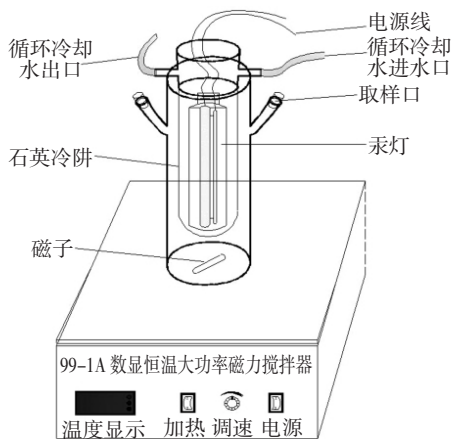


图 1 UV- H_2O_2 反应装置示意

Fig.1 Schematic diagram of UV- H_2O_2 reaction device

1.3 分析方法

pH 值用 pH 计测量;总有机碳采用 TOC 检测仪,水样经 0.45 μm 滤膜过滤后进行 TOC 的测定;采用紫外可见分光光度法(UV180G,石英比色皿为 1 cm)测得 2,6-二氯吡啶最大吸收峰(271 nm),然后用标准曲线法测定降解过程中 2,6-二氯吡啶的质量浓度,检测范围为 2~32 mg/L,所有测定都是将样品调至 pH 为 7(± 0.2)下进行;实际水样的总碱度用国标法测定;实际水样的 COD 用连华科技 COD 快速测定仪(5B-3C)测定.

2 结果与讨论

2.1 2,6-二氯吡啶的降解

为了更好地评估 UV/ H_2O_2 系统下 2,6-DCLPY 的降解效果,建立伪一级动力学模型(方程 1)计算 2,6-DCLPY 降解的结果.建立量子产率($\phi_{2,6\text{-DCLPY}}$)模型(方程 2)来计算 UV 的量子产率进而评估 UV 的直接光解效果.

$$\ln\left(\frac{[2,6\text{-DCLPY}]}{[2,6\text{-DCLPY}]_0}\right) = -k_{\text{obs}}t \quad (1)$$

$$\phi_{2,6\text{-DCLPY}} = \frac{10 \cdot U_{\lambda} \cdot k_{\text{obs}}}{60 \cdot I_s \cdot \varepsilon_{2,6\text{-DCLPY}} \cdot \ln(10)} \quad (2)$$

式(1)中:[2,6-DCLPY]₀ 是 2,6-二氯吡啶的初始质量浓度(mg/L),[2,6-DCLPY] 是 2,6-二氯吡啶在 t 时刻的质量浓度(mg/L), k_{obs} 是伪一级动力学反应速率常数(min^{-1}).

式(2)中: U_{λ} 是在特定紫外辐射波长下 1 mol 光子(J Einstein^{-1})的能量($U_{\lambda} = hcN_A/\lambda$,得 271 nm 下的单位摩尔光子能量为 441 326.49 J Einstein^{-1}), I_s 是平均光照强度,这里是 17.2 W m^{-2} , $\varepsilon_{2,6\text{-DCLPY}}$ 由朗伯-比耳定律计算($A = \varepsilon_{2,6\text{-DCLPY}} lc$).

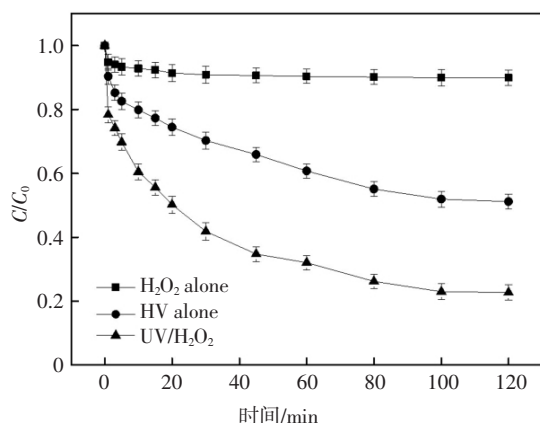
由图 2(a)可见,当 2,6-DCLPY 的初始质量浓度为 10 mg/L, H_2O_2 浓度为 2.5 mmol/L,未调节配置模拟废水的 pH 值(pH 值接近中性),反应 120 min 后,单独的 H_2O_2 氧化技术对 2,6-DCLPY 的最大降解率仅为 10%左右,反应速率常数为 0.008 min^{-1} .相同实验条件下采用 UV 系统降解 2,6-DCLPY 的最大降解率为 48.8%,降解速率也同步提高了 5 倍.出现这样的结果可能是因 2,6-DCLPY 的最大吸光带在 271 nm,此波长下的计算 $\phi_{2,6\text{-DCLPY}}$ 为 0.031,这虽与之前的研究相比略低^[20],但是这与高压汞灯的主波长 313 nm 较为接近,因此基本保证了用于降解 2,6-DCLPY 的光量子充足,故而底物可在紫外光照射下发生直接光解.作为对照,UV/ H_2O_2 的联合显著提高了反应体系对 2,6-DCLPY 的降解程度(最大降解率 77.3%,反应速率常数 0.064 min^{-1}),这可能是由于 UV/ H_2O_2 体系下 2,6-DCLPY 除了直接光解的途径外,还会被紫外光激发产生的 $\cdot\text{OH}$ 氧化降解,见式(3)(4).



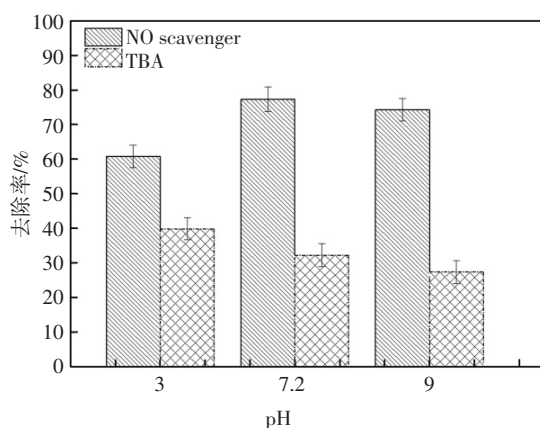
为确定是否存在 $\cdot\text{OH}$ 参与 2,6-DCLPY 降解过程,向溶液中添加对 $\cdot\text{OH}$ 具有强淬灭作用的叔丁醇(TBA)进行对比实验^[21].在不同 pH 条件下将 200 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 TBA 加入到原反应体系进行降解实验,发现 2,6-DCLPY 的降解均被明显抑制.图 2(b)显示了使用淬灭剂后的实验结果,在没有添加任何淬灭剂的情况下最优可除去 77.3% 的 2,6-DCLPY,而 TBA 的添加使得在 pH 值为 3,7,2,9 的条件下 2,6-DCLPY 的降解率分别降低至 39.8%,32.2% 和 27.3%.

自由基抑制实验表明:不含 $\alpha\text{-H}$ 的叔丁醇在中性及弱碱性条件下对羟基自由基的清除效果明显($k_{\text{obs}}t = 3.8 - 7.6 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[22-23].结合空白组作为对照可知,在酸性、中性和碱性条件下羟基自由基都有产生,但在中性及弱碱性条件下羟基自由基的

活性更强. 进一步地通过方程 $(1 - (k_{\text{obs, TBA}}/k_{\text{obs}}))$ 来评估 $\cdot\text{OH}$ 对2,6-DCLPY降解的贡献率, 得出UV/H₂O₂体系下由 $\cdot\text{OH}$ 氧化引起的2,6-DCLPY去除率占总去除率的74.1%, 而起协同作用的UV只提供了25.9%的降解贡献率. 因此, $\cdot\text{OH}$ 是UV/H₂O₂体系中降解2,6-DCLPY的主要活性物质.



(a) 氧化体系



(b) 不同pH下自由基清除剂
图2 氧化体系及不同pH下自由基清除剂
对2,6-DCLPY降解的影响

Fig.2 Effect of oxidation system and scavenger
at different pH on 2,6-DCLPY degradation

2.2 初始H₂O₂浓度对降解的影响

如图2所示, UV体系下H₂O₂的投加能够加快2,6-DCLPY的去除, 且在一定范围内随H₂O₂浓度升高, 2,6-DCLPY的降解效率和反应速率越高. 因此, UV/H₂O₂对2,6-DCLPY的降解符合准一级反应动力学, 不同H₂O₂投加量时2,6-DCLPY反应速率常数 K_{obs} 见图3内插图. 当H₂O₂浓度小于2.5 mmol/L, 2,6-DCLPY降解速率随着H₂O₂用量的增加增长较快, 但当H₂O₂用量超过2.5 mmol/L时, 2,6-DCLPY降解速率随着H₂O₂浓度的提高缓慢下降. 由于H₂O₂可以与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应, 见式(6), 因此, 过量的H₂O₂可能会和目标污染物竞争 $\cdot\text{OH}$ 而影响其与底物的反

应, 同时高H₂O₂投加量下可能会存在 $\cdot\text{OH}$ 的自清除和自复合, 见式(5)(6)^[24]. 据此确定H₂O₂和2,6-DCLPY的最佳摩尔比为37:1.

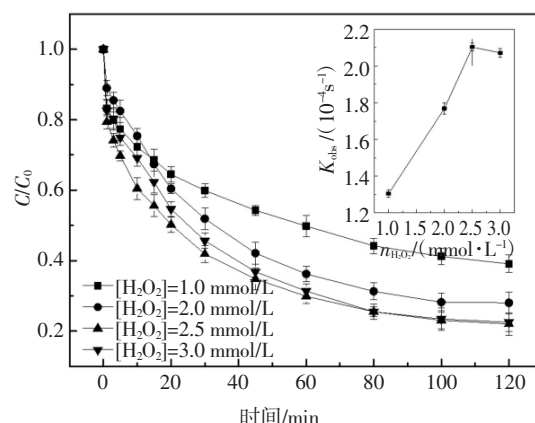
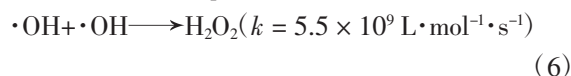
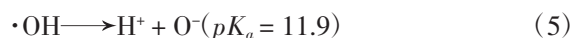
图3 H₂O₂浓度对2,6-DCLPY降解的影响

Fig.3 Effect of H₂O₂ concentration on 2,6-DCLPY degradation

2.3 2,6-二氯吡啶初始浓度对降解的影响

在过氧化氢与2,6-DCLPY摩尔比相同的条件下, 以初始质量浓度10、20、30 mg/L的2,6-DCLPY溶液为研究对象, 考察UV/H₂O₂体系对不同浓度2,6-DCLPY的降解效果及矿化程度的影响. 由图4可知, 2,6-DCLPY降解率和TOC去除率都随反应时间延长逐渐增大. 反应80 min时, 初始质量浓度10、20、30 mg/L的溶液中2,6-DCLPY去除率分别为73.82%、71.33%、66.77%; 但溶液中有机的矿化程度较低, 在降解120 min后TOC去除率均低于50%. 较低的矿化程度是多种原因所致, 首先2,6-DCLPY中吡啶环受到多氯取代的影响, 电子密度明显下降, 增大 $\cdot\text{OH}$ 氧化开环难度; 反应前后可以观察到pH值的明显变化, 说明在中间过程Cl原子转化为氯化氢, 较低的pH会抑制后续降解过程; N原子转变为小分子有机胺后难以进一步矿化; 随着反应时间延长, 初始添加的H₂O₂可能不足以提供充足的 $\cdot\text{OH}$.

表1为3种反应动力学拟合方程及参数, 从中可以看出10、20、30 mg/L时2,6-DCLPY的反应表观速率常数分别为1.481、1.457、1.276, 2,6-DCLPY的降解速率随初始浓度的升高而下降. 整个降解过程的TOC去除率增长缓慢, 低底物质量浓度(10 mg/L)的TOC最终去除率约为50%, 高底物质量浓度(30 mg/L)的TOC去除率仅为26.5%, 这表明大部分2,6-DCLPY转化为中间产物后难以进一步矿化.

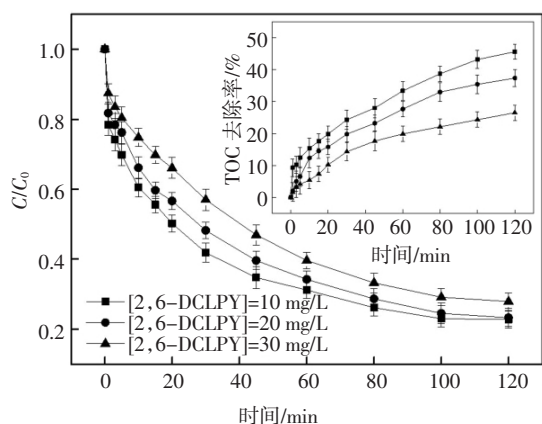


图4 底物质量浓度对2,6-DCLPY降解的影响

Fig.4 Effect of substrate concentration on 2,6-DCLPY degradation

表1 UV/H₂O₂降解不同初始质量浓度2,6-DCLPY溶液的动力学及TOC参数Tab.1 Kinetics and TOC parameters of different initial concentrations on 2,6-DCLPY degradation by UV/H₂O₂

项目	2,6-DCLPY 初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)		
	10	20	30
k/min^{-1}	1.481	1.457	1.276
相关系数 R^2	0.984 4	0.960 0	0.957 5
速率方程	$y=0.009 2x+$	$y=0.009 8x+$	$y=0.009 5x+$
	0.527 8	0.404 7	0.261 3
初始 TOC(mg/L, 稀释 20 倍)	17.0	31.2	48.4
单位 H ₂ O ₂ 对 TOC 去除量 (mg/L, TOC/H ₂ O ₂)	0.20	0.36	0.57

2.4 pH 值对降解的影响

实验前用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 调节体系的初始 pH 值分别为 3、5、7.2 (2,6-DCLPY 原液 pH 值为 7.2, 误差为 ±0.02)、9、11 进行降解实验, 结果见图 5。

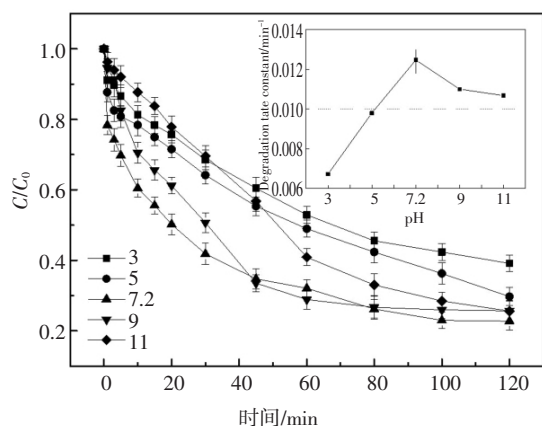


图5 pH 值对2,6-DCLPY降解的影响

Fig.5 Influence of pH on 2,6-DCLPY degradation

结果显示酸性条件下降解程度总体较低, 酸性增强时降解率降低, 但降解速度在实验初期会出现反转. 这可能是由于弱酸性(pH=5)条件下 H₂O₂ 较稳定, 而较强酸性(pH=3)条件下初期高浓度的 H₂O₂ 容易与 ·OH 反应产生 HO₂·, 从而暂时降低了 ·OH 的浓度, 使降解速率下降^[25-26], 见式(7); 当溶液呈中性和弱碱性时 2,6-DCLPY 降解程度较高, 同时 k_{obs} 和降解速率在 pH 值 5~9 范围内随 pH 值提高而增加, 当 pH 在 7~9 的范围内时反应速率常数均在 0.011 min⁻¹ 以上。

考虑到降解 2,6-DCLPY 的主要活性物质是 ·OH, 而 H₂O₂ 碱性电离产生的 HO₂⁻, 以及 OH⁻ 都会与其发生反应, 见式(8)^[27]、式(9)^[28], 从而抑制降解过程, 因此理论上随 pH 上升该体系对 2,6-DCLPY 的降解能力会逐渐下降, 但实验结果显示降解率在中性(pH 7.2)时达到最高. 这可能是受 2,6-DCLPY 的形态变化影响, 在中性及弱碱性条件下 2,6-DCLPY 为分子态, 而较低 pH 值下会结合质子变为阳离子态, 此时其结构中吡啶环的电子密度降低, 难以被 ·OH 氧化, 从而导致降解率降低, 实验中碱性条件下降解反应的二级速率常数大于酸性条件也支持该解释。



$$k = 2.7 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (7)$$



$$k = 7.5 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (8)$$



$$k = 1.3 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (9)$$

2.5 水相中无机离子的影响

化工浓盐水中常见无机阴离子主要为 Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻, 因此设计实验研究以上离子对 2,6-DCLPY 降解过程的影响. 由于 Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 通常含量较高, 是主要的盐度组成, 而 HCO₃⁻, NO₃⁻ 含量相对较低, 因此分别选择质量浓度范围 0~50 g/L 和 0~5 g/L 作为研究区间. 实验结果如图 6(a)(b)(c)(d) 所示。

由图 6(a) 可知, Cl⁻ 初始质量浓度从 0 增加到 10 g/L 时, UV/H₂O₂ 体系降解 2,6-DCLPY 80 min 后去除率从 73.8 % 下降到 66.9 %, 而当 Cl⁻ 初始质量浓度进一步增加到 50 g/L 时, 去除率为 44.8 %, 与 Cl⁻ 初始浓度为 0 时相比, 降解率下降 29.0 %, 降解率差异并不巨大. 在 UV/H₂O₂ 体系下, Cl⁻ 与 ·OH 形成 ClOH⁻ 的逆反应非常迅速, 使得 Cl⁻ 对 ·OH 的清除作用很弱. 产生的 ClOH⁻ 进一步反应为 Cl⁻ 和 Cl₂·⁻ 也有一定的氧化电势 ($E_0(\text{Cl}^-/\text{Cl}^\cdot) = 2.41 \text{ V}$, $E_0(\text{Cl}_2\cdot^-/2\text{Cl}^-) = 2.41 \text{ V}$)^[29], 如式(10)(11)(12)中所列^[29-30]. 因此, 理论上 Cl⁻ 对体系中 ·OH 的浓度几乎没有影响, 不会显著影响 2,6-DCLPY 的降解. 实验中 Cl⁻ 对 2,6-DCLPY 降解

的轻度抑制可能是由于高盐度下参与竞争 $\cdot\text{OH}$ 的 Cl^- 数目巨大而阻碍了底物和 $\cdot\text{OH}$ 的结合。

SO_4^{2-} 与体系中的 $\cdot\text{OH}$ 反应速率缓慢($K_{\text{OH}\cdot\text{SO}_4^{2-}}=3.5 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)^[31],如式(13).其产生的硫酸根自由基氧化还原电位相对较高($E_{\text{SO}_4^{\cdot-}}=2.5\sim 3.1 \text{ V}$)^[32],理论上 SO_4^{2-} 对2,6-DCLPY几乎不会产生影响.但由图6(b)可知,在本实验过程中 SO_4^{2-} 的存在是对底物降解有较大影响的,其成因可能是 SO_4^{2-} 竞争了本来用于降解2,6-DCLPY的 $\cdot\text{OH}$,虽然产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也有较好的氧化性,但其反应速率低且量少,总体仍然表现为抑制作用。

HCO_3^- 作为一种典型的 $\cdot\text{OH}$ 清除剂对UV/H₂O₂体系降解2,6-DCLPY有较大的影响。 HCO_3^- 存在时可迅速与体系中的 $\cdot\text{OH}$ 发生反应,如式(14),尽管反应形成的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (pH=7时 $E_0=1.78 \text{ V}$)仍具有一定的氧化能力(取决于它们与 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 和化学结构的平衡)^[33-34],但不足以降解2,6-DCLPY.图6(c)显示随水中 HCO_3^- 浓度增大,其对2,6-DCLPY降解的抑制程度逐渐增强.但 HCO_3^- 浓度增加到5 g/L后, HCO_3^- 几乎反应掉了体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 而严重抑制了底物的降解,造成最终2,6-DCLPY的去除率不足30%,主要是通过UV引发的直接光解去除。

虽然 NO_3^- 在紫外光照射下可产生微量的 $\cdot\text{OH}$,但它在高压UV的紫外光区对光量子有强烈的吸收,削弱了UV对底物的直接光解.通常 NO_3^- 产生 $\cdot\text{OH}$ 的作用没有它吸收光量子作用强,因此 NO_3^- 会抑制降解反应进行^[35],如图6(d).同时在UV条件下, NO_3^- 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应转化为具有低氧化还原电位的活性氮物质(如 $\text{NO}_3^{\cdot-}$ 和 $\text{NO}_2^{\cdot-}$),产生的活性含氮物质可继续消耗 $\cdot\text{OH}$ 发生次一级反应^[36], NO_3^- 与底物对 $\cdot\text{OH}$ 的竞争更进一步抑制了2,6-DCLPY在该体系下的降解,见式(15)~(17)^[37]。



$$k_+ = 4.3 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}, k_- = 6.0 \times 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \quad (10)$$

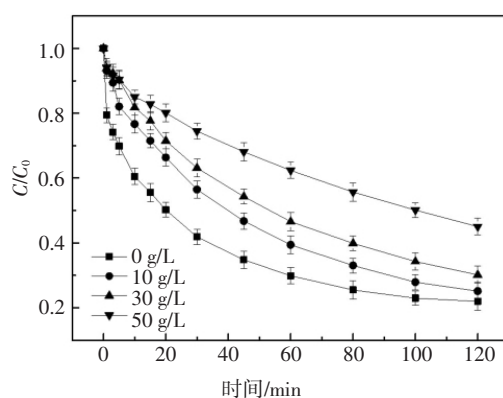
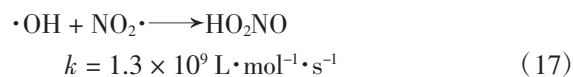
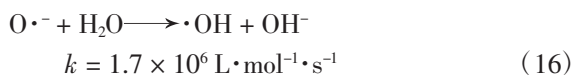
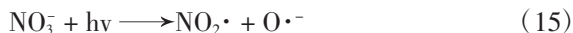
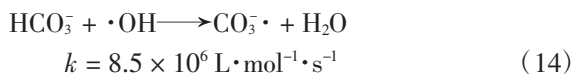
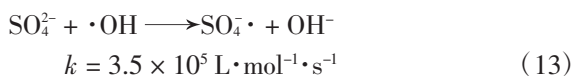
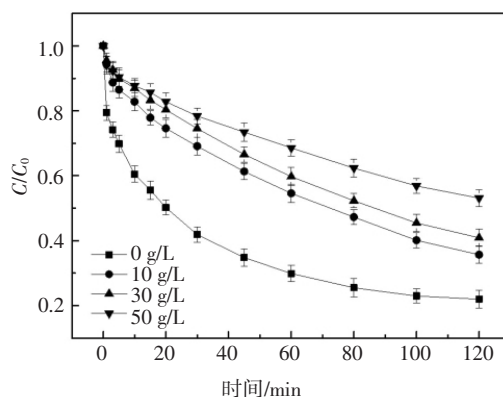
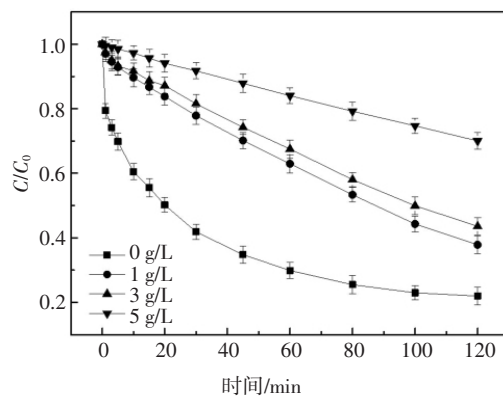
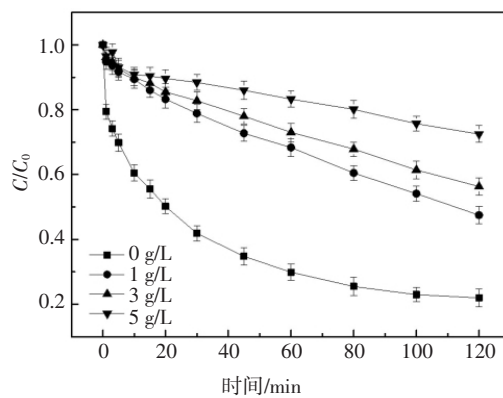
(a) Cl^- (b) SO_4^{2-} (c) HCO_3^- (d) NO_3^-

图6 无机阴离子对2,6-DCLPY去除的影响

Fig.6 Effect of inorganic anions on 2,6-DCLPY degradation

2.6 吡啶环上不同取代基对降解效果的影响

从表 2 中可以看出,吡啶环上存在强给电子基团,3-氨基-2-氯吡啶的降解速率表现为零级反应,B.F. Abramovic 等^[38]对其进行了 Langmuir-Hinshelwood (L-H)的动力学模型拟合分析,计算得出吸附系数为 $1.2 \times 10^4 \text{ dm}^3/\text{mol}$. 这说明反应物极为活泼,在催化剂表面吸附的瞬间即被分解,因此反应速率与反应物浓度无关,只与催化剂的反应位点数量相关. 最终 3-氨基-2-氯吡啶的降解率为 95.0 %,TOC 去除率也达 90.0 %.

而吡啶、2-氯吡啶、2,6-二氯吡啶在各自反应体系下均为准一级反应,三者的反应速率表现为吡啶>2-氯吡啶>2,6-二氯吡啶,这应该是由吸电子基团 Cl 的影响.根据文献报道,吡啶环降解的主要途径都要通过·OH 对其进行亲电取代反应以生成中间产物^[41],而氯取代基使得吡啶环上电子密度下降,降低了吡啶环的反应活性,抑制了降解的进行,氯取代基团越多则该影响越显著. 因此吡啶环上电子密度最低的 2,6-二氯吡啶降解和矿化程度最低.

表 2 不同取代吡啶的降解效果

Tab.2 Degradation effect of different substituted pyridines					
化合物	反应体系	速率常数(零级 $k \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$, 一级 $k \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$)	降解率/%	TOC 去除率/%	参考文献
吡啶	UV/H ₂ O ₂	76.8(一级)	94.1	72.6	[39]
2-氯吡啶	UV	17.8(一级)	95.0	70.0	[40]
2,6-二氯吡啶	UV/H ₂ O ₂	11.0(一级)	77.3	50.0	—
3-氨基-2-氯吡啶	UV/TiO ₂	8.9(零级)	95.0	90.0	[41]

* 吡啶质量浓度为 20 mg/L,反应 pH 为 7.5,TOC 值为降解 1.5 h 测定;2-氯吡啶浓度为 2.71 mmol/L,反应温度为 303 K,TOC 值为降解 10 h 测定;2,6-二氯吡啶质量浓度为 10 mg/L,反应温度为 298 K,TOC 值为降解 2 h 测定;3-氨基-2-氯吡啶浓度为 2.5 mmol/L,反应温度为 303 K,TOC 值为降解 10 h 测定.

2.7 2,6-二氯吡啶在实际水体中的降解

为研究 UV/H₂O₂ 对实际水体中 2,6-DCLPY 的去除效果,取包头某焦化企业的 RO 浓水作实际水样(水质参数如表 3),向其中加入 10 mg/L 2,6-DCLPY 和 3.5 mmol/L 的 H₂O₂ 进行降解实验.实验结果如图 7 所示,与纯水中 2,6-DCLPY 的降解相比,2,6-DCLPY 在实际水体中的降解受到抑制.考虑到所取实际废水含盐量高,其中主要阴离子 Cl⁻和 HCO₃⁻都会抑制降解过程,如上述讨论,这一实验结果符合预期.

表 3 实际水样的水质参数

Tab.3 Water quality parameters of actual water samples					
水体	pH	盐度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	总碱度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}, \text{CaCO}_3$)	COD/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	UV ₂₅₄
RO 浓水	7.16	11363	231	270	2.136

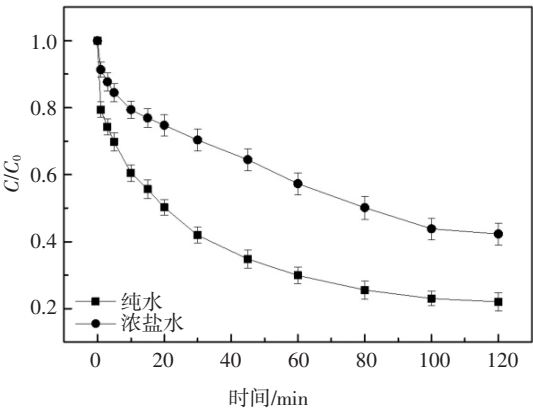


图 7 2,6-二氯吡啶在实际水体中的降解

Fig.7 Degradation of 2,6-dichloropyridine in actual water

3 结 论

1) ·OH 是 UV/H₂O₂ 体系中导致 2,6-DCLPY 降解的主要活性物质,由其氧化引起的 2,6-DCLPY 降解贡献了总降解量的 74.1 %,而 UV 引发的直接光解占另外 25.9 %.2,6-DCLPY 的降解过程符合准一级反应动力学方程,2,6-DCLPY 的降解率随 H₂O₂ 用量的增加而逐渐提高,但是过量的 H₂O₂ 能够成为·OH 的淬灭剂.

2) 实验确定过氧化氢和 2,6-DCLPY 的最佳摩尔比为 37 : 1,pH 为 7.2 时降解效率达到最高. 不同底物浓度的 TOC 去除率测定实验表明,大部分 2,6-DCLPY 转化为中间产物后难以进一步矿化.

3) UV/H₂O₂ 体系中 HCO₃⁻,Cl⁻,NO₃⁻和 SO₄²⁻的存在对 2,6-DCLPY 的降解均有抑制,其离子浓度越高抑制作用越明显,HCO₃⁻和 NO₃⁻的抑制效果更加显著,因此 2,6-DCLPY 在实际水体中的降解过程相比于纯水中会受到一定程度的抑制.

4) 给电子基团如氨基有利于吡啶类污染物的降解,吸电子基团如氯会抑制吡啶类污染物的降解,因此在吡啶、2-氯吡啶、2,6-二氯吡啶和 3-氨基-2-氯吡啶四种物质中,电子密度最低的 2,6-二氯吡啶最

难降解和矿化.

参考文献

- [1] ANYANWU I N, SEMPLE K T. Biodegradation of phenanthrene-nitrogen-containing analogues in soil [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, 226(8): 1—10.
- [2] LUNDSTEDT S, BANDOBE B A M, WILCKE W, *et al.* First inter-comparison study on the analysis of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2014, 57: 83—92.
- [3] WESCHENFELDER S E, JOSÉ H J, GEBHARDT W, *et al.* Monitoring the physicochemical and chemical treatment of textile wastewater using GC/MS, LC/MS and -MS/MS techniques [J]. *Separation Science and Technology*, 2007, 42(7): 1535—1551.
- [4] ALI I, GUPTA V K. Advances in water treatment by adsorption technology [J]. *Nature Protocols*, 2006, 1(6): 2661—2667.
- [5] JING J Y, FENG J, LI W Y, *et al.* Removal of COD from coking-plant wastewater in the moving-bed biofilm sequencing batch reactor [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2009, 26(2): 564—568.
- [6] RUBIO-CLEMENTE A, TORRES-PALMA R A, PENUOLA G A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 478: 201—225.
- [7] CHEN Z, FANG J Y, FAN C, *et al.* Oxidative degradation of N-Nitrosopyrrolidine by the ozone/UV process: Kinetics and pathways [J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 731—739.
- [8] BAI Y H, SUN Q H, ZHAO C, *et al.* Simultaneous biodegradation of pyridine and quinoline by two mixed bacterial strains [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2009, 82(5): 963—973.
- [9] ARAMENDÍA M A, COLMENARES J C, LÓPEZ-FERNÁNDEZ S, *et al.* Photocatalytic degradation of chlorinated pyridines in titania aqueous suspensions [J]. *Catalysis Today*, 2008, 138(1/2): 110—116.
- [10] VLASTOS D, SKOUTELIS C G, THEODORIDIS I T, *et al.* Genotoxicity study of photolytically treated 2-chloropyridine aqueous solutions [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1/2/3): 892—898.
- [11] WEIGEL S, BESTER K, HÜHNERFUSS H. Identification and quantification of pesticides, industrial chemicals, and organobromine compounds of medium to high polarity in the North Sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2005, 50(3): 252—263.
- [12] ECHAVIA G R M, MATZUSAWA F, NEGISHI N. Photocatalytic degradation of organophosphate and phosphonoglycine pesticides using TiO₂ immobilized on silica gel [J]. *Chemosphere*, 2009, 76(5): 595—600.
- [13] CZAPLICKA M. Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 134(1/2/3): 45—59.
- [14] COLMENARES J C, ARAMENDIA M A, MARINAS A, *et al.* Titania nano-photocatalysts synthesized by ultrasound and microwave methodologies: Application in depuration of water from 3-chloropyridine [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 331(1/2): 58—63.
- [15] STAPLETON D R, KONSTANTINOU I K, MANTZAVINOS D, *et al.* On the kinetics and mechanisms of photolytic/TiO₂-photocatalytic degradation of substituted pyridines in aqueous solutions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95(1/2): 100—109.
- [16] OTURAN M A, AARON J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44(23): 2577—2641.
- [17] 芮旻, 高乃云, 徐斌, 等. 水中腐殖酸对高级氧化联用技术去除内分泌干扰物 (DMP) 的影响 [J]. *环境科学*, 2006, 27(12): 2495—2501.
- RUI M, GAO N Y, XU B, *et al.* Effects of organic pollutants in drinking water on the removal of dimethyl phthalate by advanced oxidation processes [J]. *Environmental Science*, 2006, 27(12): 2495—2501. (In Chinese)
- [18] ARSLAN-ALATON I, AKIN A, OLMEZ-HANCI T. An optimization and modeling approach for H₂O₂/UV-C oxidation of a commercial non-ionic textile surfactant using central composite design [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, 85(4): 493—501.
- [19] STAPLETON D R, MANTZAVINOS D, PAPADAKI M. Photolytic (UVC) and photocatalytic (UVC/TiO₂) decomposition of pyridines [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146(3): 640—645.
- [20] KHAN J A, HE X X, SHAH N S, *et al.* Degradation kinetics and mechanism of desethyl-atrazine and desisopropyl-atrazine in water with OH and SO₄⁻ based-AOPs [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 485—494.
- [21] 戴慧旺, 陈建新, 苗笑增, 等. 醇类对 UV-Fenton 体系羟基自由基淬灭效率的影响 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(1): 202—209.
- DAI H W, CHEN J X, MIAO X Z, *et al.* Effect of alcohols on scavenging efficiencies to hydroxyl radical in UV-Fenton system [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(1): 202—209. (In Chinese)
- [22] YOON S H, JEONG S, LEE S. Oxidation of bisphenol A by UV/S₂O₈²⁻: comparison with UV/H₂O₂ [J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(1/2/3): 123—128.
- [23] LIANG C J, SU H W. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(11): 5558—5562.
- [24] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, *et al.* Critical

- Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}-$ in Aqueous Solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 513—886.
- [25] GU X, LU S, LI L, *et al.* Oxidation of 1,1,1-trichloroethane stimulated by thermally activated persulfate [J]. Indus Eng Chem Res, 2011, (50): 11029—11036.
- [26] ANBAR M, HART E J. The reactivity of metal ions and some oxy anions toward hydrated Electrons I [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1965, 69(3): 973—977.
- [27] HAMAD D, MEHRVAR M, DHIB R. Experimental study of polyvinyl alcohol degradation in aqueous solution by UV/H₂O₂ process [J]. Polymer Degradation and Stability, 2014, 103: 75—82.
- [28] MEZYK S P, ELLIOT A J. Pulse radiolysis of locate in aqueous solution [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1994, 90: 831—836.
- [29] SIRTORI C, ZAPATA A, OLLER I, *et al.* Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment [J]. Water Research, 2009, 43(3): 661—668.
- [30] JAYSON G G, PARSONS B J, SWALLOW A J. Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution. Their formation using pulses of radiation and their role in the mechanism of the Fricke dosimeter [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1973, 69: 1597.
- [31] ZHANG T, CHEN Y, WANG Y R, *et al.* Efficient peroxydisulfate activation process not relying on sulfate radical generation for water pollutant degradation [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(10): 5868—5875.
- [32] LÖFGÄGER T, SEHESTED K, HOLCMAN J. Rate constants of the equilibrium reactions $\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{NO}_3^-$ and $\text{SO}_4 + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{NO}_3^-$ [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1993, 41(3): 539—543.
- [33] CANONICA S, KOHN T, MAC M, *et al.* Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(23): 9182—9188.
- [34] LIU Y Q, HE X X, DUAN X D, *et al.* Significant role of UV and carbonate radical on the degradation of oxytetracycline in UV-AOPs: Kinetics and mechanism [J]. Water Research, 2016, 95: 195—204.
- [35] DU Y X, ZHOU M H, LEI L C. The role of oxygen in the degradation of p-chlorophenol by Fenton system [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(1): 108—115.
- [36] WANG Q F, SHAO Y S, GAO N Y, *et al.* Degradation kinetics and mechanism of 2,4-Di-tert-butylphenol with UV/persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 304: 201—208.
- [37] KEEN O S, LOVE N G, LINDEN K G. The role of effluent nitrate in trace organic chemical oxidation during UV disinfection [J]. Water Research, 2012, 46(16): 5224—5234.
- [38] ABRAMOVIĆ B F, ANDERLUH V B, TOPALOV A S, *et al.* Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 3-amino-2-chloropyridine [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 48(3): 213—221.
- [39] 吴丹. 紫外光激活过硫酸盐和过氧化氢降解吡啶的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- WU D. Study on degradation of pyridine by UV-activated persulfate and hydrogen peroxide technologies [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018. (In Chinese)
- [40] STAPLETON D R, KONSTANTINOU I K, HELA D G, *et al.* Photolytic removal and mineralisation of 2-halogenated pyridines [J]. Water Research, 2009, 43(16): 3964—3973.
- [41] LI N, LU X B, ZHANG S T. A novel reuse method for waste printed circuit boards as catalyst for wastewater bearing pyridine degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257: 253—261.