

2,4,6-三氯酚的 UV/H₂O₂ 光化学降解

高乃云¹, 祝淑敏¹, 马艳¹, 戎文磊², 周圣东², 陆纳新²

- (1. 同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海, 200092;
2. 无锡自来水公司, 江苏 无锡, 214031)

摘要:采用 UV/H₂O₂ 工艺降解水中 2,4,6-三氯酚(2,4,6-TCP), 研究 H₂O₂ 投加量、pH、阴离子、阳离子、叔丁醇和腐殖酸对降解效果的影响, 并利用 LC-HESI-MS-MS 探讨 UV/H₂O₂ 降解 2,4,6-TCP 的降解机理。研究结果表明: UV/H₂O₂ 降解 2,4,6-TCP 的过程符合拟一级反应动力学。随着 H₂O₂ 投加量的增加, 2,4,6-TCP 的去除率和反应速率增加, 当 H₂O₂ 投加量为 10 mmol/L 时, 反应速率常数 K 达到 $0.109\ 4\ \text{min}^{-1}$ 。酸性条件更利于 UV/H₂O₂ 降解 2,4,6-TCP。水中各种离子的存在对 2,4,6-TCP 的光解速率有较大的影响, 其中阴离子 CO_3^{2-} 对反应均存在明显的抑制作用, 阳离子 Fe^{3+} 促进效果显著。2,4,6-TCP 的 UV/H₂O₂ 反应速率随叔丁醇浓度的增加而下降, 腐殖酸在低浓度时促进反应进行, 在高浓度时, 2,4,6-TCP 的降解受到抑制。水中 2,4,6-三氯酚在 UV/H₂O₂ 作用下主要发生脱氯反应, 生成二氯邻二苯酚或二氯对二苯酚, 未得到彻底矿化。

关键词: 2,4,6-三氯酚; UV/H₂O₂; 降解; 反应动力学

中图分类号: TU 991.2

文献标志码: A

文章编号: 1672-7207(2013)03-1262-07

UV/H₂O₂ photochemical degradation of 2,4,6-trichlorophenol

GAO Naiyun¹, ZHU Shumin¹, MA Yan¹, RONG Wenlei², ZHOU Shengdong², LU Naxin²

- (1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;
2. Wuxi Water Supply General Company, Wuxi 214031, China)

Abstract: The degradation of 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP) by UV/H₂O₂ in aqueous solutions was investigated. The effects of H₂O₂ dosage, pH, cations, anions, tert-butanol and humic acid on the removal of 2,4,6-TCP were evaluated and the mechanism for oxidation of 2,4,6-TCP by UV/H₂O₂ was analyzed by using LC-HESI-MS-MS. The results indicate that the UV-H₂O₂ degradation of 2,4,6-TCP well follows pseudo first order kinetics. The removal of 2,4,6-TCP and reaction rate can be enhanced by increasing H₂O₂ dosage. When the dosage of H₂O₂ is 10 mmol/L, the reaction rate constant K reaches $0.109\ 4\ \text{min}^{-1}$. The pH value of the solution greatly influences the 2,4,6-TCP degradation and the degradation performs well in acid condition. Irons in water have a significant influence on the 2,4,6-TCP degradation by UV/H₂O₂. CO_3^{2-} inhibits the 2,4,6-TCP degradation significantly, however, Fe^{3+} exhibits an obvious promoting effects on 2,4,6-TCP degradation. A majority of 2,4,6-TCP transforms into dichlorocatechol or dichlorohydroquinone without complete mineralization.

Key words: 2,4,6- trichlorophenol; UV/H₂O₂; degradation; reaction kinetics

收稿日期: 2012-03-21; 修回日期: 2012-05-28

基金项目: 国家科技重大专项(2008ZX07421-002); 住房和城乡建设部研究开发项目(2009-K7-4)

通信作者: 马艳(1986-), 女, 江苏宜兴人, 博士研究生, 从事水处理理论与技术研究; 电话: 021-65988099; E-mail: my041203@126.com

2,4,6-三氯酚(2,4,6-TCP)是一种氯酚类化合物,广泛应用于油漆、医药、农药、木材、纸浆等制造业,该物质易溶于水,25℃溶解度为0.434 g/L^[1],能广泛存在于各类水体中,并通过食物链富集。有研究发现:三氯酚具有三致效应和遗传毒性^[2],对人类健康造成巨大威胁,因此,近年来,水中2,4,6-TCP的去除已成为环境领域的热点之一。2,4,6-TCP具有稳定的C—Cl键,Cl原子和羟基之间的独特位置关系使2,4,6-TCP结构稳定,不易被生物降解^[3],传统工艺和生物作用不能对其达到较好的去除效果。去除三氯酚的方法主要分为物理和化学2类,物理方法包括活性炭吸附^[4]、膜分离技术^[5]等,该方法只是将水中的三氯酚从水相转移至另一相,并没有彻底降解污染物,容易造成二次污染;化学方法,尤其是各种高级氧化(AOP)技术,如超声辐照^[6]、臭氧氧化^[7]、紫外光解等,能有效去除水中三氯酚,此外,多种AOP技术的联用可大大提高氯酚类物质的去除效果^[8]。本文作者分析了UV/H₂O₂工艺对2,4,6-TCP的去除效果和降解机理,以期与实际应对水源水2,4,6-TCP污染提供有效的理论依据和技术指导。

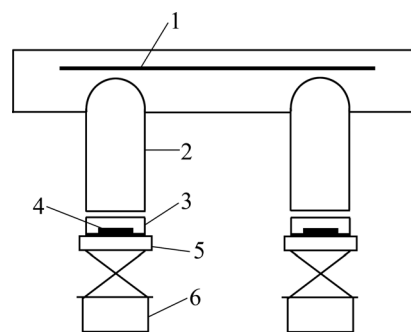
1 材料与方法

1.1 试验材料

2,4,6-TCP(纯度>98%)购自美国Sigma-Aldrich公司,用去离子水配制成质量浓度为100 mg/L的储备液,使用时根据需要进行稀释。双氧水(分析纯,质量分数为30%)购自阿拉丁(Aladdin)试剂集团有限公司。调节反应液pH所用溶液采用浓盐酸和NaOH固体(分析纯)配制。流动相甲醇、乙腈为HPLC级(Sigma-Aldrich),冰醋酸为优级纯。试验所用其他药剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司(SCRC)。

1.2 试验方法与装置

采用UV/H₂O₂工艺去除水中2,4,6-TCP,分别进行不同H₂O₂投加量、不同反应pH、不同阴离子(Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻)、不同阳离子(Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Fe³⁺)以及投加叔丁醇、腐植酸的对照试验,在不同时刻取样,并在水样中加入适量0.1 mol/L的Na₂S₂O₃溶液终止反应。利用高效液相色谱仪对水样中2,4,6-TCP浓度进行测定。自制反应装置见图1,所用紫外灯管为Philips公司生产,功率为75 W,额定工作电压为220 V,紫外灯主波长为254 nm,光强为142 μW/cm²。



1—紫外灯管;2—灯筒;3—培养皿;4—磁力搅拌器转子;
5—磁力搅拌器;6—支墩

图1 反应装置示意图

Fig.1 Schematic description of reactor

1.3 2,4,6-TCP 分析方法

2,4,6-TCP 浓度采用高效液相色谱仪(岛津LC-2010AHT)测定,色谱柱采用 shim-pack VP-ODS 色谱柱(长度×直径为250 mm×4.6 mm),流动相中甲醇与水(水中含1%乙酸)的体积比为V(甲醇):V(水)=80:20,流动相流速为1.0 mL/min,色谱柱柱温40℃,检测波长289 nm。

利用高效液相色谱(Waters e2695 Separation Module)/质谱(Thermo Finnigan TSQ Quantum 型)对UV/H₂O₂工艺降解2,4,6-TCP的生成产物进行分析。色谱柱为C18柱(Thermo Scientific Hypersil GOLD,长度×直径为100 mm×2.1 mm),流动相为乙腈(CH₃CN)(A相)与0.1%(质量分数)的甲酸(HCOOH)溶液(B相),采用梯度洗脱模式,0~5 min,流动相体积比维持在V(A):V(B)=5:95,之后10 min A相不断增加直至V(A):V(B)=90:10,并维持3 min,最后5 min,流动相体积比返回至V(A):V(B)=5:95,检测时间共23 min。流动相流速300 μL/min,柱温40℃,进样量为10 μL。质谱电离源为加热型电喷雾电离负源(H-ESI),电喷雾电压为3.5 kV,鞘气(N₂)压力为0.28 MPa,辅助气(N₂)压力为0.07 MPa,离子传输毛细管温度为300℃。

2 结果与讨论

2.1 H₂O₂ 投加量的影响

2,4,6-TCP 初始质量浓度为5.0 mg/L,通过投加浓度分别为0,0.5,1.0,2.0,5.0,10.0 mmol/L的H₂O₂,研究H₂O₂投加量对UV/H₂O₂降解2,4,6-TCP的影响。图2所示为不同H₂O₂投加量条件下2,4,6-TCP的光降解拟一级动力学曲线,图中ρ₀和ρ分别代表水中

2,4,6-TCP 的初始和不同时刻的质量浓度。由图 2 可知:UV/H₂O₂对 2,4,6-TCP 的降解过程符合拟一级反应动力学模型。不同 H₂O₂投加量条件下 2,4,6-TCP 的光降解拟一级动力学参数见表 1。结果表明,随着 H₂O₂投加量增大,2,4,6-TCP 的降解速率迅速升高,当 H₂O₂投加量为 10 mmol/L 时,反应速率常数 K 达到 0.109 4 min⁻¹,反应 45 min 后,2,4,6-TCP 基本降解完全。这是由于 H₂O₂在 UV 辐射下产生具有强氧化能力的·OH,增大 H₂O₂投加量导致更多·OH 产生,从而提高反应速率。但有研究指出:过量的 H₂O₂对·OH 存在捕获作用^[9],具体过程见式(1),生成的 HO₂·氧化性弱于·OH^[10],会导致 2,4,6-TCP 降解速率降低。本试验条件下没有出现抑制现象,说明试验投加的 H₂O₂未过量,实际工艺中 H₂O₂的最佳投量须根据具体客观工艺条件进行试验确定。

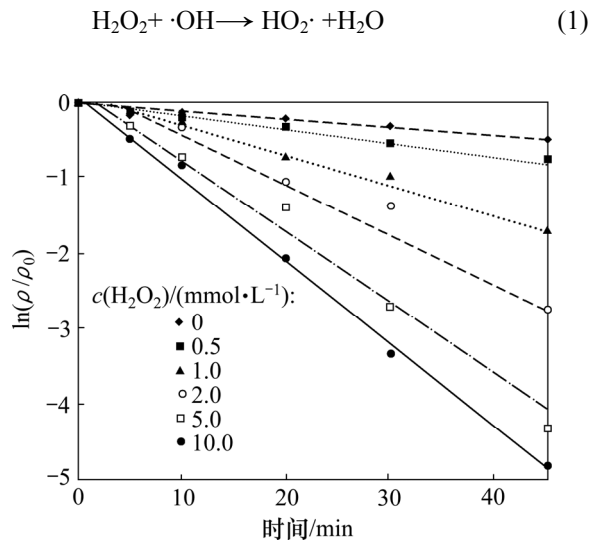


图 2 H₂O₂投加量对 UV/H₂O₂降解 2,4,6-TCP 的影响
Fig.2 Effect of dosage of H₂O₂ on degradation of 2,4,6-TCP by UV/H₂O₂ process

表 1 不同 H₂O₂投加量下 2,4,6-TCP 降解的拟一级动力学模型拟合参数

Table 1 Degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different dosages of H ₂ O ₂		
H ₂ O ₂ 投加量/(mmol·L ⁻¹)	K/min^{-1}	R^2
0.0	0.010 2	0.994 6
0.5	0.018 6	0.985 1
1.0	0.040 3	0.989 8
2.0	0.066 3	0.978 6
5.0	0.093 7	0.991 4
10.0	0.109 4	0.996 2

注: R^2 为线性相关系数。

2.2 pH 的影响

配制相同浓度的 2,4,6-TCP 反应液,初始质量浓度为 5.0 mg/L, H₂O₂投加量为 1 mmol/L,研究反应液不同 pH(3.36, 5.56, 6.86, 8.92, 10.64)对 UV/H₂O₂降解 2,4,6-TCP 的影响。试验结果如图 3 和表 2 所示。结果表明,随着反应液 pH 增加,反应速率降低。这是由于 H₂O₂在碱性条件下易电离,不稳定,主要以 HO₂⁻形式存在,可以大量消耗·OH,有研究表明^[9],HO₂⁻消耗·OH 的速度比 H₂O₂要高 2 个数量级,具体过程见式(2)和(3),·OH 的减少使得 2,4,6-TCP 降解速率降低。而酸性条件下 H⁺的存在能阻止 H₂O₂分解,氧化效率较高。

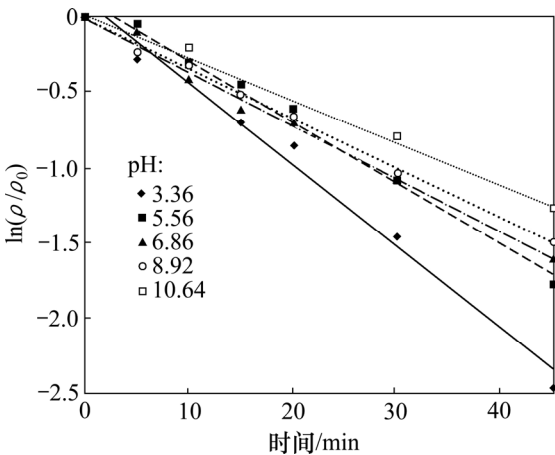
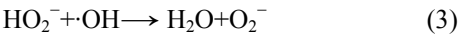
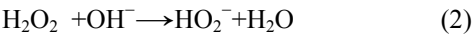


图 3 pH 对 UV/H₂O₂降解 2,4,6-TCP 的影响
Fig.3 Effect of pH on degradation of 2,4,6-TCP by UV/H₂O₂ process

表 2 不同 pH 条件下 2,4,6-TCP 降解的拟一级动力学模型拟合参数

Table 2 Degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different pH		
反应液初始 pH	K/min^{-1}	R^2
3.36	0.054 2	0.982 2
5.56	0.040 3	0.989 8
6.86	0.035 9	0.990 6
8.92	0.033 1	0.995 3
10.64	0.028 3	0.985 7

2.3 阴离子的影响

2,4,6-TCP 初始质量浓度为 5.0 mg/L, H₂O₂投加

量为 1 mmol/L, 溶液中分别投加浓度均为 1 mmol/L 的 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 和 CO_3^{2-} , 试验结果如图 4 和表 3 所示。结果表明, 5 种阴离子对 2,4,6-TCP 的 UV/ H_2O_2 降解均体现抑制作用, 其中 CO_3^{2-} 的抑制作用最为明显。 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 都是 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂, HCO_3^- 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 也会消耗 H_2O_2 , 具体过程见反应式(4)~(7), 从而降低 UV/ H_2O_2 工艺的氧化效率。有研究发现, CO_3^{2-} 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率远远高于比 HCO_3^- , 从而 CO_3^{2-} 对 UV/ H_2O_2 体系降解 2,4,6-TCP 的抑制作用大于 HCO_3^- [11]。 NO_3^- 本身对不饱和键具有亲电作用, 紫外照射时可光解产生 $\cdot\text{OH}$, 但同时因其在紫外光区有较强的吸收作用(内在惰性滤层作用), 妨碍光线有效通过溶液, 降低了 H_2O_2 光解产生 $\cdot\text{OH}$ 的效率, 通常 NO_3^- 的惰性滤层作用比产生 $\cdot\text{OH}$ 的作用强 [12]。另有研究表明, NO_3^- 对 UV/ H_2O_2 工艺的影响与其在溶液中的浓度有很大关系 [13], 本试验中 NO_3^- 浓度对 UV/ H_2O_2 降解整体表现为抑制作用。水中 Cl^- 和

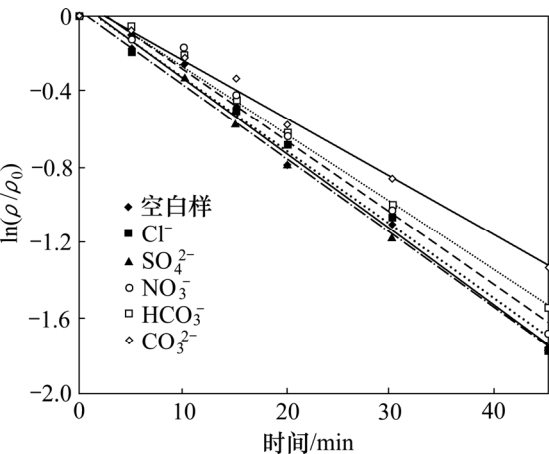
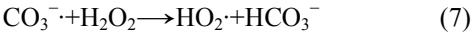
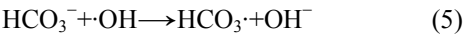
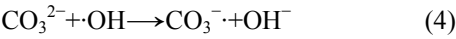


图 4 不同阴离子对 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 的影响
Fig.4 Effect of anions on degradation of 2,4,6-TCP by UV/ H_2O_2 process

表 3 不同阴离子条件下 2,4,6-TCP 降解的拟一级动力学模型拟合参数

Table 3 Degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) in presence of different anions		
阴离子	K/min^{-1}	R^2
空白样	0.040 3	0.989 8
Cl^-	0.039 3	0.989 6
SO_4^{2-}	0.039 5	0.998 6
NO_3^-	0.038 3	0.986 1
HCO_3^-	0.035 7	0.992 7
CO_3^{2-}	0.030 9	0.992 3

SO_4^{2-} 对反应的影响较复杂, 在 UV 照射下可能产生一定量的 $\cdot\text{OH}$, 同时也会消耗一部分 $\cdot\text{OH}$, 离子浓度在一定范围内可以提高反应速率, 超过范围则对反应速率用抑制作用 [11], 在本试验条件下, 1 mmol/L 的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对反应略有抑制作用。



2.4 阳离子的影响

2,4,6-TCP 初始质量浓度为 5.0 mg/L, H_2O_2 投加量为 1 mmol/L, 向反应液中分别投加浓度均为 1 mmol/L 的 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , 研究不同阳离子对 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 的影响, 试验结果如图 5 和表 4 所示。由图 5 可知: Mg^{2+} , Ca^{2+} 和 Mn^{2+} 对 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 影响不明显, Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 对反应

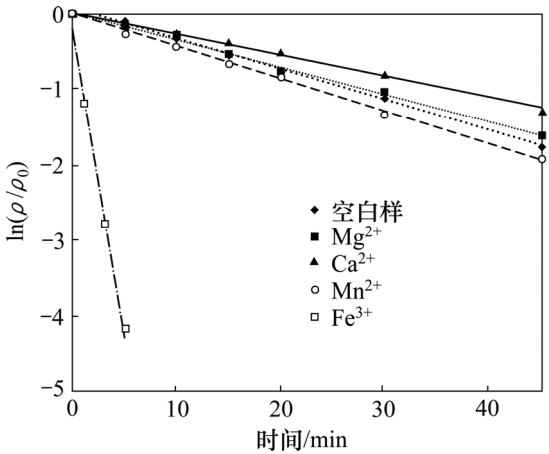


图 5 水中阳离子对 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 的影响
Fig.5 Effect of cations on degradation of 2,4,6-TCP by UV/ H_2O_2 process

表 4 不同阳离子条件下 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 的拟一级动力学模型拟合参数

Table 4 Degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) in presence of different cations		
阳离子	K/min^{-1}	R^2
空白样	0.040 3	0.989 8
Mg^{2+}	0.036 1	0.994 5
Ca^{2+}	0.027 9	0.995 7
Mn^{2+}	0.042 5	0.997 2
Fe^{3+}	0.813 0	0.989 6

呈抑制作用, Mn^{2+} 对反应略有促进。 Fe^{3+} 的加入则明显促进了降解。这可能是因为 Fe^{3+} 在 H_2O_2 体系中产生类 Fenton 反应,同时 UV 辐照会提高类 Fenton 反应的氧化能力,促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,具体过程见反应式(8)和(9),从而提高 2,4,6-TCP 的去除率。



2.5 叔丁醇的影响

2,4,6-TCP 初始质量浓度为 5.0 mg/L, H_2O_2 投加量为 5 mmol/L, 叔丁醇投加量分别为 0, 1, 2, 3 mmol/L, 研究投加不同浓度的叔丁醇对 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 的影响, 试验结果如图 6 和表 5 所示。结果表明, 叔丁醇对 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 有明显抑制作用, 叔丁醇投加量越大, 抑制效果越明显。这主要是由于叔丁醇作为一种有效的 $\cdot\text{OH}$ 抑制剂, 对 $\cdot\text{OH}$ 有强烈的捕捉作用, 高级氧化反应过程中, 叔丁醇优先与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应, 生成了具有高度选择性和惰性的中间产物, 从而终止了自由基链反应, 阻碍了 $\cdot\text{OH}$ 与有

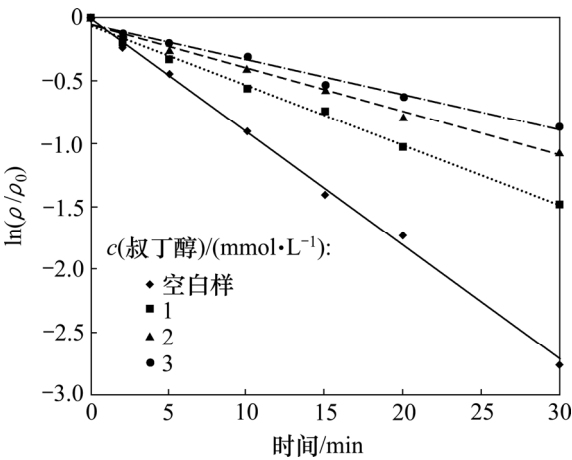


图 6 投加叔丁醇对 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 的影响
Fig.6 Effect of concentration of tert-butanol on degradation of 2,4,6-TCP by UV/ H_2O_2 process

表 5 不同叔丁醇投加量条件下 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 的拟一级动力学模型拟合参数

Table 5 Degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different concentrations of tert-butanol		
叔丁醇投加量/(mmol·L ⁻¹)	K/min^{-1}	R^2
0	0.093 7	0.991 4
1.0	0.047 1	0.994 6
2.0	0.034 5	0.993 9
3.0	0.027 8	0.986 7

机物的反应, 导致 2,4,6-TCP 降解反应速率大幅度降低^[14]。

2.6 腐殖酸的影响

腐殖酸是水体中有机物的主要组成部分, 分子结构复杂, 会对有机物的氧化过程产生复杂的影响。试验通过投加不同浓度的腐殖酸, 研究腐殖酸对 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 的影响。试验中采用的 2,4,6-TCP 初始质量浓度为 5.0 mg/L, H_2O_2 投加量为 5 mmol/L, 腐殖酸投加量分别为 0, 1.0, 2.5, 5.0 mg/L, 试验结果如图 7 和表 6 所示。结果表明, 低质量浓度的腐殖酸(1 mg/L)有利于 2,4,6-TCP 的降解, 而随着腐殖酸投加量的增加, 2,4,6-TCP 的降解速率降低。腐殖酸在光化学作用下会生成水合电子, 可与水中溶解氧反应生成超氧负离子自由基($\text{O}_2\cdot^-$), 进而结合水体中的氧离子生成 H_2O_2 , 促进光降解反应的进行^[15]。当腐殖酸投加量变大时, 反应液的颜色相应增加, 影响光降解效率, 同时腐殖酸更易捕获水中 $\cdot\text{OH}$, 与 2,4,6-TCP 产生竞争效应, 使 UV/ H_2O_2 对 2,4,6-TCP 降解过程受到抑制。

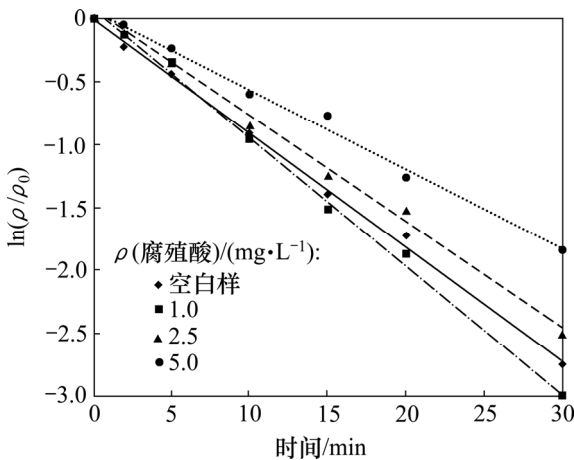


图 7 投加腐殖酸对 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 的影响
Fig.7 Effect of concentration of humic acid on degradation of 2,4,6-TCP by UV/ H_2O_2 process

表 6 不同腐殖酸投加量条件下 UV/ H_2O_2 降解 2,4,6-TCP 的拟一级动力学模型拟合参数

Table 6 Degradation parameters of kinetics models (pseudo first order) under different concentrations of humic acid		
腐殖酸投加量/(mg·L ⁻¹)	K/min^{-1}	R^2
0	0.093 7	0.991 4
1.0	0.100 9	0.996 3
2.5	0.084 2	0.992 8
5.0	0.062 7	0.991 9

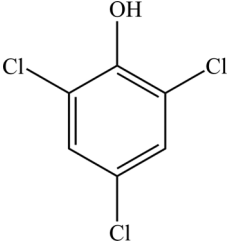
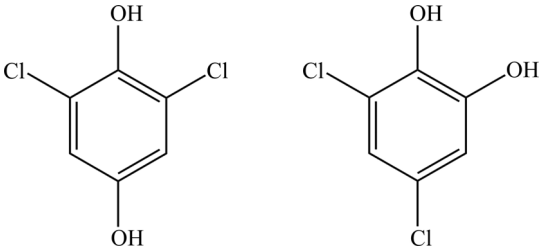
2.7 UV/H₂O₂ 降解 2,4,6-TCP 的产物分析

利用 LC-HESI-MS-MS 对 UV/H₂O₂ 降解 2,4,6-TCP 的产物进行分析, 并对反应氧化途径进行分析推测。表 7 所示为 UV/H₂O₂ 工艺降解 2,4,6-TCP 的主要产物。结果表明, UV/H₂O₂ 降解水中 2,4,6-TCP 生成的产物主要是质核比为 177, 179, 181 的物质。2,4,6-TCP 的质核比由于氯原子存在同位素而呈现为 195, 197, 199, 主要产物的质荷比较 2,4,6-TCP 的少 18, 由此推断: UV/H₂O₂ 降解 2,4,6-TCP 主要是通过氧化脱氯完

成。UV/H₂O₂ 体系中, 生成的羟基自由基·OH 攻击 2,4,6-TCP 苯环上的一个 C—Cl, 氯原子被氧化脱去生成氯离子, 而 2,4,6-TCP 则形成正电离子, 可以和水中的氢氧根结合, 生成二氯对苯二酚或二氯邻苯二酚, 具体过程见图 8。相关研究也表明, 光催化氧化 2,4,6-TCP 时, 主要发生氧化脱氯过程^[16]。从 2,4,6-TCP 的产物分析可知: UV/H₂O₂ 工艺可以去除水中 2,4,6-TCP, 但反应不彻底, 无法对其完全降解, 达到彻底矿化。

表 7 LC-HESI-MS-MS 检测 UV/H₂O₂ 降解 2,4,6-TCP 主要中间产物(负离子模式)

Table 7 Main fragment ions of reaction intermediates of 2,4,6-TCP degraded by UV/H₂O₂ process identified by LC-HESI-MS-MS (negative ion detection mode)

物质	出峰时间/ min	主要碎片离子 质荷比	分子 质荷比	结构式
2,4,6-三氯苯酚 (2,4,6-TCP)	14.96	36	195	
		159	197	
		96	199	
二氯对苯二酚 或 二氯邻苯二酚	13.13	131	177	
		113	179	
		89	181	

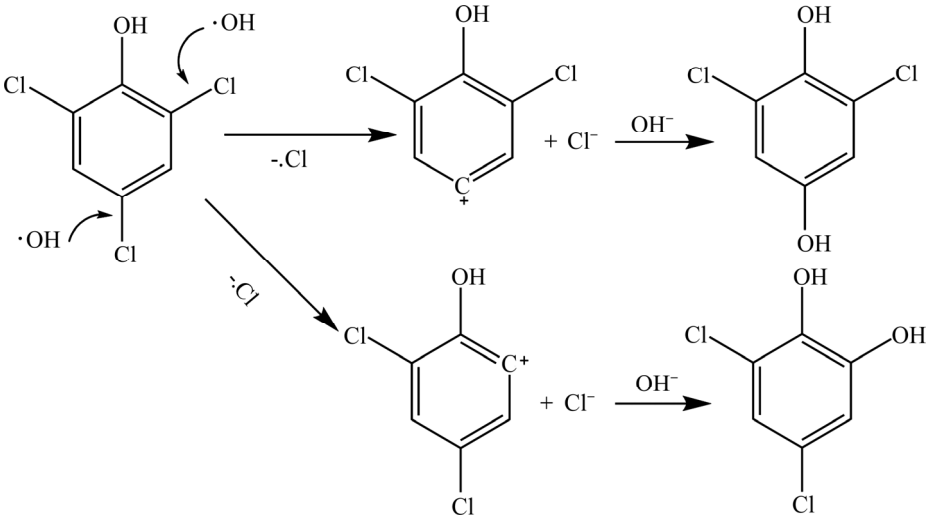


图 8 UV/H₂O₂ 降解 2,4,6-TCP 的反应途径推断

Fig.8 Proposed 2,4,6-TCP degradation pathway by UV/H₂O₂ process

3 结论

(1) UV/H₂O₂ 工艺能有效地降解 2,4,6-TCP, 降解效果受 H₂O₂ 投加量、pH、不同阴离子、阳离子的影响。在相同条件下, 随着 H₂O₂ 投加量的增大, 2,4,6-TCP 降解速率增大; 反应液 pH 降低, 2,4,6-TCP 降解效果提高; Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻ 对 2,4,6-TCP 的降解存在抑制作用, 其中 CO₃²⁻ 影响最大。常见阳离子中, Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 对 2,4,6-TCP 的 UV/H₂O₂ 降解反应有抑制作用, Mn²⁺ 和 Fe³⁺ 的加入对降解反应有正向促进作用, 其中 Fe³⁺ 的促进效果显著。叔丁醇对 2,4,6-TCP 的 UV/H₂O₂ 降解有抑制作用, 其浓度越大抑制效果越明显。腐殖酸对 2,4,6-TCP 降解的影响较复杂。腐殖酸在低浓度时, 促进 2,4,6-TCP 降解反应的进行; 高浓度时, 2,4,6-TCP 的降解受到抑制。

(2) UV/H₂O₂ 降解 2,4,6-TCP 主要是通过氧化脱氯完成。在羟基自由基·OH 作用下, 2,4,6-TCP 上的一个氯原子被氧化脱去并被羟基取代, 生成二氯对苯二酚或二氯邻苯二酚, 无法得到彻底矿化, 需要在 UV/H₂O₂ 工艺基础上进一步优化改善技术, 使 2,4,6-TCP 矿化完全。

参考文献:

- [1] Czaplicka M. Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment[J]. *Science of the Total Environment*, 2004, 322(1/2/3): 21–29.
- [2] Collins J J, Bodner K, Aylward L L, et al. Mortality rates among trichlorophenol workers with exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin[J]. *American Journal of Epidemiology*, 2009, 170(4): 501–506.
- [3] Wang J L, Qian Y. Microbial degradation of 4-chlorophenol by microorganisms entrapped in carrageenan-chitosan gels[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(13): 3109–3117.
- [4] 詹健, 朱冬梅, 刘振中. 表面改性活性炭去除水中 2,4,6-三氯酚的实验[J]. *重庆大学学报*, 2011, 34(7): 120–124.
ZHAN Jian, ZHU Dongmei, LIU Zhenzhong. The experiment on surface modification activated carbon for the removal of 2,4,6-trichlorophenol from water[J]. *Journal of Chongqing University*, 2011, 34(7): 120–124.
- [5] 孙亚锡, 沙布, 王晓东, 等. 膜生物反应器去除原水中微量 2,4,6-三氯酚的研究[J]. *水处理技术*, 2007, 33(12): 42–45.
- [6] SUN Yaxi, Sagbo O, WANG Xiaodong, et al. Removal of trace from surface water by membrane bioreactor [J]. *Technology of Water Treatment*, 2011, 34(7): 120–124.
- [7] Pandit A B, Gogate P R, Mujumdar S. Ultrasonic degradation of 2:4:6 trichlorophenol in presence of TiO₂ catalyst[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, 33(12): 42–45.
- [8] Huang W J, Fang G C, Wang C C. A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2,4,6-trichlorophenol in water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 260(1/2/3): 45–51.
- [9] Trapido M, Hirvonen A, Veressina Y, et al. Ozonation, ozone/UV and UV/H₂O₂ degradation of chlorophenols[J]. *Ozone-Science & Engineering*, 1997, 19(1): 75–96.
- [10] Crittenden J C, Hu S M, Hand D W, et al. A kinetic model for UV/H₂O₂ process in a completely mixed batch reactor[J]. *Water Research*, 1999, 33(10): 2315–2328.
- [11] Perez M, Torrades F, Garcia-Hortal J A, et al. Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2002, 36(1): 63–74.
- [12] Liao C H, Gurol M D. Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen-peroxide[J]. *Environmental Science and Technology*, 1995, 29(12): 3007–3014.
- [13] 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): 21–29.
- [14] 张文兵, 肖贤明, 傅家谟, 等. 溶液中阴离子对 UV/H₂O₂ 降解 4-硝基酚的影响[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(4): 108–115.
ZHANG Wenbing, XIAO Xianming, FU Jiamo, et al. Effect of anions in aqueous solution on the degradation of 4-nitrophenol by UV/H₂O₂ process[J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(4): 108–115.
- [15] Ma J, Graham N J D. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: Influence of radical scavengers[J]. *Water Research*, 2000, 34(15): 3822–3828.
- [16] 潘晶, 郝林, 张阳, 等. 溶液中阴离子和腐殖酸对 UV/H₂O₂ 降解 2,4-二氯酚的影响[J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(7): 487–494.
Pan Jing, HAO Lin, ZHANG Yang, et al. Effects of anions and humic acid on UV/H₂O₂ oxidation of 2,4-DCP[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2007, 29(7): 487–494.
- [17] Konstantinos C C, Eleni S, Maria L, et al. Mechanism of catalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol by a Fe-porphyrin catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 101(3/4): 417–424.

(编辑 赵俊)