

## 论述与研究

# 超声—过氧化氢技术降解水中 4 - 氯酚

陈伟<sup>1</sup>, 范瑾初<sup>1</sup>, 陈玲<sup>1</sup>, 钱梦禄<sup>2</sup>

(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. 同济大学 声学研究所, 上海 200092)

**摘要:** 研究了超声及超声—过氧化氢联合技术降解 4 - 氯酚的效果, 详细探讨了影响超声降解 4 - 氯酚效率的因素: 声强、溶液 pH 值、4 - 氯酚的初始浓度和自由基清除剂。4 - 氯酚的超声降解机理以自由基氧化为主, 超声—过氧化氢联合技术对水中 4 - 氯酚的降解率和 TOC 的去除率均比单独采用超声处理的效果好。

**关键词:** 超声; 过氧化氢; 降解; 4 - 氯酚

**中图分类号:** TU991.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4602(2000)02 - 0001 - 04

## Study on Degradation of p-chlorophenol in Aqueous Solution by Ultrasound - Hydrogen Peroxide Technology

CHEN Wei<sup>1</sup>, FAN Jin-chu<sup>1</sup>, CHEN Ling<sup>1</sup>, QIAN Meng-lu<sup>2</sup>

(1. State Key Lab. of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji Univ., Shanghai 200092, China; 2. Institute of Acoustics, Tongji Univ., Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The degradation effect of p-chlorophenol in aqueous solution by ultrasound-hydrogen peroxide technology and the major affecting factors such as the sound intensity, pH value of the solution, initial concentration and free radicals scavenger were studied in this paper. The results showed that the degradation mechanism was mainly based on the free radicals oxidation and that ultrasound-hydrogen peroxide technology was superior to ultrasound irradiation alone in degrading p-chlorophenol and TOC.

**Key words:** ultrasound; hydrogen peroxide; degradation; p-chlorophenol

频率在 15 kHz 以上的超声波辐照溶液会引起许多化学变化,称为超声空化效应。90 年代初开始利用超声空化效应降解水体中有机污染物,因其技术简便、高效而逐渐受到国外研究人员的关注,而我国这方面的研究才刚刚起步。

氯酚类有机物是美国环保局重点控制的 129 种污染物之一,我国也将氯酚列在重点污染物的黑名单之中<sup>[1]</sup>。在给水处理中,用常规工艺和生物处理

难以降解,尤其在单氯酚中,4 - 氯酚更难以降解。

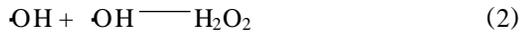
### 1 原理及试验装置

#### 1.1 基本原理

超声空化是液体中的一种极其复杂的物理化学现象,液体中的微小泡核在超声波作用下被激化,表现为泡核的振荡、生长、收缩及崩溃等一系列动力学过程。气泡快速崩溃伴随着气泡内蒸气相绝热加热,产生 5 000 K 左右的瞬时高温和几十兆帕的瞬时

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59738150)

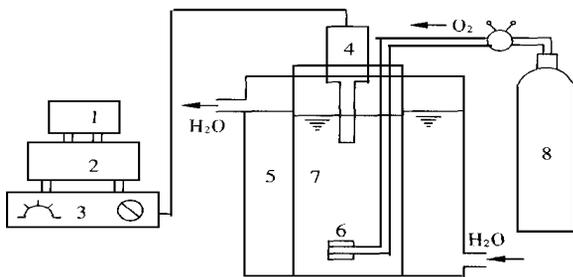
高压<sup>[2]</sup>。进入空化泡中的水蒸气在高温和高压下发生分裂及链式反应,产生氢氧自由基(OH),OH又可结合生成过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),反应式如下:



同时,空化泡崩溃产生冲击波和射流,使·OH和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>进入整个溶液中。对于溶液中的有机物,声化学反应包含热解反应和氧化反应两种类型:疏水性、易挥发的有机物可进入空化泡内进行类似燃烧化学反应的热解反应;亲水性、难挥发的有机物在空化泡气液界面上或进入本体溶液中同空化产生的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和·OH进行氧化反应。

### 1.2 试验装置

试验装置如图1所示。



1. 示波器 2. 波段调节器 3. UG- 超声信号源 4. 钛探头  
5. 恒温水槽 6. 砂心布气器 7. 石英玻璃反应器 8. 氧气钢瓶

图1 超声降解4-氯酚试验装置图

反应设备主要为探头式超声发生器(中国科学院声学研究所研制,频率为18 kHz,电功率0~150 W可调,钛探头直径24 mm),玻璃反应器(有效容积150 mL)。试验用4-氯酚为化学纯试剂(上海试剂二厂,含量99%),用Millipore去离子水配制成不同浓度的反应液,反应液体积100 mL,钛探头插入反应液面下约2 cm,恒温水槽控制反应系统温度在(30 ±2) °C左右,氧气连续曝气至反应器内,保

表1 不同组合工艺对4-氯酚的降解效果比较

降解工艺	降解时间 t (min)	4-氯酚去除率 (%)	TOC去除率 (%)	一级反应速率常数 K (10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )
单独超声	240	36.2	12.0	1.9
单独 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.5 mL)	240	20	23.3	非一级反应
超声—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.5 mL)	240	83.5	60.0	6.7
超声—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1.0 mL)	240	75.1		5.7
超声—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5.0 mL)	240	49.2		非一级反应
超声—H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.5 mL)—FeSO <sub>4</sub> (100 mg/L)	240	100(60 min)	90.5	非一级反应

注 4-氯酚溶液初始浓度 38.34 mg/L,初始 TOC 21.78 mg/L,初始 pH 用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节为 3.0,超声声强为 6.19 W/cm<sup>2</sup>。

持溶液处于氧气饱和状态。

### 1.3 测定项目和方

#### 声功率和声强的测定

利用激光干涉仪来测定超声发生器的声功率。利用激光干涉仪不仅可以测定辐射声源的表面位移振幅(或振速振幅),而且对整个辐射声场没有任何干扰。这样,根据声源的辐射阻,就可以由测得的声源表面位移(振速)来确定辐射声功率。试验定量测得该超声发生器的声功率为对应电功率的0.4倍,即 P<sub>声</sub> = 0.4 P<sub>电</sub>。

#### 声致自由基的测定

试验采用Jana<sup>[3]</sup>提出的化学计量法,即用Fricke溶液[Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(1 mmol/L),H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.4 mol/L)和NaCl(1 mmol/L)]定量测定·OH自由基产率。测出该超声发生器在三种不同的电功率35、70和135 W(对应声功率分别为14、28和54 W)下的声强依次为3.10、6.19和11.94 W/cm<sup>2</sup>,·OH自由基产率依次为2.72、4.48和4.54 μmol/min。

#### 4-氯酚和 TOC 测定

本试验采用HPLC和TOC两种测试手段来评价不同试验参数条件下超声及超声—过氧化氢联合技术对4-氯酚的降解效果,重点研究超声声强、溶液pH值、4-氯酚的初始浓度和自由基清除剂等条件变化对4-氯酚降解效果的影响。在降解过程中每隔一定时间取水样1 mL,并经0.22 μm微孔滤膜过滤,用HPLC进行定性、定量分析。水样TOC的变化用岛津公司TOC分析仪定量分析,量程设为×1挡,进样体积10 μL。

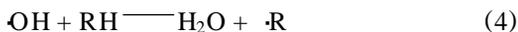
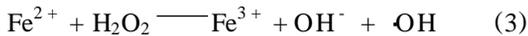
### 2 试验结果与分析

#### 2.1 4-氯酚在不同处理技术下的降解效果

用超声、超声—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和超声—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>—FeSO<sub>4</sub>技术分别处理水样,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为30%分析纯试剂,试验结果见表1。

从表 1 可见,单独超声辐照无论是对 4-氯酚的去除,还是对溶液 TOC 的降解均较低,经过 4 h 的处理,4-氯酚降解 36.2%,TOC 降解 12%。超声辐照和过氧化氢结合则具有明显的优越性,超声—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(0.5 mL)工艺表现出超声辐照与过氧化氢化学氧化的协同作用,经 4 h 处理,4-氯酚的降解效果为 83.5%,TOC 降解 60%,均高于两种工艺单独降解之和。但是超声—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>工艺的降解效果并不随 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量的增加而增大,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量增大到 5 mL 时效果反而大大降低,其原因有待进一步深入研究。

在超声—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(0.5 mL)工艺基础上再向反应液中投加 100 mg/L FeSO<sub>4</sub>,进一步提高了 4-氯酚的降解效果,其中经 1 h 降解,4-氯酚在溶液中不能检测出来,TOC 降解 88.5%;经 4 h 降解,TOC 降解高达 90.5%,接近完全无机化。这可能是由于投加 FeSO<sub>4</sub>后 FeSO<sub>4</sub>可以同溶液中的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>发生 Fenton 反应,生成更多的·OH,有机物同·OH 反应生成有机物基团,有利于有机物的进一步降解,见式(3)和式(4)。



## 2.2 超声降解技术的影响因素

### 2.2.1 声强对降解 4-氯酚的影响

调节超声发生器声强分别为 3.10、6.19 和 11.94 W/cm<sup>2</sup>,进行声强对 4-氯酚的降解效果研究。超声辐照时间 240 min,4-氯酚初始浓度为 30 mg/L,初始 pH 值为 6.7,充氧曝气。图 2 给出了 4-氯酚的残留率随声强的变化曲线。

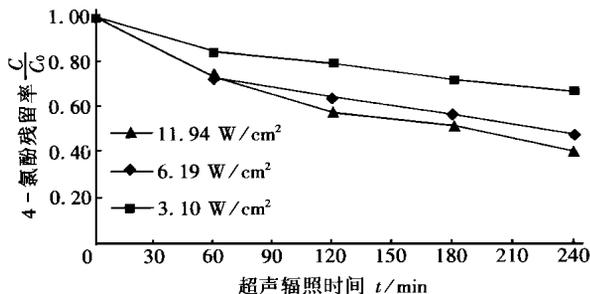


图 2 不同声强对降解 4-氯酚效果的影响

从图 2 可见,4-氯酚的超声辐照降解率随声强的增加而增大。在声强 3.10、6.19 和 11.94 W/cm<sup>2</sup>条件下,经 240 min 超声辐照,4-氯酚降解率分别

为 32.1%、51.8% 和 57.5%,并且 4-氯酚的降解均遵从一级反应,一级反应动力学速率常数  $K$  分别为  $1.9 \times 10^{-3}$ 、 $2.8 \times 10^{-3}$  和  $3.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。但是在声强为 11.94 W/cm<sup>2</sup>条件下,降解率比为 6.19 W/cm<sup>2</sup>时增加不大,且超声发生器发热很严重,探头表面空化腐蚀明显,故在以下试验中均使用 6.19 W/cm<sup>2</sup>声强。

### 2.2.2 pH 值对 4-氯酚降解效果的影响

4-氯酚溶液初始浓度 36.50 mg/L,溶液初始 pH 值用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH 调节为 2.4、6.7 和 11.0,反应时间 240 min,其他条件同上。图 3 给出了以氧气作为饱和气体,pH 值对超声辐照 4-氯酚降解率的影响。

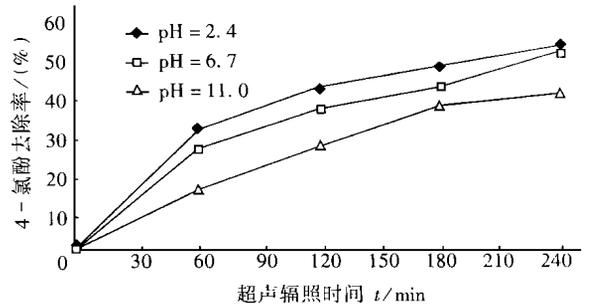


图 3 溶液 pH 值对降解 4-氯酚效果的影响

从图 3 可见,pH 为 2.4 条件下,经 1 h 超声辐照,4-氯酚的降解率便达到 31.7%,是 pH 为 11.0 条件下(15.3%)的两倍。可见,低 pH 值有利于 4-氯酚的超声辐照降解。这是因为溶液 pH 值影响 4-氯酚在水溶液中的分布形态,4-氯酚在水溶液中的解离常数为  $pK_a = 9.20$ (25)。在 pH 9.2 的溶液中,4-氯酚分子(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>ClOH)占主导;在 pH > 9.2 的溶液中,4-氯酚离子占主导。对于中性和酸性溶液,4-氯酚分子从本体溶液扩散进入空化泡气液界面区域,被空化产生的·OH 自由基氧化,部分 4-氯酚分子甚至可蒸发进入空化泡内直接进行高温热解,从而提高了其降解率。对于碱性溶液,4-氯酚以离子形态存在为主,不能蒸发进入空化泡内,4-氯酚的降解只能发生在空化泡气液界面区域,其降解率较低。吴纯德<sup>[4]</sup>利用超声辐照技术降解苯酚时也发现苯酚溶液的 pH 值对苯酚的降解影响明显,pH 为 3 的苯酚降解速率是 pH 为 5.8~10 的两倍。

### 2.2.3 不同初始浓度下 4-氯酚的降解效果

图 4 给出起始浓度分别为 10.20、38.34 和

100.25 mg/L 的 4-氯酚溶液在  $6.19 \text{ W/cm}^2$  声强下 4-氯酚残余率随处理时间变化的曲线,溶液 pH 值为 6.7,其他条件同上。由图 4 可以看出,相等的处理时间,初始浓度较低的反应溶液 4-氯酚残余率更低,消失速率更快。10.20、38.34 和 100.25 mg/L 3 种不同初始浓度的 4-氯酚溶液经超声辐照 240 min,均呈一级反应动力学,对应一级反应速率常数  $K$  分别为:  $6.5 \times 10^{-3}$ 、 $2.8 \times 10^{-3}$  和  $1.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。

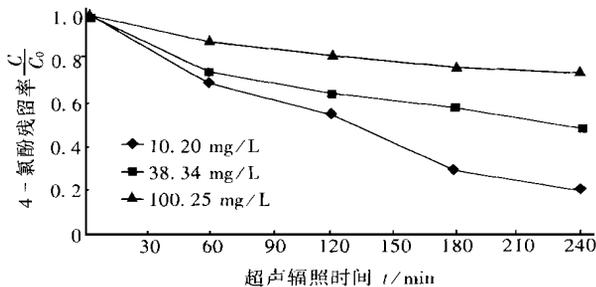


图 4 4-氯酚初始浓度对超声降解效果的影响

#### 2.2.4 自由基清除剂的影响

选择对自由基清除能力较强的正丁醇作为自由基清除剂,考察正丁醇对 4-氯酚降解的影响,4-氯酚溶液初始浓度为 38.44 mg/L, pH 为 3, TOC 为 21.78 mg/L,结果见图 5。

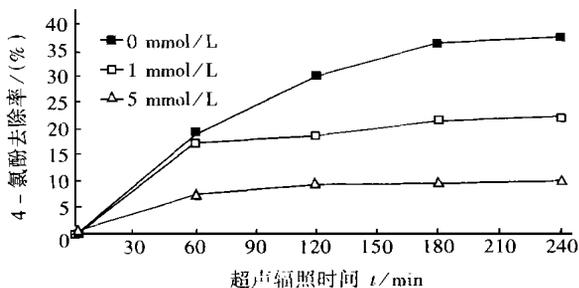


图 5 自由基清除剂对超声降解效果的影响

由图 5 可见,正丁醇对超声降解 4-氯酚有明显的抑制作用,随正丁醇浓度升高,抑制增强。正丁醇浓度分别为 0、1、5 mmol/L 时,240 min 超声处理后 4-氯酚残留率分别为 63.8%、78.7%、90.4%。且投加正丁醇 1 和 5 mmol/L 后,TOC 去除率几乎为 0,而不投加正丁醇 TOC 去除率为 12.0%。

4-氯酚为亲水性、难挥发有机物,超声降解 4-氯酚,提高声强、以氧气饱和和溶液等操作条件可提高  $\cdot\text{OH}$  自由基产率,加快 4-氯酚的声解速度,而一

定量自由基清除剂又可明显抑制 4-氯酚的声解,表明 4-氯酚的超声降解以自由基氧化为主,氧化反应在空化泡气液界面和本体溶液里进行。

### 3 结论

从以上的 4-氯酚超声降解效果和影响因素试验,可以得出如下结论:

单独超声辐照降解 4-氯酚为一级降解反应。

超声降解 4-氯酚时,溶液 pH 值对降解速率影响显著,低 pH 值有利于降解。

降低 4-氯酚溶液的初始浓度,提高声强都能提高超声降解 4-氯酚的速率。

自由基清除剂正丁醇对超声降解 4-氯酚有明显的抑制作用。

超声降解 4-氯酚的机理以  $\cdot\text{OH}$  自由基氧化为主。

单独超声辐照技术,对 4-氯酚的降解率和 TOC 的去除率均不够理想,而超声  $\text{H}_2\text{O}_2$  联合技术大大提高了 4-氯酚的降解率及 TOC 的去除率,但是降解效果并不随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的增加而增大。超声  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.5 mL)  $\text{FeSO}_4$  (100 mg/L) 组合工艺降解效果更好,经 1 h 降解便能将 4-氯酚完全去除。超声辐照和化学氧化结合有着良好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 金相灿. 有机污染物污染化学—有毒有机物污染化学 [M]. 清华大学出版社,1990.
- [2] 冯若,李化茂. 声化学及其应用 [M]. 安徽科学技术出版社,1992.
- [3] Jana A K *et al.* Estimation of hydroxyl free radicals produced by ultrasound in Fricke Solution used as a chemical dosimeter [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1995, (2) :S87.
- [4] 吴纯德. 超声—紫外联合辐照技术降解水中有机物污染物的研究 [D]. 同济大学,1998.

作者简介:陈伟(1973- ),男,四川人,同济大学环境科学与工程学院 97 级博士生。

电话:(021)65986221

E-mail:gniyuil@online.sh.cn

收稿日期:1999-09-27