

# UV/O<sub>3</sub> 氧化邻苯二甲酸二甲酯溶液研究

施银桃, 李海燕, 曾庆福

(武汉科技学院 环境科学研究所, 湖北 武汉 430073)

**摘要:** 邻苯二甲酸二甲酯为环境优先控制污染物。本文采用紫外光 - 臭氧氧化法、单纯紫外光照及单纯臭氧氧化法处理邻苯二甲酸二甲酯废水。结果表明: 单独紫外光照及单独臭氧氧化对邻苯二甲酸二甲酯溶液的 TOC 去除率很低, 紫外光催化臭氧氧化可加速有机物的矿化。UV/O<sub>3</sub> 较单独臭氧氧化 TOC 由单独臭氧氧化的 33% 可提高到 100%。在同样时间条件下, UV/O<sub>3</sub>、单独 O<sub>3</sub>、单独 UV 三者对邻苯二甲酸二甲酯矿化作用由大至小为: UV/O<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>、UV。

**关键词:** 邻苯二甲酸二甲酯; 紫外光; 臭氧氧化; 氧化; 有机碳

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

文章编号: 1009 - 5160 (2003) - 0056 - 04

国内外对环境内分泌干扰物的研究证实, 人类的生殖障碍、发育异常、某些癌症及免疫系统、神经系统疾病与环境内分泌干扰物的效应有关。邻苯二甲酸酯为环境内分泌干扰物中重要的一类, 它的用量大, 使用范围广、接触人口多。目前, 邻苯二甲酸酯已成为环境管理部门主要控制的污染物之一。该类物质易于生物富集, 不易生物降解<sup>[1]</sup>, 传统的絮凝、氯化等法均不易去该类化合物<sup>[2]</sup>, 而生物处理效率较低且处理周期长<sup>[3]</sup>。以前我们采用臭氧氧化邻苯二甲酸二甲酯, 探讨了影响臭氧氧化的各种因素, 发现臭氧氧化对邻苯二甲酸二甲酯溶液的紫外吸收去除率可达 90% 以上, 但 TOC 去除率只有 27% 左右, 即矿化程度并不高<sup>[4]</sup>, 且邻苯二甲酸二甲酯的臭氧氧化首先是侧链先氧化<sup>[5]</sup>。由于催化臭氧氧化技术可加速有机物的矿化。为此, 我们采用紫外光催化臭氧氧化邻苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl phthalate, 以下简称 DMP) 废水。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及药品

UV1100 紫外可见分光光度计、CHYF-12A 型臭氧发生器、PHS-25 精密酸度计、Multi N/C TOC 分析仪, 邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、所用药品均为分析纯。

### 1.2 试验装置

臭氧通过一个玻璃扩散器以分散小气泡形式进入装有 1000ml 水样的 3000ml 石英反应器中进行反应, 过剩的臭氧被引入装有碘化钾的玻璃瓶吸收, 通过控制氧气流量来控制产生的臭氧量。

### 1.3 测试条件

采用逐步稀释法配制一系列已知浓度的邻苯二甲酸酯标准样品, 用 UV1100 紫外可见分光光度计采用标准对照法测定处理前后样品的浓度。

(1) 紫外 (UV) 吸收: 190-400nm 波长扫描, 230nm 定波长测量, 石英比色皿为 1cm; 以  $A_{230nm}$  表示样品在 230nm 处紫外吸收值,  $A_{230nm}\%$  表示溶液在 230nm 处紫外吸收去除率;

(2) TOC: 氧化铯为催化剂, 总碳燃烧管温度为 850, 采用 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 消解, 载气(O<sub>2</sub>)流量 25 l/h, 工作

收稿日期: 2002-10-18

作者简介: 施银桃 (1975-), 女, 硕士, 研究方向: 废水处理。

基金项目: 教育部重点科技攻关项目 (项目编号: 教技司 [2000] 65 号)。

电压: 直流电 230V、50HZ、1000-1400VA, 环境温度 10-35, 分析时间 8min; TOC 表示总有机碳值, TOC%表示 TOC 的去除率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线的建立及邻苯二甲酸二甲酯含量的测定

准确配制浓度分别为 0.5、1、2、4、6、8、10mg/l 的邻苯二甲酸二甲酯水样, 在紫外分光光度计上依次测定 200nm、230nm、276nm 处吸光度。由测量结果知: 当 DMP 浓度超过 5mg/l 时, 200nm 处吸光度大于 1, 以此波长作标准曲线产生的误差会较大, 而 230nm 处吸光度适宜, 因此选择 230nm 处紫外吸光度绘制 DMP 标准工作曲线及回归方程。结果如表 1、2 所示, 其中 C 为溶液浓度(mg/l),  $A_{230nm}$  表示溶液在 230nm 处吸光度。

表 1 邻苯二甲酸二甲酯溶液吸光度与浓度的关系

邻苯二甲酸二甲酯浓度 (mg/l)	0.5	1	2	4	6	8	10
$A_{230nm}$	0.033	0.065	0.126	0.242	0.359	0.473	0.588

表 2 邻苯二甲酸二甲酯线性回归方程及相关系数

波长	线性回归方程	相关系数 R
230nm	$A_{230nm}=0.0583C+0.0072$	0.9999

### 2.2 单独臭氧化对 DMP 的 UV 吸收及 TOC 去除率的影响

DMP 为 160 mg/l, 所有样品均稀释 10 倍后测 UV 吸收, 控制臭氧产量为 2g/h, 样品溶积为 1000ml, 样品初始 TOC=130.2, 初始 A=0.759。

由图 1 可知: 单独臭氧化可使邻苯二甲酸二甲酯溶液的紫外吸收去除率达 90% 以上, 但 TOC 去除率只有 25% 左右, 即矿化程度并不高。

### 2.3 UV/O<sub>3</sub> 对 DMP 的氧化作用

45mg/l 邻苯二甲酸二甲酯溶液 1000ml, 分别进行单独光照、单独臭氧化、UV/O<sub>3</sub> 氧化。控制臭氧产生量为 2g/h, 以 125W 直管形紫外线高压汞灯为光源, 所有样品均稀释 10 倍后测 UV 吸收及 TOC 去除率。

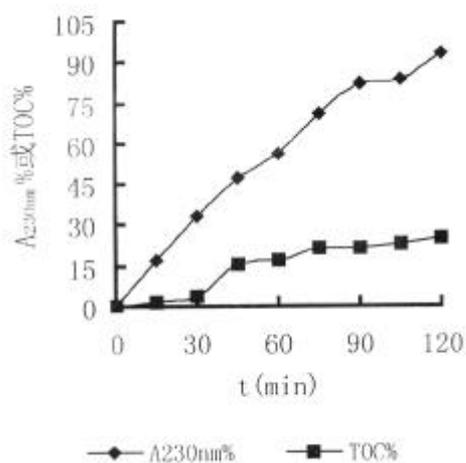


图 1 单独臭氧化对 DMP 的氧化作用

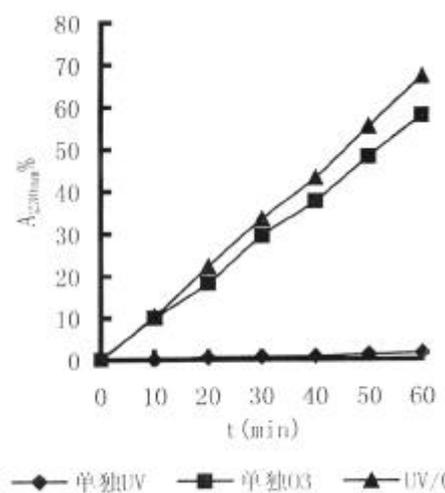


图 2 UV/O<sub>3</sub>与 A<sub>230nm</sub>%关系

### 2.3.1 UV/O<sub>3</sub>对邻苯二甲酸二甲酯溶液紫外吸收去除率的影响

由图2可见：紫外光对臭氧有一定的催化作用，60min后，单独紫外光对邻苯二甲酸二甲酯溶液作用很低，DMP紫外吸收去除率不超过2%，单独臭氧紫外吸收去除率可达58%，光照/臭氧后邻苯二甲酸二甲酯溶液紫外吸收去除率可达67%。

### 2.3.2 UV/O<sub>3</sub>对邻苯二甲酸二甲酯 TOC 去除率的影响

由图3可见：UV/O<sub>3</sub>较单独臭氧化 TOC 去除率大大提高，TOC 由单独臭氧化的 33%可提高到 100%，在同样时间条件下，UV/O<sub>3</sub>、单独 O<sub>3</sub>、单独光照三者对邻苯二甲酸二甲酯溶液矿化作用由大至小为：UV/O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub> > UV。

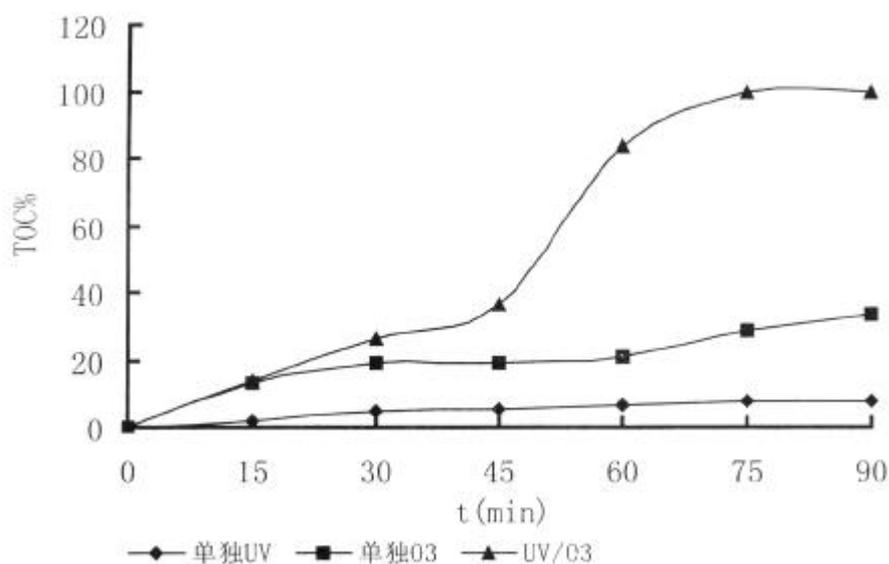


图3 UV/O<sub>3</sub>与 TOC%的关系

由臭氧直接氧化占主导地位单独臭氧化过程能够对有机物进行降解，但不能作到完全矿化<sup>[4]</sup>，通过加紫外光辐射可以促进·OH的生成，从而达到完全降解 TOC (矿物化)的目的。一般认为 UV/O<sub>3</sub>中的氧化反应为自由基型，即液相臭氧在紫外光辐射下会分解产生自由基·OH，由自由基·OH与水中的溶解物进行反应。Glaze 等<sup>[6]</sup>认为在臭氧和紫外光间存在着一个协同作用，Prengle 也指出，当臭氧与紫外光协同作用时，存在着额外的高能量输入，足够从臭氧中产生更多的氧化自由基，同时能从反应物和一系列中间产物中产生活化态物质和自由基，因此从理论和实验结果来看，采用 UV/O<sub>3</sub>氧化邻苯二甲酸二甲酯是可行的。

UV/O<sub>3</sub>作为一种高级氧化水处理技术，与其它产生·OH的降解过程一样，它氧化的有机物范围很广，能对有毒的、难降解的有机物及细菌、病毒进行有效的氧化和降解，在中试甚至在工业应用上都得到了很好的证明，而且没有有毒废物产生。这个过程可以进行间歇的和连续的操作，不需进行特殊的监控。臭氧在水中低的溶解度及相应的传质限制是 UV/O<sub>3</sub>过程技术发展上一个最麻烦和具体的问题。进一步需要考虑的问题是提高传质速率及设计合理的光反应器。

## 3 结论

(1) 单独臭氧化可使邻苯二甲酸二甲酯溶液的紫外吸收去除率达 90%以上，但 TOC 去除率只有 25%左右，即矿化程度并不高。

(2) UV/O<sub>3</sub>可加速有机物的矿化程度，TOC 由单独臭氧化的 33%可提高到 100%。

## 参考文献:

- [1] 赵振华. 酞酸酯对人与环境潜在危害的研究概况[J]. 环境化学, 1991, 10(3): 64~68.
- [2] 金相灿. 有机化合物污染化学—有毒有机物污染化学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [3] 曾锋, 傅家谟, 盛国英. 不同菌源的微生物对邻苯二甲酸酯二乙酯生物降解性的比较[J]. 环境科学, 2000, 21(1): 62~65.
- [4] 施银桃, 李海燕, 曾庆福, 等. 臭氧氧化法去除水中邻苯二甲酸二甲酯的初步研究[J]. 环境化学, 2002, 21(5): 511~516.
- [5] 李海燕, 施银桃, 曾庆福. 胶束电动毛细管色谱对水中邻苯二甲酸二甲酯降解历程的研究[J]. 环境科学与技术, 2002, 25(2): 10~11, 42.
- [6] J.Grzechulska, M.Hamerski, A.W.Morawski. Photocatalytic decomposition of oil in water[J]. Wat.Res., 2000,34(5):1638~1644.
- [7] R Andreozzi, R Marotta, R Sanchirico. Manganese-catalysed ozonation of glyoxalic acid in aqueous solutions[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2000,75:59~65.

## Study on the Degradation of Dimethyl Phthalate in Aqueous Solutions by UV/O<sub>3</sub>

SHI Yin-tao, LI Hai-yan, ZENG Qing-fu

(The Research Institute of Environmental Science, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan Hubei 430073, China)

**Abstract:** Dimethyl phthalate is priority pollutant. The oxidation of Di-methyl phthalate was studied by ultravioletlight alone, ozonation and UV/O<sub>3</sub> respectively. Results showed that photocatalytic ozonation provided an effective means of removing UV absorption and TOC. TOC removal was enhanced to 100% in UV/O<sub>3</sub> system from 33% in O<sub>3</sub> alone. At the same condition, the oxidation ability of three systems were that: UV/O<sub>3</sub> > O<sub>3</sub> > UV.

**Key Words:** dimethyl phthalate; ultravioletlight; ozonation; oxidation; TOC