

臭氧氧化法去除水中邻苯二甲酸二甲酯的初步研究

施银桃 李海燕 曾庆福

(武汉科技学院环境科学研究所, 武汉, 430073)

陆晓华

(华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉, 430073)

摘 要

研究了水溶液中邻苯二甲酸二甲酯的臭氧氧化, 考察了 pH 值、温度、臭氧用量等对反应的影响。结果表明: 臭氧氧化使溶液的总有机碳 (TOC) 减少, 并使紫外 (UV) 吸收大大降低; 毛细管电泳 (CE) 分析证明有邻苯二甲酸的中间产物产生。采用 $Mn(II)$ 催化臭氧氧化, TOC 去除率大大提高。

关键词: 臭氧氧化, 邻苯二甲酸二甲酯, 锰催化, 毛细管电泳。

邻苯二甲酸酯是水、沉积物和水生生物中常见的有机污染物, 采用臭氧可去除该类化合物, 但单纯臭氧处理往往消耗臭氧量较大, 且不易使有机物完全矿化。水中的有机物经臭氧氧化后, 具有更好的可生化能力, 氧化产物更容易被后续的生物方法所去除。自从发现催化臭氧氧化能够氧化或降解单独臭氧氧化很难完全氧化的难降解有机物, 提高臭氧氧化效率以来, 催化臭氧氧化法得到极大的关注, 催化臭氧氧化是当今国内外环保科研者最感兴趣的研究热点之一^[1-3]。

本试验在臭氧氧化的基础上, 尝试采用催化臭氧氧化法氧化邻苯二甲酸酯, 运用紫外光谱、毛细管电泳、TOC 等分析技术对邻苯二甲酸酯类化合物的降解效果及降解行为进行了分析研究。由于邻苯二甲酸二甲酯 (Dimethyl phthalate, 以下简称 DMP) 为美国 EPA 和中国环境优先控制的污染物, 并且它具有较大的溶解度, 分析较容易, 因此, 选用 DMP 作为实验对象。

1 实验部分

1.1 试验装置

CHYF-12A 型臭氧发生器产生的臭氧通过一个玻璃扩散器以分散小气泡形式进入装有水样的 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, 通过调节臭氧流量及通入臭氧的时间来控制臭氧量。

1.2 测试条件

所用试剂均为分析纯。

(1) 紫外吸收: 采用 UV1100 紫外可见分光光度计在波长 190—400nm 进行扫描, 测量 200nm, 230nm, 276nm 波长处的紫外吸收值, 石英比色皿为 1cm, 以 UV_{230nm} 表示样品在 230nm 处的紫外吸收值, $UV_{230nm}\%$ 表示溶液在 230nm 处紫外吸收的去除率。

(2) CE: P/ACE™MDQ 毛细管电泳, 二极管阵列检测器, 波长为 230nm, 带宽为 10nm, 缓冲溶液为十二烷基硫酸钠 40mmol l⁻¹, 硼砂 10mmol l⁻¹, 磷酸钠 6mmol l⁻¹, pH = 9.2;

(3) TOC: Multi N/ C TOC 分析仪, 参照 GB 13193-91 测试水样中 TOC 的方法, 氧化钼为催化剂, TOC %表示 TOC 的去除率.

1.3 试验方法

DMP 溶液初始 TOC 约为 120mg l⁻¹, 溶液体积为 1600ml, 初始 pH = 5.69, 反应温度为 25 °C, 定时取样分析, 测定臭氧量对 DMP 降解的影响.

初始浓度: 10mg l⁻¹, 溶液体积: 1000ml, 臭氧进气量: 3.5g h⁻¹, 控制反应温度为 25 °C, 调节不同 pH 值作 pH 的影响试验; 在初始 pH = 5.69 条件下, 改变反应溶液的温度作温度的影响试验.

2 结果与讨论

2.1 臭氧量对 DMP 降解的影响

当臭氧进气量为 7g h⁻¹时, 在不同时间取样分析, 结果见表 1. 由表 1 可见, 随着通入臭氧时间的增大, UV 吸收去除率逐渐增大, 40min 后 UV 吸收去除率可达 91.75 %, 以 UV_{230nm}对通臭氧时间 (t) 作图, 可得回归方程:

$$UV_{230nm} = 0.7152 - 0.01652t \quad R = 0.9931$$

通过计算, 理论上可得 43min 后溶液的紫外吸收完全消失.

表 1 臭氧量对 DMP 降解的影响

Table 1 Effect of O₃ dosage on UV absorption removal of dimethyl phthalate ozonation

通臭氧时间/ min	0	5	10	15	20	25	30	35	40
UV _{230nm}	0.691	0.628	0.559	0.490	0.387	0.313	0.256	0.082	0.057
UV _{230nm} %	0	9.12	19.10	29.09	43.99	54.70	62.95	88.13	91.75
TOC/ mg l ⁻¹	117.41	112.30	106.36	105.96	103.68	100.99	88.82	86.79	85.97
TOC %	0	4.35	9.41	9.75	11.69	13.99	24.35	26.08	26.78

TOC 也随通入臭氧时间的增大而逐渐减小, 表明反应过程中有部分有机物逐渐矿化为无机物, 以 TOC %对 t 作图, 得回归方程:

$$TOC \% = 0.2824 + 0.6881t \quad R = 0.9732$$

通过计算, 145min 后理论上 DMP 完全矿化. 在此试验中, TOC 虽降低了, 但最终 TOC 仍较高, 它表明臭氧只是把邻苯二甲酸二甲酯氧化为小分子有机物, 并未完全矿化为 CO₂ 和水^[4].

2.2 pH 值对 DMP 降解的影响

由表 2 可见: 在同样的时间条件下, 紫外吸收去除率随 pH 值的升高呈上升趋势. 这是因为: 在低 pH 值时, 以直接臭氧氧化控制为主; 在高 pH 值时, 臭氧可被催化产生一种氧化能力极强的活性基团 OH·自由基^[5], 它在氧化污染物时无选择性, 可引发链

反应，直接将有机物矿化。

表 2 pH 值对 DMP 降解的影响

Table 2 Effect of pH on UV absorption removal of dimethyl phthalate ozonation

pH 值	UV _{230nm} %			
	1min	2min	3min	4min
3. 12	19. 97	42. 31	63. 02	88. 76
5. 69	25. 44	52. 81	79. 29	92. 75
9. 97	27. 66	56. 66	79. 73	93. 49

2. 3 温度对 DMP 降解的影响

由表 3 可见，在温度为 16—27℃的条件下，温度高些有利于反应，但总体上温度对反应的影响不大，当温度达 33℃后，反应速率反而下降。原因是温度升高降低了反应活化能，故可提高反应速率，但是臭氧在高温下分解加速，臭氧在水中的溶解度下降，降低了液相臭氧浓度，故温度太高会使反应速率下降。

表 3 温度对 DMP 降解的影响

Table 3 Effect of temperature on UV absorption removal of dimethyl phthalate ozonation

温度/℃	UV _{230nm} %			
	1min	2min	3min	4min
16	14. 60	35. 12	52. 50	73. 38
25	15. 66	36. 07	52. 64	72. 90
27	19. 22	38. 99	59. 70	76. 49
33	16. 23	34. 89	52. 99	72. 01

2. 4 UV 吸收分析结果

将原水及不同处理时间的水样均稀释 10 倍，进行紫外波长扫描测量，结果如图 1 所示。

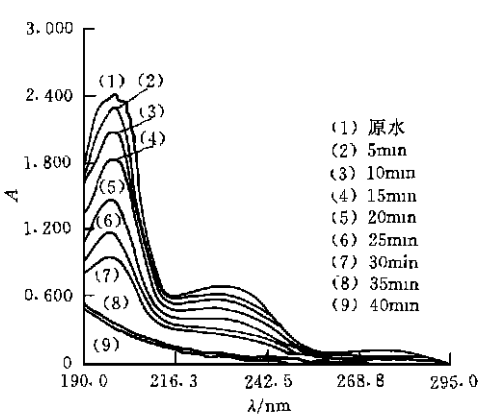


图 1 原水及臭氧氧化后水样的紫外光谱

Fig. 1 UV spectra of initial and after ozonation

由图 1 可知：原有机物有三个吸收峰，分别为 200nm，230nm，276nm，其中 230nm 对应苯环结构，276nm 对应羰基和共轭羰基。随通入 O₃ 时间的增大，紫外吸收逐渐降低。初始阶段臭氧量较低时，三种特征峰还存在，但峰值有所降低，说明臭氧对 DMP 结构的破坏不明显。当通入臭氧时间为 35min 后，三种特征峰均消失，表明 DMP 在通臭氧 35min 苯环已完全断裂，生成在 230nm 处无紫外吸收的链状小分子。

2. 5 CE 分析结果

由 CE 图谱可知：原水有一个主吸收峰，为 DMP 的吸收峰，处理 5min 后，发现有邻苯二甲酸产生，15min 后 DMP 吸收峰很低，邻苯二甲酸仍大量存在，25min 后，DMP 吸

收峰消失，35min 后，邻苯二甲酸吸收峰消失。表明此时苯环已被完全打开，这与 UV 吸收图谱的结果相一致。CE 图谱表明：臭氧可氧化邻苯二甲酸二甲酯，反应过程中首先为侧链氧化生成邻苯二甲酸，然后再进一步降解开环，最终生成水和 CO₂，这一降解过程与生物降解过程相似，生成的链状小分子易于生物降解^[6]。

2.6 催化臭氧氧化

在 pH 值分别为 3.12，5.69 的条件下，改变Mn(II) 浓度，经反应 2min 后取样分析，结果如表 4 所示。由表 4 可知：随Mn(II) 浓度的升高，在相同时间内，DMP 去除率逐渐增大，即Mn(II) 的催化作用随催化剂浓度的升高而提高，但当Mn(II) 浓度大于 0.1mg l⁻¹后，DMP 去除率在初始 pH 值为 5.69 条件下增大并不明显，在初始 pH 值为 3.12 条件下反而下降，因此，总体上，Mn(II) 浓度为 0.1mg l⁻¹效果较好。文献[1]报道，Mn(II) 催化臭氧氧化反应以自由基反应为主。Mn(II) 催化臭氧氧化可能经过两个阶段，在开始阶段，形成水合锰氧化物^[3]，在第二阶段，Mn(IV) 催化臭氧降解并且产生 OH·，在高浓度下，锰可能成为高活性的羟基的淬灭剂。

由表 5 可见，单独催化剂对 DMP 的去除无作用，臭氧氧化及催化臭氧氧化对 DMP 的紫外吸收去除率均较高。催化臭氧氧化能加速有机物矿化，酸性愈强，催化作用愈明显。初始 pH 为 5.69 时，催化臭氧氧化 TOC 去除率由单独臭氧氧化的 22.79 %提高到 44.03 %；初始 pH 为 3.12 时，催化臭氧氧化 TOC 去除率由单独臭氧氧化的 11.95 %提高到 49.56 %。这是因为在酸性条件下，单独臭氧氧化很难将有机物及中间产物完全矿化，而Mn(II) 催化臭氧氧化有较好的矿化作用^[7]。

表 4 Mn(II) 用量对臭氧氧化的影响 (原水 UV_{230nm} = 0.437)

Table 4 Effect of Mn(II) concentration on UV absorption removal of DMP ozonation

pH 值	Mn(II) / mg l ⁻¹	0	0.05	0.1	0.5
3.12	UV _{230nm}	0.254	0.174	0.139	0.232
	UV _{230nm} %	41.96	60.18	68.19	46.91
5.69	UV _{230nm}	0.222	0.162	0.100	0.060
	UV _{230nm} %	49.20	62.87	77.23	86.38

表 5 催化臭氧氧化对有机物的降解作用 (通入臭氧时间 6min)

Table 5 Effect of Mn(II)-catalysed ozonation on the degradation of dimethyl phthalate

氧化系统	pH 值	TOC/ mg l ⁻¹	TOC %	UV _{230nm}	UV _{230nm} %
原水	5.69	4.52	0	0.482	0
O ₃ 单独作用	5.69	3.49	22.79	0.058	87.97
O ₃ 催化作用	5.69	2.53	44.03	0.03	93.78
单独催化剂	5.69	4.52	0	0.482	0
O ₃ 单独作用	3.12	3.98	11.95	0.076	84.31
O ₃ 催化作用	3.12	2.28	49.56	0.020	95.85
单独催化剂	3.12	4.52	0	0.482	0

3 结论

臭氧氧化 DMP 时紫外吸收去除率及 TOC 的去除率与臭氧投加量成正相关, CE 图谱表明, 反应过程中有邻苯二甲酸的中间产物生成, 臭氧氧化后水的生化性提高. 催化臭氧氧化可加速有机物的矿化, 提高 TOC 去除率.

参 考 文 献

- [1] Jun Ma, Nigel J D, Graham, Degradation of Atrazine by Manganese-Catalysed Ozonation: Influence of Humic Substances. *Wat. Res.*, 1999, **33** (3) 785—793
- [2] Gracia R, Cortes S, Suras J, TiO_2 -Catalysed Ozonation of Raw EBRO River Water. *Wat. Res.*, 2000, **34** (5) : 1525—1532
- [3] Gracia R, Aragues J L, Ovelleiro J L, Mn(II) -Catalysed Ozonation of Raw EBRO River Water and Its Ozonation By-Products. *Wat. Res.*, 1998, **32** (1) 57—62
- [4] Gary R Peyton, William H Glaze, Catalytic-Competition Effects of Humic Substances on Photolytic Ozonation of Organic Compounds. American Chemical Society, 1989, 639—661
- [5] 钟理, 瞿 C H, 臭氧湿式氧化氨氮的降解过程. 中国给水排水, 2000, **16** (1) :14—16
- [6] 曾锋, 康跃惠, 傅家谟等, 邻苯二甲酸二(2-乙基己基) 酯酶促降解性的研究. 环境科学学报, 2001, **21** (1) :13—17
- [7] Andreozzi R, Marotta R, Sanchirico R, Manganese-Catalysed ozonation of Glyoxalic Acid in Aqueous Solutions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2000, **75** 59—65

2001 年 9 月 21 日收到.

PRELIMINARY STUDY ON THE DEGRADATION OF DIMETHYL PHTHALATE IN AQUEOUS SOLUTIONS

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

(The Research Centre of Environmental Sciences, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan, 430073)

LU Xiao-hua

(Institute of Environmental Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430073)

ABSTRACT

The ozonation of dimethyl phthalate in aqueous solutions was studied. The effects of pH, temperature, ozone dosage and initial concentration on the degradation of dimethyl phthalate were investigated. Results showed that ozonation allowed reduction of total organic carbon (TOC) and provided an effective means of removing UV absorption. The mechanism of degradation was explored primarily. Phthalate acid, as a intermediates formed during the ozonation was detected by capillary electrophoresis (CE) analysis. The removal of TOC was greatly enhanced by Mn(II) -catalysed ozonation.

Key words: ozonation, dimethyl phthalate, Mn(II) -catalysed, capillary electrophoresis.