

催化臭氧氧化反应体系中羟基自由基的产生及影响因素

解明媛, 金鹏康, 王晓昌, 葛碧洲
(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 采用高效液相色谱法从 pH、捕获剂浓度、催化剂浓度以及反应时间等几个方面对 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成的影响因素进行了分析评价。研究结果表明, $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 反应体系生成 $\cdot\text{OH}$ 的最佳 pH 值为 4.0, 反应体系中 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 的最佳摩尔比为 0.10。随 Fe^{2+} 与 O_3 接触反应进行, $\cdot\text{OH}$ 的浓度趋于稳定。

关键词: 催化臭氧氧化; 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$); 影响因素

中图分类号: TQ031.7

文献标识码: A

文章编号: 1000-3770(2008)06-030-03

催化臭氧氧化技术是近年发展起来的一种在常温常压下将难以生物处理的有机物氧化的方法。金属催化臭氧氧化一般分同相催化和异相催化, 异相催化应用较多的是加入金属氧化物催化氧化, 而同相催化多是通过向水中加入金属离子产生羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)。同其它高级氧化技术一样, 金属催化臭氧氧化利用臭氧在催化剂作用下产生的 $\cdot\text{OH}$, 通过取代、加合、电子转移等形式分解氧化水中有机污染物。由于 $\cdot\text{OH}$ 的氧化能力极强, 且氧化反应无选择性, 可快速氧化分解绝大多数有机化合物 (包括一些高稳定性、难降解的有机物)^[1-2]。因此, $\cdot\text{OH}$ 的检测对于催化臭氧氧化技术的机理研究有重要意义。目前, 国内外报道了水中 $\cdot\text{OH}$ 的捕获及检测的许多方法, 但由于受很多因素的影响, 反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产生量往往差异很大, 导致分析结果不尽相同, 误差较大。针对上述问题, 本文分析检测了 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的形成, 并对其影响因素进行了分析探讨。

1 分析方法

1.1 羟基自由基的产生

反应在室温下进行, 在臭氧接触反应器中加入 500mL 的混合液, 其中含 Fe^{2+} 0.5mmol/L, 二甲亚砜 (DMSO)

300mmol/L, 臭氧浓度为 1.0mg/L。通过 $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液调整反应体系到要求 pH。臭氧接触反应器为静态反应器, 采用钛合金微孔曝气接触方式, 试验装置如图 1 所示。

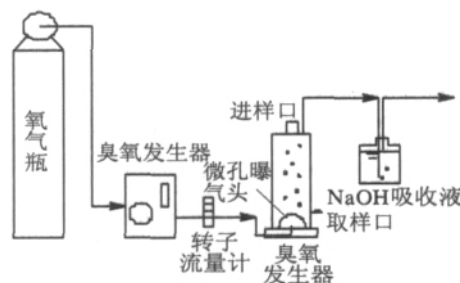


图 1 试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental equipment

1.2 $\cdot\text{OH}$ 的捕获及检测原理

近年来国外文献报道了用二甲亚砜 (DMSO) 作为水相中 $\cdot\text{OH}$ 产生的分子探针, 定量测定 $\cdot\text{OH}$ 的产率^[3-4]。其测定原理为:



投稿日期 2007-10-08

基金项目 陕西省教育厅专项基金项目 (05JK245)

作者简介 解明媛 (1983-), 女, 硕士, 主要从事水处理理论与技术研究 联系电话 13571931057 Email xmy0111@163.com

联系作者 金鹏康, 博士, 副教授 联系电话 13379217572 E-mail jpkjin@xauat.edu.cn

通过检测水样中 DNPH 与 HCHO 反应物 DNPH-DNPH 的含量,根据上述反应式定量计算出 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 反应体系在不同 pH 条件下产生的 $\cdot\text{OH}$ 的量。

图 2 为 FeSO_4 与 O_3 浓度分别为 0.1mmol/L 和 1mg/L 的情况下,在 pH=4.0 及反应时间为 30min 的条件下,HPLC 分析所得的 DNPH 和 HCHO-DNPH 谱图,其保留时间分别约为 4.6、9.8min。根据图 2 的分析结果,由化学反应式(1)~式(5)可直接计算出同条件下反应体系产生的 $\cdot\text{OH}$ 的量。

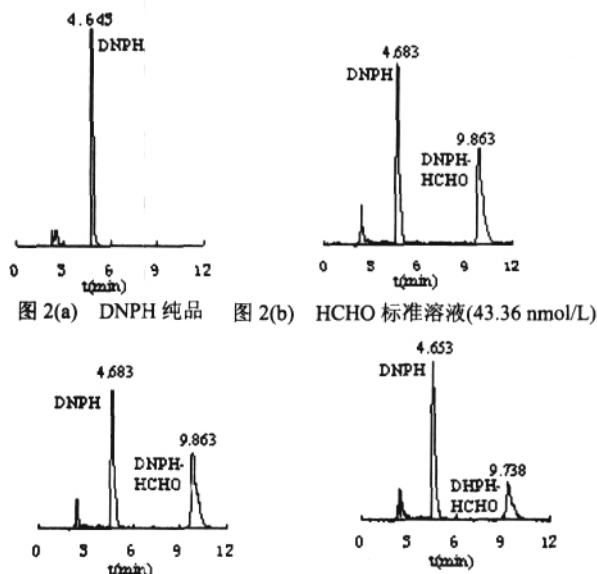


图 2(a) DNPH 纯品 图 2(b) HCHO 标准溶液(43.36 nmol/L)
图 2(c) HCHO 标准溶液(108.4 nmol/L) 图 2(d) $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 反应体系
图 2 DNPH 与 DNPH-HCHO 的 HPLC 图
Fig.2 Chromatograms of the HCHO-DNPH

2 结果与讨论

2.1 pH 对羟基自由基产生的影响

在 FeSO_4 与 O_3 的浓度分别为 0.5mmol/L 和 1mg/L 的情况下,分别测定 pH 为 2~5 的缓冲体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成量,结果见图 3。试验表明,同一时间, pH 为 2~4 时,随 pH 值增大,体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成量也逐渐增加,当 pH 在 4.0 时, $\cdot\text{OH}$ 的生成量最大,之后呈下降趋势。因为溶液 pH 值升高,本身会催化

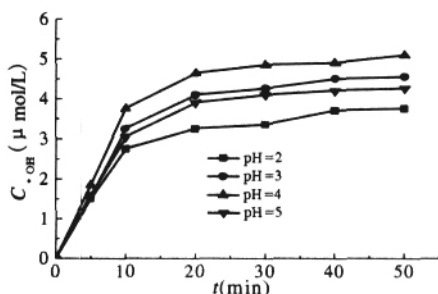


图 3 $\cdot\text{OH}$ 的生成量与 pH 的关系图
Fig.3 Effect of pH on the generation of hydroxyl radicals

臭氧的分解,产生 $\cdot\text{OH}$ ^[5]。

pH 大于 4 以后,因为 Fe^{2+} 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成的 Fe^{3+} 容易水解成较高的聚合态,降低其活性,并且生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 影响 O_3 的传质,使溶液中的臭氧浓度减小,从而影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[2]。

不同 pH 条件下 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率也受到一定影响。由图 4 可知,在反应的前 10min 内, $\cdot\text{OH}$ 的生成平均速率很大,最高达到 $0.38 \mu\text{mol/L} \cdot \text{min}$;随反应进行,生成速率逐渐减小。可以明显看出, pH 由 2~4, $\cdot\text{OH}$ 的生成平均速率逐渐增大, pH=4 时达到最大, pH=5 时又变小。因此在该反应条件下 pH=4 为最佳值。

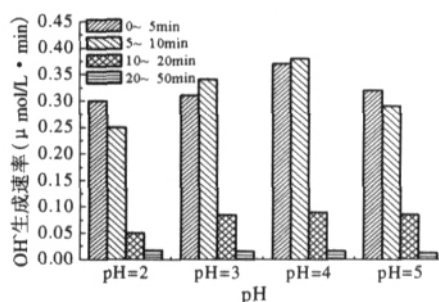


图 4 不同时间 $\cdot\text{OH}$ 的平均生成速率与 pH 的关系图
Fig.4 Effect of pH value on the average generation rate of hydroxyl radicals at different time

2.2 DMSO 浓度的影响

在 Fe^{2+} 和 O_3 浓度分别为 20mmol/L、1.0mg/L 条件下,反应 50min 后取样分析 $\cdot\text{OH}$ 的生成情况。试验表明,DMSO 的浓度小于 250mmol/L 时, $\cdot\text{OH}$ 的捕获量随 DMSO 的浓度呈递增趋势,之后 $\cdot\text{OH}$ 捕获量并不随 DMSO 的浓度的增加而变化。DMSO 作为一种自由基捕获剂,它的量必须足够,才能使 $\cdot\text{OH}$ 避免与 HCHO、 O_3 、 CH_3OH 等其它物质反应, CH_3OH 不会被氧化成 HCHO^[6]。因此,试验选用 DMSO 的浓度为 300mmol/L。

2.3 FeSO_4 浓度的影响

在 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 反应体系中, Fe^{2+} 起到了催化产生羟基自由基的作用,而且的 Fe^{2+} 的投加量关系到实际应用的成本,试验研究了 Fe^{2+} 投加量对 $\cdot\text{OH}$ 的产生的影响。在臭氧浓度为 1mg/L、pH=4 时,臭氧反应器中依次加入浓度为 0.2、1、2、5、10、20mmol/L 的 Fe^{2+} ,DMSO 的浓度为 300mmol/L,分别测定反应体系中生成的 $\cdot\text{OH}$ 量,结果见图 5。从图 5 可知,当 Fe^{2+} 浓度在 0.2~20mmol/L 之间时,在同一时间 $\cdot\text{OH}$ 的产生量随 Fe^{2+} 浓度的升高而增大,且 Fe^{2+} 浓度在 5mmol/L 时,即当 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 的摩尔比为 0.10 时, $\cdot\text{OH}$

的浓度达到最大,再增加 Fe^{2+} 浓度, $\cdot\text{OH}$ 的浓度基本稳定。

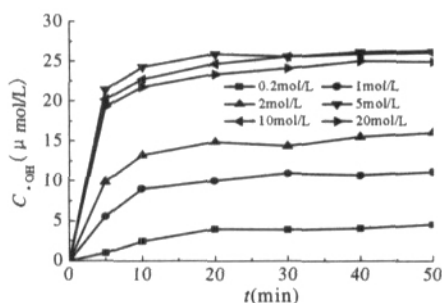


图5 FeSO_4 浓度对 $\cdot\text{OH}$ 生成量的影响

Fig.5 Effect of FeSO_4 concentration on the generation of hydroxyl radicals

由图6可知,不同 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 的摩尔比对 $\cdot\text{OH}$ 的平均生成速率也有一定影响,而且在高比值下,激发催化臭氧化反应的前5min对 $\cdot\text{OH}$ 生成量有很大影响。0~5min,随 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 的摩尔比增大,由于催化剂的浓度影响, $\cdot\text{OH}$ 的平均生成速率增大。随催化剂的浓度继续增大, $\cdot\text{OH}$ 的平均生成速率并没有增大,反而有减小的趋势。因此, $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 的最佳摩尔比为0.10。

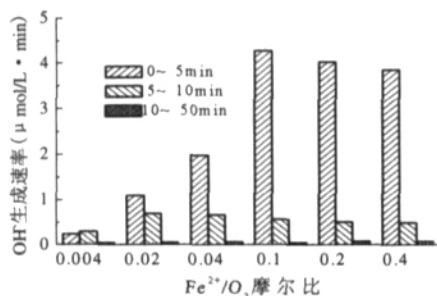


图6 不同时间 $\cdot\text{OH}$ 的平均生成速率与 $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{O}_3]$ 关系

Fig.6 Effect of $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{O}_3]$ on the average generation rate of hydroxyl radicals at different time

3 结论

针对 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产生量受不同条件的影响,分析误差较大的问题,采用高效液相色谱法从 pH、捕获剂浓度、催化剂浓度以及反应时间等几个方面对 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的生成量及在不同时间内 $\cdot\text{OH}$ 的生成平均速率的影响进行了分析评价。指出 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 反应体系生成 $\cdot\text{OH}$ 的最佳 pH 值为 4.0, 反应体系中 $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ 的最佳摩尔比为 0.10。在反应开始阶段 $\cdot\text{OH}$ 大量产生,随 Fe^{2+} 与 O_3 接触反应进行,其生成速率减小,浓度趋于稳定。

参考文献:

- [1] 李来胜, 祝万鹏, 李中和. 催化臭氧化 - 一种有前景的高级水处理氧化技术[J]. 给水排水, 2001, 27 (16): 26-29.
- [2] Barbara Kasprzyk-Hordem, Maria Ziódlek, Jacek Nawrocki. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 46: 639-669.
- [3] Fukui S, Hanasaki Y, Ogawa S. HPLC determination of methane-sulphonic acid as a method for the determination of $\cdot\text{OH}$ [J]. Chromatogr., 1993, 630 (1-2): 187-193.
- [4] Chao Taia, Jin-Feng Peng, et al. Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation processes with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 527: 73-80.
- [5] Hoigne. Mechanisms rate and selectivities of oxidation of organic compounds initiated by ozonation of water [J]. Ozone technology and its practical applications, 1982, 1: 341-379.
- [6] M T Oliva-Teles, P Pa'ga, C M Delerue-Matos. Determination of free formaldehyde in foundry resins as its 2,4-dinitrophenylhydrazine by liquid chromatography [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 467: 97-103.

ANALYSIS OF KEY FACTORS ON HYDROXYL RADICAL PRODUCTION IN CATALYTIC OZONATION SYSTEM

XIE Ming-yuan, JIN Peng-kang, WANG Xiao-chang, GE Bi-zhou

(School of Environmental and Municipal Engineering; Xi'an University of Architecture and Technology; Xi'an 710055, China)

Abstract: In this paper, HPLC method was used to determine the hydroxyl radicals generated in $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ system. The experiment was focused on several factors about hydroxyl radical production including pH value, concentration of the trap agent, catalyst, reaction time, etc. The result showed that the best pH value and the $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{O}_3]$ were 4.0 and 0.1, respectively. The hydroxyl radicals generated in $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$ system is stable with reaction time.

Keywords: catalytic ozonation; hydroxyl radical; affecting factors

全面规划, 统筹兼顾, 综合利用水资源