文章编号:1000-5862(2014)04-0350-03

微波辅助 H_2O_2 降解水中苯酚的研究

赵二劳,贾　楠,陈静超,任光明
(忻州师范学院化学系,山西 忻州　034000)

摘要: 对微波辅助 H_2O_2 降解水中苯酚进行研究,考察了不同因素对苯酚降解效果的影响. 结果表明:微波辅助 H_2O_2 降解水中苯酚最佳降解条件为:对于 100 mL 浓度为 50 mg·L^{-1} 的苯酚溶液,加入质量浓度为 6% 的 H_2O_2 溶液 8.0 mL,在室温、微波功率 500 W 下,微波作用 45 min,苯酚降解率可达 88.76%. 实验同时表明:微波与 H_2O_2 在降解苯酚时存在明显的协同效应.

关键词: 微波;苯酚;降解率
中图分类号: X 703.1　　**文献标志码:** A

0　引言

近年来,随着石油化工、塑料、合成纤维、印染和焦化等工业的迅速发展,各种含有大量有机污染物的废水日渐增多,若不经过处理直接排放会造成水体污染,严重危害人类的健康和生态环境. 含苯酚类的废水是有机废水中主要的一类,苯酚是一种毒性很强且难于降解、对环境危害较大的有机污染物[1],进入人体能导致头晕、贫血和神经系统紊乱等疾病,具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性,含酚废水的处理一直是环境治理中倍受关注的课题. 含酚废水的传统处理方法一般有化学混凝法、活性污泥法和液液萃取法等,但这些处理方法存在占地面积大、运行成本高和二次污染等问题[2]. 因此,人们正在积极探寻高效、经济、无二次污染的酚类废水处理方法.

微波(MW)作为高效的加热方式,不仅可以加快化学反应,而且具有以电磁场对分子间行为的直接作用引起的非热效应,已广泛应用于化学、环保、食品等领域[3-6]. 利用微波协同氧化剂氧化降解水中难降解的有机污染物,是近年来发展起来的一项新型环境治理技术[7-10],有很大的发展潜力和应用前景. 本文将微波技术应用于模拟苯酚废水的处理,对微波辅助 H_2O_2 降解苯酚废水进行了研究,考察了不同因素对水中苯酚降解的影响,为微波辅助 H_2O_2 降解苯酚废水的进一步模拟、放大和工业应用提供工艺条件和参数.

1　实验部分

1.1　主要仪器和试剂

XH-100A 微波催化合成萃取仪(北京祥鹄科技发展有限公司);UV-2550 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司);AL104 电子分析天平(梅特勒-托利多上海仪器有限公司);THZ-82 恒温水浴振荡器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司).

苯酚(分析纯,天津市风船化学试剂有限公司),质量分数为 30% 的 H_2O_2(分析纯,天津市北辰方正试剂厂),硫酸亚铁(分析纯,天津大学科威公司).

1.2　实验方法

量取一定量的苯酚水溶液于锥形瓶中,加入适量 H_2O_2 溶液,按实验条件微波辐照溶液一定时间后,快速冷却到室温,取样测定该溶液中的苯酚浓度. 苯酚的测定采用紫外分光光度法[11-12],于最大波长 270 nm 处,以 2 次蒸馏水为参比溶液,用紫外分光光度计直接测定,实验确定的苯酚工作曲线为 $A = 0.2966\ C - 0.0134$,其中 C 为苯酚的质量浓度,单位为 mg·L^{-1},相关系数 $r = 0.9996$. 苯酚的降解率按 $\eta/\% = (1 - C_t/C_0) \times 100$ 计算,其中 C_0 为处理前溶液中苯酚质量浓度;C_t 为处理 t 时间后溶液中苯酚质量浓度.

2　结果与讨论

影响微波辅助 H_2O_2 降解苯酚废水的因素较多,

收稿日期:2014-01-10
基金项目:忻州师范学院大学生化学化工创新实践基地(2013)资助项目.
作者简介:赵二劳(1952-),男,山西原平人,教授,主要从事环境污染治理方面的研究.

在预实验的基础上,本文主要探讨苯酚初始浓度、降解时间、降解温度和 H_2O_2 浓度对苯酚降解的影响.

2.1　苯酚初始浓度对降解的影响

取质量浓度分别为 10,20,50,100,150 和 200 mg·L^{-1}的苯酚溶液各 100 mL,各加入 8.0 mL 质量浓度为 6% 的 H_2O_2 溶液,在温度 50 ℃、微波功率 500 W 的条件下,反应 45 min 后,取样测定考察苯酚初始浓度对降解的影响,结果见图 1. 由图 1 可见,苯酚初始浓度由 10 mg·L^{-1}增至 50 mg·L^{-1}时,降解率增大,对苯酚的降解率最高可达 89.31%;苯酚初始浓度继续增大,降解率逐渐减小. 微波辅助 H_2O_2 降解低浓度苯酚水溶液,降解效果明显,比较而言,该法较适合降解低浓度或者微污染的苯酚水溶液.

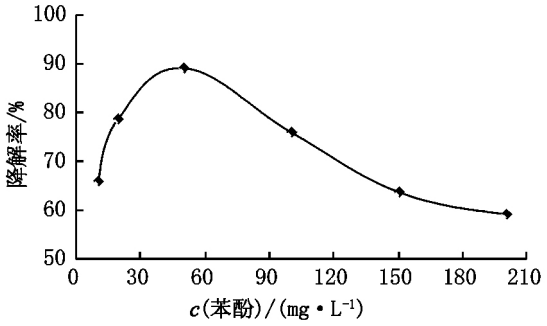

图 1　苯酚初始浓度对苯酚降解率的影响

2.2　温度对降解率的影响

取 100 mL 质量浓度为 50 mg·L^{-1}的苯酚溶液 5 份于锥形瓶中,各加入 8 mL 质量浓度为 6% 的 H_2O_2 溶液,在微波功率 500 W,温度分别为 30 ℃(室温)、40 ℃、50 ℃和 60 ℃的条件下,反应45 min,取样测定考察温度对苯酚降解的影响. 结果发现温度从 30 ℃升至 60 ℃时,苯酚的降解率仅从88.76% 升到 90.37 %,说明温度对苯酚的降解虽有一定的影响,但影响不大. 为操作方便,后续实验在室温下进行.

2.3　降解时间对降解率的影响

取 100 mL 质量浓度为 50 mg·L^{-1}的苯酚溶液 10 份于锥形瓶中,各加入 8 mL 质量浓度为 6% 的 H_2O_2 溶液,在室温、微波功率 500 W 的条件下,分别反应 5,10,15,20,25,30,35,40,45 和 50 min,取样测定考察时间对降解的影响,结果见图 2. 由图 2 可见,在初始阶段,苯酚的降解率随时间的增加而急剧上升,25 min 后呈缓慢上升趋势,45 min 时降解率达到最大值 88.76%. 说明在反应起始阶段,反应速率很快,但随时间的延长,苯酚浓度下降,导致反应速率减慢.

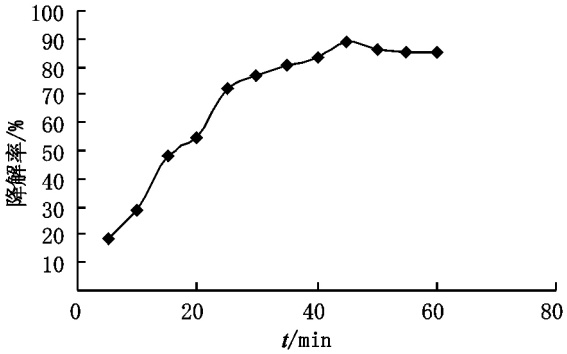

图 2　降解时间对苯酚降解率的影响

2.4　H_2O_2 加入量对降解率的影响

H_2O_2 是活性·OH 的一个直接来源,它的加入量对·OH 的产生量和苯酚的去除效果产生重要影响,这是因为苯酚的降解实质是·OH 与苯酚经过一系列反应后,最终生成 CO_2 和 HO_2 的过程[13]. 在其它条件不变时,当质量浓度为 6% 的 H_2O_2 溶液的加入量分别为 0,2.0,4.0,6.0,8.0,10.0 和12.0 mL 时,H_2O_2 对苯酚降解的影响结果见图 3. 可见 H_2O_2 对苯酚降解的影响是明显的,H_2O_2 的加入有利于提高苯酚的降解率,当 H_2O_2 加入量为 8.0 mL 时,苯酚的降解率最大,以后随 H_2O_2 加入量的增加,对苯酚的降解率有所下降. 其原因可能是,初始阶段 H_2O_2 浓度的增大,导致产生更多的·OH,使苯酚的降解更为有效,但当体系中 H_2O_2 浓度增加到一定程度后,过量的 H_2O_2 会与·OH 反应生成 H_2O 和 O_2,或者生成过氧化羟基自由基(HO_2·),而 HO_2·的氧化活性相对较弱[1],导致苯酚的降解率下降.

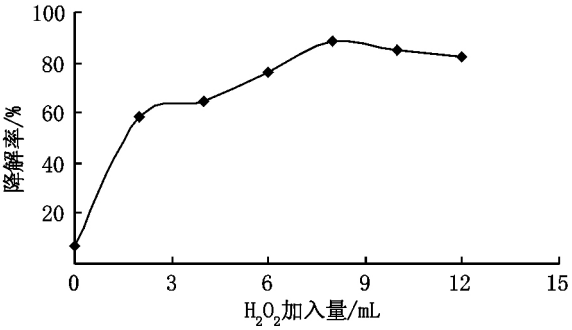

图 3　H_2O_2 加入量对苯酚降解率的影响

2.5　微波辅助 H_2O_2 降解水中苯酚的效应分析

在其它条件不变的情况下,进行了单一微波(不加 H_2O_2)、单一 H_2O_2(不用微波)和微波辅助 H_2O_2 3 种工艺下的降解实验,结果如表 1 所示.

由表 1 可见,在微波工艺中,苯酚的降解率随时间的变化略有增加,但降解率很小,75 min 时为 8.97%. 这可能是由于苯酚在微波的作用下,发生直接的热解作用所致,因此仅靠微波的作用,不足以迅

速降解苯酚. 在 H_2O_2 工艺中,随时间的增加苯酚的降解率增加,45 min 时达到最大,降解率为 53.89%. 以后时间延长,降解率略有下降. 在微波辅助 H_2O_2 工艺中,苯酚降解迅速,45 min 降解率达到最大 88.76%. 同时比较发现,同一时间内,微波辅助 H_2O_2 降解苯酚的降解率大于单一微波和单一 H_2O_2 工艺下苯酚降解率的加和,说明在微波辅助 H_2O_2 降解苯酚工艺中,微波和 H_2O_2 存在协同效应,微波对 H_2O_2 起到了激活作用,其原因可能是微波能够促使 H_2O_2 反应生成氧化能力更强的羟基自由基,提高了苯酚的降解效率[10].

表 1 不同工艺下苯酚降解率 %

降解工艺	降解时间/min				
	15	30	45	60	75
单一微波	2.84	3.52	7.08	8.37	8.97
单一 H_2O_2	19.39	39.09	53.89	52.30	50.72
微波辅助 H_2O_2	58.14	76.68	88.76	86.19	85.44

3 结论

苯酚初始浓度、降解时间、降解温度和 H_2O_2 用量均影响水中苯酚的降解. 实验结果表明,微波辅助 H_2O_2 降解水中苯酚最佳条件为: 对于 100 mL 质量浓度为 50 mg·L^{-1} 苯酚溶液,加入质量浓度为 6% 的 H_2O_2 溶液 8.0 mL,在室温(30 ℃)、微波功率 500 W 下,微波作用 45 min,苯酚降解率可达 88.76%. 微波辅助 H_2O_2 法是一种操作条件温和、降解速度快、高效的降解水中苯酚方法.

在其它条件相同的情况下,采用单一微波降解工艺,苯酚的降解率很小,75 min 时为 8.97%,采用单一 H_2O_2 降解工艺,45 min 时达到最大,降解率为 53.89%; 采用微波辅助 H_2O_2 降解工艺,苯酚降解迅速,45 min 降解率达到最大 88.76%. 说明微波辅助 H_2O_2 降解工艺较单一微波工艺和单一 H_2O_2 工艺效果更高,微波辅助 H_2O_2 降解苯酚,微波和 H_2O_2 存在明显的协同效应.

4 参考文献

[1] 王启明,彭仁,陈文静,等. 苯酚降解菌的筛选及降解性能研究[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版,2012,36(3):317-320.

[2] 赵德明,金宁人,吴纯鑫. 微波/过氧化氢系统催化降解苯酚水溶液[J]. 化工学报,2007,58(7):1736-1740.

[3] 刘仁龙,刘作华,孙大贵,等. 微波辐照生物质解毒铬渣的对比研究[J]. 压电与声光,2007,29(5):600-602.

[4] 金钦汉,戴树珊,黄卡玛. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社,1999.

[5] Gehring G A, Cooke M D, Gregoory S, et al. Cantilever unified theory and optimization for sensors and actuators[J]. Smart Marter Struct,2000,9(6):918-931.

[6] 张小兰,汪秋英,吕英英,等. 微婆辐照下 *N*-取代-1,8-萘内酰亚胺的合成研究[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版,2013,37(3):603-606.

[7] 刘作华,杜军,刘仁龙,等. 微波促进铬(Ⅲ)催化降解甲基橙的研究[J]. 压电与声光,2007,29(4):435-438.

[8] 刘作华,陶长元,刘仁龙,等. 微波-Fenton 法处理垃圾渗滤液的研究[J]. 压电与声光,2007,29(3):344-346.

[9] 张国宇,王鹏,姜思朋,等. 微波辐射处理酯化废水的工艺技术研究[J]. 给水排水,2004,30(8):61-64.

[10] Sanz J, Lombran J I, Luis A M. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater[J]. Environ Chem Lett, 2003(1):45-50.

[11] 房德敏,李洁,周永梅,等. 器械消毒液中苯酚的含量测定[J]. 华西药学杂志,2004,19(5):385-386.

[12] 邵山,谢勤. 紫外分光光度法测定苯酚滴耳液的含量[J]. 中国生化药物杂志,2002,23(2):90-93.

[13] 范彩玲,张海燕,高歧,等. 超声波诱导紫外光协同法降解苯酚[J]. 化学通报,2007,70(5):396-399.

The Study on Microwave Assisted H_2O_2 Degradation of Phenol in Water

ZHAO Er-lao, JIA Nan, CHEN Jing-chao, REN Guang-ming

(Department of Chemistry, Xinzhou Teachers University, Xinzhou Shanxi 034000, China)

Abstract: Microwave assisted H_2O_2 degradation of phenol in water was studied. Different factors associated with the effect of degradation were investigated. Results indicated that the optimal conditions for microwave assisted H_2O_2 degradation of phenol in water were as follows: for the 100 mL phenol solution with concentration 50 mg·L^{-1}, adding 8.0 mL H_2O_2 solution(6%), microwave power 500 W, at room temperature, the degradation ratio was up to 88.76% after 45 min. Meanwhile, the experimental results showed that the microwave and H_2O_2 have obvious synergetic effect for the degradation of phenol solution.

Key words: microwave; phenol; degradation ratio

(责任编辑: 刘显亮)