

臭氧及臭氧类高级氧化技术降解甲基对硫磷的效能

林存旺¹,许珊珊¹,项丰云²,章小芳³

(1. 浙江工业大学化学与工程学院 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地 杭州 310032;

2. 杭州诚洁环保有限公司 杭州 311228;3. 浙江工业大学 杭州 310032)

摘要:文章研究了臭氧及臭氧类高级氧化技术(AOPs-O₃)在不同pH条件下降解甲基对硫磷(MP)的效能。结果表明,在pH 3~10的条件下(反应过程控制pH),单独臭氧化5 min即可完全降解MP,但不同pH下化学耗氧量(COD)和有机磷的释放率差异明显。在pH为3.3,7.5和9.4的条件下单独臭氧30 min后COD的去除率分别为55.17%,89.64%和93.10%,有机磷的释放率分别为16.33%,95.00%和99.99%。考虑酸性条件下可以规避碳酸盐的负面影响(特别是高浓度废水),利用O₃/H₂O₂/Ti(IV)在pH 3.3条件下处理MP溶液,COD去除率和有机磷释放率分别达到89.64%和81.57%。相对法计算求得MP与O₃和羟基自由基(·OH)的速率常数分别为31.98 L·(mol·s)⁻¹和7.488×10⁹ L·(mol·s)⁻¹。活性污泥法的测试结果表明,MP经O₃/Ti(IV)/H₂O₂(pH=3.3)和O₃(pH=9.4)可提升含MP废水的可生化性,但与培养液体系相比仍具有一定的毒性。

关键词:臭氧;甲基对硫磷;有机磷;速率常数;溶解氧

中图分类号:X5;P7

文献标志码:A

文章编号:1005-9857(2018)09-0094-06

Efficiency of Methyl Parathion Degradation by Ozone and Ozone Advanced Oxidation Technology

LIN Cunwang¹, XU Shanshan¹, XIANG Fengyun², ZHANG Xiaofang³

(1. College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, Hangzhou 310032, China; 2. Hangzhou Chengjie Environmental Protection Co. Ltd, Hangzhou 311228, China; 3. Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The degradation efficiencies of methyl parathion (MP) by ozone and ozone advanced oxidation technology (AOPs-O₃) were investigated at different pH values. In the pH range of 3-10, the results showed that MP could be completely degraded by ozone alone in 5 minutes. However, the removal rate of chemical oxygen demand (COD) and the release rate of organic phosphorus were 55.17% and 16.33% at pH 3.3, 89.64% and 95.00% at pH 7.5, and 93.10% and 99.99% at pH 9.4, respectively. Considering the possible negative impact of carbonate (espe-

收稿日期:2018-03-27;修订日期:2018-08-13

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY18B060013).

作者简介:林存旺,硕士研究生,研究方向为臭氧类高级氧化技术

cially for the treatment of concentrated wastewater), the efficiency of $O_3/H_2O_2/Ti(IV)$ at pH 3.3 was evaluated. It was found that the COD removal rate and phosphorus release rate of MP reached 89.64% and 81.57%, respectively. The rate constants of MP with ozone and $\cdot OH$ radicals were determined to be $31.98 L(mol \cdot s)^{-1}$ and $7.488 \times 10^9 L(mol \cdot s)^{-1}$ by the relative method. The results of activated sludge method showed that the biodegradability of wastewater containing MP pretreated by either $O_3/Ti(IV)/H_2O_2$ (pH=3.3) or O_3 (pH=9.4) was improved, but it was still a little toxic compared to the culture solution.

Key words: Ozone, Methyl parathion, Organic phosphorus, Rate constant, Dissolved oxygen

0 引言

近年来,有机磷农药对河口、海湾等的污染日益引起人们的关注。Macdonald等^[1]在北极附近测到有机磷农药,说明在一定条件下农药可以迁移到达高纬度地区。李永玉等^[2]的调查显示,厦门海域(不含马銮湾)总有机磷农药的浓度为16.26~263.89 ng/L。王凌等^[3]对渤海莱州湾及其主要河口地区水体中有机磷农药的污染进行调查,结果表明,莱州湾海域水体中有机磷农药的含量范围在0.2~79.1 ng/L。这些农药多半毒性强、残效长、稳定性高,它们通过各种途径最终进入海洋环境,造成海洋环境的危害。并对生态安全及人体健康均存在一定程度的负面影响。一些有机磷在环境中降解后,可能转化为毒性更强的中间产物或者其他有机污染物。因此研究有效的有机磷废水的处理方法具有一定的意义。

传统有机磷农药污水处理方法包括吸附,絮凝和萃取等^[4]。这些方法只是简单的分离技术,存在污染物的二次处理。微生物降解是有机磷农药在水体中转化的一个重要途径,但是在环境中复杂的变化及其毒理效应还有待进一步研究^[5]。而化学氧化法即是一种较好的方法,以产生高活性羟基自由基的高级氧化技术尤其让人关注,可以有效降解OPs^[6]。其中,基于臭氧的高级氧化工艺(AOPs- O_3)^[7-9]已受到越来越多的关注,它是最有效的氧化剂之一,具有安全,无残留的特点。

研究了不同初始pH条件下臭氧降解MP的效能。为了规避臭氧化过程碳酸盐的负面影响(特别是对高浓度废水的处理),也研究了 $O_3/H_2O_2/Ti(V)$ 在pH为3.3条件下的处理效果。实验结果对

含MP难降解废水的处理具有很好的实际意义。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

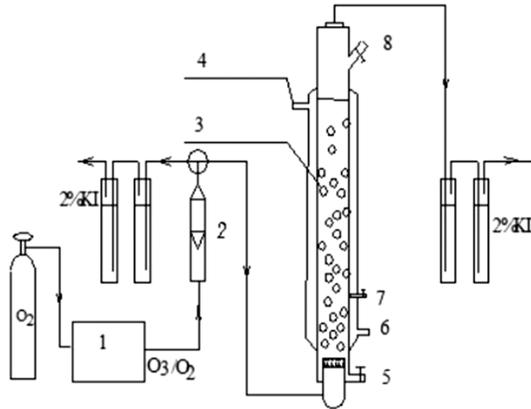
MP(纯度98.7%,上海农药研究所),甲醇为色谱纯,氢氧化钠(NaOH),硫酸(H_2SO_4),硫酸氧钛($TiOSO_4$),过氧化氢(H_2O_2 , 30wt%),叔丁醇(TBA),硝基苯(NB)和对氯苯酚(4-CP)均为分析纯。所有溶液均用二次去离子水配备。溶液pH用1.0 mol/L硫酸和1.0 mol/L氢氧化钠调节。

1.2 实验装置

工作中所有实验均采用半连续的方式进行,实验装置如图1所示。臭氧发生器(CFS-1A, Ozonia, Switzerland),臭氧反应器为1.0 L带恒温夹套的圆柱形玻璃反应器,反应器底部为布气砂芯。所有的实验均在室温条件下进行。每次实验,将反应器预臭氧化3 min,然后用二次去离子水洗涤几次以排除杂质的可能的副作用。通过改变电压和气体流量来控制臭氧浓度。如果没有特别的说明,臭氧化氧气的流量一般为0.80 L/min,臭氧的产生量是47.2 mg/min,甲基对硫磷浓度为50 mg/L。酸性条件下利用 $O_3/H_2O_2/Ti(IV)$ 降解MP时, $Ti(IV)$ 浓度为10 mg/L, H_2O_2 浓度为30 mg/L。尾气中在排放前利用含有2%KI溶液的两个气体吸收瓶吸收。

1.3 分析方法

采用高效液相色谱 HPLC (ThermoFisher Dionex Ultimate3000, USAHypesil gold C_{18}) 色谱柱(250×4.6 mm, 粒径5 μm)分析MP, NB和4-CP溶液浓度(流动相为水:甲醇(30:70. v/v), 流速0.7 mL/min, 紫外检测波长为280 nm, 柱温为



1. 臭氧发生器; 2. 流量计; 3. 臭氧反应器;
4. 循环水出口; 5. 出料口; 6. 循环水进口;
7. 取样口; 8. 进料口; 9. 臭氧破坏器

图1 实验装置示意图

35℃)。采用溶解氧分析仪(JPSJ-605F, 上海电气科学仪器有限公司)分析溶液溶解氧, 释放的无机磷可以通过钼锑抗分光光度法测定^[10]。从式(1)可以计算出每个样品的磷释放效能:

$$\eta = P^t / P^0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: P^t 为臭氧反应时间后无机磷的浓度; P^0 为总磷的浓度。

2 结果与讨论

2.1 MP 在不同 pH 下的降解效率

不同 pH 值对 MP 降解效率的影响如图 2 结果所示。在 pH 3.0~10.0 范围内臭氧化 MP 降解速率相似, MP 可 5 min 内降解完毕。Wu 等报道了甲基对硫磷和对硫磷的降解速率常数与溶液的 pH 无关^[9], Liu 等也报道了臭氧降解有机磷农药敌敌畏的速率常数也与溶液的 pH 无关^[11]。MP 的结构式图 3 所示, 溶液的不同 pH 值不会对 MP 的存在状态产生影响。

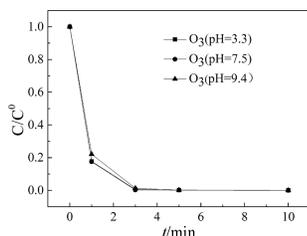


图2 不同 pH 条件下 MP 的降解率

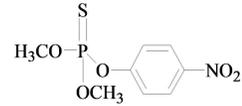


图3 甲基对硫磷结构式

2.2 不同 pH 条件下 COD 的去除效率

不同 pH 条件下臭氧化处理 MP 溶液 COD 的去除率如图 4 所示。在 pH 为 3.3、7.5 和 9.4 时, 臭氧化处理 MP 的 COD 去除率分别达到 55.17%、89.64% 和 93.10%。pH 值的升高有助于臭氧化过程 COD 去除率的提高, 这是臭氧化处理工艺的一个共识。考虑酸性条件下可以规避碳酸盐的负面的影响(特别是高浓度废水的处理), 如何提高酸性条件下臭氧化的处理效率亦是一个十分重要的课题^[12]。工作中研究了 $O_3/Ti(IV)/H_2O_2$ 体系在酸性条件下处理 MP 溶液的效率, 相似条件下 $O_3/Ti(IV)/H_2O_2$ 体系 COD 的去除率达到 89.64%。之所以采用 $O_3/Ti(IV)/H_2O_2$ 体系, 是因为在 pH 为 2.0~4.0 条件下 Ti(IV) 和 H_2O_2 生成的配合物(即 $Ti_2O_5^{2+}$)。降解乙酸的结果表明, $Ti_2O_5^{2+}$ 在酸性条件下可以有效分解臭氧产生羟基自由基, 从而提升臭氧化效率^[13]。

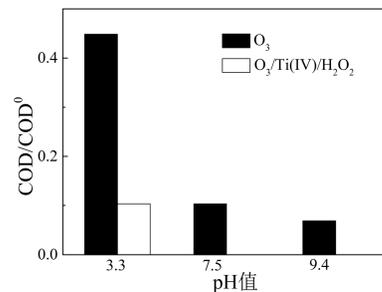


图4 不同 pH 条件下对 MP 的 COD 去除率的影响

2.3 有机磷的释放效率

不同 pH 条件下臭氧化 MP 过程有机磷的释放效率(η)如图 6 所示。在 pH 为 3.3、7.5 和 9.4 时, 单独 O_3 化 30 min 后 MP 的有机磷释放率分别达到 16.33%、95.01% 和 99.99%。这结果与 COD 降解情况相似, 可见羟基自由基决定了臭氧化 MP 的矿化程度及有机磷的释放率。酸性条件下单独臭氧化处理无法产生羟基自由基, 故有机磷释放率较低。

Liao 等报道了 MP 可被氧化成含磷有机副产物甲基对氧磷和 4-硝基苯酚等中间产物^[14]。

为了进一步考证羟基自由基在此过程中的作用,考察了叔丁醇对有机磷释放效率的影响(图 6)。在 pH 为 7.5 和 9.4 的条件下加入 500 mg/min 叔丁醇,臭氧氧化 MP 的有机磷释放效率显著下降,证实了 $\cdot\text{OH}$ 的氧化反应是 MP 有机磷得到释放的主要原因^[15]。工作也同时考察 $\text{O}_3/\text{Ti}(\text{IV})/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系在 pH 3.3 条件 MP 降解过程有机磷的释放效率(图 5),在相似条件下有机磷的释放效率达 81.57%,提升效果明显。该结果也与 COD 去除率的较高有很好的吻合性。

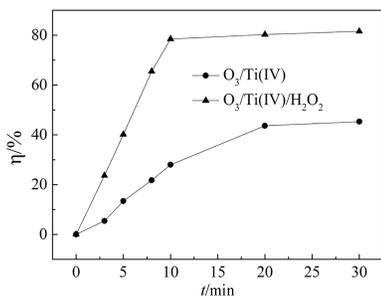


图 5 在酸性(pH=3.3)Ti(IV)条件下 MP 有机磷释放效率的影响

2.4 MP 与 O_3 和 OH 反应速率常数的求算

利用相对法求算了 MP 与臭氧及羟基自由基的反应速率常数^[16],经尝试优化,工作中分别采用对氯苯酚(4-CP)和硝基苯(NB)作为参考有机物。4-CP 与 O_3 的反应速率常数 $k_{\text{O}_3-4\text{-CP}}$ 为 $600 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[17],NB 和 $\cdot\text{OH}$ 反应速率常数 $k_{\text{OH-NB}}$ 为 $3.9 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[18]。为测定 MP 单独臭氧氧化反应速率常数 ($k_{\text{O}_3-\text{MP}}$),在实验中通过加入 TBA 屏蔽羟基自由基的所起的降解作用。在测定甲基对硫磷与羟基自由基反应速率常数 $k_{\text{OH-MP}}$ 反应速率时,采用 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 用来降解 NB 和 MP(参考物和目标物与臭氧的反应速率常数很小,过程中可以忽略不计^[19])。

实验计算表明,

$$k_{\text{O}_3-\text{MP}} = 31.98 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$$

$k_{\text{OH-MP}} = 7.488 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。为了验证上述结果的正确性,常规条件下(初始 pH=7.5)

利用臭氧降解 NB 和 MP 混合溶液,结果如图 7 所示。在该条件下,NB 和 MP 测得的表现反应速率常数分别为 $9.86 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 和 $2.09 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。在此条件下溶解臭氧浓度约为 0.083 mmol/L 。根据硝基苯 NB 的表现速率常数可以得到该体系 R_{ct} 为 3.04×10^{-8} (R_{ct} 表示 $\cdot\text{OH}$ 浓度和 O_3 浓度的比率, $R_{\text{ct}} = \int [\text{OH}] dt / \int [\text{O}_3] dt$ ^[20])。因此,MP 的表现速率常数 $k_{\text{obs}} = (k_{\text{O}_3-\text{MP}} + k_{\text{OH-MP}} R_{\text{ct}}) C_{\text{O}_3} = 2.16 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$,和实测表现速率常数 $K_{\text{obs}} = 2.09 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$,相对误差约为 3.2%,两者基本吻合。

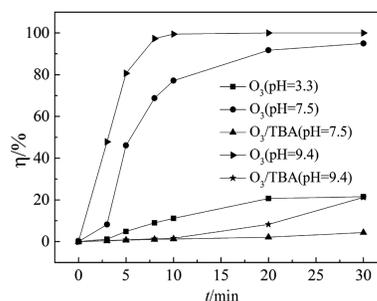


图 6 不同 pH 条件下臭氧氧化 MP 的有机磷释放效率

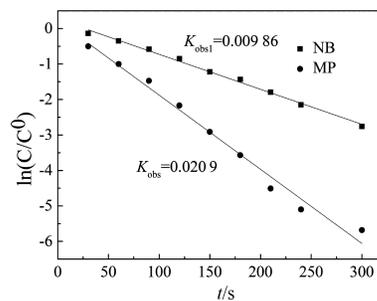


图 7 臭氧氧化硝基苯和甲基对硫磷混合溶液

2.5 水样毒性的变化

在相同条件下,活性污泥法中溶解氧的大小是考察水样毒性高低的一种直观方法。实验中好氧活性污泥的浓度约为 1 g/L 。不同条件下 MP 废水臭氧氧化处理后的可生化性情况如图 8 所示。实验方法如下:曝气使溶解氧饱和和后(8.4 mg/L 左右),停止曝气,加入一定相同 COD 浓度的废水,对比不同条件下溶解氧的衰减情况。相同条件下加活性污泥培养液、MP 溶液、臭氧氧化预处理的 MP 溶液(pH=3.3)、 $\text{O}_3/\text{Ti}(\text{IV})/\text{H}_2\text{O}_2$ 预处理的 MP 溶液(pH=3.3)和臭氧氧化预处理的 MP 溶液(pH=9.4)

在 1 min 后 DO 浓度分别为变为 4.10 mg/L, 6.60 mg/L, 6.58 mg/L, 5.99 mg/L 和 5.25 mg/L。该结果表明,含 MP 废水经过臭氧处理后,废水的毒性有所降低,但与培养液相比,仍旧有一定的毒性^[21-22]。

从溶解氧浓度的变化情况可以看出,碱性条件下的臭氧化处理要比酸性条件下的 $O_3/Ti(IV)/H_2O_2$ 处理效果更好,可见碱性条件下羟基自由基的产生效率更高。由前面结果可知,羟基自由基参与反应是 MP 矿化及有机磷释放的主要原因。结合活性污泥溶解氧的衰减情况,羟基自由基的氧化反应是使 MP 溶液得到有效降解的主要原因^[23]。

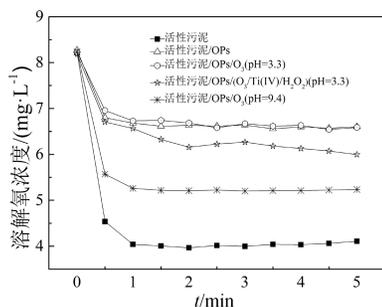


图 8 不同条件下溶解氧浓度的变化

3 结论

(1) 臭氧类技术有效地把有机磷降解成无机态的可溶性磷酸盐,磷是藻类细胞生长和提供细胞动能的重要组成部分,也是水体富营养化的主要限制因子,对后续磷的生物地球化学循环和海洋初级生产过程,奠定一定的基础。对于产生的可溶性无机磷可以采取共沉淀法进行回收,实现海洋可持续发展。

(2) 不同初始 pH 条件下单独臭氧化处理 MP 的结果表明,尽管 MP 可在 5 min 内降解完毕,但碱性条件下有机磷释放和 COD 去除效率明显优于酸性条件。在 pH 3.3 条件下, $O_3/Ti(IV)/H_2O_2$ 处理也有较高的 COD 去除率和有机磷释放效率。进一步证实羟基自由基的反应是 MP 矿化及有机磷释放的主要原因。

(3) 利用相对法,MP 和 O_3 反应速率常数为 $31.98 L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$,MP 和 $\cdot OH$ 反应速率常数为 $7.488 \times 10^9 L \cdot (mol \cdot s)^{-1}$ 。可以看出在臭氧反

应中是很快的。

(4) 活性污泥法的测试结果表明,有羟基自由基参与的氧化反应使含 MP 废水可生化性得到明显的改善,其中碱性条件比酸性条件下有更好的脱毒效果。

(5) 对于有机磷污染治理,应该从源头上进行把控。加强对企业和市政向海洋排污的监督和控制在,做到达标排放,违法者依法追究。科学使用农药,化肥,饲料等,减少农业和养殖业对海洋的污染,并推动海洋环保技术产业化的进程。

参考文献

- [1] MACDONALD R W, BARRIE L A, BIDDLEMAN T F, et al. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways[J]. Science of the Total Environment, 2000, 254(2): 93-234.
- [2] 李永玉, 洪华生, 王新红, 等. 厦门海域有机磷农药污染现状与来源分析[J]. 环境科学学报, 2005, 25(8): 1071-1077.
- [3] 王凌, 黎先春, 殷月芬, 等. 莱州湾水体中有机磷农药的残留监测与风险影响评价[J]. 安全与环境学报, 2007, 7(3): 83-85.
- [4] 许明鑫, 孙水裕, 戴文灿, 等. 络合沉淀结合混凝法去除浮选废水中有机磷[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12): 5367-5371.
- [5] 王凌. 海洋环境中典型有机磷污染物分析及其生态效应研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2006.
- [6] MALATO S, BLANCO J, FERNÁNDEZALBA A R, et al. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin[J]. Chemosphere, 2000, 64(1): 1-14.
- [7] LAPLANCHE A, MARTIN G, TONNARD F. Ozonation schemes of organo phosphorus pesticides application in drinking water treatment[J]. Ozone: Science & Engineering, 2008, 6(3): 207-219.
- [8] ROCHE P, PRADOS M. Removal of pesticides by use of ozone or hydrogen peroxide/ozone[J]. Ozone: Science & Engineering, 1995, 17(6): 657-672.
- [9] WU J, LAN C, CHAN G Y. Organophosphorus pesticide ozonation and formation of oxon intermediates[J]. Chemosphere, 2009, 76(9): 1308-1314.
- [10] WEI L, SHIFU C, WEI Z, et al. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase[J]. J Hazard Mater, 2009, 164(1): 154-160.
- [11] 韦贞鸽, 杨军, 吴洁莹, 等. 敌敌畏的臭氧氧化处理[J]. 环境科学, 2008, 29(4): 985-989.
- [12] ACERO J L, GUNTEN U V. Influence of carbonate on the ozone/hydrogen peroxide based advanced oxidation process for

- drinking water treatment[J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2000, 22(3): 305–328.
- [13] TONG S, ZHAO S, LAN X, et al. A kinetic model of Ti(IV)–catalyzed H_2O_2/O_3 process in aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(12): 2087–2092.
- [14] LIAO X, ZHANG C, LIU Y, et al. Abiotic degradation of methyl parathion by manganese dioxide: Kinetics and transformation pathway[J]. *Chemosphere*, 2016, 150: 90–96.
- [15] 张萌, 柳建设. 臭氧降解选农药剂丁基黄药的实验研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(12): 2712–2716
- [16] CHEN W R, WU C, ELOVITZ M S, et al. Reactions of thiocarbamate, triazine and urea herbicides, RDX and benzenes on EPA contaminant candidate list with ozone and with hydroxyl radicals[J]. *Water Research*, 2008, 42(1–2): 137–144.
- [17] HOIGNE J. Rate constants of reaction of ozone with organic compounds in Water II. dissociating organic compounds[J]. *Water Research*, 1983, 17(2): 173–183
- [18] 臧兴杰, 童少平, 马淳安. 对苯二甲酸臭氧氧化降解的动力学及机制研究[J]. *环境科学*, 2009, 30(6): 100–104.
- [19] BENITEZ F J, REAL F J, ACERO J L, et al. Kinetics of the transformation of phenyl–urea herbicides during ozonation of natural waters: rate constants and model predictions [J]. *Water Research*, 2007, 41(18): 4073–4084.
- [20] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH/O– in Aqueous Solution)[J]. *Journal of Physical & Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513–886.
- [21] FRIEDRICH M, TAKÁCS I. A new interpretation of endogenous respiration profiles for the evaluation of the endogenous decay rate of heterotrophic biomass in activated sludge[J]. *Water Research*, 2013, 47(15): 5639–5646.
- [22] HOANG B L, TIEN D N, LUO F, et al. Dissolved oxygen control of the activated sludge wastewater treatment process using Hedge Algebraic control[C]// in International Conference on Biomedical Engineering and Informatics, Dalian, China: Liaoning Technical University, 2015: 827–832.
- [23] TARAYRE C, DE CLERCQ L, CHARLIER R, et al. New perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 206: 264–274.