

对苯二甲酸臭氧化降解的动力学及机制研究

臧兴杰, 童少平*, 马淳安

(浙江工业大学化学工程与材料学院, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 杭州 310032)

摘要: 研究了臭氧化对苯二甲酸(TA)的降解效率, 并对该过程的动力学特性和降解机制进行了探讨。结果表明, TA 与臭氧的反应速率常数 k_{O_3-TA} 为 $(0.047 \pm 0.010) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 与羟基自由基的 k_{OH-TA} 为 $2.28 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 以上结果与 TA 臭氧化降解的表观反应速率常数相一致。采用高效液相色谱(HPLC)和离子色谱(IC)分析了TA降解过程的中间产物, 主要包括苯甲酸、酒石酸、甲酸和草酸, 在此基础上提出了臭氧化TA的可能降解历程。

关键词: 对苯二甲酸; 臭氧; 速率常数; 苯甲酸; 降解

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 0253-3301(2009)06-1658-05

Kinetic and Mechanism of Ozonation of Terephthalic Acid

ZANG Xing-jie, TONG Shao-ping, MA Chun-an

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: The effect of ozonation of terephthalic acid (TA) was evaluated, and the kinetic and mechanism of this process were also discussed. The rate constants of TA with ozone and OH radicals calculated by the relative method are $(0.047 \pm 0.010) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ and $2.28 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, respectively. The above result was in accordance with the apparent reaction rate constant of ozonation of TA when the process was controlled by chemical reaction. Intermediates detected by high performance liquid chromatography (HPLC) and ion chromatography (IC) included benzoic acid, tartaric acid, formic acid and oxalic acid, therefore the possible destruction pathway of ozonation of TA was proposed on the basis of above results.

Key words: terephthalic acid(TA); ozonation; rate constants; benzoic acid; degradation

对苯二甲酸(TA)是生产聚酯纤维涤纶、塑料增塑剂、农药和染料等化工产品的原料或中间体^[1], 某些工业废水(如TA生产废水与聚酯生产废水)中的TA浓度高达数千mg/L。TA不但对水中微生物的再生具有抑制作用, 而且对一些动物也具有致畸和致突变作用。因此如何有效处理废水中的TA也成了人们的研究热点。目前, TA常见的处理方法有化学法和生物法^[2], 化学法利用HCl或H₂SO₄将废水pH调到2~4, 使TA结晶分离^[3,4], 该过程需要耗用大量的酸; 生物法处理TA需要较长的曝气时间, 而TA去除率往往也只有65%左右^[5,6]。

作为一种强氧化剂, 臭氧在深度水处理方面已经得到了较为广泛的应用^[7~13]。作为用水大户, 实现印染及印染化工废水的处理回用具有重要的意义。然而, 作为该行业的特征污染物, 目前人们对TA的臭氧化降解还缺乏应有的研究(包括降解机制和动力学参数等)。针对上述情况, 本实验研究了臭氧化降解TA的动力学特性, 并探讨了其臭氧化机制。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验工艺流程如图1所示。所用的材料均为316L不锈钢、普通玻璃和聚四氟乙烯, 连接部分采用硅胶管。臭氧发生器和破坏器的型号为CFS-1A和ODF003 (Ozonia, Switzerland), 臭氧反应器(高为75cm, 内径为5cm)为一带恒温夹套的玻璃反应器, 布气装置为反应器底部的砂芯。

1.2 实验材料

实验中所用试剂均为分析纯, 所有溶液用二次蒸馏水配制, 每次处理水样的体积为500mL。对苯二甲酸(TA)初始浓度为50mg/L, 对应的TOC为15mg/L。在利用相对法测定TA与臭氧及羟基自由基的反应速率常数时, 选取硝基苯(NB)为参照有机物(初始浓度为50mg/L)。溶液pH值的调节采用1.0mol/L的H₂SO₄或NaOH溶液。在未作特殊说明时, 所有实验均在室温下进行, 反应溶液初始的pH值为7.5, 臭氧化氧气的流量为0.67L/min, 臭氧产量为60.8mg/min。

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-09-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(50578146)

作者简介: 臧兴杰(1982~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为臭氧类高级氧化技术, E-mail: zangxingjie@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sptong@zjut.edu.cn

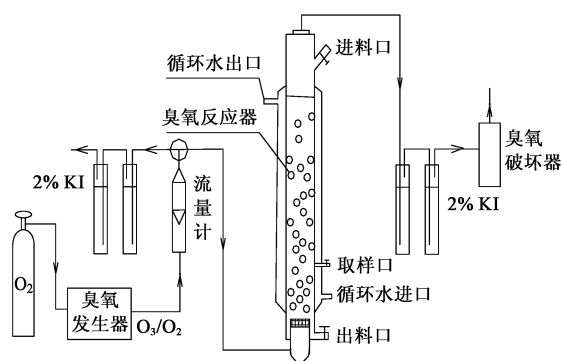


图1 实验装置工艺流程

Fig.1 Experimental setup

1.3 分析方法

对苯二甲酸、硝基苯、苯甲酸和酒石酸浓度采用高效液相色谱仪 Waters 1525-2996(美国)测定。色谱柱: Symmetry C18 柱(5 μm); 流动相: 甲醇/水=70/30(体积比), 流速为1.0 mL/min。甲酸和草酸浓度采用离子色谱仪 Dionex 1500(美国)测定, 分离柱型号: AS14, 淋洗液为 Na₂CO₃/NaHCO₃=3.5/1.0 mmol/L。液相臭氧浓度采用靛蓝法测定^[14]。气相臭氧浓度采用碘量法^[15]测定。溶液 pH 用 pH 精密酸度计测定。

2 结果与讨论

2.1 气体流量对对苯二甲酸降解效果的影响

图2是气体流量对TA去除率的影响。当臭氧产量为60.8 mg/min, 进气流量在0.5 L/min以上时, 改变气体流量对TA的去除几乎没有影响。以上结果表明, 在该实验条件下, 当进气流量>0.5 L/min时, TA 臭氧化反应的速率控制步骤为水中的氧化反应。因此在本研究中, 进气流量均为0.67 L/min, 臭氧产量为60.8 mg/min。

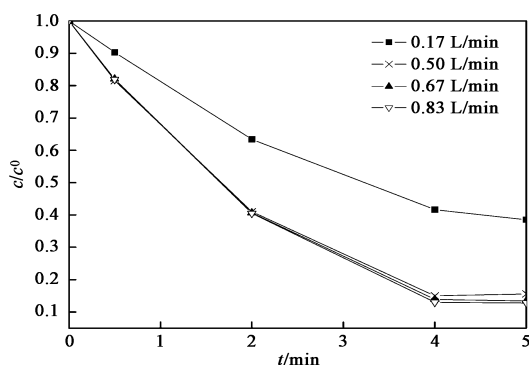


图2 气体流量对TA去除率的影响

Fig.2 Effect of gas flow rate on the removal of TA

2.2 对苯二甲酸与臭氧和羟基自由基反应速率常

数的测定

由于臭氧氧化降解过程的复杂性, 有机物与臭氧及羟基自由基反应速率常数的求解一直是研究重点。采用相对法来求算对苯二甲酸的上述2个反应速率常数^[16, 17], 这种方法最大的优点是选取一种合适的参照有机物, 可以不用考虑水中臭氧浓度随时间的变化, 从而降低数学处理上的复杂性和操作上可能带来的误差。

根据对苯二甲酸臭氧化反应较慢这一特性, 采用硝基苯(NB)为参照有机物, 它与臭氧的反应速率常数为 k_{O_3-NB} 为 $(0.09 \pm 0.02) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[18], 与羟基自由基的反应速率常数 k_{OH-NB} 为 $3.9 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ ^[19]。在测定对苯二甲酸单独臭氧化的反应速率常数(k_{O_3-TA})时, 实验中加入叔丁醇(TBA)以屏蔽溶液中羟基自由基所起的降解作用。在不同时间下取样分析TA和NB的浓度, 进而可用公式(1)、(2)和(3)求算出对苯二甲酸单独臭氧化反应的速率常数(k_{O_3-TA})。

$$\ln(c_{TA}^t/c_{TA}^0) = -k_{O_3-TA} \int_0^t c_{O_3} dt \quad (1)$$

$$\ln(c_{NB}^t/c_{NB}^0) = -k_{O_3-NB} \int_0^t c_{O_3} dt \quad (2)$$

$$k_{O_3-TA}/k_{O_3-NB} = \ln(c_{TA}^t/c_{TA}^0)/\ln(c_{NB}^t/c_{NB}^0) \quad (3)$$

在测定对苯二甲酸与羟基自由基反应速率常数(k_{OH-TA})的过程中, 采用 O_3/H_2O_2 来降解硝基苯和对苯二甲酸(此时单独臭氧化反应可以忽略)^[16, 17]。由于高活性羟基自由基的浓度无法直接测定, 因此为了求解上的方便, 该方法引入参数 $R_d (= c_{OH}/c_{O_3})$, 其物理意义是: 在一个特定的体系中, R_d 大小代表了体系瞬时羟基自由基与臭氧的浓度比值^[20]。然后根据公式(4)、(5)和(6)求算 k_{OH-TA} 。

$$\ln(c_{TA}^t/c_{TA}^0) = -k_{OH-TA} R_d \int_0^t c_{O_3} dt \quad (4)$$

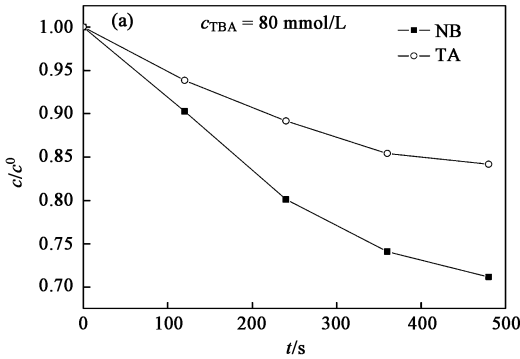
$$\ln(c_{NB}^t/c_{NB}^0) = -k_{OH-NB} R_d \int_0^t c_{O_3} dt \quad (5)$$

$$k_{OH-TA}/k_{OH-NB} = \ln(c_{TA}^t/c_{TA}^0)/\ln(c_{NB}^t/c_{NB}^0) \quad (6)$$

在常规条件下, 有机物的臭氧化降解包括臭氧的直接氧化反应和羟基自由基的间接氧化反应, 因此, 臭氧化总反应速率常数 k 可用式(7)表示。当 k_{O_3-M} 较低时, 有机物臭氧化的反应速率常数可以简化为 $k_{OH-M} R_d$ 。

$$k = k_{O_3-M} + k_{OH-M} R_d \quad (7)$$

根据文献[16, 17], 在特定条件下采用半批处理的方式处理硝基苯和对苯二甲酸混合物, 结果如图 3(a) 和 4(a) 所示. 结合上述结果及公式(1)~(6), 可得 k_{O_3-TA}/k_{O_3-NB} 和 k_{OH-TA}/k_{OH-NB} 的值分别为 0.519



[图 3(b) 所示] 和 0.585 [图 4(b) 所示]. 由于硝基苯的 2 个反应速率常数已知, 故可计算得 $k_{O_3-TA} = (0.047 \pm 0.010) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, $k_{OH-TA} = 2.28 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$.

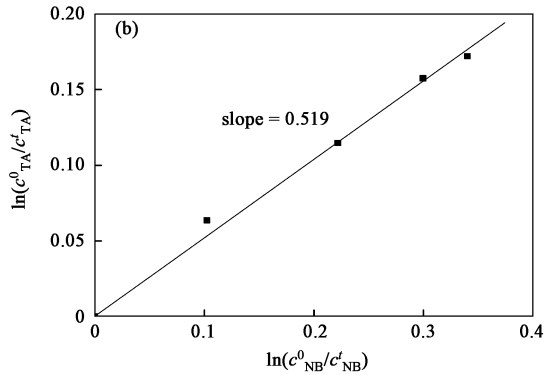


图 3 速率常数 k_{O_3-TA} 的确定

Fig. 3 Determination of k_{O_3-TA} for terephthalic acid using O_3/TBA

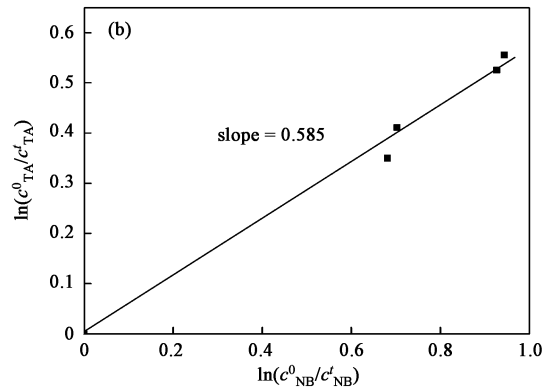
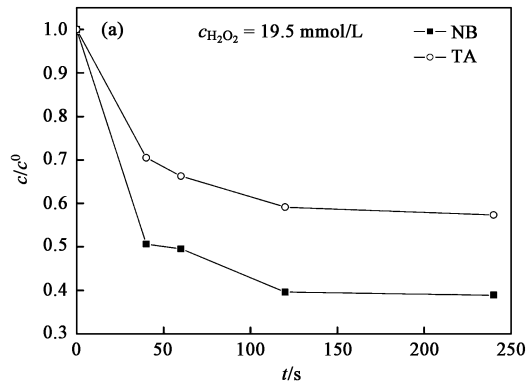


图 4 速率常数 k_{OH-TA} 的确定

Fig. 4 Determination of k_{OH-TA} for terephthalic acid using O_3/H_2O_2 AOP

为验证上述结果的正确性, 在常规条件下降解了硝基苯和对苯二甲酸的水溶液, 并利用准一级速度方程对两者的降解行为进行拟合, 从而可得到两者的表观反应速率常数(k_{obs}). 结果如图 5 所示, 在该条件下硝基苯和对苯二甲酸的表观反应速率常数分别为 $9.510 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 $6.192 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. 由前面结果可知, 当进气流量为 0.67 L/min , 臭氧产量为 60.8 mg/min 时, 有机物的臭氧化降解由水中化学反应控制, 该条件下水中溶解臭氧浓度为 0.072 mmol/L . 根据硝基苯的表观速率常数可求得体系的 R_d 为 3.36×10^{-9} . 因此, 由式(7) 计算求得对苯二甲酸的表观速率常数为: $k_{obs} = (k_{O_3-M} + k_{OH-M}R_d) c_{O_3} = 5.550 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, 和实测表观速率常数 $k_{obs} =$

$6.192 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 相比, 相对误差约为 10%, 两者基本吻合.

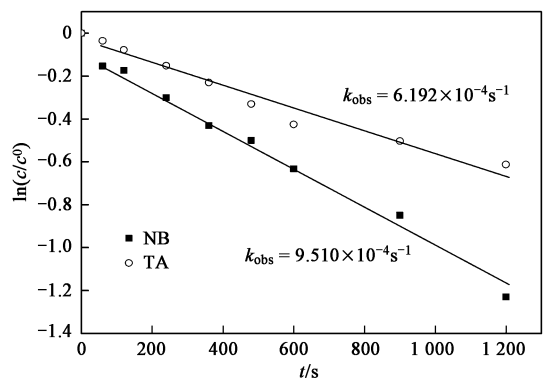


图 5 臭氧化硝基苯和对苯二甲酸表观速率常数 k_{obs} 的确定

Fig. 5 Determination of k_{obs} for ozonation of TA and NB

2.3 对苯二甲酸降解过程中间产物的检测

对苯二甲酸直接臭氧氧化反应的速率较慢, 因此对苯二甲酸的臭氧氧化降解可以认为主要是通过羟基自由基间接反应路径进行的. 水中的氢氧根离子与水中溶解臭氧是该自由基链反应的引发反应, Staehelin 等^[21]曾详细阐明过这一过程. 在对苯二甲酸降解过程中会有中间产物 H_2O_2 生成, 离解后的 H_2O_2 能促进臭氧分解形成 $\cdot OH$, 从而加快对苯二甲酸的去除.

到目前为止, 除了对生化法处理邻苯二甲酸酯的中间产物进行过简单讨论外, 还没有文献具体分析过对苯二甲酸臭氧氧化降解过程的中间产物及浓度变化情况^[22]. 化学氧化法降解芳环类化合物已经有了较多的报道, 其中有机小分子酸往往是这过程的最终产物, 因此溶液的 pH 值都会有下降的趋势^[23]. 对苯二甲酸的臭氧氧化过程也有类似的结果(如图 6). 因此, 为了探讨对苯二甲酸的臭氧降解机制, 本文通过高效液相色谱仪(HPLC)以及离子色谱仪(IC)来检测并分析对苯二甲酸臭氧氧化过程的中间产物, 实验结果如图 7 所示.

由图 7 可见, 单独臭氧氧化对苯二甲酸过程中形成的中间产物主要有苯甲酸、酒石酸、甲酸和草酸. 在臭氧氧化过程中, 苯甲酸的浓度先增加, 在 4 min 时达到最高, 然后减少; 在 2 min 时检测到酒石酸, 反应过程中其含量一直升高, 且浓度较大, 是一种重要的中间产物; 1 min 时检测到有甲酸和草酸的生成. 由于酒石酸和草酸与臭氧的反应活性较弱, 故在溶液中有一定的积累现象, 而苯甲酸和甲酸容易被臭氧氧化, 故浓度先增大后减少.

2.4 对苯二甲酸臭氧氧化降解历程

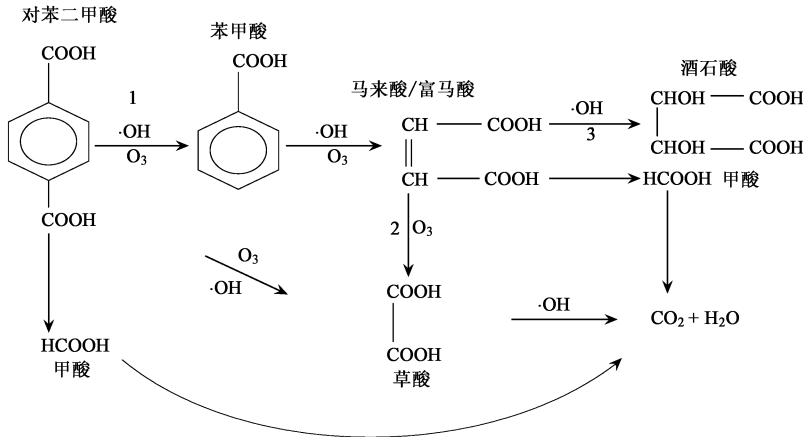


图 8 对苯二甲酸臭氧氧化降解历程

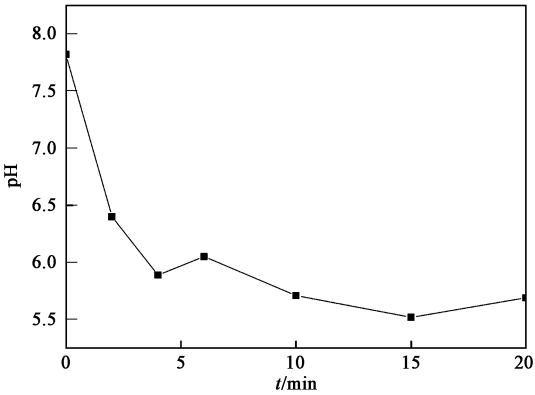


图 6 臭氧化过程中溶液 pH 值的变化

Fig. 6 pH change of solution during ozonation of terephthalic acid

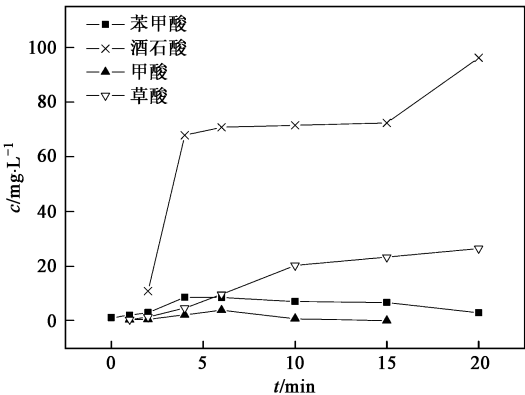


图 7 中间产物及其浓度变化

Fig. 7 Detected intermediates and changes of their concentrations

Park 等^[24]研究在超临界水中对苯二甲酸氧化降解机制时, 认为对苯二甲酸先被氧化成苯甲酸, 然后再氧化成二氧化碳和水, 因而苯甲酸是对苯二甲酸生物降解过程的重要环节. 顺丁烯二酸是苯环开环后的标志性产物^[25], 而另一个苯环开环的直接产

Fig. 8 Possible degradation pathway during ozonation of terephthalic acid

物就是草酸. 将以上文献与 2.3 的实验结果相结合, 可以推断出对苯二甲酸的降解途径首先是发生脱羧反应生成苯甲酸, 然后是开环生成不饱和的直链烃(如富马酸、马来酸等). 不饱和脂肪酸可以与羟基自由基发生加成反应生成相应的饱和直链烃(如酒石酸), 也可以与臭氧发生断链反应生成分子量更小的有机酸(如甲酸、草酸等), 最后完全矿化为二氧化碳和水. 因此, 对苯二甲酸臭氧化的降解历程可以用图 8 来表示. 在羟基自由基进攻对苯二甲酸分子过程中, 对苯二甲酸首先脱去苯环上的羧基, 接下来是开环反应, 进而被降解为二氧化碳和水.

3 结论

(1) 通过相对参比法, 求得了对苯二甲酸与臭氧的反应速率常数为 $(0.047 \pm 0.010) \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$, 与羟基自由基的反应速率常数为 $2.28 \times 10^9 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. 以上结果与对苯二甲酸臭氧化过程中的表观反应速率常数基本吻合.

(2) 苯甲酸是对苯二甲酸生物降解途径的重要环节, 对苯二甲酸先被氧化成苯甲酸, 然后再发生开环反应生成酒石酸、甲酸、草酸等中间产物. 根据中间产物反应活性的不同, 有些中间产物如甲酸等被直接氧化为二氧化碳和水, 而一些中间产物如酒石酸、草酸等在溶液中发生了积累现象.

参考文献:

- [1] Thiruvengadachari R, Kwon T O, Jun J C, *et al.* Application of several advanced oxidation processes for the destruction of terephthalic acid (TPA) [J]. *J Hazard Mater*, 2007, **142**(1-2): 308-314.
- [2] Fajardo C, Guyot J P, Macarie H, *et al.* Inhibition of anaerobic digestion by terephthalic acid and its aromatic by products [J]. *Water Sci Technol*, 1997, **36**(6-7): 83-90.
- [3] Smuda H. Method of recovery of terephthalic acid and ethylene glycol from poly (ethylene terephthalate) wastes [P]. US Patent 6239310, 2001-05-29.
- [4] Wen Y Z, Tong S P, Zheng K F, *et al.* Removal of terephthalic acid in alkalized wastewater by ferric chloride [J]. *J Hazard Mater*, 2006, **138**(1-2): 169-172.
- [5] Zhu H, Tian Q, Chen J. Experimental research on application of PRBAC process for advanced treatment of printing and dyeing wastewater [J]. *Feedwater Drain*, 2004, **30**: 46-49.
- [6] Abou-Zeid D M, Miller R J, Deckwer W D. Biodegradation of aliphatic homopolymers and aliphatic-aromatic copolymers by anaerobic microorganisms [J]. *Biomacromolecules*, 2004, **5**(5): 1687-1697.
- [7] Kasprzyk-Hordem B, Zi lek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2003, **46**(4): 639-669.
- [8] Legube B, Leitner N K V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment [J]. *Catal Today*, 1999, **53**(1): 61-72.
- [9] Álvarez P M, Beltr n F J, Pocostles J P, *et al.* Preparation and structural characterization of $\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the ozonation of pyruvic acid [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2007, **72**(3-4): 322-330.
- [10] Carbajo M, Beltr n F J, Medina F, *et al.* Catalytic ozonation of phenolic compounds: The case of gallic acid [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2006, **67**(3-4): 177-186.
- [11] Dimitrova S, Ivanov G, Mehandjiev D. Metallurgical slag as a support of catalysts for complete oxidation in the presence of ozone [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, **266**(1): 81-87.
- [12] Shen Y S, Ku Y. Decomposition of gas-phase trichloroethene by the UV/TiO₂ presence of ozone [J]. *Chemosphere*, 2002, **46**(1): 101-107.
- [13] Hoign J, Bader H, Haag W R, *et al.* Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III. Inorganic compounds and radicals [J]. *Water Res*, 1985, **19**(8): 993-1004.
- [14] Bader H, Hoign J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Water Res*, 1981, **15**(4): 449-456.
- [15] Pires M, Carvalho L R F. An artifact in air carbonyls sampling using C₁₈DNPH-coated cartridge [J]. *Anal Chim Acta*, 1998, **367**(1-3): 223-231.
- [16] Benítez 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 Res*, 2007, **41**(18): 4073-4084.
- [17] Chen W R, Wu C L, 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 Res*, 2008, **42**(1-2): 137-144.
- [18] Hoign J, Bader H. Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: Non-dissociating organic compounds [J]. *Water Res*, 1983, **17**(2): 173-183.
- [19] Buxon 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 in aqueous solution [J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1988, **17**(2): 513-886.
- [20] Elovitz M S, Von Gunten U. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes I: The Rct concept [J]. *Ozone Sci Eng*, 1999, **21**: 239-260.
- [21] Staehelin J, Hoign J. Decomposition of ozone in water-rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide [J]. *Environ Sci Technol*, 1982, **16**(10): 676-681.
- [22] Lef vre C, Mathieu C, Tidjani A, *et al.* Comparative degradation by micro-organisms of terephthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, their esters and polyesters [J]. *Polym Degrad Stab*, 1999, **64**(1): 9-16.
- [23] Balci I A, Goff N. Advanced oxidation of 4-chlorobenzaldehyde in water by UV-light, ozonation and combination of both methods [J]. *Chemosphere*, 1998, **36**(9): 1993-2005.
- [24] Park T J, Lim J S, Lee Y W, *et al.* Catalytic supercritical water oxidation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2003, **26**(3): 201-213.
- [25] 周明华, 吴祖成, 祝巨, 等. 基于均相光化学氧化的光电一体化降解对硝基苯酚的研究 [J]. *催化学报*, 2002, **23**(4): 376-379.