

# 超声强化 $O_3/H_2O_2$ 降解咔唑的影响因素

周翠 籍国东\* (北京大学环境工程系, 水沙科学教育部重点实验室, 北京100871)

**摘要** 利用超声波强化  $O_3/H_2O_2$  (US/ $O_3/H_2O_2$ ) 反应器降解含咔唑废水, 考察了pH值、水温、反应时间、臭氧投加量、过氧化氢投加量和超声作用功率对咔唑降解率的影响。结果表明, 单独的超声或臭氧作用对咔唑的降解率远低于两者的协同作用, pH值、温度、反应时间和臭氧投加量增加均能显著提高咔唑的降解率。通过正交试验, 得出最佳工艺条件: pH值为12, 温度为60, 超声功率为40 W, 反应时间为20 min, 臭氧投加量为2 g/h, 30%过氧化氢投加量为3.75 ml/L。

**关键词** 超声强化;  $O_3/H_2O_2$  氧化; 咔唑

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2009)15-07153-03

## Influencing Factors of Carbazole Degradation by Ultrasound Enhanced $O_3/H_2O_2$ Oxidation

ZHOU CUI et al (Department of Environmental Engineering, Peking University, Key Laboratory of Water and Sediment Sciences, Ministry of Education, Beijing 100871)

**Abstract** The degradation of carbazole by ultrasound enhanced  $O_3/H_2O_2$  oxidation was studied. The effect of pH, temperature, time, ozone inflow,  $H_2O_2$  concentration and ultrasonic power on the decomposition of carbazole was investigated. It was found that the decomposition efficiency of carbazole by ultrasound alone or ozonation alone was worse than that of the synergistic. The decomposition efficiency increased with the increase of pH, temperature, time and ozone inflow. According to the orthogonal experiment, the optimum technology conditions were as follows: pH value of 12, temperature of 60, ultrasonic power of 40 W, reaction time of 20 min, ozone inflow of 2 g/h and  $H_2O_2$  dosage of 3.75 ml.

**Key words** Ultrasound enhancement;  $O_3/H_2O_2$  oxidation; Carbazole

咔唑是一种典型的含氮杂环化合物, 是原油的主要非碱性含氮物质, 极易因原油泄漏而造成咔唑类污染<sup>[1-2]</sup>。咔唑的工业用途十分广泛, 主要用于制造染料化学试剂、炸药、杀虫剂、润滑剂和橡胶抗氧化剂等, 这些工业化学品的生产和使用也极易引起水体污染, 进而影响人体健康, 甚至导致人的死亡<sup>[2]</sup>。为了减少水体中咔唑类污染物的危害, 国内外学者对咔唑类有机物的生物降解开展了大量研究, 成功分离培养了多种咔唑降解菌<sup>[3-6]</sup>, 但是因生物降解存在选择性和速度较慢等缺点, 其在实际废水处理推广应用受到限制。高级氧化技术特别是复合高级氧化技术是近年来难降解有机废水研究的热点, 由于其高效的氧化能力和无选择性, 使其在难降解有机废水处理中具有较大优越性<sup>[7-11]</sup>。因此, 笔者采用超声波强化  $O_3/H_2O_2$  复合高级氧化技术处理含咔唑废水, 通过正交试验优化了工艺条件。

## 1 材料与方法

**1.1 US/ $O_3/H_2O_2$  反应器** 超声波强化  $O_3/H_2O_2$  反应器由超声波强化反应釜、臭氧发生器和控制箱组成。超声波强化

反应釜由不锈钢制成, 兼具超声、搅拌和水浴恒温功能, 并由密封圈及法兰盘密封。超声波强化反应釜的规格为: 内径100 mm, 高200 mm, 有效容积1.5 L。反应釜底部粘有频率28 kHz, 功率100 W的超声波换能器, 超声波功率密度为1.2 W/cm<sup>2</sup>。反应釜器外包覆水浴罩, 内部置有搅拌桨(图1)。

反应器为间歇运行, 原水(400 ml)一次性由反应器上部加入, 将法兰拧紧以保证体系的密闭。开启水浴加热至设定温度。然后依次开启搅拌桨、臭氧发生器和超声波发生器。剩余气体由上部的排气口排出, 尾气采用  $Na_2S_2O_3$  (加入少量KI指示剂) 溶液吸收。经超声强化  $O_3/H_2O_2$  氧化处理的废水, 通过出水口取样分析。

**1.2 受试水样** 受试水样为模拟含咔唑废水, 称取0.008 g 咔唑(分析纯), 溶于400 ml TX-100水溶液(浓度为0.167 g/L)中配制成20 ng/L的咔唑水溶液。

**1.3 试验条件** 采用正交试验考察超声强化  $O_3/H_2O_2$  氧化处理咔唑的影响因素, 优化工艺条件。正交试验选择6因素5水平, 见表1。

表1 正交试验因素水平

Table 1 Factors and levels of the orthogonal experiment

水平	pH值	温度	超声功率 W	反应时间 min	臭氧 g/h	30%过氧化氢 ml
Levels	pH value	Temperature	Ultrasonic power	Reaction time	Ozone	30% hydrogen peroxide
K1	4	30	0	10	0	0
K2	6	40	40	20	0.5	0.5
K3	8	50	60	30	1.0	1.0
K4	10	60	80	40	1.5	1.5
K5	12	70	90	50	2.0	2.0

**1.4 分析方法** 咔唑浓度采用HPLC法测定。取1 ml水样, 用4 ml色谱纯的甲醇震荡混匀后, 过0.45 μm膜, 然后采用

美国安捷伦科技公司1100 Series LC/MSD Trap型高效液相色谱(HPLC)仪进行测定。测定条件为: 流动相为: 甲醇-水(4:1), 流速为1 ml/min, 进样量为10 μl, 检测波长235 nm。

## 2 结果与分析

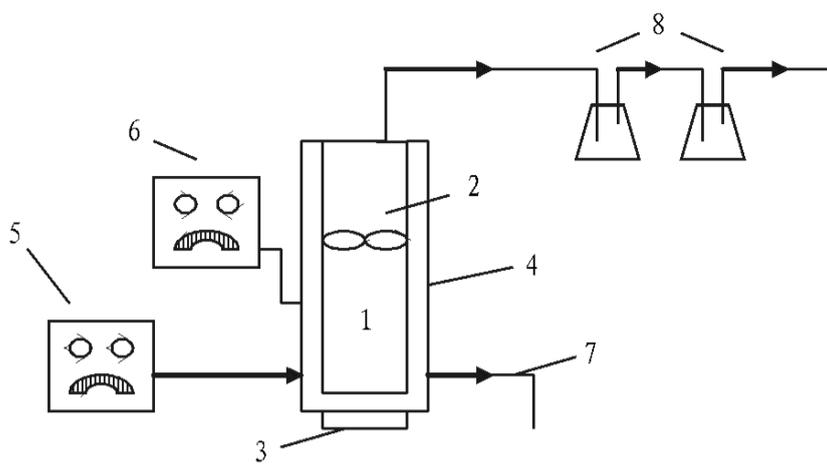
**2.1 极差分析** 由图2可知, 各因素对咔唑降解率影响由大到小依次为: 温度 > 反应时间 > 臭氧投加量 > pH值 > 过氧化氢投加量 > 超声功率。其中温度对咔唑降解率影响最

基金项目 国家自然科学基金资助项目(40772146)。

作者简介 周翠(1984-), 女, 湖南衡阳人, 硕士研究生, 研究方向: 石油污染方面。\* 通讯作者, E-mail: jiguodong@iee.pku.edu.cn。

收稿日期 2009-02-18

大, 超声功率对咔唑降解率影响最小。



注:1. 超声强化反应釜;2. 搅拌桨;3. 超声发生器;4. 水浴罩;5. 臭氧发生器;6. 控制箱;7. 出水;8.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  吸收瓶。

Note: 1, Ultrasonic reactor tank; 2, Stirring paddle; 3, Ultrasonic generator; 4, Bath curtain; 5, Ozone generator; 6, Control box; 7, Effluent; 8,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  absorption bottle.

图1 US/ $\text{O}_3$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  反应器示意

Fig.1 US/ $\text{O}_3$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  reactor

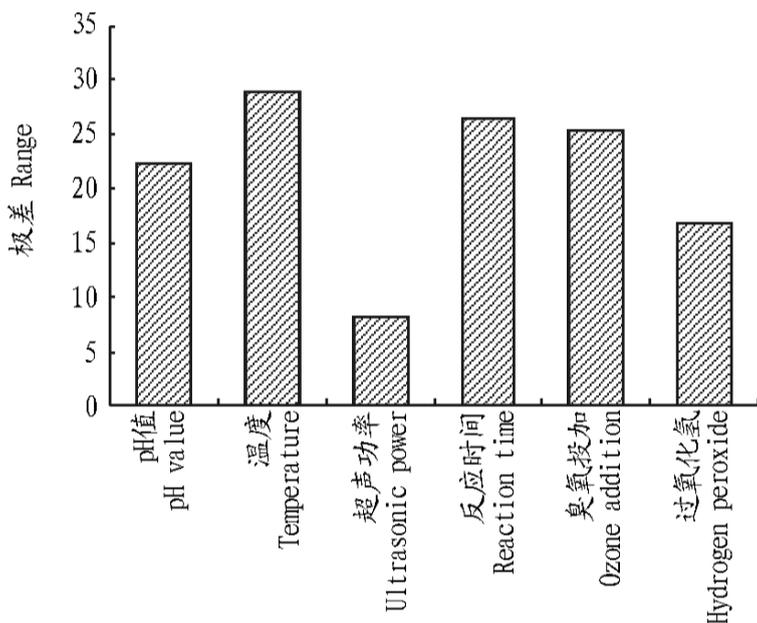


图2 各因素极差

Fig.2 The range of different factors

## 2.2 影响因素分析

**2.2.1 pH 值的影响。**由图3可知, 在pH 值为4 时, 咔唑降解率仅为70%, pH 值为12 时咔唑降解率升高到95%, pH 值为6~10 时咔唑降解率稳定在75%~80%。可见, 碱性条件更有利于咔唑的降解。这是因为高pH 值有利于产生 $\cdot\text{OH}$ , 而 $\cdot\text{OH}$  是氧化能力很强的自由基, 是臭氧发生氧化作用的主体<sup>[12-13]</sup>。

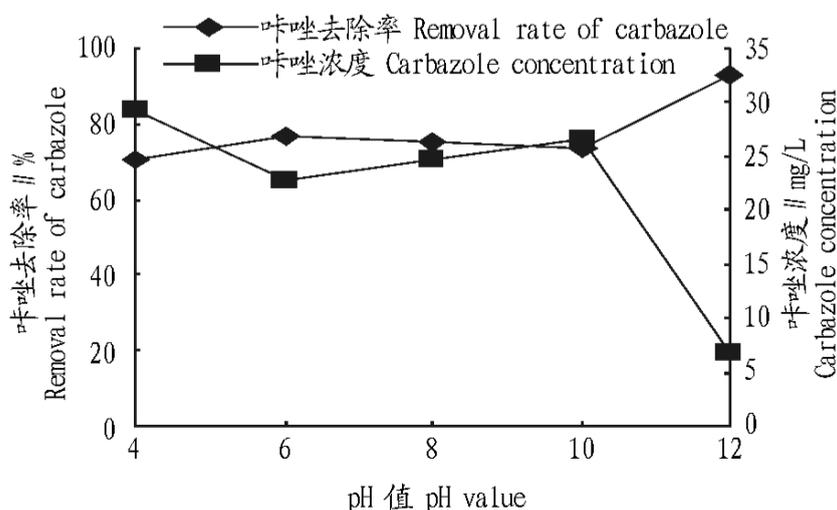


图3 pH 值影响趋势

Fig.3 The influence trend of pH value

**2.2.2 温度的影响。**由图4可知, 温度由30 增加至60

的过程中, 咔唑降解率由60% 增加至88%, 此后尽管温度持续升高至70, 但咔唑的降解率不在增加。可见, 60 为最佳温度条件。这是因为, 尽管温度升高可以使活化能降低, 进而提高反应速率; 但是, 随着温度的升高, 臭氧在液相中的溶解度会降低, 又会导致反应速率下降<sup>[14]</sup>。

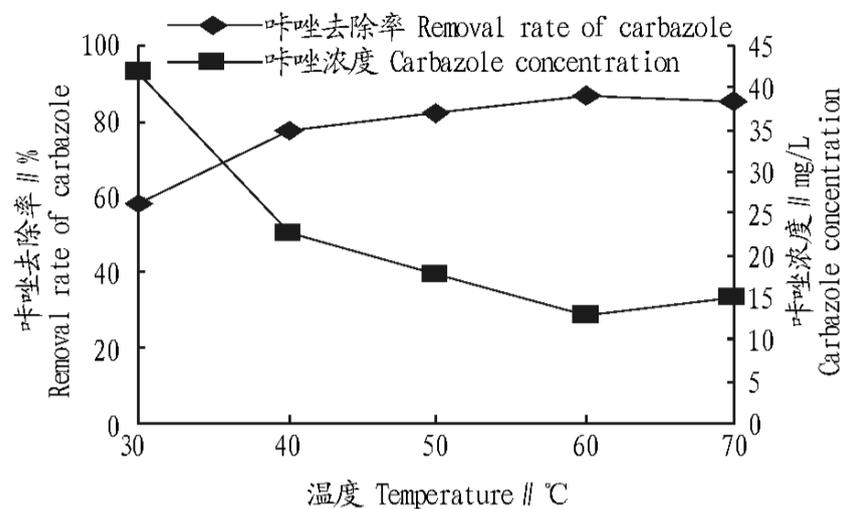


图4 温度影响趋势

Fig.4 The influence trend of temperature

**2.2.3 超声功率的影响。**由图5可知, 超声功率为0 时, 咔唑降解率仅为72%, 超声波作用使其降解率提高至78%~81%, 且在超声功率为40 W 时, 咔唑有最大的降解率。可见, 超声波对咔唑降解率的影响较为显著, 但超声波功率变化对咔唑降解率的影响并不显著。这是因为, 一方面超声能促进臭氧在水中的传质过程<sup>[15]</sup>, 从而提高咔唑的降解效率; 另一方面超声功率较大时, 会使空化泡崩溃不充分, 也可能形成声屏蔽, 使超声波的利用率下降<sup>[16]</sup>。

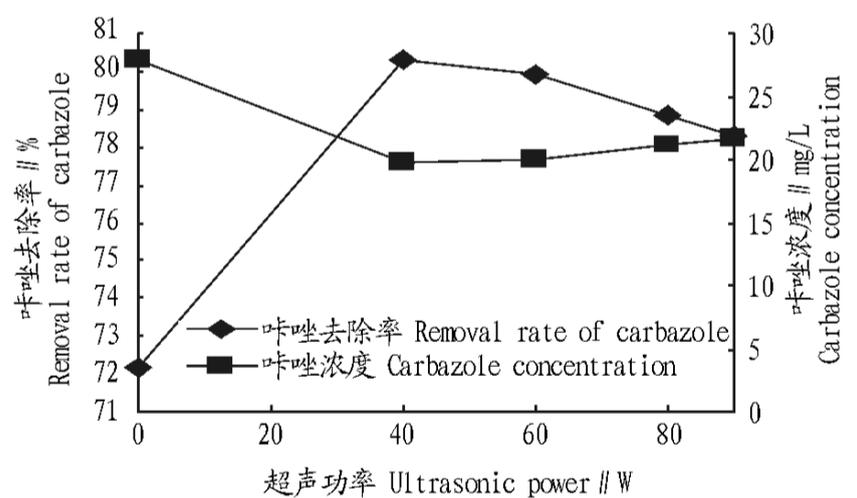


图5 超声功率影响趋势

Fig.5 The influence trend of ultrasonic power

**2.2.4 反应时间的影响。**由图6可知, 当反应时间由10 min 增加至20 min 时, 咔唑降解率由60% 增加至80%。此后, 尽管随着反应时间的增加, 咔唑降解率也随之增加, 其降解率增加值变化不大。可见, 从效率和经济性两方面考虑, 20 min 具有最大的性价比。

**2.2.5  $\text{O}_3$  投加量的影响。**由图7可知,  $\text{O}_3$  投加量由0 经0.5 g/h 增加至2 g/h 的过程中, 咔唑降解率由62% 经80% 升高至88%, 随着 $\text{O}_3$  投加量的增加而逐渐增高, 在投加量为2 g/h 时达到最大降解率。这是因为随着 $\text{O}_3$  投加量的增大, 液相中的 $\text{O}_3$  浓度不断增加, 咔唑降解率也随之增大。但是, 当 $\text{O}_3$  投加量增加到一定量时, 由于臭氧自身的分解,  $\text{O}_3$  的利用率逐渐降低, 同时过高的气速会破坏超声场中的空化泡的生成, 从而影响咔唑的降解效率, 进而咔唑降解率的增加值会不断减少<sup>[17-18]</sup>。

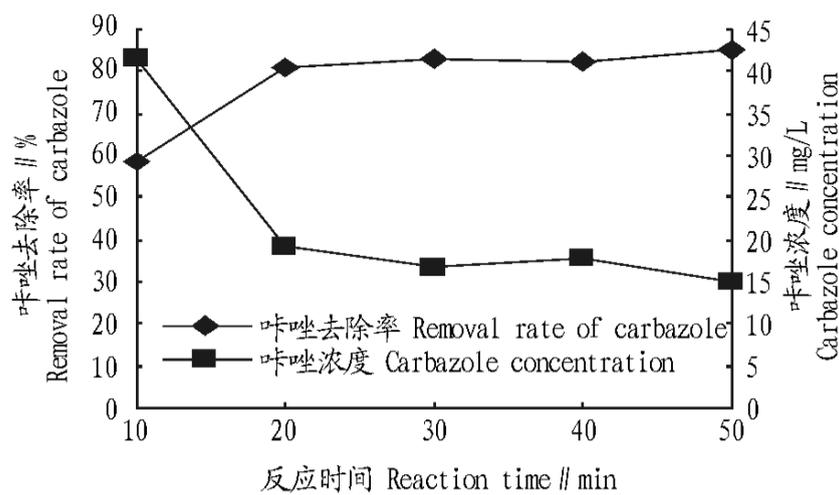


图6 反应时间影响趋势

Fig.6 The influence trend of reaction time

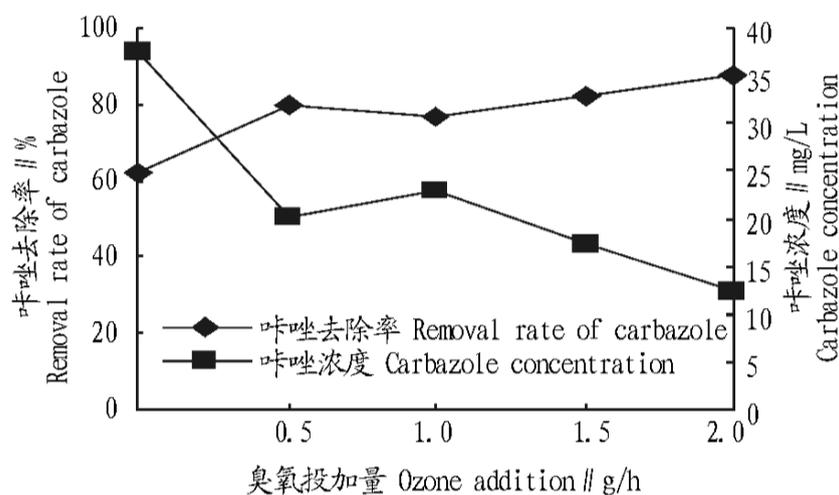


图7 臭氧投加量影响趋势

Fig.7 The influence trend of ozone addition

**2.2.6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量的影响。**由图8可知,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的投加量为由0增加至3.75 ml/L的过程中,咔唑降解率由70%增加至85%,此后尽管H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量增至5 ml/L,但咔唑的降解率不升反降。这是因为,当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>本身会与·OH发生比较快的反应,从而捕获大量的自由基使之猝灭失活<sup>[19]</sup>,从而影响咔唑的降解。

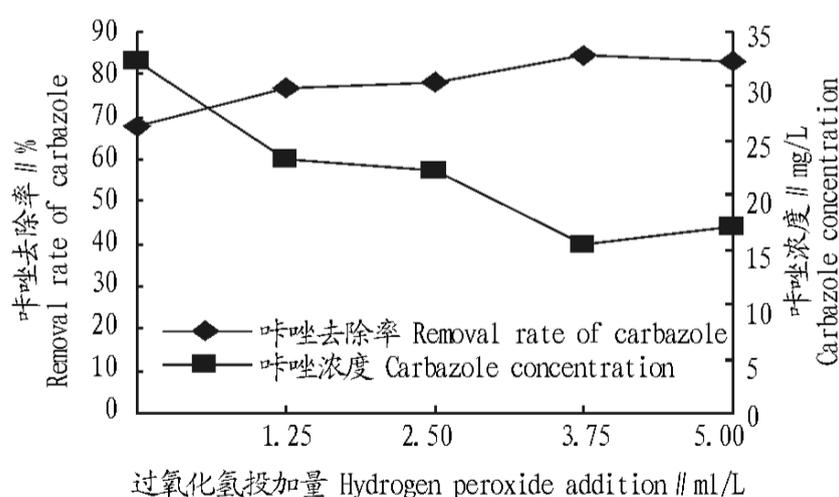


图8 过氧化氢投加量影响趋势

Fig.8 The influence trend of hydrogen peroxide dosage addition

**2.3 最佳工艺条件** pH值为12时咔唑降解率最大,温度为60℃时咔唑降解率最大,超声功率为40 W时降解效果最佳,反应时间为20 min时性价比最优,O<sub>3</sub>投加量为2 g/h和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为1.5 ml时降解效果最佳。可见其最佳工艺条件为:pH值为12,温度为60℃,超声功率为40 W,反应时间为20 min,O<sub>3</sub>投加量为2 g/h,30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为3.75 ml/L。

### 3 结论

(1) 各因素对咔唑降解率影响由大到小依次为:温度>反应时间>O<sub>3</sub>投加量>pH值>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量>超声功率。其中温度对咔唑降解率影响最大,超声功率对咔唑降解率影响最小。

(2) 单独的超声或者臭氧作用对咔唑的降解率要大大低于两者的协同作用。增大pH值、升高温度、加长反应时间以及加大臭氧投加量均能提高咔唑的降解率。

(3) 由正交试验优化的最佳试验条件为:pH值为12,温度为60℃,超声功率为40 W,反应时间为20 min,O<sub>3</sub>投加量为2 g/h,30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量为3.75 ml/L。

### 参考文献

- [1] 杨美英. 咔唑降解菌株的筛选及其邻裂双加氧酶的克隆与鉴定[D]. 长春: 东北师范大学, 2007.
- [2] KANO K, HIDEAKI N, HISAKAZU Y, et al. Genes of enzymes involved in the biodegradation of carbazole, dibenzofuran, fluorene and dibenzodioxin by bacteria[J]. Wat Sci Tech, 1997, 36(10): 9-16.
- [3] GREG HISA M, ALBIN OTTER, FEDORAK PHILIP M. Carbazole degradation by *Pseudomonas* sp. LD2: metabolic characteristics and the identification of some metabolites[J]. Environ Sci Technol, 1996, 30(2): 575-585.
- [4] NOJIRI H, NAMJ W, KOSAKA M, et al. Diverse oxygenations catalyzed by carbazole 1,9a-dioxygenase from *Pseudomonas* sp. Strain CA10[J]. J Bacteriol, 1999, 181(10): 3105-3113.
- [5] SANTOS S C, ALMANODS, ALMIANO CS, et al. Characterization of *Gracilaria* sp. strain F.5.25.8 capable of dibenzothiophene desulfurization and carbazole utilization[J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2006, 71(3): 355-362.
- [6] CASTORENA G, MUGICA V, LE BORGANE S, et al. Carbazole biodegradation in gas-liquid-water biphasic media by a reisolated bacterium *Burkholderia* sp. strain IMP5CQ[J]. J Appl Microbiol, 2006, 100(4): 739-745.
- [7] CHEN WEI R, SHARPLESS CHARLES M, LINDEN KARL G, et al. Treatment of Volatile Organic chemicals on the EPA current priority candidate list using ozonation and the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(8): 2734-2739.
- [8] TIMOTHY LESKO, COLUSSI AGUSTIN J, HOFFMANN MICHAEL R. Sonochemical decomposition of phenol: evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon from water[J]. Environ Sci Technol, 2006, 40(21): 6818-6823.
- [9] HUNG HU-MING, FRANK H, HOFFMANN MICHAEL R. Kinetics and mechanism of the enhanced reductive degradation of nitrobenzene by elemental iron in the presence of ultrasound[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(9): 1758-1763.
- [10] 高永光, 胡振琪. 新型高级氧化技术在污水处理中的应用[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2006, 25(1): 146-149.
- [11] 冯涛, 刘洪波, 陈姗姗. 高级氧化技术在有机废水处理中的研究与应用[J]. 环境保护科学, 2007, 33(3): 29-31.
- [12] STAEHELIN J, HOGENE J. Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions[J]. Environmental Science & Technology, 1985, 19: 1206-1213.
- [13] BAILEY P S. Ozonation in organic chemistry[M]. New York: Academic Press, 1978: 77-82.
- [14] 史惠祥, 徐献文, 汪大. US/O<sub>3</sub>降解对硝基苯酚的影响因素及机理[J]. 化工学报, 2006, 57(2): 192-198.
- [15] HAMDACI O, NAFFRECHOUX E. Sonochemical and photochemical degradation of 4-chlorophenol in aqueous media[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15: 981-987.
- [16] 石晓荣. 臭氧与超声协同降解水中有机污染物过程及其单片机控制系统[D]. 南京: 河海大学, 2007.
- [17] ZHANG H, et al. Degradation of C.I. Acid Orange 7 by ultrasound enhanced ozonation in a rectangular air-lift reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 138: 231-238.
- [18] GUO Z, FENG R. Ultrasonic irradiation induced degradation of low concentration bisphenol A in aqueous solution[J]. J Hazard Mater, 2009, 163(2/3): 855-860.
- [19] 马新红. 过氧化氢催化臭氧氧化水中2-MB的效能及机理初探[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.