



文章栏目：大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202008028

中图分类号 X511

文献标识码 A

刘春, 高立涛, 张静, 等. 微气泡臭氧氧化强化吸收-氧化处理高浓度乙酸乙酯气体[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1616-1624.
LIU Chun, GAO Litao, ZHANG Jing, et al. Treatment of high-concentration ethyl acetate gas by enhanced absorption and oxidation using microbubble and ozonation[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(5): 1616-1624.

微气泡臭氧氧化强化吸收-氧化处理高浓度乙酸乙酯气体

刘春^{1,2,*}, 高立涛^{1,2}, 张静^{1,2}, 郭延凯^{1,2}, 陈晓轩^{1,2}, 刘洁^{1,2}, 杨建元^{1,2}

1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 石家庄 050018

2. 河北省污染防治生物技术重点实验室, 石家庄 050018

第一作者: 刘春(1976—), 男, 博士, 教授。研究方向: 高级氧化技术。E-mail: liuchun@hebust.edu.cn

*通信作者

摘要 采用微气泡臭氧氧化处理模拟高浓度乙酸乙酯气体, 考察了强化吸收与氧化去除体系的性能、反应动力学及氧化反应的过程。结果表明, 微气泡臭氧氧化能明显提高易溶性乙酸乙酯气体吸收-氧化处理的效率, 乙酸乙酯气体整体平均去除率高于 96%, 氧化矿化率可达到 90.22%, 高于普通气泡臭氧氧化过程的 63.25% 和 47.15%。微气泡臭氧氧化可提高臭氧利用效率, 累积臭氧利用率可达到 85.5%, 高于普通气泡中的 58.6%; 同时, 还可强化·OH 氧化反应, 提高臭氧氧化反应效率, 反应中臭氧消耗量与乙酸乙酯 TOC 去除量比值 (R) 仅为 1.04 mg·mg⁻¹, 明显低于普通气泡臭氧氧化过程的 1.53 mg·mg⁻¹。微气泡臭氧氧化处理中, 乙酸乙酯传质吸收和氧化矿化反应均符合表观零级动力学方程, 氧化矿化速率与传质速率基本平衡。以上结果表明, 微气泡臭氧氧化处理可实现长期稳定高效处理乙酸乙酯气体。

关键词 微气泡; 臭氧氧化; 乙酸乙酯气体; 吸收-氧化动力学; ·OH 氧化反应

挥发性有机物 (volatile organic compound, VOCs) 是熔点低于室温且沸点为 50~260 °C 的挥发性有机化合物的总称^[1]。大气中的 VOCs 会危害人群健康^[2], 影响空气质量并可造成城市光化学烟雾^[3]。研发高效低耗的 VOCs 治理技术是控制 VOCs 污染的关键。目前, VOCs 治理技术主要分为源头控制与末端治理 2 类^[4-6]。其中, 催化燃烧法在金属印刷、绝缘材料、油漆、石油化工等行业高浓度 VOCs 治理中应用广泛^[7-9], 但存在催化剂价格昂贵、易失活等问题。

臭氧氧化 VOCs 治理技术以催化臭氧氧化技术为代表。EINAGA 等^[10]将锰氧化物负载至 USY 沸石上, 可催化臭氧氧化苯环直至矿化。黄金花等^[11]制备了 MO_x/Y 催化剂并用于催化臭氧氧化甲苯气体, 该催化剂具有良好的氧化性能和选择性。目前, 微气泡臭氧氧化技术因其具有传质速率快、氧化能力强、臭氧利用率高等优势, 在废水治理^[12]、地下水修复^[13]、污泥减量化^[14]等方面已有应用研究。微气泡臭氧氧化技术能够强化难溶性甲苯气体吸收-氧化过程, 可以获得 97% 以上的去除率和 88% 以上的氧化矿化率^[15], 而微气泡臭氧氧化技术对易溶性 VOCs 的吸收-氧化去除过程还有待研究。气态乙酸乙酯 (ethyl acetate, EA) 在臭氧催化氧化中可分解为乙酸、乙烯等中间产物, 而后被

收稿日期: 2020-08-10; 录用日期: 2021-01-26

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (E2019208418); 河北科技大学科学治霾及大气污染防治重点攻关预研专项课题

彻底氧化矿化^[16]，但溶解吸收后乙酸乙酯的臭氧氧化降解过程尚需探究。

本研究以纯水作为吸收-氧化反应介质，以易溶性乙酸乙酯气体作为模型 VOCs 气体，采用微气泡臭氧氧化术对模拟高浓度乙酸乙酯气体进行处理；同时，比较了普通气泡和微气泡处理过程对乙酸乙酯气体的处理性能，分析了乙酸乙酯气体在实验条件下的吸收-氧化动力学以及吸收后乙酸乙酯氧化矿化反应过程，以为微气泡臭氧氧化技术处理高浓度 VOC 气体处理提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验装置包括乙酸乙酯气体产生装置、臭氧发生器、微气泡发生器与吸收-氧化反应器(见图1)。通过恒定流量氮气鼓泡法在恒定温度(25℃)下制得稳定浓度的模拟乙酸乙酯气体。以高纯氧为气源，采用臭氧发生器(WTS-10G，石家庄冠宇环保科技有限公司)制得臭氧气体。臭氧与乙酸乙酯气体混合进入微气泡发生器(SFMB-F8，北京晟峰恒泰科技有限公司)，产生臭氧/乙酸乙酯微气泡，由底部进入吸收-氧化反应器(含有15L纯水，纯水电阻率为15 MΩ·cm⁻¹)进行处理。尾气从反应器顶部进行收集检测。作为对照，在吸收-氧化反应器底部设置微孔曝气头，臭氧气体与模拟乙酸乙酯气体混合后通过微孔曝气头产生臭氧/乙酸乙酯普通气泡，进入吸收-氧化反应器处理。

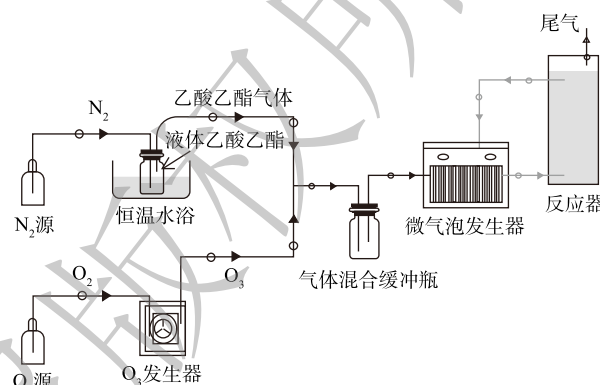


图1 实验装置示意

Fig. 1 Experimental apparatus

1.2 实验方法和数据分析

1) 微气泡强化体系的吸收实验。在恒定25℃温度下，稳定通入流量为0.5 L·min⁻¹的氮气对液体乙酸乙酯进行鼓泡曝气，并间隔5 min对气相乙酸乙酯浓度进行检测，待连续3次检测气相乙酸乙酯浓度基本相同后(标准偏差≤5%)，即认为获得稳定浓度的模拟乙酸乙酯气体，此时气相乙酸乙酯浓度为(14 700±440) mg·m⁻³、质量流量为(7.34±0.22) mg·min⁻¹。模拟乙酸乙酯气体以氮气/乙酸乙酯(N₂/EA)普通气泡或微气泡形式进入吸收-氧化反应器，测定尾气乙酸乙酯浓度及质量流量、溶解乙酸乙酯浓度和液相TOC浓度随时间变化，考察微气泡对乙酸乙酯吸收的强化作用。

2) 微气泡+臭氧氧化体系强化氧化实验。将流量为0.15 L·min⁻¹的臭氧气体，与乙酸乙酯气体混合，乙酸乙酯和臭氧质量流量分别为7.34和4.6 mg·min⁻¹。臭氧/乙酸乙酯(O₃/EA)气体以普通气泡或微气泡的形式进入吸收-氧化反应器，进行微气泡臭氧化和普通气泡臭氧化处理，分别测定不同处理时间尾气乙酸乙酯浓度与臭氧浓度及质量流量的变化情况，同时溶解乙酸乙酯浓度、测定液相TOC浓度和溶解臭氧浓度的变化，考察微气泡+臭氧氧化对乙酸乙酯的强化氧化作用。进气和尾气中乙酸乙酯对应的TOC量根据测得的乙酸乙酯浓度折合计算。

3) 去除效果分析。根据式(1)计算乙酸乙酯去除率，式(2)计算乙酸乙酯氧化矿化率，式(3)计算臭氧利用率，式(4)计算臭氧投加量和乙酸乙酯矿化去除量的比值^[15]。

$$\varepsilon = \frac{w_0 t - \int_0^t w_r dt}{w_0 t} \times 100\% \quad (1)$$

$$\eta = \frac{W_0 t - \left(\int_0^t W_r dt + W \right)}{W_0 t} \times 100\% \quad (2)$$

$$\beta = \frac{m_0 t - \int_0^t m_i dt}{m_0 t} \times 100\% \quad (3)$$

$$R = \frac{\beta m_0 t}{\eta W_0 t} \quad (4)$$

式中： ε 为乙酸乙酯去除率； w_0 为进气乙酸乙酯质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； w_t 为 t 时刻尾气乙酸乙酯质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； t 为处理时间； η 为乙酸乙酯氧化矿化率； W_0 为进气乙酸乙酯对应TOC质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； W_t 为 t 时刻尾气乙酸乙酯对应TOC质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； W 为 t 时刻液相TOC累积量， mg ； β 为臭氧利用率； m_0 为进气臭氧质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； m_t 为 t 时刻尾气臭氧质量流量， $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ ； R 为累积臭氧消耗量与累积乙酸乙酯矿化量之比， $\text{mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

1.3 检测方法

进气和尾气乙酸乙酯浓度采用气相色谱仪(GC-7900, 上海天美)进行测定, 色谱柱为石英毛细管, 规格 $0.25\text{ mm}\times 30\text{ m}\times 0.33\text{ }\mu\text{m}$, 固定相为XE-60。溶解乙酸乙酯浓度采用气相色谱仪(GC-7900, 上海天美)进行测定, 色谱柱为填充柱, 规格 $2\text{ m}\times 3\text{ mm}$, 固定相为PEG 1500/GDX-101。使用碘量法对气相臭氧浓度进行测定^[17]。使用靛蓝法对溶解臭氧浓度进行测定^[18]。使用TOC测定仪(TOC-VCPN, 日本岛津)进行液相TOC浓度的测定。以5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为自旋捕集剂, 采用电子自旋共振波谱仪(ESR)(MiniSpocope MS5000, 德国Magnettech)对体系中的自由基进行测定^[19], 扫描时长60 s, 频段为0.046 s, 核心磁场区段为336 mT。以环己烷为萃取剂, 采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Thermo DSQ II, 美国)对水介质中有机物进行GC-MS分析, 程序升温模式50~250 $^{\circ}\text{C}$, 进样量1 μL 。

2 结果与讨论

2.1 微气泡强化体系对乙酸乙酯气体的吸收作用

N_2/EA 微气泡和普通气泡处理过程中, 进气和尾气乙酸乙酯质量流量与乙酸乙酯吸收去除率随时间变化如图2所示。由图2可知, 进气乙酸乙酯质量流量为 $7.34\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, N_2/EA 微气泡处理40 min内尾气乙酸乙酯平均质量流量值为 $0.26\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, 平均去除率为96.43%。 N_2/EA 普通气泡处理过程中, 尾气乙酸乙酯质量流量逐渐升高, 处理40 min时达到 $4.55\text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$, 乙酸乙酯去除率由处理初期的72.4%下降至处理40 min时的37.8%, 平均去除率为53.9%。因此, 尽管乙酸乙酯气体的水溶性较好, N_2/EA 微气泡处理使其吸收去除效率又明显得到提升。已有研究结果显示, 乙酸乙酯的水溶性较强^[15], 因此, N_2/EA 及普通气泡处理对乙酸乙酯气体的吸收效率高于对甲苯的吸收效率。

N_2/EA 微气泡和普通气泡吸收乙酸乙酯气体过程中, 液相TOC累积量随时间变化如图3所示。由图3可知, N_2/EA 普通气泡吸收40 min后液相乙酸乙酯TOC累积量为86.89 mg, 进气TOC量和液相累积TOC量及尾气散逸TOC量平衡, 表明 N_2/EA 普通气泡处理仅存在吸收过程。而 N_2/EA 微气泡吸收40 min后, 液相TOC累积量仅为52.18 mg, 故液相累积TOC量与尾气散逸TOC量之和明显小于进气TOC量。这表明 N_2/EA 微气泡处理中, 除存在吸收过程外, 可能存在吸收后乙酸乙酯的氧化矿化过程。根据式(2)计算 N_2/EA 微气泡处理中乙酸乙酯氧化矿化率随时间变化, 结果如图3所示。由图3可知, N_2/EA 微气泡处理中可保持相对稳定的乙酸乙酯氧化矿化效率, 平均氧化矿化率为67.09%。 N_2/EA 微气泡处理体系中不存在强氧化性物质, 故乙酸乙酯的氧化矿化可能是由于微气泡收缩破裂产生 $\cdot\text{OH}$ 氧化作用^[20-22]。 N_2/EA 微气泡处理中存在 $\cdot\text{OH}$ 捕获剂tBA时, 乙酸乙酯去除率未受影响, 平均去除率为96.33%; 但氧化矿化率明显下降, 平均氧化矿化率由67.09%降至32.72%(见图3)。因此, N_2/EA 微气泡处理中存在的 $\cdot\text{OH}$ 氧化作用, 是吸收后乙酸乙酯氧化矿化的

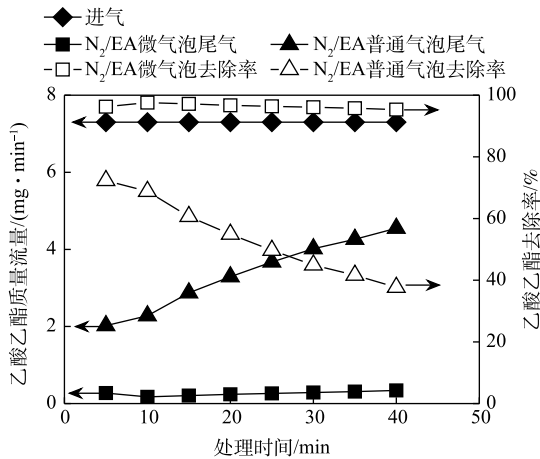


图 2 氮气/乙酸乙酯 (N₂/EA) 微气泡和普通气泡处理中乙酸乙酯去除性能

Fig. 2 Ethyl acetate removal performance in the nitrogen/ethyl acetate (N₂/EA) microbubble and common bubble treatment

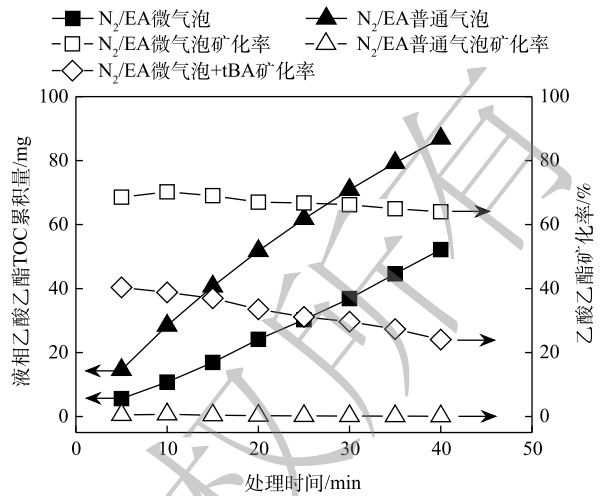


图 3 氮气/乙酸乙酯 (N₂/EA) 微气泡和普通气泡处理中液相 TOC 累积量

Fig. 3 Accumulation amount of TOC in liquid phase in the nitrogen/ethyl acetate (N₂/EA) microbubble and common bubble treatment

主要原因。

2.2 臭氧微气泡强化乙酸乙酯气体的氧化去除作用

O₃/EA 微气泡和普通气泡处理乙酸乙酯气体过程中，进气和尾气乙酸乙酯质量流量和去除率随时间变化如图 4 所示。由图 4 可知，O₃/EA 微气泡处理中，尾气乙酸乙酯质量流量平均为 0.22 mg·min⁻¹，乙酸乙酯平均去除率为 96.94%。O₃/EA 普通气泡处理中，尾气乙酸乙酯质量流量逐渐上升，由初始的 1.71 mg·min⁻¹ 上升至 40 min 时的 3.70 mg·min⁻¹，乙酸乙酯去除率由 76.75% 下降至 49.86%，平均去除率为 63.25%。

O₃/EA 微气泡和普通气泡处理乙酸乙酯气体过程中，液相 TOC 累积量随时间变化如图 5 所示。由图 5 可知，O₃/EA 微气泡处理中，液相 TOC 累积量上升缓慢，40 min 时达到 6.72 mg，远低于 N₂/EA 微气泡处理中的 52.18 mg。O₃/EA 普通气泡处理中，液相 TOC 累积量亦逐渐上升，40 min 时达到 33.42 mg。根据式 (2) 计算 O₃/EA 微气泡和普通气泡处理中乙酸乙酯氧化矿化率随时间变化，结果如图 5 所示。O₃/EA 微气泡中乙酸乙酯平均氧化矿化率达到 90.22%，而 O₃/EA 普通气泡中乙酸乙酯平均氧化矿化率仅为 47.15%。因此，O₃/EA 微气泡和普通气泡处理中均存在吸收-氧化过程，但微气泡中乙酸乙酯吸收和氧化矿化效率均明显高于普通气泡。

O₃/EA 微气泡和普通气泡处理中，测定尾气臭氧量、溶解臭氧量，并计算臭氧消耗量及其与 TOC 去除量的比值 R，结果如图 6 所示。由图 6 可知，O₃/EA 微气泡和普通气泡处理中，液相累积臭氧量均相对较低，而微气泡处理中尾气臭氧量远低于普通气泡，因而臭氧消耗利用量显著高于普通气泡，累积臭氧利用率

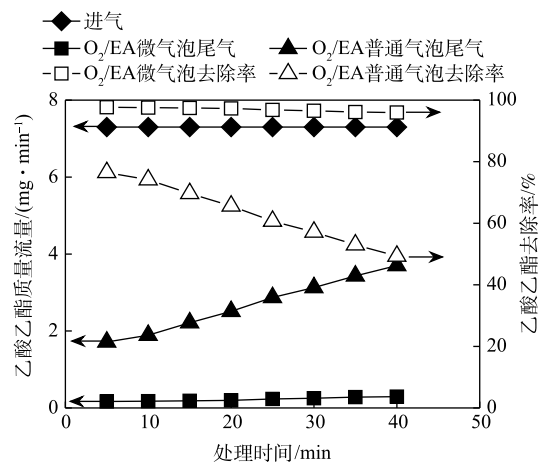


图 4 臭氧/乙酸乙酯 (O₃/EA) 微气泡和普通气泡处理对乙酸乙酯的去除性能

Fig. 4 Ethyl acetate removal performance in the ozone/ethyl acetate (O₃/EA) microbubble and common bubble treatment

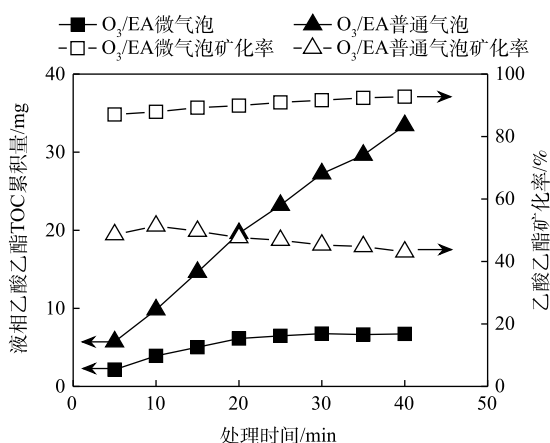


图5 臭氧/乙酸酯 (O_3/EA) 微气泡和普通气泡处理中液相 TOC 累积量

Fig. 5 The accumulation amount of TOC in liquid phase in the ozone/ ethyl acetate (O_3/EA) microbubble and common bubble treatment

可以达到 85.5%，而普通气泡中累积臭氧利用率仅为 58.6%。同时，微气泡中 R 值为 $1.04 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ ，普通气泡中 R 值为 $1.53 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1}$ ，表明微气泡中氧化矿化等量乙酸酯所消耗的臭氧更少，臭氧化反应效率更高。

对 O_3/EA 微气泡处理乙酸酯气体过程中的水介质进行 GC-MS 检测分析，当反应 40 min 时 GC 图谱如图 7 所示。经 MS 分析，除萃取剂(环己烷)、残留清洗剂(甲醇)等有机杂质外，水介质中有机物基本为保留时间 3.74 min 的乙酸酯。由此可见， O_3/EA 微气泡处理中乙酸酯可被彻底氧化矿化，而几乎无氧化降解中间产物积累。

2.3 乙酸酯吸收和氧化反应动力学

N_2/EA 微气泡和普通气泡以及 O_3/EA 微气泡和普通气泡处理乙酸酯气体中，实际和理论溶解乙酸酯浓度如图 8 所示。其中， N_2/EA 微气泡、 O_3/EA 微气泡和普通气泡处理中同时存在传质吸收和氧化矿化过程，则其传质理论溶解浓度可根据式 (5) 计算。

$$c_{\text{理论}} = \frac{w_0 t - \int_0^t w_i dt}{V} \quad (5)$$

式中： $c_{\text{理论}}$ 为理论乙酸酯溶解浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； V 为吸收-反应介质体积，L。

N_2/EA 普通气泡处理乙酸酯气体仅存在传质吸收过程中，则其传质动力学符合式 (6)。

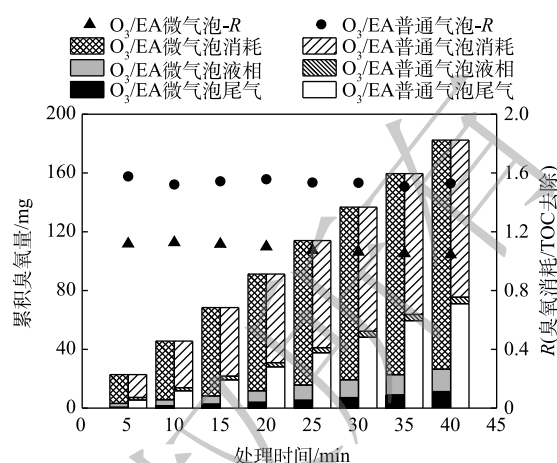


图6 臭氧/乙酸酯 (O_3/EA) 微气泡和普通气泡处理中累积臭氧量平衡关系和反应效率 R

Fig. 6 Balance of ozone accumulation amount and reaction efficiency R in the ozone/ ethyl acetate (O_3/EA) microbubble and common bubble treatment

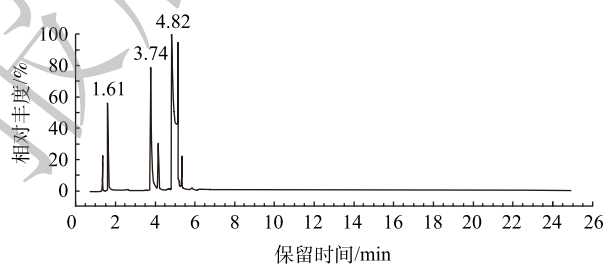


图7 臭氧/乙酸酯 (O_3/EA) 微气泡处理 40 min 时水介质气相色谱图

Fig. 7 Gas chromatograms of water medium in ozone/ ethyl acetate (O_3/EA) microbubble treatment at 40 min

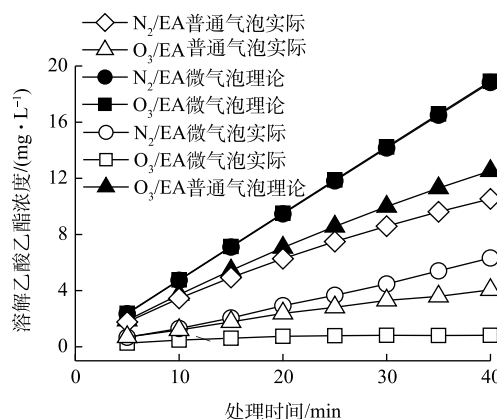


图8 不同气泡处理中实际和理论溶解的乙酸酯质量浓度

Fig. 8 Actual and theoretical dissolved ethyl acetate concentrations in nitrogen/ ethyl acetate (N_2/EA) microbubble and common bubble as well as ozone/ ethyl acetate (O_3/EA) microbubble and common bubble treatment

将边界条件 $t=0$ 、 $c=0$ 代入式 (6) 并积分得式 (7), 取实验温度下乙酸乙酯饱和溶解度为 $83\ 000\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算 $\ln(c_s-c)$ 与 t 线性关系的斜率, 即为 $K_L a$, 实验条件下求得 $K_L a$ 为 $3.0\times 10^{-6}\ \text{min}^{-1}$ ($R^2=0.99$)。同时, 由于实验中 c 远小于 c_s , 故式 (6) 可简化为式 (8), 即 c 与 t 为线性关系, 斜率为 $K_L a c_s$ 。分析 c 与 t 的线性关系, 得到斜率为 $0.248\ 3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ($R^2=0.99$), 与 $K_L a c_s$ 计算值 $0.249\ 0\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 一致。

$$\frac{dc}{dt} = K_L a (c_s - c) \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{c_s}{c_s - c}\right) = -K_L a t \quad (7)$$

$$\frac{dc}{dt} = K_L a c_s \quad (8)$$

$$\frac{d(c_{\text{理论}} - c)}{dt} = k \quad (9)$$

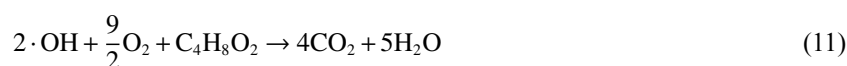
式中: $K_L a$ 为乙酸乙酯液相总体积传质系数, min^{-1} ; c_s 为饱和溶解乙酸乙酯质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; c 为 t 时刻溶解乙酸乙酯质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

N_2/EA 微气泡、 O_3/EA 微气泡和普通气泡处理乙酸乙酯气体同时存在传质吸收和氧化矿化过程, 根据式 (8) 计算上述过程传质动力学 $K_L a c_s$ 值, 其分别为 $0.472\ 8$ ($R^2=1$)、 $0.303\ 6$ ($R^2=0.99$) 和 $0.474\ 8$ ($R^2=1$) $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ 。进一步根据式 (9) 计算 $(c_{\text{理论}} - c)$ 与 t 线性关系的斜率 k , 求得 N_2/EA 微气泡、 O_3/EA 微气泡和普通气泡中吸收后乙酸乙酯氧化矿化反应速率, 分别为 $0.309\ 0$ ($R^2=1$)、 $0.207\ 1$ ($R^2=0.99$) 和 $0.458\ 4$ ($R^2=1$) $\text{mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ 。

通过以上传质和反应速率计算可知, N_2/EA 微气泡和普通气泡以及 O_3/EA 微气泡和普通气泡处理乙酸乙酯气体中传质吸收和氧化反应动力学在处理时间内均符合表观零级反应。 N_2/EA 普通气泡中传质速率最小, O_3/EA 普通气泡中由于氧化矿化反应的存在, 传质速率得到增强, 增强系数为 1.22 。 N_2/EA 和 O_3/EA 微气泡中传质速率最高, 且基本相当, 体现了微气泡对传质吸收过程的强化作用。同时, N_2/EA 微气泡、 O_3/EA 微气泡和普通气泡中, 氧化矿化速率与传质速率的比值分别为 0.65 、 0.68 和 0.97 。因此, N_2/EA 微气泡和 O_3/EA 普通气泡中氧化矿化速率明显低于传质速率, 故氧化速率是吸收-氧化过程的限制因素, 溶解乙酸乙酯浓度累积明显。 O_3/EA 普通气泡的氧化能力强于 N_2/EA 微气泡, 但由于微气泡对传质速率的强化作用, 使得 N_2/EA 微气泡的氧化矿化速率高于 O_3/EA 普通气泡。而 O_3/EA 微气泡中传质和氧化能力均得到强化, 氧化矿化速率与传质速率基本平衡, 吸收-氧化过程效率最高, 溶解乙酸乙酯浓度累积缓慢, 有利于实现乙酸乙酯气体长期稳定高效处理。

2.4 乙酸乙酯氧化矿化反应过程

N_2/EA 微气泡、 O_3/EA 微气泡和普通气泡处理体系中, 采用电子自旋共振波谱仪 (ESR) 对 DMPO-OH 进行检测, 结果如图 9 所示。在图 9 的每个 ESR 图谱中均可观察到 DMPO-OH 信号, 这证实了上述处理过程中均可产生 $\cdot\text{OH}$ 。 N_2/EA 微气泡中氮气无活性, 仅能通过微气泡自身收缩破裂作用产生 $\cdot\text{OH}$ (见式 (10)), 因此, DMPO-OH 信号强度最低。由于微气泡产生的 $\cdot\text{OH}$ 有限, 故 $\cdot\text{OH}$ 可能会通过活化液相中溶解氧, 形成超氧自由基, 并发生式 (11) 所示反应实现较高的乙酸乙酯氧化矿化效率。



O_3/EA 普通气泡中可通过溶解臭氧自分解产生 $\cdot\text{OH}$ (反应式 (12)~(15))^[23-25], DMPO-OH 信号强度

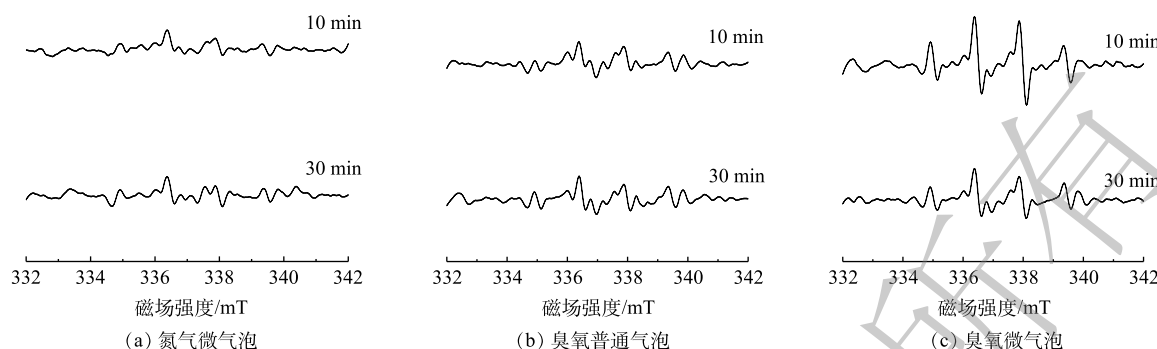
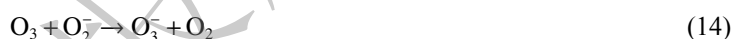


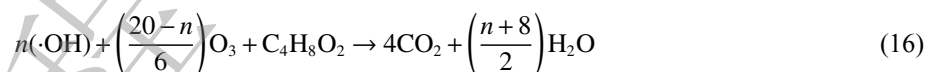
图9 不同水样 ESR 检测图谱中 DMPO-OH 信号

Fig. 9 DMPO-OH signals in ESR spectra of different water samples

高于 N_2/EA 微气泡, 表明 $\cdot OH$ 产生效率高于 N_2/EA 微气泡。 O_3/EA 微气泡中可同时通过微气泡收缩破裂和溶解臭氧自分解产生 $\cdot OH$ 。同时, 由于臭氧活性强、臭氧传质效率高, 微气泡收缩破裂和溶解臭氧自分解产生 $\cdot OH$ 的作用可同时被强化^[26-27], $\cdot OH$ 产生效率大大提高, 故 DMPO-OH 信号强度明显高于 N_2/EA 微气泡和 O_3/EA 普通气泡。



O_3/EA 微气泡和普通气泡中乙酸乙酯可通过臭氧直接氧化反应和 $\cdot OH$ 氧化反应实现氧化矿化, 其氧化反应过程为反应式 (16)。由该反应式可知, 在 O_3/EA 微气泡中, 由于 $\cdot OH$ 产生效率高, $\cdot OH$ 氧化反应得到增强, 可降低臭氧直接氧化反应贡献度, 所以去除等量 TOC 所消耗臭氧量下降, 即 R 值更小, 臭氧氧化反应效率更高。



3 结论

1) 微气泡臭氧化可强化易溶性乙酸乙酯气体吸收-氧化处理效率。 N_2/EA 微气泡处理使其吸收去除效率进一步得到明显提升。同时, 由于乙酸乙酯水溶性较强, 所以 N_2/EA 及普通气泡处理对乙酸乙酯气体的吸收效率高于对甲苯的吸收效率。

2) 液相累积 TOC 量与尾气散逸 TOC 量之和明显小于进气 TOC 量, 表明 N_2/EA 微气泡处理中, 除存在吸收过程外, 可能存在吸收后乙酸乙酯的氧化矿化过程。

3) 微气泡臭氧化提高臭氧利用效率, 同时强化 $\cdot OH$ 氧化反应, 提高臭氧化反应效率, 其累积臭氧利用率达到 85.5%, 高于普通气泡臭氧化过程的 58.6%; 臭氧消耗量与乙酸乙酯 TOC 去除量比值 R 可低至 $1.04 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$, 明显低于普通气泡臭氧化过程的 $1.53 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。上述结果说明微气泡中氧化矿化等量乙酸乙酯所消耗的臭氧更少, 臭氧化反应效率更高。

4) 微气泡臭氧化处理中, 乙酸乙酯传质吸收和氧化矿化反应均符合表观零级动力学方程, 氧化矿化速率与传质速率基本平衡, 可实现乙酸乙酯气体长期稳定高效处理。

参考文献

[1] 郝吉明, 马广大, 王书肖. 大气污染控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 414-416.

- [2] LEE C R, YOO C I, LEE J H, et al. Hematological changes of children exposed to volatile organic compounds containing low levels of benzene[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 299(1/2/3): 237-245.
- [3] ZHANG X M, XUE Z G, LI H, et al. Ambient volatile organic compounds pollution in China[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2017, 55(5): 69-75.
- [4] 吴永文, 李忠, 奚红霞, 等. VOCs污染控制技术与吸附催化材料[J]. *离子交换与吸附*, 2003, 19(1): 88-95.
- [5] 杨一鸣, 崔积山, 童莉, 等. 美国VOCs定义演变历程对我国VOCs环境管控的启示[J]. *环境科学研究*, 2017, 30(3): 368-379.
- [6] 唐其文, 吴艳. 挥发性有机物VOCs监测方法及治理研究[J]. *环境与发展*, 2018, 30(6): 159-161.
- [7] EVERAERT K, BAEYENS J. Catalytic combustion of volatile organic compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 109(1/2/3): 113-139.
- [8] 黎维彬, 龚浩. 催化燃烧去除VOCs污染物的最新进展[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(4): 885-894.
- [9] 席劲璞, 武俊良, 胡洪营, 等. 工业VOCs气体处理技术应用状况调查分析[J]. *中国环境科学*, 2012, 32(11): 1955-1960.
- [10] EINAGA H, TERAOKA Y, OGATA A. Catalytic oxidation of benzene by ozone over manganese oxides supported on USY zeolite[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 305(1): 227-237.
- [11] 黄金花, 叶丽萍, 罗勇. MO_x/Y 催化剂常温催化臭氧氧化甲苯的性能[J]. *精细化工*, 2019, 36(6): 1132-1137.
- [12] 张静, 杜亚威, 刘晓静, 等. 臭氧微气泡处理酸性大红3R废水特性研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(2): 584-589.
- [13] HU L M, XIA Z R. Application of ozone micro-nano-bubbles to groundwater remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 446-453.
- [14] CHU L B, YAN S T, XING X H, et al. Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation[J]. *Chemosphere*, 2008, 72(2): 205-212.
- [15] 刘春, 庞晓克, 高立涛, 等. 水介质中微气泡臭氧氧化处理高浓度甲苯气体[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(1): 116-124.
- [16] 李珊珊. 纳米 MnO_2 催化臭氧氧化乙酸乙酯研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [17] 宋仁元, 张亚杰, 王唯一, 等. 水和废水标准检验法[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 368-370.
- [18] BADER H, HOIGNÉ J. Determination of ozone in water by the indigo method[J]. *Water Research*, 1981, 15(4): 449-456.
- [19] FONTMORIN J M, BURGOS Castillo R C. Stability of 5, 5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide as a spin-trap for quantification of hydroxyl radicals in processes based on Fenton reaction[J]. *Water Research*, 2016, 99(1): 24-32.
- [20] TAKAHASHI M, CHIBA K, LI P. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus[J]. *Physical Chemistry B*, 2007, 111(6): 1343-1347.
- [21] LI P, TAKAHASHI M, CHIBA K. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles[J]. *Chemosphere*, 2009, 75(10): 1371-1375.
- [22] LIU Y N, ZHANG H, SUN J H, et al. Degradation of aniline in aqueous solution using non-thermal plasma generated in microbubbles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 345: 679-687.
- [23] 钟理, 张浩, 陈英, 等. 臭氧在水中的自分解动力学及反应机理[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2002, 30(2): 83-86.
- [24] 谭桂霞, 陈烨璞, 徐晓萍. 臭氧在气态和水溶液中的分解规律[J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2005, 11(5): 510-512.
- [25] KIM M S, CHA D W, LEE K M, et al. Modeling of ozone decomposition, oxidant exposures, and the abatement of micropollutants during ozonation processes[J]. *Water Research*, 2020, 169: 115230.
- [26] TAKAHASHI M, CHIBA K, LI P. Formation of hydroxyl radicals by collapsing ozone microbubbles under strongly acidic conditions[J]. *Physical Chemistry B*, 2007, 111(39): 11443-11446.

[27] ZHANG J, HUANG G Q, LIU C, et al. Synergistic effect of microbubbles and activated carbon on the ozonation treatment of synthetic dyeing wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 201(1): 10-18.

(责任编辑: 靳炜)

Treatment of high-concentration ethyl acetate gas by enhanced absorption and oxidation using microbubble and ozonation

LIU Chun^{1,2,*}, GAO Litao^{1,2}, ZHANG Jing^{1,2}, GUO Yankai^{1,2}, CHEN Xiaoxuan^{1,2}, LIU Jie^{1,2}, YANG Jianyuan^{1,2}

1. School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China

2. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, Shijiazhuang 050018, China

*Corresponding author, E-mail: liuchun@hebest.edu.cn

Abstract The ethyl acetate removal performance, dynamics and oxidation reaction process in microbubble ozonation enhancing absorption-oxidation process were investigated. Results showed that microbubble ozonation could increase absorption and oxidation efficiency of soluble ethyl acetate gas. The total average removal efficiency of ethyl acetate was higher than 96% and the average mineralization efficiencies of ethyl acetate was 90.22% using microbubble ozonation, which were higher than 63.25% and 47.15% respectively using common bubble ozonation. The ozone utilization efficiency was increased in microbubble ozonation and the cumulative ozone utilization efficiency reached to 85.5%, which was higher than 58.6% in common bubble ozonation. The ozonation reaction efficiency was also improved in microbubble ozonation due to enhanced $\cdot\text{OH}$ oxidation. The ratio of ozone consumption to TOC removal of ethyl acetate was only $1.04 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$, which was lower than $1.53 \text{ mg}\cdot\text{mg}^{-1}$ in common bubble ozonation. Both absorption and oxidation process of ethyl acetate were in accordance with the apparent zero order dynamics in microbubble ozonation. The oxidation mineralization rate of ethyl acetate was almost the same with its absorption rate in microbubble ozonation and this could realize long-term stable and efficient treatment of ethyl acetate gas.

Keywords microbubble; ozonation; ethyl acetate gas; absorption-oxidation dynamics; $\cdot\text{OH}$ oxidation reaction