

O_3/H_2O_2 处理水中 4,4'-二溴联苯及其动力学研究

王磊, 陈锦烽, 吕效平*, 韩萍芳

(南京工业大学超声化工研究所, 南京 210009)

摘要: 以 4,4'-二溴联苯(4,4'-DBB)为代表性有机物, 对比研究了单独 O_3 和 O_3/H_2O_2 处理持久性有机污染物的效能, 并通过 UV_{254} 值表征溶液的 TOC、DOC 值. 结果发现, 2 种方法都可以达到一定的去除效果, 尤其是碱性条件下 H_2O_2 的加入使去除率得到进一步提高. 4 mg/L 的 4,4'-DBB 溶液反应 270 min 后, 最终去除率达到 78.0%, UV_{254} 值变化率与去除率基本吻合, 最终在 76.9% ~ 77.8% 之间, 矿化程度明显. 高低 2 种浓度比较发现, 加相同氧化剂的量, 反应相同时间, 去除率随溶液初始浓度增高而降低, 但浓度越高的溶液的绝对处理量越大. 4,4'-DBB 的反应符合动力学拟一级反应规律, 计算增强因子 f 为 1.54.

关键词: 4,4'-二溴联苯; 臭氧; 过氧化氢; 动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2007)09-1998-06

Treatment of 4, 4'-DBB in Aqueous Solution Using O_3/H_2O_2 System and Its Synergetic Kinetics

WANG Lei, CHEN Jin-feng, LÜ Xiao-ping, HAN Ping-fang

(Institute of Sonochemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: A comparative study of O_3 alone and O_3/H_2O_2 was made to evaluate their respective effectiveness for removal of persistent organic pollutants (POPs) from water with 4, 4'-dibrominated biphenyl (4, 4'-DBB) as the model pollutant, and UV_{254} was used as the surrogate parameter for TOC and DOC. It was found that both processes enhanced the removal rate. Especially, it has been made a further enhancement of the removal of 4, 4'-DBB as H_2O_2 was added under the alkaline-condition. The final removal rate of 4 mg/L 4, 4'-DBB solution reached 78.0% after reacting for 270 min, while the UV_{254} value varies with the removal rate and reached 76.9% ~ 77.8% ultimately. It means that the total organic carbon has been removed obviously. Two kinds of solution of different concentration with the same amount of oxidant reacting for the same time have been compared with each other and the results showed that the higher the initial concentration was, the smaller the removal rate was, however, the more the absolute amount could be removed. It was also found that 4, 4'-DBB's removal followed pseudo-first order reaction and the promoted factor f for 4, 4'-DBB removal rate constant was about 1.54.

Key words: 4, 4'-dibrominated biphenyl; ozone; hydrogen peroxide; kinetics

多溴联苯(polybrominated biphenyls, PBBs)是一系列含溴原子的芳香族化合物, 有 209 种可能的同族体, 具有高沸点、高毒性、在高温下热分解或燃烧时产生多溴二噁英等特点, 同时具有强脂溶性, 不溶于水, 难以降解. PBBs 被广泛用于电子电器设备、自动控制设备等商品化产品中, 这些产品中的多溴联苯(尤其是极具毒性的六溴联苯)进入到空气、水、土壤的循环系统中, 成为日常环境中到处扩散的持久性有机污染物(persistent organic pollutants, POPs), 对环境和人类的威胁日益升高.

臭氧(O_3)具有强氧化性、耗量少、反应速度快等优点, 被广泛应用于很多工艺生产中. O_3/H_2O_2 氧化过程是近 20 年发展起来的一种新的化学氧化技术(advanced oxidation processes, AOP), 在氧化降解污染物时, 可产生氧化能力很强的活性基团 $\cdot OH$. $\cdot OH$ 在氧化污染物时无选择性, 可直接将有害物氧化为 CO_2 、水或矿物盐, 不会造成新的环境问题, 是一种

有效处理废水的化学氧化法^[1-4].

根据有关文献^[5-8]记载, 到目前为止, 除了光催化以外, 没有更好的方法用于 PBBs 去除, 且存在降解产物不彻底、处理量少等问题. 本研究采用单独 O_3 和 O_3/H_2O_2 的方法处理水中 4,4'-二溴联苯(4,4'-DBB), 并进行了动力学分析.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验装置: 100 mL 三口玻璃烧瓶, 多功能解毒灭菌机(南京大学科技实业集团科技事业服务中心).

主要药品: 30% H_2O_2 、NaOH 等均为化学纯, 甲醇为分析纯.

收稿日期: 2006-10-07; 修订日期: 2006-11-15

作者简介: 王磊(1981~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为有机废水处理.

* 通讯联系人, E-mail: xplu@njut.edu.cn

1.2 实验方法

4,4'-DBB 溶液(甲醇为助溶剂)用 NaOH 调节 pH 值,反应溶液体积为 100 mL,碘量法测定 O₃ 浓度为 0.8 mg·L⁻¹,产生臭氧(O₃)以 0.4 mL·s⁻¹ 的流速流经反应器,未反应的 O₃ 通过 KI 吸收.采用高效液相色谱(美国 Agilent1100)及紫外分光光度计(752 型,上海精密科学仪器有限公司)分析结果.分别对是否碱性条件,不同 4,4'-DBB 初始浓度,不同作用时间及 H₂O₂ 投加量进行分组实验,每隔 15 min 取样分析结果.

1.3 分析方法

4,4'-DBB 浓度测定采用 HPLC 法,液相色谱分析配紫外检测器.色谱柱: C₁₈ 反相柱;柱温: 35℃;流动相为甲醇:水 = 85:15;检测波长: 254 nm;流速: 1 mL/min;进样量: 20 μm;制定标准曲线,在线性范围内测定结果.

采用紫外可见分光光度计测定 UV₂₅₄ 值. UV₂₅₄ 是指在波长为 254 nm 处的单位比色皿光程下的紫外吸光度,可以作为总有机碳(TOC)、溶解性有机碳(DOC)以及三卤甲烷(THMs)的前驱物(THMFP)等指标的替代参数.可用于所有具有紫外吸收性能的有机物成分总浓度的指示^[9~11].

基于多溴联苯难溶的物理性质,配置溶液浓度局限于低浓度范围,属于低浓度微污染技术范畴,一般仪器设备难以精确测定其 TOC 及 COD 值.本实验通过测定 UV₂₅₄ 值来表征其 TOC 及 COD 值,配合吸光度 A 与波长 λ 的关系曲线,可以大致推断 4,4'-DBB 的氧化产物.

2 结果与分析

2.1 标准曲线的确定

配置 DBB 标准溶液: 2、4、6、8 和 10 mg/L. 紫外分光光度计测试 UV₂₅₄ 处标准曲线, A 为吸光度, c 为 4,4'-DBB 质量浓度 (mg/L), 计算线性相关度 $r = 0.997\,99$, 线性方程:

$$A = -0.018\,9 + 0.039\,35c$$

液相色谱测定 DBB 浓度标准曲线, S 为峰面积, 计算线性相关度 $r = 0.998\,37$, 线性方程:

$$S = -35.316 + 48.302\,15c$$

从结果可以看出,在所配浓度范围内,吸光度和峰面积都与溶液浓度呈良好的线性关系,由此可以计算出去除率.

2.2 单独 O₃ 作用

单独 O₃ 作用时,主要发生直接氧化反应:
污染物 + O₃ → 产物或中间产物

为了考察 O₃ 作用效果,分别处理不同浓度(4、6、8 和 10 mg/L)4,4'-DBB 溶液.去除率随时间变化曲线见图 1.

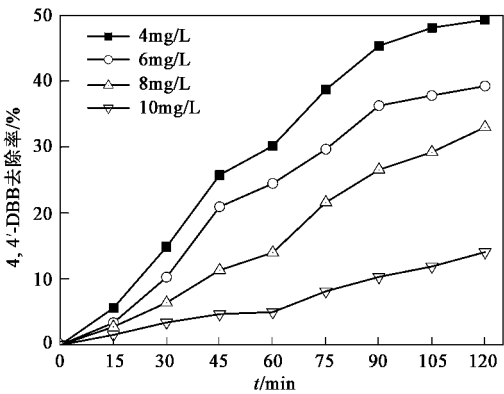
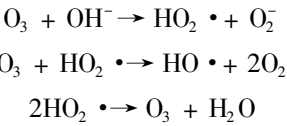


图 1 单独 O₃ 作用于不同浓度 4,4'-DBB 的反应曲线
Fig.1 Reaction curve of different concentration of 4,4'-DBB under the influence of O₃ alone with time

从图 1 可以看出, O₃ 单独处理 4,4'-DBB 溶液时,溶液浓度越低,越利于反应,且随着 O₃ 的连续通入,去除率不断提高.反应 120 min,低浓度的 4 mg/L 溶液去除率达到 49.3%;较高浓度的 10 mg/L 溶液去除率达到 14.1%.

2.3 碱催化臭氧氧化

在碱性介质中, O₃ 与污染物发生反应主要是间接氧化过程,因为在此期间产生了更具氧化能力的 ·OH 自由基,过程如下:



产生的 HO· 会进一步与污染物发生反应,从而将大分子有机物氧化成小分子有机物,甚至彻底分解成 CO₂ 和 H₂O.

本实验使用 NaOH 调节 pH 值为 9,连续通入 O₃ 作用 120 min, 见图 2.

由图 2 可以看出,在碱性条件下,4,4'-DBB 溶液的去除率比单独 O₃ 作用时有所提高.计算结果表明,4、6、8 和 10 mg/L 的溶液降解率比之前分别提高了 1.7、2.2、5.3 和 6.2 个百分点.

另外,将 4~10 mg/L 原溶液经单独 O₃ 处理、碱催化臭氧法处理后的 UV₂₅₄ 变化与碱催化 120 min 的去除率变化进行了比较,见图 3.

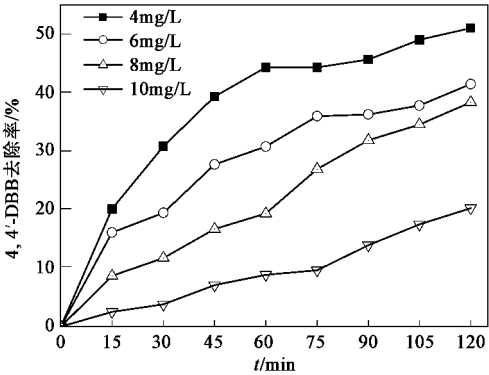


图 2 碱性条件下 O_3 作用于不同浓度 4,4'-DBB 的反应曲线

Fig.2 Reaction curve of different concentration of 4,4'-DBB under the influence of OH^- and O_3 with time

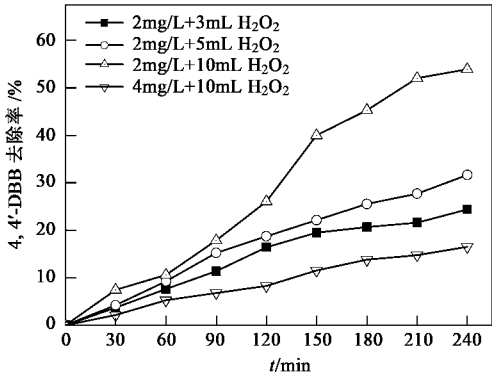


图 4 单独 H_2O_2 作用于不同浓度 4,4'-DBB 的反应曲线

Fig.4 Reaction curve of different concentration of 4,4'-DBB under the influence of H_2O_2 alone with time

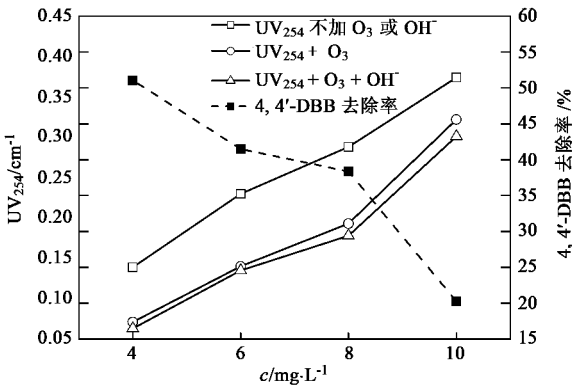


图 3 不同方法处理 4,4'-DBB 溶液的 UV_{254} 值及最终去除率随浓度变化曲线

Fig.3 Variation curve of UV_{254} and ultimate degradation efficiency of 4,4'-DBB with different methods with concentration

从图 3 结果可以发现,去除率随浓度的增加而减小;4 mg/L 溶液的 UV_{254} 值由 0.139 cm^{-1} 降到 0.068 cm^{-1} ,而 10 mg/L 溶液的 UV_{254} 值由 0.374 cm^{-1} 降到 0.298 cm^{-1} ,离实现完全去除还有一段距离,但是, UV_{254} 变化率分别达到了 51.1% 和 20.3%,基本上与去除率变化达到吻合.由此可以得出如下结论:反应过程中并没有生成在波长 254 nm 处有强烈吸收的大分子有机物质,所以其产物应该是醇类或者小分子羧酸类有机物质.

由图 3 还可知,加入碱后可以提高 4,4'-DBB 去除效率,但最终去除率还是局限于 50% 附近,所以考虑引入新的氧化剂促进反应.

2.4 O_3/H_2O_2 协同作用

图 4 考察了单独 H_2O_2 作用.此法局限于极低 DBB 浓度范围,对于较高浓度 DBB 效果不显著.

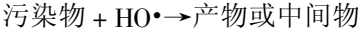
O_3/H_2O_2 协同氧化污染物时, O_3 在碱性条件下自分解产生的 HO_2^- 离子及 H_2O_2 在水中部分离解产生的 HO_2^- 离子成了下面反应的引发剂^[12,13]:



O_3 与 HO_2^- 反应产生了 $HO\cdot$ 自由基:



$HO\cdot$ 产生后,进一步与 O_3 、 H_2O_2 、 HO_2^- 和 OH^- 等发生副反应生成 $HO_2\cdot$ 和 O_2^- 等自由基^[14].最主要的就是污染物与 $HO\cdot$ 发生的反应:



同时 O_3 和 H_2O_2 作为强氧化剂也分别与污染物发生反应.

本实验中,2 个不同浓度 4,4'-DBB 溶液在碱性条件下共反应 270 min,见图 5.前 60 min 反应快速进行,从 120 min 开始,反应趋缓.加入 5 mL H_2O_2 120

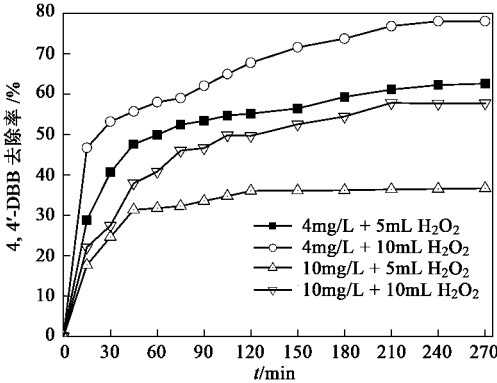


图 5 碱性条件下 O_3/H_2O_2 处理不同浓度 4,4'-DBB 变化曲线

Fig.5 Variation curve of different concentration of 4,4'-DBB under the influence of OH^- and O_3/H_2O_2 with time

min 后, 4 mg/L 和 10 mg/L 溶液去除率分别达到了 55.2% 和 36.0%, 比单独 O₃ 作用分别提高了 5.9 和 21.9 个百分点. 加入 10 mL H₂O₂ 120 min 后, 4 mg/L 和 10 mg/L 的溶液去除率分别达到了 67.8% 和 49.7%, 比单独 O₃ 作用分别提高了 18.5 和 35.6 个百分点, 比碱催化过程提高了 16.8 和 29.4 个百分点.

加 10 mL H₂O₂ 反应 270 min, 4 mg/L 和 10 mg/L 溶液去除率分别达到 78.0% 和 36.7%. 6 mg/L 和 8 mg/L 溶液去除率达到 62.6% 和 57.7%.

同时测定 4 mg/L 溶液的 UV₂₅₄ 值变化率也在 76.9% ~ 77.8% 之间, 基本与 4, 4'-DBB 去除率吻合. 若将此值作为 TOC 和 COD 替代参数, 则可判断该溶液的矿化程度.

2.5 同浓度不同处理方法结果比较

对同一个浓度的 4, 4'-DBB 溶液, 分别做单独 O₃ 作用、碱催化臭氧化、O₃/H₂O₂ (pH = 9, 不同 H₂O₂ 投加量) 的研究. 见图 6、7.

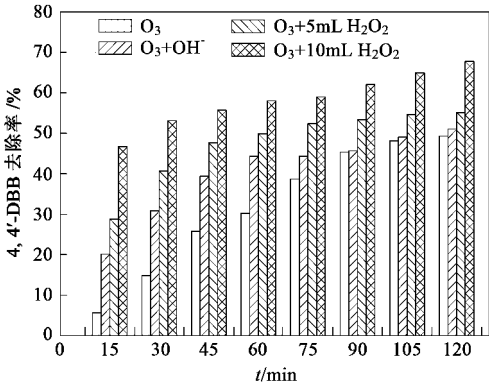


图 6 不同方法处理 4 mg/L 4,4'-DBB 的去除率随时间的变化
Fig.6 Removal rate histogram of 4 mg/L 4, 4'-DBB by different methods with time

O₃/H₂O₂ 协同处理 120 min 后, 4 mg/L 4, 4'-DBB 溶液去除量为 3.12 mg/L, 而 10 mg/L 4, 4'-DBB 溶液去除量约为 5.8 mg/L. 也就是说随着氧化剂的增加, 高浓度的 4, 4'-DBB 溶液去除速率也在不断提高, 处理的 4, 4'-DBB 绝对总量也在不断提高, 甚至不只是成倍增长, 即随氧化剂的量增加, 浓度越高其绝对处理量也越多. 分析原因, 在氧化剂同样过量的条件下, 低浓度溶液中的氧化剂没有机会与反应物充分反应, 过量的 H₂O₂ 更倾向与反应中产生的 HO• 反应, 从而削弱氧化能力; 而在较高浓度的溶液中, 较多的反应物更易于在竞争反应中取胜, 与过量的

H₂O₂ 反应, 同时也与 H₂O₂ 产生的 HO• 发生反应, 从而获得更好的氧化效果.

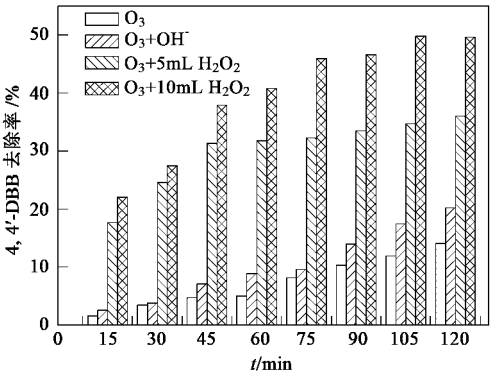


图 7 不同方法处理 10 mg/L 4,4'-DBB 的去除率随时间的变化
Fig.7 Removal rate histogram of 10 mg/L 4, 4'-DBB by different methods with time

3 讨论

3.1 紫外和液相图谱(HPLC)分析产物

分别作未经处理的 10 mg/L 水样、O₃ 加碱作用 120 min 以及 O₃/H₂O₂ 作用 120 min 后水样的吸光度-波长(A-λ)紫外吸收光谱图(图 8).

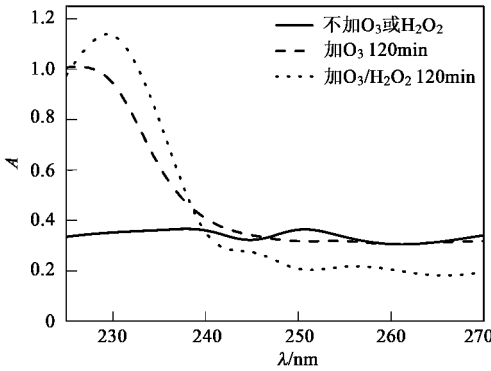
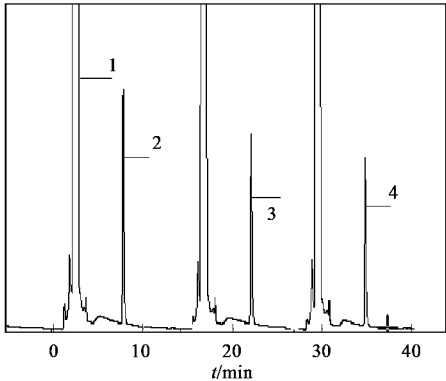


图 8 单独 O₃ 和 O₃/H₂O₂ 处理前后的紫外谱图
Fig.8 UV spectrogram of water before and after ozone oxidation and O₃/H₂O₂ oxidation

由图 8 可以看出波长在 254 nm 处, 3 个样品吸光度值呈依次下降趋势, 得到与图 5 一致的结论, 反应过程没有生成在 254 nm 处有强烈吸收的有机物质, 因此整个反应中的 UV₂₅₄ 值可以代表整个溶液的矿化去除率. 在波长 225 ~ 240 nm 间, O₃ 加碱和 O₃/H₂O₂ 这 2 条曲线有一个明显的强吸收, 这是由碱及 H₂O₂ 的加入所引起的.

液相检测未降解、反应 30 min 和反应 60 min 时 4,4'-DBB 峰值变化见图 9。降解过程中,在检测波长 254 nm 处,除了双氧水形成较大的峰以外,其间没有别的峰出现。根据紫外光吸收有机物质的规律,可以推断产物是醇类或者羧酸类小分子物质,也可能彻底降解成水和二氧化碳等无机物。这也验证了紫外的结果。



1. 双氧水峰; 2. 未反应降解时 4,4'-DBB 峰;
3. 反应 30 min 时 4,4'-DBB 峰; 4. 反应 60 min 时 4,4'-DBB 峰

图 9 不同时间段 4,4'-DBB 液相色谱图

Fig.9 HPLC spectrogram of 4,4'-DBB with time

3.2 动力学分析

碱性条件下,单独 H_2O_2 、单独 O_3 以及 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 分别作用于 4 mg/L 溶液 120 min 后,拟合 $\ln c_0/c-t$ 关系,结果见表 1。其中, c 为即时浓度, c_0 为初始浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), r 为线性相关度, K 为表观拟一级反应动力学常数 (min^{-1})。

表 1 不同体系速率常数

Table 1 Rate constants of different systems

方法	K	r
O_3	0.005 31	0.929 39
H_2O_2	$7.385\ 73\times 10^{-4}$	0.990 94
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	0.009 32	0.921 11

从结果可以发现,在短时间内,4,4'-DBB 的去除过程符合准一级反应, $\ln c/c_0-t$ 呈良好线性关系。根据以上结果,对 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 联合作用做如下动力学研究。

以表观拟一级反应动力学方程:

$$\ln R_0/R = \ln c_0/c = K \times t \quad (1)$$

拟合 O_3 、 H_2O_2 、 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 3 种情况, R 、 R_0 分别表示 t 时刻浓度和初始浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。3 种情况拟一

级反应动力学常数 K_{O_3} 、 $K_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 、 $K_{\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2}$ 拟合的相关系数都较高。

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺中存在 O_3 和 H_2O_2 的协同作用,产生氧化性更强的 $\cdot\text{OH}$ 自由基。引入增强的表观一级动力学速率常数 $K_{\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2}$ 表示 $\cdot\text{OH}$ 自由基作用于 4,4'-DBB 的反应速率常数 (min^{-1}), K_{O_3} 、 $K_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 、 $K_{\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2}$ 分别表示 O_3 、 H_2O_2 和 $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 协同作用于 4,4'-DBB 的反应速率常数 (min^{-1}), 则有:

$$\begin{aligned} -\frac{dR}{dt} &= K_{\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2} [R] \\ &= K_{\text{O}_3} [R] + K_{\text{H}_2\text{O}_2} [R] + K_{\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}_2} [R] \quad (2) \end{aligned}$$

$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 工艺中,总反应速率常数可表示为上述三者作用的线性相加,增强因子 f 可表示为:

$$f = \frac{K_{\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2}}{K_{\text{O}_3} + K_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad (3)$$

取表 1 中的 3 组数据,计算 $f = 1.54$,这个值说明联合作用起到一定增强作用。

4 结论

(1) 单独 O_3 作用处理不同浓度的 4,4'-DBB 溶液有一定效果。碱性条件下,加 H_2O_2 催化臭氧化,效果得到明显提高。

(2) 4,4'-DBB 初始浓度越高,相同时间内去除率越低;在加入等量氧化剂的条件下,溶液浓度越高,相同时间内其绝对处理量越大。

(3) 从 $A-\lambda$ 紫外吸收光谱图、HPLC 谱图和 UV_{254} 值的变化率可知,254 nm 附近的紫外吸收段没有大分子物质的产生,因而产物应该是醇类或者羧酸类小分子物质,也可能完全降解为 H_2O_2 和 CO_2 。本实验中涉及低浓度检测,采用 UV_{254} 值作为 TOC 和 DOC 的替代参数,4 mg/L 最终 UV_{254} 值变化达到 76.9% ~ 77.8% 之间。

(4) 动力学拟合结果符合拟一级反应规律,计算增强因子 f 为 1.54。

参考文献:

[1] Brunet R, Bouribigot M M, Dore M. Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide[J]. Ozone Sci Eng, 1984, 6: 163 ~ 183.

[2] Glaze W H, Kang J. Advanced oxidation process test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor[J]. Ind Eng Chem Res, 1989, 28(11): 1580 ~ 1587.

[3] Nelson W M, Puri I K. Oxidation of CH₃CHO by O₃ and H₂O₂ Mixtures in Supercritical CO₂ in a Perfectly Stirred Reactor[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, **36**(9): 3446 ~ 3452.

[4] Chen W R, Sharpless C M, Linden K G, *et al.* Treatment of Volatile Organic Chemicals on the EPA Contaminant Candidate List Using Ozonation and the O₃/H₂O₂ Advanced Oxidation Process[J]. Environ Sci Technol, 2006, **40**(8): 2734 ~ 2739.

[5] Ruzo L O, Sundstrom G, Hutzinger O, *et al.* Photodegradation of Polybromobiphenyls (PBB) [J]. J Agric Food Chem, 1976, **24**(5): 1062 ~ 1065.

[6] Larry W R, Brock C, Stephen H S, *et al.* Photodecomposition of a

[7] Peter K F, Jang J S, Ramnath N. The Photochemistry of Polyhaloarenes. 10. The Photochemistry of 4-Bromobiphenyl[J]. J Org Chem, 1991, **56**: 6072 ~ 6079.

[8] Li L S, Zhu W P, Zhang P Y, *et al.* TiO₂/UV/O₃-BAC processes for removing refractory and hazardous pollutants in raw water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, **128**(2-3): 145 ~ 149.

[9] Eaton A D. Measuring UV-Absorbing Organics: A Standard Method [J]. J AWWA, 1995, **87**(2): 86 ~ 90.

[10] 蒋绍阶, 刘宗源. UV₂₅₄ 作为水处理中有机物控制指标的意义 [J]. 重庆建筑大学学报, 2002, **2**(24): 61 ~ 65.

[11] Liang L, Singer P C. Factors Influencing the Formation and Relative Distribution of Haloacetic Acids and Trihalomethanes in Drinking Water[J]. Environ Sci Technol, 2003, **37**(13): 2920 ~ 2928.

[12] Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydrogen peroxide[J]. Environ Sci Tech, 1982, **16**: 678.

[13] Sehested K, Corfitzen H, Holcman J, *et al.* On the Mechanism of the Decomposition of Acidic O₃ Solutions, Thermally or H₂O₂-Initiated[J]. J Phys Chem A, 1998, **102**(16): 2667 ~ 2672.

[14] 钟理, Kuo C H. O₃/H₂O₂ 氧化处理废水中污染物及其动力学模型[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1999, **27**(1): 33 ~ 37.

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部决定自 2006 年 8 月 1 日起开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址: <http://www.hjkx.ac.cn>). 该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能, 欢迎广大作者、读者和审稿专家使用. 自 2006 年 8 月 1 日起, 我刊所有来稿都将通过网站编辑信息管理系统进行. 作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册, 注册完毕后以作者身份登录, 按照页面上给出的提示投稿即可. 如果您在使用过程中有问题, 请及时与我刊编辑部联系.

邮政地址: 北京市海淀区双清路 18 号《环境科学》编辑部
邮 编: 100085
电 话: 010-62941102, 010-62849343
传 真: 010-62849343
E-mail: hjkx@rcees.ac.cn
网 址: www.hjkx.ac.cn

《环境科学》编辑部