

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2014.04.014

高铁酸钾/254 nm 紫外光氧化降解水体中双酚 A^{*}

张雄军 彭书传^{**} 朱承驻 胡 喆

(合肥工业大学资源与环境工程学院, 合肥, 230009)

摘 要 采用高铁酸钾/紫外光氧化降解双酚 A 水溶液, 考察了高铁酸钾投加量、双酚 A 初始浓度、pH、降解时间等参数对双酚 A 的 COD_{Cr} 去除率的影响, 通过正交实验得出了最佳降解参数, 并对降解产物进行了紫外光谱分析。研究表明, 高铁酸钾投加量为 39 mg, pH 值为 11, 双酚 A 浓度 10 mg·L⁻¹ 条件下降解 30 min, 双酚 A 最佳 COD_{Cr} 去除率为 88.24%。

关键词 双酚 A, 高铁酸钾, 紫外光, COD_{Cr}, 氧化降解。

Synergetic oxidative degradation of aqueous bisphenol A with potassium ferrate combined with 254 nm UV light

ZHANG Xiongjun PENG Shuchuan^{**} ZHU Chengzhu HU Zhe

(School of Resources and Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, 230009, China)

Abstract: Degradation of bisphenol A aqueous solution by using potassium ferrate combined with 254 nm UV light was investigated. The factors which influence COD_{Cr} degradation rate of bisphenol A, such as potassium ferrate dosing quantity, bisphenol A initial concentration, pH value, degradation time, were examined. The optimal reaction parameters of the degradation process were obtained through the orthogonal experiment, and the degradation products were analyzed by UV absorption spectroscopy. The results showed when the bisphenol A initial concentration was 10 mg·L⁻¹, potassium ferrate dosing quantity for 39 mg, and the initial pH = 11, the best degradation efficiency of COD_{Cr} reached 88.24%.

Keywords: bisphenol A, potassium ferrate, ultraviolet, COD_{Cr}, oxidative degradation.

双酚 A 是苯酚、丙酮的重要衍生物, 是制造聚碳酸酯、环氧树脂的重要化工原料。研究表明, 双酚 A 具有雌性激素作用, 是已知的一种环境内分泌干扰物, 少量摄取就能破坏人体的内分泌系统, 导致各种内分泌系统疾病, 尤其威胁着胎儿和儿童的健康^[1-3]。由于大量生产和使用, 双酚 A 在环境中广泛存在, 主要分布在土壤、水环境和沉积物中, 其环境污染效应不容忽视。《生活饮用水卫生标准》明确规定了饮用水中 BPA 含量不得超过 10 μg·L⁻¹^[4]。

目前国内外处理双酚 A 的方法主要有物理吸附法^[5-7], 生物降解法^[8], 光催化氧化法^[9-11], 化学氧化法^[12], 超声波氧化法和电化学氧化法等^[13]。但物理吸附易产生二次污染; 生物法存在反应条件不易控制、对进气浓度的波动适应性较差、占地面积大等问题; 化学和电化学氧化法能耗高、处理成本高, 光催化氧化光源利用率低等问题^[5-12], 都阻碍以上几种方法在实际处理 BPA 领域的应用; 而超声波氧化法常作为其他氧化剂或处理技术的辅助和强化技术^[13]。高铁酸钾联用具有达到相互协同, 促进并提高有机物去除效率的优点^[14]; 因此, 高铁酸钾氧化和光氧化相结合降解水体中的双酚 A 的方法, 是最具应用潜力的方法之一。

2013 年 9 月 21 日收稿。

* 安徽省科技攻关计划资助项目(12010402100); 江苏省大气环境检测与污染控制高技术研究重点实验室开放课(KHK1203)资助。

** 通讯联系人: TEL: 13956940158; E-mail: scpeng@vip.sina.com

本文探讨了各种因素对高铁酸盐/UV 降解双酚 A 的影响,可为其在实际废水处理中的应用提供理论依据.

1 材料与方方法

1.1 实验仪器

254 nm 紫外灯管外径 16 mm, 功率为 5 W;PHS-3C 型酸度计(上海雷磁仪器厂);数显恒温磁力搅拌器(金坛市杰瑞尔电器有限公司);紫外分光光度计(UV-1750 型,日本 Shimadzu).

1.2 实验方法

取一定质量浓度的双酚 A 水溶液 100 mL 于烧杯中,根据需要用稀硫酸或稀氢氧化钠溶液调节溶液初始 pH 值,然后加入一定量的高铁酸钾,在 254 nm 紫外光的照射和不断搅拌的条件下,进行一定时间的氧化降解反应.反应完成后,经静置、沉淀、过滤,测定水样的 COD_{Cr} 值.

2 结果与讨论

2.1 高铁酸钾投加量对双酚 A 降解的影响

在 pH=7 的条件下,取 3 组体积为 100 mL,浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 双酚 A 溶液,在不断搅拌的条件下按照高铁酸钾与双酚 A 的物质的量之比为 1.25:1、2.5:1、3.75:1、5:1、6.25:1 投加高铁酸钾固体,考察不同条件下 COD_{Cr} 去除率随高铁酸钾用量增大的变化趋势,结果如图 1 所示.

由图 1 可知,在 pH=7 时,在高铁酸钾/UV 协同体系中双酚 A 的去除率最高达 61.9%,与高铁酸钾单独作用相比,协同体系中 COD_{Cr} 去除率最多可提高 15% 左右;而在紫外光单独作用下,去除率基本不随投加量而变化,且保持在 1.5% 左右.比较图 1 可知,中性条件下,高铁酸钾/UV 中双酚 A 的去除率大于高铁酸钾和 UV 二者之和.这表明紫外光和高铁酸钾在氧化降解双酚 A 时,二者之间存在协同效应.这可能是由于 UV 照射提高了被降解分子的反应活性,而高铁酸盐在还原分解的过程中产生的如 H_2O_2 的物质与紫外光构成了“紫外光/ H_2O_2 ”高级氧化体系,二种因素共同提高了氧化去除率^[15-17].

比较图 1 可知,在高铁酸钾/254 nm 紫外光协同体系和单独高铁酸钾作用下,增加高铁酸钾用量均会提高双酚 A 的去除率,这是因为增加高铁酸盐投加量,溶液中高铁酸根离子浓度增加,与双酚 A 分子反应的机会增加,因此双酚 A 去除率逐渐增大;并且在高铁酸钾/UV 协同体系中提高效果更加显著.

2.2 溶液 pH 值对双酚 A 降解的影响

取 3 组体积为 100 mL,浓度为 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 双酚 A 溶液,调节初始溶液 pH 值分别为 3、5、7、9 和 11,在不断搅拌的条件下投均加高铁酸钾固体 32.5 mg,在 25 °C 下反应 10 min 后考察 COD_{Cr} 去除率随初始溶液 pH 值的变化趋势,结果如图 2 所示.

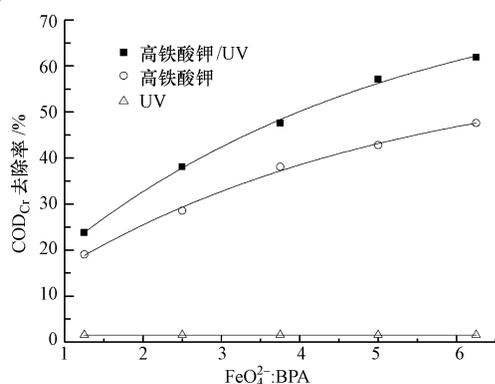


图 1 双酚 A 去除率随高铁酸钾投加量的变化曲线

Fig.1 Relationship between degradation efficiency of bisphenol A and added FeO_4^{2-} concentration

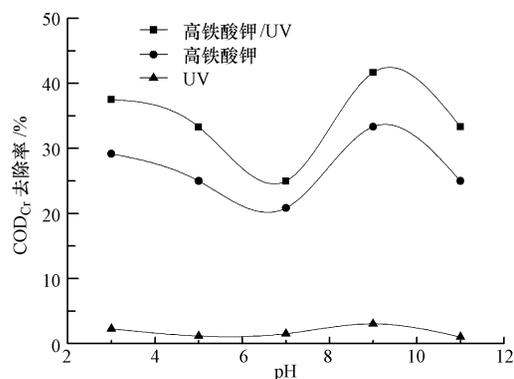


图 2 双酚 A 去除率随初始溶液 pH 的变化曲线

Fig.2 Relationship between the degradation efficiency of bisphenol A and initially solution pH value

由图 2 可知,在整个 pH 变化范围内,高铁酸钾/UV 协同作用对双酚 A 的去除率均高于高铁酸钾及紫外光单独作用之和,进一步表明紫外光和高铁酸钾在降解双酚 A 时存在协同作用,在 pH=9 时,高铁酸盐/紫外光协同方法可使双酚 A 的去除率相比 pH 7 时提高 20% 以上。

高铁酸钾/UV 和高铁酸钾中双酚 A 的 COD_{Cr} 去除率先在 pH=3 和 pH=9 出现了两个峰,UV 也在相同 pH 值处有微小峰存在.研究表明,溶液的酸碱性对高铁酸钾和电离型化合物有着重要的影响^[18].随着 pH 的增加,高铁酸根稳定性增加但氧化电位降低,双酚 A 在碱性条件下易失去氢以阴离子形式存在.Hoign 等^[19]的研究表明,失质子化合物更容易被氧化,即阴离子形式的双酚 A 更容易被氧化.又因为在酸性条件下, FeO_4^{2-} 的氧化还原电位为 2.20 V^[20],具有较强的氧化性,因而出现 pH=3 时较高的去除率.随着碱度增大, FeO_4^{2-} 氧化性降低,对双酚 A 的去除率降低.但阴离子形式的双酚 A 阴离子增多,苯环上的电子云密度增大,可氧化性增加,有利于亲电试剂的攻击,因此降解效率再次上升。

2.3 双酚 A 初始浓度对其降解的影响

取 3 组体积为 100 mL,浓度分别为 10、20、30、40、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双酚 A 溶液,在不断搅拌的条件下投均加高铁酸钾固体 32.5 mg,在 25 °C 下反应 10 min 后考察 COD_{Cr} 去除率随双酚 A 初始溶液浓度的变化趋势,结果如图 3 所示.由图 3 可看出,整个双酚 A 浓度变化范围内,高铁酸钾/UV 协同作用对 COD_{Cr} 的去除率均高于高铁酸钾及紫外光单独作用.且高铁酸钾/UV 和高铁酸钾作用情况下双酚 A 的去除率均随双酚 A 初始浓度的增加而呈指数下降,但其绝对的降解量随着双酚 A 浓度的增大而增大.从动力学的角度看,初始浓度愈大,反应推动力愈大.当双酚 A 浓度增加时,单位体积内的双酚 A 分子数增加,但相同条件下高铁酸根离子的分子数不变,反应生成的自由基浓度并没有增加,其碰撞几率随着双酚 A 浓度的增加而增加,因此双酚 A 浓度增加时,去除率降低但降解总量增加.由图 3 看出,随着双酚 A 初始浓度的增加高铁酸钾/UV 和高铁酸钾之间的差值逐渐增加,证明高铁酸盐/UV 协同作用逐渐增强,这可能是由于双酚 A 浓度的增加使在紫外光照射下反应活性提高的双酚 A 分子增多,导致降解效果更加明显。

2.4 反应时间对双酚 A 降解的影响

取 3 组体积为 100 mL,浓度分别为 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的双酚 A 溶液,在不断搅拌的条件下投加高铁酸钾固体 32.5 mg,在 25 °C 下分别反应 10、20、30、40、50、60、70 min 后考察 COD_{Cr} 去除率随反应时间的变化趋势,结果如图 4 所示.由图 4 可知,高铁酸钾和高铁酸钾/UV 协同作用对的双酚 A 去除率均随时间增加而上升,且高铁酸钾/UV 协同作用优于高铁酸钾及紫外光单独作用的效果,而紫外光单独作用时则不随时间的变化,基本保持 1%—2.5% 左右.在反应时间达到 70 min 时,高铁酸盐/紫外光协同方法可使双酚 A 的去除率相比反应 10 min 时提高 10% 多,并且高铁酸钾在反应时间大于 30 min 后基本保持水平,而曲线 a 是在反应时间大于 50 min 后才逐渐趋于水平,这是因为紫外光的作用使高铁酸钾与双酚 A 的反应活性提高,加长反应时间后高铁酸盐/UV 协同条件下双酚 A 降解得更彻底.在实验中观察到随着时间的增加,反应溶液颜色逐渐变淡,当反应进行到 60 min 时,反应液紫色消失变为浅红褐色,此时高铁酸根已与双酚 A 反应完全。

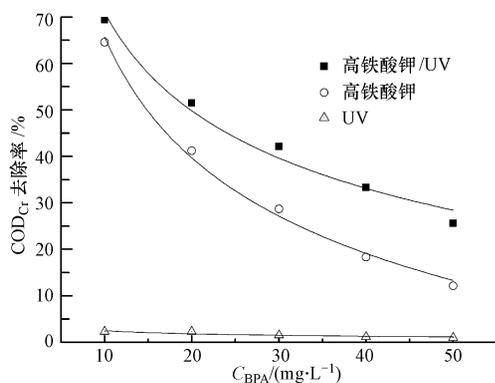


图 3 双酚 A 去除率随双酚 A 初始浓度的变化曲线

Fig.3 Relationship between degradation efficiency of bisphenol A and initial BPA concentration

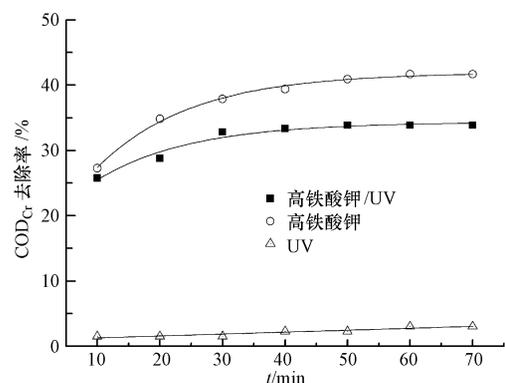


图 4 双酚 A 去除率随反应时间的变化曲线

Fig.4 Relationship between degradation efficiency of bisphenol A and reaction time

高铁酸根投加到双酚 A 溶液中后,一方面高铁酸根在水溶液中自身发生降解反应,另一方面与双酚 A 分子发生反应.研究表明高铁酸盐溶液的起始浓度对其稳定性有较大的影响^[21-22],通常低浓度的高铁酸根溶液比高浓度更稳定.

本实验中高铁酸根的浓度低,其自分解率非常低,因此在高铁酸根和双酚 A 分子数一定的情况下,延长反应时间即增加了两个分子的反应几率,使反应更为完全.

2.5 最佳降解条件的正交实验

在上述实验的基础上,高铁酸钾投加量选 13、39、65 mg 3 个水平,pH 值选 11、7、3 等 3 个水平,100 mL 双酚 A 其初始浓度选 10、30、50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 等 3 个水平,反应时间选 10、30、50 min 等 3 个水平.

由正交实验结果表明,四个因素对双酚 A 去除率的影响从大到小依次为:pH>双酚 A 浓度>高铁酸钾投加量>时间,满足双酚 A 去除率最佳降解条件为:高铁酸钾投加量为 39 mg, pH 值为 11, 降解 30 min 和双酚 A 浓度 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,此条件下双酚 A 的去除率为 88.24%.

2.6 双酚 A 降解产物的紫外光谱

图 5 是 254 nm 高铁酸钾/UV 协同降解双酚 A 水溶液,经过不同反应时间后的紫外光谱扫描图谱.经对比分析可以看出,原双酚 A 水样在 278 nm 处出现特征吸收峰,经处理后,双酚 A 的特征峰降低,并随反应时间增加,峰值降低越多,在 70 min 时 278 nm 处的吸收峰消失,说明溶液中的双酚 A 已降解完全.同时反应时间为 50 min 和 70 min 时,在 217 nm 处出现一个吸收峰,而 217 nm 处为丁二烯的特征吸收,因此推测反应过程中双酚 A 可能苯环打开生成了丁二烯.

图 6 是双酚 A 水溶液在是否加紫外光光照下经高铁酸钾氧化处理 70 min 后的紫外光谱扫描图谱.图 6 表明,在高铁酸钾/紫外光共同作用下的 278 nm 处的双酚 A 特征吸收峰要远低于高铁酸钾单独作用时的吸收峰,证明了高铁酸钾和紫外光在降解双酚 A 水溶液时有明显的协同作用;并且,在高铁酸钾单独作用下,在 217 nm 处没有明显的丁二烯的典型吸收峰,而在高铁酸钾和紫外光共同作用下则在 217 nm 处出现了明显的吸收峰,推测紫外光对双酚 A 降解时的苯环断裂反应起到了重要作用.

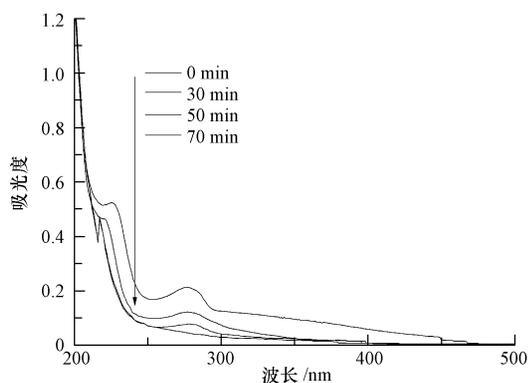


图 5 不同反应时间下双酚 A 的紫外光谱图

Fig.5 Change of UV-vis absorption spectrum of BPA with reaction time

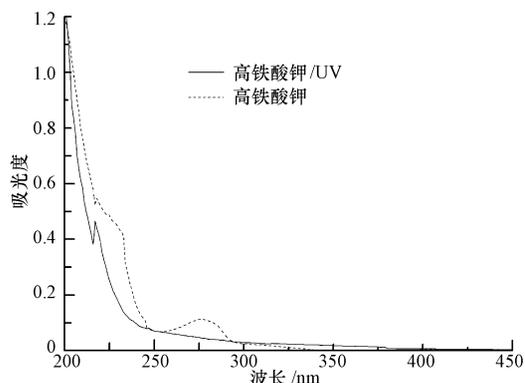


图 6 是否加紫外光光照下双酚 A 紫外光谱扫描

Fig.6 Effect of UV light on the UV absorption spectrum of BPA

2.7 高铁酸钾/紫外光作用下双酚 A 的 COD_{Cr} 降解反应动力学

对高铁酸钾/UV 氧化降解双酚 A 水溶液采用准一级反应动力学进行模拟,结果如图 7 所示.对实验数据点拟合可以得到,在紫外光协同作用下,高铁酸钾氧化降解水溶液中双酚 A 的反应采用准一级反应动力学进行模拟后,准一级动力学速率常数为 $2.57 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$,其线性相关系数为 0.9895,说明高铁酸钾/紫外光系统对双酚 A 水溶液的 COD_{Cr} 降解较好地符合准一级反应动力学方程.

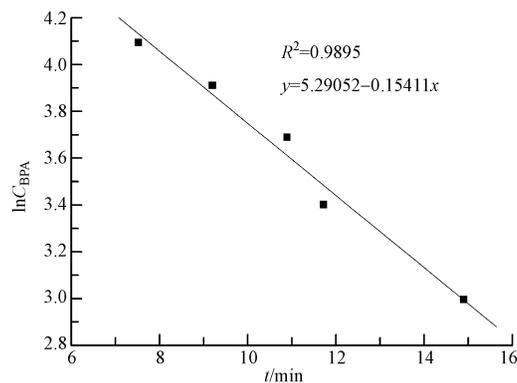


图7 高铁酸钾/紫外光系统降解双酚 A 反应动力学拟合

Fig.7 First-order kinetics plot for the degradation of BPA by UV/potassium ferrate

3 结论

通过实验研究了高铁酸钾/紫外光协同氧化降解水体中双酚 A 的可行性,确定了高铁酸钾的最佳投加量、溶液初始 pH 值以及反应时间等工艺条件,并对降解产物进行了紫外光谱扫描分析,研究表明:

(1) 高铁酸钾/UV 氧化降解水体中双酚 A 过程中,增加高铁酸盐投加量、保持溶液在碱性 pH 值下、减小双酚 A 溶液初始浓度及延长反应时间,均有利于提高双酚 A 的去除率。

(2) 降解溶液中双酚 A 时,高铁酸钾/紫外光的协同作用,一方面是紫外光的照射提高了双酚 A 的反应活性,使双酚 A 更易于被高铁酸盐氧化降解;另一方面是高铁酸盐在还原分解的过程中产生的 H_2O_2 和紫外光构成了“紫外光/ H_2O_2 ”高级氧化体系,提高了双酚 A 的氧化降解率。

(3) 正交实验结果表明,4 个因素对双酚 A 去除率的影响从大到小依次为: pH > 双酚 A 浓度 > 高铁酸钾投加量 > 时间,满足 COD_{Cr} 去除率最佳降解条件为:高铁酸钾投加量为 39 mg, pH 值为 11,降解 30 min 和双酚 A 浓度 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,此条件下双酚 A 的 COD_{Cr} 去除率为 88.24%。

(4) 在 254 nm 紫外光协同作用下,高铁酸钾氧化降解双酚 A 水溶液符合准一级反应,其反应动力学速率常数为 $2.57 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ 。

高铁酸钾/UV 系统表现出了比单独高铁酸盐更强的氧化能力和对双酚 A 更好的去除能力,可用于废水、污水处理中,以降低包括双酚 A 在内的环境内分泌干扰物污染危害。

参 考 文 献

- [1] Cheng Zhiliang, Quan Xuejun, Xiang Jinxin, et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A using an integrated system of a new gas-liquid-solid circulating fluidized bed reactor and micrometer Gd-doped TiO_2 particles[J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(7): 1317-1326
- [2] Irina Gyllenhammar, Anders Glynn, Per Ola Damerud, et al. 4-Nonylphenol and bisphenol A in Swedish food and exposure in Swedish nursing women[J]. Environment International, 2012, 43: 21-28
- [3] 沈剑,王欣泽,张真,等.罗时江中 5 种环境内分泌干扰物的分布特征[J].环境科学研究, 2012, 25(5): 495-500
- [4] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]
- [5] 赵薇,鲁娜,李国锋,等.气相沿面放电-活性炭纤维吸附联合降解双酚 A 废水研究[J].环境污染与防治, 2012, 34(4): 49-53
- [6] 张洁欣,魏俊富,张环,等.聚矾纳滤中空纤维膜去除内分泌干扰物双酚 A[J].膜科学与技术, 2012, 32(2): 41-45, 58
- [7] 李东英,魏俊富,赵孔银,等.聚丙烯接枝硅酸钙制备功能化纤维及对双酚 A 的吸附研究[J].功能材料, 2012, 43(7): 949-952
- [8] 丁博,尹平河,赵玲,等.高铁酸钾的制备及对双酚 A 的降解[J].水处理技术, 2011, 37(2): 47-51.
- [9] 刘延湘,吴峰,邓南圣.低分子有机酸对累托石悬浮液中双酚 A 光降解的影响[J].环境化学, 2009, 28(5): 675-678
- [10] Mirjana Bistan, Tatjana Tišler, Albin Pintar. Catalytic and photocatalytic oxidation of aqueous bisphenol A solutions: Removal, toxicity, and estrogenicity[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(26): 8826-8834
- [11] 郝玉兰,周延明,刘钊,等. TiO_2 介孔球的合成及其对双酚 A 的光催化降解[J].化工环保, 2012, 32(3): 269-272.
- [12] 杨滨,应光国,赵建亮,等.高铁酸钾氧化降解新兴有机污染物的研究进展[J].环境化学, 2013, 32(1): 54-64

- [13] 张晏晏,高乃云,高玉琼,等. 高级氧化技术去除水中双酚 A 研究进展[J]. 水处理技术, 2012, 38(8):1-4, 14
- [14] Yuan B L, Li X Z, Graham N. Aqueous oxidation of dimethyl phthalate in a Fe(VI)-TiO₂-UV reaction system[J]. Water Research, 2008, 42(6/7):1413-1420
- [15] 李聪,高乃云,张可佳. Fe(VI) 在光催化条件下的分解及协同光催化降解 BPA 的研究[J]. 环境科学, 2009, 30(9):772-774
- [16] WANG Shiming, Huang Qunzeng, Wang Qiongsheng. Study on the synergetic degradation of chitosan with ultraviolet light and hydrogen peroxide[J]. Carbohydrate Research, 2005, 340(6):1143-1147
- [17] 刘延湘,张旭,张长波,等. FeOH/UV-Vis 体系中 Cr(VI) 还原和 BPA 降解的协同效应[J]. 环境化学, 2008, 28(1):11-14
- [18] Li C, Li X Z, Crraham N. A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate[J]. Chemosphere, 2005, 61:537-543
- [19] Hoign E J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water. I. Non-dissociating organic compounds[J]. Water Research, 1983, 17:173-183
- [20] Robert H Wood. The heat, free energy and entropy of the ferrate(VI) ion[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80:2038
- [21] Jiang J Q, Wang S. The use of potassium ferrate for drinking water treatment[C]. Proceedings of the International Symposium Innovative Ferrate Technology in Water and Wastewater Treatment, Prague, 2004
- [22] Wagner W F, Gump J R, Hart E N. Factors affecting the stability of aqueous potassium ferrate(VI) solution[J]. Analytical Chemistry, 1952, 24: 1397

安捷伦科技隆重推出新一代二极管阵列 Cary 8454 紫外-可见分光光度计

安捷伦科技公司近日宣布推出新一代紫外-可见(UV-Vis)分光光度计——Cary 8454 紫外-可见分光光度计。Cary 8454 紫外-可见分光光度计基于安捷伦的光电二极管阵列(PDA)检测器技术设计制造,附带最新版的紫外-可见 ChemStation 软件,可整合 OpenLAB 企业内容管理系统(ECM)。整合后能为制药以及受到严格监管的行业提供安全的数据管理。该系统紧凑、易于维护,可在一秒之内采集完整的光谱。

Cary 8454 紫外-可见分光光度计是安捷伦在 8453 紫外-可见分光光度计的基础上进行改进和升级的。后者一直是实验室进行制药质量保证和质量控制,以及科研和化学实验室进行基于时间的动力学分析的理想选择。Cary 8454 紫外-可见分光光度计能与已有的较早版本实现无缝转换,并且能够不间断延续已有的标准操作规程。

Cary 8454 紫外-可见分光光度计是安捷伦分子光谱系列产品的最新成员,引入了 PDA 技术,可用于生命科学和化学分析领域。它将安捷伦液相色谱仪使用的强大 PDA 检测器技术和预校准光源相结合。该系统易于维护,并具有较高的可靠性,是 QA/QC 实验室的理想选择。其紧凑式设计和开放式采样区域改善了附件安装的人体工程学,并且能够轻松无误地进行样品前处理和获取结果。