

近临界水中4,4'-二溴联苯催化氧化降解的研究

李志, 陈晋阳, 刘桂洋, 阮如意

(上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要:以锰系氧化物作催化剂研究了4,4'-二溴联苯(4,4'-DBB)在近临界水中的氧化降解及反应动力学。确定了适宜的催化氧化工艺条件为物料质量比 $m(\text{H}_2\text{O}_2): m(4,4'\text{-DBB}) = 300: 1$ 、反应温度 320℃、反应压力 11.9 MPa、反应时间 20 min, 在此工艺条件下反应后水样的化学需氧量(COD)为 32.6 mg/L, 达到了 GB8978—1996 的排放要求。反应动力学结果表明 4,4'-二溴联苯氧化反应的级数为 1.71, 表观活化能为 37.89 kJ/mol。

关键词: 4,4'-二溴联苯; 近临界水氧化; 催化; 化学需氧量

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)05-0041-03

Degradation of 4,4'-dibromobiphenyl by catalytic subcritical water oxidation

LI Zhi, CHEN Jin-yang, LIU Gui-yang, RUAN Ru-yi

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: The oxidative degradation and the kinetics of 4,4'-dibromobiphenyl(4,4'-DBB) in subcritical water is investigated with manganese oxides as catalysts. The results show that 4,4'-dibromobiphenyl can be degraded effectively by the subcritical water catalytic oxidation process and the optimized experimental conditions are obtained as follows: $m(\text{H}_2\text{O}_2): m(4,4'\text{-DBB}) = 300: 1$, temperature of 320℃, pressure of 11.9 MPa, reaction time of 20 minutes. Under the optimal conditions, the COD of water sample after reaction can be reduced down to 32.6 mg/L, which can meet the national standard GB8978—1996. The order of catalytic oxidation degradation of 4,4'-dibromobiphenyl in subcritical water is 1.71, and the apparent activation energy is 37.89 kJ/mol.

Key words: 4,4'-dibromobiphenyl; subcritical water oxidation; catalysis; chemical oxygen demand(COD)

多溴联苯是一系列含溴原子的芳香族化合物, 作为阻燃剂被大量用于电子电器设备中^[1-2]。多溴联苯具有类似的神经毒性, 可能致癌和引起免疫系统异常^[3-5]。多溴联苯传统的处理方法如高温热分解或燃烧可能存在二次污染, 烟道中会产生二噁英。近年来由于催化超临界水氧化(CSCWO)具有反应速率快、无二次污染等优点, 在降解有机污染物和固体废物等方面有很多研究报道^[6], 例如丙烯腈废水^[7]、二乙烯苯树脂颗粒^[8]、含油污泥^[9]、多氯联苯^[10]、焦化废水^[11]、制浆黑液^[12]等处理, 效果比较显著。但 CSCWO 温度太高, 在处理过程中存在严重的设备腐蚀^[13]和盐沉淀^[14]等问题, 限制了其进一步的应用。笔者选取 4,4'-二溴联苯(4,4'-DBB)作为多溴联苯的代表, 采用催化剂降低反应温度, 使其在近临界水条件下也能够达到好的处理效果。

1 实验部分

4,4'-二溴联苯样品, 上海邦成化工有限公司; 双氧水和二氧化锰均为分析纯。所用 MnO_2 催化剂和 Mn_2O_3 催化剂由 MnO_2 经过沉淀、洗涤、干燥、在

不同温度下焙烧等过程而制得。德国耐驰综合热分析仪(STA 409 PC 型); 日本理学 D/max-2200 型 X 射线衍射仪。

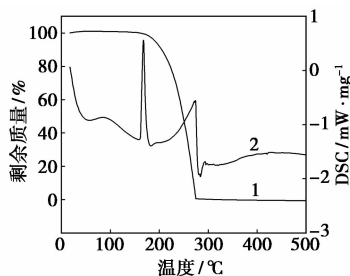
4,4'-DBB 降解装置是间歇式无搅拌高压不锈钢反应釜。首先将 4,4'-DBB 样品和双氧水以一定比率加入到高压釜中, 再向釜中加入一定量的催化剂 MnO_2 或 Mn_2O_3 , 密闭后设定反应温度。用盐浴炉加热, 升温至所需反应温度, 恒温一定时间后, 急冷至室温。冷却到室温后, 过滤分离出固体催化剂。液相产物采用 GB 11914—1989 重铬酸钾法进行化学需氧量(COD)的测定。固体催化剂利用 X 射线衍射仪进行分析。

2 结果与讨论

2.1 4,4'-DBB 的热重分析

为确定降解反应条件, 先利用热重-差热法对 4,4'-DBB 样品的热稳定性进行了研究。测试条件为: 以高纯度氮气为载气, 载气流量为 20 mL/min、升温速率为 10℃/min, 图 1 为测量的 TG-DSC 曲线。4,4'-DBB 在 N_2 氛围下约 180℃ 开始失重,

280℃质量损失达 99.8%,300℃质量已完全损失。DSC 曲线上有 2 个放热峰,有 1 个温度为 180℃的放热峰,此温度与 4,4'-DBB 试样的熔融温度基本相符,第 2 个放热峰 272℃则为 4,4'-DBB 在 N₂ 环境下热分解温度。由此可以推断在水的临界温度(374.15℃)以下,4,4'-DBB 可被热分解,不过 4,4'-DBB 热分解后有可能产生其他更加复杂的物质,从而对环境造成二次污染。因此需通过催化近临界水氧化的方法彻底除去可能的二次污染物。



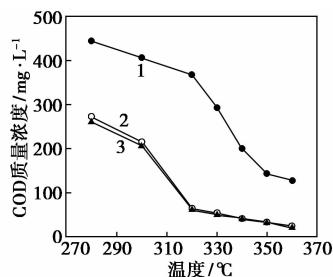
1—TG;2—DSC

图 1 4,4'-DBB 热解的 TG-DSC 曲线图

2.2 催化剂的选取

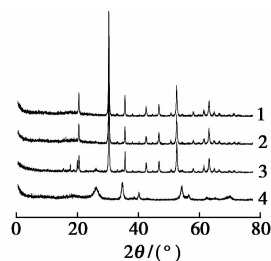
为了考察锰系氧化物的催化效果,对比了不加催化剂、采用 MnO₂ 催化剂和 Mn₂O₃ 催化剂 3 种条件下的反应后水样 COD 的变化,反应时间均为 15 min,结果如图 2 所示。未加催化剂时即使在 360℃ 时反应 15 min,反应后水样的 COD 值依然很高。而加入了锰系催化剂后,在 340℃ 的条件下反应 15 min,反应后水样的 COD 质量浓度已经小于 60 mg/L,达到了国家一级排放标准。而 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 的催化效果相差不大,较低温度时 Mn₂O₃ 的催化效果稍好一些。通过对反应前后催化剂的 XRD 表征

(图 3)发现,Mn₂O₃ 在反应前后保持稳定,MnO₂ 在反应后基本转化成为 Mn₂O₃,因此在较高温度时实际上均是 Mn₂O₃ 在起催化作用。



1—无催化剂;2—催化剂 MnO₂;3—催化剂 Mn₂O₃

图 2 催化剂对反应后水样 COD 的影响

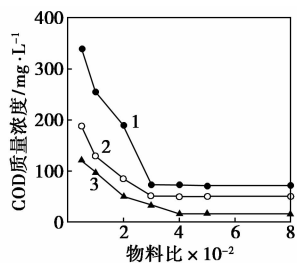


1—反应后 Mn₂O₃;2—反应前 Mn₂O₃;
3—反应后 MnO₂;4—反应前 MnO₂

图 3 MnO₂ 和 Mn₂O₃ 催化剂反应前后 XRD 图

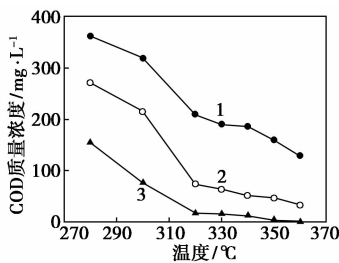
2.3 物料比、温度和反应时间对反应后 COD 的影响

在一定反应温度(320、340、360℃)、反应压力(11.9、15.1、20.3 MPa)条件下,以 Mn₂O₃ 为催化剂,考察物料质量比[m(H₂O₂):m(4,4'-DBB)]的变化对反应后水样 COD 的影响,结果见图 4。



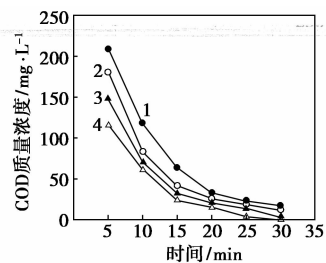
1—320℃,11.9 MPa;2—340℃,15.1 MPa;
3—360℃,20.3 MPa

(a) 物料比



1—5 min;2—15 min;3—30 min

(b) 反应温度



1—320℃,11.9 MPa;2—340℃,15.1 MPa;
3—350℃,17.4 MPa;4—360℃,20.3 MPa

(c) 反应时间

图 4 反应条件对反应后水样 COD 的影响

图 4(a) 显示,m(H₂O₂):m(4,4'-DBB) < 300:1 时,随着物料比的增加,反应后水样 COD 呈现出较为明显的递减趋势;当其 > 300:1 时反应后水样的

COD 则不再随物料比增大而增大。由此可以选择 m(H₂O₂):m(4,4'-DBB) = 300:1 作为较佳物料比,后面的研究都是在此物料比的条件下进行。

图4(b)显示,在280~360℃内,随着温度的升高,反应后水样的COD逐渐下降。这主要是由于随着温度的升高,反应速率常数增大,使得4,4'-DBB的降解速率加快,从而使反应后水样的COD逐渐下降。当停留时间为30 min时,在反应温度为320℃的条件下,COD质量浓度已经小于60 mg/L。

图4(c)显示,随着反应时间的增加,反应后水样的COD质量浓度呈现出下降趋势。当反应时间短于20 min时,下降幅度比较明显;当反应时间长于20 min时,随着COD质量浓度已经接近于零,下降曲线趋于平缓。当反应时间为20 min时,在反应温度为320℃时,反应后水样的COD质量浓度小于60 mg/L。

2.4 降解反应动力学

由于催化近临界水氧化有机污染物的反应非常复杂,中间产物很多,在此采用基元反应模型困难较大,故采用幂指数方程法建立催化近临界水氧化降解宏观动力学方程。幂指数宏观动力学方程式中不涉及中间产物,只与反应温度和各反应物浓度有关。在近临界水催化氧化反应中,COD值的大小代表着水中有机物浓度的高低,因此可用反应后COD的变化描述反应的进程,即可用COD代替宏观动力学方程中的有机污染物浓度。由于氧化剂(H₂O₂)过量,可认为反应中氧化剂浓度[H₂O₂]为常数。最后可得 $[COD] = 3628 [1 + 3628^{a-1} k (a-1) t]^{-\frac{1}{a}}$,由图4(c)的数据对此式进行回归分析可得到 $a = 1.71$,并求得不同温度下反应速率常数 k ,具体见表1。根据Arrhenius式,可以求出反应活化能 $E_a = 37.89$ kJ/mol。

表1 温度与反应速率常数的关系

T/℃	320	340	350	360
k	5.261×10^{-3}	6.178×10^{-3}	7.202×10^{-3}	8.681×10^{-3}

3 结语

研究了近临界水催化氧化4,4'-二溴联苯的反应,发现锰系催化剂(MnO₂、Mn₂O₃)可以加速反应,过程中Mn₂O₃保持稳定,而MnO₂向Mn₂O₃转化。实验范围内以Mn₂O₃作为催化剂,近临界水催化氧化4,4'-二溴联苯的较佳反应条件为320℃、11.9

MPa、20 min、 $m(\text{H}_2\text{O}_2):m(4,4'\text{-DBB}) = 300:1$ 。此时反应后水样的COD质量浓度为32.6 mg/L,达到国家一级排放标准。近临界水催化氧化4,4'-二溴联苯的反应级数为1.71,表观活化能为37.89 kJ/mol。

参考文献

- [1] Daek Kim, Jau Ren Chen, Teh Fu Yen. Mechanism and kinetics of reductive dehalogenation of PBB (polybrominated biphenyl) in the sonolytic and ketyl radical system[J]. Hazardous Materials, 2009, 163:231-238.
- [2] Hua L, Guo X P, Yang J K, et al. Optimization design on polybrominated biphenyls (PBBs) extraction from plastics for RoHS directive [C]//2009 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP), Beijing: Tsinghua University, 2009:490-493
- [3] 王磊,王海霞,吕效平. Fenton法处理水中4,4'-二溴联苯及动力学研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(12):69-72.
- [4] 王磊,陈锦烽,吕效平,等. O₃/H₂O₂处理水中4,4'-二溴联苯及其动力学研究[J]. 环境科学, 2007, 28(9):1998-2003.
- [5] 季彩宏,张萍,韩萍芳,等. TiO₂膜光催化降解4,4'-二溴联苯的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(1):72-76.
- [6] Savage P E. A perspective on catalysis in sub- and supercritical water[J]. Supercritical Fluids, 2009(47):407-414.
- [7] Young Ho Shin, Hong-shik Lee, Young-Ho Lee, et al. Synergetic effect of copper-plating wastewater as a catalyst for the destruction of acrylonitrile wastewater in supercritical water oxidation[J]. Hazardous Materials, 2009(167):824-829.
- [8] Koda S, Yonemura H, Maeda K, et al. Kinetic aspects of SCWO progress of solid organic substances[J]. Chemical Engineering Science, 2007(62):5070-5073.
- [9] Cui Baochen, Cui Fuyi, Jing Guolin, et al. Oxidation of oily sludge in supercritical water[J]. Hazardous Materials, 2009(165):511-517.
- [10] Lee S-H, Park K C, Tomoaki M, et al. Supercritical water oxidation of polychlorinated biphenyls based on the redox reactions promoted by nitrate and nitrite salts[J]. Supercritical Fluids, 2006(39):54-62.
- [11] 陈新宇,董秀芹,张敏华. 焦化废水在超临界水中的催化氧化研究[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(6):1065-1071.
- [12] 李瑞虎,史诺,乔丽洁. 超临界水氧化法处理制浆黑液[J]. 环境工程, 2009, 27(5):41-43.
- [13] Marronea P A, Hong G T. Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes[J]. Supercritical Fluids, 2009(51):83-103.
- [14] Brunner G. Near and supercritical water; Part II. Oxidative processes[J]. Supercritical Fluids, 2009(47):382-390. ■