

微波强化 SPC/FeSO₄ 体系 催化氧化降解 DEHP 研究

张璐¹, 林亲铁^{1*}, 何晋勇²

(1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006;

2. 深圳深态环境科技有限公司, 广东 深圳 518038)

摘要:采用微波强化过碳酸钠(SPC)/FeSO₄ 体系催化氧化邻苯二甲酸异辛酯(DEHP)废水,考察了初始 pH、温度、DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比、反应时间等因素对 DEHP 去除率的影响,研究了微波与 SPC/FeSO₄ 氧化体系之间的协同作用。实验结果表明:在初始 pH 为 12.0, DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比为 1:100:100, 温度为 90℃ 的最佳条件下处理初始质量浓度为 400 μg/L 的 DEHP 溶液 40 min 后, DEHP 的去除率可达 85.4%;微波水浴对比实验结果表明,微波除具有热效应外,还能在高温和碱性条件下促使亚铁形成铁氧体,并利用铁氧体对微波的强烈吸收作用和对有机物的吸附作用,与 SPC 协同氧化降解有机物。

关键词:微波;过碳酸钠;FeSO₄;铁氧体;邻苯二甲酸异辛酯

中图分类号:X132

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)09-0096-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.09.023

Catalytic oxidation of DEHP by microwave enhancing SPC/FeSO₄

ZHANG Lu¹, LIN Qin-tie^{1*}, HE Jin-yong²

(1. Guangdong University of Technology Environmental Science and Engineering, Guangzhou 510006, China;

2. Shenzhen Shen Tai Environmental Technology Co., Ltd., Shenzhen 518038, China)

Abstract: Microwave enhancing sodium percarbonate (SPC)/FeSO₄ is employed to treat di (2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) wastewater. The effects of initial pH, temperature, molar ratio of DEHP/SPC/FeSO₄, reaction time, etc., on the removal rate of DEHP are studied. The synergistic effect between microwave and SPC/FeSO₄ is also investigated. The results show that the removal rate of DEHP from the wastewater containing 400 μg/L of DEHP can reach 85.4% after 40 minutes of treatment under the following conditions: 12.0 of pH, 90℃ of reaction temperature and 1:100:100 of $n(\text{DEHP}):n(\text{SPC}):n(\text{FeSO}_4)$. The comparison test results show that microwave can promote the conversion of Fe(II) to ferrites at high temperature and alkaline condition. The ferrites can absorb microwave irradiation intensively and adsorb organic compounds, exhibiting a synergy effect among microwave, SPC and FeSO₄.

Key words: microwave; sodium percarbonate; FeSO₄; ferrite; DEHP

邻苯二甲酸酯(PAEs)是主要的塑料增塑剂,广泛应用于塑料、汽车、服装、化妆品、润滑剂和农药等行业,全球每年产量接近 600 万 t^[1]。由于 PAEs 很容易被释放到环境中,并具有较强的三致作用和内分泌干扰性^[2-3],被认定为严重污染环境和危害人体健康的环境激素^[4],因此,探索 PAEs 去除方法和反应机理具有重要意义。

微波催化具有显著提高化学反应速度和处理效能的优势^[5],利用微波催化与化学氧化之间的协同作用处理难降解有机物已成为研究热点^[6-7],其中化学氧化技术以 Fenton 法为主^[8-9],但 Fenton 法存

在 H₂O₂ 利用率不高,铁离子循环率低,需要较强酸性环境(pH 在 3.0 左右),不能充分氧化污染物,污泥量大等缺点^[10-11]。过碳酸钠(Sodium Percarbonate, SPC)是一种由碳酸钠和过氧化氢以氢键形成的复合物,易水解并自发释放 H₂O₂,其活性氧的理论质量分数为 15.3%,水溶液中的活性氧化物种是过氧阴离子(HO₂⁻),且由于包含过碳酸根阴离子而具有更高的反应活性^[12],能氧化 C=C、R-COO-R、苯环等官能团^[13]。与 Fenton 相比,SPC 适应 pH 范围广,氧化性更持久。目前用 Fenton 来降解的研究比较常见,但是对类 Fenton 的方法降解的文献并不

收稿日期:2016-03-07

基金项目:国家自然科学基金项目(41371317);广东省科技计划项目(2014A020216041);广东省普通高校特色创新项目(2014KTSCX056);广州市科技计划项目(201604020077);深圳市科技研发资金项目(CXZZ20130516162213191)

作者简介:张璐(1989-),女,硕士生,研究方向为环境污染控制化学,965529172@qq.com;林亲铁(1972-),男,博士,教授,研究方向为环境污染控制化学,通讯联系人,qintlin@163.com。

多见。为探索微波与 SPC 的协同效应,提高废水中有机污染物的去除效率,笔者以模拟邻苯二甲酸异辛酯(DEHP)废水为处理对象,以 FeSO₄ 为催化剂,在微波辐射条件下,探讨 pH、SPC 投加量、催化剂投加量、反应温度、反应时间对 DEHP 去除效果的影响,初步探索 MW 强化 SPC/FeSO₄ 体系氧化降解有机污染物的作用机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

DEHP、甲醇、正己烷、二氯甲烷,均为色谱纯;过碳酸钠、FeSO₄、无水硫酸钠、氢氧化钠、盐酸、浓硫酸、高锰酸钾,均为分析纯。

7890A-5975C 型气相色谱质谱联用仪(GC-MS),美国安捷伦生产;MCR-3 型微波化学反应器,巩义市科瑞仪器生产;PHS-3C 型 pH 酸度计,上海三信仪表生产;XB123-S 型电子天平,上海精科天美科学仪器生产;GM-1.0A 型真空抽滤泵,天津津腾生产;OA-SYS 型氮吹仪,美国 Organomation 生产;RE-52AA 型旋蒸仪,上海亚荣生化仪器生产;SHZ-D(III)型循环水式真空泵,巩义市仪器有限公司生产;Supelco C18 柱(500 mg),美国生产。

1.2 实验方法

取 100 mL 初始质量浓度为 400 μg/L 的 DEHP 溶液置于三口瓶中,分别投加一定量的 FeSO₄ 和 SPC,调节 pH,加入磁力转子后置于微波反应器(该微波反应器反应温度和反应时间可预先设定,升温过程的反应功率为 640 W,当达到预定温度后的微波功率为变频功率,不能人为变更),将温度探头插入反应液,设定反应温度和时间(溶液温度达到设定值时开始自动计时),搅拌转速设定为 400 r/min。反应结束后,取出三口瓶加入 Na₂SO₃ 终止反应,并放入冰水浴中冷却至室温后进行分析。

1.3 分析方法

1.3.1 样品处理

将反应液加入到预先用甲醇活化、去离子水平衡的 Supelco C18 柱中,待液体滴至近干,用真空抽滤泵抽干,并用二氯甲烷反复冲洗柱子,全部洗脱液收集到鸡心瓶中,经旋蒸、洗涤后用正己烷定容。

1.3.2 DEHP 分析

DEHP 采用 GC-MS 进行测定。GC 条件:载气流量为 20 mL/min;进样口温度为 250℃;柱温为程序升温,初始温度为 60℃,先以 20℃/min 升至 220℃,再以 5℃/min 升至 280℃。MS 条件:质谱采

用 EI 离子源;选择离子扫描方式 SIM;离子源温度为 230℃;四极杆温度为 150℃;后进样口压力为 8.7 MPa;后进样口温度为 260℃。

每组试验均采用 3 次平行测定,结果取均值。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验

2.1.1 初始 pH

在 DEHP 质量浓度为 400 μg/L, DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比为 1:75:75,反应时间为 35 min,反应温度为 80℃的条件下,初始 pH 对 DEHP 去除率的影响如图 1 所示。

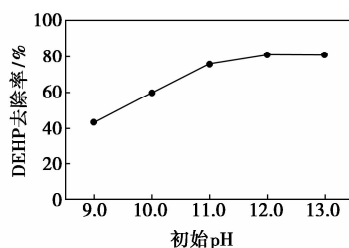


图1 初始 pH 对 DEHP 去除率的影响

由图 1 可知,强碱条件更有利于 DEHP 的去除。尽管在强碱和高温条件下,FeSO₄ 以及 H₂O₂ 和 Fe²⁺ 反应生成的 Fe³⁺ 形成 Fe(OH)₂、Fe(OH)₃ 和铁氧体^[14-15],其中 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 在 Fenton 反应中都是活性很低的铁源^[16],无法为 Fenton 反应提供高效的 Fe²⁺,此时较高的 DEHP 氧化降解率有 4 个原因:①DEHP 酯键中的碳氧双键是强极性键,π 电子向电负性较大的氧原子转移,使 C 上带正电性,在强碱性条件下,OH⁻ 作为亲核试剂与羰基 C 结合,酰氧键中 O 的电子云偏移至 C,促进了 C—O 键裂解^[17];②碱性 SPC 水溶液中存在的过碳酸根阴离子(HCO₃⁻ + H₂O₂ → HCO₄⁻ + H₂O)提高了过氧阴离子(HO₂⁻)的氧化活性;③H₂O₂ 与铁氧体表面水化层中(≡Fe^{II}·H₂O)通过配体置换反应生成(≡Fe^{II}·H₂O₂),并进一步通过分子内转移产生·OH^[18];④铁氧体对微波具有强烈的吸收作用,将微波能转变为热能,使铁氧体表面点位很快达到高温而形成活性中心,从而与自由基协同作用氧化降解被铁氧体吸附接触的 DEHP。由图 1 还可以看出,pH 大于 12.0 后对 DEHP 的去除率影响不大,实验确定最佳初始 pH 为 12.0。

2.1.2 反应温度

在 DEHP 质量浓度为 400 μg/L, DEHP/SPC/

FeSO₄ 摩尔比为 1:75:75, 反应初始 pH 为 12.0, 反应时间为 35 min 的条件下, 反应温度对 DEHP 去除率的影响如图 2 所示。

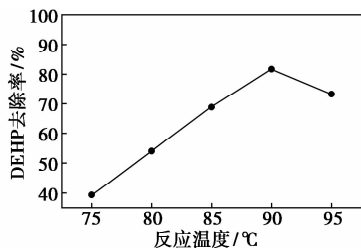


图 2 反应温度对 DEHP 去除率的影响

由图 2 可以看出, 反应温度对 DEHP 去除率的影响较大, 在一定范围内, 随着温度的增加, DEHP 去除率呈显著增大趋势, 当温度达到 90℃, DEHP 的去除率最高。这是因为 SPC 属于热敏性物质, 随着温度的升高, 过碳酸钠在水中溶解度增加, 并以亲核的过氧阴离子量(HO₂⁻)形式存在, 促进了 DEHP 的降解。当温度超过 90℃ 时, 继续升高反应温度, DEHP 去除效率反而下降, 这是因为过高的温度显著提高了 SPC 分解速率^[19], 迅速释放的 H₂O₂ 也因高温而快速分解, 从而降低了 DEHP 的去除率。

2.1.3 DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比

在 DEHP 质量浓度为 400 μg/L, 反应初始 pH 为 12.0, 反应温度为 90℃, 反应时间为 35 min 的条件下, DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比对 DEHP 的去除率的影响如图 3 所示。

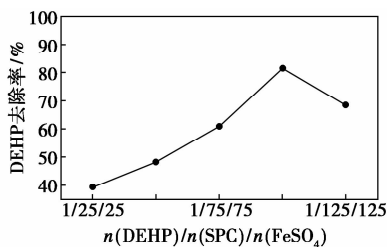


图 3 DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比对 DEHP 去除率的影响

由图 3 可知, 随着 DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比的增加, DEHP 去除率逐渐增大, 当 DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比达到 1/100/100 时, 去除率达到最大值, 继续增加 DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比, 去除率不再增加。SPC 作为固态的 H₂O₂, 当与水混合时分解成 H₂O₂ 和 Na₂CO₃, 增加 SPC 引起 H₂O₂ 的增加, 也因此提高了过氧阴离子(HO₂⁻)产生量, 从而增加了有机物的氧化去除率^[20-21], 但 SPC 投加量过多时, H₂O₂ 与铁氧体形成的·OH 会被过量的 H₂O₂ 消耗, 反而降

低了 DEHP 的去除率。

2.1.4 FeSO₄ 投加量

为进一步确定 FeSO₄ 投加量对微波强化 SPC/FeSO₄ 体系氧化效率的影响, 在 DEHP 质量浓度为 400 μg/L, 初始 pH 为 12.0, 反应温度为 90℃, 反应时间为 35 min, DEHP/SPC 摩尔比为 1/100 的条件下, FeSO₄ 投加量对 DEHP 的去除率的影响如图 4 所示。

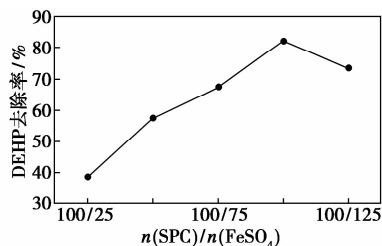


图 4 FeSO₄ 投加量对 DEHP 去除率的影响

由图 4 可看出, 当 SPC/FeSO₄ 摩尔比由 100/25 减少到 100/100 时, DEHP 去除效率迅速提高, 继续增加 FeSO₄ 投加量, DEHP 去除率反而下降。这是因为在强碱和高温条件下, 当 SPC/FeSO₄ 摩尔比达到 100/100 时, Fe(II)/Fe_T 达到形成铁氧体的最佳值^[15]; 继续增加 Fe²⁺ 时, 过多的 Fe²⁺ 形成了 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 并占据了铁氧体的吸附位点, 阻止了 DEHP 的吸附, 同时 Fe²⁺ 与铁氧体表面水化层形成的·OH 发生反应(·OH + Fe²⁺ → Fe³⁺ + OH⁻), 降低了·OH 的氧化效率。

2.1.5 反应时间

在 DEHP 质量浓度为 400 μg/L, DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比 = 1:100:100, 初始 pH 为 12.0, 温度为 90℃, 反应时间对 DEHP 去除率的影响如图 5 所示。

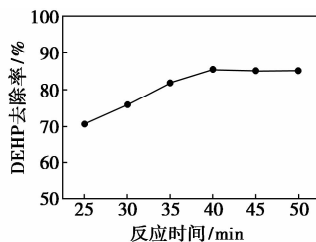


图 5 反应时间对 DEHP 去除率的影响

由图 5 可知, DEHP 在微波强化 SPC/FeSO₄ 体系作用下, 25 min 时已有较高的去除效率, 随着时间的推移, 去除率呈缓慢上升趋势, 在反应时间为 40 min 时, DEHP 的去除率已基本稳定, 继续延长反应时间对 DEHP 的去除率影响不大。

2.2 正交实验

针对单因素实验结果,设定反应时间、反应温度、DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比以及初始 pH 等因素对微波强化 SPC/FeSO₄ 体系的影响,以 DEHP 的去除率为指标,设计 4 因素 3 水平实验,探究最优反应条件。实验设计与结果如表 1 所示。

表 1 试验方案及结果分析表

实验号	反应时间/min	反应温度/℃	pH	DEHP/SPC/FeSO ₄ 摩尔比	去除率/%
1	30	80	10.0	1/50/50	65.43
2	30	85	11.0	1/75/75	73.24
3	30	90	12.0	1/100/100	78.12
4	35	80	11.0	1/100/100	72.71
5	35	85	12.0	1/50/50	75.81
6		90	10.0	1/75/75	72.44
7	40	80	12.0	1/75/75	73.71
8	40	85	10.0	1/100/100	71.94
9	40	90	11.0	1/50/50	75.90
ΣK _{1j}	216.79	211.85	209.81	217.14	
ΣK _{2j}	220.96	220.99	221.85	219.39	
ΣK _{3j}	221.55	226.46	227.64	222.77	
R _j	4.76	14.61	17.83	5.63	

从表 1 可以看出,对 DEHP 去除率影响最大的是 pH,其次是反应温度,再次是 DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比,影响最小的是反应时间。因此,可以确定最优反应条件:pH 为 11.0,反应温度为 90℃,DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比为 1/100/100,反应时间为 40 min。

2.3 对比实验

正交实验和单因素优化实验确定了微波强化 SPC/FeSO₄ 体系的最佳实验条件:初始 pH 为 12.0,温度为 90℃,反应时间为 40 min,DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比为 1:100:100。在此条件下,对比了单独微波、微波-SPC/FeSO₄ 体系和水浴-SPC/FeSO₄ 体系对 DEHP 的去除效果,结果如表 2 所示。

表 2 3 种不同方式处理效果对比

处理方式	单独微波	水浴-SPC/FeSO ₄	微波-SPC/FeSO ₄
DEHP 去除率/%	12.3	69.3	85.4

当组合实验去除率超过单因素去除率之和的 3% 时,各因素属协同作用^[22]。由表 2 可知,在微波辐射时间为 40 min,反应温度为 90℃,溶液初始 pH

为 12.0 条件下,DEHP 的去除率为 12.3%;水浴加热条件下,SPC/FeSO₄ 对 DEHP 的去除率为 69.3%,而同样条件的微波-SPC/FeSO₄ 对 DEHP 的去除率达到 85.4%,说明微波除具有热效应外,还能在高温和碱性条件下促使亚铁形成铁氧体,并利用铁氧体对微波的强烈吸收作用和对有机物的吸附作用,与 SPC 协同氧化降解 DEHP,微波与 SPC/FeSO₄ 体系产生协同作用。

3 结论

(1)微波-SPC/FeSO₄ 体系氧化去除水中 DEHP 的主要影响因子为初始 pH、DEHP/SPC/FeSO₄ 摩尔比、FeSO₄ 投加量、微波辐射时间、反应温度。

(2)利用微波/SPC/FeSO₄ 体系处理初始质量浓度为 400 μg/L 的 DEHP,最佳反应条件为:DEHP/SPC/FeSO₄ 的摩尔比为 1/100/100, pH = 12.0,反应温度为 90℃,微波辐射时间为 40 min,最佳反应条件下 DEHP 去除率为 85.4%。

(3)微波-SPC/FeSO₄ 体系对 DEHP 去除率明显高于水浴-SPC/FeSO₄ 体系,微波除具有热效应外,还能在高温和碱性条件下促使亚铁形成铁氧体,并利用铁氧体对微波的强烈吸收作用和对有机物的吸附作用,与 SPC 协同氧化降解 DEHP。

参考文献

- [1] Mackintosh C E, Maldonado J A, Ikononou M G, *et al.* Sorption of phthalate esters and PCBs in a marine ecosystem[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40: 3481 - 3488.
- [2] Ivan R, Christopher J C. Mechanistic considerations for human relevance of cancer hazard of di(2-ethylhexyl) phthalate[J]. *Mutation Research*, 2012, 750: 141 - 158.
- [3] Chen W C, Huang H C, Wang Y S, *et al.* Effect of benzyl butyl phthalate on physiology and proteome characterization of water celery (*Ipomoea aquatica* Forsk.) [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2011, 74: 1325 - 1330.
- [4] Martino-Andrade A J, Chahoud I. Reproductive toxicity of phthalate esters[J]. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2010, 54(1): 148 - 157.
- [5] 林亲铁,潘汉平,潘建新.微波辐射 Fenton 氧化处理络合铜废水研究[J]. *广东工业大学学报*, 2012, 29(2): 28 - 32.
- [6] Pham A N, Xing G W, Miller C J, *et al.* Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 301: 54 - 64.
- [7] Kabitha V, Palanivelu K. The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of pheno l [J]. *Chemosphere*, 2004, 55(9): 1235 - 1243.

末,干燥所制得的产品。

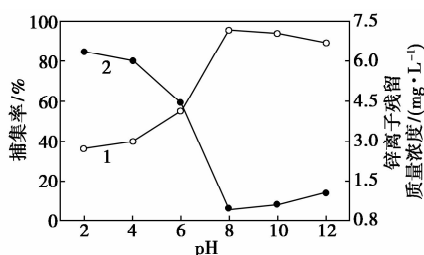
1.2.2 DTC(EDA)处理含锌废水

取一定量的锌离子溶液,调节溶液的 pH 后加入一定量的 DTC(EDA),用六联同步自动升降搅拌机快速搅拌一段时间后加入一定量的絮凝剂,然后慢速搅拌一段时间使其充分絮凝,静置一段时间,直到溶液澄清后取上清液用火焰原子吸收分光光度计检测溶液中剩余的 Zn^{2+} 浓度。

2 实验结果与分析

2.1 pH 的影响

在 DTC(EDA)投加量为 100 mg/L,聚合氯化铝投加量为 40 mg/L,反应时间为 30 min 的条件下,考察 pH 对捕集效果的影响,结果如图 1 所示。



1—捕集率;2—锌离子残留质量浓度

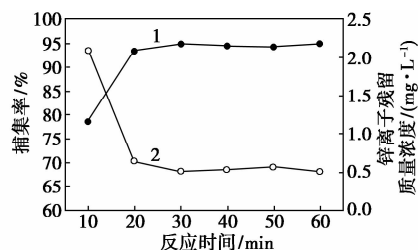
图 1 pH 对锌离子捕集效果的影响

由图 1 可知,当 pH 小于 8, Zn^{2+} 的捕集率随着

pH 的增加而增加;当 pH = 8 时,捕集效果最好;当 pH 在 8 ~ 10 之间,捕集率基本不变;当 pH 大于 10, Zn^{2+} 的捕集率随着 pH 的增加而下降,所以最佳的 pH 范围为 8 ~ 10,最佳 pH 为 8。因为在酸性条件下 DTC(EDA)不易解离,溶液中能与重金属离子结合的基团很少,所以捕集效果不佳;反之,在碱性条件下 DTC(EDA)易解离,溶液中有较多可与重金属离子结合的基团。因此,捕集效果在碱性条件下较好。

2.2 反应时间的影响

在 pH 为 8, DTC(EDA)投加量为 100 mg/L,聚合氯化铝投加量为 40 mg/L 的条件下,考察反应时间对捕集效果的影响,结果如图 2 所示。



1—捕集率;2—锌离子残留质量浓度

图 2 反应时间对锌离子捕集效果的影响

由图 2 可知,当反应时间在 10 ~ 20 min 时, Zn^{2+} 的捕集率随着反应时间的增加而迅速增加;当反应时间在 20 ~ 30 min 时, Zn^{2+} 的捕集率随着反应

(上接第 99 页)

- [8] Bai Xi, Shi Qingzhong. Removal of thiocyanate from industrial wastewater by microwave-Fenton oxidation method [J]. Journal of Environmental Sciences, 2013, 25 (suppl): 201 - 204.
- [9] Wang Nannan, Zheng Tong, Jiang Jiping, et al. Pilot-scale treatment of p-Nitrophenol wastewater by microwave-enhanced Fenton oxidation process; Effects of system parameters and kinetics study [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 239: 351 - 359.
- [10] 任南琪, 周显娇, 郭婉茜, 等. 染料废水处理技术研究进展 [J]. 化工学报, 2013, 64 (1): 84 - 94.
- [11] 林恒, 张晖. 电-Fenton 及类电-Fenton 技术处理水中有机污染物 [J]. 化学进展, 2015, 27 (8): 1123 - 1132.
- [12] 徐宏. 过碳酸钠在官能团氧化反应中的应用 [J]. 化学试剂, 2000, 22 (2): 93 - 97.
- [13] Qian H, Zhao Q H, Yang X D, et al. The degradation of organophosphorus pesticides by means of sodium percarbonate [J]. Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2008, 2: 13 - 19.
- [14] 杨冰, Pignatello Joseph J, 曲东. 利用固体类 Fenton 试剂降解五氯酚的探讨 [J]. 农业环境科学学报, 2015, 34 (10): 1914 - 1920.
- [15] Ronald R Navarro, Hiroyasu Ichikawa, Kenji Tatsumi. Ferrite forma-

tion from photo-Fenton treated wastewater [J]. Chemosphere, 2010, 80: 404 - 409.

- [16] Pignatello J J, Oliveros E, Mac Kay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36 (1): 1 - 84.
- [17] 戴树桂. 环境化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1997.
- [18] Luo Wei, Zhu Lihua, Wang Nan, et al. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO₃ as a reusable heterogeneous fenton-like catalyst [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44 (5): 1786 - 1791.
- [19] 赵红坤. 过碳酸钠分解动力学研究 [D]. 郑州: 郑州工业大学硕士学位论文, 1998.
- [20] Fu Xiaori, Gu Xiaogang. Benzene depletion by Fe²⁺-catalyzed sodium percarbonate in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 267: 25 - 33.
- [21] 高迎新. Fenton 体系氧化吸附机理研究及在采油污水处理中的应用 [D]. 北京: 中国科学院生态环境研究中心博士学位论文, 2003.
- [22] Chou Y C, Lo S H, Jeff Kuo, et al. A study on microwave oxidation of landfill leachate—Contributions of microwave-specific effects [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 79: 246 - 247. ■