

K_2FeO_4 去除水体中的邻仲丁基 4,6-二硝基苯酚

曹刚^{1,2} 罗恺¹ 邵基伦¹ 李紫惠¹ 李明玉^{1,2} 任刚^{1,2}

(1. 暨南大学环境学院, 广州 510632;

2. 广东省高校水土环境毒害性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632)

摘要 以水体中的邻仲丁基4,6-二硝基苯酚(DNBP)为研究对象,考察了 K_2FeO_4 在不同温度、pH和共存成分等条件下对其去除效果。结果表明, K_2FeO_4 去除水体中DNBP所需的适宜pH为6.0~7.0,适宜温度在25~35℃,且 K_2FeO_4 与DNBP摩尔比大于20:1时,DNBP降解率大于90.0%。水体pH接近中性时,共存成分 NH_4Cl 、 $NaCl$ 、 $NaNO_3$ 和 $MnCl_2$ 对 K_2FeO_4 去除DNBP的影响很小。此外, K_2FeO_4 与DNBP摩尔比较大时,DNBP的准一级动力学降解速率常数 k 与pH的关系符合Gauss模型。

关键词 高铁酸钾 环境激素 DNBP 速率常数

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)11-5403-05

Removal of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol in water by potassium ferrate

Cao Gang^{1,2} Luo Kai¹ Shao Jilun¹ Li Zhihui¹ Li Mingyu^{1,2} Ren Gang^{1,2}

(1. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control & Bioremediation of Guangdong High Education, Guangzhou 510632, China)

Abstract Experiment for oxidative degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) using K_2FeO_4 was carried out in aqueous solution. The effects of reaction parameters on DNBP degradation were investigated by examining temperature, pH and coexisting constituents. The optimal conditions were an initial DNBP concentration of 0.1 mmol/L at pH of 6.0—7.0, temperature of 25—35℃ and molar ratio of 20:1 of K_2FeO_4 : DNBP for 2 h. The DNBP removal was above 90.0% under the optimal conditions. The addition of NH_4Cl , $NaCl$, $NaNO_3$ and $MnCl_2$ had no significant influence on DNBP removal at pH 7.0. In addition, the kinetic studies revealed that the relation between pseudo-first-order kinetic rate constant and pH could be briefly described by the Gauss model. These results contribute to DNBP removal in the water.

Key words potassium ferrate; endocrine disrupting chemicals; DNBP; rate constant

随着工业的快速发展,越来越多的人工合成化合物进入水体,逐渐影响到水体的安全,这其中引人注目的就是环境激素对水体污染问题。环境激素不仅对人体具有“三致”作用,而且还会对水体环境中的动物和微生物造成潜在危害,危及局域生物生态平衡^[1]。DNBP是二硝基酚的衍生物,也是较常见的环境激素,主要广泛用于烷基芳族化合物产品的阻聚剂,对生物体具有较强的毒性和致癌性^[2]。水体中DNBP的处理方法国内外报道并不多,主要包括吸附、生物降解和高级氧化等方法。韩立娟、Wang等用粉煤灰对水溶液中DNBP进行吸附^[3,4],金兰淑等则用改性油页岩灰渣对水溶液中DNBP吸

附^[5]。微生物降解法去除DNBP时,由于DNBP具有毒性,因此通常需要对污泥进行驯化,邵德智等在好氧条件下驯化污泥,并用其去除污水中DNBP^[6]。高级氧化法主要是借助强氧化剂来处理水中的DNBP,邵德智、Zhang和Wang等分别用臭氧、 ClO_2 及光照下的 H_2O_2 来氧化降解废水中DNBP^[6,9]。由于 TiO_2 具有良好的催化特性,它也被用来降解废水中

基金项目:广东省科技计划项目(2011B030800009)

收稿日期:2014-08-04; 修订日期:2014-09-10

作者简介:曹刚(1972—),男,博士,副教授,主要从事水处理、饮用水安全研究工作。E-mail: cao_g@163.com

的DNBP^[10-12]。此外,盖永才和Wang等对 K_2FeO_4 氧化降解DNBP进行了初步探索^[13,14]。 K_2FeO_4 作为一种高效且无二次污染新型水处理剂,集氧化、吸附、絮凝和助凝为一体,用其去除水体中的有机物或作为消毒剂^[15,16],可为水体中环境激素的去除提供一个新方法。本文以水体中DNBP为对象,研究 K_2FeSO_4 对其氧化降解,考察反应温度、pH值、 K_2FeSO_4 投加量及共存成分 NH_4Cl 、 $NaNO_3$ 、 $NaCl$ 和 $MnCl_2$ 对DNBP降解效果的影响,为 K_2FeSO_4 在氧化处理水体中硝基酚类环境激素提供基础性的参考依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料与设备

主要实验材料: K_2FeO_4 (实验室采用次氯酸盐氧化法制备得到,纯度大于92%)、DNBP(AR)、 $NaOH$ (AR)和 HCl (AR)。主要实验仪器:TU-4810型紫外分光光度计(北京普析通用仪器公司),PHB-3型数字pH计(上海三信仪表厂),SL252型电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司),KQ-500DB型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)和G2X-9140型电热恒温鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司)等。

1.2 实验方法

1.2.1 不同温度、摩尔比下DNBP的降解实验

配置pH 6.4、浓度为0.1 mmol/L的DNBP溶液共8份,每份1 L,分别在15、20、25、30、35、40、45和50℃的条件下投放2 mmol的 K_2FeO_4 ,充分搅拌溶液2 h取样。

配置浓度为0.1 mmol/L的DNBP溶液,在pH 6.2和温度25℃时,按照 K_2FeO_4 和DNBP摩尔比4:1、8:1、12:1、16:1、20:1和24:1要求投放 K_2FeO_4 ,充分搅拌溶液2 h取样。

1.2.2 不同pH时DNBP的降解实验

考察不同pH值时DNBP的降解过程。在温度25℃下,配制浓度为0.1 mmol/L的DNBP溶液1 L共6份,分别在pH为2.2、4.5、6.2、7.1、8.2、9.9、11.1、12.1和13.0投放2 mmol的 K_2FeO_4 ,充分搅拌溶液,每隔15 min取样。

1.2.3 共存成分对DNBP降解的影响实验

在温度25℃下,配制40份浓度为0.1 mmol/L的DNBP溶液各1 L,在pH 2.4和pH 8.2的条件下分别加入共存成分 NH_4Cl 、 $NaNO_3$ 、 $NaCl$ 及 $MnCl_2$

(每种共存成分浓度分别为50、100、200、400和800 mg/L),投放2 mmol的 K_2FeO_4 ,充分搅拌溶液2 h取样。

1.3 分析项目和测试方法

用紫外分光光度计检测水溶液中的DNBP, DNBP属于硝基酚类物质,在不同pH值下的存在形式会有所不同,因此根据样品的酸碱度采用不同的吸收波长进行检测。pH小于3.0时,采用吸收波长272 nm; pH大于3.0时,采用吸收波长375 nm。

DNBP降解率按照公式(1)计算,

$$\text{降解率} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 为溶液初始DNBP浓度(mg/L); C 为溶液取样时DNBP浓度(mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 温度对DNBP去除的影响

在15~50℃范围考察温度对DNBP的影响,由图1可知,在 K_2FeO_4 去除DNBP过程中,随着水溶液温度的增加, DNBP降解率整体上呈现先升高后下降的趋势。当温度为10~25℃时, DNBP降解率随着温度的上升而提高;在10℃时, DNBP降解率为81.9%,在25℃时,其降解率提高到92.7%。温度为25~35℃时, DNBP的降解率大于90.0%,但降解率变化不大,这一结果与文献[13]中的研究结果不同。当温度大于35℃时, DNBP的降解率随着温度上升而下降。因此,去除DNBP的适宜温度在25~35℃范围。

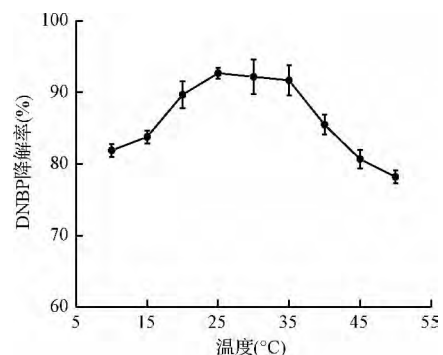


图1 温度对DNBP去除的影响

Fig. 1 Effects of temperature on DNBP removal

2.2 pH、摩尔比对DNBP去除的影响

由图2(a)可知,在 K_2FeO_4 去除DNBP过程中,随着pH的上升, DNBP的降解率呈现先上升后下降的规律。当水中的pH为2.0~6.0时, DNBP的降

解率随着 pH 值的上升而提高;当水中的 pH 为 6.0 ~ 10.0 时, DNBP 的降解率随着 pH 值的升高而降低,当 pH 大于 10.0 时, DNBP 的降解率随 pH 增大

稍微有增加的趋势,但与 pH 为 10.0 时的降解率相比,其增加的幅度并不大。产生这一现象的主要原因是在强酸性条件下,溶液中的 K_2FeO_4 迅速发生自分解反应^[17],导致参与氧化降解 DNBP 的 K_2FeO_4 变少,从而影响了 DNBP 的降解率。溶液的 pH 大于 7.0 后,随着碱性的增强, K_2FeO_4 稳定性得到提高,也使得参与降解 DNBP 的 K_2FeO_4 较少;此外在碱性条件下, K_2FeO_4 的氧化电位较低,降低了其氧化降解 DNBP 的能力。当 pH 大于 10.0 之后,随着 pH 升高, K_2FeO_4 稳定性会有所下降,从而有利于 DNBP 的降解。这表明,在 K_2FeO_4 去除 DNBP 过程中,溶液的适宜 pH 应控制在 6.0 ~ 7.0 之间。

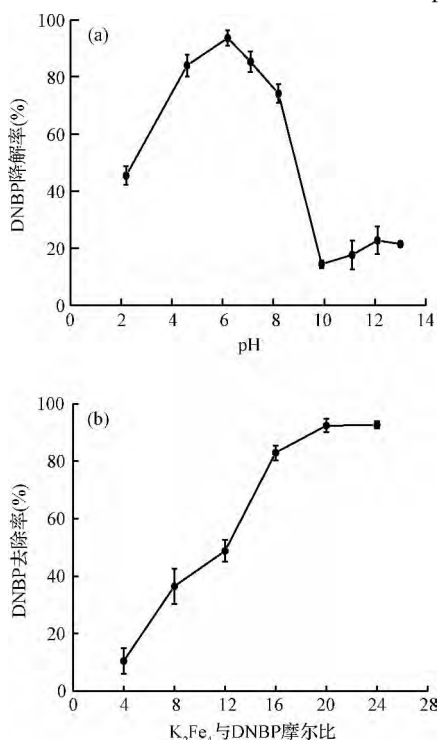


图 2 pH、 K_2FeO_4 :DNBP 摩尔比对 DNBP 去除的影响
Fig. 2 Effects of pH and K_2FeO_4 :DNBP molar ratio on DNBP removal

图 2 (b) 显示了 K_2FeO_4 与 DNBP 摩尔比对 DNBP 的降解率影响,随着 K_2FeO_4 投放量的增加,水体中 DNBP 的降解率也在提高。当 K_2FeO_4 和 DNBP 的摩尔比大于 20:1 时, DNBP 的降解率大于 92%,基本保持不变,因此在 K_2FeO_4 去除水中 DNBP 时,保持 K_2FeO_4 和 DNBP 摩尔比为 20:1 时较为适宜。

2.3 共存成分对 DNBP 降解的影响

实际水体中通常存在各种化学成分,这些化学成分可能会影响到 DNBP 的降解,图 3 显示了水体中有 NH_4Cl 、 $NaNO_3$ 、 $NaCl$ 和 $MnCl_2$ 存在时对 DNBP 降解的影响,每种共存成分浓度分别为 50、100、200、400 和 800 mg/L。

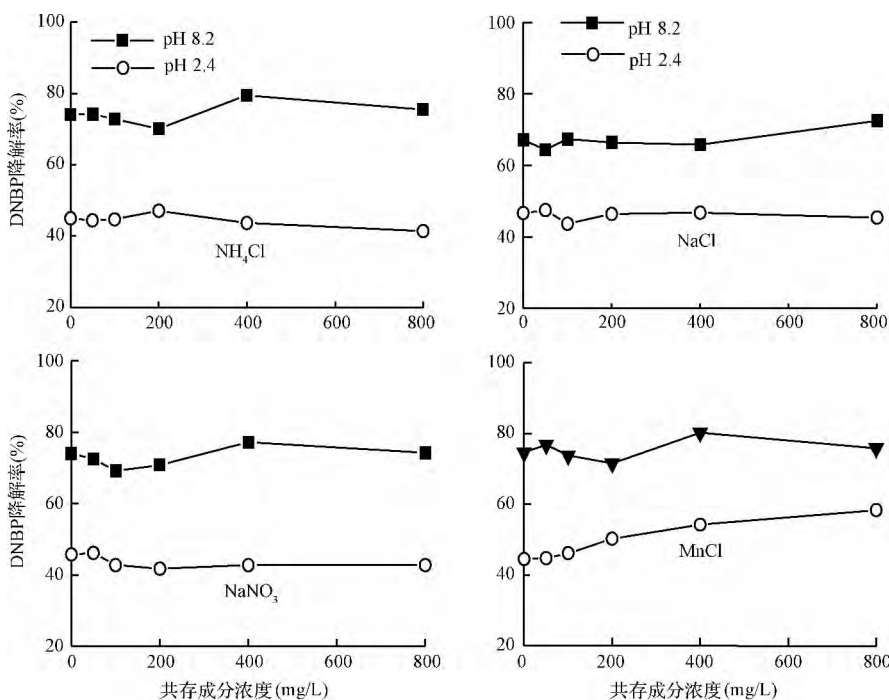


图 3 共存成分对 DNBP 降解率的影响
Fig. 3 Effects of coexisting constituents on DNBP removal

由图3可知,在 pH = 8.2 或 pH = 2.4 时,随着 NH₄Cl、NaNO₃ 和 NaCl 浓度的升高,DNBP 的降解率变化幅度较小,基本保持不变。这表明,在中性或酸性条件下,这些共存成分对 DNBP 降解无显著影响。

当 pH = 8.2 时, MnCl₂ 的存在对 DNBP 的降解没有显著影响;但当 pH = 2.4 时,随着 MnCl₂ 浓度的增加,溶液中 DNBP 的降解率呈现逐步上升的趋势。这表明,在中性条件下 MnCl₂ 基本不影响 DNBP 的氧化降解;而在强酸性条件下, MnCl₂ 会影响 DNBP 的降解。产生这一现象的原因是 Mn²⁺ 在强酸性条件下可能会加速 K₂FeO₄ 分解^[18],从而使更多 K₂FeO₄ 参与到降解 DNBP 的反应中,从而提高了溶液中 DNBP 的降解率。

2.4 DNBP 降解动力学

图4显示了在温度 25℃、摩尔比 20:1 条件下, pH 分别在 2.2、4.5、6.2、8.2 和 9.9 时 DNBP 降解率随时间的变化关系。由图4可知,当溶液 pH 小于 4.0 或 pH 大于 8.0, DNBP 降解率在 60 min 后基本保持不变; pH 为 4.0 ~ 8.0 时, DNBP 降解率在 75 min 后增加幅度很小。

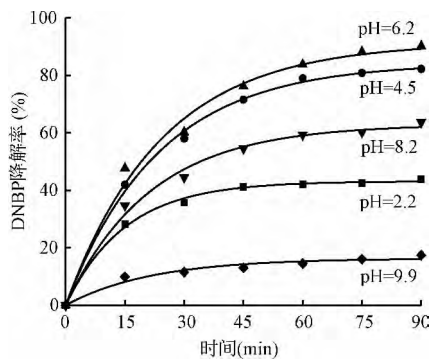


图4 DNBP 降解过程

Fig.4 Process of DNBP removal

上述水体中 DNBP 的浓度变化用公式(2)来描述,但由于 K₂FeO₄ 的摩尔浓度远大于 DNBP 的摩尔浓度,公式(2)可以简化为公式(3),即用准一级动力学方程来描述这些氧化降解过程。

$$\frac{d [K_2FeO_4] [DNBP]}{dt} = k' [K_2FeO_4] [DNBP] \quad (2)$$

$$\frac{d [DNBP]}{dt} = k [DNBP] \quad (3)$$

式中: [K₂FeO₄] 为溶液 K₂FeO₄ 浓度 (mmol/L), [DNBP] 为溶液 DNBP 浓度 (mmol/L); t 为反应时间 (min); k', k 为降解速率常数。

不同 pH 值下的准一级动力学降解速率常数 k 值见表1,由表1可知, DNBP 降解速率常数在 pH = 6.2 时最大,这也表明此 pH 值下的 DNBP 降解速度最快。

表1 准一级动力学降解速率常数

Table 1 Pseudo-first-order kinetic constants for DNBP removal

pH	k (min ⁻¹)	R ²
2.2	0.0111	0.9234
4.5	0.0273	0.9931
6.2	0.0312	0.9932
8.2	0.0168	0.9679
9.9	0.0031	0.9095

为了更好地刻画降解速率常数和 pH 的关系,采用非线性拟合的方式对 pH 与 k 的关系进行拟合(图5)。

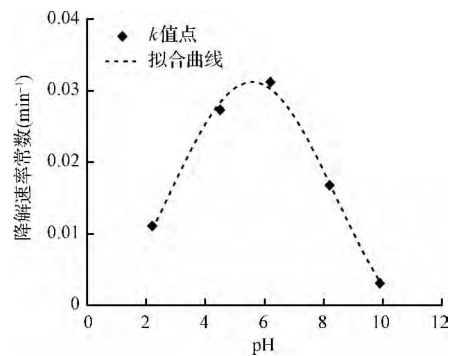


图5 降解速率常数 k-pH 的非线性拟合曲线

Fig.5 Curve of nonlinear fitting for k-pH

$$k = -0.0092 + 0.0404e^{-\frac{(pH-5.58)^2}{2 \times 2.8199^2}} \quad (4)$$

由图5可知, pH 为 2.0 ~ 10.0 时, DNBP 的降解速率常数 k 随 pH 变化的规律近似符合 Gauss 模型(公式4),其拟合优度 R² 为 0.9944。这一规律的形成与 K₂FeO₄ 的氧化效率密切相关, K₂FeO₄ 氧化效率的高低取决于 pH 值大小^[19]。Al-Abdul 等研究表明, K₂FeO₄ 的氧化效率在 pH 接近中性时较高,而在强酸或强碱条件下 K₂FeO₄ 氧化效率则会降低^[20]。Gauss 曲线具有中间高两端低的特点,因此用 Gauss 模型可反映出 k-pH 的变化规律。

3 结论

(1) K₂FeO₄ 氧化降解水体中 DNBP 所需的适宜 pH 为 6.0 ~ 7.0, 适宜温度为 25 ~ 35℃。

(2) 在温度 25℃, pH 6.2, K₂FeO₄: DNBP 的摩尔比大于 20:1 时, DNBP 的氧化降解率大于 90.0%。

(3) 溶液中加入 NH_4Cl 、 Na_2NO_3 和 $NaCl$ 对 K_2FeO_4 降解 DNBP 无明显影响,而在强酸性条件下,溶液中加入 $MnCl_2$ 的浓度增加,会提高 K_2FeO_4 对 DNBP 的降解率。

(4) 在 DNBP 氧化降解过程中, K_2FeO_4 与 DNBP 摩尔比较大时,准一级动力学降解速率常数 k 与 pH 的关系符合 Gauss 模型。

参 考 文 献

- [1] Majumdar S. R. , Almasi E. A. , Stafford R. S. Promotion and prescribing of hormone therapy after report of harm by the Women's Health Initiative. *The Journal of the American Medical Association* , **2004** , 292(16) : 1983-1988
- [2] Takahashi K. L. , Hojo H. , Aoyama H. , et al. Comparative studies on the spermatotoxic effects of dinoseb and its structurally related chemicals. *Reproductive Toxicology* , **2004** , 18(4) : 581-588
- [3] 韩立娟,王慧龙,姜文凤. 粉煤灰对水溶液中 2-仲丁基-4,6-二硝基苯酚的吸附性能. *石油化工* , **2006** , 35(11) : 1096-1099
Han Lijuan , Wang Huilong , Jiang Wenfeng. Adsorption of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol in aqueous solution on fly-ash. *Petrochemical Technology* , **2006** , 35(11) : 1096-1099 (in Chinese)
- [4] Wang Huilong , Jiang Wenfeng. Adsorption of dinitro butyl phenol (DNBP) from aqueous solutions by fly ash. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , **2007** , 46(16) : 5405-5411
- [5] 金兰淑,王建国,李平,等. 改性油页岩灰渣对水中 DNBP 吸附去除效果. *环境工程学报* , **2013** , 7(12) : 4786-4792
Jin Lanshu , Wang Jianguo , Li Ping , et al. DNBP adsorption of modified oil shale ash. *Chinese Journal of Environmental Engineering* , **2013** , 7(12) : 4786-4792 (in Chinese)
- [6] 邵德智,张瑛瑛,陈晓英. 污泥驯化培养法净化 DNP 和 DNBP 生产废水方法探讨. *西北农业学报* , **2008** , 17(5) : 224-228
Shao Dezhi , Zhang Yingying , Chen Xiaoying. Acclimation of activated sludge during treatment of DNP and DNBP wastewater. *Acta Agriculturae Boreali-Occidentalis Sinica* , **2008** , 17(5) : 224-228 (in Chinese)
- [7] 邵德智,王焰新,张瑛瑛,等. DNBP 生产废水处理工艺探讨. *环境科学与技术* , **2008** , 31(9) : 129-131, 141
Shao Dezhi , Wang Yanxin , Zhang Yingying. Treatment process for DNBP production wastewater. *Environmental Science & Technology* , **2008** , 31(9) : 129-131 , 141 (in Chinese)
- [8] Zhang Qian , Jiang Wenfeng , Wang Huilong , et al. Oxidative degradation of dinitro butyl phenol (DNBP) utilizing hydrogen peroxide and solar light over a Al_2O_3 -supported $Fe(III)$ -5-sulfosalicylic acid (ssal) catalyst. *Journal of Hazardous Materials* , **2010** , 176(1-3) : 1058-1064
- [9] Wang Huilong , Dong Jing , Jiang Wenfeng. Study on the treatment of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) wastewater by ClO_2 in the presence of aluminum oxide as catalyst. *Journal of Hazardous Materials* , **2010** , 183(1-3) : 347-352
- [10] Wang Huilong , Liang Wenzhen , Jiang Wenfeng. Solar photocatalytic degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) using TiO_2/SiO_2 aerogel composite photocatalysts. *Materials Chemistry and Physics* , **2011** , 130(3) : 1372-1379
- [11] Wang Huilong , Li Yan , Pang Li , et al. Preparation and application of thermosensitive poly (NIPAM-co-MAH- β -CD) / (TiO_2 -MWCNTs) composites for photocatalytic degradation of dinitro butyl phenol (DNBP) under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* , **2013** , 130-131: 132-142
- [12] Mousanejad T. , Khosravi M. , Tabatabaai S. M. , et al. Photocatalytic ozonation for degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP) using titanium dioxide: Effect of operational parameters and wastewater treatment. *Research on Chemical Intermediates* , **2014** , 40 (2) : 711-722
- [13] 盖永才. 高铁酸盐的合成及在氧化降解 DNBP 中的应用. 大连: 大连理工大学硕士学位论文, **2008**
Gai Yongcai. Synthesis and application of potassium ferrate (VI) for oxidizing degradation of 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol (DNBP). Dalian: Master Dissertation of Dalian University of Technology , **2008** (in Chinese)
- [14] Wang Huilong , Liu Shuqin , Zhang Xiuyan. Preparation and application of sustained release microcapsules of potassium ferrate (VI) for dinitro butyl phenol (DNBP) wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* , **2009** , 169(1-3) : 448-453
- [15] Jiang Jiaqian , Lloyd B. , Grigore L. Preparation and evaluation of potassium ferrate as an oxidant and coagulant for potable water treatment. *Environmental Engineering Science* , **2001** , 18(5) : 323-328
- [16] Lim M. , Kim M. -J. Removal of natural organic matter from river water using potassium ferrate (VI) . *Water , Air , & Soil Pollution* , **2009** , 200(1) : 181-189
- [17] Graham N. , Jiang Chengchun , Li Xiangzhong , et al. The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate. *Chemosphere* , **2004** , 56(10) : 949-956
- [18] Yang Bin , Ying Guangguo. Oxidation of benzophenone-3 during water treatment with ferrate (VI) . *Water Research* , **2013** , 47(7) : 2458-2466
- [19] Sharma V. K. Ferrate (VI) and ferrate (V) oxidation of organic compounds: Kinetics and mechanism. *Coordination Chemistry Reviews* , **2013** , 257(2) : 495-510
- [20] Al-Abduly A. , Sharma V. K. Oxidation of benzothiophene , dibenzothiophene , and methyl-dibenzothiophene by ferrate (VI) . *Journal of Hazardous Materials* , **2014** , 279: 296-301