

水合锰氧化物对水中溴酚的去除及脱溴效能

华建良¹, 赵吉¹, 杨晶晶², 马军³

(1. 华衍水务<中国>有限公司, 江苏 苏州 215200; 2. 苏州科技大学 分离净化材料与技术研发中心, 江苏 苏州 215009; 3. 哈尔滨工业大学 环境学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要: 采用化学反应合成的水合锰氧化物模拟高锰酸钾氧化原位产生的锰氧化物, 考察了平均粒径对水合锰氧化物活性的影响、水合锰氧化物对溴酚的去除效能以及脱溴能力。结果表明, 水合锰氧化物的尺寸越小, 对有机物的氧化活性越高; 水合锰氧化物对溴酚有良好的去除能力, 且伴随着溴离子的释放。脱溴指数随着 pH 值的升高而降低, 表明高 pH 值更有利于溴离子的脱除; 对于不同位置的溴取代基, 脱溴由易到难排序为 4-BrP > 2-BrP > 3-BrP。

关键词: 水合锰氧化物; 溴酚; 脱溴

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)05-0044-03

Removal of Bromophenols and Debromination by Hydrated Manganese Oxide

HUA Jian-liang¹, ZHAO Ji¹, YANG Jing-jing², MA Jun³

(1. Hong Kong & China Water Co. Ltd., Suzhou 215200, China; 2. Center for Separation and Purification Materials & Technologies, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China; 3. School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Hydrated manganese oxide was prepared from chemical reaction to simulate manganese oxide generated from permanganate. The influence of average size on the activity of hydrated manganese oxide, its removal of bromophenols, and the debromination were investigated. The results showed that the smaller the average size was, the higher the activity toward organic pollutants became. Hydrated manganese oxide showed excellent performance on the removal of bromophenols and released bromide at the same time. The debromination index decreased with the increase of pH, which indicated that high pH was beneficial to the debromination. Regarding the position of the bromine atom, the order of debromination was 4-BrP > 2-BrP > 3-BrP.

Key words: hydrated manganese oxide; bromophenol; debromination

水合锰氧化物有很好的助凝作用, 在除藻、除色、除重金属等方面均有贡献, 且认为原位生成的锰氧化物活性更高, 然而目前关于水合锰氧化物去除水中微量有机物的报道甚少。

任何一种物质, 当它的尺寸缩小到纳米级别时,

其化学性质都会变得更活泼, 这可能是原位生成的水合锰氧化物发挥作用的重要原因。然而, 这种原位产生的水合锰氧化物不易捕捉, 一旦在水中产生就会与共存物质发生物理化学反应。因此, 笔者以一种化学反应制备的纳米水合氧化锰模拟原位生成

的锰氧化物,研究其对水中溴酚的去除效果及脱溴性能,以揭示原位生成的锰氧化物在去除微量有机物方面的贡献。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

高锰酸钾、硫代硫酸钠、次氯酸钠均购自国药集团,4-溴酚(4-BrP)、2-溴酚(2-BrP)、3-溴酚(3-BrP)购于Sigma-Aldrich。

水合锰氧化物采用高锰酸钾与硫代硫酸钠等当量反应制得,浓度为5 mmol/L。水合锰氧化物与溴酚的反应:取一定体积的水合锰氧化物稀释至50 mL,用10 mmol/L的乙酸或者乙酸钠缓冲盐调节pH值,再加入一定浓度的溴酚开始反应,整个反应在水浴摇床中进行,控制温度为25℃,转速为120 r/min。反应按预设的时间间隔取样,用抗坏血酸终止,对溴酚剩余浓度及溴离子浓度进行分析。

1.2 分析项目与方法

纳米二氧化锰的粒径分布用Malvern ZS90粒度分析仪测定;3种溴酚的浓度采用高效液相色谱(Waters)测定,4-BrP、2-BrP、3-BrP的检测波长分别为230、270和270 nm;水中释放的溴离子浓度通过离子色谱(Dionex IC-3000)测定。

2 结果与讨论

2.1 水合锰氧化物的形态

水合锰氧化物表观上近似呈棕色,且在波长为363 nm处表现出最大吸收。而实质上这是因为锰氧化物尺寸小且与水结合分散所致,实测结果证实其粒径分布在纳米尺度。除特殊说明,文中所使用的水合锰氧化物尺寸平均粒径均为 (45.2 ± 0.6) nm,远低于文献中报道的89~193 nm^[1]。尺寸的大小很可能直接影响其对有机物的氧化活性^[1]。因此,以苯酚为目标物,评价了不同粒径的水合二氧化锰的活性。结果表明,当所采用的水合锰氧化物的平均粒径从52.3 nm减小至28.5 nm时,对苯酚的去除率从46%升至72%。粒径变小后,水合锰氧化物的氧化活性大大增加。原位生成的水合锰氧化物的尺寸很小、活性很高,但在反应过程中其平均粒径有逐步增大的趋势。

2.2 水合锰氧化物对溴酚的去除

卤代酚类化合物在地表水中普遍存在,可干扰生物的内分泌系统和生殖系统,一旦脱卤后,其毒性会显著降低。锰氧化物常常参与氧化脱卤的过程。

在pH值为4.0的条件下,50 μmol/L水合锰氧化物对水中4-BrP的去除率见图1。可知,随4-BrP初始浓度的增加,水合锰氧化物对它的去除率几乎保持不变。这一过程与吸附作用占主导的界面反应不一致,更倾向于以表面络合物的电子转移占主导。

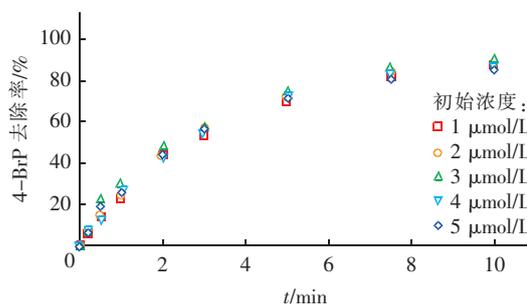


图1 水合锰氧化物对4-BrP的去除率

Fig. 1 Removal rate of 4-BrP by hydrated manganese oxide

溴取代基的位置会影响水合锰氧化物对溴酚的去除效果,因此进一步研究了pH值为4.0条件下水合锰氧化物对不同取代位的溴酚的去除效能,结果如图2所示。可以看出,水合锰氧化物对溴酚的去除效能排序为4-BrP > 2-BrP > 3-BrP,这与高锰酸钾在弱碱性条件下降解氯酚的顺序一致^[2],主要是因为溴取代基的位置会影响苯环上的电子云密度,进而产生共轭效应或诱导效应,共轭效应使取代位上的溴原子变得活泼,而诱导效应则使溴原子钝化。经计算,水合锰氧化物对4-BrP、2-BrP以及3-BrP的表观二级反应速率常数分别为22.4、21.5和10.1 mol/(L·s),这样的反应速率常数对去除水中的溴酚十分有利。

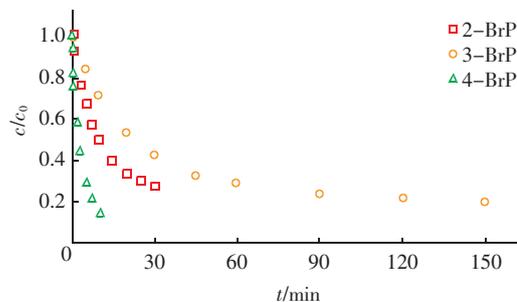


图2 水合锰氧化物对不同取代位的溴酚的去除效能

Fig. 2 Removal of bromophenol with different position of Br by hydrated manganese oxide

2.3 水合锰氧化物对溴酚的脱溴效能

氧化过程可能会伴随脱卤过程,而脱卤后酚类的毒性大大降低,因此考察了水合锰氧化物对溴酚中溴的脱除情况。为了便于评价溴的脱除能力,将

每释放 1 mol 溴离子所需转化的溴酚的物质的量定义为脱溴指数(DN),具体如下:

$$DN = \frac{[\text{BrP}]_t}{[\text{Br}^-]_t} = \frac{c_0 - c_t}{[\text{Br}^-]_t} \quad (1)$$

其中, c_0 为溴酚的初始浓度, mol/L; c_t 为反应 t 时刻溶液中剩余的溴酚浓度, mol/L; $[\text{Br}^-]_t$ 为反应 t 时刻释放的溴离子浓度, mol/L。

DN 值越小,说明水合锰氧化物的脱溴能力越强。将计算的脱溴指数与文献中氯酚的脱氯指数进行对比,总体上讲,锰氧化物对卤代酚脱溴比脱氯更容易。文献中二氧化锰对氯酚的脱氯指数在 pH 值 = 4.0 ~ 6.0 范围内几乎保持不变,认为二氧化锰脱氯主要是氧化过程中产生的酚类自由基聚合造成的。然而,对于溴酚而言,在考察范围内, pH 值越高,脱溴指数越低,意味着脱溴越容易发生,这一趋势不仅与氯酚的脱氯规律不一致^[3],而且还与溴酚在不同 pH 值条件下的去除率排序相反。造成这种现象的原因,一方面是由于本研究采取的水合锰氧化物属于纳米尺度,其活性可能优于文献中采用的粉末状二氧化锰,甚至可能会出现常规不可能发生的反应;另一方面是 pH 值升高后,水合锰氧化物对溴酚的脱溴可能包括氧化脱溴和酚类自由基聚合脱溴两部分,而且自由基聚合脱溴在高 pH 值时占据主导。

对于不同的溴取代基,水合锰氧化物对溴酚的脱溴顺序按照从易到难排序为 4 - BrP > 2 - BrP > 3 - BrP,与水合锰氧化物对 3 种溴酚的去除难易程度一致,也与文献中的脱氯难易顺序一致。这主要是由于卤元素取代基位置造成的活跃性不同所致,与锰氧化物性质无关。

实际上,在有氧存在的条件下,卤代酚在活性炭、碳纳米管等固液界面上均会发生自由基聚合,导致卤原子脱落。为进一步证明有机自由基聚合脱卤的作用,向反应中分别通入氧气和氮气。结果显示,在 pH 值为 4.0 条件下,气体氛围并没有改变水合锰氧化物的脱溴过程及 DN 值。而在 pH 值为 6.0 时,氮气的存在降低了脱溴速率而未影响 DN 值,氧气与大气中的试验结果一致。试验表明:大气中的氧气造成的溶解氧足以促进自由基聚合脱溴;在高 pH 值条件下发生了氧气参与的自由基聚合脱溴,而低 pH 值下发生的主要是氧化脱溴,氧气对反应的

影响不明显。

3 结论

① 通过化学反应产生的水合锰氧化物属于纳米颗粒,在尺寸上很好地模拟了原位生成的锰氧化物,且粒径越小其反应活性越强。

② 水合锰氧化物能够有效去除水中溴酚,其对邻对位取代的溴酚活性高于间位取代的溴酚。

③ 水合锰氧化物对溴酚的去除过程中伴随着溴原子的脱除。邻对位的溴原子更容易脱除,且较高的 pH 值条件下脱溴更容易发生,氧化和自由基聚合对脱溴均有贡献。

④ 水合锰氧化物对脱溴以及溴酚去除的贡献间接反映了原位产生的锰氧化物对微量有机物的去除贡献,这部分贡献对水处理贡献的大小还有待进一步考证。

参考文献:

- [1] Perez-Benito J F, Arias C, Amat E. A kinetic study of the reduction of colloidal manganese dioxide by oxalic acid [J]. J Colloid Interface Sci, 1996, 177(2): 288 - 297.
- [2] Du J, Sun B, Zhang J, *et al.* Parabola-like shaped pH-rate profile for phenols oxidation by aqueous permanganate [J]. Environ Sci Technol, 2012, 46(16): 8860 - 8867.
- [3] Jiang J, Pang S Y, Ma J. Dechlorination of chlorophenols mediated by carbon nanotubes in the presence of oxygen [J]. Carbon, 2009, 47(8): 2115 - 2117.



作者简介: 华建良(1960 -), 男, 江苏无锡人, 本科, 高级工程师, 主要从事水处理技术研究与管理工。

E-mail: hua.jianliang@towngas.com.cn

收稿日期: 2017 - 09 - 12