

UV-H₂O₂ 工艺降解饮用水中内分泌干扰物—双酚 A

高乃云, 芮 旻, 徐 斌, 王 虹, 伍海辉

(同济大学 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092, E-mail: gaonaiyun@mail.tongji.edu.cn)

摘 要: 针对饮用水中内分泌干扰物双酚 A 对环境造成的污染问题, 采用 UV、H₂O₂ 及 UV-H₂O₂ 联用工艺去除饮用水中双酚 A. 研究表明, 单独的 H₂O₂ 不能有效氧化去除 BPA; 单独 UV 光照射对 BPA 有一定去除效果, 但去除率有限; 而 UV-H₂O₂ 联用工艺对饮用水中 BPA 具有很好的去除效果. 在 BPA 质量浓度为 1 mg/L 左右、UV 光强 133.9 μW/cm²、H₂O₂ 投加量 10 mg/L 和反应时间 40 min 条件下, BPA 的去除率可达到 98.3%. UV-H₂O₂ 联合工艺降解饮用水中 BPA 的动力学方程式可表达为 $\rho = \rho_0 e^{-(0.0007[H_2O_2] + 1.0002[UV] + 0.8048)t}$, 该模型可较好地模拟 UV-H₂O₂ 联合工艺对 BPA 的降解效果.

关键词: 双酚 A; UV 辐照; H₂O₂; 反应动力学; 饮用水

中图分类号: X328 **文献标识码:** A **文章编号:** 0367-6234(2008)02-0328-05

Degradation of endocrine disruptor—bisphenol in drinking water by combination process of UV-H₂O₂

GAO Naiyun, RUIMIN, XU Bin, WANG Hong, WU Haihui

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China, E-mail: gaonaiyun@mail.tongji.edu.cn)

Abstract: To degrade endocrine disruptor bisphenol A in drinking water, the process of UV, H₂O₂ and combination of the two was studied respectively. The results showed that BPA could not be effectively removed by H₂O₂ oxidation only and the removal efficiency of BPA was very limited by UV radiation alone. However, the combination process of UV-H₂O₂ could achieve good results for BPA degradation. The removal efficiency of BPA could be up to 98.03% under the conditions that the BPA concentration in raw water, the intensity of UV radiation, the dosage of H₂O₂ and the HRT were 1 mg/L, 133.9 μW/cm², 10 mg/L and 40 minutes respectively. The degradation kinetics equation can be expressed as $\rho = \rho_0 e^{-(0.0007[H_2O_2] + 1.0002[UV] + 0.8048)t}$, which can simulate the degradation effects of BPA through the combination process of UV-H₂O₂.

Key words: bisphenol A; ultraviolet radiation; hydrogen peroxide; reaction kinetics; drinking water

已有研究证实, 双酚 A 与雌激素受体具有一定的亲和力^[1-3], 它具有雌激素作用, 一旦进入体内, 可引起精子量减少等生殖功能异常. 美国国家环保局 (USEPA)、日本、世界野生动物基金组织等均明确将双酚 A 列为环境内分泌干扰物^[4]. 我国目前还没有开展内分泌干扰物的大规模调

查, 但梁增辉、王福玉等人在天津南郊采集的沟渠水样中也检出了双酚 A. 初步测定双酚高达 1.52 μg/L^[5]. 我国到 2005 年双酚 A 需求量将达到 4.0×10^5 t^[6], 同时由双酚 A 造成的环境污染问题已逐渐显现^[7,8].

目前, 国内外均在对环境内分泌干扰物特性进行研究^[9-12], 采用高级氧化及其联用技术对饮用水中双酚 A 的去除研究尚少见报导. 本文主要研究在饮用水环境下单独的 UV 光照射、单独的 H₂O₂ 氧化及 UV 和 H₂O₂ 联用氧化工艺对双酚 A 的去除效果比较, 并对 UV-H₂O₂ 光激发氧化

收稿日期: 2005-01-14.

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目 (863-2002AA601130); 国家科技攻关计划重大资助项目 (2003BA808A17).

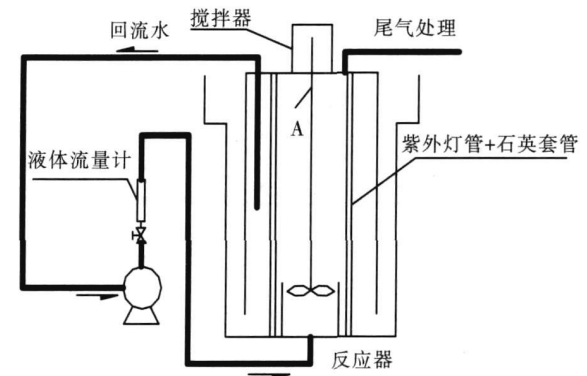
作者简介: 高乃云 (1949-), 女, 博士, 教授, 博士生导师.

工艺去除饮用水中双酚 A 动力学模型进行研究,以期能为此工艺去除双酚 A 的实际应用提供理论指导.

1 试 验

1.1 试验设备

本试验反应装置为自制,内部构造如图 1 所示.设备主要设计参数如表 1



A 点为 UV 光强测定处

图 1 工艺流程图

表 1 实验设备主要设计参数

反应器 体积 /L	单根紫外灯 功率 /W	紫外灯主 波长 /nm	搅拌速度 ($r \cdot min^{-1}$)
140	30	253.7	100

1.2 试验方法

试验采用完全混合间歇式, H₂O₂ 投加为在反应开始时的一次性投加,通过控制 UV 灯管的开关来控制 UV 照射强度. 试验分别进行不同投加量单独 H₂O₂ 氧化、不同光强单独 UV 氧化、UV-H₂O₂ 联用氧化 BPA.

1.2.1 试验配水和取样

为保证 BPA 质量浓度的稳定,实验采用配水.将色谱纯的双酚 A 溶于去离子水中配制成 20 mg/L 的母液,采用市政管网中的自来水稀释到试验所需质量浓度注入反应器中, pH 控制在 7~8. 试验期间水温为 21~22℃.

1.2.2 UV 光强的测定

试验中 UV 灯管的布置方式模拟工程应用布置,反应器中共设置 10 根灯管,通过控制 UV 灯管开关来控制 UV 光照射强度. 试验中定期调整、测定 UV 灯管强度,开启不同灯管下反应器中心点近水面处(图 2 中 A 点)光强见表 2

1.2.3 双酚 A 分析方法及所用药剂

双酚 A 质量浓度变化用高效液相色谱仪(岛津 LC-2010AHT)测定;采用 shim-pack VP-ODS 色谱柱(150 mm×4.6 mm i.d.);流动相为

乙腈;分析时间 5 min. 柱温 35℃. 双酚 A 出峰时间和色谱图如图 2 所示. 实验所用双酚 A 为色谱纯, ALDRICH 生产,纯度为 99+0%.

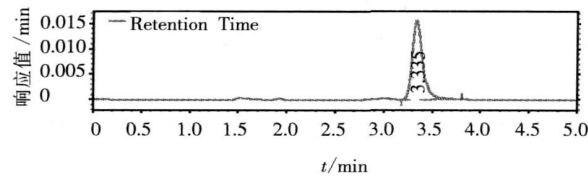


图 2 双酚 A HPLC 色谱图

表 2 实验设备主要设计参数

开灯管 数 根	光强 / ($\mu W \cdot cm^{-2}$)	开灯管 数 根	光强 / ($\mu W \cdot cm^{-2}$)
1	15.5	6	77.2
2	21.2	7	85.7
3	42.3	8	107.6
4	51.0	10	133.9
5	68.0		

2 结果与分析

2.1 单独 H₂O₂ 氧化 BPA

H₂O₂ 的标准氧化还原电位(1.77 V)仅次于臭氧(2.07 V),高于高锰酸钾、次氯酸和二氧化氯,能直接氧化水中部分有机污染物^[14]. 在饮用水处理中单独使用 H₂O₂,其对有机物降解速度很慢.

图 3 是在 BPA 初始质量浓度为 1.036 mg/L, H₂O₂ 初始投加量为 100 和 200 mg/L 的条件下, BPA 随时间的降解情况. 在反应的前 20 min, BPA 的去除率分别为 9.35% 和 11.04%; 反应持续 20 min 后, BPA 降解趋势平缓, 反应 60 min 后 BPA 的去除率分别只有 11.13% 和 13.35%. 可见,单独的 H₂O₂ 氧化, BPA 的去除效果较差.

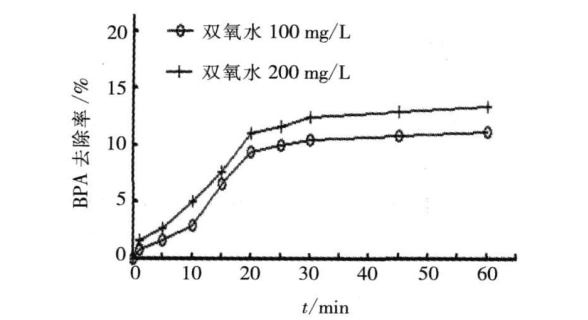


图 3 单独 H₂O₂ 氧化 BPA 的效果

2.2 单独 UV 光降解 BPA

开启不同的 UV 灯管数控制 UV 光照射强度,在 BPA 初始质量浓度约为 1.0 mg/L 反应器中心点近水面处 UV 光强分别为 21.2 $\mu W/cm^2$,

50.1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 77.2 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, 107.6 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 和 133.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的条件下, BPA 的去除率随 UV 照射时间的变化如图 4 所示.

由图 4 可知,随着 UV 光强的增大,经相同时间处理的水样中 BPA 去除率升高.在 BPA 初始质量浓度约为 1.0 mg/L 反应器中心点近水面 A 点处 UV 光强分别为 21.2 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、50.1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、77.2 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、107.6 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 和 133.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的条件下,60 min 后 BPA 去除率分别为 22.2%, 31.2%, 37.1%, 37.8% 和 38.0%.同时,在不同 UV 光强照射条件下反应开始 20 min 后, BPA 降解均趋于平缓,水中 BPA 质量浓度随着光照时间的增加变化非常缓慢.如 UV 光强 133.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 条件下,前 20 min BPA 去除率为 29%,后 40 min 去除率只有 8%,60 min 后水中残留 BPA 质量浓度为 0.755 mg/L 从实验结果可以看出,单独 UV 光照射对 BPA 有一定去除效果,但去除效果有限.

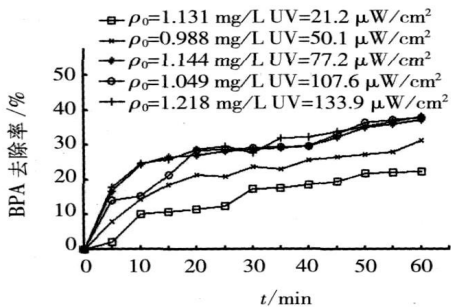


图 4 单独 UV 光降解 BPA 的效果

2.3 UV-H₂O₂ 联用工艺降解 BPA

采用 UV-H₂O₂ 联合工艺,能产生氧化性极强的羟基自由基 $\cdot\text{OH}^{[1]}$, $\cdot\text{OH}$ 自由基是水中已知存在氧化剂中反应最强的,它基本能够无选择性地氧化所有水中溶解的有机物,可以达到高效氧化常规水处理过程中难于去除的有机物分子的目的.

保持 BPA 初始质量浓度约为 1.0 mg/L 在 UV 光照强度一定(A 点处 UV 光强为 133.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$),投加不同量 H₂O₂ 的条件下进行试验,40 min 反应器内残余 BPA 质量浓度随反应时间变化的情况如图 5 所示.

由图 5 可知,单独 UV 光降解 40 min 后 BPA 去除率为 32.0%,而反应器中心点近水面处 UV 光强为 133.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,双氧水投加量仅为 10 mg/L 的条件下,UV-H₂O₂ 系统即具有了很强的氧化性能,40 min 后 BPA 去除率可达到 98.3%.

2.4 UV-H₂O₂ 氧化双酚 A 去除动力学

2.4.1 UV-H₂O₂ 联用工艺降解 BPA 动力学分析

在 UV-H₂O₂ 工艺条件下,水中 BPA 的质量浓度随时间递减,其降解过程具有一定的规律性,降解总体趋势呈现一级反应的特征.

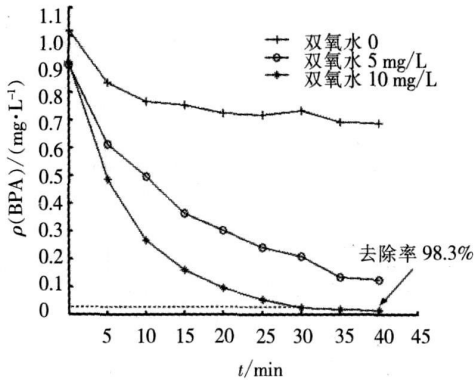


图 5 不同 H₂O₂ 投加量条件下,UV-H₂O₂ 工艺 BPA 质量浓度随时间 t 的变化

采用一级反应动力学方程式进行分析,反应器中心点近水面 A 点处 UV 光强为 133.9 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$,H₂O₂ 初始投加量 10 mg/L 工况下 $\ln\rho$ -时间 t 曲线如图 6 所示.可以看出, $\ln\rho$ 与反应时间 t 呈直线关系,两者具有较好的相关性,其相关系数达到 0.9918,UV-H₂O₂ 联用工艺 BPA 的降解过程符合一级反应,即在一定 UV 光强和 H₂O₂ 投加量条件下, BPA 的降解可用公式 $\rho = \rho_0 e^{-kt}$ 表征.在其他条件相同的情况下,公式中反应动力学常数 k 值与 UV 光强和 H₂O₂ 的初始投加量有关,不同 UV 光强和 H₂O₂ 投加量条件下反应速度常数 k 不同.

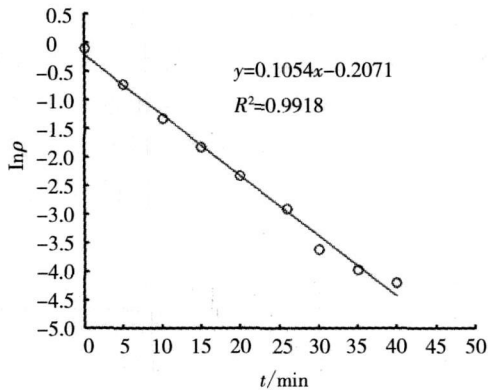


图 6 UV-H₂O₂ 工艺降解 BPA 的 $\ln\rho$ 值与时间 t 的关系

2.4.2 UV-H₂O₂ 联用工艺降解 BPA 均匀试验设计

均匀设计是只考虑试验点在试验范围内均匀散布的一种试验设计方法.均匀试验设计能从各种试验工况中选出几个典型试验工况,找出指标

(BPA 去除率) 和因素(影响 BPA 降解的条件) 间函数关系, 试验次数少, 各因素水平分布均匀^[13] .

在本试验中对于影响双酚 A 的 UV—H₂O₂ 联用工艺降解反应的两个因素: 双氧水初始投加量、UV 灯光照强度, 通过设计均匀试验进行分析, 确定两因素对反应速率常数 k 的影响程度. 在进行试验时, 两因素的取值水平见表 3 采用均匀试验表 U₅(5⁴) 安排试验^[13], 以便实验次数减少.

均匀试验表见表 4, 按 U₅(5⁴) 均匀试验表设计表 4 表头. 按表 4 中 5 个组合进行 5 种实验, 不

表 3 均匀试验各因素的取值水平

因素	水平				
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
(A) H ₂ O ₂ / (mg · L ⁻¹)	2	4	6	8	10
(B) UV / (μW · cm ⁻²)	21.2	51	77.2	107.6	133.9

同 UV 光强和 H₂O₂ 初始投加量条件下 5 种工况的 ln ρ—时间 t 曲线如图 7 所示, 可以看出, ln ρ 与反应时间 t 均呈直线关系, 两者具有较好的相关性, 5 种不同工况下的反应的速率常数、半衰期和 相关系数如表 4 所示.

表 4 完全混合间歇式实验中 BPA 质量浓度的 ln ρ 值与时间 t 的线形方程式

试验号	H ₂ O ₂ / (mg · L ⁻¹)	UV / (μW · cm ⁻²)	线性方程式	k	R ²	半衰期 t _{1/2} / min
①	2 (1)	51.0 (2)	ln ρ = -0.0174 t - 0.0807	0.0174	0.9883	39.84
②	4 (2)	107.6 (4)	ln ρ = -0.0318 t - 0.0816	0.0318	0.9723	21.80
③	6 (3)	21.2 (1)	ln ρ = -0.0140 t - 0.0059	0.0140	0.9907	49.51
④	8 (4)	77.2 (3)	ln ρ = -0.0521 t - 0.0682	0.0521	0.9859	13.30
⑤	10 (5)	133.9 (5)	ln ρ = -0.1054 t - 0.2071	0.1054	0.9918	6.58

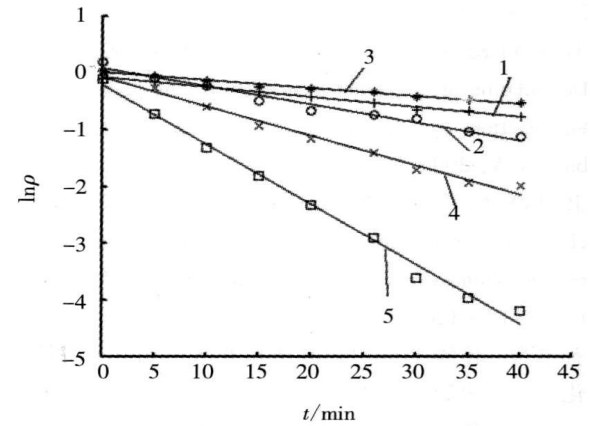


图 7 UV—H₂O₂ 工艺 5 种工况降解 BPA 的 ln ρ 值与时间 t 的关系

表 4 中反应动力学常数 k 值是 UV 光强和 H₂O₂ 初始投加量的函数, 即存在关系 y = f[H₂O₂], [UV] } . 运用 Matlab 程序进行因次分析, 求 k = a₁[H₂O₂]^{a₂}[UV]^{a₃} 中系数 a₁, a₂, a₃, 得 a₁ = 0.0002, a₂ = 1.0002, a₃ = 0.8048, 相关系数为 0.9882. 将 a₁, a₂, a₃ 代入式中, 得反应动力学常数 k = 0.0002 [H₂O₂]^{1.0002} [UV]^{0.8048}. 将此反应动力学常数 k 代入一级反应动力学方程式, 得到在本试验运行条件下完全混合间歇流运行方式下 UV—H₂O₂ 降解 BPA 模型为

$$\rho = \rho_0 e^{-(0.0002 [H_2O_2]^{1.0002} [UV]^{0.8048} t)}$$

(1)

饮用水中双酚 A UV—H₂O₂ 联用工艺降解反应速率可表示为

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho_0 (0.0002 [H_2O_2]^{1.0002} [UV]^{0.8048}) \cdot$$

(C) 1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

式中: ρ₀ 为水中 BPA 的初始质量浓度, mg/L; [H₂O₂] 为 H₂O₂ 初始投加量, mg/L; [UV] 为 UV 光强, μW / cm²; ρ 为反应时间 t 时 BPA 的质量浓度, mg/L; t 为反应时间, min

2.4.3 动力学模型验证

进行反应器中心点近水面处不同 UV 光强分别为 133.9 和 77.2 μW / cm², 相同 H₂O₂ 初始投加量 5 mg/L 两个新工况的试验, 运用式(1) 计算试验条件下的理论值 ρ', 与试验值比较加以验证所推导的动力学模型公式, 计算结果如图 8 所示.

由图 8 可看出, 由公式计算的理论值和实验点基本吻合, 标准误差 R² 分别为 0.9872 和 0.9666, 这可以证明该公式的理论计算与实验结果一致.

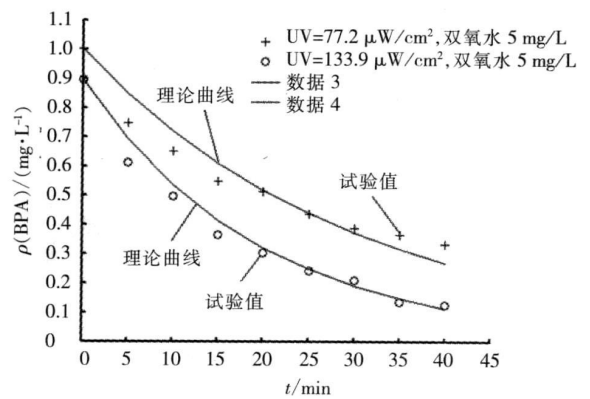


图 8 模型理论计算值和试验值的比较

3 结 论

1) 单独的 H_2O_2 不能有效氧化 BPA, 在 H_2O_2 投加量 200 mg/L 的条件下, 反应 60 min 后, BPA 的去除率只有 13.35% ; 单独 UV 光照射对 BPA 有一定去除效果, 但去除效果有限, 反应器中心点近水面处 UV 光强为 $133.9\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 的条件下 60 min 后 BPA 去除率为 38.0% .

2) UV- H_2O_2 联用工艺对饮用水中双酚 A 具有良好的去除效果. 在 原 水 BPA 质 量 浓 度 为 1 mg/L 左右, UV 光 强 $133.9\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$, H_2O_2 投 加 量 10 mg/L 和 停 留 时 间 40 min 条 件 下, BPA 的 去 除 率 达 到 98.3% .

3) 采用 UV- H_2O_2 联用工艺降解饮用水中双酚 A 的过程符合一级反应. 通过均匀试验设计, 用 Matlab 软件拟合参数, 得到在本试验运行条件下 UV- H_2O_2 降解 BPA 模型为 $\rho = \rho_0 e^{-(0.0002[\text{H}_2\text{O}_2] + 1.0002[\text{UV}]^{0.8048})t}$, 并用试验验证了此模型的可靠性.

参考文献:

[1] WATABE Y, KONDO T, MAIH. Reducing bisphenol a contamination from analytical procedures to determine ultralow levels in environmental samples using automated HPLC microanalysis[J]. Anal Chem, 2004, 76(1): 105—109.

[2] 孟海涛, 由京周, 孟冰, 等. 烷基酚及双酚-A 两种酚类环境激素危害[J]. 中华卫生监督与健康杂志, 2003, 2(4): 83—87.

[3] 邓茂先. 环境雌激素双酚 A 的生殖毒理研究[J]. 环境与健康杂志, 2001, 18(3): 134—136.

[4] 齐文启, 孙宗光. 痕量有机污染物的监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.

[5] 梁增辉, 何世华, 孙成均, 等. 引起青蛙畸形的环境内分泌干扰物的初步研究[J]. 环境与健康杂志,

2002, 19(6): 419—421.

[6] 贾凌志, 李君文. 环境中双酚 A 的污染及降解去除的研究进展[J]. 环境与健康杂志, 2004, 21(2): 120—122.

[7] SARA R M, DE ALDA M J L. Monitoring of estrogens pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction-liquid chromatography-mass spectrometry[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1045: 85—92.

[8] STAPLES C A, DOM P B, KLECKA G M, et al. A review of the environmental fate effects and exposures of bisphenol A[J]. Chemosphere, 1998, 36(10): 2149—2173.

[9] WATANABE N, HORIKOSHI S, KAWABE H, et al. Photodegradation mechanism for bisphenol A at the $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ interface[J]. Chemosphere, 2003, 52(5): 851—859.

[10] LEE J M, KIM M S, KIM B W. Photodegradation of bisphenol-A with TiO_2 immobilized on the glass tubes including the UV light lamps[J]. Water Research, 2004, 38(5): 3605—3613.

[11] HIDEYUKI K, SHINSUKE K, SATOSHI K, et al. Degradation of bisphenol a in water by the photo-Fenton reaction[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A, 2004, 162(2—3): 297—305.

[12] JOHAN E, SARA R, NICHOLAS G, et al. Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water[J]. Chemosphere, 2004, 54(1): 117—126.

[13] 孙德智. 环境工程中的高级氧化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[14] 王占生, 刘文君. 微污染水源饮用水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001.

[15] 方开泰. 均匀设计与均匀设计表[M]. 北京: 科学出版社, 1994.

(编辑 刘 彤)