

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019082201

章琴琴, 丁世敏, 封享华, 等. Fenton 法降解邻苯二甲酸二乙酯的动力学特征及其影响因素研究[J]. 环境化学, 2020, 39(11): 3009-3016.
ZHANG Qinqin, DING Shimin, FENG Xianghua, et al. Study on the degradation kinetic characteristics and influencing factors of diethyl phthalate by Fenton treatment[J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(11): 3009-3016.

Fenton 法降解邻苯二甲酸二乙酯的动力学特征 及其影响因素研究*

章琴琴** 丁世敏 封享华 余友清 王捷 陈凤贵 黄海燕

(长江师范学院绿色智慧环境学院, 重庆, 408100)

摘要 邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)作为典型增塑剂, 使用量巨大. DEP是一种环境激素, 在环境中广泛检出, 会影响生物体的生殖功能. 本文研究了 Fenton 法降解环境浓度水平的典型增塑剂的动力学特征及其影响因素, 研究表明, H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、pH 值及 DEP 的初始浓度都会对 DEP 的动力学和降解特征产生不同程度的影响. 在 pH 3.0, DEP 为 $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 亚铁浓度为 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 过氧化氢浓度为 $500 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 30 min 后, DEP 去除率为 71%. 增加 Fe^{2+} 与 H_2O_2 浓度有利于 DEP 的去除; 水中常见物质 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 与 HA 共存时, DEP 的去除效率受到抑制; 反应前 9 min, 一阶反应速率常数 k_1 值与体系中 DEP 的初始浓度之间呈负线性相关关系. 相对于一阶和二阶动力学, BMG 动力学模型是描述 Fenton 法对低浓度 DEP 去除过程的最佳模型. DEP 浓度、pH、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 摩尔比值与 BMG 模型中的 $1/m$ 和 $1/b$ 存在良好的相关关系 ($R^2 > 0.9$).

关键词 Fenton 法, 邻苯二甲酸二乙酯, 降解动力学, BMG 模型.

Study on the degradation kinetic characteristics and influencing factors of diethyl phthalate by Fenton treatment

ZHANG Qinqin** DING Shimin FENG Xianghua YU Youqing
WANG Jie CHEN Fenggui HUANG Haiyan

(Green Intelligent Environmental School, Yangtze Normal University, Chongqing, 408100, China)

Abstract: As a typical plasticizer, diethyl phthalate (DEP) is used in a huge amount. DEP is an environmental hormone widely detected in the environment and affects the reproductive function of organisms. Fenton is a commonly used advanced oxidation technology for the removal of refractory organics. In this paper, the kinetic characteristics and influencing factors of typical plasticizer degradation in environmental concentration level by Fenton method were studied. The results showed that concentration of H_2O_2 , concentration of Fe^{2+} , pH value and initial concentration of DEP had different effects on the dynamics and degradation characteristics of DEP. When the pH was 3.0, the concentration of DEP was $50 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the concentration of Fe^{2+} was $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, and

2019年8月22日收稿(Received: August 22, 2019).

* 重庆市自然科学基金(cstc2019jcyj-msxmX0672), 重庆市教委科学技术研究项目(KJ1712311, KJ1601209), 国家留学基金委(201808505139), 重庆市涪陵区科技计划项目(FLKJ2018BBB3020)和长江师范学院科研项目资助.

Supported by the Natural Science Foundation of Chongqing (cstc2019jcyj-msxmX0672), the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (KJ1712311, KJ1601209), the National Scholarship Council (201808505139), the Science and Technology Project of Fuling District, Chongqing (FLKJ2018BBB3020) and the Research Project of Yangtze Normal University.

* 通讯联系人, Tel: 023-72796099, E-mail: zhangqinqin@yznu.edu.cn

Corresponding author, Tel: 023-72796099, E-mail: zhangqinqin@yznu.edu.cn

concentration of H_2O_2 was $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the removal efficiency of DEP reached 71% after 30 min. Increasing the concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2 was beneficial to improve the removal efficiencies of DEP. When the common substances in water coexisted, such as Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- and HA, the removal efficiencies of DEP were inhibited; There was a negative linear correlation between the first-order reaction rate constant k_1 value and the initial concentrations of DEP at the first 9 min. Compared to first-order and second-order kinetics, the BMG kinetic model was the best model to describe the removal of low-concentration DEP by Fenton method.

Keywords: Fenton method, diethyl phthalate, degradation kinetics, BMG model.

邻苯二甲酸酯(phthalates, PAEs)是一类由邻苯二甲酸酐和特定的醇在催化剂作用下酯化而成的衍生物。由于PAEs熔点低、沸点高,被广泛用在增塑剂、有机热载体等产品^[1]。邻苯二甲酸二乙酯(diethyl phthalate, DEP)是其中常用组分物质,在塑料中添加量高达10%—60%^[2]。由于PAEs常年巨大的消费量,其残余物质持续地释放到环境中,加之PAEs难以被微生物降解,研究学者已在环境介质、生物组织、体液中广泛检测出PAEs^[3]。长期接触PAEs可导致内分泌紊乱和生殖发育机能失常^[4],甚至损害人和动物的肝脏与肾脏^[5]。作为一种内分泌干扰物,PAEs已经被各国和各类组织列入到环境激素名单中^[6]。如何有效地去除难生物降解环境浓度水平的PAEs已成为环境科学与技术领域的研究热点。

Fenton技术是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化作用下,生成具有高反应活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),整个反应过程速度快、对污染物的选择性小^[1, 7-8],可将难降解有机物氧化成二氧化碳和水^[9]。关于Fenton降解有机物的动力学模型研究基本集中在假一级动力学模型和二级动力学模型,对其他动力学研究较少。以往对PAEs的Fenton法降解研究集中在较高浓度水平 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[10-11],但是实际水环境中的PAEs的浓度较低,一般为 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ — $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别,如PAEs在海水和淡水的浓度范围 0.1 — $300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[12],故研究结论不能有效解释Fenton法对低浓度PAEs的降解规律和动力学。实际废水成分复杂,不仅含有大量有机污染物,还含有腐殖酸、各类阴离子,该类物质会竞争Fenton体系中的活性自由基,使得PAEs的去除效率受到影响。然而,目前的动力学研究集中在高浓度PAEs高效率去除模拟,其不能代表实际废水中PAEs的去除情况。

本研究选取DEP为模型物质,研究低浓度DEP在Fenton各因素,pH值、 Fe^{2+} 浓度、 H_2O_2 浓度条件及废水背景成分影响下的DEP的降解规律和动力学,以期Fenton技术处理废水中的增塑剂提供理论参考。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 试剂与仪器

30%过氧化氢、氯化钠、氢氧化钠、草酸钠、高锰酸钾、碳酸氢钠均为分析纯,购自重庆川东化工有限公司;邻苯二甲酸二乙酯、腐殖酸均为分析纯,购自麦克林;乙腈、甲醇(色谱纯)购自霍尼韦尔公司;七水合硫酸亚铁、硝酸钠、硫酸为分析纯,购自重庆江川化工有限公司。

本研究采用的主要仪器为高效液相色谱仪(岛津LC-2010A HT)、紫外可见分光光度计(EV 2000R,上海昂拉仪器有限公司)。实验所用超纯水($18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$)由超纯水机(UPT-II-10T,成都超纯科技有限公司)制备。

1.2 实验方法

准确移取一定量的DEP,用硫酸和氢氧化钠调节溶液的pH,加入定量的 Fe^{2+} 溶液后,投入过氧化氢,开始计时,按点取样。每次取2.0 mL到离心管,用0.5 mL甲醇终止反应。其中, Fe^{2+} 溶液现配现用。除特别说明外,整个实验DEP的浓度均为 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在pH值影响实验中,亚铁浓度为 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,过氧化氢浓度为 $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在过氧化氢影响实验中,pH值设为3.0,亚铁浓度设为 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在亚铁影响实验中,pH值为3.0,过氧化氢浓度为 $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 分析方法

DEP的浓度采用高效液相色谱法(HPLC)测定,流动相为乙腈和超纯水(70/30, V/V),流速为

1.0 mL·min⁻¹, 色谱柱为 ODS C₁₈(4.6 mm×250 mm, 5 μm), 进样体积为 20 μL, 测试波长为 276 nm. 样品分析前, 采用 0.22 μm 有机滤头过滤后进行 HPLC 检测. 过氧化氢浓度采用钛盐光度法测定.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

如图 1(a) 所示, 在 pH 3.0、100 μmol·L⁻¹ Fe²⁺ 和 500 μmol·L⁻¹ H₂O₂ 条件下, 30 min 能氧化 71% 的 50 μmol·L⁻¹ DEP. 然而, 单独的 H₂O₂ 和 Fe²⁺ 仅能分别去除约 1% 和 1.5% 的 DEP, 可见 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 在合适的 pH 条件下能够快速反应, 生成高活性的 ·OH, 从而氧化 DEP^[1]. 如图 1(b) 所示, TOC 的去除效率仅 2%, 表明在 Fenton 过程中, 即使 DEP 大部分得到去除, DEP 也难被 Fenton 矿化为二氧化碳, 该现象和高浓度 DEP 在 Fenton 体系中的降解现象类似^[11], 研究结果与超声波法、光降解和超声波光降解的结果一致^[1].

2.1 Fe²⁺ 浓度对 DEP 降解的影响

在 Fenton 体系中 Fe²⁺ 是重要的催化试剂, 没有 Fe²⁺ 存在, Fenton 反应不会发生. 如图 2 所示, DEP 的去除效率随着 Fe²⁺ 浓度的升高而增加, 当 Fe²⁺ 浓度从 50 μmol·L⁻¹ 变为 500 μmol·L⁻¹ 时, 反应 6 min 时, DEP 去除率也从 43% 上升到 72%. DEP 的反应分为两个阶段, 第一阶段为快速降解阶段, 在 9 min 以前, DEP 的去除效率几乎是线性升高; 第二阶段为慢速阶段, DEP 的去除效率缓慢. 当 Fe²⁺ 浓度为 250 μmol·L⁻¹, H₂O₂ 浓度 500 μmol·L⁻¹, pH 3.0 时, 在第一阶段 2 min 时, DEP 的去除效率为 38%, 反应到 9 min 时, DEP 的去除效率达到 63%, 去除效率增幅达到 25%; 第二阶段反应 15 min 时, DEP 的去除效率为 68%, 一直到 30 min 时, DEP 的去除效率仅为 75%, 增幅仅为 7%. 在经典自由基 Fenton 链反应中, Fe²⁺ 一旦接触到 H₂O₂ 就产生 ·OH, ·OH 与有机物分子的反应非常快 ($k = 10^9 - 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), 从而迅速降解目标物, 所以 ·OH 的生成速率控制着整体反应体系的速率. 在反应初期, H₂O₂ 和 Fe²⁺ 的量较为充足, 随着 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 接触后, Fe²⁺ 立刻变为 Fe³⁺, 反应速率为 70 L·mol⁻¹·s⁻¹. 随着 Fe²⁺ 完全氧化 Fe³⁺, 而 Fe³⁺ 不能迅速还原为 Fe²⁺, 使得 ·OH 产率降低, 从而导致 DEP 的去除缓慢. 同时, Fe³⁺ 与 H₂O₂ 反应极慢, 反应速率常数仅为 0.001—0.01 L·mol⁻¹·s⁻¹ 如等式 (1) 所示^[9].

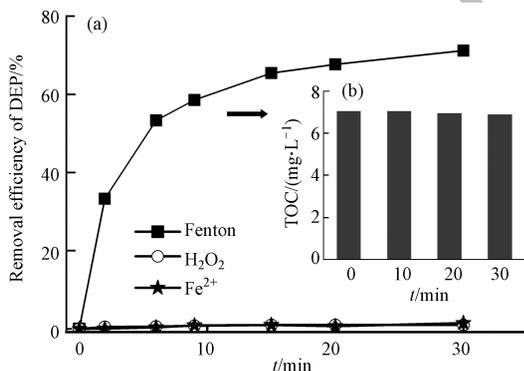
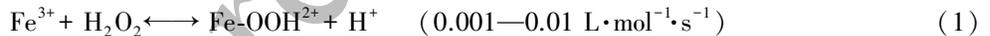


图 1 DEP 的去除效率和 TOC 变化
Fig.1 DEP removal efficiency (a) and changes of TOC (b)

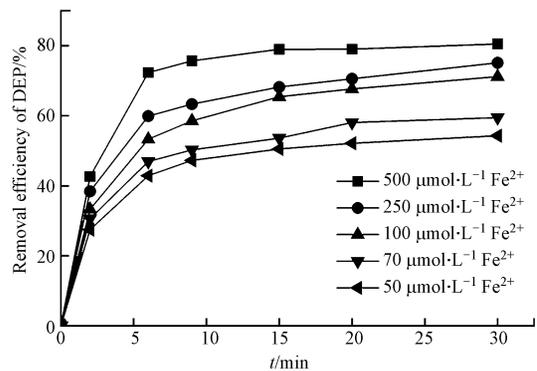


图 2 不同 Fe²⁺ 浓度对 DEP 去除效率的影响
Fig.2 Effect on removal efficiency of DEP at different Fe²⁺ concentrations

2.2 pH 对 DEP 的降解研究

pH 的变化涉及到 Fe²⁺ 浓度变化, 反应体系的 pH 通过影响铁的水解形态而影响 ·OH 的生成速率和 Fenton 反应速率^[13]. 如图 3 所示, 当 pH 值分别为 2.0、3.0、5.0、7.0、9.0 时, 反应 15 min 后, DEP 的去除效率分别为 46%、65%、32%、22%、10%, 可见 pH 通过二价铁物质的形态及形成的三价铁物质从而间接影响了 ·OH 的生成量, 从而影响 DEP 的去除效率. 基于两种价态铁物种的平衡关系, Fenton 反应降解 DEP 通常控制在 pH 3.0 左右速率最快. 当 pH < 3.0 时, 二价铁物种主要以自由的 Fe²⁺ 形式存在, 低 pH 环境中

Fe^{2+} 会部分形成 $[\text{Fe}(\text{II})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, 该物种与 H_2O_2 反应慢, 从而影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率; 另外低 pH 环境中 Fe^{3+} 很难向 Fe^{2+} 转化. 当 pH 值为 3.0—4.0 时, 溶液中自由的 Fe^{2+} 浓度急剧降低, 二价铁物种主要以 $\text{Fe}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 形式存在^[13]. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的反应活性接近 Fe^{2+} 的 10 倍, 因而, 随着 pH 的升高, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 含量增加, $\cdot\text{OH}$ 的产生速率增加, 在 pH 4.0 时达到平衡^[13]. 然而, 在碱性条件下溶液中的铁氧化物多以沉淀的方式表现, 比如氢氧化物沉淀, 会让 Fe^{2+} 失去了原本的催化性. 在较高的 pH 环境中 H_2O_2 也会发生分解形成 O_2 , 使得 H_2O_2 的利用率降低.

2.3 H_2O_2 浓度对 DEP 降解的影响

反应溶液初始 H_2O_2 浓度对 Fenton 去除目标物的去除效率影响巨大. 经典芬顿反应就是以 H_2O_2 同时扮演电子供体和电子受体的角色来实现 $\cdot\text{OH}$ 不断产生^[13], 从而影响目标污染物的去除. 如图 4 所示, 当 H_2O_2 由 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 反应 30 min 后, DEP 的去除效率从 57% 增加到 72%. H_2O_2 浓度高于 $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后, DEP 的去除效率上升趋势不明显. 如式 (2) 所示, 过量的 H_2O_2 会消耗掉 $\cdot\text{OH}$, 进一步反应产生超氧自由基 ($\text{HO}_2\cdot$), 使得目标物的去除效率受到影响^[13]. 过量的 H_2O_2 会导致成本增加, 过多的 H_2O_2 会分解成 H_2O 和 O_2 , 致使整个反应体系表现出很低的 H_2O_2 利用率, 优化 Fenton 体系中的 H_2O_2 的量非常重要.

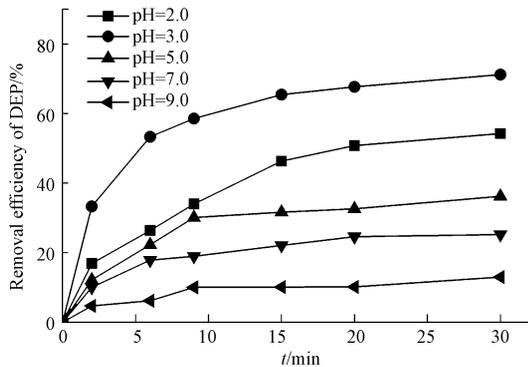
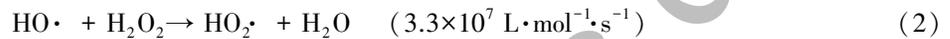


图 3 不同 pH 值对 DEP 去除效率的影响

Fig.3 Effect on removal efficiency of DEP at different pH values

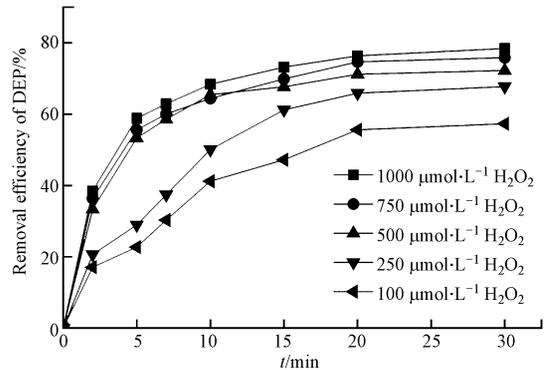


图 4 不同 H_2O_2 浓度对 DEP 去除效率的影响

Fig.4 Effect on removal efficiency of DEP at different H_2O_2 concentrations

2.4 DEP 初始浓度对其降解的影响

目标污染物的初始浓度在实际应用中是一个重要的参数. Fe^{2+} 投加浓度为 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度 $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 pH 3.0, DEP 初始浓度分别为 10、20、40、50、70 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 氧化反应时间 15 min, DEP 的去除效率分别为 83%、75%、71%、65%、30%. 随着 DEP 初始浓度的增加, 其去除效率逐渐降低 (图 5). 这是由于在特定的 Fenton 体系中, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 总量一定. 当 DEP 的浓度增加时, 没有足够数量的 $\cdot\text{OH}$ 来降解 DEP, 从而出现 DEP 初始浓度越高, 其去除效率越低的现象.

2.5 水体背景主要成分对 DEP 降解影响

实际废水成分复杂, 常常含有阴离子、碳酸盐、腐殖酸 (humic acid, HA) 等多种成分, 若将 Fenton 方法用于实际废水中增塑剂的降解, 废水中其他组分的影响必须纳入考虑之中. 氯离子广泛存在于垃圾渗滤液、制革厂废水和染料废水中, 其在垃圾渗滤液中的浓度为 $2240\text{--}2800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[14]; 在高盐榨菜废水中氯离子甚至高达十几万 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[15]. 碳酸氢盐是水中碱度的主要形式, 垃圾渗滤液的碱度可达到 $1983 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[16]. 硝酸或硝酸盐常作为化工、电镀、光伏等行业的原材料或辅助剂, 工业废水中硝酸盐的浓度较高. 环境中地表水的腐殖酸浓度一般在 $0\text{--}20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 占水中总有机物的 50%—90%^[17]. 故本研究选取代表性物质 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、HA 研究其对 DEP 的处理效果的影响 (图 6).

Fe^{2+} 投加浓度为 $100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $500 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 溶液 pH 3.0, DEP 初始浓度为 $50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 的浓度为 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间 30 min, DEP 的去除效率为 40%—45%,

低于未添加背景成分的 DEP 去除效率(71%). Cl^- 在水体环境中是普遍存在的, 研究结果表明水环境中的 Cl^- 对于 Fenton 法降解 DEP 起抑制作用, 可能原因是 Cl^- 会快速与 $\cdot\text{OH}$ 反应形成 $\text{Cl}\cdot$, 从而影响 $\cdot\text{OH}$ 降解 DEP 的降解速率; 产生的 $\text{Cl}\cdot$ 也会与 Cl^- 继续反应, 产生 $\text{Cl}_2\cdot$ 进一步消耗 $\cdot\text{OH}$; 虽然产生的 $\text{Cl}_2\cdot$ 、 $\text{Cl}\cdot$ 具有一定的氧化能力, 但是活性不及 $\cdot\text{OH}$. NO_3^- 可与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成次生自由基如 $\cdot\text{NO}_2$, 次生自由基对 DEP 的氧化过程和氧化产物可能会产生抑制影响^[18]. 本研究发现 HCO_3^- 对 DEP 的去除表现出抑制作用, HCO_3^- 在体系中会消耗 $\cdot\text{OH}$ 形成新的碳酸氢根自由基 ($\text{HCO}_3\cdot$), 该自由基对有机物的去除效率较差. HCO_3^- 还会电离产生 CO_3^{2-} 和 H^+ , 这样会让酸性降低并且 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 会竞争 $\cdot\text{OH}$, 从而使得 DEP 的去除效率下降. HA 对 DEP 的去除具有显著的抑制作用. 当体系中 HA 的浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, DEP 去除效率为 18%, 显著低于未含 HA 的体系(去除效率为 71%). HA 是水环境中广泛存在的大分子有机物质, 具有强大的官能团, 比如羟基甲氧基等官能团会竞争溶液中的自由基, 从而影响 DEP 的去除.

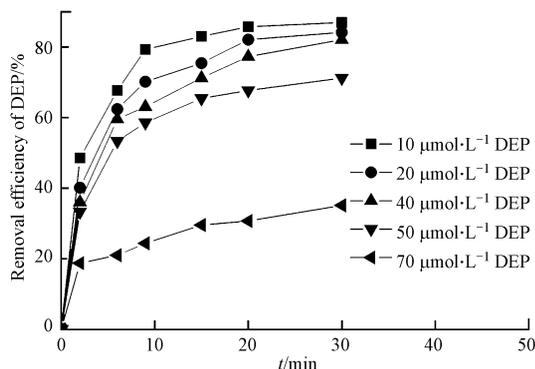


图 5 不同 DEP 浓度对 DEP 去除效率的影响

Fig.5 Effect on removal efficiency of DEP at different DEP concentrations

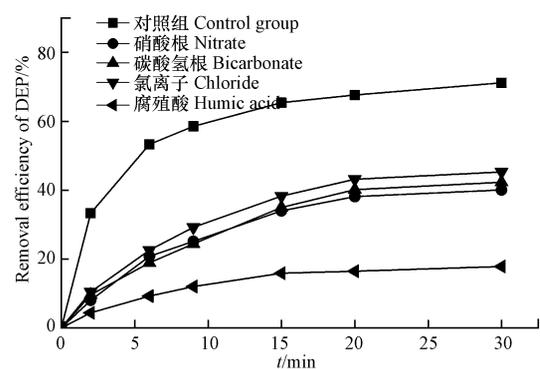


图 6 环境背景成分对 DEP 去除效率的影响

Fig.6 Effect of environmental background components on DEP removal efficiency

2.6 动力学研究

本研究采用一阶反应动力学、二阶反应动力学和 BMG 反应动力学来研究 Fenton 去除 DEP 的动力学特征.

一级反应动力学可以表示为式(3)^[19]:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1 t \quad (3)$$

其中, C_0 和 C_t 分别代表不同时间点对应的 DEP 浓度; k_1 是假一阶反应速率常数 (min^{-1}). 反应前 9 min 时, DEP 的浓度范围为 $10\text{--}50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 对应的 k_1 为 $0.0945\text{--}0.1633 \text{ min}^{-1}$, 相关性系数 R^2 均大于 0.9. k_1 随体系中 DEP 含量增加而降低, 线性关系为 $k_1 = -0.0016[\text{DEP}] + 0.1713$, $R^2 = 0.9339$ (图 7).

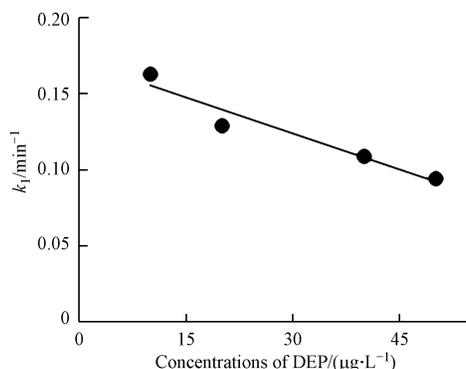


图 7 反应前 9 min, k_1 与对应氧化剂初始浓度的相关关系

Fig.7 Correlation between k_1 and the initial concentrations of oxidants after reaction 9 min

二阶动力学模型可以表述为式(4):

$$\frac{dC_t}{dt} = -k_2(C_t)^2 \quad (4)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (5)$$

采用 $\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}$ 与 t 的线性回归分析(式(5)), 计算在不同的反应条件下 DEP 二阶模型动力学模型, 得到二阶动力学参数如表 1 所示, k_2 的范围为 0.00008—0.0277, 相关系数 R^2 范围为 0.7354—0.9852.

表 1 在不同反应条件下 DEP 的降解动力学模型和相关性系数(R^2)

Table 1 The parameters of kinetic models and correlation coefficients (R^2) for the degradation of DEP at different reaction conditions

[DEP]/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	[Fe ²⁺]/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	[H ₂ O ₂]/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	背景成分 Background components	一阶动力学模型 First-order kinetic model		二阶动力学模型 Second-order kinetic model		BMG 模型 BMG kinetic model		
					k_1	R^2	k_2	R^2	m	b	R^2
10	50	500	3.0	0	0.0612	0.7608	0.0277	0.9095	1.97	1.0785	0.9994
20	50	500	3.0	0	0.0564	0.837	0.0089	0.9608	3.0202	1.088	0.9992
40	50	500	3.0	0	0.0519	0.872	0.0037	0.9852	3.7956	1.1051	0.9981
50	50	500	3.0	0	0.0364	0.772	0.0016	0.8904	3.7673	1.2942	0.9978
70	50	500	3.0	0	0.0116	0.7721	0.0002	0.8293	10.867	2.5871	0.9837
50	100	500	9.0	0	0.0039	0.7805	0.00008	0.7936	41.724	6.7642	0.9547
50	100	500	2.0	0	0.0256	0.8998	0.0008	0.9439	11.599	1.4456	0.983
50	100	500	3.0	0	0.0364	0.7702	0.0016	0.8904	3.7673	1.2942	0.9978
50	100	500	5.0	0	0.0132	0.7504	0.0003	0.7912	11.171	2.4114	0.9952
50	100	500	7.0	0	0.0084	0.7322	0.0002	0.7637	13.711	3.4994	0.9976
50	100	1000	3.0	0	0.0443	0.7461	0.0024	0.8967	2.7643	1.1805	0.9999
50	100	750	3.0	0	0.0415	0.7587	0.0021	0.8943	3.1297	1.209	0.9994
50	100	500	3.0	0	0.0371	0.7025	0.0017	0.8251	3.5703	1.2904	0.9999
50	100	250	3.0	0	0.0388	0.8813	0.0015	0.9295	9.2034	1.1282	0.9757
50	100	100	3.0	0	0.0286	0.8953	0.0009	0.9366	12.142	1.3061	0.9693
50	250	500	3.0	0	0.039	0.7442	0.0018	0.8894	2.8537	1.2505	0.9991
50	100	500	3.0	0	0.0364	0.7702	0.0016	0.8904	3.5703	1.2904	0.9999
50	70	500	3.0	0	0.0251	0.696	0.0009	0.7944	3.6418	1.5636	0.9991
50	50	500	3.0	0	0.0214	0.663	0.0007	0.7445	3.7544	1.7201	0.9999
50	500	500	3.0	0	0.0458	0.6147	0.0026	0.7354	1.5955	1.1811	0.9987
50	100	500	3.0	0	0.0364	0.7702	0.0016	0.8904	3.5703	1.2904	0.9999
50	100	500	3.0	0.5 mol·L ⁻¹ NO ₃ ⁻	0.0172	0.8753	0.0005	0.9089	19.15	1.7809	0.9883
50	100	500	3.0	0.5 mol·L ⁻¹ HCO ₃ ⁻	0.0187	0.9065	0.0005	0.9341	19.457	1.66	0.9807
50	100	500	3.0	0.5 mol·L ⁻¹ Cl ⁻	0.0202	0.8836	0.0006	0.9209	15.745	1.6308	0.9937
50	100	500	3.0	10 mg·L ⁻¹ HA	0.0063	0.8271	0.0001	0.8428	35.945	4.3095	0.9941

2.7 BMG 模型

BMG 动力学模型是由 Behnajady, Modirshahla 和 Ghanbary^[16] 提出, 表示为式(6)^[1,16]:

$$\frac{t}{1-(C_t/C_0)} = m + bt \quad (6)$$

其中, $1/m$ 的物理意义是 DEP 的初始降解速率, $1/m$ 值越高表明 DEP 的初始降解速率越快^[16]. 当 DEP 的初始浓度为 10、40、70 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 对应的 $1/m$ 值分别为 0.5076、0.2635、0.0920 min^{-1} , 这说明随着 DEP 初始浓度的增加, DEP 的初始降解速率降低. 当反应时间 t 足够长, 接近无限时, $1/b$ 值表示理论上 DEP 的最大去除效率, 也就是 Fenton 反应在反应结束时的最大氧化能力^[1,20]. 如表 1 所示, 绝大多数的 b

值接近 1.0, 这表明 Fenton 反应对 DEP 具有较高的氧化能力; BMG 动力学模型拟合方程对应的 R^2 范围为 0.9547—0.9999, 高于一阶动力学和二阶动力学对应的 R^2 值, 这表明 BMG 动力学模型是描述 Fenton 过程对低浓度 DEP 去除的最佳模型. 表 2 和图 8 所示, $1/m$ 和 $1/b$ 与 DEP 初始浓度、pH、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 摩尔比值相关. 研究报道 BMG 模型也可以高效预测染料(如直接蓝 71 和酸性红 66)^[21-23]、内分泌干扰物(双酚 A 和 17 α -乙炔雌二醇)^[24] 在 Fenton 或者类 Fenton 过程的降解.

表 2 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 比值、pH 和 DEP 初始浓度与 $1/m$ 和 $1/b$ 的相关关系方程和相关性系数

运行参数 Operation parameter	参数值范围 Parameter range	相关关系方程 Correlation equation	R^2
[DEP]	10—70 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1/m = -0.183\ln([\text{DEP}]) + 0.9187$	0.9063
		$1/b = -0.0003[\text{DEP}]^2 + 0.0124[\text{DEP}] + 0.8108$	0.991
pH	3.0—9.0	$1/m = 0.0079\text{pH}^2 - 0.1323\text{pH} + 0.5812$	0.9448
		$1/b = -0.1002\text{pH} + 1.0063$	0.9307
$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	$[\text{Fe}^{2+}] = 100 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1/m = 0.0309[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] + 0.0795$	0.9194
	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 1—10$	$1/b = 0.0008[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]^2 + 0.0006[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] + 0.7619$	0.9299

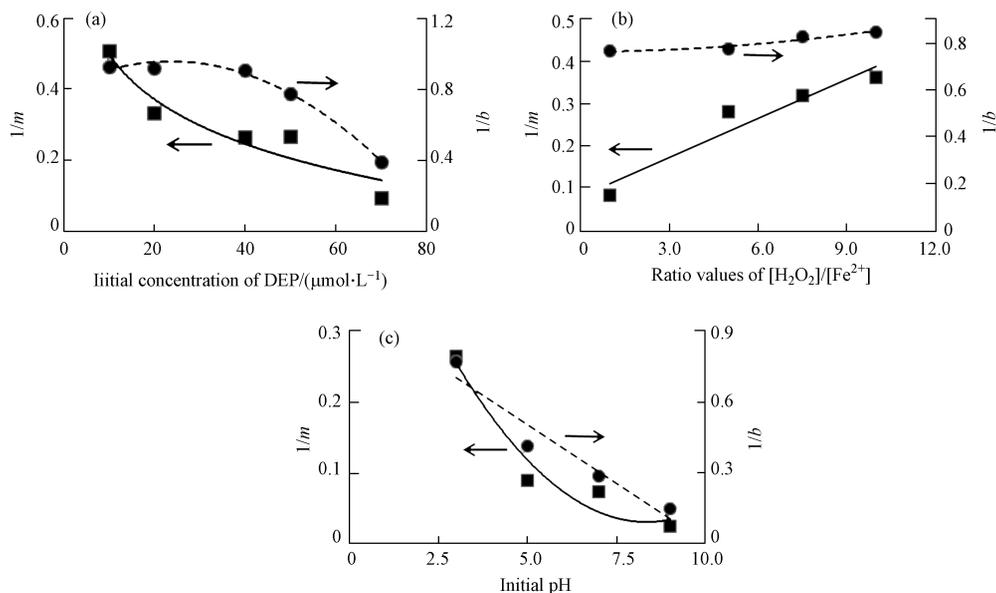


图 8 DEP 初始浓度(a)、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 比值(b)、初始 pH 值(c)与 $1/m$ 和 $1/b$ 的相关关系

Fig.8 Correlations of initial concentrations of DEP (a), ratio values of $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ (b) and initial pH (c) with $1/m$ and $1/b$ values

3 结论 (Conclusion)

(1) H_2O_2 浓度、 Fe^{2+} 浓度、pH 值、DEP 初始浓度和共存化合物都会影响 Fenton 法降解低浓度 DEP 的效率。 Fe^{2+} 与 H_2O_2 浓度的增加, 都会使 DEP 去除率提高; 最佳 pH 值以 3.0 为宜.

(2) 实际废水常见组分 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、HA 对 DEP 的降解均表现出抑制效应, 其中 HA 的抑制效果最显著.

(3) 在不同条件下, 相比于一阶和二阶动力学模型, BMG 模型更能准确预测 DEP 的降解. DEP 初始

浓度、pH、 $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ 摩尔比值与 BMG 模型中的 $1/m$ 和 $1/b$ 值具备良好的相关关系。

参考文献 (References)

- [1] 章琴琴. 混凝-生物-高级氧化组合工艺处理垃圾渗滤液过程中 PAEs 的去除研究[D]. 北京:中国科学院大学, 2016.
ZHANG Q. Study on technology and mechanism of PAEs in leachate by coagulation-biological-advanced oxidation combination processes [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016(in Chinese).
- [2] MERSIOWSKY I, WELLER M, EJLERTSSON J. Fate of plasticised PVC products under landfill conditions: A laboratory-scale landfill simulation reactor study[J]. *Water Research*, 2001, 35(13): 3063-3070.
- [3] 朱方. 环境激素 DEP 和 DBP 免疫分析方法研究及其在水环境风险评价中的应用[D]. 镇江:江苏大学, 2017.
ZHU F. Study on environmental hormone DEP and DBP immunoassay methods and their application in water environmental risk assessment [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017(in Chinese).
- [4] LATINI G, DEL VECCHIO A, MASSARO M, et al. Phthalate exposure and male infertility[J]. *Toxicology*, 2006, 226(2/3): 90-98.
- [5] MATSUMOTO M, HIRATA-KOIZUMI M, EMA M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: A review of recent studies on reproduction[J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2008, 50(1): 37-49.
- [6] MENG X, WANG Y, XIANG N, et al. Flow of sewage sludge-borne phthalate esters (PAEs) from human release to human intake: Implication for risk assessment of sludge applied to soil[J]. *Science of The Total Environment*, 2014, 476/477: 242-249.
- [7] 王云海,张瑞娜,楼紫阳,等.Fenton 氧化处理垃圾膜滤浓缩液[J].*环境化学*, 2017, 36(5): 1104-1111.
WANG Y H, ZHANG R N, LOU Z Y, et al.Fenton oxidation process of concentrated landfill leachate[J].*Environmental Chemistry*, 2017, 36(5): 1104-1111(in Chinese).
- [8] 章琴琴,宋诚,华亚妮,等. Fenton 法降解垃圾渗滤液中的溶解性有机质[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(4): 2219-2226.
ZHANG Q Q, SONG C, HUA Y N, et al. Study on degradation of dissolved organic matter in landfill leachate by Fenton treatment [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2017, 11 (4): 2219-2226(in Chinese).
- [9] 徐金兰,郭阳,刘博雅. H_2O_2 分次投加对 Fenton 氧化修复石油污染土壤及后续生物降解的影响[J].*环境化学*, 2019, 38(6): 1266-1273.
XU J L, GUO Y, LIU B Y. Impact of stepwise addition of H_2O_2 on Fenton oxidation and subsequent biodegradation of oil-contaminated soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(6): 1266-1273(in Chinese).
- [10] WONGNIRAMAİKUL W, LIAO C, KANATHARANA P. Diisobutyl phthalate degradation by Fenton treatment [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2007, 42(5): 567-572.
- [11] ZHANG Q Q, WANG C, LEI Y M. Fenton's oxidation kinetics, pathway, and toxicity evaluation of diethyl phthalate in aqueous solution [J]. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2016, 19(1): 125-133.
- [12] YUAN S Y, LIU C, LIAO C S, et al. Occurrence and microbial degradation of phthalate esters in Taiwan river sediments [J]. *Chemosphere*, 2002, 49(10): 1295-1299.
- [13] 吕来,胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理[J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 981-999.
LU L, HU C. Heterogeneous Fenton catalytic water treatment technology and mechanism[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29 (9): 981-999(in Chinese).
- [14] MORAES P B, BERTAZZOLI R. Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor[J]. *Chemosphere*, 2005, 58 (1): 41-46.
- [15] 郭劲松,林佳琪. 屏蔽氯离子干扰高盐榨菜废水中 COD 的测定方法[J].*重庆大学学报自然科学版*, 2014, 37(1): 117-122.
GUO J S, LIN J Q. The chloride mask in COD determination of pickled mustard wastewater with high salt[J]. *Journal of Chongqing University*, 2014, 37 (1): 117-122(in Chinese).
- [16] BEHNAJADY M A, MODIRSHAHLA N, GHANBARY F. A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process [J]. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 148(1-2): 98-102.
- [17] 李鹏程,孙文全,刘舒华,等. 光催化氧化技术在饮用水处理中的应用及研究进展[J]. *宁夏农林科技*, 2011, 52(5): 63-64.
LI P C, SUN W Q, LIU S H, et al. Application and research development of photocatalytic oxidation technology in water treatment[J]. *Ningxia Journal of Agriculture and Forestry Science and Technology*, 2011, 52 (5): 63-64(in Chinese).
- [18] LI A, ZHANG Z, LI P, et al. Nitrogen dioxide radicals mediated mineralization of perfluorooctanoic acid in aqueous nitrate solution with UV irradiation[J]. *Chemosphere*, 2017, 188: 367-374.
- [19] SUN J H, SHI S H, LEE Y F, et al. Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155(3): 680-683.
- [20] XU H, SHI T, WU L, et al. Discoloration of methyl orange in the presence of schorl and H_2O_2 : Kinetics and mechanism[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224(10): 1-11.
- [21] XU H, YU T, WANG J, et al. Online monitoring of Fenton-mediated reactive red 6B oxidation kinetics[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2015, 34(4): 1019-1027.
- [22] TUNÇ S, GÜRKAN T, DUMAN O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181-182: 431-442.
- [23] EMAMI F, TEHRANI-BAGHA A R, GHARANJIG K, et al. Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye[J]. *Desalination*, 2010, 257: 124-128.
- [24] PARK C M, HEO J, YOON Y. Oxidative degradation of bisphenol A and 17α -ethinyl estradiol by Fenton-like activity of silver nanoparticles in aqueous solution[J]. *Chemosphere*, 2017, 168: 617-622.