

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20220046

## 阻燃剂四溴双酚 A 生产废水的资源化处理

邵维敏<sup>1</sup>, 邱 炜<sup>2</sup>, 杨昕达<sup>1</sup>, 周青云<sup>2</sup>, 李 昊<sup>1</sup>, 王 昶<sup>1</sup>

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 天津长芦汉沽盐场有限责任公司, 天津 300450)

**摘 要:** 以阻燃剂四溴双酚 A 生产废水为研究对象, 在使用气相色谱-质谱联用仪分析废水组成的基础上, 结合实际生产工艺, 构建酸化、沉降分离预处理、光催化降解深度处理的资源化处理模式, 实现了对四溴双酚 A 生产废水中有机的回收, 以及深度转化为单一化学品三溴甲烷的资源化有效处理。采用正己烷对实验水样进行萃取, 使用气相色谱-质谱联用仪对原水、酸化沉降后不同处理条件下的上清液水样进行定性和定量分析, 考察光催化降解过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量、紫外光照射时间以及曝气等因素对光催化降解反应的影响。实验结果表明: 经过酸化后, 生产废水中的 2,4-二溴苯酚、2,6-二溴苯酚和 2,4,6-三溴苯酚的去除率分别为 64.76%、54.26% 和 90.52%, 沉降分离可获得 5.2 g/L 的有价值的有机沉淀物; 光催化降解可深度处理水中的残余有机物, 使其定向转化为有机化学品三溴甲烷, 在曝气、加入质量分数 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液 5 mL 和紫外光照射 2 h 的最佳操作条件下, 残余的 2,4-二溴苯酚、2,6-二溴苯酚和 2,4,6-三溴苯酚被完全降解, 每升废水可获得 5.59 g 三溴甲烷, 其中曝气有助于光催化降解反应的进行。该研究为阻燃剂生产废水的资源化有效处理提供了一条新的途径。

**关键词:** 阻燃剂; 四溴双酚 A; 酸化分离; 过氧化氢; 光催化

**中图分类号:** TQ243.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2022)04-0037-07

## Resource Recycling-Based Treatment for Waste Water in Production of Fire Retardant Tetrabromobisphenol A

SHAO Weimin<sup>1</sup>, QIU Wei<sup>2</sup>, YANG Xinda<sup>1</sup>, ZHOU Qingyun<sup>2</sup>, LI Hao<sup>1</sup>, WANG Chang<sup>1</sup>

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;  
2. Tianjin Changlu Hangu Salt Field Co., Ltd., Tianjin 300450, China)

**Abstract:** Taking the wastewater from the production of fire retardant tetrabromobisphenol A as the target pollutant, the composition distribution in the wastewater was investigated by gas chromatography-mass spectrometry. Combined with the actual productive process, a resource recycling-based treatment mode of acidification, sedimentation and in-depth photo-catalytic degradation was established. The valuable organic matter in the wastewater could be recycled by conversing into a single tribromomethane. The experimental water was extracted by *n*-hexane. Gas chromatography-mass spectrometry detector was used to detect the water samples for qualitative and quantitative analysis, such as the raw water, supernatant water samples under different treatment conditions after acidification sedimentation, investigating the effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage, UV light time and aeration on the photo-catalytic reaction. The experimental results showed that after acidification, the removal efficiencies of 2,4-dibromophenol, 2,6-dibromophenol and 2,4,6-tribromophenol in the wastewater reached 64.76%, 54.26% and 90.52% respectively. 5.2 g/L valuable organic sediment could be obtained by sedimentation; photo-catalytic technology was used to further degrade the residual organics in the wastewater and directionally converse them into the single tribromomethane. Under the optimal conditions of aeration, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution (30%) of 5 mL and UV irradiation of 2 h, the residual 2,4-dibromophenol, 2,6-dibromophenol and 2,4,6-tribromophenol were completely degraded, and 5.59 g/L of tribromomethane could be recycled. It was demonstrated that aeration is conducive to the photo-catalytic reaction. Our study

收稿日期: 2022-03-07; 修回日期: 2022-05-12

基金项目: 产学研项目

作者简介: 邵维敏 (1996—), 男, 江苏兴化人, 硕士研究生; 通信作者: 王 昶, 教授, wangc88@163.com

provided a new pathway for the resource-recycling and effective treatment of fire retardant productive wastewater.

**Key words:** flame retardants; TBBPA; separation after acid treatment; hydrogen peroxide; photocatalysis

四溴双酚 A (TBBPA)<sup>[1]</sup>是目前比较常用的溴化阻燃剂, 约占全球溴化阻燃剂市场 60% 的份额<sup>[2]</sup>, 其广泛应用于电子产品以及塑料等高分子材料的生产中<sup>[3]</sup>. 四溴双酚 A 具有亲脂性<sup>[4]</sup>, 能够在生物体内富集, 同时作为内分泌干扰物, 会对多种生物产生毒性作用<sup>[5]</sup>, 严重危害人类健康. 在四溴双酚 A 的生产过程中排放出的废水具有较高的化学需氧量 (COD), 废水中含有四溴双酚 A 及其生产过程中产生的副产物. 废水中的污染物大部分为带苯环的有机物, 结构相对稳定, 这些物质的存在导致废水 BOD (生物需氧量)/COD 一般在 0.1 以下, 可生化性很差, COD 高达上万毫克每升; 此废水中含有浓度较大的溴离子 (约 3 g/L) 和硫酸盐 (约 15 g/L), 并具有较强的微生物毒性. 处理四溴双酚 A 的传统方法主要有热解<sup>[6]</sup>、光化学转化<sup>[7]</sup>、光催化、高级氧化<sup>[8]</sup>和多效蒸发<sup>[9]</sup>等. 在实际应用中, 这些方法不仅成本高, 而且难以取得良好的处理效果, 这为四溴双酚 A 生产行业的发展带来了技术性难题, 该难题亟待解决.

本研究针对阻燃剂四溴双酚 A 的生产废水, 使用气相色谱-质谱联用仪, 对生产废水中散发出的刺激性气体以及难以生化处理的有机污染物进行定性和定量分析, 同时对废水的浊度、pH、电导率以及盐度进行分析; 在此基础上, 对废水中的副产物通过酸化析出的方法加以回收, 并考察 pH 对副产物收率的影响; 使用光催化降解深度处理技术, 研究曝气、不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量和紫外光照射时间对副产物 2, 4-二溴苯酚、2, 6-二溴苯酚和具有强烈刺激性气味的 2, 4, 6-三溴苯酚降解的影响, 为该行业生产废水资源化有效处理提供新的途径.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验水样

实验所用的四溴双酚 A 生产废水取自天津长芦汉沽盐场有限责任公司的生产基地, 为深褐色液体, 带有强烈的刺激性气味, 其组成未知. 经测定, 此废水 pH 7.8、浊度 50 NTU、电导率 32.4 μS/cm、盐度 20.1、COD 10 200 mg/L、BOD 213 mg/L、溴离子质量浓度 3 030 mg/L、硫酸盐质量浓度 14 956 mg/L, 此废水 BOD 与 COD 的比值很小, 属于难以生化降解的工业废水.

### 1.2 试剂与仪器

浓硫酸, 优级纯, 天津市风船化学试剂科技有限公司; 质量分数 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液, 分析纯, 天津市政成化学制品有限公司; 正己烷, 色谱纯, 天津渤化化学试剂有限公司; 三溴甲烷标准样品, 色谱纯, 阿拉丁试剂有限公司.

六联同步混凝搅拌器, 江苏金坛城西瑞昌实验仪器厂; pH S-3E 型 pH 计, 上海仪电科学仪器有限公司; Turb 550 型浊度计、Cond 3310 型电导率仪, 德国 WTW 公司; GCMS-QP2010-ultra 型气相色谱-质谱联用仪, 日本岛津公司; CY-GHX-AC 型光催化反应装置, 上海那艾精密仪器有限公司.

### 1.3 酸化分离实验

取 250 mL 生产废水置于烧杯中, 一边搅拌一边缓慢滴加质量分数为 5% 的硫酸溶液; 通过 pH 计监测滴加量, 直到溶液 pH 达到设定的范围; 在搅拌器转速为 55 r/min 的情况下缓慢搅拌 10 min, 静置 30 min, 测量上清液的浊度、电导率和盐度; 将上清液及絮体转移至 250 mL 量筒中, 记录絮体沉降高度随时间的变化情况, 溶液底部的絮体使用 0.45 μm 的微孔滤膜进行过滤, 过滤后的滤渣于 105 °C 下进行烘干并称量其质量.

### 1.4 光催化反应实验

取 50 mL 酸化分离后的上清液, 加入石英比色管中, 再加入质量分数为 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液, 然后置于光催化反应装置的转盘中. 光催化反应装置示意图如图 1 所示. 光催化反应装置主要由光催化反应器、电控装置、曝气装置以及恒温水浴环流装置组成. 曝气头安装在石英管底部, 实验过程中控制曝气量为 1.0 L/min, 用紫外光 (汞灯, 功率 1 000 W) 照射石英比色管, 反应结束后试样保存在 100 mL 的试剂瓶中, 观察实验现象并取样分析.

### 1.5 分析与测试

原水和实验每一环节所取的水样都利用 Turb 550 型浊度测试仪、Cond 3310 型电导率仪和顶空气相色谱测定其浊度、电导率、盐度和挥发性气体的组成. 为了满足气相色谱-质谱联用仪的分析要求, 对所有样品都使用色谱纯的正己烷进行萃取, 取 50 mL 水样和 5 mL 正己烷, 置于分液漏斗中, 振荡、静置, 分离出水相后制成样品进行后续测定. 为了对光催化反应产物三溴甲烷进行定量分析, 使用三溴甲

烷标准品, 配制成不同浓度的标准溶液, 然后在气相色谱-质谱联用仪上进行分析, 制作浓度与峰面积的

标准曲线, 再根据实际测定的峰面积计算出水溶液中三溴甲烷的浓度。

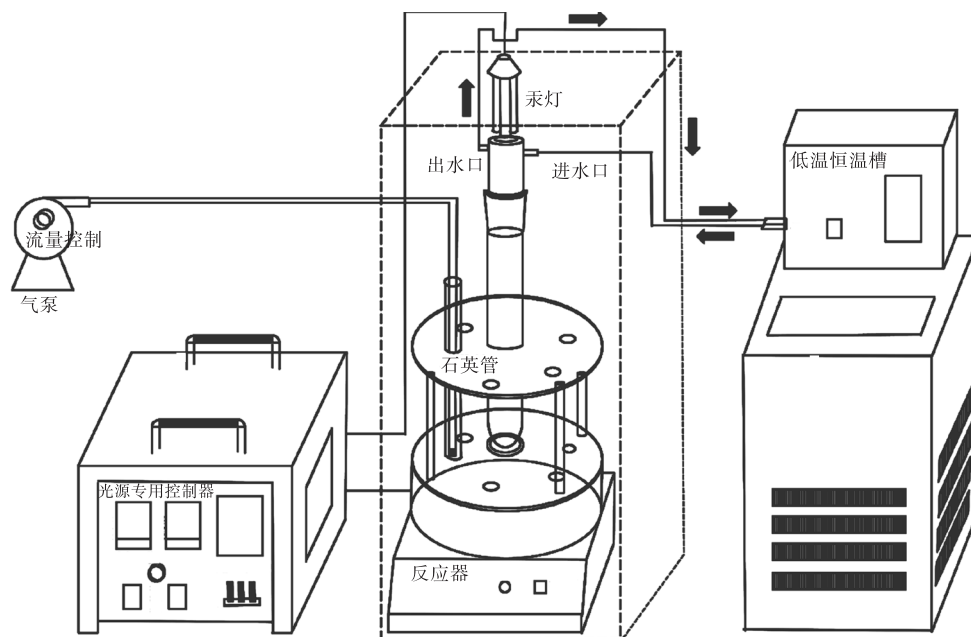


图 1 光催化反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photocatalytic reaction apparatus

色谱条件: 载气为氦气, 柱流量为 1 mL/min, 吹扫气流量为 3.0 mL/min, 柱箱温度为 40 °C, 进样口温度为 320 °C。

质谱条件: 离子源温度为 220 °C, 接口温度为 250 °C, 扫描方式为全扫描, 扫描范围为质荷比 35 ~ 600。

## 2 结果与讨论

### 2.1 四溴双酚 A 生产废水的水质分析

从企业取来的废水, 其组成未知, 通过分析四溴双酚 A 生产工艺, 得知该废水为复杂的综合废水。该废水在酸化后会析出颗粒物, 过滤掉析出的颗粒物后, 将废水 pH 调至 7 左右, 废水仍然伴有强烈的刺激性气味。针对这一复杂废水, 应先对废水中散发刺激性气味的物质和难以生化降解的物质的组成进行分析。

四溴双酚 A 生产废水的顶空气相色谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出: 废水中的挥发性物质主要有氯苯、2,4-二溴苯酚、2,6-二溴苯酚以及 2,4,6-三溴苯酚。其中 2,4-二溴苯酚、2,6-二溴苯酚以及 2,4,6-三溴苯酚是具有一定阻燃效果的物质, 具有商业应用价值。氯苯是生产四溴双酚 A 过程中反应物

的溶剂, 因被水夹带而存在于废水中。经过对上述有机物化学特性的调查, 得知强烈刺激性气味主要来自 2,4,6-三溴苯酚, 从出峰面积可知, 它在生产废水中的含量最高。

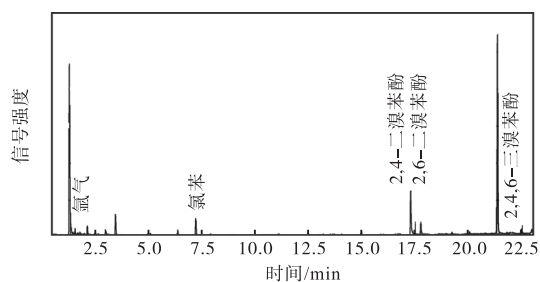


图 2 四溴双酚 A 生产废水的顶空气相色谱图

Fig. 2 Top air chromatogram of tetrabromobisphenol A production wastewater

四溴双酚 A 生产废水稀释 5 倍且经正己烷萃取后样品的色谱图如图 3 所示。由图 3 可知, 生产废水中所含有机物为甲苯、氯苯、2,4-二溴苯酚、2,6-二溴苯酚以及 2,4,6-三溴苯酚。废水中所含的甲苯可能是工业用氯苯中所含的杂质。由峰面积的大小可知, 这 5 种物质的峰面积所占比例分别为 1.26%、2.01%、12.13%、6.03% 和 72.95%; 具有刺激性气味的 2,4,6-三溴苯酚所占的比例最高, 是另外 4 种有

机物峰面积总和的 3 倍多。

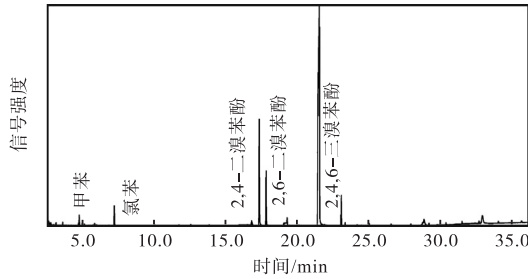


图 3 四溴双酚 A 生产废水稀释 5 倍且经正己烷萃取后样品的色谱图

Fig. 3 Chromatogram of the sample of tetrabromobisphenol A production wastewater diluted 5 times and extracted with *n*-hexane

### 2.2 pH 对有机污染物去除效果的影响

向 250 mL 生产废水中逐渐滴加质量分数为 5% 的硫酸溶液, 滴加硫酸溶液后生产废水的 pH 变化如图 4 所示. 由于废水组成复杂, 且含有大量的盐类物质, 随着硫酸溶液的不断加入, pH 也在不断降低; 先缓慢降低, 后呈现急剧下降, 在 pH = 3 后再缓慢下降, 这一现象符合酸碱滴定的规律. 在 pH = 3 的时候, pH 变化曲线出现一个拐点, pH 小于 3 之后, 降低相同 pH 所需的硫酸溶液体积又会急剧增加。

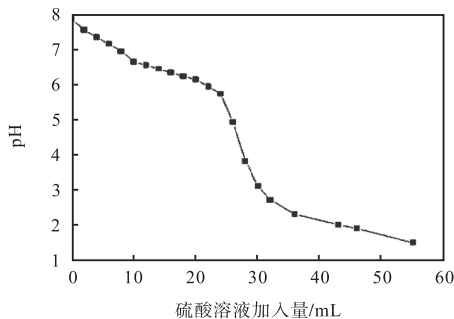


图 4 生产废水 pH 随 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液加入量的变化曲线

Fig. 4 Variation curve of pH of production wastewater with the dosage of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

生产废水在不同 pH 下酸析出后的状态如图 5 所示, 水样的静置时间均为 2 h. 由图 5 可知: 随着 pH 的降低, 溶液的颜色由深褐色转变为淡黄色; 当 pH 低于 3.1 时, 沉淀物絮体变得松散, 绝对质量反而减少; 在 pH 为 1.4 时, 絮体更加细小, 有明显被溶解的现象. 经过对不同 pH 酸析出的沉淀物进行测定后发现, 在 pH 为 3.1 时, 沉淀物最多, 可达 5.2 g/L.

对 pH 为 3.1 条件下处理后水样的上清液稀释 2 倍, 再用正己烷进行萃取, 使用气相色谱-质谱联用仪进行分析, 得到的色谱图见图 6. 由图 6 可知: 生

产废水经过酸析出后, 不仅可以获得有价值的有机物, 而且可以大幅降低废水中有机污染物的浓度, 与酸化沉降前的生产废水(图 3)相比, 甲苯、氯苯、2, 4-二溴苯酚、2, 6-二溴苯酚以及 2, 4, 6-三溴苯酚的去除率分别为 81.0%、70.7%、64.76%、54.26% 和 90.52%, 具有刺激性气味的 2, 4, 6-三溴苯酚在酸析出后, 得到了很好的去除, 废水气味也明显变弱。

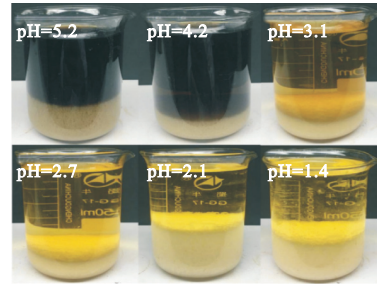


图 5 生产废水在不同 pH 下酸析出后的状态

Fig. 5 State of production wastewater after acid precipitation at different pH

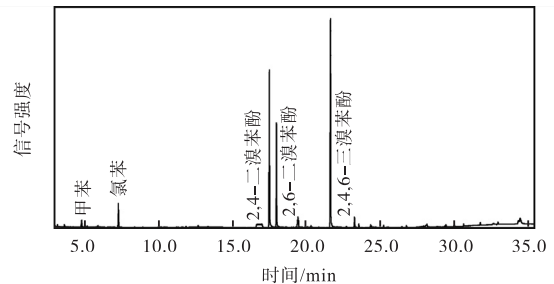


图 6 pH 为 3.1 时上清液稀释 2 倍并经正己烷萃取后样品的色谱图

Fig. 6 Chromatogram of the sample after the supernatant was diluted twice at pH 3.1 and extracted with *n*-hexane

### 2.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作用下的光催化降解对酸化后上清液的处理效果

在 pH = 3.1 的酸化条件下, 水样会出现大量的酸析出物质, 经过固液分离后, 2, 4-二溴苯酚、2, 6-二溴苯酚以及 2, 4, 6-三溴苯酚在水样中仍有残余, 仍然难以通过生化方法加以降解. 通过对生产工艺的调研, 发现在废液中含有部分氢溴酸, 在处理过程中可以充分利用这些氢溴酸. 本研究结合实际, 通过光催化降解, 在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和紫外光作用下, 将酸化后残留在水相中的有机物定向转化为有机化学品三溴甲烷, 变废为宝, 进一步为后续的生化处理降低负荷。

#### 2.3.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对光催化反应产物分布的影响

通过加入硫酸溶液, 将四溴双酚 A 生产废水的 pH 调节为 3.1, 然后取 50 mL 酸化分离后的上清液

在光催化反应装置中进行光催化反应, 在加入不同体积(2、3、5、7 mL)质量分数 30% 的  $H_2O_2$  溶液的情况下, 使用紫外光连续照射 2 h 后, 光催化降解对上清液的处理效果如图 7 所示. 由图 7 可知: 随着  $H_2O_2$  投加量的增大, 溶液颜色由原来的棕红色逐渐变为无色. 并且, 在实验过程中发现加入  $H_2O_2$  溶液后, 随着紫外光照射时间的延长, 原始的刺激气味逐渐消失, 三溴甲烷的气味逐渐增强.

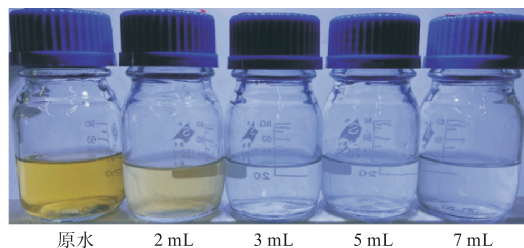


图 7 不同  $H_2O_2$  投加量下光催化反应后上清液的溶液状态

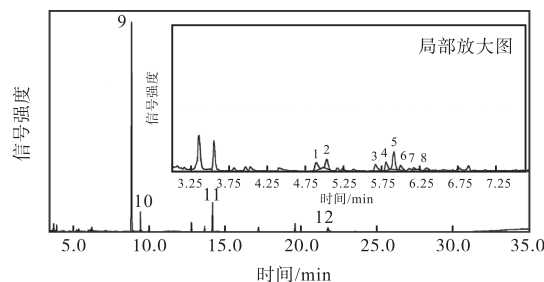
Fig. 7 Solution state of the supernatant after photocatalytic reaction under different  $H_2O_2$  dosages

将在质量分数 30% 的  $H_2O_2$  溶液加入量为 3 mL 和 5 mL、光照 2 h 条件下光催化反应后的上清液用正己烷进行萃取, 使用气相色谱-质谱联用仪分析光催化反应后的产物分布, 结果如图 8 所示.

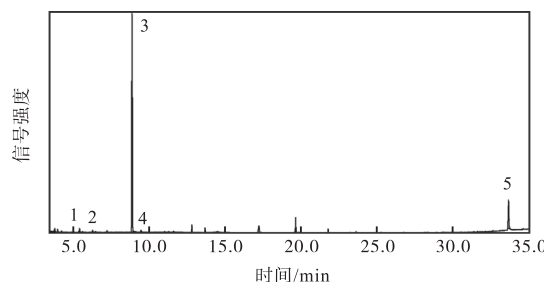
图 8(a) 中 3、4、6、7、9、10、11 和 12 号谱峰对应的物质分别为 3-己酮、2-己酮、3-己醇、2-己醇、三溴甲烷、1, 1-二溴丙酮、1, 1, 1-三溴丙酮和 2, 4, 6-三溴苯酚. 三溴甲烷的峰面积占整个谱图峰面积的 82%; 与酸析出后上清液的色谱图(图 6)相比, 2, 4, 6-三溴苯酚的峰面积变得更小, 该物质去除率为 98.1%, 2, 4-二溴苯酚和 2, 6-二溴苯酚的谱峰完全消失, 它们的去除率为 100%; 这些物质主要转化为三溴甲烷、3-己酮、2-己酮、1, 1-二溴丙酮和 1, 1, 1-三溴丙酮, 其中大多数转化为三溴甲烷.

如图 8(b) 所示, 质量分数 30% 的  $H_2O_2$  溶液加入

量为 5 mL 时, 2, 4, 6-三溴苯酚、3-己酮、2-己酮和 1, 1, 1-三溴丙酮的谱峰也完全消失, 它们的去除率为 100%, 定向转化为三溴甲烷和极少量的 1, 1-二溴丙酮; 此时三溴甲烷的峰面积占总峰面积的 97.1%, 从而可知光催化降解产物三溴甲烷是一个重要的中间产物, 随着光催化反应进一步进行, 在污染物转化为三溴甲烷后, 三溴甲烷会进一步转化为二氧化碳和溴化物, 所以控制  $H_2O_2$  投加量显得极为重要.



(a) 加入  $H_2O_2$  溶液 3 mL



(b) 加入  $H_2O_2$  溶液 5 mL

图 8 不同  $H_2O_2$  投加量下上清液光催化反应后的产物分布  
Fig. 8 Product distribution after photocatalytic reaction of the supernatant with different  $H_2O_2$  dosages

在质量分数 30% 的  $H_2O_2$  溶液加入量(未加入、加入 2、3、5、7 mL)不同、紫外光连续照射 2 h 条件下, 光催化氧化后上清液中 2, 4-二溴苯酚、2, 6-二溴苯酚、2, 4, 6-三溴苯酚以及产物三溴甲烷的含量变化见表 1.

表 1 紫外光照射 2 h 下, 不同  $H_2O_2$  投加量对光催化降解反应后产物含量的影响

Tab. 1 Effects of different  $H_2O_2$  dosing amounts on the content of substances after photocatalytic degradation reactions under 2 h of ultraviolet light irradiation

水样	峰面积				三溴甲烷 质量浓度/( $g \cdot L^{-1}$ )
	2,4-二溴苯酚	2,6-二溴苯酚	2,4,6-三溴苯酚	三溴甲烷	
酸化沉降后上清液	$1.70 \times 10^7$	$8.47 \times 10^6$	$1.02 \times 10^8$	0	0
上清液 + $H_2O_2$ 溶液 (2 mL)	0	0	$1.75 \times 10^7$	$9.64 \times 10^6$	2.97
上清液 + $H_2O_2$ 溶液 (3 mL)	0	0	$7.26 \times 10^5$	$1.58 \times 10^7$	4.75
上清液 + $H_2O_2$ 溶液 (5 mL)	0	0	0	$1.69 \times 10^7$	5.07
上清液 + $H_2O_2$ 溶液 (7 mL)	0	0	$1.14 \times 10^7$	$1.83 \times 10^7$	5.48

由表 1 可知: 随着  $H_2O_2$  投加量的增加, 2, 4-二溴苯酚、2, 6-二溴苯酚、2, 4, 6-三溴苯酚都得到了降



解,当  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液的加入量为 5 mL 时,这些有机物几乎完全消失,而产物三溴甲烷的含量相应增加,此时可以获得 5.07 g/L 的产物. 质量分数 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液加入量为 7 mL 时,虽然得到的三溴甲烷更多,但 2,4,6-三溴苯酚残留较多,降解不够完全,这主要是由于过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  在紫外光作用下产生大量的羟自由基( $\cdot\text{OH}$ ),它们与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生反应而淬灭. 相比之下,质量分数 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液加入量为 5 mL、2 h 光催化的操作条件为最佳. 在该条件下对已被萃取的溶液再用正己烷按 10:1 的比例进行萃取,通过色谱分析可以确认,溶液中还残留 0.52 g/L 的三溴甲烷,因此在最佳条件下这两项相加可获得 5.59 g/L 的三溴甲烷. 这一定向光催化降解过程不仅可以把这些难以生化降解、危害身体健康的污染物降解,而且可以使污染物转化为可以有效分离的三溴甲烷.

### 2.3.2 紫外光照射时间对光催化反应产物分布的影响

在没有紫外光作用下,单独加入质量分数 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液, $\cdot\text{OH}$  的产生极为有限,很难对废水中的带有苯环的副产物进行降解. 在质量分数 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液加入量为 2 mL、不同紫外光照射时间的情况下,上清液处理后的效果如图 9 所示.

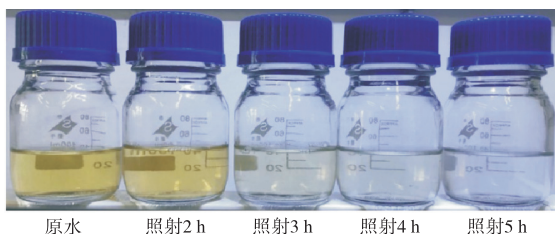


图 9 不同紫外光照射时间下光催化反应后上清液的溶液状态

Fig. 9 Solution state of the supernatant after photocatalytic reaction under different UV irradiation time

由图 9 可知:在质量分数 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液加入量为 2 mL 时,随着紫外光照射时间的延长,溶液的颜色逐步变淡,当照射时间为 4 h 时,颜色基本消除,对样品气味进行分析,发现刺激性气味也消失,取而代之的是三溴甲烷的气味;照射时间为 5 h 时,溶液更加清澈透明,气味同样是浓浓的三溴甲烷气味.

正己烷萃取后,经气相色谱-质谱联用仪进行测试分析,得到的色谱图如图 10 所示. 图 10 中 5、6 和 7 号谱峰对应的物质分别为三溴甲烷、1,1-二溴丙酮和 1,1,1-三溴丙酮. 与酸化分离后上清液的色谱图(图 6)进行对比不难看出,溶液中氯苯、2,4-二溴苯酚、2,6-二溴苯酚和 2,4,6-三溴苯酚均已消失,而

三溴甲烷含量急剧增加,其峰面积占总峰面积的 81.3%,溶液中含有 3.12 g/L 的三溴甲烷. 这就说明,虽然紫外光照射时间越长,光催化降解就越完全,但中间产物的产率也会降低,所以适当控制  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量和紫外光照射时间,有利于控制中间产物的产生.

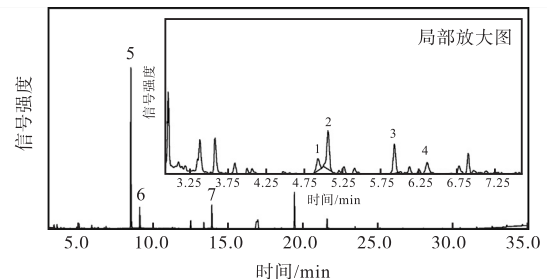


图 10 上清液光催化反应 5 h 后的产物分布 (2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液)

Fig. 10 Product distribution of supernatant after 5 hours of photocatalytic reaction (2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  solution)

### 2.3.3 曝气对光催化反应降解效果的影响

在质量分数 30% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液加入量为 2 mL、紫外光照射 4 h 的条件下,曝气与不曝气对降解效果的影响如图 11 所示.

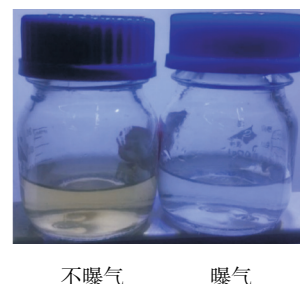


图 11 曝气和不曝气的降解效果对比

Fig. 11 Comparison of degradation effect between aeration and non aeration

没有曝气的样品溶液仍然带有淡黄色,气味混杂;而曝气的样品清澈透明,具有强烈的三溴甲烷气味. 这是因为在紫外光照射的作用下,对于加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  的光催化降解体系容易产生活性很高的 $\cdot\text{OH}$ ,但与此同时 $\cdot\text{OH}$  也会与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生作用而淬灭,因此为了降低 $\cdot\text{OH}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  之间的作用概率,选择通过曝气进行扰动和混合,使更多的 $\cdot\text{OH}$  作用于有机化合物的降解. 另外,也有可能是空气所提供的氧气在水溶液的催化体系中生成单线氧( $^1\text{O}_2$ )<sup>[10]</sup>,这也有效地促进了有机化合物的降解. 由  $\text{H}_2\text{O}_2$  光催化降解的结果(图 8)可知,光催化反应降解不完全时,不仅残余 2,4,6-三溴苯酚,而且会产生 2-己酮、3-己酮这些物质;2-己酮和 3-己酮为淡黄色物质,从未曝气样品的

颜色可以看出,没有曝气情况下光降解是不充分的,如进行进一步的光催化降解,污染物会转化为无色的三溴甲烷.因此,在 $H_2O_2$ 和紫外光降解系统中,曝气就显得格外重要,它促进了光催化反应.

### 3 结 论

(1)四溴双酚A生产废水中含有的有机物主要有2,4-二溴苯酚、2,6-二溴苯酚和2,4,6-三溴苯酚,其中2,4,6-三溴苯酚具有强烈的刺激性气味和毒性;酸化分离过程的最佳pH为3.1,此时酸析出对以上3种物质的去除率分别为64.76%、54.26%和90.52%,每升废水回收有价值的沉淀物5.2g,有效降低了后续处理的负荷.

(2)光催化降解的深度处理可充分利用溶液中的氢溴酸,进一步使残余的有机物定向转化为有机化学品三溴甲烷,在曝气、加入质量分数30%的 $H_2O_2$ 溶液5mL和紫外光照射2h的最佳操作条件下,残余的2,4-二溴苯酚、2,6-二溴苯酚和2,4,6-三溴苯酚的去除率为100%,每升废水还可以获得5.59g的三溴甲烷.

(3)在 $H_2O_2$ 和紫外光的光催化体系中,曝气的扰动和混合抑制了 $\cdot OH$ 的淬灭,有利于光催化反应的进行.

#### 参考文献:

- [1] 丁秀丽. 四溴双酚A的人群健康风险评价[D]. 兰州:兰州大学,2021.
- [2] 巩一潮,刘芑岩,刘桂随. 四溴双酚A去除方法及其机理的研究进展[J]. 河北大学学报(自然科学版),2020,40(5):484-493.

- [3] DE WIT C A. An overview of brominated flame retardants in the environment[J]. Chemosphere, 2002, 46(5):583-624.
- [4] KURAMOCHI H, KAWAMOTO K, MIYAZAKI K, et al. Determination of physicochemical properties of tetrabromobisphenol A[J]. Environmental toxicology and chemistry: an international journal, 2008, 27(12): 2413-2418.
- [5] BIRNBAUM L S, STASKAL D F. Brominated flame retardants: cause for concern?[J]. Environmental health perspectives, 2004, 112(1):9-17.
- [6] BARONTINI F, MARSANICH K, PETARCA L, et al. The thermal degradation process of tetrabromobisphenol A[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2004, 43(9):1952-1961.
- [7] ERIKSSON J, RAHM S, GREEN N, et al. Photochemical transformations of tetrabromobisphenol A and related phenols in water[J]. Chemosphere, 2004, 54(1):117-126.
- [8] HOU Y P, PENG Z B, WANG L, et al. Efficient degradation of tetrabromobisphenol A via electrochemical sequential reduction-oxidation: degradation efficiency, intermediates, and pathway[J]. Journal of hazardous materials, 2018, 343:376-385.
- [9] PENG X X, TIAN Y, LIU S W, et al. Degradation of TBBPA and BPA from aqueous solution using organo-montmorillonite supported nanoscale zero-valent iron[J]. Chemical engineering journal, 2017, 309:717-724.
- [10] 李品男. 高岭土基复合结构光催化剂单线态氧生成机理与光降解性能探究[D]. 呼和浩特:内蒙古大学,2021.

责任编辑:周建军