

刘强,孙英平,汪小雄,等.2012.对苯二酚强化多相类-Fenton 过程降解活性艳红 MX-5B 的效能与机理[J].环境科学学报,32(7):1589-1595
Liu Q, Sun Y P, Wang X X, et al. 2012. The efficiency and mechanisms of the enhancement of hydroquinone on the degradation of reactive red MX-5B by heterogeneous Fenton-like reaction[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(7):1589-1595

对苯二酚强化多相类-Fenton 过程降解活性艳红 MX-5B 的效能与机理

刘强¹, 孙英平¹, 汪小雄², 姜成春^{2,*}

1. 沈阳建筑大学市政与环境工程学院, 沈阳 110168

2. 深圳职业技术学院建筑与环境工程学院, 深圳 518055

收稿日期:2011-08-10

修回日期:2011-11-19

录用日期:2011-11-21

摘要:用碱沉淀法制备的硅羟基氧化铁(Si-FeOOH)作多相类-Fenton 反应的催化剂,探讨了室温条件下投加还原剂对苯二酚(HQ)对其催化 H₂O₂ 降解活性艳红 MX-5B 的影响,同时考察了 pH、H₂O₂ 浓度、催化剂 Si-FeOOH 投量及活性艳红浓度对活性艳红 MX-5B 脱色率的影响,并从溶铁量方面初步探讨了 Si-FeOOH/H₂O₂/HQ 体系降解活性艳红 MX-5B 的机理.结果表明,对苯二酚强化以 Si-FeOOH 为催化剂的多相类-Fenton 反应降解活性艳红的效果显著.在 pH=3,活性艳红初始浓度为 10 mg·L⁻¹,对苯二酚浓度为 0.55 mg·L⁻¹,Si-FeOOH 投量为 100 mg·L⁻¹,H₂O₂ 浓度为 51 mg·L⁻¹ 的反应条件下,活性艳红 MX-5B 的脱色率达 94.69%.研究还发现,活性艳红脱色率与反应体系里的铁离子浓度关系密切,表明多相类-Fenton 反应中除了催化剂表面吸附催化作用外,也可能存在类似均相类-Fenton 的溶液催化作用.

关键词:Si-FeOOH;对苯二酚;活性艳红;溶铁量

文章编号:0253-2468(2012)07-1589-07

中图分类号:X703.1

文献标识码:A

The efficiency and mechanisms of the enhancement of hydroquinone on the degradation of reactive red MX-5B by heterogeneous Fenton-like reaction

LIU Qiang¹, SUN Yingping¹, WANG Xiaoxiong², JIANG Chengchun^{2,*}

1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168

2. School of Civil and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055

Received 10 August 2011;

received in revised form 9 November 2011;

accepted 21 November 2011

Abstract: In this study a Si-FeOOH heterogeneous catalyst for the Fenton-like reaction was prepared by sodium hydroxide precipitation. At room temperature, the influence of hydroquinone on the degradation of reactive red MX-5B by Fenton-like was investigated. This paper also studied the influencing factors of Fenton-like reaction on the decolorizing rate of reactive red MX-5B, such as pH, the dosages of H₂O₂, Si-FeOOH and reactive red MX-5B. The mechanisms of the degradation of reactive red MX-5B by Si-FeOOH/H₂O₂/hydroquinone system were also discussed. Experimental results showed that the effect of the degradation of reactive red by Si-FeOOH heterogeneous Fenton-like reaction under the addition of hydroquinone was remarkable. The optimal conditions were the initial concentration of reactive red MX-5B 10 mg·L⁻¹, Hydroquinone dosage 0.55 mg·L⁻¹, catalyst dosage 100 mg·L⁻¹, and H₂O₂ dosage 51 mg·L⁻¹ at pH of 3. Under these conditions, the removal of reactive red MX-5B could reach 94.69%. In addition, the decolorizing rate of the reactive red MX-5B was correlated with the iron ions concentration in the reaction system. This result indicated that in the heterogeneous Fenton-like reaction, apart from the surface adsorbed catalysis, there may exist a homogeneous catalysis effect similar to homogeneous Fenton-like reaction in the solution.

Keywords: Si-FeOOH; hydroquinone; reactive red; dissolved iron

1 引言 (Introduction)

现代工业的发展使含有高浓度难生化降解有

机污染物的工业废水日益增多,为满足处理此类废水的要求,科研人员研究开发出了多种水处理新技术(刘洪涛等,2008).近年来,逐渐发展起来的高级

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 50978169);深圳市科技工贸和信息化委员会资助项目(No. JC200903180722A)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50978169) and the Programme of Science, Industry, Trade and Information Technology Commission of Shenzhen Municipality (No. JC200903180722A)

作者简介:刘强(1966—),男,E-mail: liuqiang6652@163.com; *通讯作者(责任作者),E-mail: jiangcc_szpt@126.com

Biography: LIU Qiang(1966—), male, E-mail: liuqiang6652@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: jiangcc_szpt@126.com

氧化技术(AOPs)具有氧化能力强、反应条件温和、反应速度快、操作简单、无选择性等特点,在反应过程中可产生大量非常活泼的羟基自由基($\text{HO}\cdot$),能将有机污染物无选择性的快速氧化,从而使难降解有机物得以降解(高真等,2011).

Fenton试剂($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$)氧化技术作为高级氧化技术的一种,更具有设备简单、反应易于控制等诸多优点,但传统Fenton反应也有一些不足:①反应条件要求苛刻,最佳pH值一般要控制在3左右;②铁离子使出水色度较高,且反应过程中会产生大量含铁污泥(高真等,2011;段冬等,2010).因此,为解决Fenton试剂的不足,研究人员开始致力研究改善Fenton试剂的方法(陶长元等,2007),多相类-Fenton反应便是其中一种.

多相类-Fenton是将铁离子固定在合适的载体上,与均相类-Fenton相比,多相类-Fenton具有催化剂易分离、易回收、能循环利用等优点,既降低了成本又防止了铁离子流失造成的污染.但目前开发的一些多相类-Fenton反应也存在一些不足,如催化效率不高、物理强度较低、较易破碎、催化剂溶出铁量较高等问题(高真等,2011),这些缺点使多相类-Fenton的应用受到限制,因此,催化剂的改进对多相类-Fenton具有重要意义.

羟基氧化铁(FeOOH)广泛存在于自然界中,其物理化学性质稳定,比表面积、表面羟基含量较高,作为吸附剂和催化剂在水处理中被广泛使用,例如,用于 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附和甲基橙的降解和脱硫作用(Yuan *et al.*, 2010). FeOOH 属于晶型结构,随着 FeOOH 表面积的增大,它的物理强度逐渐降低,这就导致了催化剂重复利用率较低.为了改善 FeOOH 的这种物理特性,很多学者尝试在制备 FeOOH 时加入各种过渡金属,如 Al 、 Mn 、 Zn 、 Ni 等(Yuan *et al.*, 2010).Zeng(2003)在 FeOOH 溶胶产生的同时加入 SiO_2 溶胶,制备出 Si-Fe 二元氧化物吸附剂,在柱吸附试验中用该吸附剂对水中砷(As)进行去除,发现效果显著.Yuan等(2010)用自制的 Si-FeOOH 探讨 $\text{UV/Si-FeOOH/H}_2\text{O}_2$ 体系对邻苯二甲酸二甲酯(DMP)的降解效果,结果发现,在 $\text{pH} = 5$ 、 Si-FeOOH 投量 $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 125W UV_{365} 的条件下,反应30 min后DMP的降解率可达到97%.

目前已有很多采用多相类-Fenton降解染料的研究(张瑛洁等,2009),皆具有一定效果.活性艳红

MX-5B是偶氮染料的一种,被广泛应用于腈纶和混纺织物的印染,其废水具有量大、毒性大、结构稳定、难生化降解等特点.He等(2002a;2002b)以偶氮染料媒染黄10为目标降解物,比较了3种不同类型铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\beta\text{-FeOOH}$)在pH值中性条件下的催化性能,结果表明, $\alpha\text{-FeOOH}$ 的催化活性最高,能在中性条件下与 H_2O_2 相互作用降解有机物,且该催化体系具有良好的稳定性和重复利用性.Costa等(2008)利用合成的 $\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 混合催化剂降解亚甲基蓝,在pH为中性且无光照条件下,90 min后染料脱色率接近90%,2 h后TOC去除率达到75%.总体来讲,多相类-Fenton反应用于降解染料废水依然存在反应速度慢、催化剂易破碎流失等问题.

高真等(2011)在较高温度($60\text{ }^\circ\text{C}$)下,采用以 Si-FeOOH 为催化剂的多相类-Fenton反应降解活性艳红,取得了较好的效果.因此,本文尝试在常温条件下,通过采用其他强化多相类-Fenton反应的措施(如加入还原性芳香族化合物),以期达到加快反应速度的目的,具体探讨在以 Si-FeOOH 为催化剂的多相类-Fenton反应体系中添加对苯二酚对活性艳红脱色率的影响.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 试剂与仪器

实验所用 H_2O_2 由30%的 H_2O_2 配制而成,用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫代硫酸钠溶液标定,置于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱中保存,活性艳红MX-5B(美国西格玛公司)配成 $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 储备液备用.pH值由pHS-3C型pH计(上海雷磁)测定.分光光度计为UV-7504(A)型紫外可见分光光度计.溶液中铁离子浓度用日本岛津公司生产的AA-6030原子吸收仪测定.

2.2 实验方法

2.2.1 催化剂 Si-FeOOH 的制备方法 将浓度为 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液和 $0.0825 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液按比例混合后,放到磁力搅拌器上不断搅拌,同时把 $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液逐滴滴入 NaOH 和 Na_2SiO_3 的混合液中配制成 Si/Fe 比为0.33的反应液,将此反应液搅拌2 h使其沉淀完全,放入到 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中24 h使其完全老化.取出后将此沉淀离心洗涤多次,直至连续3次测其pH值和电导率不变为止.然后将此沉淀在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥12 h后,把所得固体研磨过筛,取粒径

为 0.075 ~ 0.035 mm 的粉末备用。

2.2.2 实验过程 在室温、正常光照条件下,将一定浓度的活性艳红溶液倒入 1 L 烧杯中,置于磁力搅拌器上,加入一定量 Si-FeOOH,用 NaOH 或 H₂SO₄ 溶液调节 pH,再加入一定量 H₂O₂ 溶液,计时反应。间隔 10 min 取样,用紫外可见分光光度计于活性艳红最大吸收波长 538 nm 处测定吸光度,同时测溶铁量。取样后加入 300 μL 甲醇终止反应,经预处理(国家环境保护总局,2002)后测定溶铁量。

3 实验结果(Results)

研究表明,强化 Fenton 反应的措施主要包括光催化(He *et al.*, 2002a;2002b)、升高温度(高真等,2011)、添加还原剂(Chen *et al.*, 2011)等几种方法。针对光-Fenton 和热-Fenton 已有较多研究(张德莉等,2006;陶长元等,2007;陈华军等,2007),但关于有机物对多相类-Fenton 影响的研究还相对较少。因此,本文将探讨存在某些有机物时,尤其是还原性芳香族化合物存在时,多相类-Fenton 反应对活性艳红的降解效果。

3.1 对苯二酚浓度对活性艳红脱色效果的影响

在室温条件下调节 pH 值为 3,向烧杯中投加 100 mg·L⁻¹ 的 Si-FeOOH 和 51 mg·L⁻¹ 的 H₂O₂,目标物活性艳红浓度为 10 mg·L⁻¹,并投加不同浓度的对苯二酚,考察对苯二酚浓度对 Si-FeOOH 催化 H₂O₂ 降解活性艳红的影响。由图 1 可知,在未投加对苯二酚的情况下,反应 1 h 后,活性艳红脱色率(1 - C/C₀)仅为 65.85%。随着对苯二酚投加浓度的增加,活性艳红脱色率显著提高,但当对苯二酚浓度增大到一定程度(0.55 mg·L⁻¹)时,活性艳红脱

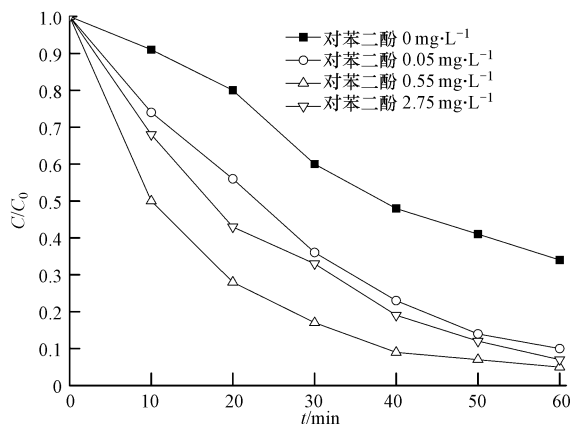
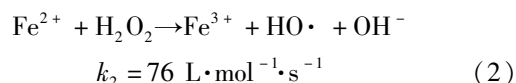
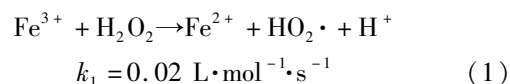


图 1 对苯二酚浓度对活性艳红脱色效果的影响

Fig. 1 Effect of hydroquinone dosage on removal of reactive red by Si-FeOOH

色率反而减小。

对苯二酚是偶氮染料的降解产物(钟金汤,2004;顾平等,1997),遇强氧化剂接触可以发生化学反应,表现出还原性,能够快速还原 Fe³⁺,使 Fe²⁺得到再生(Malel *et al.*, 2008; Bailey *et al.*, 1985; Chaudhari *et al.*, 2009; Ji *et al.*, 2007)。Arends 等(2001)研究认为,将具有催化活性的元素固定在固体基体上很可能不会影响该元素的催化机理,结合均相体系反应机理,他们推断非均相催化氧化反应机理为:有机物和过氧化氢分子首先扩散到催化剂内表面的活性中心被吸附,然后 H₂O₂ 在铁物质的催化作用下产生 HO·,HO· 引发自由基反应并氧化降解有机物,降解产物从催化剂内表面脱附后扩散到水溶液中。然而不论催化剂以怎样的方式发生作用,多相体系的催化剂表面大都要经历铁循环过程,而起氧化作用的活性物种就在该过程中产生(Cheng *et al.*, 2004)。多相类-Fenton 一般以铁氧化物或水合铁氧化物为催化剂,属于类-Fenton 反应的范畴。传统类-Fenton 反应通常分两步进行,第一步是 Fe³⁺ 和 H₂O₂ 反应产生 Fe²⁺(式(1)所示);第二步是一个传统的 Fenton 反应,生成的 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 反应产生 HO·(式(2)所示),从而降解有机物(Jiang *et al.*, 2010)。但是,类-Fenton 反应的第一步是一个慢反应过程,尤其是多相类-Fenton 反应在实际应用中必须采取措施强化 Fe³⁺ 向 Fe²⁺ 的转化。图 1 的反应体系中,对苯二酚和 Fe³⁺ 反应生成 Fe²⁺,对苯二酚的加入使 Fe³⁺ 以较快的速度还原为 Fe²⁺,对苯二酚(0.55 mg·L⁻¹)的加入使得 20 min 时活性艳红的脱色率由 20.00% 显著提高到 71.98%,60 min 时达到 94.69%,因此,本实验选择对苯二酚的最佳投量为 0.55 mg·L⁻¹。



3.2 H₂O₂ 浓度对活性艳红脱色效果的影响

在室温条件下调节溶液 pH 值为 3,向烧杯中分别投加 100 mg·L⁻¹ 的 Si-FeOOH 和 0.55 mg·L⁻¹ 的对苯二酚,目标物活性艳红浓度为 10 mg·L⁻¹,并投入不同浓度的 H₂O₂,考察 H₂O₂ 浓度对多相类-Fenton Si-FeOOH 催化 H₂O₂ 降解活性艳红的影响,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,在 H₂O₂ 浓度较低时,活性艳红脱色率随 H₂O₂ 用量的增大而增大,

但当 H_2O_2 用量增大到 $51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,活性艳红脱色率达到最高,再增加 H_2O_2 浓度,活性艳红脱色率反而下降.这主要是因为过量 H_2O_2 会使体系中羟基自由基的数量过多, $\text{HO}\cdot$ 发生积聚反应(高真等, 2011);同时 H_2O_2 是 $\text{HO}\cdot$ 捕获剂,过量的 H_2O_2 反而使生成 $\text{HO}\cdot$ 的量减少,不利于有机物的降解.因此,加入过量的 H_2O_2 会导致反应体系的活性艳红脱色率下降.所以,本实验选择 $51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为过氧化氢的最佳投量.

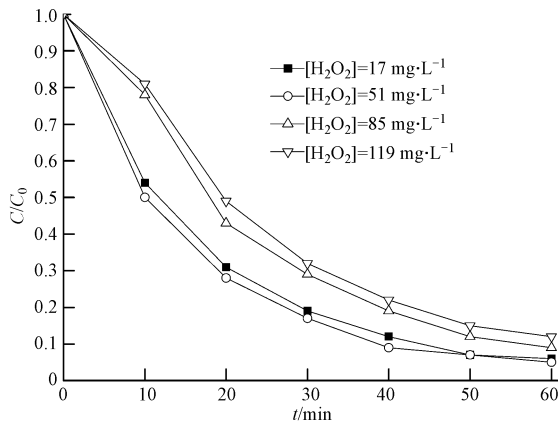


图2 H_2O_2 浓度对活性艳红脱色效果的影响

Fig. 2 Effect of H_2O_2 dosage on removal of reactive red

3.3 催化剂 Si-FeOOH 投量对活性艳红脱色效果的影响

在室温条件下,用稀酸和碱调节溶液 pH 值为 3,向烧杯中分别投加 $51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 、 $0.55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对苯二酚,目标物活性艳红浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,考察不同 Si-FeOOH 投量对多相类-Fenton 中 Si-FeOOH 催化 H_2O_2 降解活性艳红的影响,结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,不同投量的 Si-FeOOH 对活性艳红均具有脱色效果,当 Si-FeOOH 投量较小时,增加催化剂的投量有助于快速提高活性艳红的脱色率,但之后继续增加催化剂的投量,活性艳红脱色率增加趋势变缓,增加幅度很小.其原因可能为(高真等, 2011):一方面催化剂用量的增大可提高染料的吸附量,另一方面催化剂用量增大即催化剂表面积增大,使吸附 H_2O_2 分子能力增强, $\text{HO}\cdot$ 的产生量增多,但同时 $\text{HO}\cdot$ 积聚反应也增强;又因为反应体系中 H_2O_2 浓度是一定的,产生的 $\text{HO}\cdot$ 总量一定.因此,催化剂的投量超过一定值后,脱色率的变化幅度变小.本实验选取 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 为最佳催化剂投量.

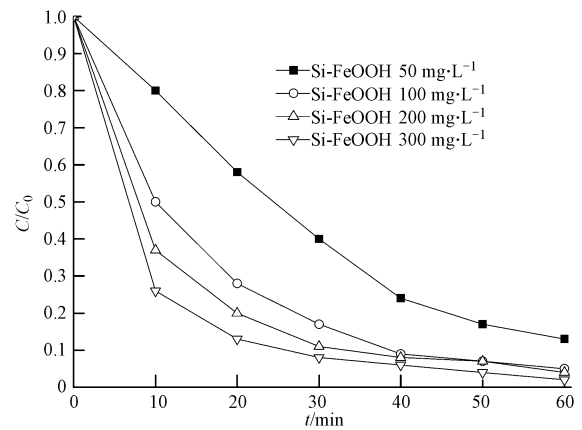


图3 不同 Si-FeOOH 投量对活性艳红脱色效果的影响

Fig. 3 Effect of Si-FeOOH dosage on removal of reactive red

3.4 活性艳红初始浓度的影响

在室温条件下,调节溶液 pH 值为 3,向烧杯中分别投加 $51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 、 $0.55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对苯二酚,设置 Si-FeOOH 投量为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,考察不同活性艳红初始浓度对多相类-Fenton 反应中 Si-FeOOH 催化 H_2O_2 降解活性艳红的影响,结果如图 4 所示.实验表明,以 Si-FeOOH 为催化剂的多相类-Fenton 反应在微量还原剂对苯二酚存在的条件下,可对 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 活性艳红进行快速去除.由图 4 可知,在反应体系中随着活性艳红初始浓度的增大,其脱色率呈下降趋势.一方面可能是因为染料浓度的提高会导致染料分子间缔合的程度增加,离解的染料分子与 $\text{HO}\cdot$ 接触的机会相对减少,从而影响其脱色降解反应,而在低浓度的染料溶液中,染料缔合的程度相对较小,使得染料更容易发生脱色降解反应(高真等, 2011);另一方面,此条件下,反应系统的催化氧化能力是既定的,催化剂本身的吸附容量也使得

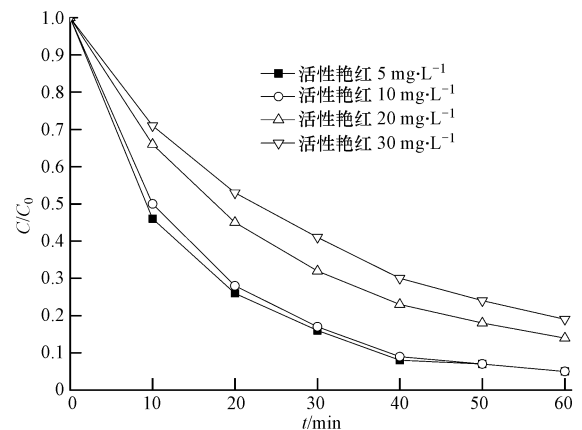


图4 活性艳红初始浓度对活性艳红脱色效果的影响

Fig. 4 Effect of reactive red dosage on removal rate

浓度越大的活性艳红不能较好地与 $\text{HO}\cdot$ 接触. 因此,活性艳红浓度越高,催化氧化越不完全,降解率越低.

3.5 溶液 pH 值的影响

在室温条件下,向烧杯中投加 $51 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2O_2 、 $0.55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的对苯二酚,设置 Si-FeOOH 投量为 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,目标物活性艳红浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,用一定浓度的酸和碱调节溶液为不同的初始 pH 值,考察不同溶液 pH 值对多相类-Fenton 反应中 Si-FeOOH 催化 H_2O_2 降解活性艳红的影响,结果见图 5 所示. 从图 5 可以看出,溶液 pH 值对多相类-Fenton 反应中 Si-FeOOH 催化 H_2O_2 降解活性艳红的影响较大,溶液 pH 值对活性艳红脱色率的影响总体呈一个峰型,即 pH 值较低时,活性艳红脱色率较小,pH 值较高时,活性艳红脱色率也较小. 这可能是因为当溶液中的 pH 值小于 3.0 时,氢离子含量过高,使得 Fe^{3+} 不能够顺利还原转化为 Fe^{2+} ,过量的 H^+ 能捕捉 $\text{HO}\cdot$,造成 $\text{HO}\cdot$ 无效分解; H_2O_2 在 pH 约为 3.0 的条件下分解成 $\text{HO}\cdot$ 的效率最高;当溶液 pH 值大于 3 时,按照传统的羟基自由基理论反应作用机理可以解释为:随着溶液中 pH 值的增加, H_2O_2 在碱性条件下易自身氧化分解,抑制了 $\text{HO}\cdot$ 的产生,且溶液中的 Fe^{2+} 多以氢氧化物的形式沉积,从而失去催化能力(李亚峰等,2007). 也有可能是因为 pH 为 3 时,活性艳红 MX-5B 比较容易吸附到催化剂表面并被氧化分解.

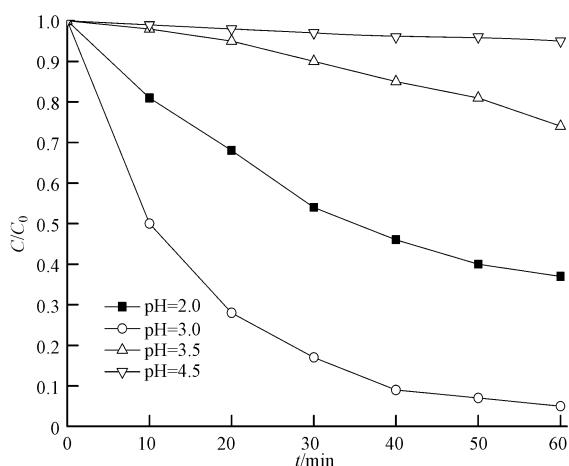


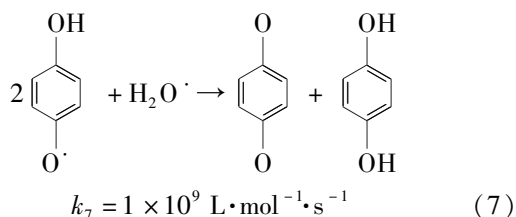
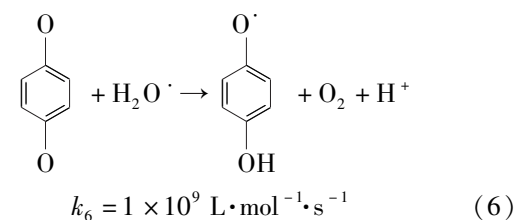
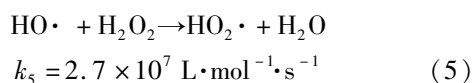
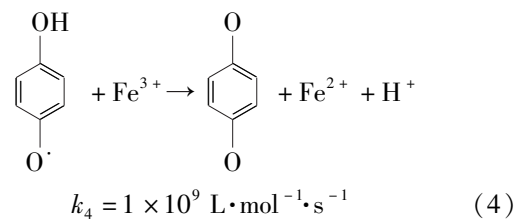
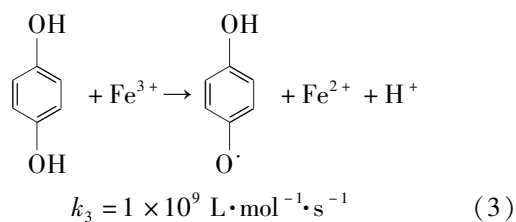
图 5 溶液 pH 值对活性艳红脱色效果的影响

Fig. 5 Effect of pH on removal of reactive red

4 机理分析 (Mechanism)

研究表明 (Chen *et al.*, 1997; Ma *et al.*,

2006),加入的对苯二酚通过强化 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 的转化来实现加速类-Fenton 反应的进行. 该过程分两个步骤进行:第一步,对苯二酚还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} ,其本身被氧化成半醌自由基(式(3)所示);第二步,半醌自由基进一步还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+} ,其本身被氧化成对苯醌(式(4)所示). 以上两步产生的 Fe^{2+} 联同通过传统类-Fenton 过程(式(1)所示)产生的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 作用,完成传统的 Fenton 反应(式(2)所示). 同时,反应式(4)中产生的对苯醌又能迅速和 $\text{HO}_2\cdot$ 反应,通过 Fenton 反应再生对苯二酚(式(5)、(6)和(7)所示)(Ma *et al.*, 2006),在一定程度上确保酚循环的进行,延长对苯二酚强化能力的作用时间.



从以上分析可以发现,加入的对苯二酚可以通过中间产物对苯醌得以再生. 为了确证这一过程,本研究对反应过程中对苯二酚浓度变化情况进行了分析,结果如图 6 所示. 从图 6 可以看出,随着反应的进行,在对苯二酚投加量较低时,反应过程中对苯二酚浓度变化不大,这和前面机理分析相一致,加入的对苯二酚可以通过中间产物对苯醌得以再生;但在对苯二酚投加量较高时,反应过程中对

苯二酚浓度逐渐降低,这可能是因为当对苯二酚浓度超过催化剂负荷级别时,多余的对苯二酚被当做目标物被HO·降解,由此,其浓度逐渐降低。

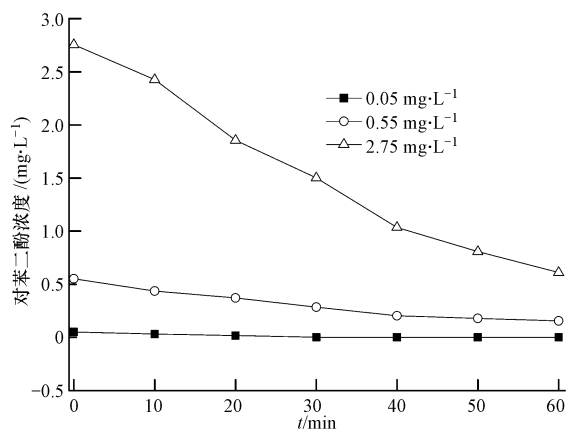


图6 反应过程中对苯二酚浓度的变化

Fig. 6 Changes in the concentration of hydroquinone

在图1~3的试验中,在考察某一因素的影响时,此因素的不同投量使得活性艳红脱色率差别较大.为了确定不同影响因素间是否存在某些共性,本研究在上文探讨对苯二酚浓度、H₂O₂浓度和催化剂Si-FeOOH最佳投量的试验中,同时取反应30 min时的一定水样,测定其中的铁离子浓度,结果如表1所示.由表1可以看出,不同影响因素条件下,溶液中铁离子浓度越高,相应的活性艳红脱色率就相对较高,这表明多相类-Fenton反应中除了催化剂的表面吸附催化作用外,也可能存在类似均相类-Fenton的溶液催化作用,这一点目前实验还难以确定。

表1 各影响因素下反应组中铁离子浓度和活性艳红脱色率

Table 1 In the impact of various factors, the reaction of Fe(II/III) concentrations and the removal of reactive red

因素	浓度 (mg·L ⁻¹)	脱色率	铁离子 (mg·L ⁻¹)
对苯二酚	0	40.00%	0.432
	0.05	63.55%	0.866
	0.55	82.61%	1.493
	2.75	66.99%	1.218
H ₂ O ₂	17	80.68%	1.306
	51	82.61%	1.493
	85	70.87%	1.016
	119	68.45%	0.844
Si-FeOOH	50	59.71%	0.758
	100	82.61%	1.493
	200	89.32%	1.558
	300	91.83%	1.612

5 结论(Conclusions)

1) 常温条件下,以Si-FeOOH为催化剂的多相类-Fenton反应可以用于降解活性艳红染料,但降解速度和效能一般,在实验条件下反应60 min后,活性艳红MX-5B的脱色率达到65.85%。

2) 常温条件下,在有对苯二酚存在时,以Si-FeOOH为催化剂的多相类-Fenton反应能够很好地降解活性艳红MX-5B,对苯二酚浓度为0.55 mg·L⁻¹时,在实验条件下反应20 min后活性艳红的脱色率即可达到71.98%,60 min后达到94.69%,效果显著。

3) 对苯二酚作为一种还原剂,能够快速还原Fe³⁺为Fe²⁺,加快反应速率,当投加较低浓度的对苯二酚时,在反应过程中其浓度变化不大。

4) 实验发现,活性艳红脱色效率与溶液中的溶铁量关系密切,这表明多相类-Fenton反应中除了催化剂的表面吸附催化作用外,也可能存在类似均相类-Fenton的溶液催化作用。

责任作者简介:姜成春,男,博士,教授,主要研究方向为水和废水的化学氧化与高级氧化处理技术. E-mail: jiangcc_szpt@126.com.

参考文献(References):

- Arends I W C E, Sheldon R A. 2001. Activities and stabilities of heterogeneous catalysts in selective liquid phase oxidations: recent developments[J]. *Applied Catalysis (A: General)*, 212: 175-187
- Bailey S I, Ritchie I M. 1985. A cyclic voltammetric study of the aqueous electrochemistry of some quinones[J]. *Electrochim. Acta*, 30: 3-12
- Chaudhari V R, Bhat M A, Ingole P P. 2009. Self electro-catalysis of hydroquinone on gold electrode in aqueous un-buffered media[J]. *Electrochem Commun*, 11: 994-996
- Chen F, Ma W H, He J J, et al. 2002. Fenton degradation of MalachiteGreen catalyzed by aromatic additives[J]. *J Phys Chem A*, 106(41): 9485-9490
- 陈华军,尹国杰. 2007. Fenton及类Fenton试剂的研究进展[J]. *洛阳工业高等专科学校*, 17(3): 1-4; 58
- Chen H J, Yin G J. 2007. The study commentary of fenton reagent and analogous Fenton reagent [J]. *Journal of Luoyang Technology College*, 17(3): 1-4; 58 (in Chinese)
- Chen L W, Ma J, Li X C, et al. 2011. Strong Enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(9): 3925-3930
- Chen R Z, Pignatello J J. 1997. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic

- compounds[J]. *Environ Sci Technol*, 31:2399-2406
- Cheng M M, Ma W H, Li J, *et al.* 2004. Visible-light-assisted degradation of dye pollutant over Fe(III)-loaded resin in the presence of H₂O₂ at neutral pH values[J]. *Environmental Science & Technology*, 38(5): 1569-1575
- Costa R C C, Moura F C C, Ardisson J D, *et al.* 2008. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe⁰/Fe₃O₄ composites prepared by controlled reduction of iron oxides [J]. *Applied Catalysis (B:Environmental)*, 83:131-139
- 杜瑛珣,周明华,雷乐成. 2005. Fenton 处理对氯酚过程中间产物对 Fe³⁺ 的还原作用[J]. *化工学报*, 56(10):1942-1947
- Du Y X, Zhou M H, Lei L C. 2005. Reduction of Fe³⁺ by intermediates during Fenton oxidation of p-chlorophenol [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 56(10):1942-1947 (in Chinese)
- 段冬,吴德礼,马鲁铭. 2010. 新型类 Fenton 催化剂用于酸性红 B 染料废水处理的研究[J]. *环境工程学报*, 4(11): 2413-2418
- Duan D, Wu D L, Ma L M. 2010. Treatment of acid red B wastewater by a novel Fenton-like catalyst [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 4(11): 2413-2418(in Chinese)
- 高真,雷国元,姜成春. 2011. Si-FeOOH 非均相 Fenton 降解活性艳红 MX-5B 的效能研究[J]. *环境科学学报*, 31(4): 765-769
- Gao Z, Lei G Y, Jiang C C, *et al.* 2011. Degradation of reactive red MX-5B by heterogeneous Fenton reaction over Si-FeOOH [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 31(4): 765-769 (in Chinese)
- 顾平,刘奎,杨造燕. 1997. Fenton 试剂处理活性黑 KBR 染料废水研究[J]. *中国给水排水*, 13(6):16-18
- Gu P, Liu K, Yang Z Y. 1997. A study on treatment of active black KBR dyestuff wastewater by Fenton's Reagent [J]. *China Water & Wastewater*, 13(6):16-18 (in Chinese)
- 国家环境保护总局. 2002. 水和废水监测分析方法(第4版)[M]. 北京: 中国环境科学出版社. 365-368
- State Environmental Protection Administration of China. 2002. *Monitoring and Analytic Methods of Water and Wastewater(4th ed)* [M]. Beijing: China Environmental Science Press. 365-368 (in Chinese)
- 何蕊,徐科峰,奚红霞,等. 2003. 均相和非均相 Fenton 型催化剂催化氧化含酚废水[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 31(5): 51-55
- He C, Xu K F, Xi H X, *et al.* 2003. Catalytic oxidation of wastewater containing phenol by homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 31(5): 51-55 (in Chinese)
- He J, Ma W H, He J J, *et al.* 2002. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/α-FeOOH[J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 39: 211-220
- He J, Tao X, Ma W, *et al.* 2002. Heterogeneous photo-Fenton degradation of an azo dye in aqueous H₂O₂/iron oxide dispersions at neutral pH [J]. *Chem Lett*, 31(1):86-87
- Ji X B, Banks C E, Silvester D S. 2007. Electrode kinetic studies of the hydroquinone-benzoquinone system and the reaction between hydroquinone and ammonia in propylene carbonate: application to the indirect electroanalytical sensing of ammonia[J]. *J Phys Chem C*, 111(3): 1496-1504
- Jiang C C, Pang S Y, Ouyang F, *et al.* 2010. A new insight into Fenton and Fenton-like processes for water treatment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1/3):813-817
- 李亚峰,陈萍,吕春华,等. 2006. UV/Fenton 光氧化降解活性艳红染料废水的试验研究[J]. *沈阳建筑大学学报(自然科学版)*, 23(1): 97-100
- Li Y F, Chen P, Lü C H, *et al.* 2006. Experimental study on the degradation of dyeing wastewater by UV/Fenton oxidation process [J]. *Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science)*, 23(1): 97-100 (in Chinese)
- 刘洪涛,徐冠华,朱果逸. 2008. 先进水处理技术研究进展[J]. *水处理技术*, 34(4): 1-7
- Liu H T, Xu G H, Zhu G Y. 2008. Progress of research on advanced water treatment technologies [J]. *Technology of Water Treatment*, 34(4): 1-7(in Chinese)
- Ma J H, Ma W H, Song W J, *et al.* 2006. Fenton degradation of organic pollutants in the presence of low-molecular-weight organic acids: cooperative effect of quinone and visible light [J]. *Environ Sci Technol*, 40(2): 618-624
- Malel E, Mandler D. 2008. Localised electroless deposition of gold nanoparticles using scanning electrochemical microscopy [J]. *Electrochem Soc*, 155:459-467
- 陶长元,丁小红,刘作华,等. 2007. Fenton 类氧化技术处理有机废水的研究进展[J]. *化学研究与应用*, 19(11):1177-1180
- Tao C Y, Ding X H, Liu Z H, *et al.* 2007. Fenton reagents-based AOPs for purification of organic wastewater [J]. *Chemical Research and Application*, 19(11):1177-1180 (in Chinese)
- Yuan B L, Li X T, Li K L, *et al.* 2010. Degradation of dimethyl phthalate (DMP) in aqueous solution by UV/Si-FeOOH/H₂O₂ [J]. *Colloids and Surfaces (A: Physicochemical and Engineering Aspects)*, 379(1/3): 157-162
- Zeng L. 2003. A method for preparing silica-containing iron(III) oxide adsorbents for arsenic removal[J]. *Water Research*, 37: 4351-4358
- 张德莉,黄应平,罗光富,等. 2006. Fenton 及 photo-Fenton 反应研究进展[J]. *环境化学*, 25(2): 121-127
- Zhang D L, Huang Y P, Luo G F, *et al.* 2006. Research progress of Fenton and photo-Fenton reaction [J]. *Environmental Chemistry*, 25(2):121-127 (in Chinese)
- 张瑛洁,马军,宋磊,等. 2009. 树脂负载 Fe³⁺/Cu²⁺ 多相类芬顿降解染料橙黄[J]. *环境科学学报*, 29(7):1419-1425
- Zhang Y J, Ma J, Song L, *et al.* 2009. Degradation of Orange IV dye solution catalyzed by Fe³⁺/Cu²⁺ loaded resin in the presence of H₂O₂ [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 29(7):1419-1425 (in Chinese)
- 钟金汤. 2004. 偶氮染料及其代谢产物的化学结构与毒性关系的回顾与前瞻[J]. *环境与职业医学*, 21(1):58-62
- Zhong J T. 2004. Review of the mutagenicity, carcinogenicity and autoimmunity of azo dyes and their metabolites from the perspective of their structure-activity relationships [J]. *Journal of Environmental & Occupational Medicine*, 21(1):58-62 (in Chinese)