

可见光多相类芬顿降解水中孔雀石绿

张瑛洁^{1,2}, 马 军¹, 姚 军², 赵 吉¹, 陈 雷², 张 亮²

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院 城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心 哈尔滨 150090;

2. 东北电力大学 化学工程学院 吉林 吉林 132012 zhangyingjiejls@yahoo.com.cn)

摘 要: 为强化多相类芬顿反应的速率, 采用可见光辅助树脂载铁($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$)为催化剂催化过氧化氢降解水中孔雀石绿(MG). 结果表明, 可见光能强化 MG 的降解. 探讨初始 pH 值、过氧化氢初始浓度和 MG 初始浓度及叔丁醇等对反应速率的影响. 叔丁醇实验表明羟基自由基和高价态铁在反应中同时存在. 催化剂重复使用表明铁在树脂表面负载比较牢固, 具有较好的稳定性.

关键词: 多相类芬顿; 孔雀石绿; 羟基自由基; 高价铁; 离子交换树脂

中图分类号: TQ032.41

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2010)04-0573-03

Degradation of dye Malachite Green solution over Fe^{III} -loaded resin in the presence of H_2O_2

ZHANG Ying-jie^{1,2}, MA Jun¹, YAO Jun², ZHAO Ji¹, CHEN Lei², ZHANG Liang²

(1. National Engineering Research Center of Urban Water Resources, School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 2. School of Chemical Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012, China zhangyingjiejls@yahoo.com.cn)

Abstract: In order to increase the reaction rate of the heterogeneous Fenton-like, the catalyst $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ was used to catalytically decompose H_2O_2 under visible light for the removal of Malachite Green (MG) in aqueous solution. The effect of initial pH, initial H_2O_2 concentration, initial MG concentration and *t*-butanol on the reaction rate was also discussed. The result shows that the visible light can enhance the degradation of MG. The experiment of *t*-butanol shows that the ferryl iron and hydroxyl radical coexist in the system. Repeated use of catalyst does not decrease the removal rate of MG.

Key words: heterogeneous Fenton-like; Malachite Green; hydroxyl radical; ferryl iron; ion exchange resin

孔雀石绿(Malachite green, MG)属三苯甲烷类染料, 具有高毒素、高残留和致癌、致畸、致突变等副作用, 在水处理中属于难生物降解的有机污染. 近年来, 以高分子聚合物为载体的多相类芬顿表现出优异的催化性能, 并引起广泛关注. 常用的高分子聚合物有 Nafion 离子交换膜^[1-4]或离子交换树脂^[5-6], 在其上负载铁或铁络合物在光照下催化过氧化氢降解染料废水. 本文主要探讨中性条件下的多相类芬顿试剂(Fe^{III} 负载于离子交换

树脂)在可见光下催化过氧化氢降解 MG 的反应动力学, 探讨初始 pH 值、温度、初始过氧化氢浓度、初始染料浓度对催化过氧化氢降解 MG 的动力学影响, 并考察催化剂的重复使用性能, 为该催化剂的实际应用打下良好的基础.

1 实 验

1.1 实验材料及仪器

实验所用药品 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、MG、30% H_2O_2 以及 NaOH 等其他各种试剂均为分析纯. MG 溶液用蒸馏水配置. 实验中树脂采用 D001 大孔阳离子交换树脂(上海争光树脂厂). 水样的 pH 值通过稀 NaOH 和稀 HClO_4 溶液调节.

收稿日期: 2008-08-12.

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06Z306).

作者简介: 张瑛洁(1969—), 女, 博士研究生, 副教授;

马 军(1962—)男, 博士生导师, 长江学者特聘教授.

1.2 催化剂的制备

新树脂预处理步骤为:新树脂先用 4% 的 NaOH 溶液浸泡 5 h,然后用蒸馏水洗至中性,再用 5% 的盐酸浸泡 5 h,最后再用蒸馏水清洗,直至 pH 值约为 6. 上述过程重复 3 次.

催化剂的制备过程为:称量于室温下干燥的树脂 50 mg,置于 50 mL 的锥形瓶中,向其加入 0.1 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 10 mL,将锥形瓶置于恒温振荡器(25 °C,110 r/min)中反应 24 h 后取出,用蒸馏水洗涤催化剂 5 次后将水倒净,此时制备的是 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$. 用等离子发射光谱(ICP,Perkin Elmer Optima 5300)测定溶液中铁离子浓度的变化,得到树脂上铁的负载量为 (100 ± 5) mg/g.

1.3 实验方法

在装有催化剂的锥形瓶中,加入 100 mL 一定浓度的 MG 溶液,使用稀的 NaOH 或 HClO_4 溶液调节所需要的 pH 值. 将锥形瓶置于恒温振荡器中,设定温度. 在恒温水域振荡器上方加装两个 500 W 卤钨灯,钨灯外用水冷却. 加入 1 mL 一定浓度的 H_2O_2 ,反应开始计时,控制振荡器转速约为 110 r/min. 每间隔一段时间取样 1 mL,用于测量目标物的脱色情况和 H_2O_2 的分解情况.

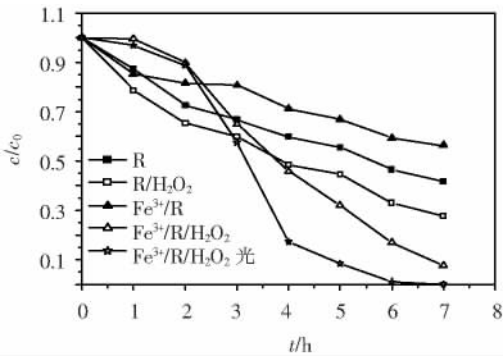
1.4 实验分析方法

MG 的浓度用 UV-4802 UV/Vis 分光光度计测量,特征吸收峰在波长 615 nm 处. H_2O_2 浓度采用钛盐分光光度法加以测量^[7]. 使用 pH S-3C 型 pH 计测量 pH 值.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化剂在可见光下的催化性能

阳离子交换树脂(R)和树脂负载 Fe^{3+} (Fe^{3+}/R)后对 MG 的吸附和氧化能力如图 1 所示. 树脂负载 Fe^{3+} 以后(Fe^{3+}/R)其对 MG 的吸附能力下降,但其分解 H_2O_2 的能力却大大提高. 在



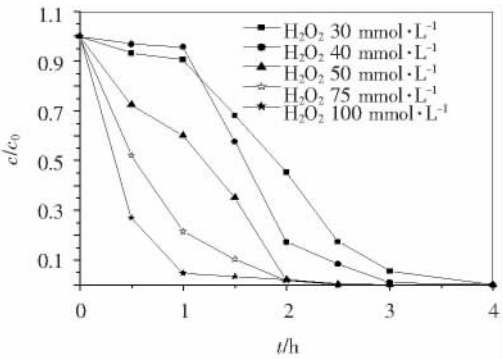
MG 初始浓度:0.5 mmol/L,100 mL; H_2O_2 初始浓度:40 mmol/L; 催化剂:50 mg; 温度:25 °C; 初始 pH:6.0.

图 1 不同条件下降解 MG 的效果

可见光的照射下, Fe^{3+}/R 催化 H_2O_2 的反应速率加快. 在反应 4 h 后, MG 溶液就已经完全脱色.

2.2 过氧化氢初始浓度对 MG 降解的影响

改变 H_2O_2 的初始浓度,可见光下 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化 H_2O_2 降解 MG 的结果如图 2 所示. 表 1 为不同 H_2O_2 初始浓度对应的反应速率常数及线性相关系数. 在一定的浓度范围内, H_2O_2 的初始浓度越高,反应速率常数越大;当 H_2O_2 的浓度大于 75 mmol/L 时,反应速率常数反而减小. 这可能是由于过量的 H_2O_2 将捕获羟基自由基($\cdot\text{OH}$)而使反应的速率常数下降.



MG 初始浓度:0.5 mmol/L,100 mL; 温度:45 °C; 催化剂:50 mg; 初始 pH:6.0.

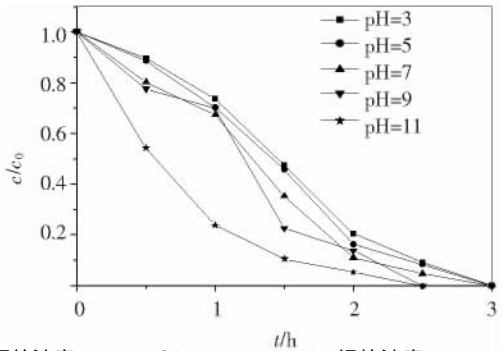
图 2 H_2O_2 初始浓度对降解 MG 的影响

表 1 不同 H_2O_2 初始浓度对应的反应速率常数

初始 H_2O_2 浓度 mmol · L ⁻¹	$\frac{K_{\text{obs}}}{\text{h}^{-1}}$	R^2
30	1.753	0.925
40	1.951	0.972
50	2.699	0.965
75	2.784	0.967
100	2.204	0.944

2.3 初始 pH 值对 MG 降解的影响

初始 pH 值对可见光 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化剂体系催化分解 H_2O_2 降解 MG 的影响如图 3 所示. 随着 pH 的增大, MG 的降解逐渐增强. 当 pH 值为 11 时, MG 与碱溶液反应生成白色沉淀,但总体来看, pH 值对 MG 的去除影响不大.

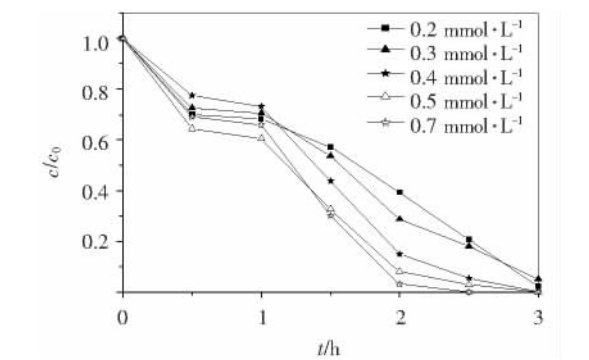


MG 初始浓度:0.5 mmol/L,100 mL; H_2O_2 初始浓度:40 mmol/L; 催化剂:50 mg; 温度:45 °C.

图 3 初始 pH 值对降解 MG 的影响

2.4 MG 初始浓度对 MG 降解的影响

在 H_2O_2 浓度一定的条件下, 改变 MG 的初始浓度, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化 H_2O_2 降解 MG 的结果如图 4 所示. 表 2 为不同 MG 初始浓度对应的反应速率常数及线性相关系数. 可见, 初始 H_2O_2 的浓度越高, 反应速率越快. 反应速率常数与 H_2O_2 的初始浓度具有很好的相关性, 以反应速率常数为纵坐标, 以初始 MG 浓度为横坐标作图得 $y = 1.67x + 0.81$, 相关系数为 $R^2 = 0.977$.



H_2O_2 初始浓度: 40 mmol/L; 催化剂: 50 mg; 温度: 45 $^{\circ}\text{C}$.

图 4 MG 初始浓度对降解 MG 的影响

表 2 不同 MG 初始浓度对应的反应速率常数

初始 H_2O_2 浓度 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	K_{obs} h^{-1}	R^2
0.2	1.231	0.853
0.3	1.272	0.938
0.4	1.386	0.953
0.5	1.664	0.955
0.7	2.016	0.895

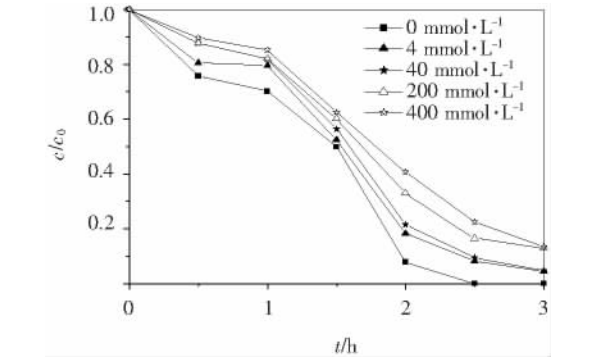
2.5 自由基抑制剂对 MG 降解的影响

在暗反应催化条件下, 叔丁醇对 MG 的降解几乎没有影响. 但在可见光催化的作用下, 叔丁醇对 MG 降解效率的影响非常明显, 如图 5 所示. 加入的叔丁醇的浓度越高, MG 的降解受到抑制的程度越大. 同时, 还可发现在叔丁醇为 400 mmol/L 时, 此浓度的叔丁醇足以抑制体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 但反应速率在 1 h 后反而增大, 这说明体系中存在着其他的反应活性物种, 有可能是高价态铁^[8], 这说明体系中羟基自由基和高价铁同时存在.

2.6 催化剂的稳定性

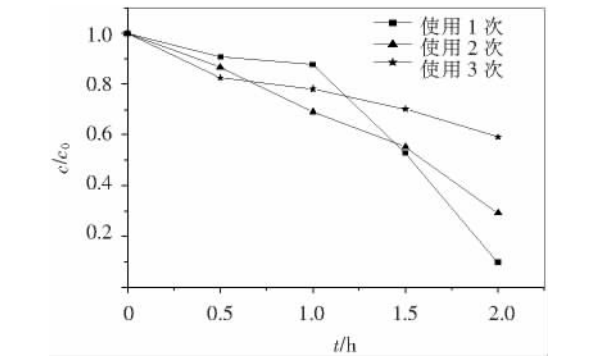
为了考察 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化剂体系的稳定性, 对催化剂进行了重复使用实验. 结果表明, 重复使用 3 次后, 催化效果并没有明显地下降, 如图 6 所示. 这表明实验中铁的负载稳定牢固, 而且催化活性没有明显降低, 但在实验中也发现树脂重复使用

后机械强度下降.



MG 初始浓度: 0.5 mmol/L 100 mL; H_2O_2 初始浓度: 40 mmol/L; 催化剂: 50 mg; 温度: 45 $^{\circ}\text{C}$.

图 5 自由基抑制剂对降解 MG 的影响



MG 初始浓度: 0.5 mmol/L 100 mL; H_2O_2 初始浓度: 40 mmol/L; 催化剂: 50 mg; 温度: 45 $^{\circ}\text{C}$.

图 6 催化剂重复利用对降解 MG 的影响

3 结 论

- 1) 可见光下 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化剂分解 H_2O_2 的能力增强, 反应的活性物种可能是 $\cdot\text{OH}$ 和高价态铁同时共存.
- 2) 随着 pH 值升高, MG 的降解率增大, 但总体影响不大. 在 pH 值 3 ~ 11 的范围内, 都能有效地对 MG 进行降解.
- 3) 在一定范围内, H_2O_2 的初始浓度越高, 反应速率越快.
- 4) 在 H_2O_2 浓度一定的条件下, MG 初始浓度越高, 反应速率越快. 反应速率常数与反应初始浓度 also 具有很好的线性相关性.
- 5) 催化剂 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 重复使用后仍然具有较好的催化活性, 说明铁在树脂表面负载比较牢固, 催化剂具有反复使用的能力.

参考文献:

[1] FERNANDEZ J, BANDARA J, LOPEZ A, et al. Pho-
(下转第 596 页)

参考文献:

- [1] VAN LINT J W C, VAN ZUYLEN H J, TU H. Travel time unreliability on freeways: Why measures based on variance tell only half the story [J]. *Transportation Research Part A* 2008, 42(1): 258 – 277.
- [2] DEEK A H, EMAM E B. New methodology for estimating reliability in transportation networks with degraded link capacities [J]. *Journal of Intelligent Transportation Systems: Technology, Planning and Operations*, 2006, 10(3): 117 – 129.
- [3] SUMALEE A, WATLING D, NAKAYAMA S. Reliable network design problem: Case with stochastic demand and total travel time reliability [J]. *Transportation Research Record*, 2006, 28: 81 – 90.
- [4] CHEN A, YANG H, LO H K, *et al.* A capacity related reliability for transportation networks [J]. *Journal of Advanced Transportation*, 1999, 33(2): 183 – 200.
- [5] CHEN A, YANG H, LO H K, *et al.* Capacity reliability of a road network: an assessment methodology and numerical results [J]. *Transportation Research*, 2002, 36B: 225 – 252.
- [6] LO H K, TUNG Y K. Network with degradable links: capacity analysis and design [J]. *Transportation Research Part B*, 2003, 37: 345 – 363.
- [7] 刘海旭, 蒲云. 基于路段走行时间可靠性的路网容量可靠性 [J]. *西南交通大学学报*, 2004, 39 (5): 573 – 576.
- [8] WILLIAM H K L, HU Shao, AGACHAI S. Modeling impacts of adverse weather conditions on a road network with uncertainties in demand and supply [J]. *Transportation Research Part B*, 2008, 42: 890 – 910.
- [9] 邵春福. 交通规划原理 [M]. 北京: 中国铁道出版社, 2008: 198 – 208.
- [10] 陈晓明, 邵春福, 熊志华. 混合交通信号交叉口的通行能力可靠度 [J]. *中国公路学报*, 2008, 21 (4): 99 – 104.

(编辑 赵丽莹)

(上接第 575 页)

- toassisted Fenton degradation of nonbiodegradable Azo Dye (Orange II) in Fe – free solutions mediated by cation transfer membranes [J]. *Langmuir*, 1999, 15: 185 – 192.
- [2] KIWI J, DENISOV N, GAK Y, *et al.* Catalytic Fe^{3+} clusters and complexes in Nafion active in photo – Fenton processes. High – resolution electron microscopy and femtosecond studies [J]. *Langmuir*, 2002, 18: 9054 – 9066.
- [3] PARRA S, NADTOTECHENKO V, ALBERS P, *et al.* Discoloration of Azo – Dyes at biocompatible pH – values through an Fe – Histidine complex immobilized on Nafion via Fenton – like processes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108: 4439 – 4448.
- [4] PARRA S, HENAO L, MIELCZARSKI E, *et al.* Synthesis, testing, and characterization of a novel Nafion membrane with superior performance in photoassisted immobilized Fenton catalysis [J]. *Langmuir*, 2004, 20: 5621 – 5629.
- [5] CHENG M, MA W, LI J, *et al.* Visible light assisted degradation of dye pollutants over Fe(III) – loaded resin in the presence of H_2O_2 at neutral pH values [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38: 1569 – 1575.
- [6] LV X, XU Y, LV K, *et al.* Photo – assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron(III) – loaded resin in the presence of hydrogen peroxide [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 173: 121 – 127.
- [7] 张瑛洁, 马军, 张亮, 等. 钛盐分光光度法测定酸性染料体系中的过氧化氢 [J]. *工业水处理*, 2008, 28 (11): 72 – 74.
- [8] ENSING B, BUDA F, BAERENDS E J. Fenton – like chemistry in water: Oxidation catalysis by Fe (III) and H_2O_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2003, 107: 5722 – 5731.

(编辑 刘 彤)