

# 树脂负载高价铁催化 $H_2O_2$ 降解橙黄 IV

张瑛洁<sup>1,2</sup>, 马 军<sup>1</sup>, 赵 吉<sup>1</sup>, 柳旭升<sup>1</sup>, 宋 磊<sup>2</sup>, 吴培瑛<sup>2</sup>

(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 zhangyingjiejs@yahoo.com.cn)

**摘 要:** 为提高多相类芬顿反应的速率, 采用高价铁氧化合物( $Fe^{IV}F=O/R$ )为催化剂, 强化  $H_2O_2$  分解降解橙黄 IV. 探讨初始 pH 值、温度、过氧化氢初始浓度和橙黄 IV 初始浓度等对反应速率的影响. 结果表明: 随着 pH 值升高, 橙黄 IV 降解率下降. 在 pH 值 3~10 的范围内, 能有效地对橙黄 IV 进行降解. 催化  $H_2O_2$  降解橙黄 IV 的反应遵循一级反应动力学, 反应活化能为 59.94 kJ/mol. 反应速率常数与  $H_2O_2$  的初始浓度及与橙黄 IV 初始浓度都具有很好的正相关性. 催化剂重复使用表明铁在树脂表面负载比较牢固, 具有较好的稳定性和耐用性.

**关键词:** 多相类芬顿; 橙黄 IV; 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)04-0576-04

## Degradation of dye Orange IV solution over $Fe^{IV}$ -loaded resin in the presence of $H_2O_2$

ZHANG Ying-jie<sup>1,2</sup>, MA Jun<sup>1</sup>, ZHAO Ji<sup>1</sup>, LIU Xu-sheng<sup>1</sup>, SONG Lei<sup>2</sup>, WU Pei-ying<sup>2</sup>

(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 zhangyingjiejs@yahoo.com.cn)

**Abstract:** In order to increase the reaction rate of the heterogeneous Fenton-like, the catalyst  $Fe^{IV}F=O/R$  was used to catalytically decompose  $H_2O_2$  for the removal of Orange IV in aqueous solution. The effect of initial pH, temperature, initial  $H_2O_2$  concentration and initial Orange IV concentration on the reaction rate was discussed. It is found that the reaction rate decreases with the increase of pH. The degradation of Orange IV can be effective at pH range of 3-10. This reaction follows pseudo-first-order kinetics. The activation energy for  $Fe^{IV}F/R$  catalyzed oxidation of Orange IV is determined to be 59.94 kJ/mol. The reaction rate is positively proportional to initial  $H_2O_2$  concentration and initial Orange IV concentration respectively. Repeated use of catalyst does not decrease the removal rate of Orange IV.

**Key words:** heterogeneous Fenton-like; Orange IV; hydroxyl radical; ferryl ion; ion exchange resin

近年来,多相类芬顿氧化技术作为典型的高级氧化处理方法,引起广泛关注.多相类 Fenton 与均相类 Fenton 相比,其最主要的特点就是避免了  $Fe(OH)_3$  沉淀的产生,催化剂可以循环使用,但是其反应速率比均相反应速率慢.为此,常引入

紫外或是可见光辐射,协同催化,提高 Fenton 反应的速率<sup>[1-9]</sup>.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<sup>[10]</sup>.Nafion 离子交换膜<sup>[1-5]</sup>或离子交换树脂<sup>[6-9]</sup>常被用来当作载体,负载铁或铁络合物在光照下处理染料和苯酚废水.本文把高价态铁( $Fe^{IV}F=O$ )负载在阳离子交换树脂(R)上制备高铁催化剂( $Fe^{IV}F=O/R$ ),主要探讨初始 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橙黄 IV 的动力学影响,并考察催化剂的重复使用性能,为该催化

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.

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  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、NaF、橙黄 IV、30%  $H_2O_2$  以及 HCl 等其他各种试剂均为分析纯。橙黄 IV 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。

### 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 NaF 溶液和 0.1 mol/L 的  $Fe(NO_3)_3$  溶液各 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  $Fe^{III}F/R$ 。然后,加入 15 mmol/L 的  $H_2O_2$  溶液 30 mL,仍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,湿态贮存备用,这时制备得到  $Fe^{IV}F = O/R$ 。用等离子发射光谱(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,将蒸馏水倒净,加入 40 mL 一定浓度的橙黄 IV 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。此时加入 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

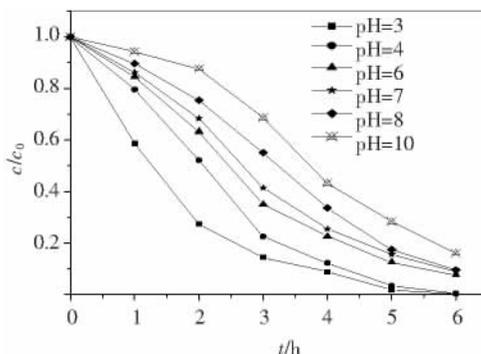
橙黄 IV 的浓度用 UV-4802 UV/Vis 分光光度计测量,特征吸收峰在波长 440 nm 处。 $H_2O_2$  浓度采用钛盐分光光度法加以测量<sup>[1]</sup>。使用 pHS-3C 型 pH 计测量 pH 值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 初始 pH 值对橙黄 IV 降解的影响

橙黄 IV 可以作为一种酸碱指示剂,当 pH 低于 3 时,其颜色逐渐变红。pH 值对  $Fe^{IV}F = O/R$  催

化剂体系催化分解  $H_2O_2$  降解橙黄 IV 的影响如图 1 所示。随着 pH 的增大,橙黄 IV 降解逐渐下降。但是即使在碱性条件下(pH = 10),体系对目标物的降解 6 h 仍然可以达到 80%。Parra 等<sup>[3-4]</sup>在 Nafion 膜负载铁或铁络合物的多相类 Fenton 反应中发现了相同的规律,即随着 pH 值的增加,染料的初始降解率下降。

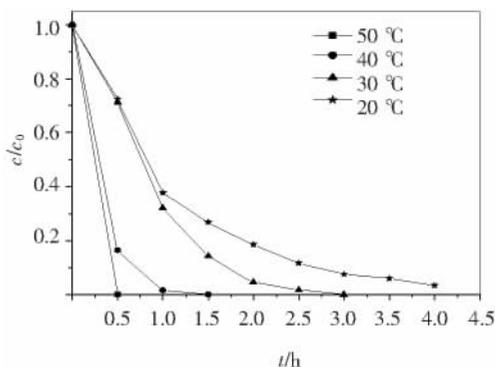


橙黄 IV 初始浓度:0.5 mmol/L;  $H_2O_2$  初始浓度:15 mmol/L; 催化剂:50 mg; 温度:20 °C。

图 1 初始 pH 值对降解橙黄 IV 的影响

### 2.2 温度对橙黄 IV 降解的影响

不同温度下,  $Fe^{IV}F = O/R$  催化分解  $H_2O_2$  降解橙黄 IV 如图 2 所示。50 °C 时,30 min 即可完成对橙黄 IV 全部降解。随温度增加,反应速率加快,符合一级反应动力学方程。以  $\ln K_{obs}$  对  $1/T$  作图,如图 3 所示,反应的活化能为 59.94 kJ/mol。



橙黄 IV 初始浓度:0.5 mmol/L;  $H_2O_2$  初始浓度:15 mmol/L; 催化剂:50 mg; 初始 pH:3.6。

图 2 温度对降解橙黄 IV 的影响

### 2.3 过氧化氢初始浓度对橙黄 IV 降解的影响

改变过氧化氢的初始浓度,  $Fe^{IV}F = O/R$  催化  $H_2O_2$  降解橙黄 IV 的结果如图 4 所示。表 1 为不同过氧化氢初始浓度对应的反应速率常数及线性相关系数。可见,过氧化氢的初始浓度越高,反应速率越快。反应速率常数与过氧化氢的初始浓度具有很好的相关性,以反应速率常数为纵坐标,以初始过氧化氢浓度为横坐标作图得  $y = 0.0082x + 0.299$ , 相关系数

为  $R^2 = 0.995$ .

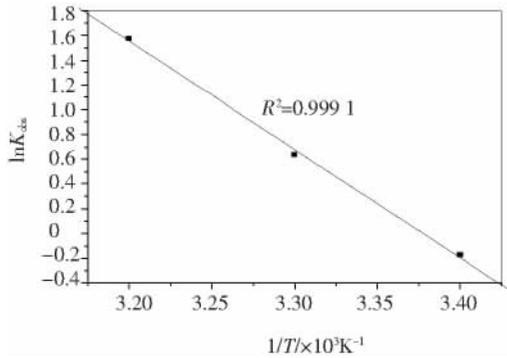
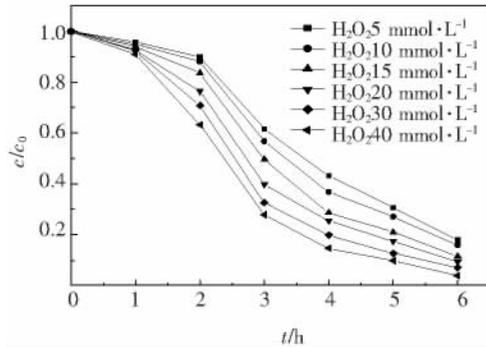


图3 阿伦尼乌斯曲线



橙黄 IV 初始浓度: 0.5 mmol/L; 温度: 20 °C; 催化剂: 50 mg; 初始 pH: 3.6.

图4 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初始浓度对降解橙黄 IV 的影响

表1 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初始浓度对应的反应速率常数

初始 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度 mmol · L <sup>-1</sup>	$K_{obs}$ h <sup>-1</sup>	$R^2$
5	0.342	0.982
10	0.368	0.987
15	0.433	0.989
20	0.466	0.993
30	0.530	0.995
40	0.632	0.993

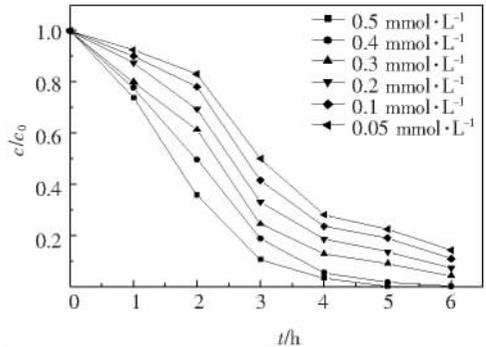
### 2.4 橙黄 IV 初始浓度对橙黄 IV 降解的影响

在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度一定的条件下, 改变橙黄 IV 的初始浓度,  $Fe^{IV}F = O/R$  催化过氧化氢降解橙黄 IV 的结果如图 5 所示. 表 2 为不同橙黄 IV 初始浓度对应的反应速率常数及线性相关系数. 可见, 初始过氧化氢的浓度越高, 反应速率越快. 反应速率常数与过氧化氢的初始浓度具有很好的相关性, 以反应速率常数为纵坐标, 以初始橙黄 IV 浓度为横坐标作图得  $y = 1.583x + 0.261$ , 相关系数为  $R^2 = 0.916$ .

### 2.5 催化剂的稳定性

为了考察  $Fe^{IV}F = O/R$  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 6 次后, 催化效果并没有明显的下降, 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.

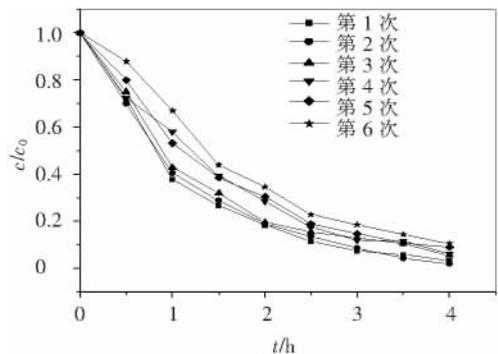


H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初始浓度: 15 mmol/L; 催化剂: 50 mg; 温度: 50 °C; 初始 pH: 3.6.

图5 橙黄 IV 初始浓度对降解橙黄 IV 的影响

表2 不同橙黄 IV 初始浓度对应的反应速率常数

初始橙黄 IV 浓度 mmol · L <sup>-1</sup>	$K_{obs}$ h <sup>-1</sup>	$R^2$
0.5	1.064	0.994
0.4	1.013	0.986
0.3	0.604	0.992
0.2	0.511	0.993
0.1	0.440	0.989
0.05	0.397	0.988



橙黄 IV 初始浓度: 0.5 mmol/L; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初始浓度: 15 mmol/L; 催化剂: 50 mg; 温度: 20 °C; 初始 pH: 3.6.

图6 催化剂重复利用对降解橙黄 IV 的影响

## 3 结论

1) 随着 pH 值升高, 染料初始降解率下降. 在 pH 值 3 ~ 10 的范围内, 能有效地对橙黄 IV 进行降解.

2) 温度升高, 反应速率加快, 该反应符合一级反应动力学方程, 反应的活化能为 59.94 kJ/mol.

3) 过氧化氢的初始浓度越高, 反应速率越快. 反应速率常数与过氧化氢的初始浓度具有很好的相关性. 以反应速率常数为纵坐标, 以初始过

氧化氢浓度为横坐标作图得  $y = 0.0082x + 0.299$ , 相关系数为  $R^2 = 0.995$ .

4) 在过氧化氢浓度一定的条件下, 橙黄 IV 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也具有很好的线性相关性. 以反应速率常数为纵坐标, 以初始橙黄 IV 浓度为横坐标作图得  $y = 1.583x + 0.261$ , 相关系数为  $R^2 = 0.916$ .

5)  $Fe^{IV}F = O/R$  催化剂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.* Photoassisted 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] DHANANJEYAN M R, KIWI J, ALBERS P, *et al.* Photo-assisted immobilized Fenton degradation up to pH 8 of azo dye orange II mediated by  $Fe^{3+}$ /Nafion/glassfibers [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2001, 84: 3433 - 3445.
- [6] 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.
- [7] LIOU R M, CHEN S H, HUNG M Y, *et al.* Fe(III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2005, 59: 117 - 125.
- [8] 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.
- [9] 高冠道, 陈金龙, 费正皓, 等. 超高交联树脂催化剂对水溶液中孔雀绿的催化降解研究 [J]. *高分子学报*, 2006, 1: 113 - 116.
- [10] TSUCHIDA E. *Macromolecular - Metal Complexes: Dynamic Interactions and Electronic Processes* [M]. New York: VCH, 1991.
- [11] 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.

(编辑 刘彤)