

张瑛洁, 马军, 宋磊, 等. 2009. 树脂负载 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 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 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ loaded resin in the presence of H_2O_2 [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29 (7): 1419 - 1425

树脂负载 $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 多相类芬顿降解染料橙黄

张瑛洁^{1,2}, 马军^{2,*}, 宋磊¹, 柳旭升², 赵吉², 吴培瑛¹

1. 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012

2. 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

收稿日期: 2008-12-21 录用日期: 2009-05-22

摘要: 制备了新型多相类 Fenton 催化剂 ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R (Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 同时负载于离子交换树脂), 以橙黄 IV 为研究对象, 探讨了初始过氧化氢浓度、橙黄 IV 浓度、催化剂量、初始 pH 值及温度等因素对催化反应速率的影响, 并对该催化剂重复使用性能进行测试. 研究表明, 该催化剂 ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R 与 Fe^{3+} /R 相比表现出更好的催化过氧化氢分解的活性, 使橙黄 IV 的降解率提高 10%; 催化过氧化氢氧化橙黄 IV 的反应遵循假一级反应动力学, 反应活化能为 $10.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 催化剂表现出良好的重复使用性能, Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 在树脂表面负载比较牢固, 具有较好的稳定性和耐用性. 同时, 电子顺磁共振 (EPR) 测试结果表明, Cu^{2+} 的掺杂能有效地促进 $\text{OH} \cdot$ 的产生; X 射线光电子能谱 (XPS) 测试结果表明, 反应过程中存在高价态铁物种. 因此, 在该体系反应过程中产生的活性物种是 $\text{OH} \cdot$ 和高价态铁同时共存.

关键词: 类 Fenton; 橙黄 IV; 羟基自由基; 高价铁; 离子交换树脂

文章编号: 0253-2468 (2009) 07-1419-07

中图分类号: X703

文献标识码: A

Degradation of Orange IV dye solution catalyzed by $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ loaded resin in the presence of H_2O_2

ZHANG Yingjie^{1,2}, MA Jun^{2,*}, SONG Lei¹, LIU Xusheng², ZHAO Ji², WU Peiying¹

1. School of Chemical Engineering, Northeast Dianli University, Jilin 132012

2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin 150090

Received 21 December 2008;

accepted 22 May 2009

Abstract: A new heterogeneous catalyst, $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ /R where Fe^{3+} and Cu^{2+} were exchanged into cationic exchange resin D001 (R), was prepared which had a better catalytic reactivity to decompose H_2O_2 than Fe^{3+} /R. The removal rate of Orange IV increased 10% with this catalyst compared with Fe^{3+} /R. The effect of the initial concentration of H_2O_2 , the initial dye concentration, the catalyst dosage, the initial pH and temperature on the reaction rate constant was also studied. The reaction follows pseudo-first-order kinetics. The activation energy for $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ /R catalyzed oxidation of the dye was determined to be $10.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Repeated use of catalyst did not decrease the removal rate of Orange IV. EPR (electron paramagnetic resonance) showed that the addition of Cu^{2+} into the catalyst of Fe^{3+} /R could effectively enhance the formation of $\text{OH} \cdot$. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) measurements showed that a ferryl species was formed during the reaction. So the reactive intermediates for this reaction were both $\text{OH} \cdot$ and ferryl species.

Keywords: Fenton-like; Orange IV; hydroxyl radical; ferryl; ion exchange resin

1 引言 (Introduction)

染料废水是我国目前几种难治理的废水之一, 具有种类多、有机污染物含量高、水质成分复杂、色

度深和毒性大等特点. 随着染料和印染工业的迅速发展, 染料污水排放量逐渐增加, 对环境的危害日趋严重. 近年来, 光助多相类 Fenton 作为一种高级氧化技术已经应用于染料废水的处理. 已有学者报

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (No. 2006AA06Z306)

Supported by the Hi-Tech Research and Development Program of China (No. 2006AA06Z306)

作者简介: 张瑛洁 (1969—), 女, 博士研究生, E-mail: zhangyingjiejls@yahoo.com.cn; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: majun@hit.edu.cn

Biography: ZHANG Yingjie (1969—), female, Ph. D. candidate, E-mail: zhangyingjiejls@yahoo.com.cn; * Corresponding author, E-mail: majun@hit.edu.cn

道了用 Nafion 离子交换膜负载铁或铁络合物在光照下对染料废水进行处理 (Fernandez *et al*, 1999; Kiwi *et al*, 2002; Parra *et al*, 2004a; 2004b; Dhananjeyan *et al*, 2001); 也有学者研究了用离子交换树脂负载铁在光照下处理染料和苯酚废水 (Cheng *et al*, 2004; Liou *et al*, 2005; 高冠道等, 2006; Lü *et al*, 2005). 离子交换膜 (树脂) 是高分子聚合物, 对铁具有很强的络合作用, 表现出许多与其单体不同的性质 (Tsuchida, 1991). 多相类 Fenton 与均相类 Fenton 相比, 其最主要的特点是避免了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的产生, 催化剂可循环使用, 但其反应速率比均相反应速率慢, 为加快多相类 Fenton 氧化反应的反应速度, 本文采用 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 共同负载到离子交换树脂上的双金属负载类 Fenton 体系, 研究 Cu^{2+} 的掺杂对多相类 Fenton 氧化体系反应速度的影响, 并考察该催化剂催化过氧化氢对橙黄 IV 的降解动力学及反应机理.

2 实验材料与方法 (Materials and methods)

2.1 实验材料及仪器

实验所用药品 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaF 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、橙黄 IV、30% H_2O_2 以及 HCl 等各种试剂均为分析纯. 5, 5-二甲基-1-吡咯啉- n -氮氧化物 (DMPO, Sigma-Aldrich) 作为 EPR 实验中的自由基捕获剂; 超纯水来自 Milli-Q ($18.3\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) 系统, 用于药品配置和 EPR 实验; 橙黄 IV 溶液用蒸馏水配置; 实验中的树脂采用 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 HCl 溶液调节.

2.2 催化剂的制备

为了去除新树脂中的杂质并且活化树脂, 必须对其进行预处理. 步骤为: 新树脂先用质量分数为 4% NaOH 溶液浸泡 5 h, 然后用蒸馏水洗至中性; 再用 5% HCl 浸泡 5 h, 最后用蒸馏水清洗, 直至 pH 值约为中性. 将上述过程重复 3 次.

催化剂的制备过程为: 室温下称取干燥的树脂 50 mg, 放入 200 mL 锥形瓶内, 向锥形瓶加入 10 mL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液和 20 mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液; 将锥形瓶放入空气浴恒温振荡器 (25°C , $110\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$) 中反应 12 h 后取出, 用蒸馏水洗涤催化剂 5 次后将水倒净, 湿态贮存备用. 用等离子发射光谱 (ICP, Perkin Elmer Optima 5300 DV Inductively Coupled Plasma Optical Emission

Spectrometry) 测定溶液中铁离子浓度的变化, 得到 1g 树脂上铁的负载量为 $(100 \pm 5)\text{mg}$

2.3 实验方法

在装有催化剂的锥形瓶中, 将蒸馏水倒净后加入 30 mL 一定浓度的橙黄 IV 溶液, 使用稀 NaOH 或 HCl 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 $110\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$. 每间隔一段时间取样 1 mL, 用于测量目标物的降解情况.

2.4 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. 使用 pHS-3C 型 pH 计测量 pH 值. 用 X 射线光电子能谱 (XPS) 测定树脂上铁的价态的变化, 仪器为美国物理电子 PHI 5700 ESCA System 电子能谱仪, 采用双阳极 Mg K α 射线作为辐射源, 用 C1s 285.0 eV 作内标.

用 DMPO 自旋捕捉方法直接测定羟基自由基, 仪器为德国布鲁克公司 A200S-9.5/12 型电子顺磁共振波谱仪 (ESR), 仪器条件中心场强为 3512 G; 扫描宽度为 100 G, 微波频率为 9.84 GHz, 功率为 2.27 mW, 倍增器放大倍数 1.42×10^4 , 扫描 5 次的加权平均值作为最终记录结果.

3 结果 (Results)

3.1 催化剂的制备及影响因素研究

3.1.1 铜铁不同比例对橙黄 IV 降解的影响 在橙黄 IV 初始浓度: $0.4\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; H_2O_2 初始浓度: $15\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 催化剂量: 50 mg; 温度: 22°C ; 初始 pH: 4.2 的条件下, 改变催化剂中负载的铜和铁的摩尔比, 其对橙黄 IV 降解的影响如图 1 所示. 从图 1 可

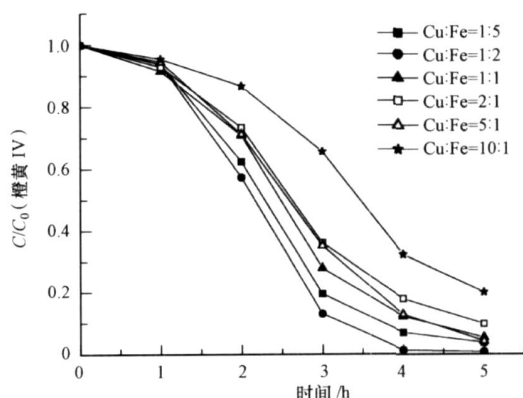


图 1 不同影响因素对橙黄 IV 降解的影响

Fig 1 Different effective factors on the degradation of Orange IV

以看出,随着铜离子浓度的增加,即铜和铁的物质的量比由 1:1 增大为 10:1 时,橙黄 IV 的降解率降低;而随着铁离子浓度增加,即比当铜和铁比例由 1:2 增大为 1:5 时,降解率降低.这就说明在多相类 Fenton 体系中,少量的铜的掺杂能提高橙黄 IV 的降解效果.当铜和铁物质的量比为 1:2 时,橙黄 IV 的降解效果最好.

3.1.2 铜和铁负载顺序对橙黄 IV 降解的影响 在橙黄 IV 初始浓度: $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; H_2O_2 初始浓度: $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 催化剂量: 50 mg ; 温度: $23\text{ }^\circ\text{C}$; 初始 pH: 4.2; 在铜和铁的摩尔比为 1:2 的条件下,考察铜和铁的负载顺序对橙黄 IV 降解效果的影响,结果如图 2 所示.由图 2 可知,先负载铜或先负载铁制备的催化剂都没有铜铁同时负载的效果好.这可能是由于先负载铜而导致催化剂的主要成分是铜,导致催化效果反而降低;当先负载铁时,铜离子将很难负载其上,因为二价铜离子与树脂的结合能力要小于 3 价铁离子与树脂的结合能力.而当铜铁同时负载时其催化效果最好,在反应进行 3 h 时,橙黄 IV 的降解率能提高 30%.

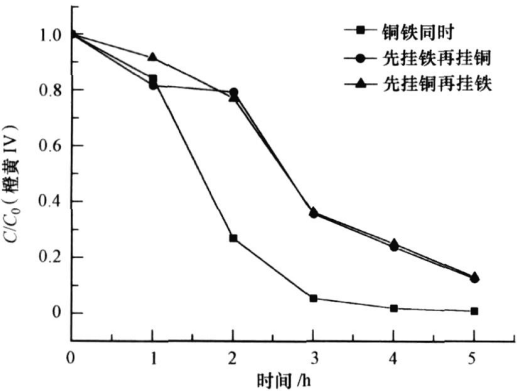


图 2 铜和铁负载顺序对橙黄 IV 降解的影响

Fig. 2 Effect of the order of Fe and Cu loading on degradation of Orange IV

3.1.3 不同催化剂对橙黄 IV 降解效果的影响 在橙黄 IV 初始浓度: $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; H_2O_2 初始浓度: $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 催化剂量: 50 mg ; 温度: $21\text{ }^\circ\text{C}$; 初始 pH: 4.3; 铜铁物质的量比为 1:2; 铜和铁同时负载的条件下,考察了 $(\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+})/\text{R}$ 、 Fe^{3+}/R 及 Cu^{2+}/R 催化过氧化氢处理橙黄 IV 的效果 (图 3). 橙黄 IV 是阴离子染料,树脂对其吸附率很低,在实验时间内树脂对橙黄 IV 的吸附率仅为 0.24%,因此,橙黄 IV 的降解主要是由于氧化而引起的.从图 3 可以看出,

橙黄 IV 的降解率由大到小依次是 $(\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+})/\text{R} > \text{Fe}^{3+}/\text{R} > \text{Cu}^{2+}/\text{R}$. 掺杂了 Cu^{2+} 的类 Fenton 比普通类 Fenton 体系降解效果要好,橙黄 IV 的降解率提高了 10%,说明 Cu^{2+} 的加入确实强化了类 Fenton 反应.这是由于 Cu^{2+} 能促进电子转移,从而加强橙黄 IV 的降解效果.

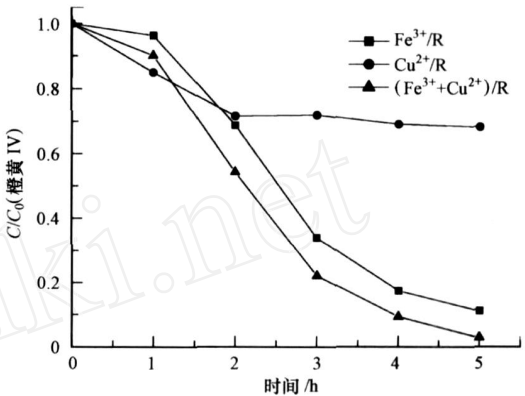


图 3 不同类型催化剂对过氧化氢降低橙黄 IV 降解的影响

Fig. 3 Effects of different catalysts on the degradation of Orange IV

3.2 不同条件下橙黄 IV 的降解动力学研究

3.2.1 过氧化氢初始浓度对橙黄 IV 降解的影响

在橙黄 IV 初始浓度: $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 催化剂量: 50 mg ; 温度: $23\text{ }^\circ\text{C}$; 初始 pH: 4.4 的条件下,考查了过氧化氢初始浓度对橙黄 IV 降解效果的影响,结果见图 4.从图 4 可以看出,当过氧化氢浓度大于 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随着过氧化氢浓度的增加,橙黄 IV 的降解率反而下降.在本实验条件下,最佳的过氧化氢浓度是 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.不同初始过氧化氢浓度下的反应速率常数见表 1.

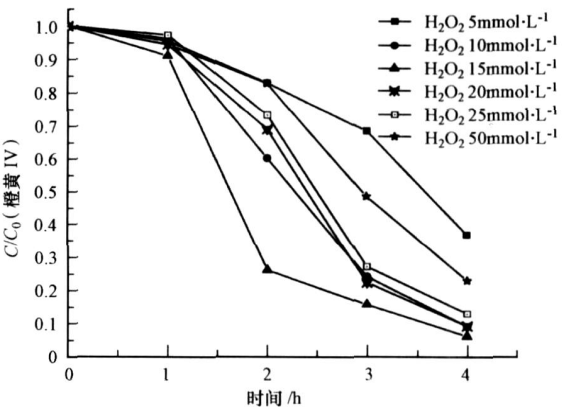


图 4 过氧化氢初始浓度对橙黄 IV 降解的影响

Fig. 4 Effect of initial concentration of H_2O_2 on the degradation of Orange IV

表 1 H₂O₂初始浓度对应的反应速率常数

Table 1 Reaction rate constant at different concentrations of H ₂ O ₂		
初始浓度 / (mmol·L ⁻¹)	K _{obs} / h ⁻¹	R ²
5	0.305	0.937
10	0.797	0.989
15	0.862	0.988
20	0.478	0.960
25	0.704	0.980
50	0.811	0.979

3.2.2 初始 pH 对橙黄 IV 降解的影响 在橙黄 IV 初始浓度 0.4 mmol·L⁻¹; H₂O₂ 初始浓度: 15 mmol·L⁻¹; 催化剂量: 50 mg; 温度: 24 °C 的条件下, 初始 pH 对橙黄 IV 降解效果的影响如图 5 所示. 由图 5 可知, 随着初始 pH 值从 3.1 到 10.7, 橙黄 IV 的降解率在初始反应阶段差别很大, 但随着反应时间的延长, 差别逐渐减小. 在不同 pH 值条件下的反应速率常数见表 2 由表 2 可知, 当 pH 值为 10.7 时, 橙黄 IV 仍能有效地降解, 反应过程中没有发现铁的溶出. 在均相类 Fenton 反应中, 其最佳的 pH 值为 2~3. pH 值过高, 会导致铁离子的沉淀, 而过低的 pH 值使 Fe³⁺ 很难被还原为 Fe²⁺, 这样对所处理的废水 pH 值要求比较苛刻.

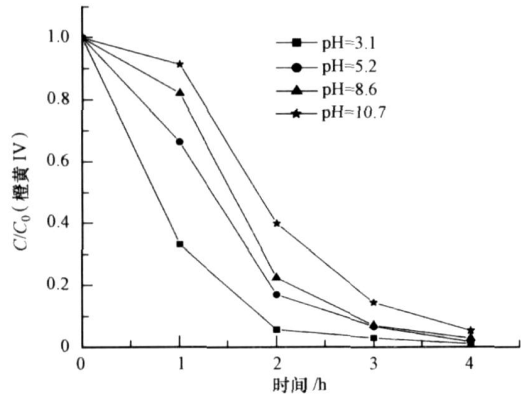


图 5 初始 pH 对橙黄 IV 降解的影响

Fig 5 Effect of initial pH on the degradation of Orange IV

表 2 不同初始 pH 对应的反应速率常数

Table 2 Reaction rate constant at different pH		
pH	K _{obs} / h ⁻¹	R ²
3.1	1.115	0.981
5.2	1.197	0.997
8.6	1.129	0.997
10.7	0.958	0.998

3.2.3 温度对橙黄 IV 降解的影响 在橙黄 IV 初始浓度 0.4 mmol·L⁻¹; H₂O₂ 初始浓度: 15 mmol·L⁻¹; 催化剂量: 50 mg; 初始 pH: 4.9 的条件下, 温度对橙黄 IV 降解效果的影响如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 随着温度的增加, 反应速率加快, 反应符合假一级反应动力学方程. 以 lnK_{obs} 对 1/T 作图, 如图 7 所示, 反应的活化能为 10.71 kJ·mol⁻¹.

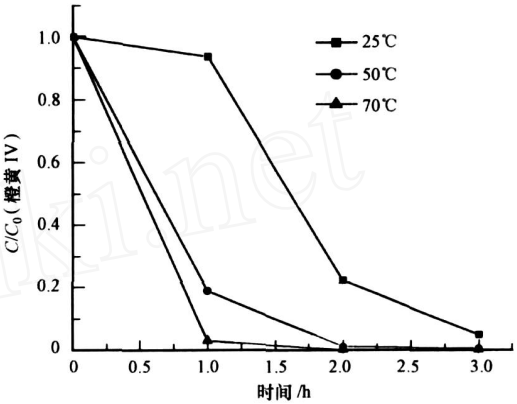


图 6 温度对橙黄 IV 降解的影响

Fig. 6 Effect of temperature on the degradation of Orange IV

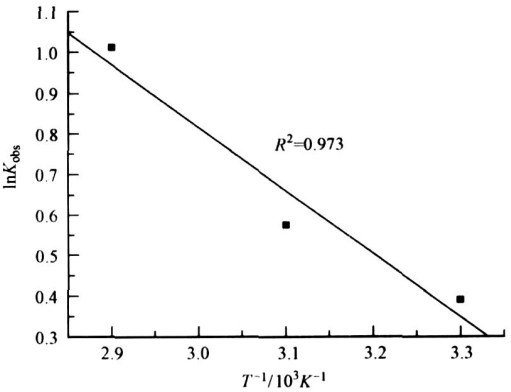


图 7 催化氧化橙黄 IV 的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 7 Arrhenius plot for the oxidation of Orange IV

3.2.4 橙黄 IV 初始浓度对橙黄 IV 降解的影响 在 H₂O₂ 初始浓度: 15 mmol·L⁻¹; 催化剂量: 50 mg; 温度: 25 °C; 初始 pH: 4.0 的条件下, 改变橙黄 IV 的初始浓度, (Fe³⁺ + Cu²⁺)/R 催化过氧化氢降解橙黄 IV 的结果如图 8 所示. 表 3 为不同橙黄 IV 初始浓度催化反应速率常数及可决系数. 由图 8 和表 3 可见, 初始橙黄 IV 的浓度越高, 反应速率越快. 反应速率常数与反应的初始浓度具有很好的线性关系, 以反应速率常数为纵坐标, 初始反应浓度为横坐标作图, 如图 9 所示.

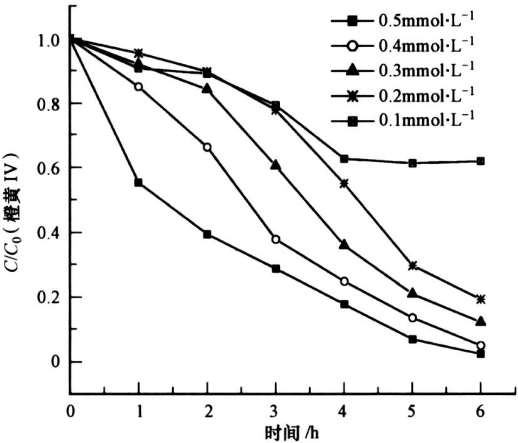


图 8 橙黄 IV 初始浓度对橙黄 IV 降解的影响

Fig 8 Effect of initial concentration of dye on the degradation of Orange IV

表 3 不同橙黄 IV 初始浓度时的反应速率常数

Table 3 Reaction rate constant at different concentrations of Orange IV

初始浓度 / (mmol·L ⁻¹)	$K_{\text{obs}} / \text{h}^{-1}$	R^2
0.5	0.611	0.966
0.4	0.553	0.981
0.3	0.423	0.979
0.2	0.334	0.955
0.1	0.093	0.935

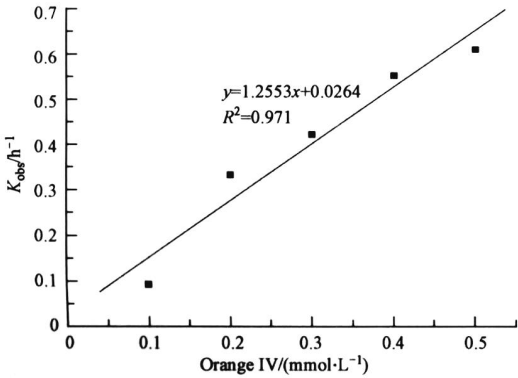


图 9 橙黄 IV 初始浓度与反应速率常数的相关性

Fig 9 Relationship between initial concentration of Orange IV and reaction rate constant

3.2.5 催化剂投量对橙黄 IV 降解的影响 在橙黄 IV 初始浓度: $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; H_2O_2 初始浓度: $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 温度: 21°C ; 初始 pH: 4.5 的条件下, 考察了催化剂的用量对催化过氧化氢反应的影响, 如图 10 所示. 从图 10 可以看出, 催化剂投量为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 2 h 后橙黄 IV 降解率为 17%; 提高催化剂投量至 $3.3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 2 h 后橙黄 IV 降解率为

94%, 可见增加催化剂量明显地加快了反应速度. 这是由于增大催化剂的投加量, 意味着提供了更大的反应界面, 橙黄 IV 降解效果因此会有所提高.

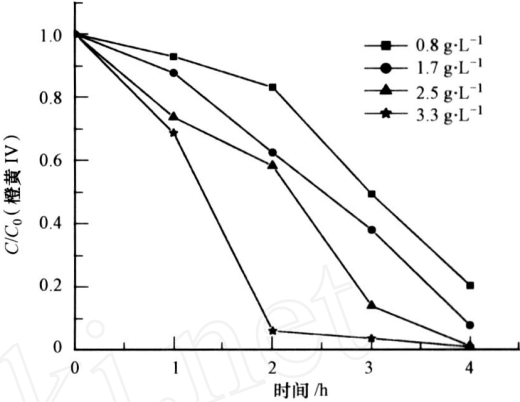


图 10 催化剂投量对橙黄 IV 降解的影响

Fig 10 Effect of catalyst dosage on the degradation of Orange IV

3.3 催化剂反复使用对降解效率的影响

催化剂的使用寿命是催化剂能否被推广使用的一个重要因素. 本文考察了 $(\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+})/\text{R}$ 催化剂的重复使用情况, 在橙黄 IV 初始浓度: $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; H_2O_2 初始浓度: $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; 催化剂量: 50 mg ; 温度: 24°C ; 初始 pH: 4.6 的条件下, 结果见图 11. 由图 11 可知, 将 $(\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+})/\text{R}$ 催化过氧化氢降解橙黄 IV 连续运行 5 h, 橙黄 IV 的降解率达到 98.5%; 重复进行了 3 次连续性实验, 催化剂仍然显示出较好的催化活性和稳定性, 橙黄 IV 的降解率一直保持在 80% 以上. 这表明 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 在树脂表面上负载比较牢固, 所制备的催化剂具有重复使用的能力.

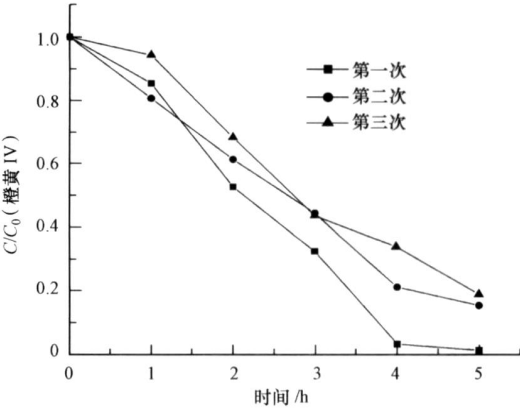


图 11 催化剂反复使用对橙黄 IV 降解的影响

Fig 11 Effect of repeated use of the $(\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+})/\text{R}$ catalyst on the degradation of Orange IV

3.4 反应机理推断

在橙黄 IV 初始浓度: $0.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; H_2O_2 初始浓度: $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; 温度: $20\text{ }^\circ\text{C}$; 初始 pH: 3.6; DMPO 浓度: $80\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下, 催化剂 ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R 和 Fe^{3+} /R 催化过氧化氢降解橙黄 IV 的 DMPO-OH 图谱如图 12 所示. 从图 12 可以看出, 在相同的测试条件下, ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R 催化分解过氧化氢的能力强, 其 OH 的信号明显强于 Fe^{3+} /R, 这可能是由于 Cu^{2+} 强化了中间态络合物 Fe-OOH /R 的电子传递. Strlic 等 (2003) 也发现 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 共存条件下中性类 Fenton 反应被强化, 这也说明 OH $\cdot$ 是反应的主要活性物种.

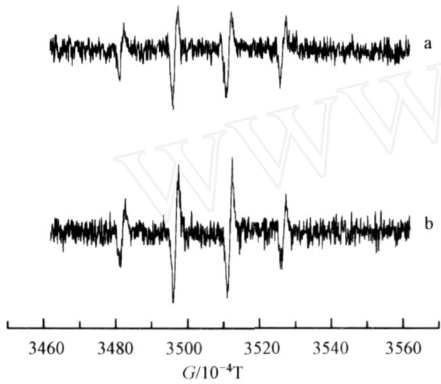


图 12 不同催化剂催化降解橙黄 IV 过程中 DMPO - OH 的 EPR 图谱 (a Fe^{3+} /R; b ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R)

Fig 12 EPR spectra of DMPO-OH $\cdot$ for the degradation of Orange IV by different catalysts (a Fe^{3+} /R; b ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R)

在 ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R 催化 H_2O_2 氧化橙黄 IV 的过程中, 测量了催化剂 ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R 在不同时刻的 XPS 光电子能谱, 结果如图 13 所示. 由图 13 可知, 在反应前催化剂 Fe ($2\text{P}_{3/2}$) 区的键能为 712.75 eV (曲线 a); 反应 1 h 后, 其 Fe ($2\text{P}_{3/2}$) 区的键能为 713.25 eV (曲线 b), 这表明有高价态的铁氧化物生成, 有可能是 $\text{Fe}(\text{IV})$; 反应结束时 4 h 后, 其 Fe ($2\text{P}_{3/2}$) 区的键能为 711.375 eV (曲线 c), 这表明生成的高价铁又由于自身的氧化性而被还原成低价铁. De Laat (1999) 和 Gallard (1999) 分别报道了在均相类 Fenton 反应中, 首先生成 Fe-OOH 络合物; 接下来 Fe-OOH 络合物发生分解. Ensing (2003) 认为在配体作用下, Fe-OOH 络合物会发生 O—O 键的均裂产生 $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 和 $\text{OH}\cdot$. 所以, 在图 13 中, XPS 光电子能谱的变化也就反映了 Fe 在反应过

程中其价态的变化, 说明高价态铁在反应过程中同时存在, 反应遵循 OH $\cdot$ 和高价态铁同时作用的机理.

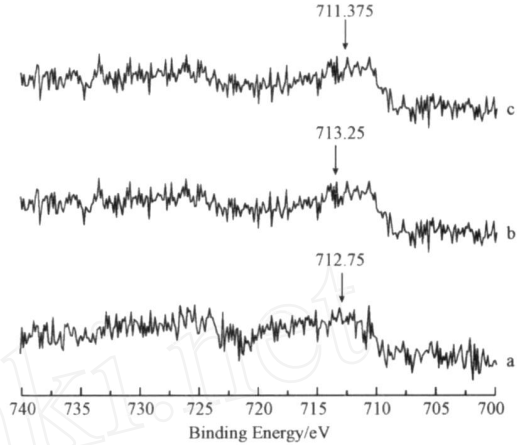


图 13 催化剂 ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R 在降解橙黄 IV 过程中 Fe ($2\text{P}_{3/2}$) 区 XPS 图谱的变化 (a 反应前; b 反应 1 h; c 反应结束 4 h)

Fig 13 XPS spectra of Fe ($2\text{P}_{3/2}$) for the degradation of Orange IV by the catalyst ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R (a before reaction; b after 1 h of reaction; c end of reaction; 4 h)

4 结论 (Conclusions)

- 1) 掺杂 Cu^{2+} 的类 Fenton ($(\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+})$ /R / H_2O_2) 降解偶氮染料橙黄 IV 时的降解效果优于普通类 Fenton 反应 (Fe^{3+} /R / H_2O_2). 制备 ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R 催化剂的最佳条件是: Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 的物质的量比为 1 2, 并且 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 同时负载时效果最好.
- 2) 催化剂 ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) /R 催化过氧化氢降解橙黄 IV 的体系中, 过氧化氢的投加量存在最佳值, 在本实验条件下, 过氧化氢的最佳加入量为 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.
- 3) 随着 pH 值升高, 染料初始降解率下降, 但一定时间后降解率差别很小. 在 pH 值 3.1~10.7 的范围内, 能有效地对橙黄 IV 进行降解.
- 4) 温度升高, 反应速率加快, 该反应符合假一级反应动力学方程, 反应的活化能为 $10.71\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 5) 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具有很好的线性关系. 增大催化剂的投量, 可使反应速率加快.
- 6) 催化剂重复使用后仍然具有较好的催化活性, 说明 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 在树脂表面负载比较牢固, 催

化剂具有反复使用的能力.

7) Cu^{2+} 的掺杂能有效地促进 $\text{OH}\cdot$ 的产生, 在 $(\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+})/\text{R}$ 催化 H_2O_2 降解橙黄 IV 的反应过程中, $\text{OH}\cdot$ 和高价铁都是反应活性物种.

责任作者简介: 马军 (1962—), 男, 哈尔滨工业大学市政环境工程学院教授、博士生导师, 教育部长江学者奖励计划特聘教授, 国家级有突出贡献的中青年专家. 研究方向为水的深度处理. E-mail: majun@hit.edu.cn; Tel: 0451-86282292

参考文献 (References):

- Cheng M, Ma W, Li J, *et al* 2004. Visible light assisted degradation of dye pollutants over $\text{Fe}(\text{III})$ -Loaded Resin in the presence of H_2O_2 at neutral pH values [J]. *Environmental Science & Technology*, 38: 1569—1575
- De Laa J, Gallard H. 1999. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by $\text{Fe}(\text{III})$ in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling [J]. *Environmental Science & Technology*, 33: 2726—2732
- Dhananjeyan M R, Kiwi J, Albers P, *et al* 2001. Photo-assisted immobilized Fenton degradation up to pH 8 of azo dye orange II mediated by $\text{Fe}^{3+}/\text{Nafion}/\text{glassfibers}$ [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 84: 3433—3445
- Ensing B, Buda F, Baerends E J. 2003. Fenton-like chemistry in water: Oxidation catalysis by $\text{Fe}(\text{III})$ and H_2O_2 [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107: 5722—5731
- Fernandez J, Bandara J, Lopez A, *et al* 1999. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable Azo Dye (Orange II) in Fe -free solutions mediated by cation transfer membranes [J]. *Langmuir*, 15: 185—192
- 高冠道, 陈金龙, 费正皓, 等. 2006. 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*, (1): 113—116
- Gao G D, Chen J L, Fei Z H, *et al* 2006. Degradation of malachite green in aqueous solutions with a novel catalyst of hypercrosslinked resin [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 1: 113—116 (in Chinese)
- Gallard H, De Laa J, Legube B. 1999. Spectrophotometric study of the formation of iron (III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions [J]. *Water Research*, 33 (13): 2929—2936
- Kiwi J, Denisov N, Gak Y, *et al* 2002. Catalytic Fe^{3+} clusters and complexes in Nafion active in photo-Fenton processes: High-resolution electron microscopy and femtosecond studies [J]. *Langmuir*, 18: 9054—9066
- Liu R M, Chen S H, Hung M Y, *et al* 2005. $\text{Fe}(\text{III})$ supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 59: 117—125
- Lü X, Xu Y, Lü K, *et al* 2005. 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)*, 173: 121—127
- Parra S, Nadtochenko V, Albers P, *et al* 2004. Discoloration of Azo-Dyes at biocompatible pH-values through a Fe -Histidine complex immobilized on Nafion via Fenton-like processes [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108: 4439—4448
- Parra S, Henao L, Mielczarski E, *et al* 2004. Synthesis, testing, and characterization of a novel Nafion membrane with superior performance in photoassisted immobilized Fenton catalysis [J]. *Langmuir*, 20: 5621—5629
- Strlič M, Kolar J, Šelih V S, *et al* 2003. A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH [J]. *Acta Chimica Slovenica*, 50: 619—632
- Tsuchida E. 1991. Macromolecular metal complexes: dynamic interactions and electronic processes [M]. New York: VCH, 123—129
- Walling C. 1975. Fenton's reagent revisited [J]. *Account Chemistry Research*, 8: 125—131