

姜成春, 庞素艳, 江进, 等. 2008 无机阴离子对类-Fenton反应的影响[J]. 环境科学学报, 28(5): 982 - 987

Jiang C C, Pang S Y, Jiang J, et al. 2008 The effects of inorganic anions on Fenton-like reactions of atrazine and phenol[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(5): 982 - 987

无机阴离子对类-Fenton反应的影响

姜成春^{1,*}, 庞素艳², 江进³, 欧阳峰², 马军³

1. 深圳职业技术学院建筑与环境工程学院, 深圳 518055

2. 哈尔滨工业大学深圳研究生院城市与土木工程学科部, 深圳 518055

3. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090

收稿日期: 2007-03-26 修回日期: 2007-06-28 录用日期: 2008-01-22

摘要: 对比研究了 4 种常见无机阴离子 (ClO_4^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-}) 对类-Fenton反应中 H_2O_2 分解和有机物 (莠去津 $= 2.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和苯酚 $= 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 降解的影响. 实验在 $\text{pH} = 3.00 \pm 0.05$ (25 °C) 条件下完全混合反应器中进行. 结果表明, 在类-Fenton反应过程中, ClO_4^- 和 NO_3^- 的存在对 H_2O_2 分解和有机物降解几乎没有影响; 在不存在有机物条件下, Cl^- 和 SO_4^{2-} 的加入使得 H_2O_2 分解速率显著降低, $\text{ClO}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$; 莠去津存在条件下, 莠去津降解速率为 $\text{ClO}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, 而 H_2O_2 分解速率为 $\text{ClO}_4^- \approx \text{NO}_3^- \approx \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$; 苯酚存在条件下, 苯酚和 H_2O_2 的降解速率为 $\text{ClO}_4^- \approx \text{NO}_3^- \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. 无机阴离子对类-Fenton反应的影响一方面是由于 Cl^- 和 SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 发生络合反应, 阻碍了 Fe^{3+} 与 H_2O_2 络合物的形成, 减少了 $\cdot\text{OH}$ 的产生; 另一方面 Cl^- 和 SO_4^{2-} 消耗 $\cdot\text{OH}$, 形成较低氧化活性的无机自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$); 同时, 根据类-Fenton反应降解有机物的不同, 无机阴离子对类-Fenton反应的影响也有所不同.

关键词: 无机阴离子; 类-Fenton; 过氧化氢; 莠去津; 苯酚

文章编号: 0253-2468(2008)05-982-06

中图分类号: X131.2

文献标识码: A

The effects of inorganic anions on Fenton-like reactions of atrazine and phenol

J IANG Chengchun¹, PANG Suyan², J IANG Jin³, OUYANG Feng², MA Jun³

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

2. Department of Urban and Civil Engineering, Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518055

3. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090

Received 26 March 2007;

received in revised form 28 June 2007;

accepted 22 January 2008

Abstract: The effects of perchlorate, nitrate, chloride and sulfate ions on the rates of the decomposition of H_2O_2 and the oxidation of organic compounds ($[\text{atrazine}]_0 = 2.1 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{phenol}]_0 = 50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) by Fenton-like processes were investigated. Experiments were conducted in a completely mixed reactor at $\text{pH} = 3.00 \pm 0.05$ (25 °C). Data obtained from the Fenton-like experiments showed that the degradation rate of organics and H_2O_2 were not affected significantly in the presence of perchlorate and nitrate ions; whereas the presence of sulfate or chloride markedly decreased the rates of decomposition of H_2O_2 in the absence of organic solutes. The rates of reaction between Fe^{3+} and H_2O_2 followed the order $\text{ClO}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. The rates of depletion of atrazine followed the order $\text{ClO}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$ and the rates of decomposition of H_2O_2 in the presence of atrazine in aqueous solution were $\text{ClO}_4^- \approx \text{NO}_3^- \approx \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. In the phenol system, the rates of degradation of phenol and H_2O_2 followed the order $\text{ClO}_4^- \approx \text{NO}_3^- \approx \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$. These inhibitory effects by inorganic anions are attributed to (i) the decrease of the rate of generation of hydroxyl radicals resulting from formation of complexes between Fe^{3+} and sulfate or chloride ions; (ii) formation of less reactive inorganic radicals ($\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\text{Cl}_2^{\cdot-}$) resulting from competitive reactions between the hydroxyl radicals and sulfate or chloride ions. The impact of inorganic anions on Fenton-like reaction was also dependent on the characteristics of the model organic compounds in the system.

Keywords: inorganic anions; Fenton-like; hydrogen peroxide; atrazine; phenol

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 50478049; 50678104); 广东省自然科学基金资助项目 (No. 04011215)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 50478049; 50678104) and the Province Guangdong Nature Science Foundation of China (No. 04011215)

作者简介: 姜成春 (1964—), 男, 教授 (博士), E-mail: jiangcc_szpt@126.com; *通讯作者 (责任作者)

Biography: J IANG Chengchun (1964—), male, professor (Ph.D.), E-mail: jiangcc_szpt@126.com; * Corresponding author

1 引言 (Introduction)

近年来,利用类-Fenton试剂($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$)对水中难降解有机污染物的去除受到广泛关注(Walling, 1975; Sedlak *et al*, 1991; Lin *et al*, 1999; Arnold *et al*, 1995; Grigoropoulou *et al*, 1997). 相关研究主要集中在类-Fenton反应降解有机物机理、动力学及 Fe^{3+} 投量、 H_2O_2 浓度和pH影响等方面(Walling, 1975; Arnold *et al*, 1995). 然而,在天然水体或工业废水中,除含有一定量有机物外,还常含有一定浓度的无机阴离子,尤其是 SO_4^{2-} 和 Cl^- ,同时,这些无机阴离子也可能通过投加类-Fenton反应过程所需试剂($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeCl_3 、 H_2SO_4 和 HCl)被引入. 已有研究表明,共存无机阴离子对类-Fenton反应过程中 H_2O_2 分解和有机物降解影响较大(De Laat *et al*, 2004; Le *et al*, 2004; Pignatelli, 1992; Kivi *et al*, 2000; De Laat *et al*, 2005),主要表现在以下几个方面:与 Fe^{3+} 发生络合反应,影响 Fe^{3+} 的分布和活性,如 SO_4^{2-} 和 Cl^- 存在的条件下,易与 Fe^{3+} 形成络合物(FeSO_4^+ 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 、 FeCl^+ 和 FeCl_2^+),则不利于 $\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2$ 络合物的形成; Fe^{3+} 与存在的 PO_4^{3-} 形成沉淀,减少了溶解性 Fe^{3+} 的浓度;捕获类-Fenton反应过程中产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),形成氧化活性较低的无机自由基(Cl^- 、 Cl_2^- 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$);形成的无机自由基参与类-Fenton反应的氧化过程(De Laat *et al*, 2004).

由于类-Fenton反应过程的复杂性以及共存无机阴离子对类-Fenton反应过程的影响尚未引起研究人员足够的重视,有关无机阴离子对类-Fenton反应影响的研究还远没有达到十分了解的程度. 不同研究人员提出的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 等主要阴离子对类-Fenton反应影响程度存在很大差异,在处理不同类型有机物时,无机阴离子对类-Fenton反应的影响也不尽相同(De Laat *et al*, 2004; Pignatelli, 1992). 因此,有必要进一步研究水中无机阴离子对类-Fenton反应降解有机污染物的影响,以期该类高级氧化技术在水和废水处理中得到更好的应用提供一定的理论依据. 本实验对比研究了4种常见无机阴离子(CD_4^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-})在不存在有机物和存在有机物的条件下对类-Fenton反应的影响,通过光谱扫描实验进一步分析了无机阴离子对类-Fenton反应的影响,并对不同有机物本底条件下无

机阴离子对类-Fenton反应影响的差异进行了分析.

2 试验材料与方法 (Materials and methods)

2.1 化学试剂

莠去津(Atrazine)购买于RDH公司;高氯酸铁($\text{Fe}(\text{CD}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98%)购买于Aldrich公司;苯酚(Phenol)、过氧化氢(H_2O_2)、高氯酸(HCD_4)、氢氧化钠(NaOH)、草酸钛钾($\text{K}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na_2SO_4)、高氯酸钠(NaCD_4)、硝酸钠(NaNO_3),购买于上海国药集团或广州化学试剂二厂. 以上试剂均为分析纯,由Milli-Q(Millipore, 18.2M $\Omega \cdot \text{cm}$)超纯水配制;乙腈(Acetonitril)和甲醇(methanol)为色谱纯,购买于天津协和化学试剂有限公司.

2.2 试验方法

所有实验在室温正常实验室灯光下,1000 mL玻璃反应容器中进行. 在磁力搅拌器的作用下加入一定量 $\text{Fe}(\text{CD}_4)_3$ 溶液,用 HCD_4 和 NaOH 调节 $\text{pH} = 3.00 \pm 0.05$,迅速加入 H_2O_2 ,开始计时. 为了对比研究不同阴离子对类-Fenton反应的影响,每组实验确保在相同实验条件下进行. 不同反应时间,取出2.5 mL样品,用2.5 mL甲醇终止反应,然后用0.45 μm 孔径的混合纤维膜过滤反应样品,对滤后的样品进行分析.

2.3 分析方法

有机物浓度分析采用Waters 1525高效液相色谱仪配以2487高灵敏度双通道紫外检测器进行分析,色谱柱为Symmetry $\cdot 5\mu\text{m}$ 反相C18柱,4.6 $\times$ 250 mm,流速为1 mL $\cdot \text{min}^{-1}$,进样量为20 μL . 根据具体有机物选用波长和流动相为:莠去津(Atrazine),乙腈/水(体积比)—60%/40%,紫外检测波长为UV-220nm;苯酚(Phenol),乙腈/水(体积比)—40%/60%,紫外检测波长为UV-269nm.

H_2O_2 浓度使用U-3010紫外/可见分光光度计采用钛盐光度法测定(姜成春等, 2006).

3 结果 (Results)

3.1 不存在有机物条件下类-Fenton反应中无机阴离子对 H_2O_2 分解的影响

图1给出了不存在有机物条件下,类-Fenton反应中不同种类无机阴离子(CD_4^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 和 SO_4^{2-})对 Fe^{3+} 催化 H_2O_2 分解速率的影响. 结果发现,无机阴离子的存在对 H_2O_2 的分解速率具有显著

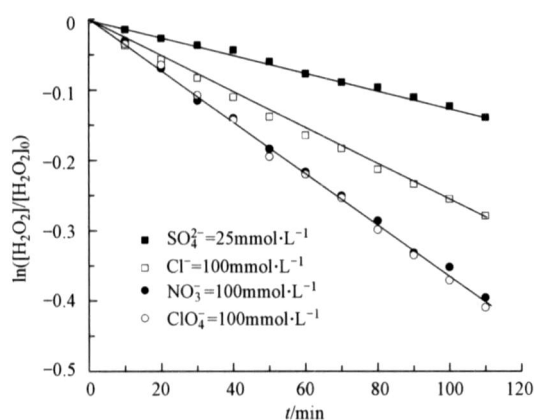


图 1 不存在有机物条件下类-Fenton反应中无机阴离子对 H_2O_2 分解的影响 ($[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.00 \pm 0.05$ (25 °C))

Fig 1 Decomposition of H_2O_2 by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ in the presence of inorganic anions in an organic-free solution

影响.在 $\text{pH} = 3.00 \pm 0.05$ 条件下, Fe^{3+} 催化 H_2O_2 分解的速率常数为 $\text{CD}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. 由此可见,不存在有机物的类-Fenton反应中, CD_4^- 和 NO_3^- 对 H_2O_2 分解速率没有影响,而 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对 H_2O_2

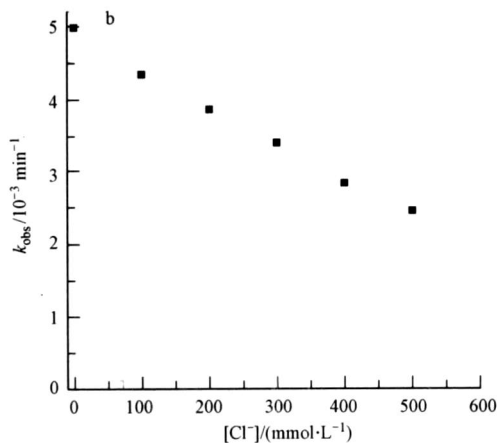
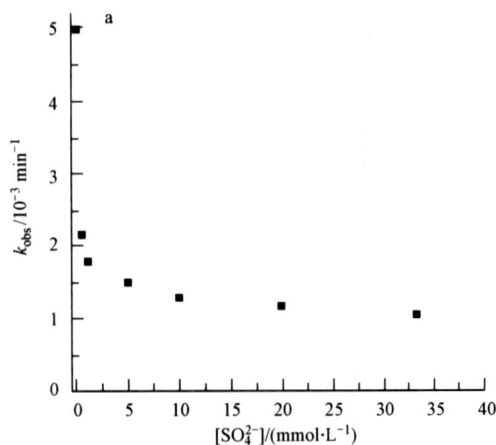
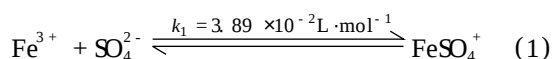


图 2 不同浓度无机阴离子对 H_2O_2 分解的影响 ($[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.00 \pm 0.05$ (25 °C))

Fig 2 Decomposition of H_2O_2 by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ in the presence of inorganic anions in aqueous solution

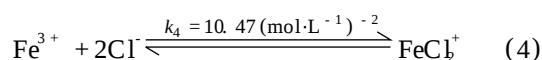
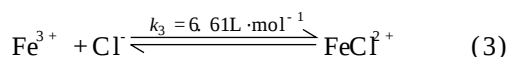
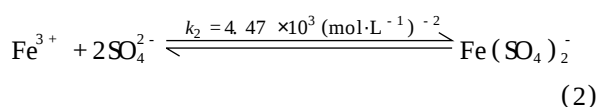
由图 2 可以看出, SO_4^{2-} 对 H_2O_2 分解速率的影响要大于 Cl^- 对反应的影响. 这一现象由反应式 (1) ~ (4) 可以看出, Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 的络合常数要远大于与 Cl^- 的络合常数,也就是说, Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 的络合能力大于与 Cl^- 的络合能力. 因此, SO_4^{2-} 的存在对 H_2O_2 分解速率的影响更大些.



分解速率具有较大的影响,这一实验结果与 De Laat 等 (De Laat *et al*, 2004) 在考察不存在有机物的类-Fenton体系中,无机阴离子对 H_2O_2 分解影响的结论相一致. 产生这一实验现象的原因主要有两方面:

SO_4^{2-} 和 Cl^- 易与 Fe^{3+} 发生络合反应,形成络合物 (FeSO_4^+ 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 、 FeCl^+ 和 FeCl_2^+),而这些络合物的形成就不利于 Fe^{3+} - H_2O_2 络合物的形成,从而降低了 $\cdot\text{OH}$ 的产生,减少 H_2O_2 的分解速率 (Le *et al*, 2004); SO_4^{2-} 和 Cl^- 捕获类-Fenton反应过程中产生的羟基自由基,形成氧化活性较低的无机自由基 (De Laat *et al*, 2004).

为了进一步验证 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对 H_2O_2 分解速率的影响,实验考察了不同浓度 SO_4^{2-} 和 Cl^- 对 Fe^{3+} 催化 H_2O_2 分解速率 k_{obs} 的影响,结果见图 2. 由图 2(a) 可以看出,随着 SO_4^{2-} 浓度的增加, H_2O_2 分解速率 k_{obs} 迅速降低,然后 k_{obs} 随 SO_4^{2-} 浓度的增加变化较小. 图 2(b) 为 Cl^- 浓度变化对 Fe^{3+} 催化 H_2O_2 分解速率 k_{obs} 的影响,随着 Cl^- 浓度的增加, H_2O_2 分解速率 k_{obs} 呈线性降低.



为了进一步验证类-Fenton反应中 SO_4^{2-} 和 Cl^- 与 Fe^{3+} 络合物的形成,做了不同浓度 SO_4^{2-} 和 Cl^- 存在条件下的光谱扫描实验,结果见图 3. 在空白实验

中 Fe^{3+} 在 200 ~ 400nm 之间有吸收,但其摩尔吸光系数较小,从 200nm 的 $60 \sim 70 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ 降低到 350nm 的小于 $10 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$ (Le *et al* , 2004). 当加入 Na_2SO_4 或 NaCl 时,在 290 ~ 350nm 之间形成较强的吸收峰,而单独的 SO_4^{2-} 和 Cl^- 在 290 ~ 350nm 没有吸收. 由此可以推测,在 290 ~ 350nm 之间形成较强的吸收峰是 Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 或 Cl^- 形成的络合物所致. 这也与文献所报道的 FeSO_4^+ 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 在 304nm 附近有强吸收 (摩尔吸光系数 $\epsilon = 120 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$), FeCl^+ 、 FeCl_2^+ 在 334nm 附近有强吸收 (摩尔吸光系数 $\epsilon = 63 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{cm})^{-1}$)

相一致 (Le *et al* , 2004). Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 、 Cl^- 络合物的形成减少了类-Fenton反应中促使 H_2O_2 分解的有效中间体 ($\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)^+$) 浓度,而且 H_2O_2 很难与已经配位的 Fe^{3+} (FeSO_4^+ 、 $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ 、 FeCl^+ 和 FeCl_2^+) 再络合. 因此, SO_4^{2-} 和 Cl^- 的存在,使得 H_2O_2 的分解速率显著降低. 同时,由图 3(a)可以看出,加入少量的 SO_4^{2-} 就会形成较大的吸收峰,由此可以证明, Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 的络合能力要远大于与 Cl^- 的络合能力,因而 SO_4^{2-} 对 H_2O_2 的分解影响更大,这与图 2 所得实验结果相一致.

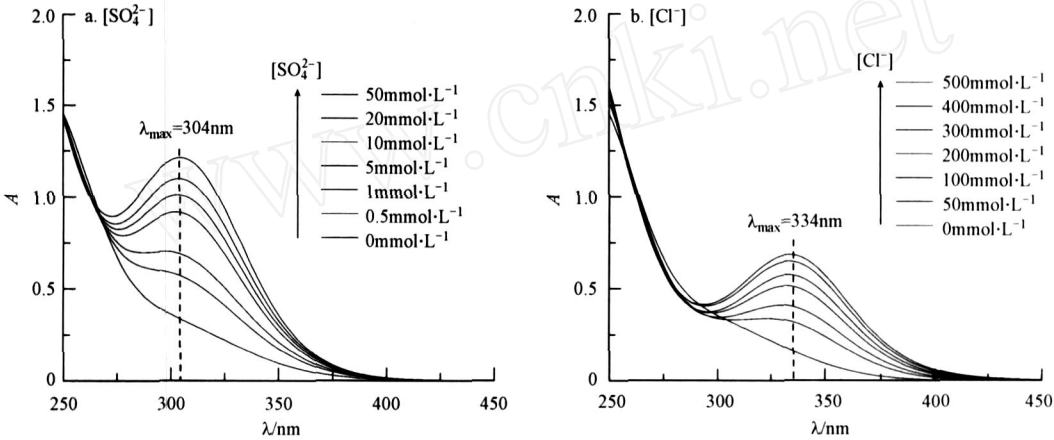


图 3 无机阴离子对 Fe^{3+} 溶液紫外/可见光谱的影响 ($[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $I = 1.0 \text{ cm}$, $\text{pH} = 2.00 \pm 0.03$ (25 °C))

Fig 3 UV/visible absorption spectra of Fe^{3+} solutions in the presence of increasing concentrations of inorganic anions in aqueous solution

3.2 无机阴离子对类-Fenton反应降解莠去津的影响

图 4给出了无机阴离子对类-Fenton反应降解

莠去津和催化分解 H_2O_2 的影响. 结果发现,无机阴离子的存在对莠去津的降解和 H_2O_2 的分解速率具有显著影响. 在 $\text{pH} = 3.00 \pm 0.05$ 条件下,莠去津的

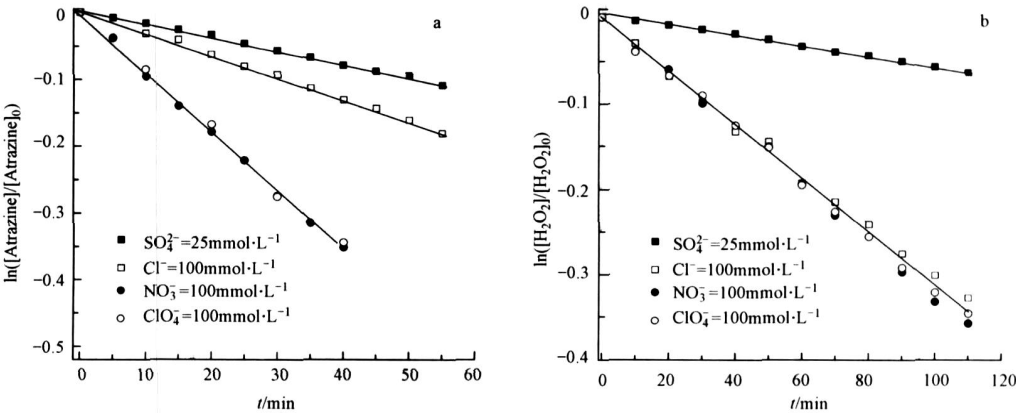
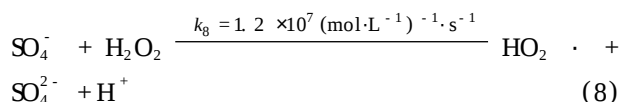
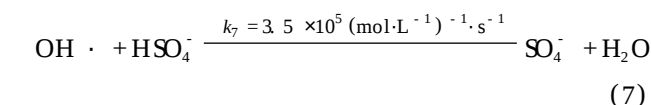
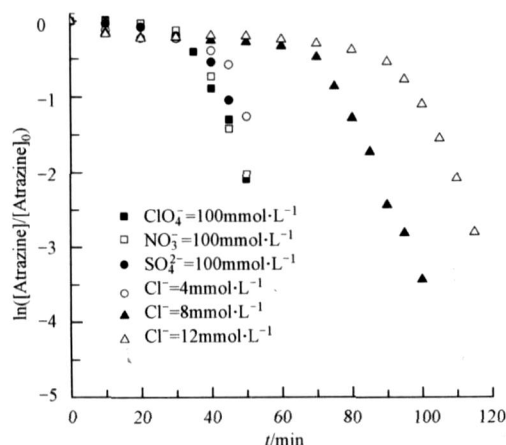
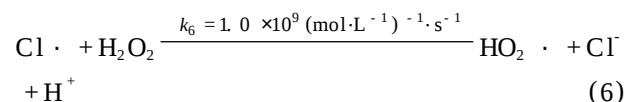
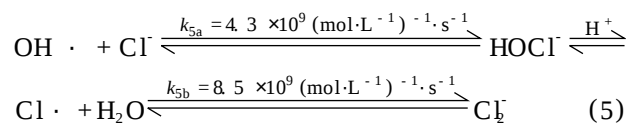


图 4 无机阴离子对莠去津降解和过氧化氢分解的影响 ($[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{atrazine}]_0 = 2.1 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.00 \pm 0.05$ (25 °C))

Fig 4 Effect of inorganic anions on degradation of atrazine and decomposition of H_2O_2 by Fe^{3+} in aqueous solution

降解速率为 $\text{CD}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, 而 Fe^{3+} 催化 H_2O_2 的分解速率为 $\text{CD}_4^- \approx \text{NO}_3^- \approx \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, 由此可以看出, Cl^- 的存在对 H_2O_2 分解的抑制作用很微弱, 但对莠去津降解的抑制作用却很强. 这一实验结果与 De Laat 等 (2004) 在考察类 -Fenton 反应降解莠去津过程中, 无机阴离子对 H_2O_2 分解影响的结论有所差异, 其结论为 $\text{CD}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$.

这一实验现象表明, Cl^- 的络合物形式对 Fe^{3+} 的活性影响比较小, 而对有机物降解的抑制作用主要表现在对羟基自由基的捕获作用, Cl^- 与羟基自由基发生反应 (见反应式 (5)), 形成无机自由基, 形成的 Cl 再对 H_2O_2 进行分解 (见反应式 (6)), 结果使得 H_2O_2 的分解速率加快. SO_4^{2-} 存在条件下, 莠去津的氧化降解速率和 H_2O_2 的催化分解速率显著降低, 主要是由于在类 -Fenton 反应中 SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 的络合反应占主导地位, 减少了 $\cdot\text{OH}$ 的产生. 由于 SO_4^{2-} 与 $\cdot\text{OH}$ 的反应速率常数较低 (见反应式 (7)), 则反应中 SO_4^{2-} 消耗 $\cdot\text{OH}$ 的反应所起的作用较小, 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对 H_2O_2 的再分解影响更小 (见反应式 (8)), 结果使得 SO_4^{2-} 存在条件下 H_2O_2 的分解速率显著降低.



3.3 无机阴离子对类 -Fenton 反应降解苯酚的影响

图 5 给出了无机阴离子对类 -Fenton 反应降解苯酚和催化分解 H_2O_2 影响的实验结果. 由图 5 可以看出, 类 -Fenton 反应对苯酚的氧化降解曲线首先经历一个停滞期, 然后迅速降解, 苯酚的去除率在几分钟内由 20% 左右迅速达到 90% 以上. 产生停滞期的主要原因是由于在类 -Fenton 反应过程中从 $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{Fe}^{2+}$ 的转化过程比较慢 (De Laat *et al.*, 1999), 因此, 在苯酚降解过程中出现了反应的停滞阶段, 当苯酚降解的停滞阶段持续到还原性中间产物达到一定的水平, 加速了 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$, 使苯酚的降解和 H_2O_2 的分解速率加快. 类 -Fenton 反应降解莠去津的过程没有经历停滞期 (见图 4), 其主要原因是莠去津降解过程中没有产生类似酚类化合物降解所产生的还原性中间产物, 不能加速 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} .

由图 5 还可以看出, Cl^- 和 SO_4^{2-} 对类 -Fenton 反应的影响产生显著差别, $100 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 CD_4^- 的加入对苯酚降解和 H_2O_2 分解的影

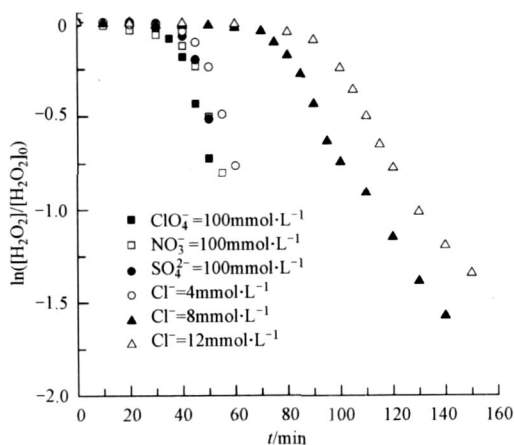


图 5 无机阴离子对苯酚降解和过氧化氢分解的影响 ($[\text{Fe}^{3+}]_0 = 0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{phenol}]_0 = 0.05 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.00 \pm 0.05$ (25 °C))

Fig 5 Effect of inorganic anions on degradation of phenol and decomposition of H_2O_2 by Fe^{3+} in aqueous solution

响几乎没有明显差别,但加入 $8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 就使类-Fenton反应的速率降低,加入的 Cl^- 越多反应速度越慢.这一实验现象与 De Laat等以类-Fenton反应氧化降解硝基酚类化合物的实验现象有所差别 (De Laat *et al*, 2004). 导致 Cl^- 和 SO_4^{2-} 对类-Fenton反应的影响产生差异的可能原因是由于苯酚降解过程中形成的还原性中间产物加速了 Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 形成的络合物转化为 Fe^{2+} , 而 Cl^- 对类-Fenton反应影响以是捕获自由基为主,不易受还原性中间产物的影响,导致苯酚降解和 H_2O_2 分解速率降低.

4 结论 (Conclusions)

1) 在类-Fenton反应过程中, CD_4^- 和 NO_3^- 的存在,对 H_2O_2 分解和有机物降解几乎没有影响.

2) 不存在有机物条件下, Cl^- 和 SO_4^{2-} 的加入使得 H_2O_2 分解速率显著降低, Fe^{3+} 催化 H_2O_2 分解的假一级速率常数为 $\text{CD}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. 这主要是由于 Cl^- 和 SO_4^{2-} 与 Fe^{3+} 发生络合反应,阻碍了 Fe^{3+} 与 H_2O_2 络合物的形成,减少了羟基自由基的产生,使 H_2O_2 的分解速率降低.

3) 莠去津存在条件下,莠去津降解速率为 $\text{CD}_4^- \approx \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, 而 H_2O_2 分解速率为 $\text{CD}_4^- \approx \text{NO}_3^- \approx \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$. 其原因主要是由于 Cl^- 与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应形成无机自由基,形成的无机自由基再催化 H_2O_2 分解,使 H_2O_2 分解速率快;而 SO_4^{2-} 与 $\cdot\text{OH}$ 反应速率较低,所以,在 SO_4^{2-} 存在条件下,对类-Fenton反应的影响主要是以与 Fe^{3+} 的络合反应为主,结果使得 H_2O_2 分解速率降低.

4) 苯酚存在条件下, CD_4^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的加入对苯酚降解和 H_2O_2 分解几乎没有影响,但少量 Cl^- 的加入对反应具有较大影响. 主要原因是苯酚降解过程中形成的还原性中间产物加速了 Fe^{3+} 与 SO_4^{2-} 形成的络合物转化为 Fe^{2+} , 而 Cl^- 对类-Fenton反应影响以是捕获自由基为主,不易受还原性中间产物的影响,导致苯酚降解和 H_2O_2 分解速率降低.

责任作者简介:姜成春 (1964—),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.

References:

- Arnold S M, Hickey W J, Harris R F. 1995. Degradation of atrazine by fenton's reagent: condition optimization and product quantification [J]. *Environ Sci Technol*, 29 (8): 2083—2089
- De Laat J, Gallard H. 1999. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe (III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling [J]. *Environ Sci Technol*, 33: 2726—2732
- De Laat J, Le T G, Legube B. 2004. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by Fe (II) / H_2O_2 and Fe (III) / H_2O_2 [J]. *Chemosphere*, 55: 715—723
- De Laat J, Le T G. 2005. Kinetics and Modeling of the Fe (III) / H_2O_2 System in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions [J]. *Environ Sci Technol*, 39: 1811—1818
- Grigoriopoulou H, Philippopoulos C. 1997. Homogeneous oxidation of phenols in aqueous solution with hydrogen peroxide and ferric ions [J]. *Wat Sci Tech*, 36 (2-3): 151—154
- Jiang C C, Pang S Y, Ma J, *et al* 2006. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide of Fenton reaction with titanium oxalate [J]. *China Water & Wastewater*, 22 (4): 88—91 (in Chinese)
- Kiwi J, Lopez A, Nadochenko V. 2000. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-) [J]. *Environ Sci Technol*, 34: 2162—2168
- Le T G, De Laat J, Legube B. 2004. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H_2O_2 [J]. *Wat Res*, 38: 2383—2393
- Lin S H, Lin C M, Leu H G. 1999. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation [J]. *Wat Res*, 33 (7): 1735—1741
- Pignatello J J. 1992. Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide [J]. *Environ Sci Technol*, 26 (5): 944—951
- Sedlak D L, Andren A W. 1975. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent [J]. *Environ Sci Technol*, 1991, 25: 777—782
- Walling C. 1975. Fenton's reagent revisited [J]. *Acc Chem Res*, 8: 125—131

中文参考文献:

- 姜成春, 庞素艳, 马军, 等. 2006. 钛盐光度法测定 Fenton 高级氧化过程中过氧化氢 [J]. *中国给水排水*, 22 (4): 88—91