

微波促进类 Fenton 反应催化氧化脱色降解染料罗丹明 B

郑怀礼^{1, 2, 3}, 杨 铀³, 唐 雪³, 焦世俊², 刘 澜¹, 张 鹏³

1. 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045
2. 重庆大学城市建设与环境工程学院, 重庆 400045
3. 重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

摘要 研究了以 Cr(VI) 为催化剂, 用微波促进类 Fenton 反应催化氧化脱色降解有机染料罗丹明 B 及相关机理。内容包括: 罗丹明 B 溶液的浓度-吸光度工作曲线绘制; 初始 pH 值、H₂O₂ 用量、K₂Cr₂O₇ 用量对类 Fenton 反应脱色降解罗丹明 B 的影响; 正交优化试验; 微波单独脱色处理罗丹明 B、微波+K₂Cr₂O₇ 脱色处理罗丹明 B、微波+H₂O₂ 脱色处理罗丹明 B、阳光-Cr(VI)-H₂O₂ 体系脱色处理罗丹明 B、微波-Cr(VI)-H₂O₂ 体系脱色处理罗丹明 B 等对照试验研究。通过研究, 确定了方法的优化条件, 在优化条件下, 比较了采用光助类 Fenton 与微波促进类 Fenton 反应的脱色效率, 并讨论了微波促进类 Fenton 反应的反应机理。研究表明在 pH 3.0 时, 微波可以明显加快类 Fenton 法催化氧化脱色降解罗丹明 B 溶液的过程, 对于降解脱色速度, 微波-Cr(VI)-H₂O₂ 体系最快。用该方法处理染料罗丹明 B, 色度脱除率可达到 99.0% 以上。文章所用表征方法均为紫外-可见光谱法。

关键词 类 Fenton 反应; 微波; 罗丹明 B; 脱色; 紫外-可见光谱法

中图分类号: X703.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2180-05

引言

近年来, 由于羟基自由基的强氧化性, 基于氢氧自由基生成的化学处理方法——高级氧化技术(AOPs)受到研究人员的关注^[1], 用 Fe²⁺ 催化 H₂O₂ 产生羟基自由基的 Fenton 反应就是常见的 AOPs 之一。为了提高 H₂O₂ 的利用率人们对原有的 Fenton 试剂作了改进, 而将各种改进了的 Fenton 试剂, 如: H₂O₂+UV, H₂O₂+Fe²⁺+UV, H₂O₂+Fe²⁺+UV+O₂ 等称为类 Fenton 试剂^[2, 3]。印染废水水量大, 色度高, 成分复杂, 带有使人不愉快的各种颜色, 并会对受纳水体产生有机性污染; 不认真处理, 会对水体生态系统产生严重破坏作用, 污染环境^[4]。目前应用各种高级氧化技术针对染料进行脱色处理的研究颇为活跃^[5, 6]。传统的 Fenton 反应是采用 Fe²⁺ 催化 H₂O₂ 产生羟基自由基; 光助 Fenton 反应则是同时加入紫外或可见光照射来加快反应的速度。近年来, 利用 UV、Vis 等促进诱导方法的研究报道较多; 而利用微波等新兴促进诱导方法和手段的研究报道很少。在本文中, 采用 K₂Cr₂O₇ 作为催化剂, 对罗丹明 B 进行了微波促进类 Fenton

反应。研究表明: 在同样条件下, 与常规 Fenton 法比较, 在 Cr(VI) 存在下, 微波可以显著提高类 Fenton 反应的脱色降解速度。近年来, 固体废弃物特别是有毒固体废弃物的处理越来越受到人们的重视, 其中含铬废渣及其含铬废水由于特殊的生理毒性^[7]也正成为国内外关注的重要对象。一些印染废水中本身含铬离子, 若能利用印染废水中的铬离子进行微波类 Fenton 反应降解有机物, 则有利于实现以废治废; 若能利用一些固体废弃的含铬废渣作为催化剂进行微波类 Fenton 反应降解有机物, 则非常有利于发展循环经济。利用 K₂Cr₂O₇ 作为催化剂, 用微波促进类 Fenton 反应脱色降解有机染料的研究尚未见报道。本研究可为氧杂蒽类印染废水降解脱色提供潜在的新方法、新理论。在本研究中, 微波促进类 Fenton 反应催化氧化脱色降解染料罗丹明 B 的表征与分析方法, 均采用紫外-可见光谱法。因此, 本研究既可为紫外-可见光谱法的应用提供新领域, 也可为环境保护提供新技术。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

收稿日期: 2008-05-02, 修订日期: 2008-08-06

基金项目: 重庆市自然科学基金重点项目(CSTC-2006BA7029), 国家自然科学基金项目(20777095), 重庆大学研究生科技创新基金(200701Y1A0250211)和重庆大学大型仪器设备开放基金项目资助

作者简介: 郑怀礼, 1957 年生, 重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室教授 e-mail: zhl6512@126.com, zhenghl@cta.cq.cn

4.00 mg · L⁻¹ 的罗丹明 B 溶液, 30% 的 H₂O₂ 溶液, 1.00 × 10⁻² mol · L⁻¹ 的 K₂Cr₂O₇ 溶液(称取 2.94 g 分析纯 K₂Cr₂O₇, 溶于 1.00 L 蒸馏水中); 罗丹明 B 溶液(由 AR 级罗丹明 B 配制, 所用溶剂为实验室自制蒸馏水); TU-1810 紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); pHs-3c 型精密酸度计(上海电光器件厂); 800 W 微波炉(格兰仕, 频率 2 450 MHz); DR/800 比色计(American Hach)。

1.2 分析方法

罗丹明 B 溶液的浓度用 TU-1810 紫外-可见分光光度计测定(本文中所有吸光度数据均用去离子水为参比); pH 值用 pHs-3c 型精密酸度计测定。

1.3 实验方法

1.3.1 罗丹明 B 溶液的浓度-吸光度工作曲线绘制

配制 10.0 mg · L⁻¹ 的罗丹明 B 溶液, 用紫外分光光度计对其在 200~700 nm 之间扫描, 测出其最大吸收波长为 554 nm(见图 1)。将上述罗丹明 B 溶液稀释数倍后, 通过紫外-可见分光光度计测定获得浓度(*c*)-吸光度(*A*)数据, 制作 *c*-*A* 曲线(见图 2), 在一定范围内 *c* 与 *A* 成线性关系。通过测定处理后染料溶液的吸光度值, 可确定染料溶液的浓度。

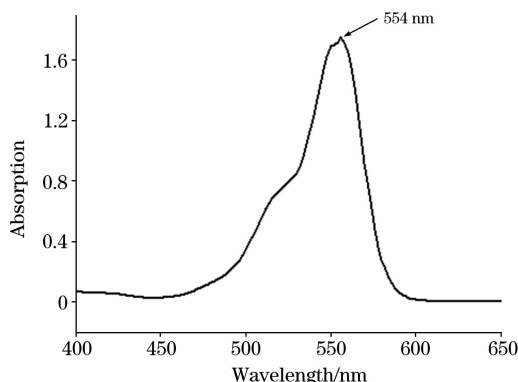


Fig. 1 Characteristic absorption peak of rhodamine B

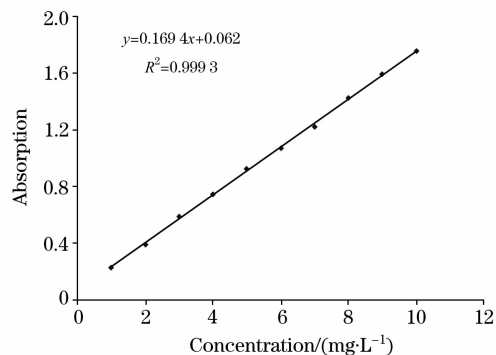


Fig. 2 Standard work curve of rhodamine B

1.3.2 实验方法

取 250 mL 4.00 mg · L⁻¹ 的罗丹明 B 溶液于 500 mL 烧杯中, 用 0.100 mol · L⁻¹ 的 HCl 和 0.100 mol · L⁻¹ 的 NaOH 调节 pH 至所需值, 然后加入一定量的 30% 的 H₂O₂ 溶液和 1.00 × 10⁻² mol · L⁻¹ 的 K₂Cr₂O₇ 溶液, 在微波作用

下, 反应一定时间后, 用 TU-1810 紫外-可见分光光度计测定其吸光度, 由吸光度确定剩余罗丹明 B 溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 值对类 Fenton 反应脱色降解罗丹明 B 的影响

按实验方法, 在微波促进条件下测定初始 pH 值对降解效果的影响, 试验结果见图 3。从图 3 知, pH 值在 3.0~3.4 之间时脱色效果较好。类 Fenton 试剂发挥作用受 pH 值的影响较大。当 pH 值较高时, 不仅抑制了羟基自由基的产生, 同时 Cr(III) 和 Cr(VI) 还会以氢氧化物的形式沉淀, 使催化活性降低。另外, H₂O₂ 在碱性条件下会发生无效分解, 导致 H₂O₂ 的利用率降低。而当 pH 值过低时(低于 3.00 时)又会抑制 Cr(III) 与 Cr(VI) 之间的转化, 使得反应不能顺利进行, 脱色效率降低。

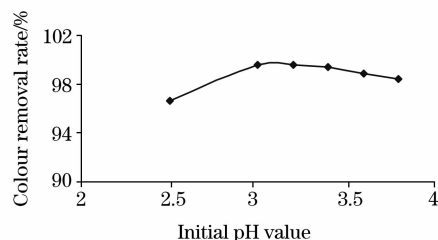


Fig. 3 Effect of initial pH value on the degradation of rhodamine B

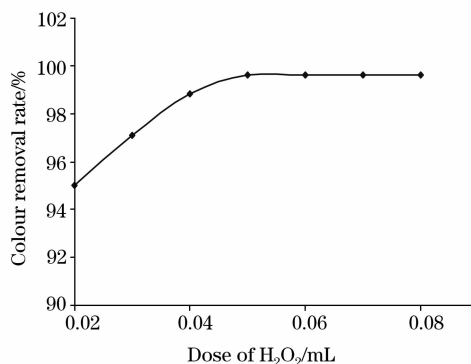


Fig. 4 Effect of dosage of H₂O₂ on the degradation of rhodamine B

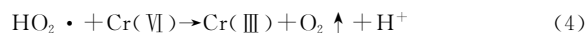
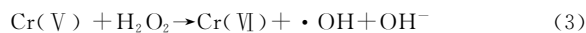
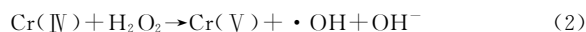
2.2 H₂O₂ 用量对类 Fenton 反应脱色降解罗丹明 B 的影响

按实验方法, 在微波促进条件下测定 H₂O₂ 用量对降解效果的影响, 试验结果见图 4。从图 4 知, 随 H₂O₂ 溶液用量的增加, 罗丹明 B 溶液的脱色率上升。当 30% 的 H₂O₂ 溶液用量大于 50 μL 时, 再增加 H₂O₂ 的量, 脱色率不再有变化。由于 H₂O₂ 有一定的使用成本, 因此 H₂O₂ 用量越少就越节约成本; 但是, 若 H₂O₂ 用量过低, 微波作用时间过长, 会增加能量消耗。

2.3 K₂Cr₂O₇ 用量对类 Fenton 反应脱色降解罗丹明 B 的影响

按实验方法, 在微波促进条件下测定 K₂Cr₂O₇ 用量对降

解效果的影响, 试验结果见图 5。从图 5 知, 当 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液用量从 $20 \mu\text{L}$ 增加到 $60 \mu\text{L}$, 罗丹明 B 溶液的脱色率有较大幅度提高, 当 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液用量大于 $60 \mu\text{L}$ 时, 再增加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 用量, 脱色率几乎没有变化。这是因为如果没有催化剂 Cr(VI) 的存在, H_2O_2 分解为羟基自由基的速度很慢, 也很困难。当 Cr(VI) 浓度很低的时, 反应为



此时, 反应(1)~(4)都很慢, 产生羟基自由基的量少, 因此脱色效率低。同时, 来不及与 Cr(VI) 反应的 H_2O_2 在微波的热效应下发生热分解: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$, 从而消耗了 H_2O_2 , 导致脱色率降低。当催化剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 用量增加, 脱色率将提高; 但当催化剂 Cr(VI) 用量过高时, 会使 H_2O_2 分解产生羟基自由基的速度过快, 导致过量的 $\text{HO} \cdot$ 之间相互反应, 造成 O_2 的利用率下降。

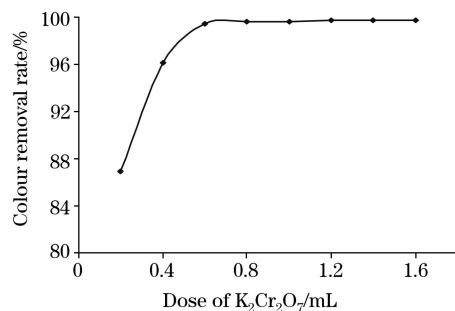


Fig. 5 Effect of dosage of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ on the degradation of rhodamine B

2.4 正交优化试验

在单因素试验研究的基础上, 作正交试验。考察了 4 个因素: pH 值、微波作用时间、 H_2O_2 溶液的用量和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的用量。研究表明, 微波作用时间和 pH 值对脱色率的影响很大。在本研究中, 正交试验得出的优化条件是 pH 为 3.00、30% 的 H_2O_2 溶液为 $50 \mu\text{L}$ 、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液为 1.00 mL, 微波作用时间为 9 min。在正交优化条件下, 其色度脱除率可达到 99.0% 以上。

3 罗丹明 B 实验

3.1 微波单独脱色处理罗丹明 B 实验

由于微波对物质分子也可能有破坏作用, 因此需进行微波单独处理染料前后的对比实验。将单独用微波处理前后的罗丹明 B 溶液进行光谱扫描, 研究结果见图 6 和图 7。对比图 6 和图 7 知, 微波作用前和作用后罗丹明 B 的特征吸收峰 (554 nm) 没有移动, 其吸光度值也没有变化, 因此微波处理不会对罗丹明 B 分子造成破坏, 罗丹明 B 也不会挥发。

3.2 微波 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 脱色处理罗丹明 B 实验

由于催化剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 也有较强的氧化性, 因此需确定催

剂是否也对脱色率有贡献。在罗丹明 B 溶液中仅加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 对其微波处理前后进行光谱扫描, 试验结果见图 8 和图 9。对比图 8 和图 9 知, 尽管有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的存在, 微波处理后罗丹明 B 的特征吸收峰没有移动, 其吸光度值也没有变化, 因此不加 H_2O_2 , 只加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 时, 催化剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 也不会氧化脱色降解罗丹明 B。

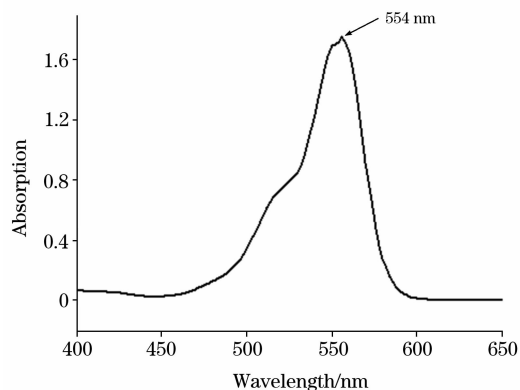


Fig. 6 Original characteristic absorption peak of rhodamine B

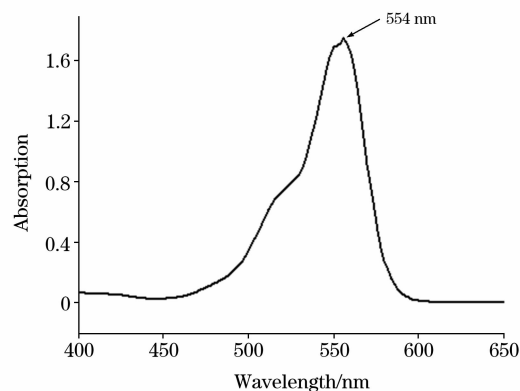


Fig. 7 Processed characteristic absorption peak of rhodamine B

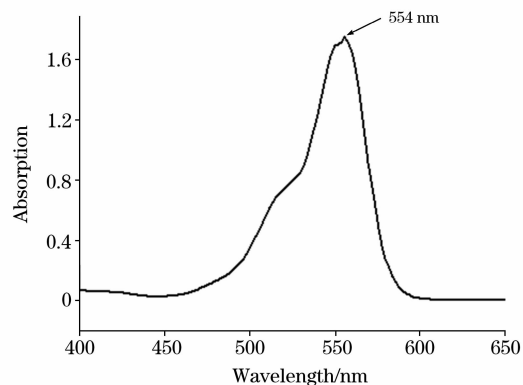


Fig. 8 Original characteristic absorption peak of rhodamine B

3.3 微波 + H_2O_2 处理罗丹明 B 实验

按照试验方法, 在不含 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的体系中用微波处理,

试验结果见图 10。从图 10 知,当只有 H_2O_2 存在,没有催化剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 时,微波作用 10 min 后,脱色率很低(仅 61.6%);而且由于微波的热效应,导致来不及产生羟基自由基的 H_2O_2 发生热分解,降低了 H_2O_2 的利用率。

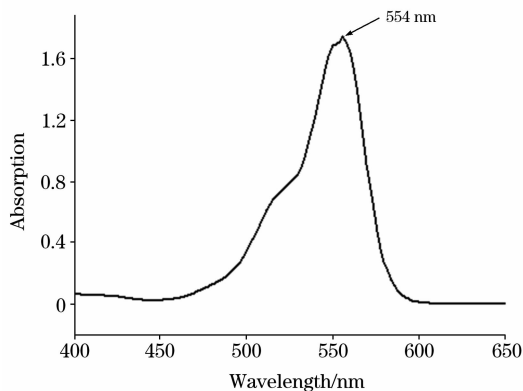


Fig. 9 Processed characteristic absorption peak of rhodamine B

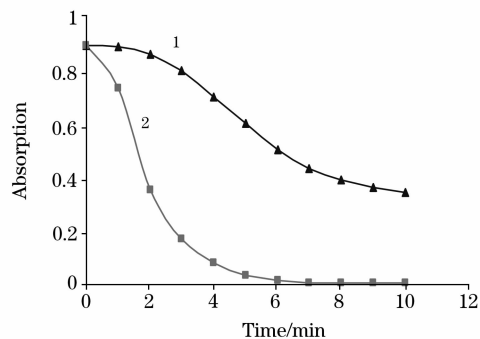


Fig. 10 Rhodamine B absorbance versus reaction time
1: without $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 2: with $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

3.4 阳光-Cr(VI)- H_2O_2 体系处理罗丹明 B 实验

按试验方法,对比微波体系和阳光体系的脱色效率,试验结果见图 11。从图 11 可知,对于 250 mL $4.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的罗丹明 B 染料溶液,微波体系是阳光体系速率的 13 倍,因此微波可以极大的促进反应的进行。

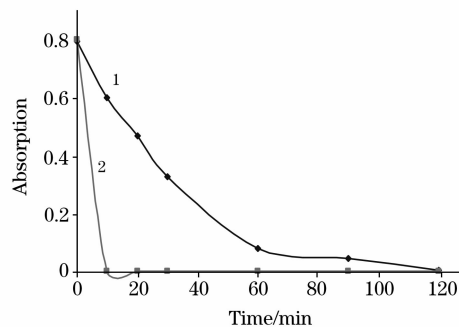


Fig. 11 Rhodamine B absorbance versus reaction time
1: Sunlight; 2: Microwave

4 结 论

(1)单独的微波处理不能破坏罗丹明 B 分子,但微波能够促进类 Fenton 反应进行。

(2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 对 H_2O_2 有显著的催化作用。在本研究中, $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液在 $60 \sim 120 \mu\text{L}$ 范围内降解脱色效果都很好。

(3)从正交试验知,各影响因素中微波作用时间和 pH 值对脱色率影响较大,本研究体系的优化条件是: pH 为 3.00、30% 的 H_2O_2 溶液为 $50 \mu\text{L}$ 、 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液为 1.00 mL,微波作用时间为 9 min。

(4)本研究既可为紫外-可见光谱法的应用提供新领域,也可为环境保护提供新技术。

参 考 文 献

- [1] LEI Yue-cheng, WANG Da-hui(雷乐成,汪大翠). Advanced Oxidation Process of Water Treatment(水处理高级氧化技术). Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2001.
- [2] TAO Chang-yuan, LIU Zuo-hua, LI Xiao-hong, et al(陶长元,刘作华,李晓红,等). Environmental Science(环境科学), 2005, 26(5): 111.
- [3] Jason M E Ahad, Greg F Slater. Science of the Total Environment, 2008, 401(1): 194.
- [4] Ahmet Altin. Separation and Purification Technology, 2008, 61(3): 391.
- [5] Zhou Tao, Li Yaozhong, Wong Fooksin, et al. Ultrasonics Sonochemistry, 2008, 15(5): 782.
- [6] Ahmet Altin. Separation and Purification Technology, 2008, 61(3): 391.
- [7] ZHANG Xiao-bin, LIU Peng, LI Dan-ting, et al(张晓斌,刘鹏,李丹婷,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(5): 1067.

Decoloration and Degradation of Rhodamine B by Microwave-Promoted Fenton-Like Reaction

ZHENG Huai-li^{1, 2, 3}, YANG You³, TANG Xue³, JIAO Shi-jun¹, LIU Lan¹, ZHANG Peng³

1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Regions Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China
2. Faculty of Urban Construction and Environmental Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, China
3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

Abstract Microwave-promoted Fenton-like reaction, the combination of Fenton-like reagent with microwave, is an efficient method for waste water treatment. In the present paper, the degradation of rhodamine B (a kind of organic dye) using this method was studied. Through numerous experiments, the influences of various parameters including the initial pH value, reaction time, dosage of $K_2Cr_2O_7$, dosage of H_2O_2 and microwave were investigated intensively. The characteristic curve of rhodamine B, the concentration-absorbency curve of rhodamine B, the orthogonal optimization tests and comparative tests were given. The mechanism of this reaction was also probed. It is concluded from the experiments that the microwave can accelerate the process of degradation effectively. Under optimal conditions, the overall color removal was more than 99.9% within 9 min. In the study, the method for characterization was entirely UV-Vis spectral analysis.

Keywords Fenton-like reaction; Microwave; Rhodamine B; Decoloration; UV-Vis spectral analysis

(Received May 2, 2008; accepted Aug. 8, 2008)

(上接 2170 页)

March 2009

7-11 International Workshop on Optical Terahertz Science and Technology (OTST),
Santa Barbara, CA;
Contact: Andrea Markelz,
E-mail: amarkelz@buffalo.edu
Web site: <http://conference.iqcd.ucsb.edu/OTST/index.php>

8-13 PITTCON 2009,
Chicago, IL;

Contact: The Pittsburgh Conference, 300 Penn Center Boulevard, Suite 332, Pittsburgh, PA 15235; Tel. (412) 825-3220 or (800) 825-3221, Fax: (412) 825-3224;
E-mail: info@pittcon.org
Web site: <http://www.pittcon.org/>

22-26 ACS Spring 2009 National Meeting & Exposition,
Salt Lake City, UT;

Contact: ACS Meetings, 1155 16th St., NW, Washington, DC 20036; Tel. (202) 872-4396, Fax: (202) 872-6128;
E-mail: natlmtgs@acs.org
Web site: <http://www.chemistry.org/>

April 2009

9-11 7th China International Scientific Instrument and Laboratory Equipment Exhibition (CISILE 2009),
Beijing, China;

Contact: CISILE Exhibition Office, B2-804 Room No. 1 Building Wudongdalou No. 9, Yard Chegongzhuang Street, Beijing 100044, China; Tel. 86 10 88395128, Fax: 86 10 88395130;
E-mail: chenwei@cisile.com.cn
Web site: <http://www.cisile.com.cn/>

(下转 2190 页)