

非均相类 Fenton 反应催化氧化脱色降解直接桃红 12B

郑怀礼, 谢礼国, 胡 鹏, 焦世珺, 胡学斌, 刘 澜, 吴幼权

重庆大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045

摘 要 研究了以 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 为催化剂(FA 催化剂), 用微波促进非均相类 Fenton 反应催化氧化脱色降解有机染料直接桃红 12B 及相关机理。内容包括直接桃红 12B 溶液的浓度-吸光度工作曲线, 初始 pH 值、H₂O₂ 用量、FA 催化剂用量对脱色降解直接桃红 12B 的影响, 微波单独脱色处理直接桃红 12B、微波+FA 催化剂脱色处理直接桃红 12B、微波+H₂O₂ 脱色处理直接桃红 12B、微波-FA 催化剂-H₂O₂ 体系脱色处理直接桃红 12B、阳光-FA 催化剂-H₂O₂ 体系脱色处理直接桃红 12B 等对照试验研究。在优化条件下, 比较了采用光助非均相类 Fenton 与微波促进非均相类 Fenton 反应的脱色效率, 并探讨了微波促进非均相类 Fenton 反应的机理。研究表明微波可以明显加快非均相类 Fenton 法催化氧化脱色降解直接桃红 12B 溶液的过程。论文所用表征方法均为紫外-可见光谱法。

关键词 非均相类 Fenton 反应; 紫外-可见光谱法; 直接桃红 12B; 脱色; 微波

中图分类号: X13; O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)06-1647-05

引 言

染料废水具有色度高、脱色困难、毒性高、成分复杂、可生化性差、排放量大等特点, 难以治理。直接染料色谱齐全、合成工艺简便、价格低廉、用途广泛, 是一很重要的染料类别, 其生产废水也是当前的水体重要污染源之一; 其相关的废水, 用常规的物化法或生化法处理难以达标。

芬顿反应(Fenton reaction)是一种基于羟基自由基反应的高级氧化处理方法, 用 Fe²⁺ 催化 H₂O₂ 产生羟基自由基的 Fenton 反应是常见的高级氧化技术之一^[1]。由于羟基自由基的强氧化性, 已经受到越来越多研究人员的关注^[2-7]。但均相 Fenton 体系仍存在着一些不足。如: 反应体系适应的 pH 值范围较窄, 一般使用范围为 3~5^[8]; 当水处理结束后, 残存的铁离子, 常使得溶液带有颜色; H₂O₂ 用量大, 处理成本高。为解决上述问题, 近年来, 人们开始研究采用含铁的固体物质和不同金属化合物的固体催化剂, 构成非均相 Fenton 体系催化氧化降解有机物^[9-12]。在本文中, 采用自制催化剂, 对直接桃红 12B 进行微波促进非均相类 Fenton 反应。研究表明: 同样条件下, 在 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂(简称 FA 催化剂)存在下, 微波可以显著提高非均相类 Fenton 反应的脱色降解速率和脱色率。在本研究中, 微波促进类 Fenton 反应脱色降解染料直接桃红 12B 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 实验仪器及药品

TU-1810 紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司), 800 W 微波炉(格兰仕), pHs-3c 型精密酸度计, DF-II 型集热式磁力搅拌器, 微量进样器。30% 的 H₂O₂ 溶液, Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂, 直接桃红染料; NaOH(0.50 mol·L⁻¹); HCl(0.50 mol·L⁻¹)。

1.2 催化剂制备及表征

将浓度分别为 0.10 mol·L⁻¹ 的 Fe³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ 溶液混合并调节 pH 值至 3.5, 以贵州某厂生产的 Al₂O₃ 作为催化剂载体, 使用前用去离子水清洗, 110 °C 下干燥 2h。称取适量预处理过的 Al₂O₃ 加入混合溶液中进行负载, 在室温下以 300 r·min⁻¹ 速度搅拌 8 h, 在搅拌过程中控制溶液 pH 3.5 左右, 搅拌完成后用蒸馏水洗涤 3 次, 随后将其催化剂置于微波炉中烘 3 h, 再置于焙烧炉中在 550 °C 下焙烧 8 h, 冷却后再用蒸馏水洗涤 3 次, 在同样条件下分别在微波和焙烧炉中处理 3 和 8 h, 即可获得 Fe-Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂(简称 FA 催化剂)。

1.2.1 BET 测定

收稿日期: 2009-09-06, 修订日期: 2009-12-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(20777095)和教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金项目(708071)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

采用表面分析仪(SA3100 型, 美国 Beckman Coulter)测定催化剂载体 Al_2O_3 及 FA 催化剂的比表面积、总孔容积和孔径分布, 测定结果为: Al_2O_3 比表面积为 $183.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔容积为 $0.4763 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径分布为 9.488 nm 。FA 催化剂的比表面积为 $171.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 总孔容积为 $0.4414 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径分布为 9.121 nm 。

1.2.2 XPS 表面元素分析

利用 X 射线光电子能谱分析仪(Axis ultra 型, 英国 Kratos 公司)对制备的 FA 催化剂进行表面元素扫描分析。测定结果显示: Fe, Ni 和 Mn 元素含量分别为 0.43%, 0.23% 和 0.09%。

1.2.3 XRD 衍射表征

采用 X 射线衍射仪(日本 D/max-RB)对载体及 FA 催化剂进行物相结构分析。由图 1 知, 催化剂活性组分铁主要以 Fe_2O_3 物相存在, 镍以 NiO 物相存在, XRD 图谱中没有检测到明显的锰氧化物的特征衍射峰, 可能由于锰物相高度分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体表面上^[13], 导致观测不到它的特征衍射峰。FA 催化剂的衍射峰强度显得略低且弥散, 半缝宽也较宽, 这可能是活性组分在载体上主要以小颗粒高分散状态存在, 这有利于催化剂活性的提高。

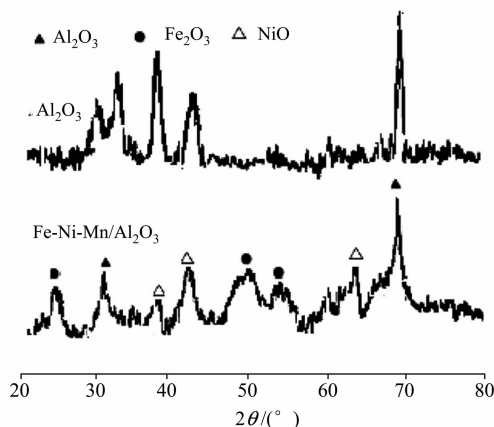


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of catalyst Fe-Ni-Mn/ Al_2O_3

1.3 实验方法

1.3.1 直接桃红 12B 溶液的浓度-吸光度工作曲线绘制

直接桃红的萘环很稳定, 不易降解, 是一种典型的难降解染料, 用直接桃红染料配制浓度为 $500.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液作为实验废水。用紫外-可见分光光度计对其在 $200 \sim 700 \text{ nm}$ 之间扫描, 测出其最大吸收波长为 516 nm (见图 2)。将该溶液通过紫外-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 3), 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。

1.3.2 实验方法

取 500.0 mL 的直接桃红 12B 实验水样, 依次加入 FA 催化剂、30% H_2O_2 溶液, 用 HCl 和 NaOH 调节 pH 值。将试样放入 800 W 的微波炉中, 用微波促进反应进行。在不同条件下, 进行催化脱色降解实验研究, 由吸光度确定剩余直接桃红 12B 溶液的浓度。再通过微波反应前后的浓度变化计

算其脱色率。

$$\text{脱色率} = \frac{\text{废水初始浓度} - \text{处理废水浓度}}{\text{废水初始浓度}} \times 100\%$$

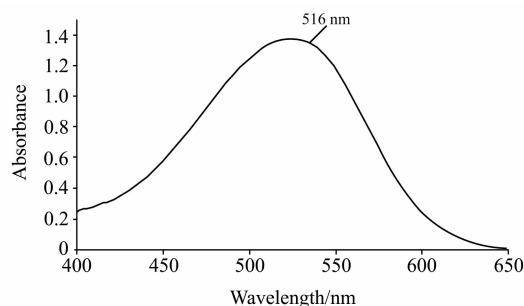


Fig. 2 Original characteristic absorption peak of direct

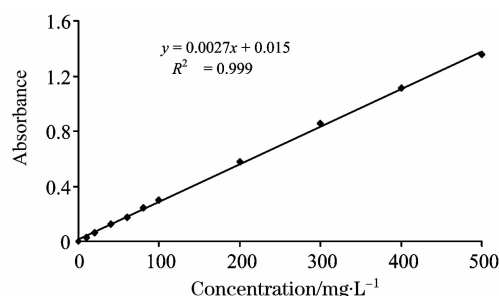


Fig. 3 Standard work curve of direct pink 12B

2 结果与讨论

2.1 初始 pH 值对非均相类 Fenton 反应脱色降解直接桃红 12B 的影响

按实验方法, 研究初始 pH 值对脱色降解直接桃红 12B 的影响, 从图 4 可知, 当 pH 值在 2.5 到 3.5 之间时, 用微波处理 10 min 后直接桃红 12B 溶液的脱色率能达到 98.0% 以上。当 pH 值继续增大, 脱色率呈下降趋势, 当 pH 值大于 5.0 时, 脱色率下降到 10.0% 以下。

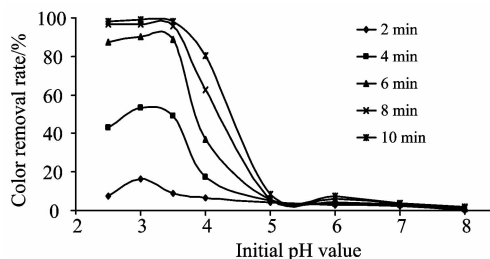


Fig. 4 Effect of initial pH value on the degradation of direct pink 12B rhodamine B

2.2 Fe-Ni-Mn/ Al_2O_3 催化剂用量对非均相类 Fenton 反应脱色降解直接桃红 12B 的影响

按实验方法, 研究 FA 催化剂用量对脱色降解直接桃红 12B 的影响, 从图 5 可知, 当 FA 催化剂用量为 4.0 g 时, 直接桃红 12B 溶液的脱色率最大, 继续增大 FA 催化剂用量时, 脱色率没有显著提高。这是因为增加催化剂的投加量, 产生的活性基团也逐渐增多, 脱色率增大。但当 FA 催化剂

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 $\cdot\text{OH}$ 之间发生猝灭反应: $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$,造成 H_2O_2 的利用率下降。

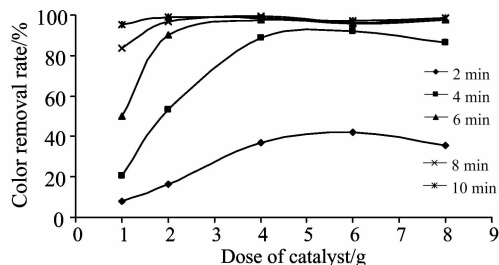


Fig. 5 Effect of dosage of Fe-Ni-Mn/ Al_2O_3 on the degradation of direct pink 12B

2.3 H_2O_2 用量对非均相类 Fenton 反应脱色降解直接桃红 12B 的影响

按实验方法,研究 H_2O_2 用量对脱色降解直接桃红 12B 的影响,从图 6 可知,当 30% 的 H_2O_2 溶液用量从 $5 \mu\text{L}$ 增加到 $20 \mu\text{L}$,直接桃红 12B 染料溶液的脱色率从 91.5% 上升到 99.3%。这是因为在微波的作用下, H_2O_2 和催化剂内表面的活性基团产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 引发自由基反应氧化降解有机物,从而促进染料脱色降解。当 30% 的 H_2O_2 溶液用量大于 $20 \mu\text{L}$ 时,再增加 H_2O_2 的量,脱色率变化不大。这也是因为过量的 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 会发生了猝灭反应,使部分 H_2O_2 无效分解。

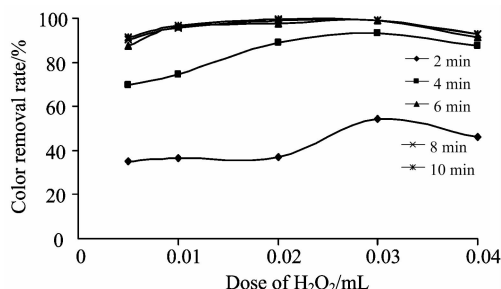


Fig. 6 Effect of dosage of H_2O_2 on the degradation of direct pink 12B

2.4 对比实验研究

(1) 微波单独脱色处理直接桃红 12B

按实验方法进行微波单独脱色处理的对比实验,对比图 7 和图 8 可知,微波加热前后直接桃红 12B 的特征吸收峰

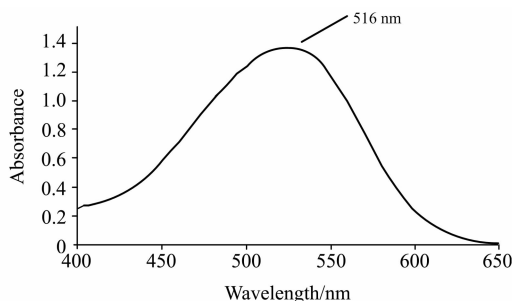


Fig. 7 Original characteristic absorption peak of direct pink 12B

(516 nm) 没有移动,其吸光度值也没有变化,因此单独微波处理不会对直接桃红 12B 分子造成破坏(对比实验中,因微波加热会蒸发一部分溶剂,对微波处理后的样品,冷却后加蒸馏水补充至原体积,再测吸收曲线)。

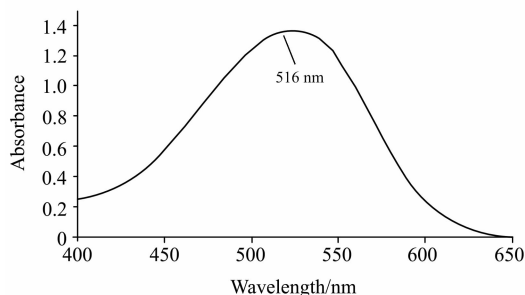


Fig. 8 Processed characteristic absorption peak of direct pink 12B

(2) 微波+FA 催化剂脱色处理直接桃红 12B

在实验水样中不加入 H_2O_2 ,仅加入 FA 催化剂。按实验方法做对照研究,对比图 9 和图 10 可知,有自制 FA 催化剂的存在,微波处理后直接桃红 12B 的特征吸收峰没有移动,但其吸光度值稍有变小。这是因为 FA 催化剂具有较大的吸附表面。根据 BET 测定结果,FA 催化剂的比表面积达 $171.6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,因而催化剂本身具有一定的吸附性能,在一定程度上可吸附有机污染物。因此不加 H_2O_2 ,仅加自制 FA 催化剂时,催化剂会对直接桃红 12B 溶液吸附脱色,但不会氧化脱色降解直接桃红 12B。

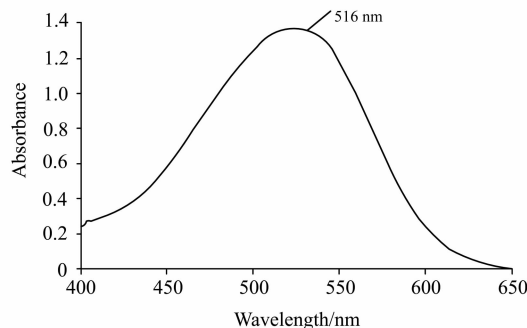


Fig. 9 Original characteristic absorption peak of direct pink 12B

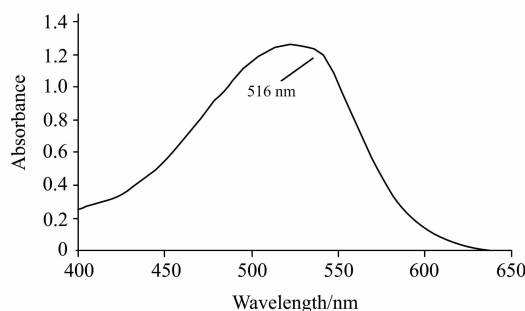


Fig. 10 Processed characteristic absorption peak of direct pink 12B

(3) 微波 + H₂O₂ 脱色处理直接桃红 12B

按实验方法研究微波 + H₂O₂ 脱色处理直接桃红 12B, 从图 11 可知, 当只有 H₂O₂ 存在, 没有 FA 催化剂时, 微波作用 10 min 后, 脱色率很低(仅 65.7%)。

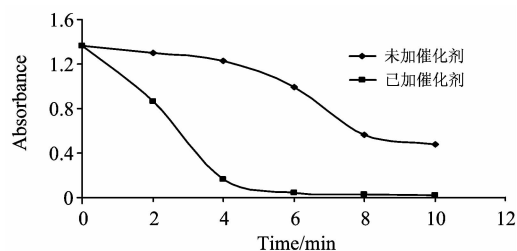


Fig. 11 Direct pink 12B absorbance versus reaction time without catalyst

(4) 阳光-FA 催化剂-H₂O₂ 体系处理直接桃红 12B

按实验方法进行阳光-FA 催化剂-H₂O₂ 体系处理直接桃红 12B 的研究, 以正午的阳光照射, 测定其吸光度。从图 12 可知, 对于阳光-FA 催化剂-H₂O₂ 体系, 可以有效脱色降解直接桃红 12B。在同样条件下, 将太阳促进改为微波促进非均相类 Fenton 反应, 实验结果见图 13。500.0 mg · L⁻¹ 的直接桃红 12B 染料溶液要达到 98.3% 的脱色率需要 180 min, 是阳光促进反应时间的 18 倍, 因此微波可以极大的促进反应的进行。

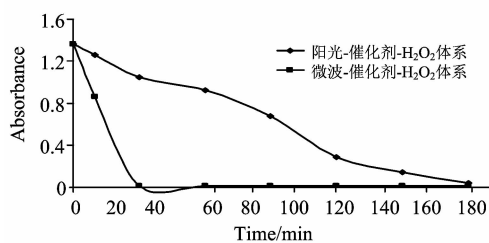


Fig. 12 Direct pink 12B absorbance versus reaction time

2.5 微波-FA 催化剂-H₂O₂ 体系处理直接桃红 12B 的紫外-可见光谱图分析

按实验方法在优化实验条件下, 采用微波-FA 催化剂-H₂O₂ 体系处理直接桃红 12B 溶液, 处理前后紫外-可见光谱图变化见图 13。从图 13 可知, 经过微波-FA 催化剂-H₂O₂ 体系处理后的直接桃红 12B, 在 516 nm 处的特征吸收峰却基本消失, 且没有出现新峰, 说明直接桃红 12B 几乎被全部

氧化降解。经微波-FA 催化剂-H₂O₂ 体系处理后, 直接桃红 12B 的脱色降解率可以高达 99.0% 以上。

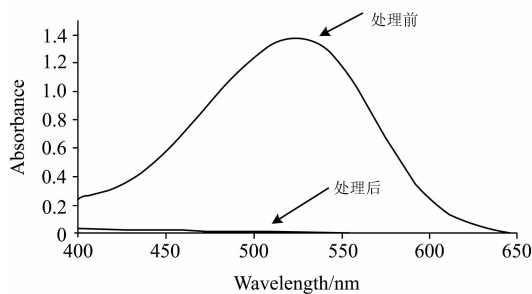


Fig. 13 UV-Vis spectrum of direct pink 12B under optimal conditions

2.6 脱色降解机理初探

对微波促进非均相类 Fenton 反应催化氧化脱色降解染料废水的机理, 有机染料分子和 H₂O₂ 分子首先扩散到催化剂表面, 然后向催化剂内表面迁移, 最后发生氧化脱色降解, 在微波作用下, 微波的热效应使得反应体系的温度升高, 当达到染料溶液的沸点时, 沸腾的染料溶液在催化剂表面不断的摩擦, 加速染料分子和 H₂O₂ 分子向催化剂内表面进行物质传输, 使得催化剂有效表面积得到有效利用。有机染料分子和 H₂O₂ 分子扩散到催化剂内表面的活性中心并被吸附, 然后 H₂O₂ 分子在催化剂内表面的活性基团的催化作用下产生 ·OH, ·OH 引发自由基反应脱色降解有机染料分子。脱色降解后的产物又从催化剂内表面脱附, 扩散到水溶液中。

3 结 论

(1) 单独的微波处理不能破坏直接桃红 12B 分子, 但微波能够促进非均相类 Fenton 反应进行。

(2) 酸性条件有利于直接桃红 12B 的脱色降解, 当直接桃红 12B 溶液初始 pH 3.0 可取得很好的脱色效果, FA 催化剂对 H₂O₂ 有显著的催化作用。

(3) 采用微波-FA 催化剂-H₂O₂ 体系处理直接桃红 12B 溶液, 从处理前后紫外-可见光谱图可知, 经过微波-FA 催化剂-H₂O₂ 体系处理后的直接桃红 12B, 在 516 nm 处的特征吸收峰基本消失, 且没有出现新峰, 说明直接桃红 12B 几乎被全部氧化降解。

参 考 文 献

- [1] LEI Yue-cheng, WANG Da-hui(雷乐成, 汪大暉). Advanced Oxidation Process of Water Treatment(水处理高级氧化技术). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2001.
- [2] Figueroa Sandra, Vazquez Leticia, Alvarez-Gallegos A. Water Res., 2009, 43(2): 283.
- [3] ZHENG Huai-li(郑怀礼), PAN Yunxia, XIANG Xinyi. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(B): 457.
- [4] Wu Chunghsin. Dyes and Pigments, 2008, 77: 24.
- [5] LI Hong, ZHENG Huai-li, LI Xiao-hong, et al(李宏, 郑怀礼, 李晓红, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(11): 2644.
- [6] Ciotti C, Baciocchi R, Tuhkanen T. Journal of Hazardous Materials, 2009, B161(1): 402.

- [7] Oturan MA, Sires I, Oturan N, et al. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008, 624: 329.
- [8] GAO Ying-xin, ZHANG Yu, YANG Min, et al(高迎新, 张 昱, 杨 敏, 等). Environmental Science(环境科学), 2006, 27(2): 305.
- [9] Feng Jiyun, Hu Xijun, Po Lock Yue. Water Research, 2006, 40: 641.
- [10] Natalia Quici, Mariia E Morgada, Raquel T Gettar, et al. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 71: 117.
- [11] ZHOU Yun-rui, ZHU Wan-peng, CHEN Xun(周云瑞, 祝万鹏, 陈 迅). China Environmental Science(中国环境科学), 2006, 26(4): 445.
- [12] ZHENG Huai-li, HUANG Xiao-hong, JIANG Shao-jie, et al(郑怀礼, 黄小红, 蒋绍阶, 等). Environmental Science(环境科学), 2008, 29(12): 3450.
- [13] ZHANG Fang, LI Guang-ming, ZHANG Zhi-gang, et al(张 芳, 李光明, 张志刚, 等). Journal of Chemical Industry and Engineering (化工学报), 2006, 57(10): 2515.

Decoloration and Degradation of Direct Pink 12B by Microwave-Promoted Heterogeneous Fenton-Like Reaction

ZHENG Huai-li, XIE Li-guo, HU Peng, JIAO Shi-jun, HU Xue-bin, LIU Lan, WU You-quan

Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Regions Eco-Environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China

Abstract Microwave-promoted heterogeneous 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 direct pink 12B (a kind of organic dye) was studied using this method was studied. Through numerous experiments, the influences of various parameters including the initial pH value, dosage of Fe-Ni-Mn/Al₂O₃, dosage of H₂O₂ and microwave were investigated intensively. The characteristic curve of direct pink12B, the concentration-absorbency curve of direct pink12B, the orthogonal optimization tests and comparative tests were given. In this paper, the mechanisms of this reaction were also been 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 99.0% within 10 min. In the study, all the characterization was carried out using UV-Vis spectral-analysis.

Keywords Heterogeneous fenton-like reaction; UV-Vis spectral-analysis; Direct pink12B; Degradation; Microwave

(Received Sep. 6, 2009; accepted Dec. 12, 2009)