

可见光多相类芬顿降解水中孔雀石绿

张瑛洁^{1,2}, 马 军¹, 姚 军², 赵 吉¹, 陈 雷², 张 亮²

(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, zhangyingjiejls@yahoo.com.cn)

摘 要: 为强化多相类芬顿反应的速率, 采用可见光辅助树脂载铁($\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$)为催化剂催化过氧化氢降解水中孔雀石绿(MG). 结果表明, 可见光能强化 MG 的降解. 探讨初始 pH 值、过氧化氢初始浓度和 MG 初始浓度及叔丁醇等对反应速率的影响. 叔丁醇实验表明羟基自由基和高价态铁在反应中同时存在. 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.

关键词: 多相类芬顿; 孔雀石绿; 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)04-0573-03

Degradation of dye Malachite Green solution over Fe^{III} -loaded resin in the presence of H_2O_2

ZHANG Ying-jie^{1,2}, MA Jun¹, YAO Jun², ZHAO Ji¹, CHEN Lei², ZHANG Liang²

(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, zhangyingjiejls@yahoo.com.cn)

Abstract: In order to increase the reaction rate of the heterogeneous Fenton-like, the catalyst $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ was used to catalytically decompose H_2O_2 under visible light for the removal of Malachite Green (MG) in aqueous solution. The effect of initial pH, initial H_2O_2 concentration, initial MG concentration and *t*-butanol on the reaction rate was also discussed. The result shows that the visible light can enhance the degradation of MG. The experiment of *t*-butanol shows that the ferryl iron and hydroxyl radical coexist in the system. Repeated use of catalyst does not decrease the removal rate of MG.

Key words: heterogeneous Fenton-like; Malachite Green; hydroxyl radical; ferryl iron; ion exchange resin

孔雀石绿(Malachite green, MG)属三苯甲烷类染料, 具有高毒素、高残留和致癌、致畸、致突变等副作用, 在水处理中属于难生物降解的有机污染. 近年来, 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, 并引起广泛关注. 常用的高分子聚合物有 Nafion 离子交换膜^[1-4]或离子交换树脂^[5-6], 在其上负载铁或铁络合物在光照下催化过氧化氢降解染料废水. 本文主要探讨中性条件下的多相类芬顿试剂(Fe^{III} 负载于离子交换

树脂)在可见光下催化过氧化氢降解 MG 的反应动力学, 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 MG 的动力学影响, 并考察催化剂的重复使用性能, 为该催化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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、MG、30% H_2O_2 以及 NaOH 等其他各种试剂均为分析纯. MG 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.

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.

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 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 10 mL,将锥形瓶置于恒温振荡器(25 ℃,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 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$. 用等离子发射光谱(ICP,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 $(100 \pm 5) \text{ mg/g}$.

1.3 实验方法

在装有催化剂的锥形瓶中,加入 100 mL 一定浓度的 MG 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. 在恒温水域振荡器上方加装两个 500 W 卤钨灯,钨灯外用水冷却. 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.

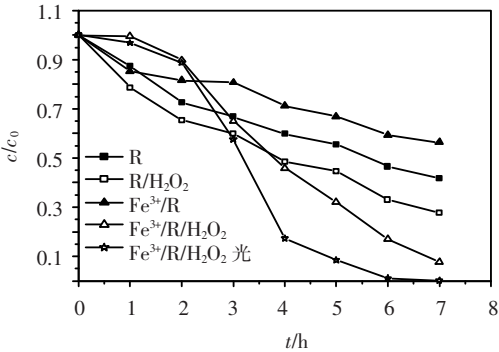
1.4 实验分析方法

MG 的浓度用 UV-4802 UV/Vis 分光光度计测量,特征吸收峰在波长 615 nm 处. H_2O_2 浓度采用钛盐分光光度法加以测量^[7]. 使用 pH S-3C 型 pH 计测量 pH 值.

2 结果与讨论

2.1 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化剂在可见光下的催化性能

阳离子交换树脂(R)和树脂负载 Fe^{3+} (Fe^{3+}/R)后对 MG 的吸附和氧化能力如图 1 所示. 树脂负载 Fe^{3+} 以后(Fe^{3+}/R)其对 MG 的吸附能力下降,但其分解 H_2O_2 的能力却大大提高,在



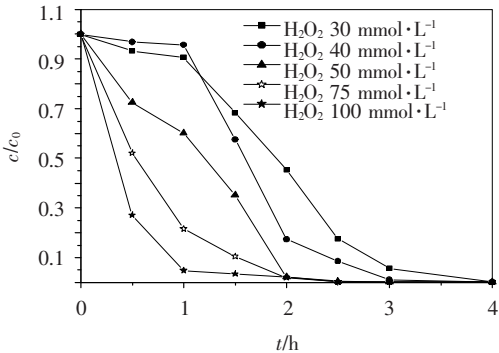
MG 初始浓度:0.5 mmol/L,100 mL; H_2O_2 初始浓度:40 mmol/L; 催化剂:50 mg; 温度:25 ℃; 初始 pH:6.0.

图 1 不同条件下降解 MG 的效果

可见光的照射下, Fe^{3+}/R 催化 H_2O_2 的反应速率加快,在反应 4 h 后, MG 溶液就已经完全脱色.

2.2 过氧化氢初始浓度对 MG 降解的影响

改变 H_2O_2 的初始浓度,可见光下 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化 H_2O_2 降解 MG 的结果如图 2 所示. 表 1 为不同 H_2O_2 初始浓度对应的反应速率常数及线性相关系数. 在一定的浓度范围内, H_2O_2 的初始浓度越高,反应速率常数越大;当 H_2O_2 的浓度大于 75 mmol/L 时,反应速率常数反而减小. 这可能是由于过量的 H_2O_2 将捕获羟基自由基($\cdot\text{OH}$)而使反应的速率常数下降.



MG 初始浓度:0.5 mmol/L,100 mL; 温度:45 ℃; 催化剂:50 mg; 初始 pH:6.0.

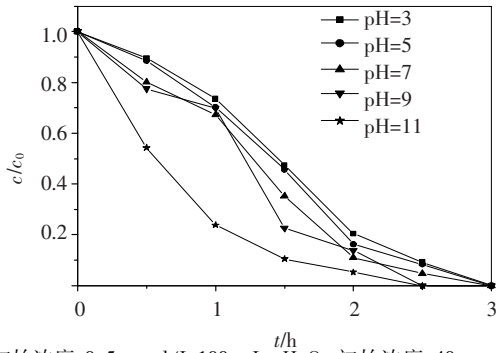
图 2 H_2O_2 初始浓度对降解 MG 的影响

表 1 不同 H_2O_2 初始浓度对应的反应速率常数

初始 H_2O_2 浓度 mmol · L ⁻¹	K_{obs} h ⁻¹	R^2
30	1.753	0.925
40	1.951	0.972
50	2.699	0.965
75	2.784	0.967
100	2.204	0.944

2.3 初始 pH 值对 MG 降解的影响

初始 pH 值对可见光 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化剂体系催化分解 H_2O_2 降解 MG 的影响如图 3 所示. 随着 pH 的增大, MG 的降解逐渐增强. 当 pH 值为 11 时, MG 与碱溶液反应生成白色沉淀,但总体来看, pH 值对 MG 的去除影响不大.

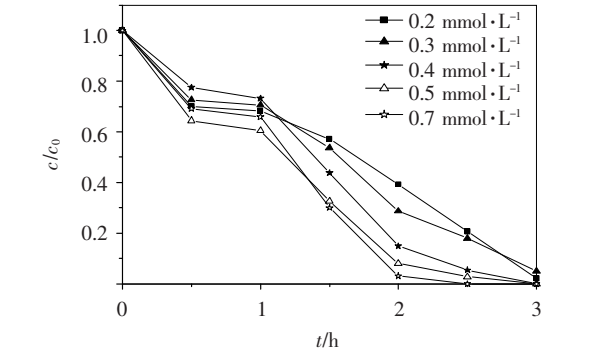


MG 初始浓度:0.5 mmol/L 100 mL; H_2O_2 初始浓度:40 mmol/L; 催化剂:50 mg; 温度:45 ℃.

图 3 初始 pH 值对降解 MG 的影响

2.4 MG 初始浓度对 MG 降解的影响

在 H_2O_2 浓度一定的条件下,改变 MG 的初始浓度, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化 H_2O_2 降解 MG 的结果如图 4 所示. 表 2 为不同 MG 初始浓度对应的反应速率常数及线性相关系数. 可见,初始 H_2O_2 的浓度越高,反应速率越快. 反应速率常数与 H_2O_2 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 MG 浓度为横坐标作图得 $y = 1.67x + 0.81$, 相关系数为 $R^2 = 0.977$.



H_2O_2 初始浓度:40 mmol/L; 催化剂:50 mg; 温度:45 $^{\circ}\text{C}$.

图 4 MG 初始浓度对降解 MG 的影响

表 2 不同 MG 初始浓度对应的反应速率常数

初始 H_2O_2 浓度 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	K_{obs} h^{-1}	R^2
0.2	1.231	0.853
0.3	1.272	0.938
0.4	1.386	0.953
0.5	1.664	0.955
0.7	2.016	0.895

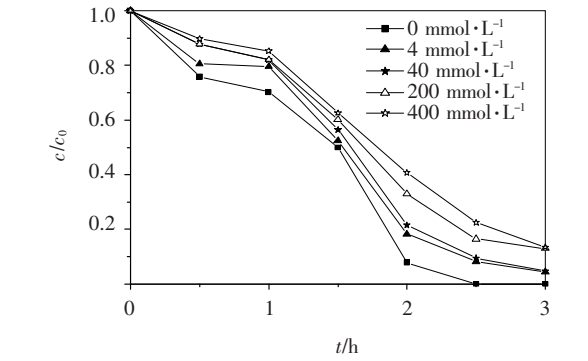
2.5 自由基抑制剂对 MG 降解的影响

在暗反应催化条件下,叔丁醇对 MG 的降解几乎没有影响. 但在可见光催化的作用下,叔丁醇对 MG 降解效率的影响非常明显,如图 5 所示,加入的叔丁醇的浓度越高, MG 的降解受到抑制的程度越大. 同时,还可发现在叔丁醇为 400 mmol/L 时,此浓度的叔丁醇足以抑制体系中 $\cdot\text{OH}$ 的产生,但反应速率在 1 h 后反而增大,这说明体系存在着其他的反应活性物种,有可能是高价态铁^[8],这说明体系中羟基自由基和高价铁同时存在.

2.6 催化剂的稳定性

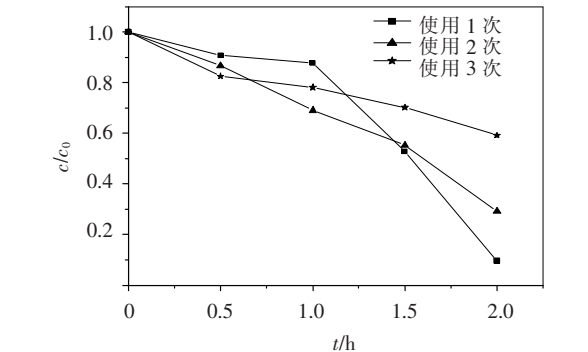
为了考察 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化剂体系的稳定性,对催化剂进行了重复使用实验. 结果表明,重复使用 3 次后,催化效果并没有明显地下降,如图 6 所示. 这表明实验中铁的负载稳定牢固,而且催化活性没有明显降低,但在实验中也发现树脂重复使用

后机械强度下降.



MG 初始浓度:0.5 mmol/L 100 mL; H_2O_2 初始浓度:40 mmol/L; 催化剂:50 mg; 温度:45 $^{\circ}\text{C}$.

图 5 自由基抑制剂对降解 MG 的影响



MG 初始浓度:0.5 mmol/L 100 mL; H_2O_2 初始浓度:40 mmol/L; 催化剂:50 mg; 温度:45 $^{\circ}\text{C}$.

图 6 催化剂重复利用对降解 MG 的影响

3 结 论

- 1) 可见光下 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 催化剂分解 H_2O_2 的能力增强,反应的活性物种可能是 $\cdot\text{OH}$ 和高价态铁同时共存.
- 2) 随着 pH 值升高, MG 的降解率增大,但总体影响不大. 在 pH 值 3 ~ 11 的范围内,都能有效地对 MG 进行降解.
- 3) 在一定范围内, H_2O_2 的初始浓度越高,反应速率越快.
- 4) 在 H_2O_2 浓度一定的条件下, MG 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.
- 5) 催化剂 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{R}$ 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. Pho-
(下转第 596 页)