

Fenton 氧化处理甲基橙染料模拟废水的动力学研究

暴雅娴¹, 华兆哲¹, 李秀芬¹, 邹路易¹, 堵国成², 陈 坚²

(1. 江南大学生物工程学院, 江苏 无锡 214036 2. 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036)

摘要 采用 Fenton 试剂降解含甲基橙染料的模拟废水, 通过对甲基橙染料处理过程中 UV-Vis 吸收光谱的分析, 证明了 Fenton 氧化法对甲基橙染料的处理效果。进一步研究了 Fenton 氧化降解甲基橙废水的反应动力学, 并建立了反应动力学模型。结果表明, Fenton 氧化过程中, 影响甲基橙降解速率的主要因素为 H_2O_2 和甲基橙的初始浓度。 H_2O_2 和甲基橙初始浓度与反应速率常数之间的关系可分别归纳为 $k_{\text{RH}} = 0.05c(\text{H}_2\text{O}_2)^{1.4}$ 和 $k_{\text{RH}} = 0.023c(\text{RH})^{-1.3}$ 。

关键词 Fenton 反应 甲基橙 动力学模型

中图分类号 X788 **文献标识码** A **文章编号** 1004-6933(2007)02-0084-04

Kinetic study on the degradation of methyl orange by Fenton oxidation

BAO Ya-xian¹, HUA Zhao-zhe¹, LI Xiu-fen¹, ZOU Lu-yi¹, DU Guo-cheng², CHEN Jian²

(1. School of Biotechnology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China ; 2. Key Laboratory of Industrial Biotechnology of Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract The degradation process of artificial wastewater of methyl orange in Fenton reaction was studied. According to the UV-Vis spectrum, it is concluded that Fenton oxidation is an effective method for the degradation of methyl orange. A kinetic model was established to simulate the oxidation and degradation of methyl orange by Fenton system. It is shown that the degradation rate of the dye is affected by the initial concentration of hydrogen peroxide and methyl orange. The relationships between the degradation rate constant (k_{RH}) and the initial concentration of hydrogen peroxide and the methyl orange were summarized as $k_{\text{RH}} = 0.05c(\text{H}_2\text{O}_2)^{1.4}$ and $k_{\text{RH}} = 0.023c(\text{RH})^{-1.3}$.

Key words Fenton reaction ; methyl orange ; kinetic model

染料行业产生的污染物是全球性的主要环境污染源之一。据不完全统计, 我国印染行业每年排放废水量高达 7 亿 ~ 8 亿多 t, 占纺织工业废水排放量的 80%, 是我国排放废水和污染物数量较大的行业之一。由于染料和印染工业的废水具有有机物浓度高、成分复杂、色度深、难降解等特点, 传统的处理方法如生化处理^[1]、混凝脱色、吸附脱色^[2]、膜技术等工艺对于染料污染物的矿化能力较差, 而且容易引起二次污染。

20 世纪 80 年代以来, 以生成羟基自由基为标志的高级氧化技术(AOPs)引起了世界各国环境科

技界的广泛重视^[3-5]。其中 Fenton 法以其设备简单和操作方便等优点得到广泛的研究与应用, 国内在其反应机理方面也进行了相关的研究^[6-8]。Fenton 试剂能有效分解有机污染物, 甚至彻底地将有机污染物氧化分解为二氧化碳、水和矿物盐等无害无机物, 不会产生新的污染。甲基橙作为一种代表性酸性偶氮染料, 目前使用较为广泛, 其结构见图 1。本文针对目前 Fenton 氧化研究中有关动力学方面的研究较少的现状, 选择使用较为普遍的甲基橙为研究对象, 利用 Fenton 试剂对染料模拟废水进行氧化处理, 在通过紫外可见(UV-Vis)光谱确证 Fenton 氧化

基金项目 教育部出国归国人员科研启动基金资助项目(2005)

作者简介 暴雅娴(1980—), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 研究方向为废水的物化处理研究。E-mail baoyaxian@yahoo.com.cn

通讯联系人 华兆哲, 教授, E-mail huazz@sytu.edu.cn

对甲基橙染料废水处理效果的基础上,进行相关动力学研究,建立降解动力学模型,获得了对实际处理具有参考价值的研究结果。

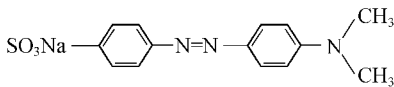


图 1 甲基橙分子结构

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

试剂:甲基橙质量分数 95% ;30% 过氧化氢(分析纯);FeSO₄·7H₂O(分析纯)。

仪器:UV-2450 紫外光谱分析仪(日本岛津制造);pHS-3C 型酸度计(杭州亚美电子仪器厂制造);21 分光光度计(江苏省无锡市科达智能仪器厂制造)。

1.2 实验方法

在前期的研究工作中,通过对反应条件的考察,确定最适宜条件为:初始甲基橙浓度为 0.15 mmol/L 时,pH 值等于 3 ; $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 3.9 \text{ mmol/L}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+}) = 18:1$; $t = 20 \text{ min}$ 。取 0.15 mmol/L 的甲基橙溶液于 500 mL 烧杯中,用硫酸调节 pH 值至 3,加入一定量的 FeSO₄·7H₂O,开启恒温磁力搅拌器,使其充分混合溶解,待溶解后迅速加入设定量的 H₂O₂,H₂O₂ 与 FeSO₄·7H₂O 的投加量均保持 $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+}) = 18:1$,并以此时作为反应的开始时间($t = 0$)。反应过程中按预定时间间隔,取一定量的水样于试管中,用 NaOH 溶液调节 pH 值为 7 以上,终止 Fenton 反应,静置 6 ho。

1.3 分析方法

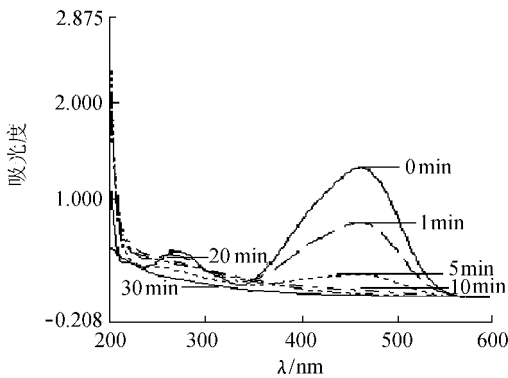
甲基橙溶液浓度采用 UV-2450 紫外光谱分析仪进行分析测定。通过在紫外和可见光区域对甲基橙进行全程扫描,发现它在 $\lambda = 465 \text{ nm}$ 处有最大吸收。在此吸收波长下测定样品氧化降解前后的吸光度,并根据标准曲线计算氧化反应一定时间后的甲基橙的浓度。

2 结果与讨论

2.1 Fenton 氧化过程中甲基橙的 UV-Vis 图谱变化

图 2 为甲基橙降解过程中 UV-Vis 的扫描图谱变化情况。如图所示,甲基橙在紫外和可见光区域各有一个吸收峰,270 nm 处代表的是甲基橙分子结构中苯环的吸收峰;465 nm 处代表的是甲基橙分子结构中偶氮基团的吸收峰。由图 2 可见,随着反应时间的延长,甲基橙的特征吸收峰(465 nm)强度逐渐减弱,10 min 后特征吸收峰基本消失,说明降解反应破坏了染料分子中的发色基团。此外,反应后

溶液由橙红色变为无色,也说明了羟基自由基与甲基橙的发色基团发生了反应,使色度降低。同时可以看到,在 270 nm 处的吸收峰强度也逐渐减弱,说明染料分子中的这些特征官能团已被 Fenton 试剂破坏,由此可以说明利用 Fenton 法处理甲基橙染料废水是可行的。



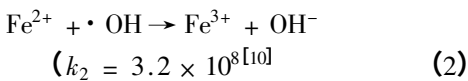
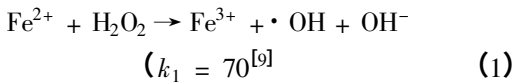
pH = 3 ; $C_{\text{甲基橙}} = 0.6 \text{ mmol/L}$;

$c(\text{H}_2\text{O}_2) = 7.8 \text{ mmol/L}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+}) = 18:1$

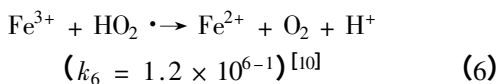
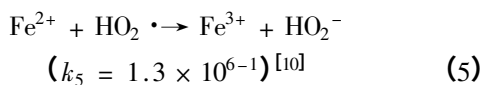
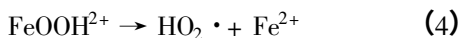
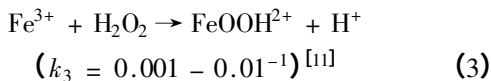
图 2 Fenton 氧化过程中甲基橙的 UV-Vis 图谱变化

2.2 甲基橙溶液的 Fenton 氧化动力学

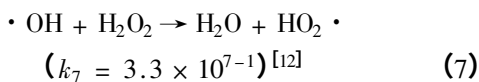
过氧化氢与催化剂 Fe^{2+} 构成的氧化体系通常称为 Fenton 试剂。在含有亚铁离子的酸性溶液中投加过氧化氢时,在 Fe^{2+} 催化剂的作用下,H₂O₂ 能产生两种活泼的氢氧自由基,从而引发和传播自由基链反应,加快有机物的氧化。其一般历程为($k_1 \sim k_7$ 代表反应速率常数,单位为 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)



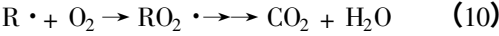
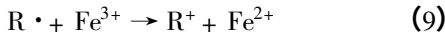
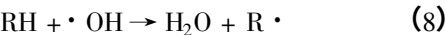
此外,由 Fenton 反应生成的 Fe^{3+} 可催化 H₂O₂ 产生 HO₂·自由基和 Fe^{2+} ,使得催化反应得以持续进行。



另外,产生的自由基·OH 也将发生如下反应:



反应中生成的·OH 具有很强的氧化能力,能使许多难生物降解的有机物氧化分解。降解历程如下:



Fenton 反应为一个复杂的链反应体系,反应式(1)、(2)、(8)、(9)通常被认为是 Fenton 氧化过程中的主反应。因此,可根据此反应来推测 Fenton 氧化降解的动力学模型。

在反应过程中,对活性中间产物 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{R}\cdot$ 进行拟稳态假设:

$$\frac{dc(\text{R}\cdot)}{dt} = k_8 c(\cdot\text{OH}) c(\text{RH}) - k_9 c(\text{R}\cdot) c(\text{Fe}^{3+}) = 0 \quad (11)$$

$$\frac{dc(\cdot\text{OH})}{dt} = k_1 c(\text{Fe}^{2+}) c(\text{H}_2\text{O}_2) - k_8 c(\cdot\text{OH}) c(\text{RH}) - k_2 c(\text{Fe}^{2+}) c(\cdot\text{OH}) = 0 \quad (12)$$

根据上述反应可推得各物质的消耗速率:

$$\frac{dc(\text{Fe}^{2+})}{dt} = k_9 c(\text{R}\cdot) c(\text{Fe}^{3+}) - k_1 c(\text{Fe}^{2+}) c(\text{H}_2\text{O}_2) - k_2 c(\text{Fe}^{2+}) c(\cdot\text{OH}) \quad (13)$$

$$\frac{dc(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = -k_1 c(\text{Fe}^{2+}) c(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (14)$$

$$\frac{dc(\text{RH})}{dt} = -k_8 c(\cdot\text{OH}) c(\text{RH}) \quad (15)$$

假定 H_2O_2 在 Fe^{2+} 催化作用下的分解符合一级反应,反应初始条件维持 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 与 $c(\text{Fe}^{2+})$ 的比例为定值,因此式(14)可简化为:

$$\frac{dc(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = -k_{\text{H}_2\text{O}_2} c(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (16)$$

$$(k_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_1 c(\text{Fe}^{2+}))$$

所以,根据上述方程可将污染物的降解动力学方程简化为:

$$\frac{dc(\text{RH})}{dt} = -k_{\text{RH}} c(\text{RH}) c(\text{H}_2\text{O}_2) e^{-k_{\text{H}_2\text{O}_2} t} \quad (17)$$

$$(k_{\text{RH}} = k_1 k_8 / k_2)$$

式中: $c(\text{RH})$ 为甲基橙的浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为过氧化氢的初始浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; k_{RH} 为 Fenton 氧化体系中甲基橙的降解速率常数, min^{-1} ; $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为过氧化氢的分解速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min 。

2.2.1 Fenton 氧化过程中 H_2O_2 浓度的影响

在前期研究的基础上,设定起始反应条件为: pH 值等于 3, $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+}) = 18:1$, 甲基橙初始浓度为 0.15 mmol/L , 考察 H_2O_2 浓度对甲基橙降解速率及反应后 COD 和色度变化的影响。由图 3 可知,动力学模型得到的理论值与实验所得实际值具有良好的相关性,反应速率常数 k_{RH} 和 $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 值及反应后 COD 和色度的变化情况见表 1。

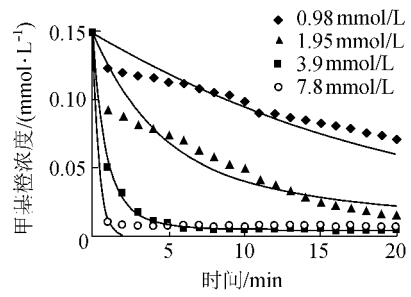


图 3 H_2O_2 浓度对甲基橙降解速率的影响

表 1 不同 H_2O_2 初始浓度下的反应速率常数及 COD 和色度的变化

$c(\text{H}_2\text{O}_2)/$ ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$k_{\text{RH}}/$ (min^{-1})	$k_{\text{H}_2\text{O}_2}/$ (min^{-1})	R^2	$w(\text{COD})/$ %	色度/ %
0.98	0.05	0.08	0.98	64.3	85.4
1.95	0.10	0.09	0.97	70.3	92.7
3.90	0.30	0.34	0.99	86.9	98.2
7.80	0.84	2.18	0.96	90.1	99.1

由表 1 可知,随着 H_2O_2 浓度的增加,甲基橙的降解率及 COD 和色度的去除率也随之增大,当 H_2O_2 浓度超过最佳值时,过高浓度的 H_2O_2 将与 $\cdot\text{OH}$ 反应,降低了强氧化剂的利用效率,致使反应速率常数 k_{RH} 及 COD 和色度的去除率下降。本实验过程中所用 H_2O_2 的量未达到引发副反应发生的程度。

假定 H_2O_2 初始浓度与反应速率常数之间的关系为

$$k_{\text{RH}} = k' c(\text{H}_2\text{O}_2)^n \quad (18)$$

式中: n 为 H_2O_2 初始浓度对反应速率常数 k 影响的幂次, k' 为系数。根据表 1 数据对 $-\ln k_{\text{RH}} \sim \ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 作图,结果如图 4 所示。通过拟合计算得到 H_2O_2 初始浓度与反应速率常数 k_{RH} 的关系为:

$$k_{\text{RH}} = 0.05 c(\text{H}_2\text{O}_2)^{1.4} \quad (19)$$

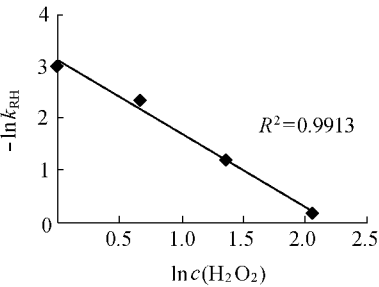


图 4 $-\ln k_{\text{RH}} \sim \ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 关系曲线

2.2.2 Fenton 氧化过程中甲基橙初始浓度的影响

设定起始反应条件为: pH = 3, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 3.9 \text{ mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2)/c(\text{Fe}^{2+}) = 18:1$, 考察甲基橙初始浓度对甲基橙降解速率及反应后 COD 和色度变化的影响。由图 5 可知,动力学模型得到的理论值与实验所得实际值也具有良好的相关性,反应速率常数 k_{RH} 和 $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 值及反应后 COD 和色度的变化情况见

表 2。

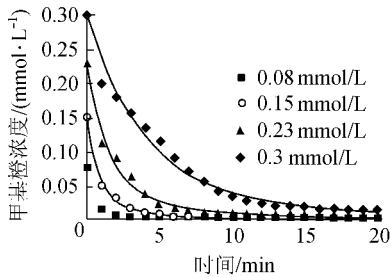


图 5 甲基橙浓度对甲基橙降解速率的影响

表 2 不同甲基橙初始浓度下的反应速率常数及 COD 和色度的变化

$c(\text{RH})/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1})$	$k_{\text{RH}}/(\text{min}^{-1})$	$k_{\text{H}_2\text{O}_2}/(\text{min}^{-1})$	R^2	$w(\text{COD})/\%$	色度/ $\%$
0.08	0.61	0.80	0.98	92.6	99.8
0.15	0.30	0.34	0.99	86.9	98.2
0.23	0.16	0.16	0.99	72.3	82.6
0.30	0.09	0.04	0.99	61.4	70.2

由表 2 可知,随着甲基橙初始浓度的增大,甲基橙的降解速率及 COD 和色度的去除率明显下降。

这是因为,在 Fenton 试剂量一定的情况下,可近似认为水溶液中产生的羟基自由基的量是一定的,所以随着反应物总量的提高,用于进攻发色基团的·OH 自由基的量不足以完全打断甲基橙染料的发色基团,导致反应速率及 COD 和色度去除率的下降。

假定甲基橙初始浓度与反应速率常数之间的关系为

$$k_{\text{RH}} = k' c(\text{RH})^n \tag{20}$$

根据表 2 的数据对 $-\ln k_{\text{RH}} \sim -\ln c(\text{RH})$ 作图,结果如图 6 所示。通过拟合计算得到甲基橙初始浓度与反应速率常数 k_{RH} 的关系为:

$$k_{\text{RH}} = 0.023 c(\text{RH})^{-1.3} \tag{21}$$

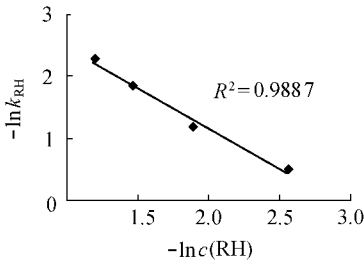


图 6 $-\ln k_{\text{RH}} \sim -\ln c(\text{RH})$ 关系曲线

3 结 论

Fenton 氧化法对甲基橙染料具有良好的降解效果,该法工艺简单,操作方便,是一种十分有效的物化处理方法。通过对甲基橙染料处理过程中 UV-Vis 吸收光谱的分析,证明了 Fenton 氧化法对甲基橙染料的处理效果,并且通过对 Fenton 氧化降解甲基

橙废水反应动力学的研究,建立了反应动力学模型。反应动力学方程为:

$$\frac{dc(\text{RH})}{dt} = -k_{\text{RH}} c(\text{RH}) c(\text{H}_2\text{O}_2) e^{-k_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

研究表明,Fenton 氧化过程中,在 pH 值等于 3 的条件下,影响甲基橙降解速率的主要因素为 H₂O₂ 和甲基橙的初始浓度。甲基橙的降解速率随着 H₂O₂ 初始浓度的增加而增大,随着甲基橙初始浓度的增加而减小。本实验基础上所得到的反应速率常数与 H₂O₂ 和甲基橙的初始浓度之间的关系可归纳为:

$$k_{\text{RH}} = 0.05 c(\text{H}_2\text{O}_2)^{1.4} \quad k_{\text{RH}} = 0.023 c(\text{RH})^{-1.3}$$

参考文献:

[1] Luangdilok W, Panswad T. Effect of chemical structures of reactive dyes on color removal by an anaerobic-aerobic process [J]. Water Sci Technol, 2000, 42 (3) : 377-382.

[2] Hager D G. Industrial treatment by granular activated Carbon, Am [J]. Dyestuff Reporter, 1998, 62 (11) : 69-75.

[3] Momani F A, Sans C, Esplugas S. A comparative study of the advanced oxidation of 2,4-dichlorophenol [J]. J Hazard Mat, 2004, 107 : 123-129.

[4] Liou M J, Lu M C, Chen J N. Oxidation of explosives by Fenton and photo-Fenton processes [J]. Water Res, 2003, 37 : 3172-3179.

[5] 孙剑辉, 祁巧艳, 王晓钰. 纳米 TiO₂ 光催化技术在工业废水处理中的应用 [J]. 水资源保护, 2005, 21 (3) : 29-32.

[6] 高迎新, 张昱, 杨敏. Fenton 反应中氧化还原电势的变化规律 [J]. 环境化学, 2004, 23 (2) : 135-139.

[7] 李治国, 周威明, 董里, 等. Fe²⁺/H₂O₂ 催化氧化 2,4 二氯苯氧乙酸的机理研究 [J]. 环境化学, 2004, 23 (5) : 540-543.

[8] 曹扬, 华兆哲, 陈坚. Fenton 预处理提高聚乙烯醇可生化性 [J]. 食品与生物技术学报, 2005, 24 (5) : 1-5.

[9] Rigg T, Taylor W, Weiss J. The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions [J]. J Chem Phys, 1954, 22 (4) : 575-577.

[10] Buxton G V, Greenstock C L. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons [J]. J Phys Chem Ref Data, 1988, 17 (2) : 513-886.

[11] Walling C, Goosen A. Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate [J]. J Am Chem Soc, 1973, 95 (9) : 2987-2991.

[12] Bielski B H, Cabelli D E, Arudi R L. Reactivity of H₂O₂/O₂-radicals in aqueous solution [J]. J Phys Chem Ref Data, 1985, 14 (4) : 1041-1100.