

# 含锌富铁矿物材料催化非均相 Fenton 反应 对水中 OG 的脱色降解研究

陈小玲, 吴宏海, 管玉峰, 何广平, 王耀龙, 刘 艳

(华南师范大学 化学与环境学院, 省部共建教育部环境理论化学重点实验室, 广东 广州 510006)

**摘 要:** 从含铁工业固体废渣中分离出来一种含锌富铁矿物材料(WMT)作为非均相 Fenton 催化剂,并深入研究 WMT 对水中偶氮染料橙黄 G(orange G, OG)的催化 Fenton 氧化脱色降解性能。采用批处理氧化实验方法,探讨在不同条件下 WMT 对水中 OG 非均相 Fenton 氧化脱色降解的效果差异,确定优化工艺参数。研究表明,WMT 催化的 OG 非均相 Fenton 脱色降解,主要表现为在暗反应下大都遵循零级动力学模型( $R^2 > 0.96$ ),但在可见光条件下却遵循伪一级动力学模型( $R^2 > 0.97$ )。而且,WMT 具有很好的非均相光-Fenton 催化性能。因此,WMT 是一种潜在的并可供选择的对 OG 去除的非均相光-Fenton 催化剂。

**关键词:** 橙黄 G; 非均相 Fenton 反应; 脱色降解; 含锌富铁矿物材料

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0957-09

## Decolorization and degradation of aqueous OG by using zinc-bearing iron-rich mineral material as a heterogeneous Fenton catalyst

CHEN Xiao-ling, WU Hong-hai, GUAN Yu-feng, HE Guang-ping, WANG Yao-long and LIU Yan  
(School of Chemistry and Environment, Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment, Ministry of Education, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** The zinc-bearing iron-rich mineral material (wasted magnetite, WMT) was separated from an iron-rich industrial solid waste. This WMT was applied as a heterogeneous Fenton catalyst to investigate decolorization and degradation of the azo-dye orange G (OG) in wastewater. The Fenton catalytic activity of WMT was explored in batch experiments conducted under varying conditions with the emphasis placed on the evaluation of the performance properties via their Fenton process optimization. The result showed that WMT-catalyzed heterogeneous Fenton reactions mostly followed zero-order kinetic model ( $R^2 > 0.96$ ) in dark irradiation, and followed pseudo-first-order kinetic model ( $R^2 > 0.97$ ) in visible irradiation. Moreover, WMT represented good heterogeneous photo-Fenton catalytic activity for the OG oxidative removal in the process. It is suggested that WMT may be a potential heterogeneous photo-Fenton catalyst available for the removal of the azo-dyes under the irradiation condition.

**Key words:** orange G; heterogeneous Fenton reaction; decolorization-degradation; mineral material

工业废水中存在的染料污染物,即使在微量浓度水平也会使得其色度很深而造成人类感官上的不

适(Wu *et al.*, 2012)。其中,偶氮染料是当前染料的最大群体之一,其年产量约占全球有机染料年产

收稿日期: 2013-08-30; 修订日期: 2013-10-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(41072034, 41372050)

作者简介: 陈小玲(1988-),女,硕士研究生,环境科学专业, E-mail: yychenxiaoling@yeah.net 通讯作者: 吴宏海(1965-),男,教授,博士生导师,研究方向: 环境生态矿物学与环境地球化学, E-mail: wuhonghai@sncu.edu.cn

量的 70% 以上。而且,这些染料对传统的物理、化学和生物法废水处理工艺而言具有难降解性( Modirshahla *et al.*, 2007)。不过,研究表明,传统高级氧化 Fenton 氧化工艺仍是比较理想的选择( Costa *et al.*, 2008)。相对于传统的均相 Fenton 反应,非均相 Fenton 反应却有其更独特的优越性,比如后者可以在较宽的甚至是中性 pH 值范围内具有良好的氧化降解性能。非均相 Fenton 反应能够在常温下完全矿化各种有机化合物,并且能从处理后的水中简单分离出固体催化剂,并重复使用( Hsueh *et al.*, 2006)。基于上述原因,环境友好型的富铁氧化物诸如磁铁矿、针铁矿、纤铁矿以及其他含铁粘土矿物,由于表现出突出的  $H_2O_2$  催化活性而得到广泛关注和应用( Hermanek *et al.*, 2007; Ortiz *et al.*, 2010a, 2010b; Gulshan *et al.*, 2010), 目前已成为非均相 Fenton 催化剂的研究热点( Herney *et al.*, 2007)。当前在中国每年产生大量的富铁工业固体废渣,可能是一种潜在的可供选择的非均相 Fenton 催化剂。初步的研究表明,该种固废成分复杂,主要含有铁和锌元素,通过悬浊液的重力分离获得了一种含锌富铁矿物材料 WMT,并且发现 WMT 对  $H_2O_2$  有很好的催化效果。后来确定 WMT 的矿物成分主要为磁铁矿和纤铁矿。这两种铁矿物在镀锌酸洗废水中结晶沉淀及生长形成,在此过程中铁锌两元素很可能发生了某种程度的共结晶。而据目前所知,仍未见与含锌富铁氧化物催化的 OG 非均相 Fenton 氧化脱色降解的相关报道。更重要的是,磁铁矿矿物材料不仅廉价、丰富,而且环境友好。矿物晶格中元素掺杂作用也可能派生出一些意想不到的界面效应( Magalhães *et al.*, 2007; Liang *et al.*, 2010; Zhong *et al.*, 2012)。所以本研究拟采用两种含铁矿物材料作为催化剂,即含锌富铁矿物材料 WMT 及购买的纯磁铁矿( purchased magnetite, PMT),探讨在不同反应条件下 Fenton 氧化脱色降解动力学参数并评估 WMT 对 OG 去除的可能性。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 材料与试剂

偶氮染料橙黄(orange G, OG),学名 1-苯基偶氮-2-萘酚-6,8-二磺酸钠,分子式为  $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ ,购自中国上海阿拉丁试剂厂,没有做进一步的提纯处理。其他药品购自中国广州化工有限公司。实验所

用药品均为分析纯。OG 染料母液用二次去离子水配制。本研究所用的 Fenton 催化剂:一种是含锌富铁矿物材料 WMT,另一种是纯磁铁矿 PMT(购买)。其中 WMT 是采用重力分离方法,从某含铁的工业固体废渣中分离得到的一种含锌富铁矿物材料,其主要铁矿物成分经确定包括高含量的磁铁矿和低含量的纤铁矿。上述含铁工业固体废渣采自中国广东省佛山市一家镀锌钢构件工厂镀锌工艺的酸洗废液沉渣池单元。

### 1.2 表征与分析

对于矿物材料产品的矿物相鉴定,采用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)(Cu 靶、 $K\alpha$  辐射、40 kV、40 mA)确定。采用德国蔡司公司(Carl Zeiss)ZEISS U1tra 55 扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)(20~30 kV)进行表面结构和形貌分析测试,亦即取少量样品粘附在有双面胶的底片上,测试之前喷金处理,具体选择最佳放大倍数进行 SEM 拍照。而采用美国麦克(Micromeritics)公司的 ASAP-2010 型快速比表面积和孔径测定仪(BET 法)测定比表面积与孔径孔容(以  $N_2$  为吸附质,吸附温度 77 K),测试前,样品须经 100 °C 真空烘干处理。

WMT 的元素分析(XRF)采用北京吉天仪器有限公司生产的 AFS-9130 型原子荧光光度计。采用 Thermo-VG Scientific 公司生产的 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析催化剂表层的 Fe 的结合状态。采用紫外-可见分光光度计(日本岛津 Unicco3802 型)测定溶液中 OG 染料的含量,测定波长为 478 nm。采用总有机碳测定仪(日本岛津 Shimadzu TOC 5 000 analyzer 型)测定溶液中的总有机碳(TOC)。

### 1.3 非均相 Fenton 氧化 OG 脱色实验

非均相 Fenton 氧化 OG 脱色反应是在可见光(或暗反应)条件下并在双层玻璃圆柱套反应器中进行。每个实验条件设置 3 组平行实验。可见光来自于 300 W 的普通自镇流高压汞灯。反应之前,用 0.1 mol/L 的氢氧化钠或硫酸调节 OG 溶液 pH 值到设定值(如 pH=3),反应过程中不再进行对 pH 值的控制。然后,将一定量的矿物材料催化剂加入到 0.4 L 的 OG 溶液中,接着加过氧化氢溶液。保持 25 °C 的水浴恒温,并在磁力搅拌作用下使反应液在该反应过程中保持悬浮状态。在规定的時間間隔里进行取样分析,首先,待测液经过 4 000 r/min 离心 3 min,

后经  $0.45\ \mu\text{m}$  的过滤膜进一步过滤去除悬浮杂质,最后在  $478\ \text{nm}$  特定波长下测定吸收值,采用 TOC 仪测定总有机碳表示的降解率。溶液的 OG 剩余浓度依据一系列已知浓度的 OG 标准溶液(校准曲线)计算确定。此外,OG 非均相 Fenton 氧化的脱色(去除)效率由下式得出:

$$\text{脱色(去除)效率}(E\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $C_t$  为 OG 溶液经 Fenton 反应至某一时刻的浓度;  $C_0$  是 OG 溶液的反应初始浓度。在 3 组平行实验 OG 浓度的检测分析中,标准偏差均较小,且大部分  $P < 0.05$ 。

## 2 结果和讨论

### 2.1 铁氧化物催化剂的表征

WMT 和 PMT 两种催化剂的扫描电镜照片如图 1 所示。可以看出,WMT 样品的晶体颗粒尺寸小于 PMT 样品的晶体颗粒尺寸,但前者矿物颗粒团聚现象明显。锌元素在细小富铁矿物颗粒聚集所构成的 WMT 颗粒表面上均匀分布,如 EDS 分析结果显示 Zn 的存在(图 2),但没有形成任何单一的锌氧化物矿物相,表明锌元素在铁氧化物晶体的形成及生

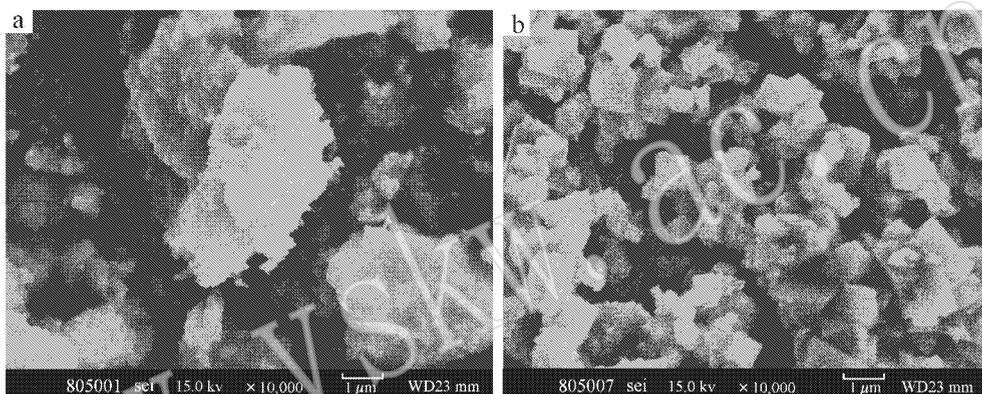


图 1 WMT(a)和 PMT(b)两种矿物材料样品的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images for two samples of WMT(a) and PMT(b)

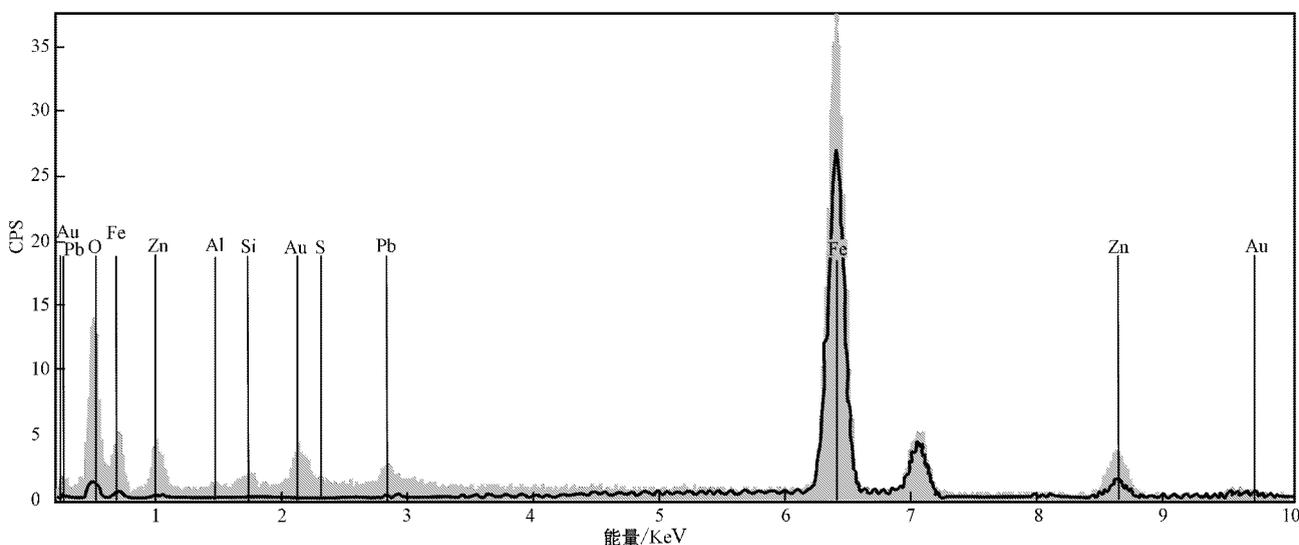


图 2 WMT 颗粒物表面成分的 EDS 分析结果

Fig. 2 EDS analyses of WMT particle

长过程中就可能掺杂进入到晶格中。WMT 和 PMT 两种矿物材料的孔结构及比表面特征列于表 1。由表 1 可以看出, PMT 颗粒的孔径主要集中在 4.06 nm 左右, 而 WMT 的孔径主要分布在 10.66 nm, 后者的孔径更大, 可能与其聚集程度较高有关。由于 WMT 较之 PMT 拥有更大的比表面积 (95.4 m<sup>2</sup>/g) 及孔容 (0.25 cm<sup>3</sup>/g), 从而有利于 OG 在 WMT 表面上的吸附与后续进一步脱色降解。图 3 显示 WMT 的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温曲线图。根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的分类标准, N<sub>2</sub> 的吸附等温线的类型属于 IV 型, 其迟滞环为 H3 型, 说明该铁矿物材料具有明显的介孔特性, 且可以归属于裂缝状多孔结构特征类型, 这与该矿物材料存在大量聚集体颗粒相吻合。

表 2 矿物材料催化剂 WMT 的化学组成 (XRF) ω<sub>B</sub>/%

Table 2 Chemical composition of WMT determined by XRF

成分	含量	成分	含量
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	71.80	CuO	0.05
ZnO	11.30	K <sub>2</sub> O	0.02
SiO <sub>2</sub>	2.00	MgO	0.06
SO <sub>3</sub>	1.40	MnO	0.09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.80	NiO	0.04
Cl	0.20	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	PbO	0.03
CaO	0.05	TiO <sub>2</sub>	0.05

表 1 WMT 和 PMT 两种矿物材料的孔结构及比表面特征

Table 1 Pore and surface areas of the two catalysts of WMT and PMT

催化剂	名称 (分子式)	主要化学成分	比表面积 /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	平均孔径 /nm	孔容/cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>
PMT	磁铁矿 (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	Fe	6.01	4.06	0.006
WMT	混合物	Fe, Zn, Cr, Si, Al 等	95.4	10.66	0.25

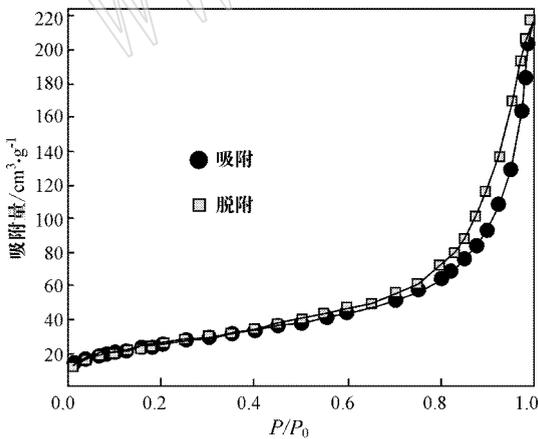


图 3 WMT 的 N<sub>2</sub> 吸附脱附等温曲线

Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of WMT

WMT 化学成分的 XRF 分析结果 (表 2) 表明, 锌元素以氧化锌形式计算, 其含量高达 11.30%。WMT 的主要矿物成分只有两种铁氧化物矿物, 即: 磁铁矿 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (JCPDS :19-0629) 和纤铁矿 (γ-FeOOH) (JCPDS :44-1415) (图 4)。从 WMT 和

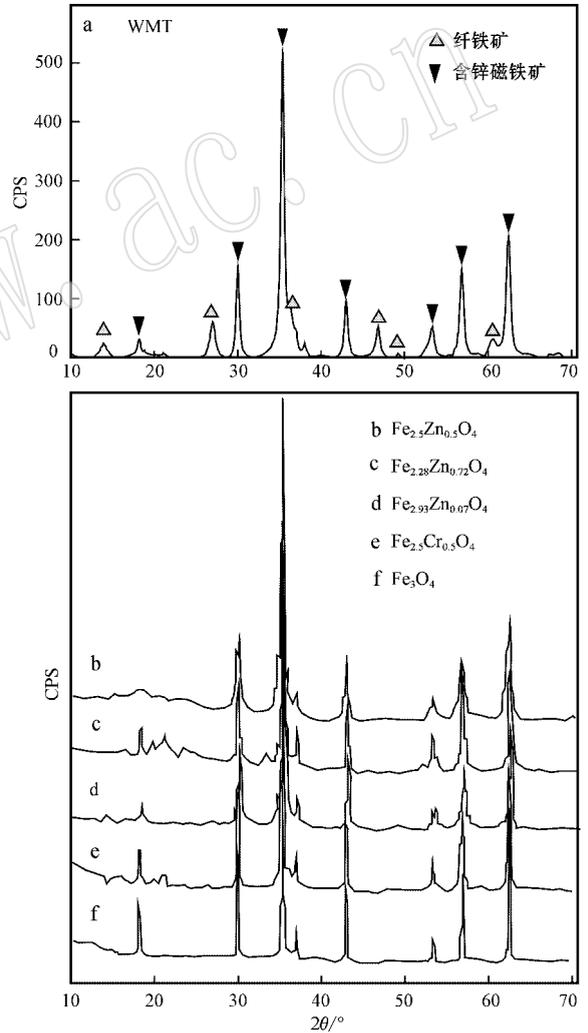


图 4 WMT 和一系列合成的磁铁矿样品的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of WMT and as-synthesized MTs

PMT 两种矿物材料的 XPS 谱图 (图 5) 可以看出, WMT 的 Fe2p<sup>1/2</sup> 和 Fe2p<sup>3/2</sup> 结合能位置分别为 725.1 eV 以及 711.2 eV, 表明 WMT 表层具有纤铁矿的特征而非纯 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的特征 (Grosvenor *et al.*, 2004)。PMT

表层显示出  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  特征,也非纯  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征 (Hsueh *et al.*, 2006),可能原因是, PMT 表层已受到了一定程度的氧化。所以 WMT 主要由磁铁矿和纤铁矿构成,其中 WMT 的表层主要分布的是纤铁矿。

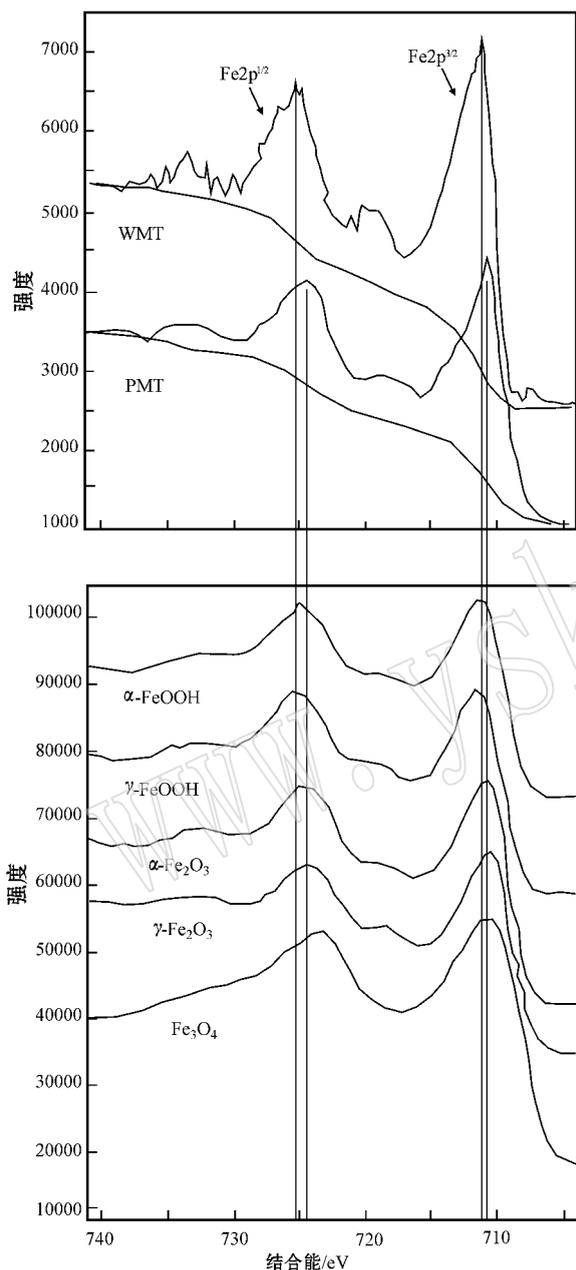


图 5 WMT 和 PMT 两种矿物材料的 XPS 图谱

Fig. 5 XPS of WMT and PMT samples

## 2.2 OG 非均相 Fenton 氧化脱色效率

非均相 Fenton 氧化实验恒定条件为  $[\text{OG}] = 50 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{WMT}] = 0.5 \text{ g/L}$ ,  $0.4 \text{ L}$ ,  $\text{pH} = 3.0$  和  $t = 25^\circ\text{C}$  时,不同条件下非均相 Fenton 氧化对 OG 的脱色效率如图 6 所示。可以看出,单独的 WMT 对 OG

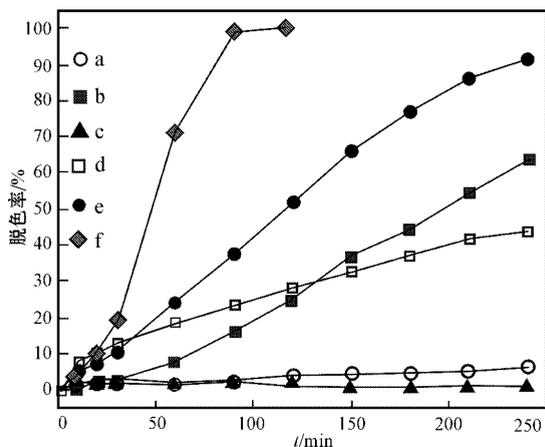


图 6 不同的非均相 Fenton 反应过程 OG 的脱色率对比

Fig. 6 Decolorization of OG in different processes

a— $29.4 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$ ; b— $29.4 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  + 可见光; c—WMT + 可见光; d—WMT +  $29.4 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  + 暗反应; e—WMT +  $29.4 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  + 可见光; f—WMT +  $14.7 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  +  $0.5 \text{ mmol/L}$  草酸 + 可见光

a—solely  $29.4 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$ ; b— $29.4 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  and visible irradiation; c—WMT and irradiation; d—WMT with  $29.4 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  in the dark irradiation; e—WMT with  $\text{H}_2\text{O}_2$  of  $29.4 \text{ mmol/L}$  in the irradiation; f—WMT with  $14.7 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$ ,  $0.5 \text{ mmol/L}$  oxalic acid and irradiation

的光催化脱色效率很低(曲线 c)。在 WMT 浓度为  $0.5 \text{ g/L}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $29.4 \text{ mmol/L}$  的条件下,光降解反应速率(曲线 e)大于暗降解反应速率(曲线 d)。应该特别需要注意的是,在  $0.5 \text{ g/L}$  WMT 和  $14.7 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$  以及添加  $0.5 \text{ mmol/L}$  草酸条件下,光催化非均相 Fenton 反应对 OG 氧化脱色的速率最大(曲线 f)。前人工作研究 (Costa *et al.*, 2003, 2006; Deng *et al.*, 2008) 认为 Cr、Co、Mn、Cu 掺杂磁铁矿对其 Fenton 催化性能有促进作用,而 Zn 和 Ni 掺杂磁铁矿对其 Fenton 催化性能没有促进作用,甚至有一定的抑制作用。尽管 WMT 中的锌含量较高,但仍然保持较高的氧化催化性能。

可见光的照射不仅能促进相关催化剂表层 Fe (II) 和 Fe (III) 之间的相互转化,而且,还能提高表层铁离子潜在的光还原性溶解水平。这种转换有利于产生更多的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )。草酸明显促进 OG 的光-Fenton 降解(图 6),这已在以往研究中得到证实 (Gulshan *et al.*, 2010)。如图 7 为初始浓度  $\text{OG } 50 \text{ mg/L}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $30 \text{ mmol/L}$ , 催化剂投剂量  $0.4 \text{ g/L}$ , 以及反应液  $0.4 \text{ L}$ ,  $\text{pH}$  值  $3.0$  和温度为  $25^\circ\text{C}$  时的曲线,由于 WMT 对 OG 具有良好的吸附性能,因

而有利于 OG 与表面基团结合形成光敏化强的复合物,从而可提高 OG 的 Fenton 氧化的脱色降解效率(图 7a, 7b)。而与之相反,在暗反应条件下,WMT 对 OG 去除率的贡献仅在开始阶段略高于 PMT(图

7c, 7d),可归因于 WMT 对 OG 的较高吸附容量;而之后的 Fenton 反应过程中 WMT 对 OG 去除率的贡献却低于 PMT,则归因于在暗反应条件下 WMT 表层铁离子转换速率低、且无光敏化作用等发生。

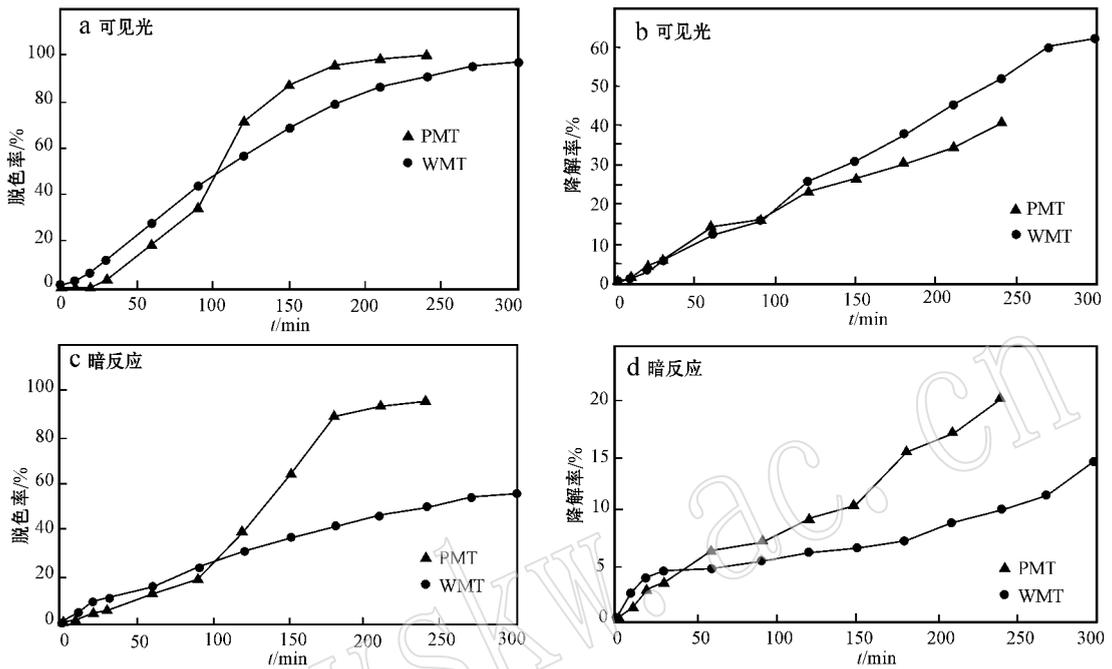


图 7 PMT、WMT 对 OG 的脱色和降解 (TOC) 的相对贡献

Fig. 7 Fenton decolorization and degradation (TOC) of OG by PMT and WMT

### 2.3 OG 非均相 Fenton 脱色动力学

以往的很多研究表明,染料非均相 Fenton 氧化降解,一般符合 Langmuir-Hinshelwood 模型 (Lin and Gurol, 1998; Kavitha and Palanivelu, 2005),涉及界面扩散与表面反应过程。所以本研究中,首先考查了非均相芬顿氧化降解 OG 的伪一级方程。该方程简单推导如下 (Liang *et al.*, 2012):

$$dC/dt = -K_{app} \cdot C \quad (2)$$

$$K_{app} = K' \cdot q[\cdot OH]_{surf} = K[\cdot OH]_{surf} \quad (3)$$

$$\ln(C_t/C_0) = -K_{app} \cdot t \quad (4)$$

式中,  $K_{app}$  为伪一级动力学方程的速率常数。 $K$  是与界面扩散有关的常数。因为  $K'$  为与表面产生的  $\cdot OH$  含量有关的常数,由于此时表面 OG 吸附量 ( $q$ ) 足够大,那么,常数  $K = K' \cdot q$ 。故此时  $[\cdot OH]_{surf}$  的变化是影响 OG 脱色降解的主导因素。例如表 3 和表 4 分别列出光照和暗反应条件下,WMT 和 PMT 催化的 OG 非均相 Fenton 氧化脱色降解的伪一级反应动力学速率常数。从表 3 可以看出,在光照条件

表 3 光照条件下 WMT 和 PMT 催化的 OG 氧化伪一级反应动力学的脱色速率常数

Table 3 Pseudo-first-order kinetic rate constants for the decolorization of OG by WMT and PMT under the condition of visible irradiation

催化剂	重量/ $g \cdot L^{-1}$	$K/10^{-2} \cdot \min^{-1}$	$R^2$
WMT	0.6	1.4	0.970
	0.8	1.5	0.984
	1.2	2.3	0.994
	1.5	2.9	0.973
	1.8	3.0	0.983
	2.0	3.1	0.996
PMT	0.6	2.3	0.993
	0.8	2.7	0.988
	1.5	1.2	0.982

注:  $[H_2O_2] = 30.0 \text{ mmol/L}$ ,  $pH = 3.0$ ,  $t = 25^\circ C$ 。

下两种催化剂均符合伪一级反应动力学方程 ( $R^2 > 0.97$ )。然而从表 4 在暗反应条件下对伪一级反应动力学方程的拟合结果表明,WMT 不太理想 ( $R^2 < 0.96$ ) 相反,PMT 更符合伪一级反应动力学方程 ( $R^2 > 0.96$ )。

表 4 暗反应条件下 WMT 和 PMT 催化的 OG 氧化伪一级反应动力学的脱色速率常数

Table 4 Pseudo-first-order kinetic rate constants for the decolorization of OG by WMT and PMT under the condition of dark irradiation

催化剂	重量/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	$K/10^{-2}\cdot\text{min}^{-1}$	$R^2$
WMT	0.6	0.41	0.957
	0.8	0.54	0.931
	1.2	0.68	0.912
	1.5	0.94	0.956
	1.8	1.47	0.950
	2.0	1.82	0.925
PMT	0.6	0.54	0.987
	0.8	0.57	0.991
	1.5	0.09	0.962

注： $[\text{H}_2\text{O}_2]=30.0\text{ mmol/L}$ ， $\text{pH}=3.0$ ， $t=25^\circ\text{C}$ 。

图 8a 和 8c 说明在  $[\text{OG}]=50\text{ mg/L}$ ， $\text{H}_2\text{O}_2$  30 mmol/L；反应体积 0.4 L， $\text{pH}=3.0$ ，温度  $25^\circ\text{C}$  且在

光照条件下两种矿物材料催化非均相 Fenton 氧化 OG 脱色降解更符合伪一级反应动力学方程。但在暗反应条件下，WMT 却更加符合零级反应动力学方程 ( $R^2>0.96$ ) (表 5)，从图 8b 和 8d 也可以得到证实。而且与 PMT 不同，WMT 没有产生“反应物无效的损耗”效应 (Pignatello *et al.*, 2006)。这是因为暗 Fenton 反应中 OG 氧化脱色降解速率较低，但 WMT 表面上 OG 的吸附量较大，故可以认为  $[\text{OG}]_{\text{surf}}$  是恒定的吸附量 ( $q$ ) (Liang *et al.*, 2010)，那么 OG 的 Fenton 脱色降解速率主要受矿物表面  $[\cdot\text{OH}]_{\text{surf}}$  产率的控制。然而  $[\cdot\text{OH}]_{\text{surf}}$  主要受溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度制约。由于反应较慢， $\text{H}_2\text{O}_2$  也能满足表面产生  $[\cdot\text{OH}]_{\text{surf}}$  的恒定要求，那么表面  $[\cdot\text{OH}]_{\text{surf}}$  可以看作是恒定条件。这样，零级反应动力学方程可以简单推导如下 (Liang *et al.*, 2012)：

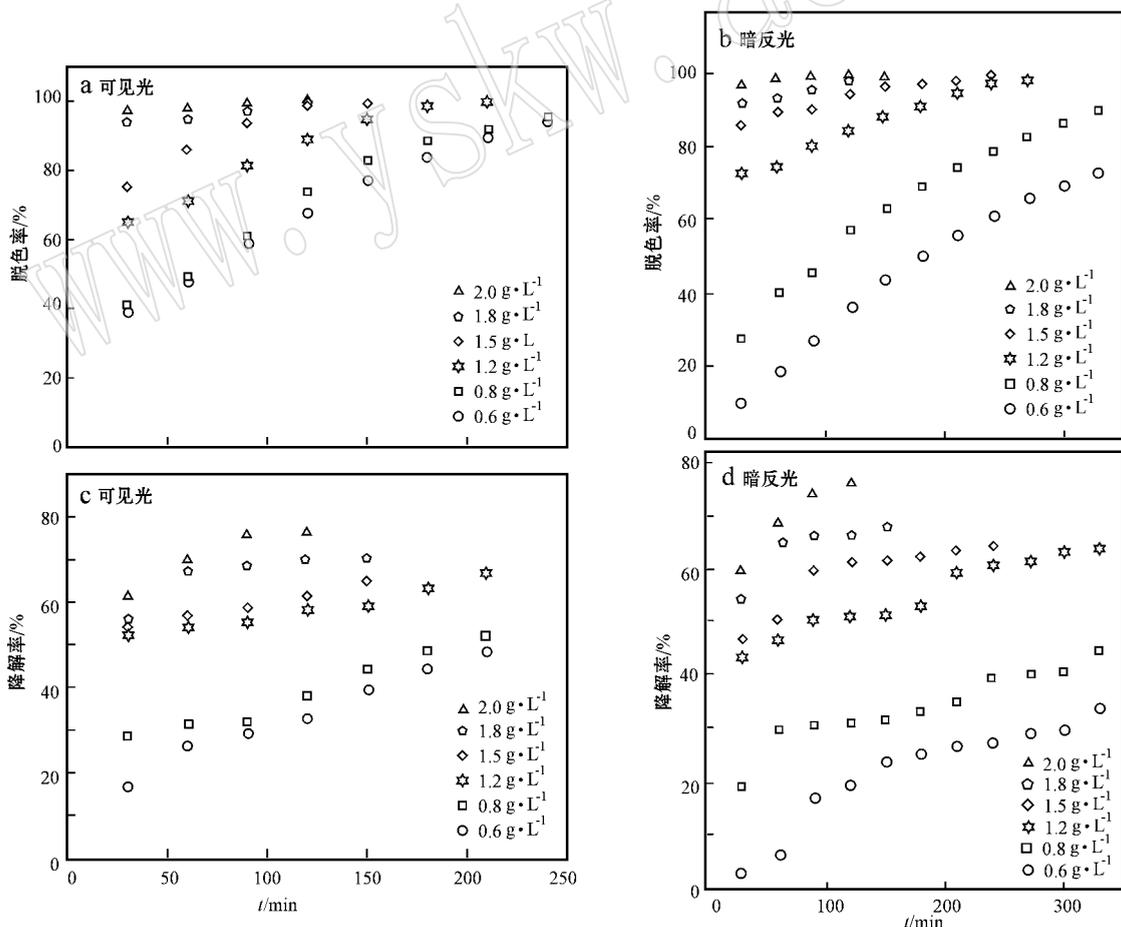


图 8 不同剂量 WMT 在可见光 (a, c) 以及暗反应 (b, d) 条件下 OG 的 Fenton 脱色和降解 (TOC)

Fig. 8 Fenton decolorization and degradation (TOC) of OG as a function of WMT dosages under the condition of irradiation (a, c) or dark irradiation (b, d)

表 5 暗反应条件下 WMT 催化的 OG 氧化零级反应动力学的脱色速率常数

Table 5 Zero-order kinetic rate constants for the decolorization of OG by WMT under the condition of dark reaction

催化剂	重量/g·L <sup>-1</sup>	K/10 <sup>-2</sup> ·min <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
WMT	0.6	0.21	0.977
	0.8	0.20	0.964
	1.2	0.11	0.978
	1.5	0.06	0.960
	1.8	0.06	0.987
	2.0	0.03	0.925

注 : [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 30.0 mmol/L, pH = 3.0, t = 25℃。

$$\frac{d[M-OH_2^+OG]}{dt} = -K' \cdot q_L \cdot [OH]_{surf} \quad (5)$$

$$K_{app} = K' \cdot q_L \cdot [OH]_{surf} = K [OH]_{surf} \quad (6)$$

$$C_0 - C_t = K_{app} \cdot t \quad (7)$$

$$\Delta C = K_{app} \cdot t \quad (8)$$

## 2.4 OG 非均相光-Fenton 氧化脱色机理

图 9 是实验条件为  $C_0 = 50 \text{ mg/L}$  OG,  $14.7 \text{ mmol/L H}_2\text{O}_2$ ,  $0.5 \text{ g/L WMT}$ ,  $0.4 \text{ L}$ ,  $\text{pH} = 3.0$  和  $t = 25^\circ\text{C}$  并在可见光照射条件下, WMT 催化的 OG 非均相 Fenton 脱色降解的动力学过程中, OG 溶液 UV-vis 全波长扫描的时间变化趋势。可以看出, 该反应体系的主要吸收峰 259、328 和 478 nm 发生了明显的演化。478 nm 对应 OG 分子的一 N=N—键的吸收, 而 259 和 328 nm 吸收峰则对应萘环的吸收 (Xu & Li 2010)。这些表明, 该光-Fenton 氧化脱色降解过程中, OG 分子的偶氮键和萘环均受到了较完全的破坏。但 259 nm 吸收峰至反应最后仍保持一

定的强度, 意味着一些含芳香环的中间产物仍没有完全被降解。不过, WMT 具有良好的 OG 非均相光-Fenton 氧化脱色降解的催化性能。故结合前面的分析可以认为, WMT 是一种廉价的、变废为宝的环境矿物材料, 可以应用于实际染料废水的氧化脱色处理工艺。

## 3 结论

含锌富铁 WMT 主要由磁铁矿和纤铁矿组成, 较之纯磁铁矿 PMT 而言, 表出了一些独特的 Fenton 催化反应活性。可能与 WMT 表面活性较差但又具有较大的比表面积有关; 同时, WMT 颗粒表面覆盖一层纤铁矿。尽管在暗反应下 WMT 的 Fenton-催化活性较弱, 但在光照条件下其对 OG 的非均相光-Fenton 氧化脱色降解的催化活性却很好。因此这种廉价的 WMT 可以作为非均相光-Fenton 催化剂材料在以后的实际染料废水处理工艺中应用。

## References

- Costa R C C, de Fatima M, Leles F, et al. 2003. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of Fe<sub>3-x</sub>MxO<sub>4</sub> promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. Catal. Commun, 4 : 525~529.
- Costa R C C, Leles M F F, Oliveira L C A, et al. 2006. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe<sub>3-x</sub>MxO<sub>4</sub> (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M<sup>2+</sup> species on the reactivity towards H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions [J]. J. Hazard. Mater, 129 : 171~178.
- Costa R C C, Moura F C C, Ardisson J D, et al. 2008. Highly active heterogeneous Fenton-like systems based on Fe<sup>0</sup>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composites prepared by controlled reduction of iron oxides [J]. Appl. Catal. B, 83 : 131~139.
- Deng J H, Jiang J Y, Zhang Y Y, et al. 2008. FeVO<sub>4</sub> as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange III [J]. Appl. Catal. B, 84 : 468~473.
- Grosvenor A P, Kobe B A, Biesinger M C, et al. 2004. Investigation of multiplet splitting of Fe<sub>2p</sub> XPS spectra and bonding in iron compounds [J]. Surf. Interface Anal, 36 : 1564~1574.
- Gulshan F, Yanagida S, Kameshima Y, et al. 2010. Various factors affecting photodecomposition of methylene blue by iron-oxides in an oxalate solution [J]. Water Research, 44 : 2876~2884.
- Hermanek M, Zboril R, Medrik I, et al. 2007. Catalytic Efficiency of Iron (III) Oxides in decomposition of hydrogen peroxide: Competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles [J].

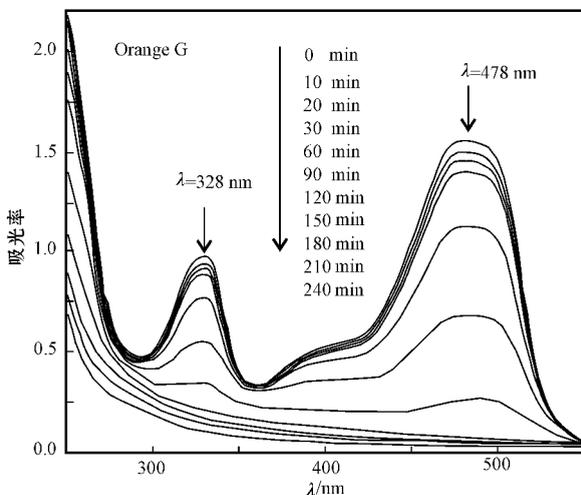


图 9 非均相 Fenton 氧化脱色动力学过程中 OG 反应液的 UV-vis 全波长扫描的演化趋势

Fig. 9 UV-vis spectral changes of OG reaction solution during heterogeneous Fenton process

- J. Am. Chem. Soc. , 129 : 10 929~10 936.
- Herney-Ramirez J , Costa C A , Madeira L M , *et al.* 2007. Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay[J]. Applied Catalysis B : Environmental , 71 : 44~56.
- Hsueh C L , Huang Y H , Wang C C , *et al.* 2006. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo dye ( Reactive Black 5 ) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH[J]. Journal of Molecular Catalysis A : Chemical , 245 : 78~86.
- Kavitha V and Palanivelu K. 2005. Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes[J]. J. Photochem. Photobiol. A , 170 : 83~95.
- Liang X L , Zhong Y H , He H P , *et al.* 2012. The application of chromium-substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes[J]. Chemical Engineering Journal , 191 : 177~184.
- Liang X L , Zhong Y H , Zhu S Y , *et al.* 2010. The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite[J]. Journal of Hazardous Materials , 181 : 112~120.
- Lin S S and Gurol M D. 1998. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide : kinetics , mechanism , and implications[J]. Environ. Sci. Technol , 32 : 1 417~1 423.
- Magalhães F , Pereira M C , Botrel S E C , *et al.* 2007. Cr-containing magnetites  $Fe_3-xCr_xO_4$  : The role of  $Cr^{3+}$  and  $Fe^{2+}$  on the stability and reactivity towards  $H_2O_2$  reactions[J]. Applied Catalysis A : General , 332 : 115~123.
- Modirshahla N , Behnajady M A and Ghanbary F. 2007. Decolorization and mineralization of C. I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes[J]. Dyes and Pigments , 73 : 305~310.
- Ortiz-de-la-Plata G B , Alfano O M and Cassano A E. 2010a. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. I : Proposal of a feasible , combined reaction scheme of heterogeneous and homogeneous reactions[J]. Applied Catalysis B : Environmental , 95 : 1~13.
- Ortiz-de-la-Plata G B , Alfano O M and Cassano A E. 2010b. Decomposition of 2-chlorophenol employing goethite as Fenton catalyst. II : Reaction kinetics of the heterogeneous Fenton and photo-Fenton mechanisms[J]. Applied Catalysis B : Environmental , 95 : 14~25.
- Pignatello J J , Oliveros E and MacKay A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol , 36 : 1~84.
- Wu H H , Dou X W , Deng D Y , *et al.* 2012. Decolourization of the azo dye Orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite[J]. Environmental Technology , 33 : 1 545~1 552.
- Xu X R and Li X Z. 2010. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion[J]. Separation and Purification Technology , 72 : 105~111.
- Zhong Y H , Liang X L , Zhong Y , *et al.* 2012. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite : Catalyst characterization , performance and degradation products[J]. Water Research , 46 : 4 633~4 644.