

光助非均相类 Fenton 法对对硝基苯酚废水的处理

班福忱,赵鑫宇,王 闯,孙晓昕

(沈阳建筑大学市政与环境工程学院,辽宁 沈阳 110168)

摘 要 目的 研究光助非均相类 Fenton 催化剂 $\text{Fe}-\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 处理难降解有机物对硝基苯酚的去除效果,考察几种影响因素对体系中对硝基苯酚去除率的影响,确定最佳工艺条件. 方法 在反应器中,通过光助非均相类 Fenton 催化剂 $\text{Fe}-\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 处理对硝基苯酚的试验,确定 H_2O_2 的投加量、催化剂的投加量、初始溶液的 pH 值、反应温度和初始溶液对硝基苯酚的质量浓度等因素对光助非均相类 Fenton 体系中对硝基苯酚去除率的影响;根据各组分浓度和时间的关系拟合关系曲线从而建立动力学方程. 结果 100 mL 质量浓度为 200 mg/L 对硝基苯酚废水的最佳工艺条件:负载型催化剂 $\text{Fe}-\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的投加量为 100 g/L, H_2O_2 投加量为 150 mmol/L,调节初始 pH 值为 4,反应 100 min 后对硝基苯酚的去除率达到 98.9%, COD 去除率达到 73.1%. 结论 以 H_2O_2 为氧化剂,引入紫外光和非均相类 Fenton 催化剂 $\text{Fe}-\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$,可以加快 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$,达到快速催化氧化降解对硝基苯酚的目的.

关键词 对硝基苯酚;去除率;紫外光;非均相催化剂

中图分类号 TU392.3 文献标志码 A

Treatment of P-Nitrophenol Wastewater by Photo-assisted Heterogeneous Fenton Process

BAN Fuchen, ZHAO Xinyu, WANG Chuang, SUN Xiaoxin

(School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang, China, 110168)

Abstract: To study the effect of photo-assisted heterogeneous Fenton catalyst $\text{Fe}-\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ on the removal of refractory organic matter p-nitrophenol, this paper investigate the influence of several influencing factors on the removal rate of p-nitrophenol in the system and the optimum technological conditions were determined. In the reactor, the effects of the dosage of H_2O_2 , the dosage of the catalyst, the pH of the initial solution, the reaction temperature, and the concentration of the initial solution on the concentration of nitrophenol were determined by experiments. According to the re-

收稿日期:2018-10-11

基金项目:国家水体污染重大专项治理项目(2014ZX07202-0114);辽宁省自然科学基金优秀人才培养项目(2014020073);沈阳建筑大学博士后基金项目(SJZUBSH201717)

作者简介:班福忱(1976—),男,教授,博士,主要从事电化学水处理技术方面研究.

relationship between concentration and time of each component, the relationship curve is fitted to establish the dynamic equation. The optimum process conditions for treating 100 mL of p-nitrophenol wastewater with a concentration of 200 mg/L are as follows: the dosage of Fe-Ce/Al₂O₃ is 100 g/L, and the dosage of H₂O₂ is 150 mmol/L, the initial pH is adjusted to 4. After 100 minutes of reaction, the removal rate of p-nitrophenol reached 98.9%, and the COD removal rate reached 73.1%. The results showed that the introduction of ultraviolet light and heterogeneous Fenton catalyst Fe-Ce/Al₂O₃ with H₂O₂ as oxidant can speed up the generation of ·OH, and achieve the purpose of rapid catalytic oxidation degradation of p-nitrophenol.

Key words: p-nitrophenol; removal rate; ultraviolet light; heterogeneous catalyst

对硝基苯酚是一种重要的有机合成原料,常用于用作医药业如非那西丁、扑热息痛的制造、农药 1605 的制造以及染料等行业.其成分多样,组成结构复杂,毒性较大,因此含有对硝基苯酚的废水如果处理方法不当,含量过高会对人体、水体、环境等造成严重危害^[1].

但是由于人工合成因素的加入,使很多有机物质的提高使用效果的同时也加大了降解处理的难度.目前难降解有机废水的处理方法较常见的有吸附法^[2]、萃取法^[3]、膜分离法^[4]及生物法^[5].传统的生化处理法用于处理一些结构简单,成分相对单一的有机物质效果明显,对于很多难降解有机物质则难以满足良好的处理需求.而且这些方法中有的具有高处理成本以及复杂的操作,有的易造成二次污染等,这都不是处理有色废水的最理想方法.

传统 Fenton 试剂^[6]是 Fe²⁺ 与 H₂O₂ 反应产生·OH,从而达到去除水中难降解有机物的目的.但传统体系有着 H₂O₂ 利用率低、反应 pH 适用范围小^[7]、催化剂不易回收利用、铁离子增加溶液的色度等缺点,因此将光(可见光或紫外光)引入到传统的 Fenton 试剂中,有利于实现 Fe 的循环.通过光化学还原实现铁离子的循环原理是:Fe³⁺ 可转化为 Fe²⁺,使 Fe³⁺ 也可以参加反应生成·OH,从而使体系中原有的 Fe²⁺ 在用量减少的同时 H₂O₂ 在紫外光的照射下也可以产生羟基自由基^[8].此外同均相催化剂相比,非均相催

化剂不仅具有回收分离方便、可循环利用的优点,还可以扩大有效 pH 值的范围,使有机物快速有效地吸附在催化剂的表面.基于此,笔者在试验中采用光助非均相类 Fenton 催化剂 Fe - Ce/Al₂O₃ 来处理难降解有机物对硝基苯酚,考察 H₂O₂ 的投加量、催化剂的投加量、初始溶液的 pH 值、反应温度和初始溶液对硝基苯酚的质量浓度等因素几种影响因素对体系中对硝基苯酚去除率的影响,确定了最佳工艺条件.

1 试验仪器与设备

本次光助非均相类 Fenton 法处理对硝基苯酚废水的试验研究中所使用的主要仪器如下:磁力搅拌器(78 - 1),电动离心机(D40 - 2F),紫外 - 可见分光光度计(756CRT),电热恒温鼓风干燥箱(881 - 6型),冷场发射扫描电子显微镜(S - 4800),电子天平(JD5000 - 2),紫外 - 可见分光光度计(UV - VIS - 8453),酸度计(B - 212),马弗炉(SX2 - 2.5 - 10),超声波清洗仪(JT - 1027MT),精密刻蚀镀膜仪(682).

2 光助非均相类 Fenton 体系中对硝基苯酚去除率的影响因素

2.1 试验方法

配制质量浓度 200 mg/L 对硝基苯酚溶液 100 mL,每次控制对硝基苯酚溶液催化剂的投加量、初始溶液的 pH 值、H₂O₂ 的投加量、初始溶液对硝基苯酚的质量浓度和反应温

度等5个影响因素中一个条件变化,其他条件不变进行单因素试验,初步确定反应最佳值。

2.2 试验过程与结果分析

2.2.1 催化剂的投加量

试验反应条件:配制 100 mL 质量浓度为 200 mg/L 对硝基苯酚溶液,调节初始 pH 值为 4, H_2O_2 投加量为 150 mmol/L,控制室温为 25 ℃,调节催化剂的投加量,反应时间为 100 min,改变催化剂的投加量,考察各废水中对硝基苯酚的去除效果。催化剂在反应溶液中的质量浓度为: 20 g/L、60 g/L、100 g/L、200 g/L、300 g/L。试验过程中,每隔 20 min 测定一次对硝基苯酚的浓度,计算对硝基苯酚废水去除率。催化剂投加量对对硝基苯酚的去除效果的影响如图 1 所示。

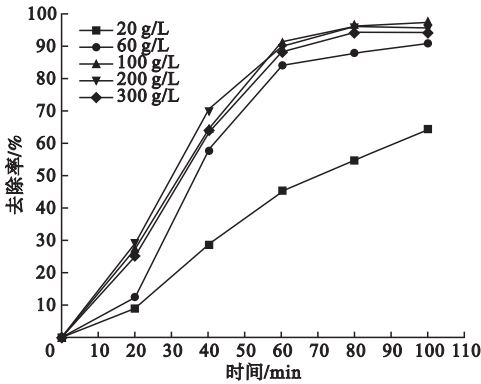


图 1 催化剂投加量对对硝基苯酚去除效果的影响

Fig. 1 Effect of catalyst dosage on the degradation of p-nitrophenol

从图 1 可看出在光助非均相类 Fenton 体系中,其他条件不变,随着催化剂投加量的增大,对硝基苯酚的去除率逐渐提高。当催化剂的投加量为 20 g/L 时,反应进行 60 min 时,对硝基苯酚去除率仍未达到 50%,反应进行到 100 min 时,去除率也只增加到 64%。当催化剂投加量大于 50 g/L 时,增加催化剂投加量,在反应前 60 min 内去除率显著增大;当反应时间继续增加至 100 min,继续增加投加量,去除率不增反而有轻微下降的趋势。分析原因:当废水中催化剂含量少时,与废水有较小的接触面积,致使 H_2O_2 的利用

率较低,因而对硝基苯酚的降解速率较低。随着反应的进行,体系中形成 Fe/Ce 的循环,继而提高了 H_2O_2 的利用率,所以在催化剂投加量较低时,加长反应时间也可以达到较高的对硝基苯酚的去除率。增加催化剂的投加量会为 H_2O_2 提供更多的活性位点^[9],同时催化剂与废水的接触面积增大,提高了 H_2O_2 的分解速率,更快更多的产生 $\cdot OH$ ^[10],从而提高了对硝基苯酚的降解速率。但过量投加催化剂会带入更多金属离子,其产生的色度致使对硝基苯酚浓度偏高,会导致活性位点过量,从而加快了单位时间内 $\cdot OH$ 的生成速率,发生自猝灭反应, H_2O_2 利用率下降^[11],产生图 1 中较高投加量但去除率降低的现象。综上,催化剂最佳投加量为 100 g/L。

2.2.2 初始溶液的 pH

试验反应条件:配制质量浓度 200 mg/L 对硝基苯酚溶液 100 mL, H_2O_2 投加量为 150 mmol/L,催化剂投加量为 100 g/L,改变溶液初始 pH 值,在室温 25 ℃的条件下反应 100 min,通过改变溶液初始 pH 值考察对硝基苯酚去除效果的影响,反应溶液的初始 pH 值分别为: pH = 3、pH = 4、pH = 5、pH = 6、pH = 7、pH = 8。反应过程中,每隔 20 min 测定一次对硝基苯酚溶液的质量浓度,计算废水中对硝基苯酚去除率。试验的反应结果如图 2 所示。

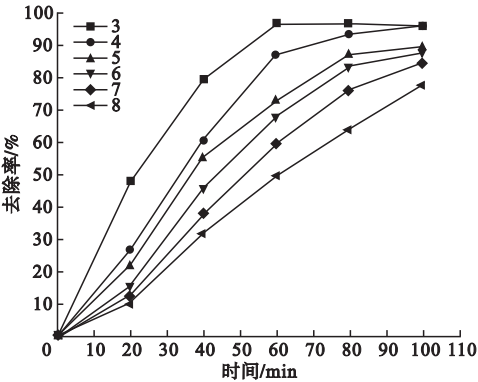


图 2 溶液初始 pH 对对硝基苯酚去除效果的影响

Fig. 2 Effect of solution pH on the degradation of p-nitrophenol

由图 2 可知,随着时间的增长,不同 pH 下的各废水中对硝基苯酚的去除率都显著提高,反应进行到 60 min 后,去除率的提高速度放缓;同时,在同样的反应条件下,各废水中对硝基苯酚的去除率随着溶液 pH 的降低而提高,当反应进行到 100 min 时,偏酸性的溶液去除率可达到 85% 以上,尤其是 pH 为 3 和 4 的溶液,去除率可达 96%. 分析可能的原因:对硝基苯酚的降解需要 H^+ 的帮助. 在酸性环境中,3 价铁和 3 价铈在废水中存在形式为离子,这样的环境可以加快 H_2O_2 的转化,使溶液中 $\cdot OH$ 的增多,从而加快了反应速率^[12]. 由图 2 可知,pH 值在 3~7,对硝基苯酚溶液都有较好的去除率(均在 80% 以上),表明催化剂扩展了有效 pH 值范围. 考虑后续试验的成本,将反应初始 pH 值设为 4.

2.2.3 H_2O_2 的投加量

H_2O_2 的投加量是决定难降解的有机废水处理的最为重要的因素,直接关系到羟基自由基 $\cdot OH$ 的生成,影响着反应过程中有机污染物的去除效果^[13].

试验反应条件:配制质量浓度为 200 mg/L 的对硝基苯酚溶液 100 mL,催化剂的投加量为 50 g/L,调节初始 pH 值为 4,改变 H_2O_2 的投加量,在室温 25℃ 的条件下反应,反应时间为 100 min,通过改变 H_2O_2 投加量来考察对对硝基苯酚去除效果的影响, H_2O_2 在溶液中的浓度分别为:60 mmol/L、80 mmol/L、110 mmol/L、150 mmol/L、200 mmol/L. 反应过程中,每隔 20 min 测定一次对硝基苯酚的质量浓度,计算废水对硝基苯酚去除率,试验的反应结果如图 3 所示.

由图 3 可知,随着 H_2O_2 投加量的逐步增加,溶液中对硝基苯酚的去除率逐渐增大,反应进行 90 min 时,当 H_2O_2 浓度增加到 150 mmol/L 时达到最大去除率,再继续增加 H_2O_2 投加量,其各阶段去除率反而轻微降

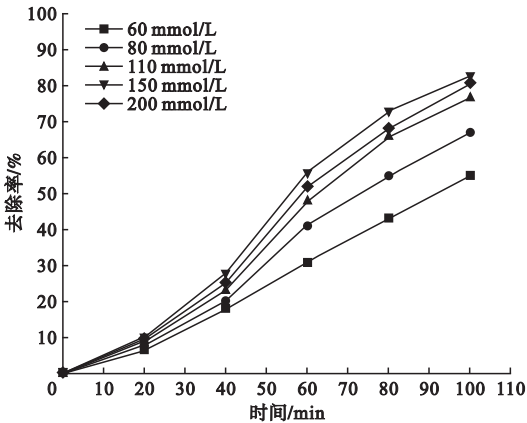
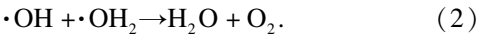
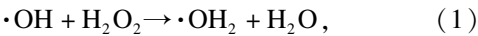


图 3 H_2O_2 投加量对对硝基苯酚去除效果的影响
Fig. 3 Effect of H_2O_2 dosage on the degradation of p-nitrophenol

低. 分析可能的原因:当溶液中含有少量 H_2O_2 时,逐渐增多其含量,会使 H_2O_2 与催化剂表面的活性点位发生相互作用,使产生的 $\cdot OH$ 浓度增大,从而加快生成速率^[11]. 当 H_2O_2 浓度超过一定值时,过量的 H_2O_2 会消耗部分羟基自由基发生反应,释放出氧气同时降低反应速率. 化学反应如下:



此外,高浓度的 H_2O_2 会导致催化剂 Fe/Ce 的溶解,进而影响反应速率. 综上, H_2O_2 最佳投加量为 150 mmol/L.

2.2.4 初始溶液对硝基苯酚的质量浓度

试验反应条件:配制不同质量浓度的对硝基苯酚溶液 100 mL,调节初始 pH 值为 4, H_2O_2 投加量为 150 mmol/L,催化剂投加量为 100 g/L,在室温 25℃ 的条件下反应 100 min,通过改变初始对硝基苯酚浓度考察对其去除效果的影响,分别调节对硝基苯酚的初始质量浓度分别为 50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、500 mg/L. 反应过程中,每隔 20 min 测定一次对硝基苯酚的质量浓度,计算废水对硝基苯酚去除率. 试验的反应结果如图 4 所示.

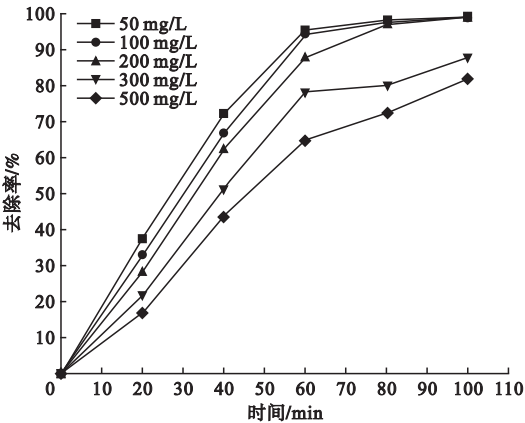


图4 初始浓度对对硝基苯酚去除效果的影响

Fig. 4 Effect of the initial concentration on the degradation of p-nitrophenol

由图4可知,随着反应时间的增加,各浓度下的对硝基苯酚的去除率都显著提高,反应60 min后,去除率随着时间变化速率降低,尤其是初始质量浓度为50 mg/L、100 mg/L、200 mg/L的溶液去除率变化甚微;同时,从图中可发现,对硝基苯酚的初始浓度增加,去除率降低,初始浓度为200 mg/L以内的溶液中对硝基苯酚几乎可以全部去除。这是由于在浓度高的对硝基苯酚废水中的对硝基苯酚及其中间产物大量消耗了光助非均相类Fenton体系中 H_2O_2 分解产生的 $\cdot\text{OH}$,使得部分对硝基苯酚并未被 $\cdot\text{OH}$ 催化氧化降解,从而降低了体系对对硝基苯酚的降解率^[14]。

2.2.5 反应温度

试验反应条件:配制质量浓度200 mg/L对硝基苯酚溶液100 mL,调节初始pH值为4, H_2O_2 投加量为150 mmol/L,催化剂投加量为100 g/L,反应时间100 min。试验过程中通过改变反应温度,考察各温度下废水中对硝基苯酚去除的效果。分别控制试验的反应温度为15℃、25℃、45℃、65℃、85℃。反应过程中,每隔20 min测定一次对硝基苯酚的质量浓度,计算对硝基苯酚去除率。试验的反应结果如图5所示。

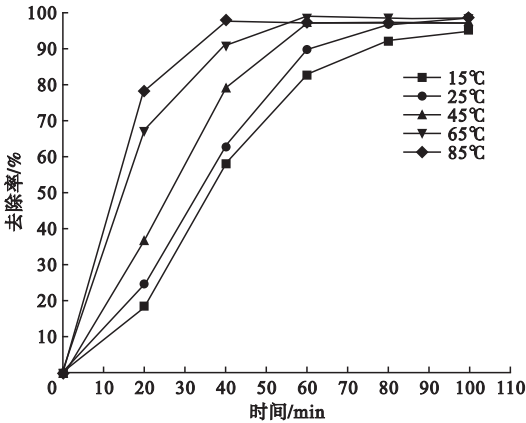


图5 反应温度对对硝基苯酚去除效果的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on the degradation of p-nitrophenol

由图5可知,反应温度对对硝基苯酚的去除率有很大影响。在前60 min内,不同反应温度下的对硝基苯酚去除率有显著差别,且随着温度的提高,去除率明显增大;但当反应继续进行至100 min,不同温度下的反应去除率提高不明显,且温度越高的废水中去除率有轻微下降。原因分析:温度的升高可以同时加快反应的吸附与脱附过程中固液两相的传质,使 H_2O_2 与催化剂的碰撞概率增大,从而提高了 $\cdot\text{OH}$ 的分解速率同时也增大了 $\cdot\text{OH}$ 的活性,有利于 $\cdot\text{OH}$ 与对硝基苯酚的反应。但当温度升高到85℃时,会使 H_2O_2 的分解不起作用,产生分解产物得不到利用结果,从而导致对硝基苯酚去除率的降低。而且过高的反应温度对设备的要求也较高。因此,试验选择与室温最接近的反应温度为25℃。

2.3 催化作用机制的研究

目前,光助非均相类Fenton反应涉及固液相两相的反应,很多学者对光助非均相类Fenton的反应机理依然存在分歧,目前公认的机理是有机物从液态扩散到固态,扩散后附着在固态催化剂的表面,发生催化反应,生成的产物在催化剂的表面发生脱附反应,从而分散到液态中^[15-16]。

为了探讨体系反应机理,对UV/ H_2O_2 、UV/催化剂、 H_2O_2 /催化剂和UV/ H_2O_2 /催

化剂这四种反应体系降解对硝基苯酚进行了研究^[17]。

控制试验条件:配制 100 mL 质量浓度为 200 mg/L 的对硝基苯酚溶液, H_2O_2 的投加量为 150 mmol/L, 催化剂的投加量为 100 g/L, 初始溶液的 pH 值为 4.0, 考察结果见图 6。

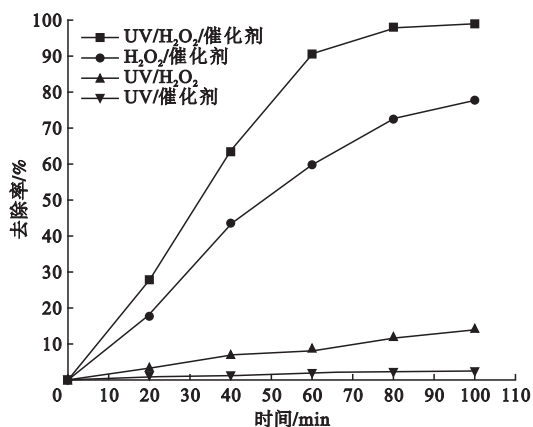


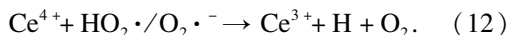
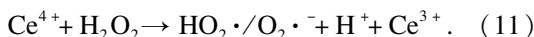
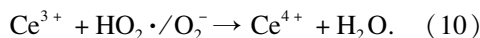
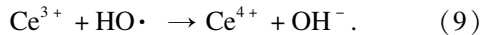
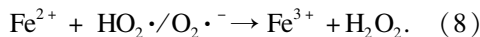
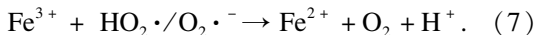
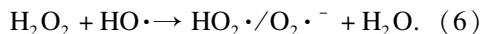
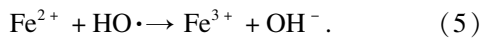
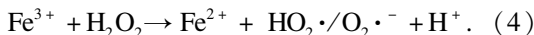
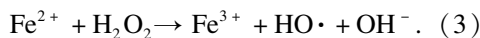
图 6 不同反应体系下对硝基苯酚的去除效果

Fig. 6 Degradation of p-nitrophenol at different reaction systems

由图 6 可知,在 UV/ H_2O_2 体系中,对硝基苯酚的去除率达到 10.8%, 研究表明 H_2O_2 几乎不会吸收波长大于 320 nm 的光,而在本研究中所用紫外光的波长为 365 nm, H_2O_2 不会产生大量的羟基自由基^[17], 因此对硝基苯酚的去除效果并不明显。在 H_2O_2 /催化剂体系中,反应时间为 100 min,去除率达到 76.8%, 引入紫外光后,将草酸的负载型 Fe - Ce/ Al_2O_3 催化剂引入 UV/ H_2O_2 /催化剂体系可提高对紫外线的利用效果,将吸收光谱拓宽到 550 nm^[18], UV/ H_2O_2 /催化剂体系对于对硝基苯酚溶液表现出较高的去除率,反应时间 100 min 后对硝基苯酚的降解率达到 98% 以上。4 种体系,除 UV/催化剂体系效果较差外,其余 3 种都不同程度提高了效果。UV/ H_2O_2 的效果高于 UV/催化剂,说明 UV/ H_2O_2 的协同作用强于 UV/催化剂组合; H_2O_2 /催化剂的效果明显高于 UV/ H_2O_2 组合,说明 H_2O_2 /催化剂组合的协同作

用强。UV/ H_2O_2 /催化剂组合的效果最高,说明在 H_2O_2 /催化剂组合的强协同作用下,加入紫外线时,可进一步强化协同作用。

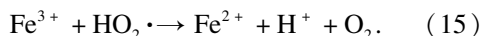
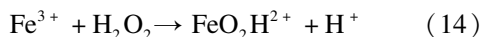
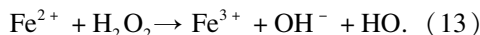
因此,进一步研究光助非均相类 Fenton 体系的催化机理,如反应方程式(3)~(12)所示。其中方程(3)~(8)是类 Fenton 体系中 Fe 离子的主要反应过程,方程(9)~(12)是 Ce 离子与 H_2O_2 、 $\text{HO}_2\cdot$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 、 $\text{HO}\cdot$ 的反应方程式。



催化氧化过程中过氧化氢起到了关键的作用。紫外光和非均相类 Fenton 催化剂 Fe - Ce/ Al_2O_3 的引入,可以加快 H_2O_2 生成 $\text{HO}\cdot$, 达到快速催化氧化降解对硝基苯酚的目的。由此可见紫外光和类 Fenton 反应共同组成的反应体系存在较高的协同效果。

3 光助非均相类 Fenton 法降解对硝基苯酚废水动力学模型的建立

由 2.3 节介绍的催化作用机制表明,光助非均相类 Fenton 反应产生羟基自由基的反应如下:



在光助非均相类 Fenton 体系中, H_2O_2 首先与催化剂活性中心上的金属离子反应产

生·OH,生成的·OH 在反应液中氧化对硝基苯酚及其中间产物.同时,生成的·OH 又在催化剂的催化作用下产生 O₂ 而造成·OH 的部分消耗.

光助非均相类 Fenton 体系的反应速率极快,大大高于对硝基苯酚及其中间产物的直接光解反应,因此可忽略对硝基苯酚的直接光解,认为对硝基苯酚及其中间产物的降解通过 H₂O₂ 经由光助非均相类 Fenton 体系催化氧化产生的·OH 进行反应.

综上,反应的速率方程可表示为

$$-\frac{dC}{dt}=kC_1^pC_2^n.$$

(17)

其中,C₁^p 为溶液中·OH 的浓度;C₂ⁿ 为溶液中 PNP 的浓度;k 为反应速率常数;p,n 为反应级数;t 为反应时间.

在研究光助非均相类 Fenton 氧化降解有机废水反应的动力学的过程中,研究对象多为溶液中单一的有机物,在反应中有机物会转化为中间物质.·OH 羟基自由基具有氧化能力强、反应速率快的特点,同时不具有特异性.·OH 在反应过程中存在时间短,为了削弱反应过程中对硝基苯酚的中间产物带来的干扰,故将 C₁^p 视为常数^[19-24].

如此式(17)可表示为

$$-\frac{dC}{dt}=kC^n.$$

(18)

讨论分析:

当 n=0 时,可得到零级反应速率方程,对式(18)求积分后得:

$$C-C_0=-kt.$$

(19)

当 n=1 时,可得到一级反应速率方程,对式(19)积分后得:

$$\ln C-\ln C_0=-kt.$$

(20)

当 n=2 时,可得到二级反应速率方程,对式(20)经积分后得:

$$\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}=kt.$$

(21)

要建立光助非均相类 Fenton 处理对硝基苯酚废水的动力学方程,要先进行反应级

数的验证验证.首先根据试验数据和推导的反应速率方程,确定在不同反应级数下对硝基苯酚的降解浓度与反应时间的关系,分析比较所作图形,图形的拟合程度即线性相关的系数,反应级数的确定就是根据图形中相关性最好的值作为拟合程度最好,因此根据上面的理论分别作图.

试验反应条件:配制 100 mL 质量浓度为 200 mg/L 对硝基苯酚溶液,调节初始 pH 值为 4,H₂O₂ 投加量为 150 mmol/L,催化剂投加量为 100 g/L,控制室温 25 ℃,通过改变反应时间考察对硝基苯酚去除效果的影响,反应的总时间为 100 min.反应过程中,每隔 20 min 测定一次对硝基苯酚的质量浓度,计算废水对硝基苯酚去除率.试验结果见表 1,根据图像分析选择拟合较好的对硝基苯酚速率方程.依据表 1,分别以 C₀-C、ln(C₀/C)、1/C-1/C₀ 作图,如图 7、8、9 所示.

表 1 对硝基苯酚浓度随时间变化情况

Table 1 Concentration of p-nitrophenol changes with time

时间/min	C	C ₀ -C	ln(C ₀ /C)	1/C-1/C ₀
15	160.81	39.19	0.218	0.001
30	114.33	85.67	0.559	0.004
45	58.37	141.63	1.232	0.012
60	23.56	176.44	2.139	0.037
75	10.70	189.30	2.928	0.088
90	4.77	195.23	3.736	0.205

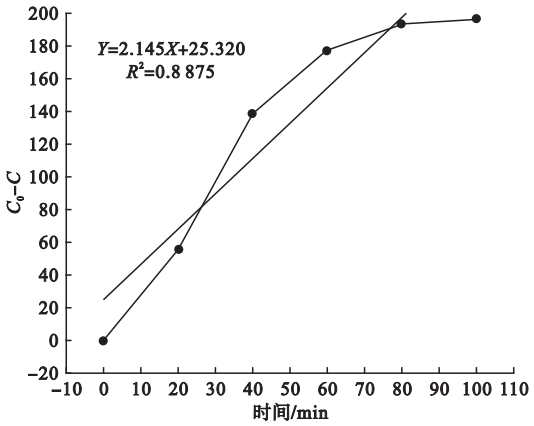
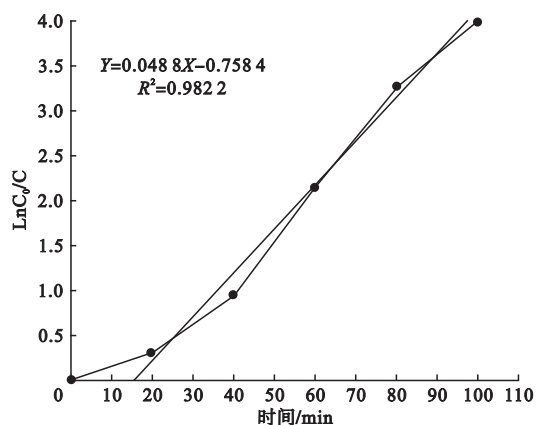
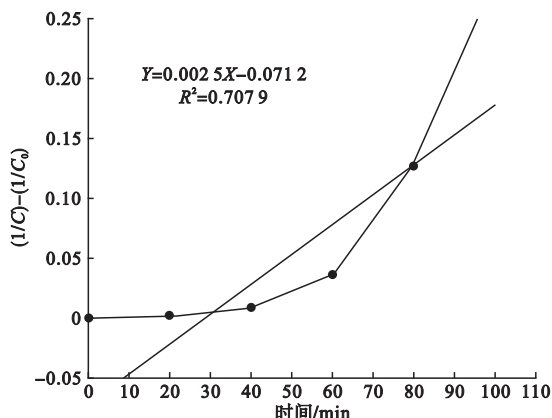


图 7 C₀-C 与时间的关系曲线

Fig. 7 The relation curve between C₀-C and time

图8 $\ln(C_0/C)$ 与时间的关系曲线Fig. 8 The relation curve between $\ln(C_0/C)$ and time图9 $(1/C) - (1/C_0)$ 与时间的关系曲线Fig. 9 The relation curve between $(1/C) - (1/C_0)$ and time

图中,方程的 R^2 表示拟合程度, R^2 越大即越接近于 1 表示方程的拟合情况越好,间接表示在该方程的反应级数下动力学方程越符合本试验的研究。

由图 9 可知,对降解对硝基苯酚进行动力学进行分析时,以 $\ln(C_0/C)$ 对时间作图其拟合的相关性最高, R 值更接近 1, 图中各点之间呈线性关系,反应速率常数 k 则是通过线性拟合得出的斜率,则说明对硝基苯酚的降解机理符合一级动力学模型。

4 结 论

(1) 在光助非均相类 Fenton 催化剂 $\text{Fe} - \text{Ce} / \text{Al}_2\text{O}_3$, 处理对硝基苯酚的试验中, 引入

紫外光和非均相类 Fenton 催化剂 $\text{Fe} - \text{Ce} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 对对硝基苯酚废水有很好的降解效果。

(2) 对于 100 mL 质量浓度为 200 mg/L 对硝基苯的废水的最佳工艺条件为: 负载型催化剂 $\text{Fe} - \text{Ce} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 的投加量为 100 g/L, H_2O_2 投加量为 150 mmol/L, 调节初始 pH 值为 4, 反应 100 min 后对硝基苯酚的去除率达到 98.9%, COD 去除率达到 73.1%。

(3) 光助非均相类 Fenton 体系的适用 pH 值范围为 3 ~ 7, 将传统的 Fenton 体系适用的 pH 值范围得到了较大的扩展。

(4) 同 $\text{Fe}^{3+} / \text{H}_2\text{O}_2$ 体系相比, 在 $\text{Fe} - \text{Ce} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂氧化对硝基苯酚废水的过程中, Ce^{3+} 加速了 Fe^{2+} 离子的生成, Ce^{3+} 在参与反应的过程中, 有助于 $\text{HO}_2 \cdot / \text{O}_2$ 的生成, 加速体系中 Fe^{2+} 离子的生成, 加强体系中对硝基苯酚的氧化。

(5) 光助非均相类 Fenton 法降解对硝基苯酚废水符合一级动力学方程, 即 $\ln C - \ln C_0 = -kt$ 。

参考文献

- [1] 袁松虎. 持久性有毒物质污染土壤/沉积物的电动力学修复技术和机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
(YUAN Songhu. Studies on electro kinetic remediation of persistent toxic substance contaminated soils/sediments [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007.)
- [2] NAMAN A, HELLAL A. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon [J]. Journal of hazardous materials, 2006, 137(1): 618 - 625.
- [3] 胡聪. 竹炭固相萃取剂的制备及分离富集典型环境污染物研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
(HU Cong. Preparation of bamboo charcoal solid-phase extraction adsorbent and their separation and enrichment performances for typical environmental pollutants [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012.)
- [4] LEVDANSSKY V, IZAK P. Membrane separation of gas mixtures under the influence of resonance radiation [J]. Separation & purification technology, 2017, 173: 93 - 98.
- [5] 许云. 高级氧化法降解对硝基苯酚的工艺与机理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
(XU Yun. Study on the process and mechanism of degradation of nitro-phenol by ad-

- vanced oxidation process [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.)
- [6] FENTON H J H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron [J]. Journal of the chemical society transactions, 1894, 65: 899 – 910.
 - [7] GUMY D, FERNANDEZ-IBANEZ P, MALATO S, et al. Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-fenton degradation of orange II under solar irradiation [J]. Catalysis today, 2005, 101 (3): 375 – 382.
 - [8] 班福忱, 孙晓昕, 李美然, 等. Fenton 法处理有机废水的研究进展 [J]. 建筑与预算, 2016 (9): 51 – 54.
(BAN Fuchen, SUN Xiaoxi, LI Meiran, et al. Progress in the treatment of organic wastewater by fenton process [J]. Construction and budget, 2016 (9): 51 – 54.)
 - [9] 陈晴空. 基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的非均相类 Fenton – 光催化协同氧化体系研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
(CHEN Qingkong. Study on synergistic heterogeneous fenton-photocatalytic oxidation system based on sulfate radicals [D]. Chongqing: Chongqing University, 2014.)
 - [10] 丁晓. 新型类芬顿体系研发及其处理苯酚能力研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
(DING Xiao. Research on degradation of phenol by a new fenton-like system [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.)
 - [11] 谭万春, 喻晨雪, 胡帅飞, 等. 沸石负载 Fe_3O_4 光催化氧化去除水中苯酚 [J]. 环境工程学报, 2014, 8 (6): 2353 – 2358.
(TAN Wanchun, YU Chenxue, HU Shuaifei, et al. Removal of phenol in wastewater using Fe_3O_4 -loaded zeolite with photo-catalytic oxidation [J]. China journal of environmental engineering, 2014, 8 (6): 2353 – 2358
 - [12] 杨春维. Fenton 与电 Fenton 技术处理有机废水的应用研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
(YANG Chunwei. Fenton and electro-fenton technology for treatment of heterocyclic organic wastewater with modified catalyst [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.)
 - [13] KUANG Y, WANG Q P, CHEN Z L, et al. Heterogeneous fenton-like oxidation of monochlorobenzene using green synthesis of iron nanoparticles [J]. Journal of colloid and interface science, 2013, 410: 67 – 73.
 - [14] 张洁. 基于 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的微波辅助类 Fenton 催化氧化水中 PNP 的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
(ZHANG Jie. Study of microwave-assisted fenton-like catalytic oxidation of PNP in water-based on $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.)
 - [15] HERNEY-RAMIREZ J, VICENTE M A, MADEIRA L M. Heterogeneous photo-fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review [J]. Applied catalysis b: environmental, 2010, 98 (1): 10 – 26.
 - [16] NAVALON S, ALVARO M, GARCIA H. Heterogeneous fenton catalysts based on clays, silicas and zeolite [J]. Applied catalysis b: environmental, 2010, 99 (1): 1 – 26.
 - [17] 王玉峰. 非均相 Fenton 氧化技术处理造纸废水的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
(WANG Yufeng. Study on treatment of paper-making wastewater by heterogeneous fenton oxidation process [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.)
 - [18] MONTEAGUDO J M, DURAN A, AGUIRRE M, et al. Optimization of the mineralization of a mixture of phenolic pollutants under a ferrioxalate-induced solar photo-fenton process [J]. Journal of hazardous materials, 2011, 185 (1): 131 – 139.
 - [19] DANTAS T L P, MENDONCA V P, JOSE H J, et al. Treatment of textile waste water by heterogeneous fenton process using a new composite $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{carbon}$ [J]. Chemical engineering, 2006, 118 (2): 77 – 82.
 - [20] MALIK P K, SAHA S K. Oxidation of direct-dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst [J]. Separation and purification technology, 2003, 31 (3): 241 – 250.
 - [21] OTRURAN M A, PEIROTEN J, CHARTRIN P, et al. Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-fenton method [J]. Environmental science technology, 2000, 34 (16): 3474 – 3479.
 - [22] 张国立. 电解耦合类芬顿多相催化降解水中对硝基酚 [D]. 大连: 大连理工大学, 2009.
(ZHANG Guoliang. Degradation of p-nitrophenol in water by electrolytic coupling fenton-like multi-phase catalysis [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2009.)
 - [23] 赵云, 王丽萍, 何士龙, 等. Fenton 试剂氧化对硝基酚中氧化还原电位的变化规律 [J]. 环境污染与防治, 2011, 33 (4): 58 – 61.
(ZHAO Yun, WANG Liping, HE Shilong, et al. Variation of ORP during p-nitrophenol degradation by fenton oxidation process [J]. Environmental pollution and control, 2011, 33 (4): 58 – 61.)
 - [24] 苗肖君, 王楠楠, 赵姗姗, 等. 微波辅助 $\text{Cu}(\text{II})$ -Fenton 体系催化氧化处理对硝基苯酚废水 [J]. 环境工程学报, 2014, 8 (6): 2299 – 2305.
(MIAO Xiaojun, WANG Nannan, ZHAO Shanshan, et al. Treatment of PNP wastewater by microwave assisted $\text{Cu}(\text{II})$ -fenton catalytic oxidation process [J]. Chinese journal of environmental engineering, 2014, 8 (6): 2299 – 2305.)
- (责任编辑: 刘春光 英文审校: 范丽婷)