

光助 Fenton 催化氧化反应降解孔雀石绿试验研究

郑怀礼, 彭德军

重庆大学化学化工学院, 重庆 400044

摘要 论文研究了光助 Fenton 催化氧化反应降解染料孔雀石绿。研究的主要内容包括: 孔雀石绿的特征波长及吸光度曲线、孔雀石绿的浓度吸光度标准曲线、初始 pH 值对降解效果的影响、 Fe^{2+} 的优化用量试验、 H_2O_2 的优化用量试验、不同光源对孔雀石绿降解效果的影响。通过研究获得了降解孔雀石绿染料溶液的优化实验条件。研究表明, 太阳光照能够有效的促进孔雀石绿染料的降解脱色, 且大大缩短反应时间; 在引入阳离子交换树脂后, 可增强 Fenton 试剂氧化反应的活性, 降解效果更好。

主题词 孔雀石绿; 降解; Fenton 反应; 光催化氧化; 染料

中图分类号: O643

文献标识码: A

引言

光助芬顿反应(Photo-Fenton's reaction) 是一种基于羟基自由基反应的高级氧化处理方法, 由于羟基自由基的强氧化性, 近年来这类处理方法受到研究人员的关注^[1]。2005 年 6 月 5 日, 英国食品标准局在英国一家知名超市连锁店出售的鳗鱼体内发现致癌物“孔雀石绿”成分, 有关方面将此事迅速通报给欧洲国家所有的食品安全机构, 很快, 全球发出了继“苏丹红 1 号”后又一食品安全警报——致癌物“孔雀石绿”。孔雀石绿又名孔雀绿, 呈蓝绿色有金属闪光的结晶, 易溶于水, 属于二氨基三苯甲烷类染料, 常用符号 MG 表示。孔雀石绿在不同的药用染料中, 是抗菌性较强的一类。科研结果表明, 孔雀石绿具有高毒素、高残留和致癌、致畸、致突变等副作用。鉴于孔雀石绿的危害性, 许多国家都将孔雀石绿列为水产养殖禁用药物。我国也于 2002 年 5 月将孔雀石绿列入《食品动物禁用的兽药及其化合物清单》中, 禁止用于所有食品动物。孔雀石绿在不同的酸性介质中能结合质子呈阳离子形态存在于溶液中, 随着介质酸度的变化可逐个质子化而形成带有两个或更多电荷的阳离子, 同时呈现不同颜色。当 $\text{pH} < 2$ 时, 孔雀石绿溶液就会变成黄褐色, 不利于研究其吸光度和脱色率, 所以在调节溶液的 pH 值时一般不能低于 2。

孔雀石绿之类的合成有机染料, 大多属于持久性难降解有机物, 会对接纳水体产生较大有机性污染, 带有使人不愉快的各种颜色, 对水体的生态系统带来较大的破坏。染料废水是我国目前几种难治理的废水之一, 具有种类多、有机污染物含量高、水质成分复杂、色度深、毒性大的特点。随着染料和印染工业的迅速发展, 对环境的危害日趋严重^[2-3]。

光催化氧化反应可利用光和氧化剂联合作用产生的强烈氧化作用, 可降解分解有机污染物质^[46]。这种方法具有简便、快速、无二次污染的特点, 属于绿色环保处理技术。本文对染料孔雀石绿进行了光助芬顿反应降解试验研究, 研究表明光助芬顿反应对降解孔雀石绿是有效的。本文在研究光助 Fenton 氧化反应的同时, 还在 Fenton 体系中引入了阳离子交换树脂作为载体, 利用离子交换树脂的交换性能把 Fe^{2+} 固定在树脂中, 然后再与 H_2O_2 进行反应, 降解水中的水溶性染料孔雀石绿, 取得了满意的效果。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

1.0g·L⁻¹的孔雀石绿; 2.0g·L⁻¹的FeSO₄·7H₂O溶液; 30%的H₂O₂溶液; 0.10mol·L⁻¹的HCl溶液; 0.10mol·L⁻¹的NaOH溶液; 强酸性苯乙烯阳离子交换树脂(上海化学试剂公司)。

TU-1810紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司); 光栅722分光光度计(四川仪表九厂); PHS-3C型精密酸度计(上海电光器件厂); 450W自镇流荧光高压汞灯(上海港浩灯具厂); HH-5型化学耗氧量测定仪(江苏江分电分析仪器有限公司)。

1.2 分析方法

孔雀石绿的特征波长及吸光度曲线由TU-1810紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)测定; 孔雀石绿的浓度采用光栅722分光光度计测定吸光度; pH数值由PHS-3C型精密酸度计(上海电光器件厂)测定; COD数值采用中华人民共和国国标GB 11914-89测定。

1.3 实验方法

取250mL 10mg·L⁻¹染料孔雀石绿溶液于500mL烧杯中,用0.10mol·L⁻¹的HCl和0.10mol·L⁻¹的NaOH调节pH至所需值,然后加入一定量的30%的H₂O₂和Fe²⁺离子溶液,充分搅拌,在一定光源条件下,反应一定时间后,测定吸光度和COD,计算脱色率及COD去除率。

2 结果与讨论

2.1 孔雀石绿的特征波长及吸光度曲线

取10mg·L⁻¹的孔雀石绿溶液,用TU-1810紫外可见分光光度计测其波长—吸光度曲线,实验结果见图1。由图1知,其特征吸收波长为610nm,吸光度为1.315。

2.2 测孔雀石绿的浓度-吸光度标准曲线

分别稀释浓度为10mg·L⁻¹的孔雀石绿溶液若干倍,在其特征吸收波长下测其吸光度,作浓度—吸光度标准曲线,实验结果见图2。由图2知,在一定浓度范围内,吸光度和浓度呈线性关系,因此,在催化氧化降解过程中,可通过测定孔雀石绿的吸光度,获得染料的浓度。

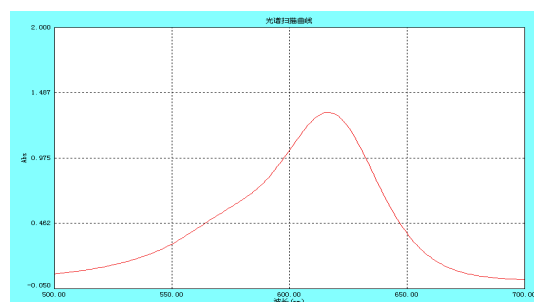


Fig1.The UV-Vis Spectrum of Malachite Green

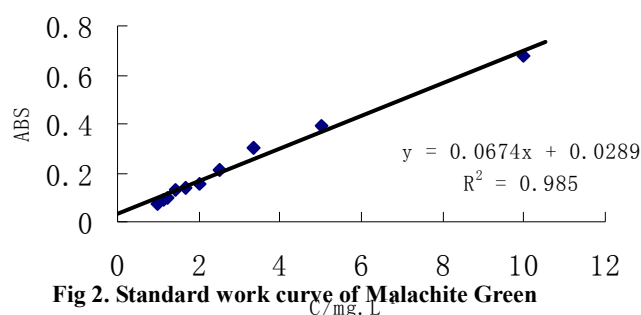


Fig 2. Standard work curve of Malachite Green

2.3 初始 pH 值对降解效果的影响

按实验方法,在太阳光照射条件下测定初始pH值对降解效果的影响,试验结果见图3。

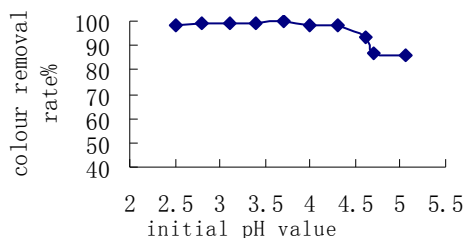


Fig3. Effect of initial pH value on the degradation of Malachite Green

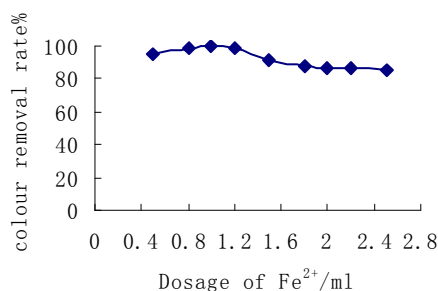


Fig4. Effect of Dosage of Fe²⁺ on the degradation of Malachite Green

由图 3 知,当 pH 值过低时,不利于 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 之间的转化,从而影响 Fenton 试剂的氧化能力。pH 值大于 5.0 以后,随 pH 值的增大色度去除率降低。因为 pH 值升高不仅抑制了 $\text{OH} \cdot$ 的产生,而且使溶液中的 Fe^{2+} 以氢氧化物的形式沉淀而失去催化能力。pH 值在 3.0~4.5 之间时,色度去除较好。本实验选择 pH=3.7。

2.4 Fe^{2+} 离子溶液的优化用量试验

按试验方法,在太阳光照射条件下,测定 Fe^{2+} 溶液用量对降解效果的影响,试验结果见图 4。由图 4 知,当 Fe^{2+} 溶液用量小于 1.0ml 时,随着 Fe^{2+} 用量的增加,色度去除率增大,但用量大于 1.0ml 时,随着 Fe^{2+} 用量的增加,色度去除率并不增加反而减小,其原因在于 Fe^{2+} 用量的增加,加快了 H_2O_2 分解,使生成的 $\text{OH} \cdot$ 来不及与有机物作用,从而降低了 H_2O_2 的利用率。此外,当 Fe^{2+} 还原 H_2O_2 后自身被氧化为 Fe^{3+} ,使处理液带有黄色^[7]。当降解 250 ml $10.0\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的孔雀石绿染料溶液时,本实验选取 1.0ml Fe^{2+} 溶液为宜。

2.5 H_2O_2 的优化用量试验

按实验方法,在太阳光照射条件下,测定 H_2O_2 的用量对降解效果的影响。试验结果见图 5。由图 5 知,随着 H_2O_2 用量的增加,三价 Fe^{2+} 络合物 $[\text{Fe}(\text{HO}_2 \cdot)]^{2+}$ 的形成速率加快,从而 Fe^{2+} 的生成速率随之增加,因此 H_2O_2 分解生成 $\text{OH} \cdot$ 自由基的速率加快,脱色率也随之增加。而当 H_2O_2 浓度过高时,反应就会将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ,而使氧化降解反应在 Fe^{3+} 的催化下进行,降低了羟基自由基的产生效率,脱色率有所下降。在本实验中,选择 0.5ml30% H_2O_2 溶液为宜。

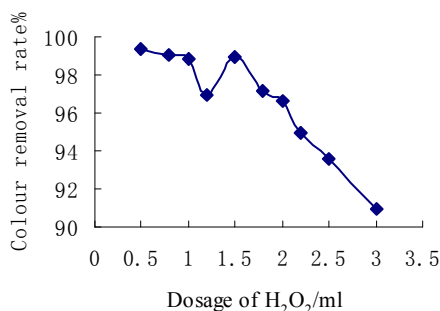


Fig5. Effect of dosage of H_2O_2 on the degradation of Malachite Green

2.6 不同光源对 Fenton 反应降解孔雀石绿的影响

采用 TU-1810 紫外可见分光光度计分别测定在不同光源下降解后的孔雀石绿溶液的波谱图,分别如下:

(1)、太阳光照下的孔雀石绿降解情况见图 6。测定条件为:在测定溶液所需要的优化

单因素条件配比下，在晴朗的太阳光照射下约 1h 后测定。测定结果：反应后吸光度几乎为 0，降解率接近 100%。

(2)、汞灯照射下的孔雀石绿的降解情况见图 7。测定条件为：在测定溶液所需要的优化单因素条件配比下，在 450W 的高压汞灯照射下约 1h 后测定。测定结果：反应后吸光度为 0.041，降解率为 93.6%。

(3)、自然光照射下的孔雀石绿的降解情况见图 8。测定条件为：在测定溶液所需要的优化单因素条件配比下，在自然光照射下约 1h 后测定。测定结果：反应后吸光度为 0.263，降解率为 61.3%。

(4)、避光条件下的孔雀石绿的降解情况见图 9。测定条件为：在测定溶液所需要的优化单因素条件配比下，在避光条件下约 1h 后测定。测定结果：反应后吸光度为 0.413，降解率为 39.2%。

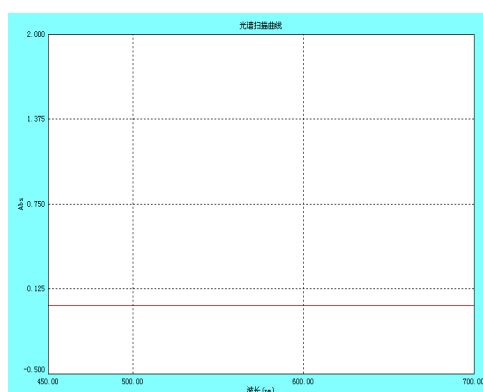


Fig6. The spectrum of degrading Malachite Green in the sun's rays

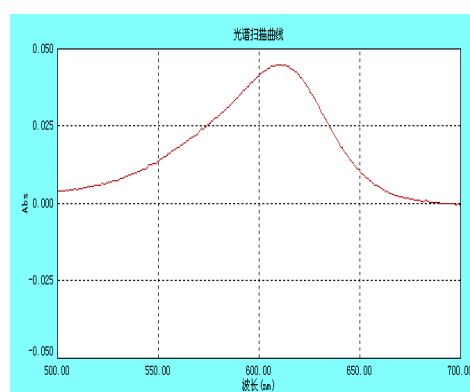


Fig7. The spectrum of degrading Malachite Green in the mercury lamp

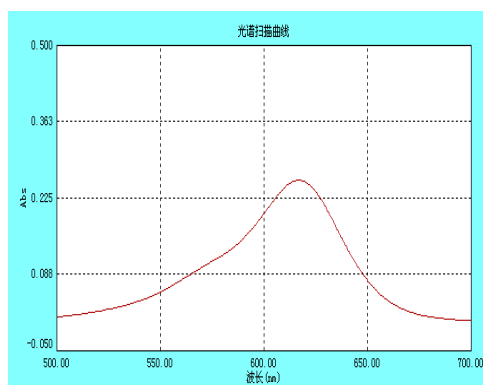


Fig8 The spectrum of degrading Malachite Green in natural light

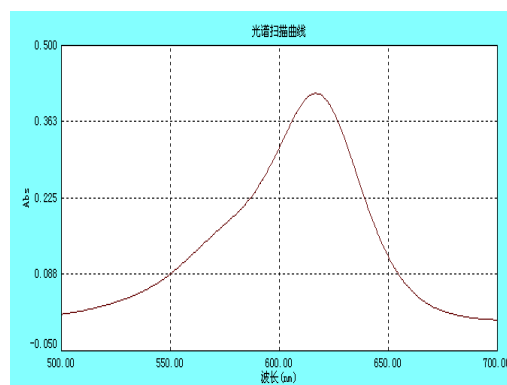


Fig9 The spectrum of degrading Malachite Green in no light

Table 1.Effect of light source on the degradation and removal COD

光源	太阳光照射	汞灯照射	自然光照射	避光条件
脱色率%	100	93.6	61.3	39.2
COD 去除率%	88.6	72.5	40.2	20.3

由图 6、图 7、图 8、图 9 和表 1 知,太阳光照射条件下降解脱色效果和 COD 去除效果都比其它光源好,可能原因是太阳光所含的紫外线比其它光源丰富,导致该染料分子的活性大大增强,因而其降解效果也明显比其它光源要好。

3 结论

- (1)、过低或过高的 pH 值都不利于染料的降解, pH 值应控制在 3~4.5 之间。
- (2)、 Fe^{2+} 浓度过低,不利于 Fenton 反应的进行,过高会带来色度污染。本研究中 $2.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{2+} 溶液在 0.8~1.2ml 范围内降解脱色效果都很好。
- (3)、本研究中 30%的 H_2O_2 适宜用量是在 0.5~1.0ml 之间。
- (4)、光源选择:太阳光直射条件下降解脱色效果和 COD 去除效果都比其它光源好。

参 考 文 献

- [1] Zheng Huai-li, Xiang Xin-yi(郑怀礼, 相欣奕). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析),2004,24(6):726~729.
- [2] Chen Wei-guo, Zhu Xi-hai(陈卫国, 朱锡海). Chinese Environmental Science(中国环境科学),1998,18(2):148~150.
- [3] Xiang Xin-yi, Zheng Huai-li(相欣奕, 郑怀礼). Journal of Chongqing Jianzhu University(重庆建筑大学学报), 2004, 26(4):126~130.
- [4] Xie Yinde, Chen Feng, He Jian-jun et al. J.Photochem.Photobiol,A,2000,(总期数:136):235.
- [5] Ye Zhao, Zhang Han-hui, Pan Hai-bo et al(叶钊,张汉辉,潘海波等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析),2002,22(6):928.
- [6] Zheng Huai-li, Tang Ming-fang, Gong Ying-kun et al(郑怀礼,唐鸣放,龚迎昆等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析),2003,23(2):246.
- [7] Xu Xiang-rong et al(徐向荣等). Environmental Chemistry(环境化学),1999,20(3):72~74.

Studies on light catalysis oxidation degradation of Malachite Green by Photo-Fenton reagent

Zheng Huai-li, PENG De-jun

.College of Chemical and Chemistry Engineering, Chongqing University, 400044, China

Abstract In this paper, light catalysis oxidation degradation of Malachite Green by Photo-Fenton reagent was researched. The influences of various parameters such as the wave length—absorbency curve of Malachite Green, the concentration-absorbency curve of Malachite Green, initial pH, optimum dosage of Fe^{2+} , optimum dosage of H_2O_2 , different light sources and cation-exchange resin, which have great influenced on dye degradation were

researched. Through numerous experiments, the optimum condition for Malachite Green degradation was given. Under the optimal conditions, the sun light can promote this reaction apparently and the reaction time can greatly be shorten too.

Key words Malachite Green; Degradation; Photo-Fenton reaction; Light catalysis oxidation; Dye

作者简介：郑怀礼，男,1957 年生，重庆人，博士，重庆大学教授，博士生导师，《光谱学与光谱分析》编委，《化学研究与应用》编委，《无机盐工业》通讯员，中国化工学会无机酸碱盐专业委员会铝盐行业专家组成员，重庆市表面工程学会理事，重庆市分析测试学会光谱学专业委员会委员

电话 023-65120827， E-mail:zhenghl@cta.cq.cn