

Fenton 去除废水中甲基多巴的机制及动力学

汤优敏¹, 官宝红^{2*}, 吴忠标²

(1. 华东勘测设计研究院, 杭州 310014; 2. 浙江大学环境工程系, 杭州 310027)

摘要:采用 Fenton 试剂处理甲基多巴废水的实验结果表明, Fenton 试剂能有效地去除甲基多巴及其降解产物引起的 COD. 不同的 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ (摩尔比) 下甲基多巴的 Fenton 反应机理有显著的差异, 在高 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 (\geq 2)$ 时, 反应机制是 H_2O_2 促进 Fe^{2+} 的絮凝作用; 在中 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 (=1)$ 时, 反应机制是兼有氧化和絮凝沉淀作用; 在低 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 (\leq 0.2)$ 时, 反应机制是氧化作用, 包括 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 氧化和 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$ 高价水合铁直接络合去除. 针对低 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 (\leq 0.2)$ 时甲基多巴的 Fenton 反应机制, 建立了相应的动力学模型. 模型值与实验值吻合良好, 误差 $< 10\%$, 说明该反应动力学模型能较好地描述甲基多巴的 Fenton 去除过程.

关键词: 甲基多巴; Fenton; 反应机制; 动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)05-1271-06

Mechanism and Kinetic of Methyldopa Removal by Fenton's Reagent

TANG You-min¹, GUAN Bao-hong², WU Zhong-biao²

(1. East China Investigation & Design Institute, Hangzhou 310014, China; 2. Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Methyldopa was selected to be degraded by Fenton's reagent in the experiment. The experimental results showed that it was feasible to the removal of Methyldopa and COD by Fenton's reagent. The mechanism of Methyldopa removal by Fenton's reagent was significantly different according to the $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ ratio. With high ratio of $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 (\geq 2)$, the Fenton reaction was coagulation enhanced by H_2O_2 . With medium ratio of $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 (=1)$, the Fenton reaction could be characterized into two specific systems: oxidation and coagulation. With low ratio of $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 (\leq 0.2)$, the Fenton reaction was oxidation, including H_2O_2 oxidation catalyzed by Fe^{2+} and degradation by a hydrated ferryl-complex $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$. With the analysis of the mechanism according to low ratio of $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2 (\leq 0.2)$, a kinetics model was adopted to describe the reaction, and the rate equation could provide the evidence for the main reaction pathway, which was fitted very well with the experiment data for the relative error below 10%. It was showed that the kinetic models could primary describe the process of the removal of Methyldopa and COD by Fenton's reagent.

Key words: Methyldopa; Fenton; mechanism; kinetic

20 多年来,越来越多的证据表明,药物残留一直在污染环境,虽然在一段时间里其对环境卫生造成影响的情况不是很清楚,但现在开始着手来减少这种潜在的危害并非为时过早^[1]. 甲基多巴 (Methyldopa, L-3,3',4-二羟基苯基-甲基丙氨酸,简称 MTD, 分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, 其分子结构式见图 1), 是一种受体阻滞型心血管药物,被确定为治疗高血压的国家乙类基本医疗保险药物,具有良好的市场前景,由于甲基多巴在不同 pH 条件下具有变色性质,其生产废水不但具有较高的有机污染,还存在强烈的感官污染,目前缺乏针对甲基多巴污染物的有效处理技术.

Fenton 反应是一种高级化学氧化法,常用于废水的高级氧化处理,在处理难生物去除或一般化学氧化难以奏效的有机废水时,具有反应迅速、温度和压力等反应条件缓和且无二次污染等特点,对芳香族化合物具有良好的去除效果^[2]. 目前,许多学者对 Fenton 反应机理作了深入的研究,归纳起来主要有

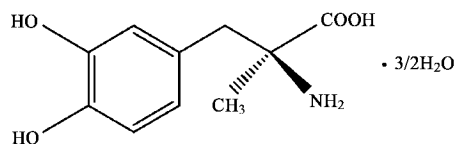


图 1 甲基多巴结构式

Fig. 1 Chemical structure of methyldopa

羟基自由基氧化 (机理一)、高价水合铁 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$ 氧化 (机理二) 和铁水络合物絮凝 (机理三) 等. 羟基自由基氧化机理中 $\text{HO}\cdot$ 是氧化剂反应中间体, 主要反应方程式及反应速率常数见表 1.

Beltron 等^[8]认为, pH 值在 2.5 ~ 4.5 之间时, 低浓度的 Fe^{2+} 通过配位交换和电子转移, 可生成 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$ 降解有机物, Wink 等^[9] 和 Bossmann 等^[10] 用实验证

收稿日期: 2007-05-10; 修订日期: 2007-07-11

作者简介: 汤优敏 (1982 ~), 女, 硕士, 主要研究方向为废水污染治理.

* 通讯联系人, E-mail: guanbaohong@zju.edu.cn

明了高价水合铁具有很强的氧化活性,其作为活性中间体的作用甚至超过 $\text{HO}\cdot$,能够直接络合降解有机物.Walling 等^[5]指出,Fenton 试剂在处理有机废水时会发生反应产生的铁水络合物具有的絮凝沉淀功能,并且这种絮凝沉淀功能是去除 COD 的重要组成部分^[11].本研究利用 Fenton 试剂处理甲基多巴废水,以期为该类药物废水的治理提供一定的理论依据.

表 1 主要反应方程式及反应速率常数

Table 1 Reactions and rate constants

序号	反应方程式	<i>k</i>	文献
1	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot + \text{OH}^-$	70	[3]
2	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	3.2×10^8	[4]
3	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}_2\cdot$	0.02	[5]
4	$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^-$	1.3×10^6	[6]
5	$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	1.2×10^6	[6]
6	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$	3.3×10^7	[4]
7	$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1.0×10^{10}	[7]
8	$\text{RH} + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Futher oxidation}$		[5]

1 材料与方法

1.1 实验方法

在一定温度下,将配制好的含一定浓度的甲基多巴废水注入反应器,用硫酸调节 pH 值,加入一定量的绿矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)并充分搅拌混合,然后迅速加入定量的 H_2O_2 ,并以此时作为反应的开始时间($t = 0$).在一定的时间间隔内进行取样,将 pH 迅速调至 9.0,过滤后分析水样.

实验的基准条件为:甲基多巴的初始浓度即 MTD_0 为 500 mg/L, COD 的初始浓度即 COD_0 约为 625 mg/L,初始 pH 为 3.0,反应温度为 30℃.

1.2 主要试剂及分析方法

实验所用试剂均为分析纯.COD 用标准重铬酸钾法测定,水样中的甲基多巴浓度采用液相色谱分析法测定.仪器为日本岛津公司 SPD-10AVP 型号高效液相色谱仪,四元梯度泵,采用 5 μL 定量注射器手动进样,电导检测器.色谱柱为迪马 C18 柱,柱温为 30℃,流动相为磷酸二氢铵溶液(pH 3.0)-甲醇(210:300),流速为 1.0 mL/min,检测波长为 279 nm,保留时间为 4.657 min,离子色谱分析和数据采集通过 Si2000 色谱数据工作站操作控制.

2 结果与讨论

2.1 Fenton 去除甲基多巴的有效性

在基准条件下,当 Fenton 试剂中的 H_2O_2 浓度为

20 mmol/L、 Fe^{2+} 浓度为 1 mmol/L 时,废水中的甲基多巴浓度的变化情况见图 2.废水中甲基多巴去除反应极快,在 2 min 时即被去除 99%.为了考察甲基多巴去除过程及甲基多巴废水处理效果,以 COD 为指标进行讨论.基准条件下, Fe^{2+} 初始浓度为 2 mmol/L、 H_2O_2 初始浓度为 40 mmol/L, Fenton 试剂处理甲基多巴废水,COD 变化情况见图 3.

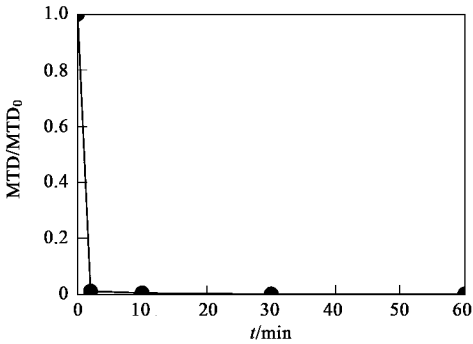


图 2 甲基多巴浓度随时间变化

Fig.2 Methylthiopyridine concentration variety changed with time

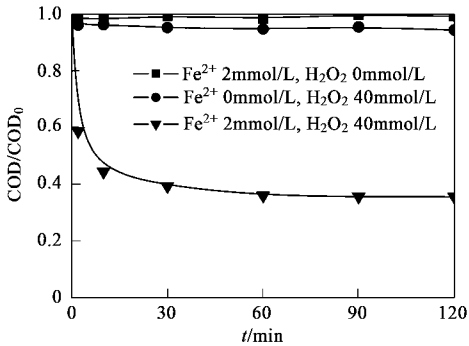


图 3 Fe^{2+} 、 H_2O_2 处理与 Fenton 处理结果的比较

Fig.3 Comparison of results obtained by Fe^{2+} , H_2O_2 treatment and Fenton reagent treatment

Fenton 试剂不但能快速去除废水中的甲基多巴,而且对甲基多巴具有较快的矿化速度.反应 30 min,废水中 COD 的去除率达到 60%左右.单一的 Fe^{2+} 或 H_2O_2 几乎没有去除 COD 的效果.显然,Fenton 试剂具有良好的去除甲基多巴和去除 COD 的能力.

2.2 甲基多巴的 Fenton 反应机制

图 4 为基准条件下, $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比变化对 Fenton 处理甲基多巴废水效果的影响.当 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 ∞ 时, Fe^{2+} 为 6 mmol/L, COD 去除率为 29.9%;当 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 2 时, Fe^{2+} 为 6 mmol/L, H_2O_2 浓度为 3 mmol/L, COD 去除率最高,达

89.0%; 当 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 1 时, Fe^{2+} 为 6 mmol/L, H_2O_2 浓度为 6 mmol/L, COD 去除率为 61.9%; 当 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 0.2 时, Fe^{2+} 为 6 mmol/L, H_2O_2 浓度为 30 mmol/L 时, COD 去除率为 64.8%; 当 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 0 时, H_2O_2 浓度为 30 mmol/L, COD 去除率为 6.4%。

图 5 为基准实验条件下, 在 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 0.05 时, H_2O_2 的浓度变化对 Fenton 处理甲基多巴废水效果的影响。随着 H_2O_2 浓度的增大, COD 去除初始速率增大并且最终 COD 的去除率有一定的提高, 但是 H_2O_2 的利用率降低。

因此, 在 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比不同的情况下, Fenton 去除甲基多巴的机制有所不同。

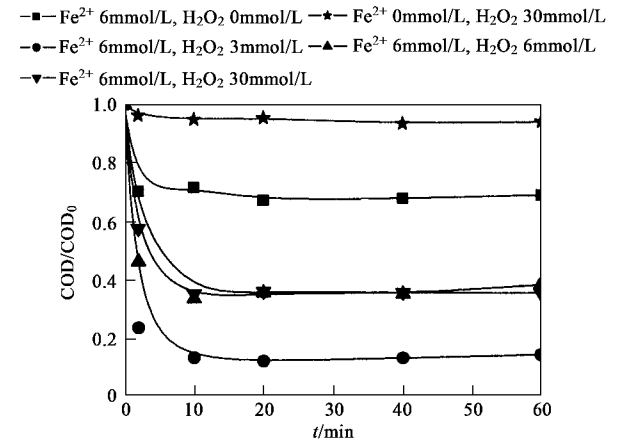


图 4 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比的影响
Fig.4 Effect of the $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ ratio

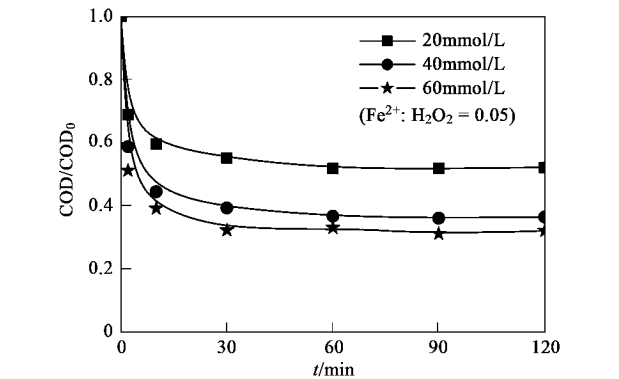


图 5 H_2O_2 浓度的影响
Fig.5 Effect of H_2O_2 concentration

2.2.2.1 高 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比(≥ 2)

在 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 ∞ 时, 即没有 H_2O_2 , 只存在 Fe^{2+} 的絮凝作用去除有机物。根据反应机理一, 在 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 2 时, 羟基自由基 $\text{HO}\cdot$ 的

生成主要是由反应(1)和反应(2)决定的, $\text{HO}\cdot$ 与 Fe^{2+} 之间的反应速率 [$k = 3.2 \times 10^8 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$] 约为 $\text{HO}\cdot$ 与 H_2O_2 之间反应速率的 10 倍 [$k = 3.3 \times 10^7 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$]。反应(1)迅速完成, 因而, 甲基多巴的去除主要是 Fe^{2+} 的作用而不是 H_2O_2 。在 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 2 时, H_2O_2 为 3 mmol/L 时, 假设反应时 H_2O_2 利用完全, H_2O_2 分子中真正起氧化作用的只有 1 个 O, COD 理论去除量(c 的单位为 mg/L)的计算公式为:

$$c(\text{COD}) = 16 \times E$$

式中, E 为 H_2O_2 浓度, mmol/L。

而 Fe^{2+} 的存在要消耗部分 H_2O_2 , 在反应过程中的 COD 的理论去除量应小于 51 mg/L 。在实验中 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 2 时的 COD 去除量为 556 mg/L , 远远高于 H_2O_2 理论去除量和单纯 Fe^{2+} 絮凝的 COD 去除量。因此, 在高 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比时(≥ 2)的情况下, Fenton 去除甲基多巴废水的反应机制是 H_2O_2 促进 Fe^{2+} 的絮凝作用, 这与 Yoon 等^[12] 的研究结果相似。

2.2.2.2 中 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比($= 1$)

当 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 1 时, 根据反应(1), H_2O_2 迅速将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 。根据反应(3), H_2O_2 的大量消耗后, 在 Fe^{3+} 的催化作用下产生 $\text{HO}\cdot$ 的速度很慢。根据反应(3), Fe^{2+} 的再生速率远远低于反应(1)。因此, 根据氧化阶段的不同, 反应过程可以分为 Fe^{2+} -Fenton 体系和 Fe^{3+} -Fenton 体系, 但以 Fe^{3+} -Fenton 体系反应为主, Lin 等^[11] 研究表明, 在 Fenton 体系中, Fe^{3+} 催化效果不如 Fe^{2+} 。在本实验中, 由于 H_2O_2 投加量较少, 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 时消耗大量 H_2O_2 , 因此无法产生大量的 $\text{HO}\cdot$ 进行氧化。在 Fe^{2+} 为 6 mmol/L, H_2O_2 为 6 mmol/L 时, 在反应过程中 COD 的理论去除量应小于 96 mg/L , 远远小于实验中 COD 实际去除量 225 mg/L 。在 225 mg/L COD 中, 过滤水样中的 COD 为 115 mg/L , 絮凝体中 COD 为 110 mg/L 。因此, 除了 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$ 高价水合铁和 H_2O_2 氧化去除的 COD 外, 还包括铁水络合物絮凝作用以及 Fe^{3+} 的絮凝沉淀的作用去除部分 COD。因此, 在中 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比($= 1$)的情况下, Fenton 去除甲基多巴的反应机制是兼有氧化和絮凝沉淀作用。

2.2.2.3 低 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比(≤ 0.2)

在 $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 0 时, 即没有 Fe^{2+} , 只存在 H_2O_2 的氧化作用去除有机物, 即使 H_2O_2 浓度高

达 30 mmol/L, COD 去除率仅为 6.4% .

在 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比为 0.2, H_2O_2 为 30 mmol/L 时, 在反应过程中的 COD 的理论去除量为 510 mg/L, 实际 COD 去除量为 400 mg/L 左右. 分析过滤前后水样, COD 没有变化, 说明在该摩尔比条件下, Fenton 没有絮凝去除 COD 的机制. 在该摩尔比条件下, Fenton 试剂去除甲基多巴废水的实验中, 发现当 Fe^{2+} 与 H_2O_2 在含有污染物的溶液中接触后, 溶液不久就呈深绿色, 持续几 min 后, 颜色逐渐淡去(同时污染物被迅速去除), 这个过程可能为 Fenton 反应过程中 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$ 高价水合铁直接络合降解甲基多巴的过程. 因此, 在低 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比(≤ 0.2)的情况下, Fenton 去除甲基多巴的反应机制是氧化作用, 即 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 氧化, 也可能有 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$ 高价水合铁直接络合降解作用.

不同 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比条件下 Fenton 去除废水中甲基多巴的机制示于图 6. 随着 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比的变化, Fe^{2+} 絮凝作用、 H_2O_2 促进 Fe^{2+} 的絮凝作用、 Fe^{2+} 催化促 H_2O_2 氧化作用与 H_2O_2 氧化作用相互消长.

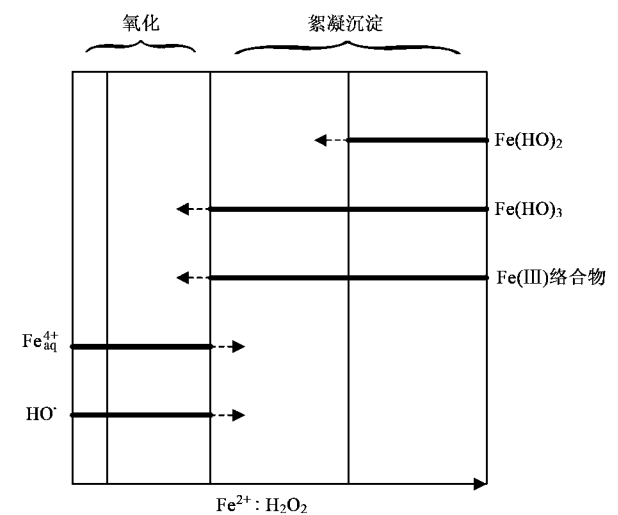


图 6 甲基多巴的 Fenton 反应机制

Fig. 6 Schematic diagram of the mechanism of Methylidopa removal by Fenton's reagent

2.3 Fenton 氧化去除甲基多巴的反应动力学

在 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比较低(≤ 0.2)时, Fenton 试剂去除甲基多巴的反应机制是氧化作用, 包括 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 氧化和 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$ 高价水合铁直接络合去除.

2.3.1 模型探索

Fenton 试剂氧化芳香族化合物过程一般有 2 个途径^[10, 11, 13], 第 1 个途径是通过 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$ 高价水合铁络

合的形式直接去除为 CO_2 和 H_2O , 第 2 个途径是 H_2O_2 在 Fe^{2+} 的催化下裂解产生羟基自由基, 还有在 Fenton 反应本身的过程中和水合 3 价铁的分解过程中有羟基自由基的产生, 这些羟基自由基可以攻击污染物先产生小分子的羧酸, 最终转化为 CO_2 和 H_2O . 由此推测, 甲基多巴的 Fenton 氧化反应过程如图 7 所示.

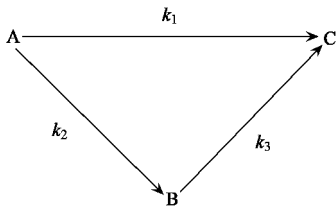


图 7 反应模型

Fig. 7 Reaction model

其中 A 为甲基多巴, B 为小分子羧酸, C 为 CO_2 和 H_2O . k_1 代表络合去除甲基多巴的反应速率常数, k_2 代表羟基自由基氧化甲基多巴的反应速率常数, k_3 代表羧酸矿化的反应速率常数.

假定 Fenton 氧化 A、B 的反应属于一级反应, 则 A、B 的反应速率方程式由下式表示:

- d[A] / dt = (k1 + k2)[A] (9)

- d[B] / dt = k3[B] - k2[A] (10)

由原方程和初始条件 $t = 0$ 时, $[B] = [B]_0 = 0$, 可得:

[A + B] / [A + B]_0 = (k1 - k3) / (k1 + k2 - k3) * exp[-(k1 + k2)t] + k2 / (k1 + k2 - k3) * exp(-k3t) (11)

据报道^[14, 15], 在 Fenton 氧化中始终有一部分无法去除的污染物浓度(θ), 也就是说在给定去除条件下, 不管反应时间多长都无法去除的那部分污染物浓度. 所以在 COD 去除模型中 $[A + B]_0$ 应为($c_0 - \theta$), 水中的 COD 用 $c(t) = [A + B] + \theta$, 其中 c_0 为溶液中的 COD 初始浓度. 由方程式(11)和初始条件 $t = 0$ 时, $c(0) = c_0$, COD 的去除模型可以表示为:

c(t) = (c0 - theta) * { (k1 - k3) / (k1 + k2 - k3) * exp[-(k1 + k2)t] + k2 / (k1 + k2 - k3) * exp(-k3t) } + theta (12)

2.3.2 模型求解与讨论

θ 值取反应达到平衡时即反应 2 h 后的 COD 剩余量, 根据方程式(12), 将图 5 的不同 H_2O_2 浓度下, 不同反应时间的 COD/COD_0 值, 采用 Origin7.0 进行参数拟合, 优化得到的模型参数如表 2 所示.

表 2 不同 H_2O_2 浓度下的反应动力学参数

Table 2 Kinetic constants with different concentration of H_2O_2					
H_2O_2 浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	r^2	$\theta/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	k_1	k_2	k_3
20	0.997 2	326	0.600 7	0.173 7	0.019 1
40	0.999 9	216	0.645 1	0.164 1	0.054 3
60	0.999 5	201	5.864 3	3.252 7	0.126 3

反应动力学常数 $k_1 > k_2 > k_3$, 所以 COD 的去除过程以反应途径一为主, 即以 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$ 高价水合铁络合去除甲基多巴为主要形式; 对于反应途径二, $k_2 > k_3$, 即小分子羧酸被矿化为 CO_2 和 H_2O 的反应速率远慢于羟基自由基对甲基多巴的攻击产生有机酸的过程, 从小分子酸到 CO_2 和 H_2O 的过程是反应途径二的决定步骤, 这与羟基自由基氧化反应机理^[16]相吻合.

将拟合得到的参数代入式(12), 作出函数曲线, 在相同的反应条件下进行实验, 验证结果见图 8. 模型值与实验值吻合良好, 误差 $< 10\%$, 说明该反应动力学模型能较好地描述甲基多巴废水的 Fenton 去除过程. 在 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 比例一定的条件下, H_2O_2 投加量越大, 越有利于中间体 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$ 高价水合铁的生产.

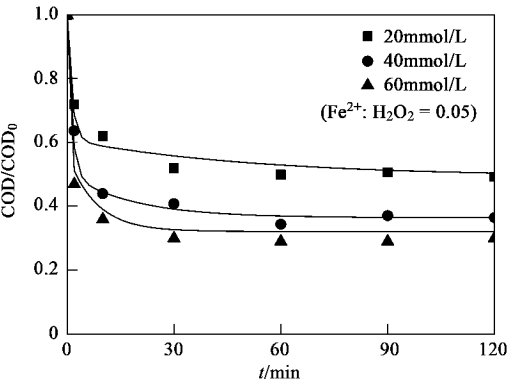


图 8 不同 H_2O_2 浓度动力学模型的实验验证

Fig.8 Fitting of the experiment data on degradation of Methyl dopa by model calculation

3 结论

- (1)Fenton 试剂能有效地去除甲基多巴及其降解产物引起的 COD.
- (2)Fenton 试剂去除废水中甲基多巴的机制因

$\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比的不同而有显著差异. 在高 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比(≥ 2)时, 反应机制是 H_2O_2 促进 Fe^{2+} 的絮凝作用; 在中 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比($= 1$)时, 反应机制是兼有氧化和絮凝沉淀作用; 在低 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比(≤ 0.2)时, 反应机制是氧化作用, 包括 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 氧化和 $\text{Fe}_{\text{aq}}^{4+}$ 高价水合铁直接络合降解.

(3)针对低 $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 摩尔比(≤ 0.2)时甲基多巴的 Fenton 反应机制, 建立了相应的动力学模型, 模型值与实验值吻合良好.

参考文献:

[1] Daughton C G. Cradle-to-Cradle Stewardship of Drugs for Minimizing Their Environmental Disposition While Promoting Human Health.— I. Rationale for and Avenues toward a Green Pharmacy [J]. Environ Health Perspect, 2003, 111: 757-774.

[2] 胡建英. UV-Fenton 法对有机物氧化去除反应的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 1988. 6-15.

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

[4] Buxton G V, Greenstock C L. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 513-886.

[5] Walling C, Kato S. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: the effect of copper ion [J]. Journal of Analytical Chemistry, 1970, 93: 4275-4285.

[6] Bielski B H J, Cabelli D E, Arudi R L. Reactivity of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2^-$ radicals in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1985, 14(4): 1041-1100.

[7] Schested K, Bjergbakke E, Rasmussen O L. Reactions of H_2O_2 in the pulse-irradiated $\text{Fe}(\text{II})-\text{O}_2$ system [J]. Journal of Chemical Physics, 1969, 51: 3159-3166.

[8] Beltron F J, Rivas J, Alvarez P M, et al. A kinetic model for advanced oxidation processes of aromatic hydrocarbons in water: application to phenanthrene and nitrobenzene [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999, 38: 4189-4199.

[9] Wink D A, Nims R W, Saavedra J E, et al. The Fenton Oxidation Mechanism: Reactivities of Biologically Relevant Substrates with Two Oxidizing Intermediates Differ from those Predicted for the Hydroxyl Radical [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1994, 91: 6604-6608.

[10] Bossmann S H, Oliveros E, Kantor M, et al. New insights into the mechanisms of the thermal Fenton reactions occurring using different iron(II)-complexes [J]. Water Science and Technology, 2004, 49(4): 75-80.

[11] Lin S H, Lo C C. Fenton process for treatment of desizing wastewater [J]. Water Research, 1997, 31(8): 2050-2056.

[12] Yoon J, Cho S, Cho Y, et al. The characteristics of coagulation of fenton reaction in the removal of landfill leachate organics [J]. Water Science and Technology, 1998, 38(2): 209-214.

-
- [13] Kang N, Lee D S, Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols [J]. Chemosphere, 2002, **47**: 915-924.
- [14] Chen G H, Lei L C, Hu X J, *et al*. Kinetic study into the wet air oxidation of printing and dyeing wastewater [J]. Separation and Purification Technology, 2003, **31**: 71-76.
- [15] Peller J, Wiest O, Kamat P V. Synergy of combining sonolysis and photocatalysis in the degradation and mineralization of chlorinated aromatic compounds [J]. Environmental Science and Technology, 2003, **37**: 1926-1932.
- [16] Yoon J, Lee Y, Kim S. Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment [J]. Water Science and Technology, 2001, **44**(5): 15-21.