

无机阴离子对 $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 氧化苯酚废水的影响

徐夫元¹, 李星¹, 陈英文¹, 祝社民², 沈树宝^{1*}

(1. 南京工业大学国家生化工程技术研究中心, 南京 210009; 2. 南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要:以苯酚为模型底物, 研究了中性低温常压条件下无机阴离子对 $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 氧化苯酚废水的影响及机制. 结果表明, $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 能高效彻底氧化苯酚, 10 min 氧化率达 94.7%, 氧化遵循羟基自由基机制. 无机阴离子对氧化效果有不同影响, 浓度越高影响越显著. HCO_3^- 加速 H_2O_2 的无效分解, 当浓度从 0 增加到 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, H_2O_2 分解速率常数由 0.3738 min^{-1} 提高到 0.5347 min^{-1} , TOC 去除速率常数由 0.267 min^{-1} 下降到 0.0194 min^{-1} . HPO_4^{2-} 通过抑制 H_2O_2 分解实现对苯酚的氧化抑制, H_2O_2 分解速率常数及 TOC 去除速率常数分别由 0.3738 min^{-1} 、 0.267 min^{-1} 降低到 0.0338 min^{-1} 、 0.0338 min^{-1} . Cl^- 能够促进 H_2O_2 有效分解, 对苯酚氧化有利, H_2O_2 分解速率常数及 TOC 去除速率常数分别由 0.3738 min^{-1} 、 0.267 min^{-1} 提高到 0.6040 min^{-1} 、 0.3879 min^{-1} . NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对 H_2O_2 的分解及苯酚的氧化影响不大.

关键词:无机阴离子; 羟基自由基; TOC

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)02-0451-06

Influences of Inorganic Anions on Oxidation of Phenol by $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$

XU Fu-yuan¹, LI Xing¹, CHEN Ying-wen¹, ZHU She-min², SHEN Shu-bao¹

(1. National Engineering Research Centre for Biochemistry, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Phenol was selected as a model pollution substrate. The influences and mechanism of inorganic anions on its oxidation were investigated in neutral solution at low temperature and atmospheric pressure. Results showed that phenol could be removed efficiently by CuO and H_2O_2 with 94.7% removal rate in 10min, which followed hydroxyl radical oxidation mechanism. Inorganic anions influenced the oxidation with different mechanisms. Higher concentration would lead to more significant influences. HCO_3^- accelerated the inefficient decomposing of H_2O_2 . The decomposing rate constants increased from 0.3738 min^{-1} at concentration of $0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ to 0.5347 min^{-1} at concentration of $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. The TOC removal rate constants decreased from 0.267 min^{-1} to 0.0194 min^{-1} correspondingly. HPO_4^{2-} retarded the H_2O_2 decomposing and inhibited the phenol oxidation. The decomposing rate constants of H_2O_2 and the removal rate constants of TOC decreased from 0.3738 min^{-1} , 0.267 min^{-1} to 0.0338 min^{-1} , 0.0338 min^{-1} respectively. Cl^- was good at H_2O_2 decomposing and phenol removal with simultaneously increasing the H_2O_2 decomposing rate constants and the TOC removal rate constants from 0.3738 min^{-1} , 0.267 min^{-1} to 0.6040 min^{-1} , 0.3879 min^{-1} respectively. NO_3^- and SO_4^{2-} had few influences on H_2O_2 decomposing and phenol removal.

Key words: inorganic anions; hydroxyl radical; total organic carbon

非均相催化氧化是处理有毒、难降解有机污染物的有效方法, 具有催化剂分离容易、易于循环利用的优点, 尤其能够克服均相 Fenton 体系氧化剂利用率低、 Fe^{2+} 引入色度、催化剂重复利用难、运行成本高的缺点^[1]. 目前研究较多的非均相催化剂多集中在过渡金属氧化物, 如 MnO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 、 NiO 和 CuO ^[2].

Kim 等^[3]用电子自旋捕捉法(ESR)检测到 CuO 固相催化剂激发 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$. 笔者选取毒性大、较难处理的苯酚为 $\cdot\text{OH}$ 的探针物质, 考察 CuO 在中性条件下激发 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力, 发现 $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 在中性条件下仍能够高效氧化苯酚, 但是废水中常见的阴离子会对过氧化氢的分解及 $\cdot\text{OH}$ 氧化有机物的能力有很大影响, 本试验将就常见阴离子对

H_2O_2 分解及苯酚氧化的影响及规律深入研究, 以期指导实际应用.

1 材料与方法

1.1 试验仪器与试剂

TOC-VCSN(日本岛津)、pH 计(上海雷磁)、恒温水浴锅. CuO 、 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2HPO_4 、 NaCl 、 KMnO_4 、30% H_2O_2 等, 均为分析纯.

1.2 试验步骤

收稿日期: 2008-03-19; 修订日期: 2008-06-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(20060102Z2009); 江苏省环保科技项目(2007020); 江苏省自然科学基金项目(BK2006181, BK2007188)

作者简介: 徐夫元(1982~), 男, 博士研究生, 主要研究方向为废水催化氧化, E-mail: xufuyuan2008@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zsbshen@njut.edu.cn

取苯酚模拟废水($\text{TOC} = 100 \text{ mg/L}$)500 mL 于锥形瓶中,加 1 g/L CuO 及阴离子试剂后,调 $\text{pH} 7.0$,加热至 80°C ,加入一定量 H_2O_2 ,搅拌计时,隔 1 h 测 TOC 及 H_2O_2 .

1.3 分析方法

TOC 测定仪测定 TOC , 高锰酸钾滴定 H_2O_2 浓度.

2 结果与讨论

2.1 $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 催化氧化苯酚机制

为考察 $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 的催化效应,比较单加 CuO 、 H_2O_2 和 $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 的效果,结果见图 1.

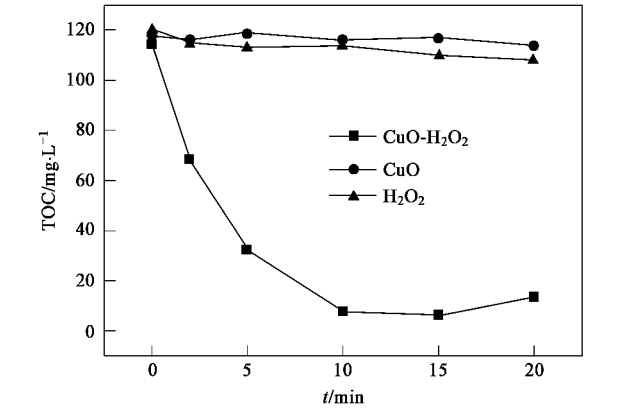


图 1 $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 催化效应
Fig.1 Catalytic effect of $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$

从图 1 知,单加 CuO 或 H_2O_2 TOC 并不降低,实验中观察到溶液红色不消退,而加入 $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 溶液迅速变为红色,之后快速消退,2 min 后溶液变为无色,10 min TOC 去除率达 94.7%,表明 $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 共存体系产生 $\cdot\text{OH}$ 实现对底物的氧化.与 Kim 等^[3]研究结论一致.

2.2 无机阴离子的影响

2.2.1 HCO_3^- 的影响

分别加入 0、10、20 mmol/L 的 NaHCO_3 , 考察 HCO_3^- 对过氧化氢分解和 TOC 去除的影响,结果如图 2、图 3 所示.对图 2、图 3 初始段用一级动力学方程拟合,结果见表 1.

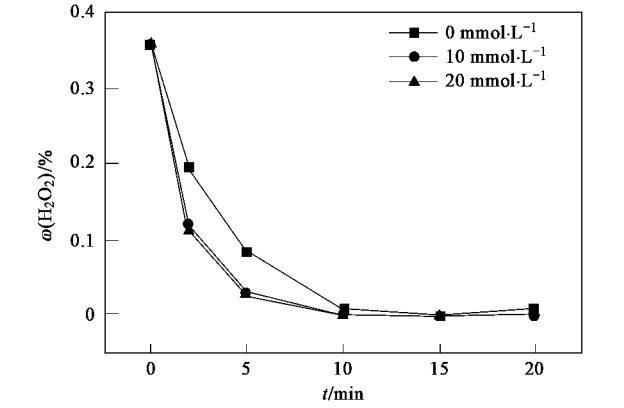


图 2 HCO_3^- 对 H_2O_2 分解的影响
Fig.2 Influences of HCO_3^- on H_2O_2 decomposing

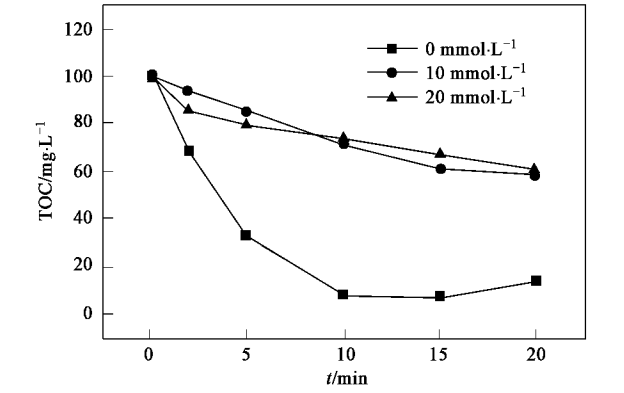


图 3 HCO_3^- 对 TOC 去除的影响
Fig.3 Influences of HCO_3^- on TOC removal

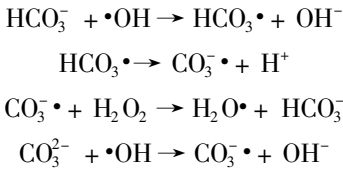
表 1 不同 HCO_3^- 浓度下 H_2O_2 分解及 TOC 降解动力学

Table 1 Kinetics of H_2O_2 decomposing and TOC removal at different HCO_3^- concentrations				
浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	H_2O_2 分解动力学方程	TOC 降解动力学方程	R^2_{TOC}	$R^2_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.3738t - 0.8854$	$\ln \text{TOC} = -0.267t + 4.7617$	0.9986	0.9824
10	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.4878t - 0.9875$	$\ln \text{TOC} = -0.0333t + 4.6075$	0.9999	0.9973
20	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.5347t - 1.1537$	$\ln \text{TOC} = -0.0194t + 4.4875$	0.9972	0.9936

由图 2、图 3 及表 1 可见, HCO_3^- 对 $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 体系氧化苯酚影响非常显著,当 HCO_3^- 浓度为 20 mmol/L, H_2O_2 分解速率常数较 0 mmol/L 增加了 43%, TOC 去除速率常数则降低了 92.7%.表明

HCO_3^- 加速了 H_2O_2 的无效分解. HCO_3^- 是 $\cdot\text{OH}$ 的有效清除剂,速率常数 $k = 8.5 \times 10^6 \text{ L}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-1}$ ^[4].由于反应体系 pH 为中性,以 CO_3^{2-} 存在的无机碳对 $\cdot\text{OH}$ 消除作用更为明显,速率常数为 3.9×10^8

$\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1[4]}$, 与有机物竞争 $\cdot\text{OH}$ ($\cdot\text{OH}$ 氧化有机物的速率常数 $10^7 \sim 10^{10[5]}$), 使得 TOC 去除率极大下降. 产生的碳酸盐自由基又会加速消耗 H_2O_2 , 导致了 H_2O_2 的无效分解. 反应式为:



2.2.2.2 Cl⁻ 的影响

分别加入 0、10、20 mmol/L 的 NaCl, 考察对过氧化氢分解和 TOC 去除的影响, 结果如图 4、图 5. 对图 4、图 5 初始段用一级动力学方程拟合, 结果见表 2.

从图 4、图 5 及表 2 结果可见, Cl⁻ 的加入同样

加速了 H_2O_2 的分解, Cl⁻ 浓度为 20 mmol/L, H_2O_2 分解速率常数较 0 mmol/L 增加了 61.6%, 但却提高了 TOC 的去除速率常数 45.3%. 表明 Cl⁻ 能够促进 H_2O_2 有效分解为强氧化性自由基, Liao 等^[6] 的研究表明, 氯离子的作用与溶液的 pH 值有关, 当溶液 pH < 7 时, 氯以 Cl $\cdot$ 形态为主, 当溶液的 pH > 7 时, 氯以 HOCl $\cdot$ 形态为主, 此时升高溶液的 pH 值将发生反应(4)的逆反应, 可以产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 发生反应式如下:

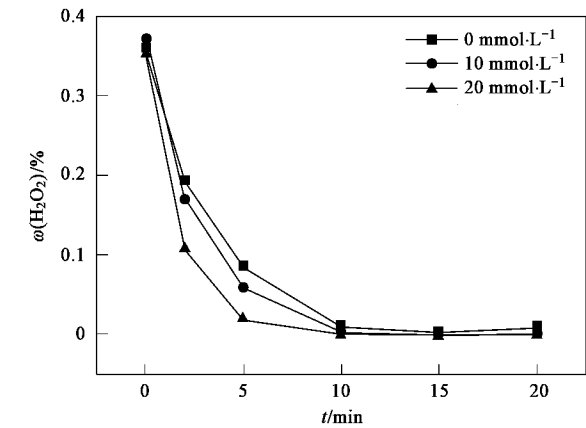
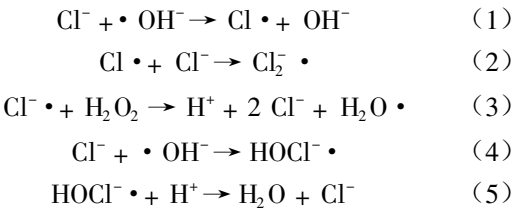


图 4 Cl⁻ 对 H₂O₂ 分解的影响

Fig.4 Influences of Cl⁻ on H₂O₂ decomposing

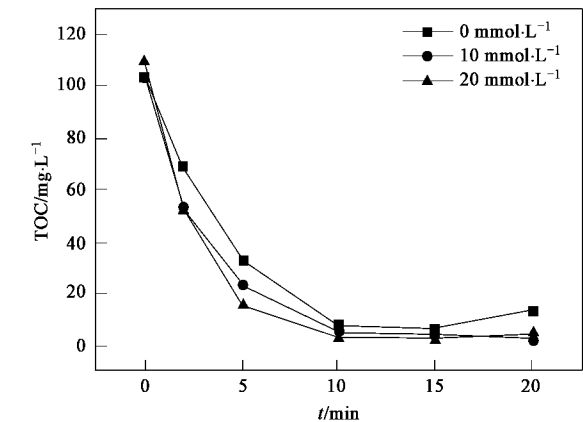


图 5 Cl⁻ 对 TOC 去除的影响

Fig.5 Influences of Cl⁻ on TOC removal

表 2 不同 Cl⁻ 浓度下 H₂O₂ 分解及 TOC 降解动力学

Table 2 Kinetics of H₂O₂ decomposing and TOC removal at different Cl⁻ concentrations

浓度/mm $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	H ₂ O ₂ 分解动力学方程	TOC 降解动力学方程	R^2_{TOC}	$R^2_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	$\ln \omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.3738t - 0.8854$	$\ln \text{TOC} = -0.267t + 4.7617$	0.9986	0.9824
10	$\ln \omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.4738t - 0.9854$	$\ln \text{TOC} = -0.3211t + 4.6347$	0.9914	0.9836
20	$\ln \omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.6040t - 1.0382$	$\ln \text{TOC} = -0.3879t + 4.7274$	0.9991	0.9999

2.2.2.3 HPO₄²⁻ 的影响

分别加入 0、10、20 mmol/L 的 Na₂HPO₄, 考察 HPO₄²⁻ 对过氧化氢分解和 TOC 去除的影响, 结果如图 6、图 7. 对图 6、图 7 初始段用一级动力学方程拟合, 结果见表 3.

从图 6、图 7 及表 3 可见, HPO₄²⁻ 能明显抑制 H_2O_2 分解, HPO₄²⁻ 浓度为 20 mmol/L H_2O_2 分解速率常数较 0 mmol/L 降低了 91.0%, 导致产生的 $\cdot\text{OH}$ 绝对量大大减小, TOC 去除速率常数降低了 87.3%.

此外, HPO₄²⁻ 能够消除 $\cdot\text{OH}$ ^[7], 亦会降低体系对苯酚的氧化效果, 反应式为:



2.2.2.4 NO₃⁻ 的影响

分别加入 0、10、20 mmol/L 的 NaNO₃, 考察 NO₃⁻ 对过氧化氢分解和 TOC 去除的影响, 结果如图 8、图 9. 对图 8、图 9 初始段用一级动力学方程拟合, 结果见表 4.

从图 8、图 9 及表 4 可以看出, NO₃⁻ 的加入对

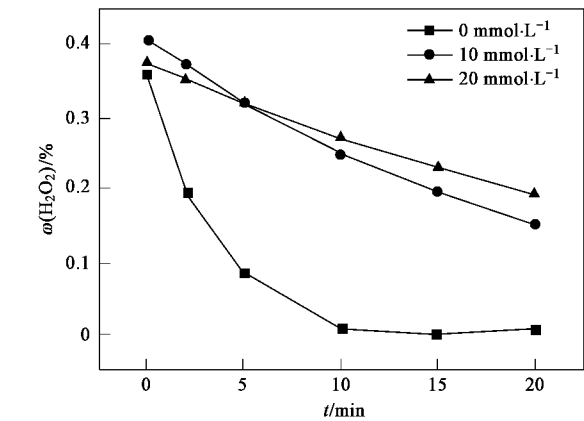


图 6 HPO_4^{2-} 对 H_2O_2 分解的影响

Fig.6 Influences of HPO_4^{2-} on H_2O_2 decomposing

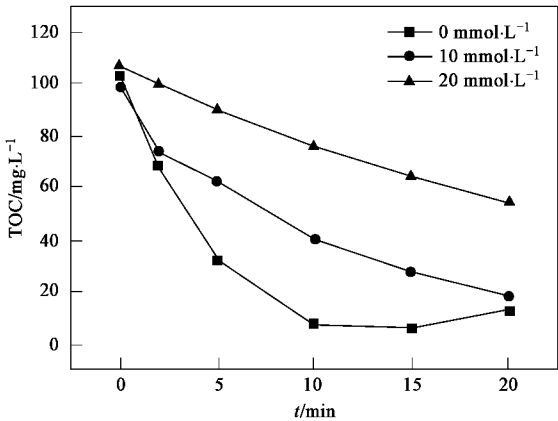


图 7 HPO_4^{2-} 对 TOC 去除的影响

Fig.7 Influences of HPO_4^{2-} on TOC removal

表 3 不同 HPO_4^{2-} 浓度下 H_2O_2 分解及 TOC 降解动力学

Table 3 Kinetics of H_2O_2 decomposing and TOC removal at different HPO_4^{2-} concentrations

浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	H_2O_2 分解动力学方程	TOC 降解动力学方程	R^2_{TOC}	$R^2_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.3738t - 0.8854$	$\ln\text{TOC} = -0.267t + 4.7617$	0.9986	0.9824
10	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.0492t - 0.8933$	$\ln\text{TOC} = -0.078t + 4.5183$	0.9619	0.9948
20	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.0338t - 0.9719$	$\ln\text{TOC} = -0.0338t + 4.6719$	0.9675	0.9784

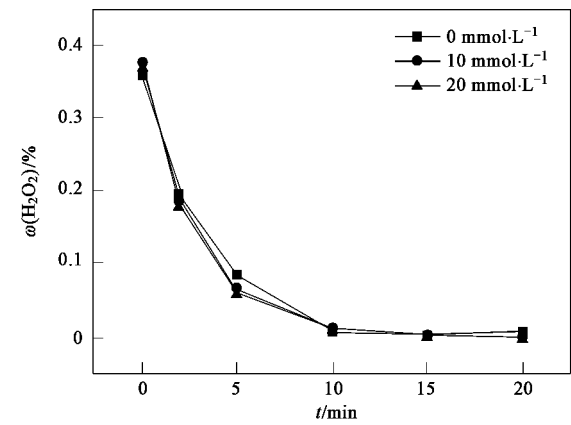


图 8 NO_3^- 对 H_2O_2 分解的影响

Fig.8 Influences of NO_3^- on H_2O_2 decomposing

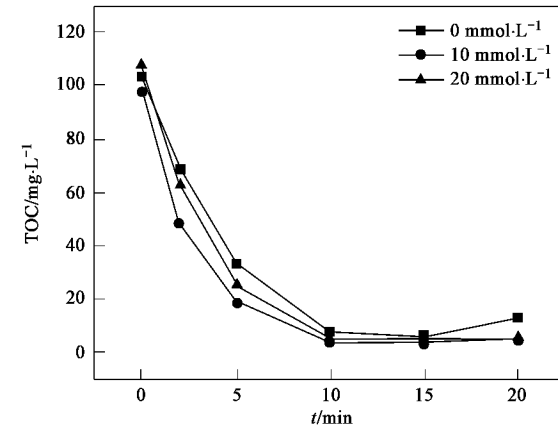


图 9 NO_3^- 对 TOC 去除的影响

Fig.9 Influences of NO_3^- on TOC removal

表 4 不同 NO_3^- 浓度下 H_2O_2 分解及 TOC 降解动力学

Table 4 Kinetics of H_2O_2 decomposing and TOC removal at different NO_3^- concentrations

浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	H_2O_2 分解动力学方程	TOC 降解动力学方程	R^2_{TOC}	$R^2_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.3738t - 0.8854$	$\ln\text{TOC} = -0.267t + 4.7617$	0.9986	0.9824
10	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.3582t - 0.9768$	$\ln\text{TOC} = -0.2911t + 4.5194$	0.9897	0.9992
20	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.3673t - 0.9873$	$\ln\text{TOC} = -0.2783t + 4.773$	0.9964	0.9873

H_2O_2 分解及 TOC 的去除影响不大. Lu 等^[8] 认为 NO_3^- 并不能与 $\cdot\text{OH}$ 反应, 对催化体系无影响. Neta

等^[9]指出 NO_3^- 可以与 $\cdot\text{OH}$ 反应产生硝酸根自由基, 其氧化性要弱于 $\cdot\text{OH}$. 从实验的结果可以推断, 即使

该反应发生,其反应速率常数远小于·OH 与苯酚氧化的速率常数,消除效应不明显.

2.2.5 SO₄²⁻ 的影响

分别加入 0、10、20 mmol/L 的 Na₂SO₄, 考察 SO₄²⁻ 对过氧化氢分解和 TOC 去除的影响,结果如图 10、图 11. 对图 10、图 11 初始段用一级动力学方程

拟合,结果见表 5.

从图 10、图 11 及表 5 可见,SO₄²⁻ 对 TOC 去除以及 H₂O₂ 的分解影响较小,Truong 等^[10]认为 SO₄²⁻ 在水中既有生成·OH 的反应,也有捕获·OH 的反应. 在本实验水平上,两反应的趋势相当,对体系不产生显著影响.

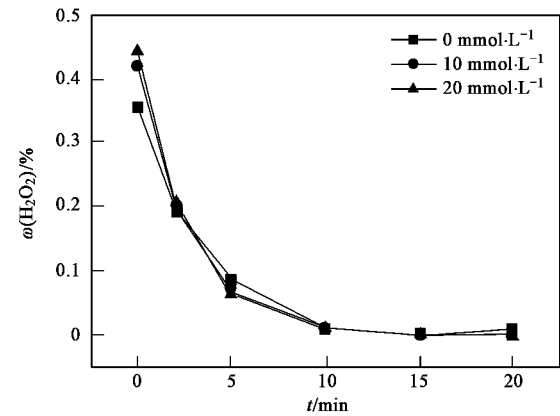


图 10 SO₄²⁻ 对 H₂O₂ 分解的影响

Fig. 10 Influences of SO₄²⁻ on H₂O₂ decomposing

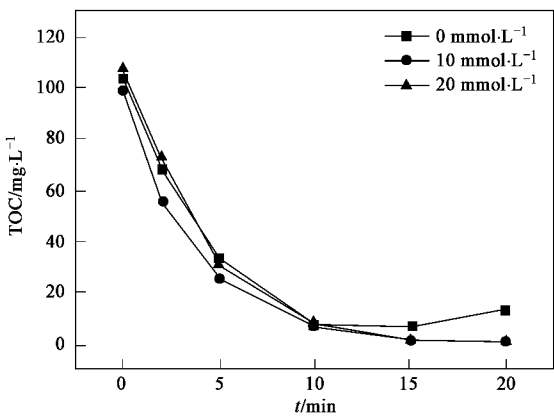


图 11 SO₄²⁻ 对 TOC 去除的影响

Fig. 11 Influences of SO₄²⁻ on TOC removal

表 5 不同 SO₄²⁻ 浓度下 H₂O₂ 分解及 TOC 降解动力学

Table 5 Kinetics of H₂O₂ decomposing and TOC removal at different SO₄²⁻ concentrations

浓度/mm $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	H ₂ O ₂ 分解动力学方程	TOC 降解动力学方程	R^2_{TOC}	$R^2_{\text{H}_2\text{O}_2}$
0	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.373\,8t - 0.885\,4$	$\ln \text{TOC} = -0.267\,t + 4.761\,7$	0.998\,6	0.982\,4
10	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.367\,4t - 0.862$	$\ln \text{TOC} = -0.273\,8t + 4.565$	0.981\,7	0.998\,3
20	$\ln\omega(\text{H}_2\text{O}_2) = -0.384\,3t - 0.817$	$\ln \text{TOC} = -0.281\,6t + 4.846$	0.982\,5	0.967\,8

2.2.6 不同无机阴离子影响对比

为对照不同阴离子对催化氧化体系的影响程度及机制,对照不同离子及不同加入浓度 TOC 去除速

率常数、H₂O₂ 分解速率常数的变化,结果见图 12、图 13.

从图 12 可以看出,不同阴离子对 H₂O₂ 分解呈

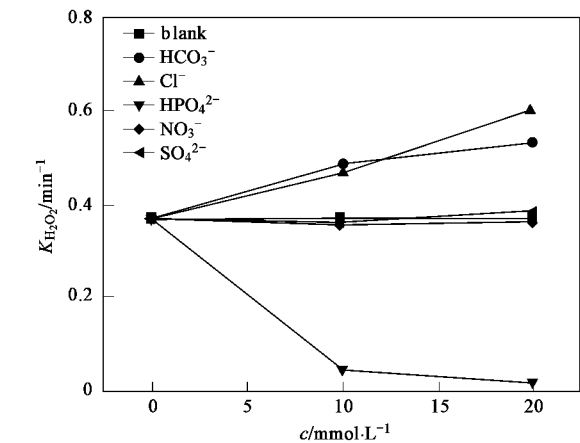


图 12 不同阴离子对 H₂O₂ 分解的影响

Fig. 12 Influences of inorganic anions on H₂O₂ decomposing

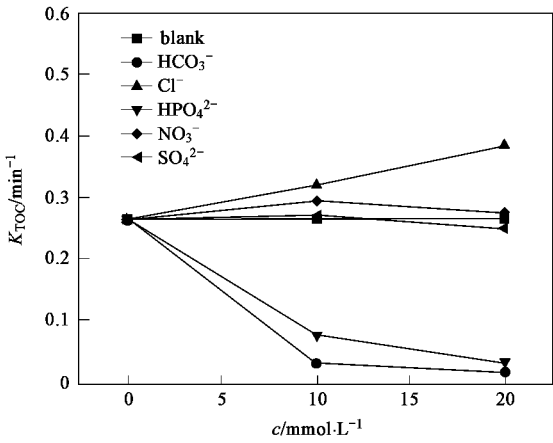


图 13 不同阴离子对 TOC 去除率的影响

Fig. 13 Influences of inorganic anions on TOC removal

现如下规律： Cl^- 、 HCO_3^- 加速 H_2O_2 分解， HPO_4^{2-} 抑制 H_2O_2 分解， NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对 H_2O_2 分解影响不大；从图 13 可以看出，不同阴离子对 TOC 去除呈现如下规律： Cl^- 促进 TOC 去除， HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 大大抑制 TOC 去除， NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对 TOC 去除影响不大。因此，若待氧化水体中含高浓度 HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} ，必须预先去除，否则大大降低氧化效果。

3 结论

(1) CuO 是处理中性废水的一种高效的非均相催化剂，能够快速彻底矿化底物，无二次污染。

(2) $\text{CuO-H}_2\text{O}_2$ 对苯酚的氧化符合羟基自由基机制，单加入催化剂或氧化剂不能去除 TOC，TOC 去除过程及 H_2O_2 分解较好地符合一级动力学方程。

(3) 无机阴离子通过消除 $\cdot\text{OH}$ 影响氧化剂的分解及对底物的氧化， HCO_3^- 通过加速 H_2O_2 的无效分解、 HPO_4^{2-} 通过抑制 H_2O_2 分解分别实现对苯酚的氧化抑制； Cl^- 能够促进 H_2O_2 有效分解，对苯酚氧化有利；而 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 对 H_2O_2 的分解及苯酚的氧化影响不大。

参考文献:

[1] 张涛,陈忠林,马军,等, 水合氧化铁催化臭氧氧化去除水中痕量硝基苯[J]. 环境科学,2004, 25(4):43-47.

[2] 温东辉,祝万鹏.高浓度难降解有机废水的催化氧化技术发展[J].环境科学,1994, 15(5):88-92.

[3] Kim J K, Metcalfe I S. Investigation of the generation of hydroxyl radicals and their oxidative role in the presence of heterogeneous copper catalysts[J].Chemosphere, 2007, 69 (5): 689-696.

[4] Buxton G V, Greenstock C L, Phillips H W, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solutions[J]. J Phys Chem Ref Data, 1988, 17: 522-523.

[5] Siedlecka E M, Wieckowska A, Stepnowski P. Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton’s reagent[J]. J Hazard Mater, 2007, 147 (1-2):497-502.

[6] Liao C H, Kang S F, Wu F A. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the UV/ H_2O_2 process [J]. Chemosphere, 2001, 44(5):1193-1200.

[7] Lipczynska-Kochany E, Sprah G, Harms S. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction[J].Chemosphere, 1995, 30(1): 9-20.

[8] Lu M C. Effect of inorganic Ions on the oxidation of dichlorvos insecticide with Fenton’s reagent[J]. Chemosphere, 1997, 35(10): 2285-2293.

[9] Neta P, Huie R E, Ross A B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solutions [M]. Washington U. S. : Department of Commerce, 1979.

[10] Truong G L, Laat J D, Legube B. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H_2O_2 [J]. Water Research, 2004, 38(9): 238-239.