

Fenton 试剂氧化降解腐殖酸动力学

吴彦瑜, 郑可, 陈东宇, 覃芳慧, 周少奇*

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006)

摘要:研究了 Fenton 试剂氧化降解腐殖酸废水的过程及动力学。结果表明, Fenton 法能通过氧化和混凝作用有效去除腐殖酸, 其中氧化降解速率主要与 Fenton 试剂投量、腐殖酸初始浓度和初始 pH 值有关, 且氧化作用主要发生在反应前 60 min。在 pH 为 4.0, $[\text{Fe}^{2+}]_0$ 为 5~40 mmol·L⁻¹, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ 为 40~120 mmol·L⁻¹, $[\text{HS}]_0$ 为 250~1 000 mg·L⁻¹, 温度为 278~318 K 的实验范围内, 反应初始阶段腐殖酸的氧化降解符合表观反应动力学模型。模型值与实验值吻合良好, 说明该反应动力学模型能较好地描述 Fenton 氧化降解腐殖酸过程。Fenton 氧化降解腐殖酸的初始反应活化能 E_a 为 14.9 kJ·mol⁻¹, 说明反应较易进行。动力学模型的反应总级数为 2.34, 其中 H_2O_2 的反应分级数 (0.86) 高于 Fe^{2+} 的分级数 (0.47), 表明 H_2O_2 浓度比 Fe^{2+} 浓度对 Fenton 氧化降解反应的影响大。

关键词: Fenton; 腐殖酸; 氧化; 降解; 动力学

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)09-2085-07

Kinetics of Humic Substances Oxidation Degradation by Fenton's Reagent

WU Yan-yu, ZHENG Ke, CHEN Dong-yu, QIN Fang-hui, ZHOU Shao-qi

(School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

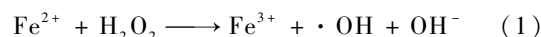
Abstract: Humic substances (HS) oxidation degradation by Fenton's reagent was kinetically investigated in this study. HS was removed by both oxidation and coagulation during Fenton treatment. Moreover, initial pH, the dosage of Fenton's reagent and initial concentration of HS had a significant impact on HS oxidation rate and the oxidation mainly occurred at the first 60 min of reaction time. The empirical kinetic equation for HS oxidation by Fenton's reagent under the conditions of 308 K of temperature, 4.0 of pH, 5-40 mmol·L⁻¹ of Fe^{2+} , 40-120 mmol·L⁻¹ of H_2O_2 , 250-1 000 mg·L⁻¹ of HS, could be described using a kinetic model, which was fitted very well with the experimental data. The overall reaction order is 2.34. The lower activation energy of 14.9 kJ·mol⁻¹ shows that Fenton reaction can be initiated easily. The reaction order of H_2O_2 (0.86) is higher than that of Fe^{2+} (0.47), which indicates that the effect of initial H_2O_2 concentration is greater than that of Fe^{2+} on the oxidation degradation of HS by Fenton process.

Key words: Fenton; humic substances(HS); oxidation; degradation; kinetics

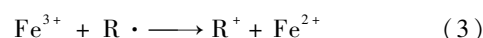
腐殖酸(humic substances, HS)是植物残体经过化学和微生物作用形成的复杂天然有机物,其组成结构复杂,成分及数量不确定,分子量很不固定,且具有一定的酸性,是水体中有重要影响的有机大分子污染物^[1]。HS是金属离子的强络合剂,它影响金属离子和微量元素的富集与迁移,致使其毒性增大;同时HS是水厂加氯过程中形成消毒副产品DBPs和三卤甲烷类致癌物质THMs的重要前驱体^[2,3]。HS含量愈高,水体颜色越深,卫生状况愈差^[3]。对水体中HS去除研究一直是国内外水处理和环境工程领域的热点问题^[4,5]。常规生物水处理方法对水体中HS去除率不高^[6,7],因此研究开发一种高效实用的降解水体中HS的技术已显得极为迫切。国内外大量研究表明,Fenton法能有效去除难生物降解或一般化学氧化难以去除的有机卤化物、芳香族化合物、有机酸和醇类等有机废水,并具有反应迅速、温度和压力等反应条件缓和且无二次污染等特点^[8,9]。Fenton氧化降解过程主要由以下系列反

应引发产生。

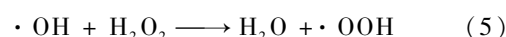
链的引发:



链的持续:



链的终止:



Fenton法处理废水的过程可分为pH调整、氧化、中和与混凝、固液分离4个基本步骤,废水中有机物的去除是氧化和混凝综合作用的结果^[10-12]。但现有许多文献在对Fenton氧化降解动力学的研究

收稿日期:2009-11-03;修订日期:2010-01-07

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划项目(2008BAE64B05);广州市重大科技项目(2008DLB2080500)

作者简介:吴彦瑜(1973~),女,博士研究生,讲师,主要研究方向为水污染控制, E-mail: wuyanyu.scut@163.com

* 通讯联系人, E-mail: fesqzhou@scut.edu.cn

中笼统地把污染物的去除全部当做氧化作用的去除,忽略了混凝在其中的贡献,因此存在偏差^[13-16]. 笔者通过分析 Fenton 过程中氧化和混凝 2 个作用分别对腐殖酸的去除,研究了 Fenton 过程中主要因素对腐殖酸氧化降解作用的影响,拟合了实验数据并建立动力学模型,通过实验数据估算得到了动力学方程参数,以期 Fenton 氧化技术的工程实践提供理论参考和工程设计依据.

1 材料与方法

1.1 实验材料

将工业用腐殖酸原粉(广州市俊爵化工有限公司,腐殖酸含量 $\geq 40\%$, 60~80 目)碾磨成微细粉末,称取一定量腐殖酸粉末,加入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 水溶液调 pH 为 9.5, 溶解得到溶解态腐殖酸储备液. 实验水样用蒸馏水配制,加入一定量腐殖酸储备液,调节水样腐殖酸含量,分别配制成 1 000、750、500 和 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 腐殖酸溶液.

在一定温度下,将配制好的腐殖酸废水注入烧杯,用硫酸调节 pH 值,加入一定量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 并充分搅拌溶解,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($t=0$). 每隔 10 min 取样,用浓 NaOH 将水样 pH 迅速调至 8.0, 过滤后进行分析.

1.2 氧化和混凝作用的分析方法

本研究选用 UV_{254} 表征腐殖酸的相对含量,通过 UV_{254} 的变化来反映水中腐殖酸的降解程度. 氧化降解率的计算见文献[10,11],具体计算方法如下:初始水样吸光度为 $\text{UV}_{254(0)}$; 反应后采用磁力搅拌器将烧杯内反应液均匀混合,取一部分混合均匀的水样经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后滤液的吸光度计为 $\text{UV}_{254(1)}$; 同时取一部分均匀混合的液体静置 30 min, 离心 15 min, 上清液经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后滤液吸光度为 $\text{UV}_{254(2)}$.

$$\text{氧化去除率}(\%) = \left[\frac{(\text{UV}_{254(0)} - \text{UV}_{254(1)})}{\text{UV}_{254(0)}} \right] \times 100\%$$

$$\text{总去除率}(\%) = \left[\frac{(\text{UV}_{254(0)} - \text{UV}_{254(2)})}{\text{UV}_{254(0)}} \right] \times 100\%$$

$$\text{混凝去除率}(\%) = \text{总去除率} - \text{氧化去除率}$$

2 结果与讨论

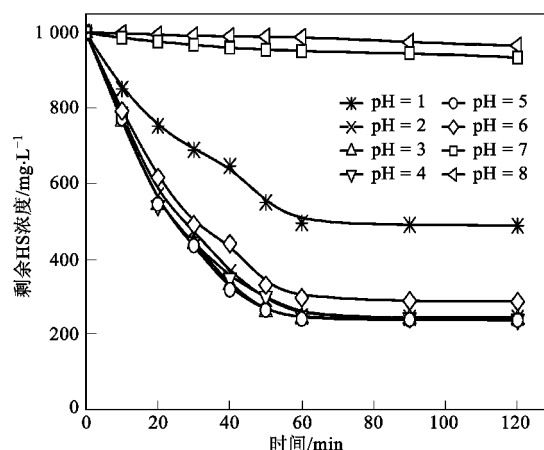
2.1 Fenton 氧化去除腐殖酸反应动力学模型的建立

Fenton 法氧化降解腐殖酸的过程十分复杂,反应中可能存在的多种中间产物会随反应的进行发生

浓度变化,积累或与 $\cdot\text{OH}$ 发生反应并将其淬灭,以致影响整个反应过程中腐殖酸的降解速率^[8,13,14]. 为排除中间产物的干扰,本研究使用 Origin 8.0 软件根据浓度(c_t)-时间(t) 数据建立多项式回归模型($Y = A + B_1X + B_2X^2 + B_3X^3$)^[17,18], 采用初始浓度法,通过 $t=0$ 时该方程对 t 的导数得到初始氧化反应速率 r_0 (见表 1), 从而建立 Fenton 氧化法降解腐殖酸的动力学模型.

2.2 初始 pH 对 Fenton 氧化降解作用的影响

初始 pH 对 HS 氧化降解的影响以及反应体系 pH 随时间的变化分别见图 1 和图 2. 由图 1 可知, 初始 pH 对 HS 的氧化降解影响很大, 由于酸性条件下溶液中的 Fe^{2+} 主要以 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 的形态存在,

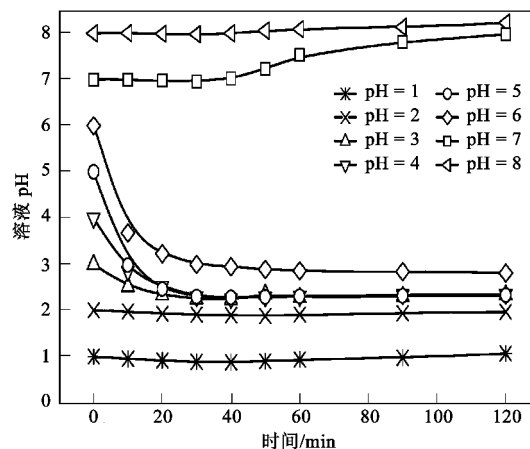


$$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40 \text{ mmol/L}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 160 \text{ mmol/L},$$

$$[\text{HS}]_0 = 1000 \text{ mg/L}, T = 303 \text{ K}$$

图 1 初始 pH 对氧化降解的影响

Fig. 1 Effects of initial pH on oxidation degradation



$$[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40 \text{ mmol/L}, [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 160 \text{ mmol/L},$$

$$[\text{HS}]_0 = 1000 \text{ mg/L}, T = 303 \text{ K}$$

图 2 pH 随反应时间的变化

Fig. 2 Variation of pH with reaction time

表 1 不同操作条件对初始反应速率的影响

Table 1 Effect of various operating conditions on initial rate by Fenton process

序号	初始 pH	Fe^{2+} /mmol·L ⁻¹	H_2O_2 /mmol·L ⁻¹	HS /mg·L ⁻¹	T /K	多项式回归常数			初始速率 r_0 /mg·(L·min) ⁻¹	R^2	$\ln r_0(y) - \ln c_B(x)$ 方程 ¹⁾
						B_1	B_2	B_3			
P-1	1.0	40	120	1 000	303	13.6	0.116	0	13.6	0.989	
P-2	2.0	40	120	1 000	303	25.7	0.281	-0.001	25.7	0.998	
P-3	3.0	40	120	1 000	303	27.9	0.326	-0.001	27.9	0.998	
P-4	4.0	40	120	1 000	303	27.1	0.315	-0.001	27.1	0.997	
P-5	5.0	40	120	1 000	303	28.3	0.332	-0.001	28.3	0.999	
P-6	6.0	40	120	1 000	303	23.4	0.250	-0.001	23.4	0.997	
P-7	7.0	40	120	1 000	303	1.6	0.017	0	1.6	0.999	
P-8	8.0	40	120	1 000	303	13.6	-2.92E-4	-3.34E-6	0.2	0.9752	
H-1	4.0	40	40	1 000	303	10.5	0.131	-0.001	10.5	0.997	
H-2	4.0	40	80	1 000	303	18.4	0.195	-0.001	18.4	0.997	
H-3	4.0	40	120	1 000	303	27.1	0.372	-0.001	27.1	0.997	
H-4	4.0	40	160	1 000	303	30.0	0.364	-0.001	30.0	0.999	$y = 0.86x + 5.11$
H-5	4.0	40	200	1 000	303	29.7	0.356	-0.001	29.7	0.999	
H-6	4.0	40	240	1 000	303	29.3	0.348	-0.001	29.3	0.995	
H-7	4.0	40	360	1 000	303	30.6	0.372	-0.001	30.6	0.998	
F-1	4.0	5	120	1 000	303	11.7	0.055	0	11.7	0.983	
F-2	4.0	20	120	1 000	303	25.2	0.266	-0.001	25.2	0.999	
F-3	4.0	40	120	1 000	303	30.0	0.365	-0.001	30.0	0.999	
F-4	4.0	60	120	1 000	303	29.5	0.349	-0.001	29.5	0.999	$y = 0.47x + 4.96$
F-5	4.0	120	120	1 000	303	18.9	0.205	-0.001	18.9	0.990	
F-6	4.0	240	120	1 000	303	17.8	0.238	-0.001	17.8	0.988	
S-1	4.0	40	120	1 000	303	30.0	0.364	-0.001	30.0	0.999	
S-2	4.0	40	120	750	303	22.4	0.273	-0.001	22.4	0.996	$y = 1.01x + 3.40$
S-3	4.0	40	120	500	303	15.0	0.184	-0.001	15.0	0.994	
S-4	4.0	40	120	250	303	7.34	0.091	0	7.34	0.990	
T-1	4.0	40	120	1 000	278	13.5	0.082	0	13.5	0.999	
T-2	4.0	40	120	1 000	288	17.5	0.145	0	17.5	0.996	
T-3	4.0	40	120	1 000	298	20.7	0.206	-0.001	20.7	0.991	$y = -1.79 \times 10^3 x$
T-4	4.0	40	120	1 000	308	27.2	0.319	-0.001	27.2	0.997	$+ 2.14^{2)}$
T-5	4.0	40	120	1 000	318	29.6	0.349	-0.001	29.6	0.999	
T-6	4.0	40	120	1 000	328	27.6	0.408	-0.002	27.6	0.955	

1) c_B 分别为反应时间 t 为 0 时 H_2O_2 、 Fe^{2+} 及 HS 的初始浓度 y ; 2) 此方程为 $\ln k_0 - 1/T$ 线性方程

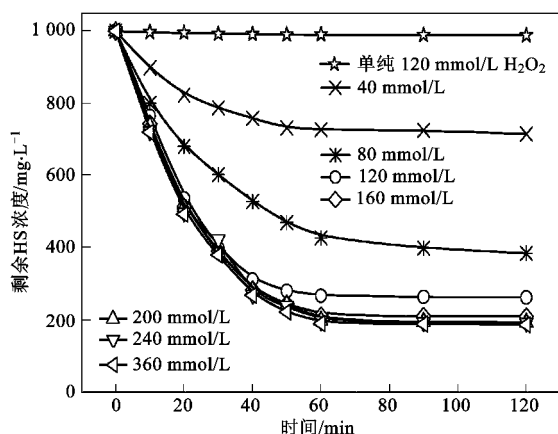
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 在自然光照射下容易产生 $\cdot\text{OH}$ 从而促进 Fenton 主反应的进行, 因此酸性条件下腐殖酸的氧化降解效果明显高于中性和碱性条件. 初始 pH 在 2.0 ~ 6.0 之间时, 氧化去除率可维持在 70% 左右, 此范围内反应速率 r_0 高于 $20.0 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$. 由于氧化降解腐殖酸生成了羧酸等中间产物^[19,20], 初始 pH 值为 3.0 ~ 4.0 时体系反应 10 min 后 pH 值迅速下降并最终维持在 2.3 左右, 此时体系氧化效果最好, 反应 60 min 氧化去除率高于 75.0%, r_0 高于 $27.0 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$. 当初始 pH 值低至 1.0, 初始氧化速率急剧下降至 $13.6 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$, 这是由于在较高的 H^+ 离子浓度下, $\cdot\text{OH}$ 会被 H^+ 离子清除, 而且产生的 Fe^{3+} 不能及时被还原为 Fe^{2+} , 同时

$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 浓度降低, 导致 $\cdot\text{OH}$ 的生成速率降低^[21,22]. 当初始 pH 高于 7.0, 反应 120 min 后体系的 pH 均维持在 7.0 以上, 此时 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 的速率减小, 且高 pH 值会使 Fe^{3+} 产生氢氧化物沉淀, 降低了 Fe^{2+} 的利用效率, 以致对 Fe^{2+} 理想浓度的获得与维持显得相对较难, 此时基本没有氧化降解作用^[23].

2.3 H_2O_2 投量对 Fenton 氧化降解作用的影响

提高 H_2O_2 投量能生成更多 $\cdot\text{OH}$, 从而提高腐殖酸的氧化降解速率. 如图 3 所示, 腐殖酸氧化去除率随 H_2O_2 投量增加而增大. 然而, 当 H_2O_2 投量超过 $160 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 投量对氧化速率的提高没有显著影响. 同时单纯使用 H_2O_2 对腐殖酸基本没有

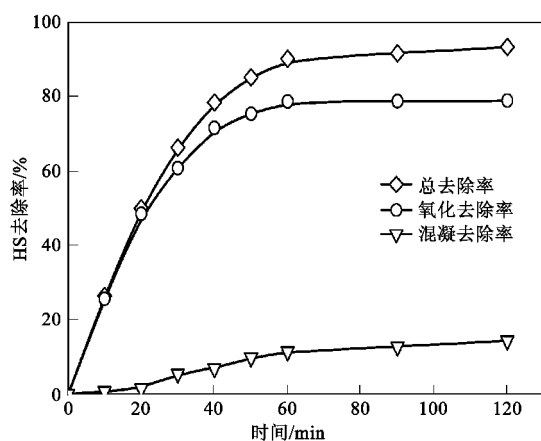
氧化去除效果. 图 4 显示 Fenton 反应体系对腐殖酸废水有很好的去除效果, H_2O_2 投量为 $160 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应时间为 60 min 时, 腐殖酸的氧化去除率达到 78.6%, 总去除率达到 90.2%. 当反应时间超过 60 min, 氧化去除率基本不变, 说明氧化作用主要发生在前 60 min. 反应 60 min 后腐殖酸总去除率随时间的延长而逐渐增加主要是因为混凝作用



$\text{pH} = 4.0$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40 \text{ mmol/L}$,
 $[\text{HS}]_0 = 1000 \text{ mg/L}$, $T = 303 \text{ K}$

图 3 H_2O_2 投量对氧化降解的影响

Fig. 3 Effects of H_2O_2 dosage on oxidation degradation



$\text{pH} = 4.0$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 40 \text{ mmol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 160 \text{ mmol/L}$,
 $[\text{HS}]_0 = 1000 \text{ mg/L}$, $T = 303 \text{ K}$

图 4 氧化和混凝作用对 HS 的去除

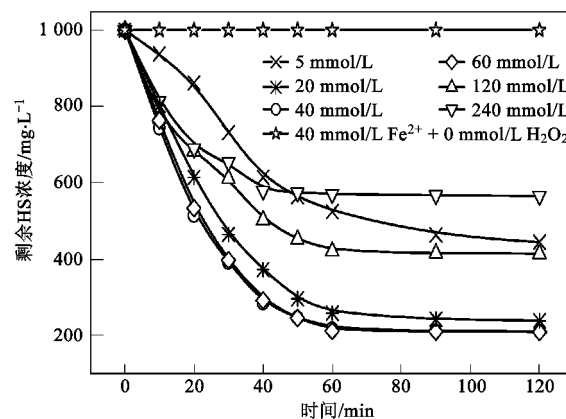
Fig. 4 Removal of HS by oxidation and coagulation

从表 1 也可以看到, 当 H_2O_2 由 $40 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $160 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 初始氧化速率 r_0 由 $10.5 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ 上升到 $30.0 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$, 增加了

188.2% ; 而当 H_2O_2 浓度由 $160 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $360 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, r_0 为 $30.6 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$, 仅增加了 2.0% . 这表明当 H_2O_2 浓度超过 $160 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 相对腐殖酸已经过量, 过量产生的 $\cdot\text{OH}$ 没有氧化降解腐殖酸, 而是相互结合而湮灭.

2.4 Fe^{2+} 投量对 Fenton 氧化降解作用的影响

图 5 显示固定 H_2O_2 浓度为 $160 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 在 $40 \sim 60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内氧化去除率达到最佳, 反应 60 min 时腐殖酸氧化去除率达到 79.6% . Fe^{2+} 浓度过低 ($[\text{Fe}^{2+}]_0 = 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 生成 $\cdot\text{OH}$ 速度小, 氧化速率小 [$r_0 = 11.7 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$], 氧化降解过程受到抑制. 当 Fe^{2+} 由 $60 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增至 $120 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 过量, 过量的 Fe^{2+} 与溶液中的 $\cdot\text{OH}$ 反应, 消耗了部分自由基而减弱了氧化作用, 氧化去除率由 79.6% 急速下降到 54.8% , r_0 由 $29.5 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ 降低至 $18.9 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$; 当 Fe^{2+} 继续增加到 $240 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应 60 min 时氧化去除率仅为 36.9% , 此时混凝作用 (45.7%) 高于氧化作用 (图 6). 同时单纯投加 Fe^{2+} 对腐殖酸的混凝去除效果远低于 Fenton 试剂对腐殖酸的混凝去除效果, 结果表明 Fenton 过程中氧化和混凝过程具有协同增效作用^[10,11].



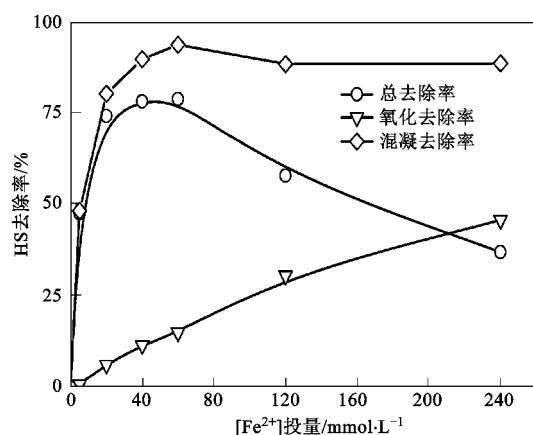
$\text{pH} = 4.0$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 160 \text{ mmol/L}$,
 $[\text{HS}]_0 = 1000 \text{ mg/L}$, $T = 303 \text{ K}$

图 5 Fe^{2+} 投量对氧化降解的影响

Fig. 5 Effects of Fe^{2+} dosage on oxidation degradation

2.5 初始腐殖酸浓度对氧化降解作用反应的影响

从表 1 和图 7 看到, 在不改变 Fenton 试剂投量条件下, r_0 与腐殖酸浓度成正比, 当腐殖酸初始浓度从 $250 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, r_0 由 $7.4 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$ 提高到 $30.0 \text{ mg}\cdot(\text{L}\cdot\text{min})^{-1}$. 随着反应时间的进行, 不同初始腐殖酸浓度的 r_0 均逐渐下

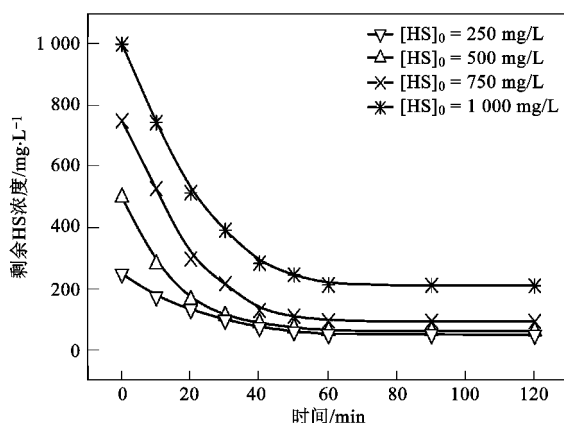


pH = 4.0, $[H_2O_2]_0 = 160 \text{ mmol/L}$,
 $[HS]_0 = 1000 \text{ mg/L}$, $T = 303 \text{ K}$

图 6 Fe^{2+} 投量对去除率的影响

Fig. 6 Effects of Fe^{2+} dosage on removal efficiency

降,在反应时间为 40 min 时,反应速率趋于一致.虽然氧化去除率随着初始浓度的增加而提高,但增加趋势减缓;同时由于初始浓度高,氧化底物浓度大,其剩 0 对浓度亦高于初始浓度低的反应体系.



pH = 4.0, $[Fe^{2+}]_0 = 40 \text{ mmol/L}$,
 $[H_2O_2]_0 = 160 \text{ mmol/L}$, $T = 303 \text{ K}$

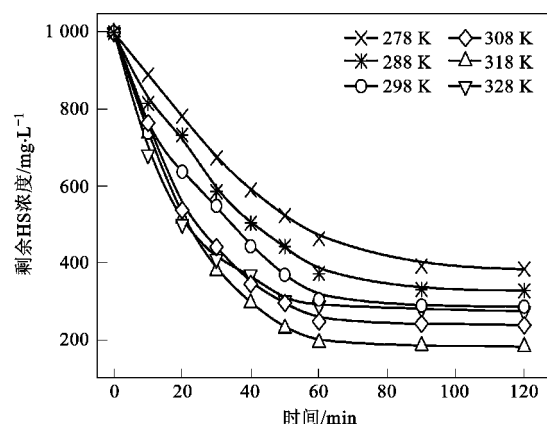
图 7 腐殖酸初始浓度对氧化降解的影响

Fig. 7 Effects of initial concentration on oxidation degradation

2.6 温度对 HS 氧化降解作用的影响

温度对 HS 降解的影响如图 8 所示,随着反应温度由 278 K 增加到 318 K,初始氧化降解速率 r_0 随着反应温度的升高加快,结果符合 Arrhenius 理论^[24-26].从分子动力学角度认为温度升高使反应中分子的平均动能增加,加速 Fenton 试剂生成 $\cdot OH$,同时升高温度可加速分子运动,提高反应物分子间的碰撞频率,促使氧化反应更快速进行,腐殖酸降解速率也随之加快.当反应温度为 318 K 时氧化降解效果最好,氧化去除率达 80.7%.低温范围内腐殖

酸氧化降解速率的提高比高温范围的大,当温度从 278 K 增加到 288 K,初始氧化速率 r_0 从 $13.5 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 提高到 $17.5 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$,增加了 29.5%,但当温度从 308 K 增加到 318 K, r_0 从 $27.2 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$ 提高到 $29.6 \text{ mg} \cdot (\text{L} \cdot \text{min})^{-1}$,仅增加了 8.9%.当反应温度超过 328 K,初始氧化速率下降主要是因为温度的升高不仅加快主反应的速率,同时反应体系的副反应速率也加快,且高温会使 H_2O_2 分解,导致氧化降解效果下降.



pH = 4.0, $[Fe^{2+}]_0 = 40 \text{ mmol/L}$,
 $[H_2O_2]_0 = 160 \text{ mmol/L}$, $[HS]_0 = 1000 \text{ mg/L}$

图 8 温度对氧化降解的影响

Fig. 8 Effects of temperature on oxidation degradation

3 反应动力学模型的探索

按照一般化学反应的动力学方程建立氧化降解反应的表观动力学方程^[27,28]:

$$-\frac{d[HS]}{dt} = k[HS]^c = k_0[Fe^{2+}]_0^a[H_2O_2]_0^b[HS]^c$$

$$= A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)[Fe^{2+}]_0^a[H_2O_2]_0^b[HS]^c \quad (6)$$

式中, k 为总氧化反应速率常数 $[\text{L} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}]$; A 为指前因子 $[\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}]$; E_a 为反应活化能 $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$; R 为普适常数 $[R = 8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$; T 为温度 (K); k_0 为一定温度下的反应速率常数; a 、 b 、 c 分别为 Fe^{2+} 、 H_2O_2 、 HS 的反应分级数.

由表 1 的双对数线性方程数据分别得到 Fe^{2+} 、 H_2O_2 和 HS 的反应分级数 $a = 0.641$, $b = 3.506$ 及 $c = 0.150$;同时可得到 $\ln k_0 - 1/T$ 关系图,直线斜率 -2.15×10^3 为 $-E_a/R$ 值,因此 $E_a = 1.49 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;由式(7):

$$\ln k_0 = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + [a \ln([Fe^{2+}]_0) + b \ln([H_2O_2]_0) + \ln A] \quad (7)$$

得 $A = 2.73 \times 10^2 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{min})^{-1}$. 因此, Fenton 氧化降解腐殖酸的表观反应动力学方程为:

$$-\frac{d[HS]}{dt} = 2.73 \times 10^2 \exp\left[-\frac{1.49 \times 10^4}{RT}\right] [Fe^{2+}]_0^{0.47} [H_2O_2]_0^{0.86} [HS]^{1.01} \quad (8)$$

此动力学模型是根据拟合反应初始阶段的实验数据而建立,符合反应初始阶段的降解情况;但对于氧化降解过程而言,与实验值相比,模型可能高估了反应速率,主要因为 Fenton 试剂的再生速率降低,沉淀、络合和中间体的存在等妨碍了降解过程的进行,导致降解速率降低. 动力学方程中, H_2O_2 的反应分级数(0.86)高于 Fe^{2+} 的分级数(0.47),说明氧化降解过程中 H_2O_2 浓度的影响比 Fe^{2+} 大,因为 Fe^{2+} 氧化后可再还原,其再生程度比 H_2O_2 大. 另外,在化学动力学研究中,反应的活化能为非活化分子转变为活化分子所需吸收的能量,可衡量反应发生的难易程度, E_a 愈小,反应进行得愈快. Fenton 氧化降解腐殖酸的初始反应活化能 E_a 为 $14.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,说明反应很容易发生.

4 结论

(1) 腐殖酸可以通过 Fenton 试剂的氧化降解作用和混凝作用有效去除.

(2) 在 $\text{pH} = 4.0$, $[Fe^{2+}]_0$ 为 $5 \sim 40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0$ 为 $40 \sim 120 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[HS]_0$ 为 $250 \sim 1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 实验温度在 $278 \sim 318 \text{ K}$ 的范围内,在反应初始阶段,腐殖酸的氧化降解符合如下动力学模型且模型值与实验值吻合良好,反应总级数为 2.34:

$$-\frac{d[HS]}{dt} = 2.73 \times 10^2 \exp\left(-\frac{1.49 \times 10^4}{RT}\right) [Fe^{2+}]_0^{0.47} [H_2O_2]_0^{0.86} [HS]^{1.01}$$

(3) H_2O_2 的反应分级数(0.86)高于 Fe^{2+} 的分级数(0.47)表明 H_2O_2 浓度比 Fe^{2+} 浓度对 Fenton 氧化降解反应的影响大;较低的反应活化能 E_a ($14.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)表明反应较易发生.

参考文献:

[1] Katsumata H, Sada M, Kaneco S, *et al.* Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process [J]. Chem Eng J, 2008, **137**: 225-230.

[2] Thurman E M, Wershaw R L, Malcolm R L, *et al.* Molecular size of aquatic humic substances [J]. Org Geochem, 1982, **4**: 27-35.

[3] Buffle J. The analytical challenge posed by fulvic and humic compounds [J]. Anal Chim Acta, 1990, **232**: 1-2.

[4] Liang Z, Liu J X, Li J. Decomposition and mineralization of aquatic humic substances (AHS) in treating landfill leachate using the Anammox process [J]. Chemosphere, 2009, **74**: 1315-1320.

[5] Nissinen T K, Miettinen I T, Martikainen P J, *et al.* Disinfection by-products in Finnish drinking waters [J]. Chemosphere, 2002, **48**(1): 9-20.

[6] Kang K H, Shinb H S, Park H Y. Characterization of humic acids present in landfill leachates with different landfill ages and its implications [J]. Water Res, 2002, **36**: 4023-4032.

[7] He P J, Xue J F, Shao L M, *et al.* Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill [J]. Water Res, 2006, **40**: 1465-1473.

[8] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique [J]. J Hazard Mater, 2003, **98** (123): 33-50.

[9] Deng Y, Englehardt J D. Treatment of landfill leachate by the Fenton process [J]. Water Res, 2006, **40**: 3683-3694.

[10] Kang Y W, Hwang K Y. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process [J]. Water Res, 2000, **34** (10): 2786-2790.

[11] Deng Y. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate [J]. J Hazard Mater, 2007, **146**: 334-340.

[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 Sci Technol, 1998, **38**: 209-214.

[13] Anotai J, Sakulkittimasak P, Boonrattanakij N, *et al.* Kinetics of nitrobenzene oxidation and iron crystallization in fluidized-bed Fenton process [J]. J Hazard Mater, 2009, **165**: 874-880.

[14] Chan K H, Chu W. Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine [J]. Chemosphere, 2003, **51**: 305-311.

[15] De Heredia J B, Dominguez J R, Lopez R. Advanced oxidation of cork-processing wastewater using Fenton's reagent: kinetics and stoichiometry [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2004, **79**: 407-412.

[16] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2006.

[17] Perez-Moya M, Graells M, Buenestado P, *et al.* A comparative study on the empirical modeling of photo-Fenton treatment process performance [J]. Appl Catal B, 2008, **84**: 313-323.

[18] Trovo A G, Willian C, Paterlini W C, *et al.* Evaluation of the influences of solution path length and additives concentrations on the solar photo-Fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis [J]. J Hazard Mater, 2006, **137**: 1577-1582.

- [19] Gallard H, De Laat J, Legube B. Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by $\text{Fe}(\text{II})/\text{H}_2\text{O}_2$, mechanisms and simulation [J]. *New J Chem*, 1998, **22**(3): 263-268.
- [20] Tang W Z, Huang C P. 2, 4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent [J]. *Environ Technol*, 1996, **17**(12): 1371-1378.
- [21] 汤优敏, 官宝红, 吴忠标. Fenton 去除废水中甲基多巴的机制及动力学[J]. *环境科学*, 2008, **29**(5): 1271-1276.
- [22] Guedes A M F M, Madeira L M P, Boaventura R A R, *et al.* Fenton oxidation of cork cooking wastewater-overall kinetic analysis [J]. *Water Res*, 2003, **37**: 3061-3069.
- [23] Chu W, Chan K H, Kwan C Y, *et al.* Degradation of atrazine by modified stepwise-Fenton's processes [J]. *Chemosphere*, 2007, **67**: 755-761.
- [24] Sun J H, Sun S P, Fan M H, *et al.* A kinetic study on the degradation of *p*-nitroaniline by Fenton oxidation process [J]. *J Hazard Mater*, 2007, **148**: 172-177.
- [25] Nunez L, Garcia-Hortal J A, Torrades F. Study of kinetic parameters related to the decolorization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes [J]. *Dyes Pigm*, 2007, **75**: 647-652.
- [26] Walling C, Kato S. The oxidation of alcohols by Fenton's reagent; the effect of copper ion [J]. *J Am Chem Soc*, 1971, **93**: 4275-4281.
- [27] 李宏, 郑怀礼, 李晓红, 等. 光助 Fenton 反应催化氧化降解罗丹明 B 表观动力学研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, **28**(11): 2644-2648.
- [28] Lin S H, Lin C M, Leu H G. Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation [J]. *Water Res*, 1999, **33**(7): 1735-1741.

关于反对个别作者一稿两投行为的联合声明

为保证所发表论文的首创性和学术严谨性,《环境科学》、《中国环境科学》、《环境科学学报》编辑部和《Journal of Environmental Sciences》编辑部特发表如下联合声明。

我们明确反对个别作者的一稿两投或变相一稿两投行为。自即日起,我们各刊在接受作者投稿时,要求论文全体作者就所投稿件作出以下承诺(附在投稿上):

1) 来稿所报道的研究成果均系全体作者的原创性研究成果,文中报道的研究成果(含图、表中数据的全部或部分)未曾发表亦未曾投其它科技期刊。

2) 在接到所投期刊编辑部关于稿件处理结果之前,所投稿件的全部或部分内容不再投其它科技期刊。

我们将认真对待作者所作的上述承诺,并建立信息共享机制,对违背上述承诺的作者(包括在文中署名的全体作者)采取联合行动。

净化学术环境、促进学术繁荣是学术期刊作者和编者的共同责任。我们诚恳地希望广大作者能够了解我们的上述立场和做法,并积极宣传和配合。

《环境科学》编辑部

《中国环境科学》编辑部

《环境科学学报》编辑部

《Journal of Environmental Sciences》编辑部