

# 光助 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解 阳离子红 GTL 模拟废水

张亚平

韦朝海

(集美大学环境工程研究所, 厦门 361021)

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640)

**摘要** 利用 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为催化剂的非均相光 Fenton 体系降解阳离子红 GTL 模拟废水, 考察了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度、催化剂用量、初始 pH 值及不同工艺过程对降解效果的影响, 通过紫外-可见漫反射光谱、红外光谱、XPS 手段研究铁在反应中的价态变化。结果表明, 在 11 W 低压汞灯照射下, 非均相光 Fenton 体系能够有效地降解结构稳定的阳离子红 GTL, 在 pH 6, 反应温度 20℃, 时间 90 min, Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度 340 mg/L, 含 50 mg/L 阳离子红 GTL 模拟废水 TOC 去除率为 92.40%; 光 Fenton 反应中 Fe(III) 转化为 Fe(II)。

**关键词** 水处理 光 Fenton 阳离子染料 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)09-0015-05

## Photo-assisted degradation of cationic red GTL simulated wastewater using hydrogen peroxide catalyzed by Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Zhang Yaping<sup>1</sup> Wei Chaohai<sup>2</sup>

(1. Institute of Environmental Engineering, Jimei University, Xiamen 361021;

2. School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

**Abstract** The degradation of cationic red GTL simulated wastewater by heterogeneous photo-Fenton reaction using Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was studied. The effects of initial concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalyst loading, initial pH value and various processes on degradation efficiency were investigated. At the same time, Diffuse reflectance spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, XPS were adopted to study the change of Fe valency during photo-Fenton reaction. The results indicate that cationic red GTL that have stable structures can be degraded by heterogeneous photo-Fenton system, 92.40% of TOC removal rate were achieved at pH 6, 20℃ of reaction temperature, 90 min of reaction time, 2 g/L of catalyst loading, 340 mg/L of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 11 W low mercury light to 50 mg/L GTL-containing simulated wastewater. Fe(III) on irradiation changed to Fe(II) during the course of the photo-Fenton reaction.

**Key words** water treatment; photo-Fenton; cationic dye; Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

光 Fenton 反应降解有毒/难降解有机废水的研究因处理过程绿色化及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生产成本降低而得到深入的开展<sup>[1,2]</sup>。对于均相光 Fenton 反应, 铁离子分离困难和要求体系 pH < 3, 限制了其工程应用。瑞士的 Kiwi 课题组将铁离子先后负载到 Nafion 膜<sup>[3,4]</sup>、碳纤维<sup>[5]</sup>和石英纤维<sup>[6]</sup>上并成功地降解了酸性橙 II, 但选用的载体比较昂贵。Bossmann 等<sup>[7]</sup>采用 Y 型分子筛作为载体制备了催化剂光 Fenton 处理 PVA, 发现催化活性较低。根据目前的研究报道, 通过载体效应来改善催化剂的活性和稳定性仍不能解决催化剂活性低和铁离子溶出的问题, 因此, 考虑通过加入助剂来提高负载型催化剂的活性与稳定性, 并使该助剂具有加速铁离子的电子转移和通

过镶嵌、键合作用使铁离子稳定存在的作用。根据上述构想, 张亚平等<sup>[8]</sup>采用浸渍法制备铈掺杂 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化剂在稳定性方面取得了显著提高。

染料是主要的环境污染物之一, 全世界每年排放到环境中的染料占其生产总量的 15%<sup>[9]</sup>。偶氮染料是商业产品中最重要的染料系列, 占工业应用染料的 50% 以上<sup>[10]</sup>, 厌氧环境情况下形成具有致癌性的芳胺类化合物, 属于持久性有机污染物。阳

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (20277010); 集美大学科研基金资助项目 (C60649)

**收稿日期:** 2007-03-30; **修订日期:** 2007-07-15

**作者简介:** 张亚平 (1978~), 男, 博士, 讲师, 主要从事水污染控制技术研究工作。E-mail: ypzhang@jmu.edu.cn

离子红 GTL(碱性红 18)作为一种重要的具有代表性的阳离子偶氮染料,广泛应用于腈纶及其混纺织物的印染。本实验利用先期研制的 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂光助催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解阳离子红 GTL 模拟废水,以寻求阳离子红 GTL 降解的优化参数,并且通过红外光谱、紫外光谱及光电子能谱手段揭示催化剂在反应中的变化。

## 1 实验

### 1.1 试剂及仪器设备

(1) 阳离子红 GTL 为化学纯,最大吸收波长为 530 nm,使用前未进行纯化处理,用去离子水配成 200 mg/L 的储备液备用,用时稀释至 50 mg/L;(2) Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂为实验室制备;(3) 小型光催化流化床反应器;(4) 1020A TOC 分析仪,日立 U-3010 型紫外-可见分光光度计,德国 Bruker 公司 Tensor 27 型傅立叶变换红外光谱仪,英国 kratos 公司 Axis ultra 型多功能电子能谱仪。

### 1.2 实验方法

取 50 mg/L 阳离子红 GTL 模拟废水 3 L 于流化床反应器中,控制反应温度 20℃,加入定量的 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后曝气 30 min 混匀,加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 迅速调节 pH(pH 调节采用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + NaOH),开启紫外光灯计时,每隔一段时间迅速取样进行 TOC 测定。

### 1.3 分析方法

TOC 采用美国 O-I 公司 1020A TOC 分析仪测定;催化剂反应前后漫反射光谱采用日立 U-3010 型紫外-可见分光光度计测定;红外光谱采用德国 Bruker 公司 Tensor 27 型傅立叶变换红外光谱仪测定;X 射线光电子能谱(XPS)采用英国 kratos 公司 Axis ultra 型多功能电子能谱仪测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳离子红 GTL 降解影响因素

#### 2.1.1 不同氧化体系对阳离子红 TOC 去除率的影响

研究不同氧化体系条件下阳离子红 GTL 模拟废水的 TOC 去除效果,结果如图 1 所示。从图中可以看出,单独采用紫外光解,阳离子红 GTL 基本不降解;暗 Fenton 反应条件下,TOC 去除率为 9.36%;催化剂催化紫外光氧化阳离子红 GTL 90 min 时,TOC 去除率为 16.29%;非均相 photo-Fenton 条件下,90 min 时 TOC 去除率为 92.40%;采用与催化剂负载量相同的铁离子在相同条件下进行均相 photo-Fenton 反应,90 min 时 TOC 去除率为 76.48%。比较不同氧化体系,可以得到对阳离子红废水降解能

力顺序为:非均相 photo-Fenton > 均相 photo-Fenton > 紫外光 + 催化剂 > 暗 Fenton > 紫外光。

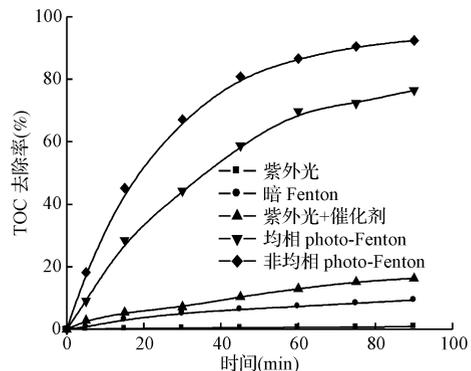
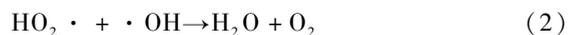


图 1 不同氧化体系对阳离子红 TOC 去除率的影响  
Fig. 1 TOC removal vs reaction time for various processes  
([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 340 mg/L, 催化剂用量 2 g/L, pH 6, UVC 功率 = 11 W)

#### 2.1.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对 TOC 去除率的影响

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度在 Fenton 和 photo-Fenton 过程中起到较大的作用,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度在一定范围内增大对有机物降解有利,超过一定极限时,会降低有机物的降解效果。图 2 表明了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对 TOC 去除的影响。从图中可以看出,随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度从 170 mg/L 增加到 340 mg/L,阳离子红 GTL 90 min 的 TOC 去除率从 76.04% 增加到 92.40%,但是当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度超过 340 mg/L 时,由于发生<sup>[11]</sup>:



降低了 TOC 的去除速率。因此 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度最佳值为 340 mg/L。

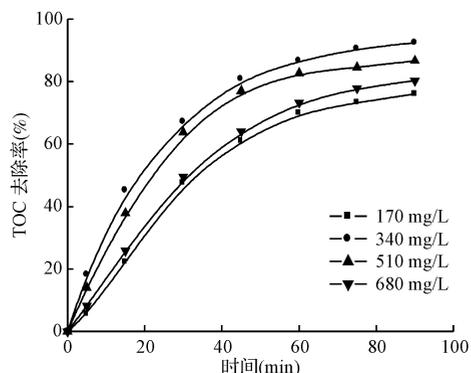


图 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对阳离子红 TOC 去除率的影响  
Fig. 2 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on TOC removal rate  
(催化剂用量 2 g/L, pH 6, UVC 功率 = 11 W)

### 2.1.3 催化剂用量对阳离子红 TOC 去除率的影响

催化剂用量对 photo-Fenton 过程有显著的影响,催化剂用量存在一个最佳值,低于最佳值,增加催化剂用量有利于有机物的降解,超过最佳值后,继续增加催化剂用量,由于催化剂对光的阻碍作用,导致有机物降解效果变差。图 3 描述了不同催化剂用量对阳离子红模拟废水 TOC 去除率的影响。催化剂的用量在 0 ~ 2 g/L 变化时,TOC 去除速度增加,当催化剂用量超过 2 g/L 时,阳离子红模拟废水 TOC 去除率降低。催化剂在反应体系中起到 2 个作用,一是增大用量加快了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解,另一方面,过多的催化剂使光的透射受阻,影响自由基的产生,这两方面相互作用的结果,使得体系有一个最佳催化剂用量。

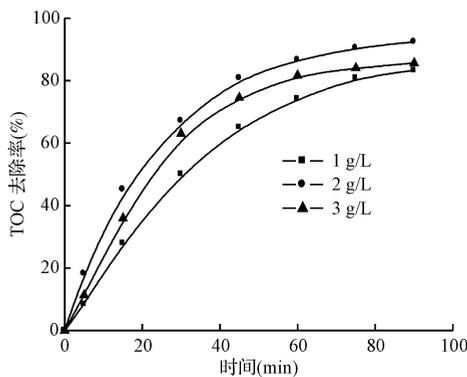


图 3 催化剂用量对阳离子红 TOC 去除率的影响  
Fig. 3 Effect of catalyst dose on TOC removal  
([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 340 mg/L, pH 6, UVC 功率 = 11 W)

### 2.1.4 pH 值对阳离子红 TOC 去除率的影响

pH 值对阳离子红模拟废水 TOC 去除率的影响如图 4 所示。实验在 3 个初始 pH 值下进行:3、6 和 9。阳离子红废水降解速度最快在 pH 3, pH 6 时最初速度比较慢,在 90 min 和 pH 3 达到基本相同的效果。pH 9 时,矿化速度比较慢,阳离子红完全矿化需要 90 min 以上。均相 photo-Fenton 体系中,最佳 pH 在 2.5 ~ 3 之间,Fe<sup>3+</sup> 主要以 Fe(OH)<sup>2+</sup> 存在,其光催化活性最高。pH 降低时,Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的转化受到抑制,pH 升高时,铁将形成沉淀,降低甚至失去催化能力。对于非均相体系,由于铁离子是固定化的,不会出现铁的沉淀,与均相体系相比,该催化剂在 pH 3 ~ 6 之间具有相当高的催化活性而拓宽体系的 pH 值。

### 2.1.5 光强和波长对阳离子红 TOC 去除率的影响

波长显著影响 ·OH 自由基的形成,同样的功率下,短波长会更有效,即提高 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的转化速率。当波长从 360 nm 缩短为 313 nm 时,Fe<sup>3+</sup> 转

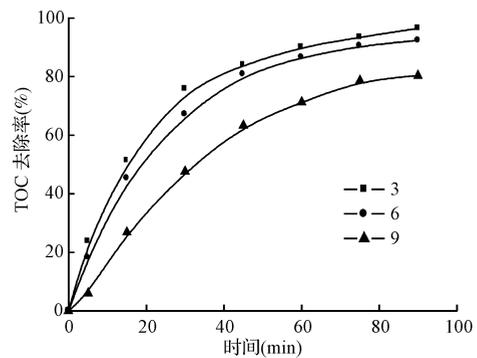


图 4 pH 值对阳离子红 TOC 去除率的影响  
Fig. 4 Effect of pH value on TOC removal  
([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 340 mg/L, 催化剂用量 2 g/L,  
UVC 功率 = 11 W)

化为 Fe<sup>2+</sup> 的量子产率从 0.017 增加到 0.14<sup>[12]</sup>。在同样的波长下,随着功率的增大,·OH 自由基数量增加,光波长和强度对阳离子红模拟废水 TOC 去除率的影响如图 5 所示。从图中可以看出,UVC 11 W 时阳离子红模拟废水的降解效果最好。

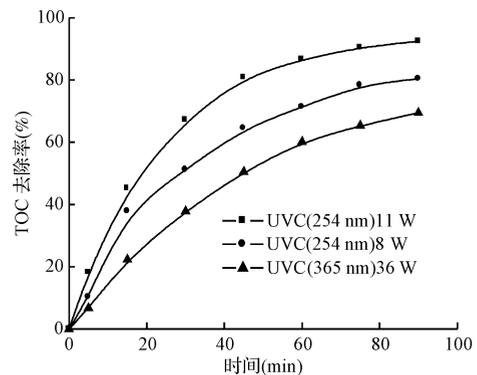


图 5 光强和波长对阳离子红 TOC 去除率的影响  
Fig. 5 Effect of UV light wavelength and  
power on TOC removal  
([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 340 mg/L, 催化剂用量 2 g/L, pH 6)

### 2.1.6 初始浓度对 TOC 去除率的影响

由图 6 可知,阳离子红的初始浓度越低,降解速度越快,降解率越高。在初始浓度为 25、50 和 100 mg/L 时,经过 90 min 的降解后,TOC 去除率分别为 96.70%、92.40% 和 78.00%,当废水浓度较低时,吸附速率和氧化速率一致。当浓度较高时,吸附速率与氧化速率不协调,反应速率随着浓度的增大而降低,同时染料废水浓度越高,溶液的透光率越差,染料分子对紫外线的阻挡作用增强,催化剂对紫外光的利用率降低,自由基数量相应减少。

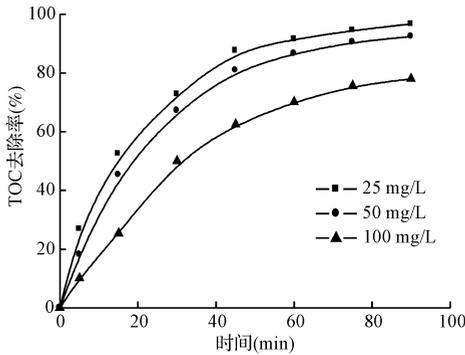


图 6 阳离子红初始浓度对 TOC 去除率的影响  
 Fig. 6 Effect of initial concentration on TOC removal  
 ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 340 mg/L, 催化剂用量 2 g/L,  
 pH 6, UVC 功率 = 11 W)

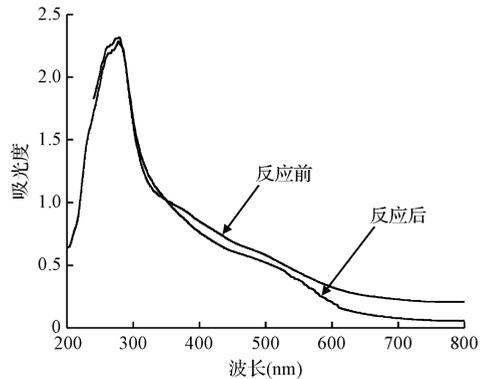


图 8 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂反应前后的漫反射光谱  
 Fig. 8 UV-vis DRS of Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst  
 before and after reaction

## 2.2 铁在反应过程中的变化

### 2.2.1 红外光谱和紫外可见光谱分析

Ganesan 等<sup>[13]</sup>发现 Fe( II )能够和邻菲罗啉络合,在 1400 cm<sup>-1</sup>左右存在一个 Fe( II )-o-phen 络合物的特征吸收峰,同时该络合物的紫外可见漫反射光谱在 380 nm 降低,520 nm 左右有宽化的平台。Noorjahan 等<sup>[14]</sup>利用该结论验证铁在光 Fenton 过程中的价态变化,发现在 1400 ~ 1600 cm<sup>-1</sup>出现 Fe( II )-o-phen 络合物的特征吸收峰,同时在紫外可见漫反射图谱上 520 ~ 530 nm 出现平台。通过 XPS 进一步证实铁的价态变化,从 Fe( III )转化为 Fe( II )。将光 Fenton 反应后的催化剂和邻菲罗啉络合,通过干燥得到的固体进行红外分析,结果如图 7 所示,在 1427 cm<sup>-1</sup>可以观察到 Fe( II )-o-phen 络合物的特征峰,可以判定反应过程中铁的价态变化,以固态和邻菲罗啉络合。紫外可见漫反射光谱如图 8 所示,发现反应前后漫反射光谱有变化,因此推断 Fe( III )在光的作用下形成 Fe( II )。

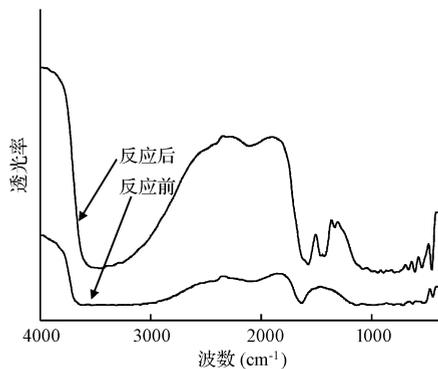


图 7 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂反应前后的红外光谱  
 Fig. 7 IR spectra of Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst  
 before and after reaction

### 2.2.2 XPS 分析

X 射线光电子能谱(XPS)是研究材料表面状态的有效手段,其可提供丰富的表面信息,在研究催化、腐蚀、氧化、吸附和扩散等物理化学性质过程中得到广泛的应用。因而本研究采用 XPS 研究催化剂反应前后的表面特性,考察铁在光 Fenton 过程的变化。对反应前后的催化剂分别做了 XPS 全谱分析,实验结果见图 9。分析结果显示催化剂中含有 Al、O、Fe 和 C 等元素,未检测到 Ce 元素,可能 Ce 被表面的铁所覆盖。Fernandez 等<sup>[15]</sup>和 Sabhi 等<sup>[16]</sup>通过 XPS 技术考察光 Fenton 过程中 Fe<sub>2p</sub>的结合能变化,发现 Fe<sub>2p</sub>的结合能降低,相应催化剂中 Fe( II )的含量增加。Noorjahan 等<sup>[14]</sup>利用 XPS 研究了 Fe-HY 催化剂反应前后 Fe<sub>2p</sub>的结合能,发现 Fe<sub>2p</sub>的结合能从 711.3 降低为 710.3,图 10 为催化剂反应前后的 Fe<sub>2p</sub>高分辨 XPS 谱图。比较反应前后铁结合能的变化,从反应前的 710.9 变为 710.1,结合能降低,意味着催化剂中 Fe( II )的增加。

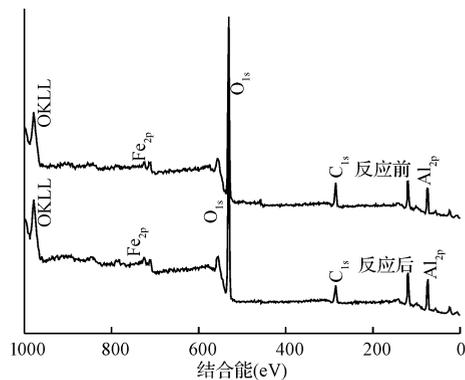
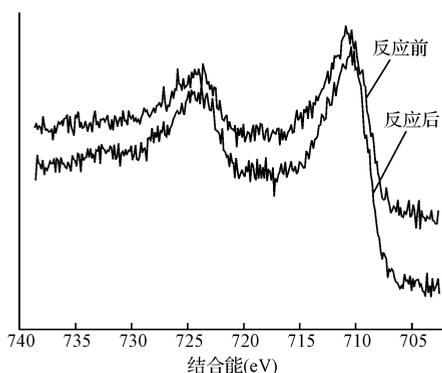


图 9 催化剂反应前后的 XPS 全谱图  
 Fig. 9 XPS spectra of the catalyst surface  
 before and after reaction

图 10 催化剂反应前后的 Fe<sub>2p</sub> XPS 谱图Fig. 10 XPS spectra of Fe<sub>2p</sub> region before and after reaction

### 3 结 论

(1) 非均相光 Fenton 体系成功地降解了阳离子红 GTL, 为阳离子染料废水的处理提供了一种选择。阳离子红 GTL 模拟废水的处理参数为 pH 6, Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 2 g/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度 340 mg/L, 反应温度 20℃, 11 W 紫外灯, 阳离子红 GTL TOC 去除率达到 92.40%。不同氧化体系对阳离子红 GTL 的降解能力为非均相 photo-Fenton > 均相 photo-Fenton > 紫外光 + 催化剂 > 暗 Fenton > 紫外光。

(2) Fe(III) 在光照下转化成 Fe(II), 催化剂反应前后的红外光谱、紫外可见漫反射光谱和 XPS 分析有力地支持了这一结论。

### 参 考 文 献

- [1] 韦朝海, 陈传好, 王刚, 等. Fenton 试剂催化氧化降解硝基苯废水的特性. 环境科学, **2001**, 22(5): 60 ~ 64
- [2] Moraes J., Quina F. H., Nascimento C. A. O. Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process. Environmental Science & Technology, **2004**, 38(7): 1183 ~ 1187
- [3] Parra S., Nadtochenko V., Albers P., et al. Discoloration of Azo-dyes at biocompatible pH-values through an Fe-histidine complex immobilized on Nafion via fenton-like processes. Journal of Physical Chemistry B, **2004**, 108(14): 4439 ~ 4448
- [4] Dhananjeyan R., Kiwi J., Albers P., et al. Photoassisted immobilized Fenton degradation up to pH 8 of azo dye or-

- ange II mediated by Fe<sup>3+</sup>/Nafion/glass fibers. Helvetica Chimica Acta, **2001**, 84(11): 3433 ~ 3445
- [5] Yuranova T., Enea O., Mielczarski E., et al. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structured fabric. Applied Catalysis B, **2004**, 49(1): 39 ~ 50
- [6] Bozzi A., Yuranova T., Mielczarski E., et al. Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of wastewaters compare to Fenton homogeneous reactions. Applied Catalysis B, **2003**, 42(3): 289 ~ 303
- [7] Bossmann S. H., Oliveros E., Kantor M., et al. Degradation of polyvinyl alcohol (PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced Fenton reaction. Water Science & Technology, **2001**, 44(5): 257 ~ 262
- [8] 张亚平, 韦朝海, 吴超飞, 等. 光 Fenton 反应的 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂制备及性能表征. 中国环境科学, **2006**, 26(3): 320 ~ 323
- [9] Liu G. M., Zhao J. C. Photocatalytic degradation of dye sulforhodamine B: A comparative study of photocatalysis with photosensitization. New Journal Chemistry, **2000**, 24(6): 411 ~ 417
- [10] Zhu C. M., Wang L. Y., Kong L. R., et al. Photocatalytic degradation of AZO dyes by supported TiO<sub>2</sub> + UV in aqueous solution. Chemosphere, **2000**, 41(3): 303 ~ 309
- [11] Halmann M. M. Photodegradation of Water Pollutants. Boca Raton, Florida: CRC Press, **1996**
- [12] Faust B., Höigne J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. Atmospheric Environment Part A-General Topics, **1990**, 24(1): 79 ~ 89
- [13] Ganesan R., Viswanathan B. Synthesis, characterization and catalytic activity of μ-oxo bridged dinuclear iron 1,10 phenanthroline complex encapsulated in MCM-41. Journal of Molecular Catalysis A, **2002**, 181(1~2): 99 ~ 107
- [14] Noorjahan M., Durga kumari V., Subrahmanyam M., et al. Immobilized Fe(III)-HY: An efficient and stable photo-Fenton catalyst. Applied Catalysis B, **2005**, 57(4): 291 ~ 298
- [15] Fernandez J., Bandara J., Lopez A., et al. Efficient photo-assisted Fenton catalysis mediated by Fe ions on Nafion membranes active in the abatement of non-biodegradable azo dye. Chemical Communications, **1998**, 998(14): 1493 ~ 1494
- [16] Sabhi S., Kiwi J. Degradation of 2,4-Dichlorophenol by immobilized iron catalysts. Water Research, **2001**, 35(8): 1994 ~ 2002