Cu^{2+} 强化 Fenton 反应氧化降解 2,4,6-三氯酚

赵 吉, 杨晶晶, 马 军

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室,城市水资源开发利用(北方)国家工程研究中心, 150090 哈尔滨)

摘 要: 为强化 Fenton 反应氧化降解水中 2,4,6-三氯酚的效能,在 Fenton 体系中加入另一种过渡金属离子 Cu^{2+}.结果表明:在酸性条件下,二价铜离子本身不具有类似亚铁离子催化分解过氧化氢氧化有机物的能力;将铜离子引入 Fenton 反应体系后,能明显提高 2,4,6-三氯酚的氧化降解速率,强化过氧化氢的分解,增加 TOC 的去除率以及氯离子的释放;较低投量的铜离子就能有明显的强化作用;自由基抑制剂甲醇、叔丁醇对反应的完全抑制说明羟基自由基仍然是铜离子参与的 Fenton 反应中的主要活性物种.

关键词: Fenton 反应;铜离子;2,4,6-三氯酚;氯离子;羟基自由基

中图分类号: X703.1 **文献标志码**: A **文章编号**: 0367-6234(2013)12-0022-04

Degradation of 2,4,6-trichlorophenol by copper ion enhanced Fenton reaction

ZHAO Ji, YANG Jingjing, MA Jun

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, National Engineering Research Center of Urban Water Resources, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: In order to enhance the Fenton oxidation of 2,4,6-trichlorophenol, copper ion was introduced to the Fenton reaction. The results show that, differing from ferrous ion, the copper ion exhibits no capability to decompose hydrogen peroxide to degrade the organic substrates; however, it can accelerate the degradation rate of 2,4,6-trichlorophenol by Fenton reaction, enhance the decomposition of hydrogen peroxide, increase the removal efficiency of TOC and release of chloride ion. Even lower copper ion dosage have significant enhancement on the degradation. The result of complete inhibition of the reaction by methanol and tert-Butanol suggests that hydroxyl radical is the most important reactive species in the Cu^{2+} enhanced Fenton reaction.

Key words: Fenton reaction; copper ion; 2,4,6-trichlorophenol; chloride ion; hydroxyl radical

芬顿(Fenton)反应是水处理中常用的一种产生 HO·的高级氧化方法[1],其主要反应物是铁和过氧化氢,成本低廉,环境友好,在降解高浓度、难降解有机物方面具有明显的优势[2].目前,关于 Fenton 反应的机理、动力学、影响因素等已有大量的研究[3-6].传统 Fenton 反应中涉及一系列的链反应过程,铁在 2 价和 3 价之间循环,体现出持续的催化能力.其中 HO·主要由 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应生成($k = 55\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$),而生成的 Fe^{3+} 和 H_2O_2 反应回复到 Fe^{2+} 的速率较慢($k = 2 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$),限制了体系中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的循环,降低了 Fenton 反应的效率[7].为此,出现了一些改进的 Fenton 反应技术,主要有:引入可见光辐射、紫外线、超声、微波等能量形式,协同催化,强化 HO·的产生效率[8];引入一些还原性物种,如盐酸羟胺、零价铁等,强化 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 之间的循环[9];引入一些络合剂,如乙二胺四乙酸、草酸、柠檬酸、氟离子等,提高 3 价铁在溶液中的溶解性和适用的 pH 范围等[10].

关于无机阴离子对于 Fenton 反应的影响研究较多,如氯离子主要能够捕获体系中的 HO·产生活性较弱的氯自由基,从而影响体系的氧化能力,而硫酸根主要是通过和 2 价铁的络合阻碍了铁和过氧化氢的反应[11-12]等.而水体中可能共存的一些阳离子,尤其是一些过渡金属离子对

收稿日期: 2013-01-08.
基金项目: "十二五"国家科技支撑计划课题(2012BAC05B02).
作者简介: 赵 吉(1984—),男,博士研究生;
马 军(1962—),男,博士生导师,长江学者特聘教授.
通信作者: 马 军, junma_hit@126.com.

Fenton 反应的影响研究较少.本文在传统的 2 价铁和过氧化氢参与的 Fenton 反应中,引入一种具有可变价态但其自身没有明显催化能力的 2 价铜离子,研究其对 Fenton 反应氧化效能的影响.氯酚类化合物是许多消毒剂、防腐剂、杀虫剂的主要成分,毒性较大,使用面广,是环境中优先控制的污染物之一.2,4,6-三氯酚是一种典型的多卤代氯酚类污染物,用作本研究的目标有机物.

1　实　验

1.1　实验试剂

实验所用硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)、硝酸铜($Cu(NO_3)_2$)、过氧化氢(H_2O_2,30%)、高氯酸($HClO_4$)、硫酸钛($Ti(SO_4)_2$)等化学试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.2,4,6-三氯酚(2,4,6-TCP)购自 Sigma-Aldrich 公司.所有溶液均使用超纯水配制(Milli-Q, 18.2 MΩ·cm).硫酸亚铁溶液每日新配,且在配制过程中加入 0.1 mol/L 的 $HClO_4$,防止铁的水解沉淀.

1.2　实验方法

实验在 25 ℃件下 100 mL 锥形瓶中进行,通过磁力搅拌器混匀.先取一定量的超纯水加入反应瓶,用 $HClO_4$ 调节至 pH 3.0,再加入所需浓度的 2,4,6-TCP、$FeSO_4$、$Cu(NO_3)_2$ 等,最后加入 H_2O_2,开始计时.在不同反应时间点取出一定量样品,根据检测目标加入不同的中止剂. 用于分析 2,4,6-TCP 及氯离子浓度的样品用 10 μL 纯甲醇中止,用于分析 TOC 变化的样品用 0.5 mol/L 硫代硫酸钠中止.

1.3　分析方法

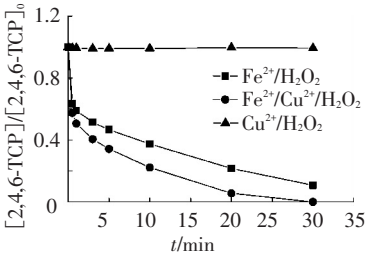
样品中剩余的 2,4,6-TCP 用 HPLC 测定(Waters 2695,PDA 检测器 Waters 2998),流动相为甲醇和 0.2%(体积分数)的乙酸溶液,体积比为 80∶20,流速为 1 mL/min.样品的总有机碳(TOC)用 TOC 测定仪测定(Jena 3100BU),检测限为 0.1 mg/L.氯离子浓度用离子色谱(Dionex ICS-3000)测定,淋洗液采用 30 mmol/L 的 KOH,流速为 1 mL/min.H_2O_2 浓度利用钛盐络合显色后,在 400 nm 测定其吸光值(Hach DR5000)并进行换算[13-14].

2　结果与讨论

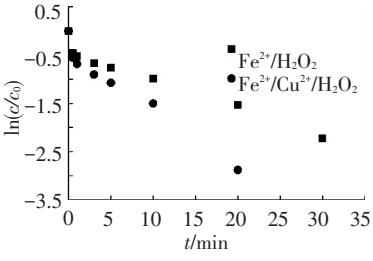
2.1　Cu^{2+}对 Fenton 反应氧化降解 2,4,6-TCP 的影响

图 1 给出了 Cu^{2+}对 Fenton 反应氧化降解 2,4,6-TCP 效率的影响,由图 1(a)可以看出:酸性条件下,在本实验时间段内,Cu^{2+}不能有效催化分解过氧化氢降解 2,4,6-TCP;但是 Cu^{2+}的加入显著增强了 Fenton 反应对 2,4,6-TCP 的降解效率.

本实验中 $n[Fe]:n[H_2O_2]$ 为 1∶100,铁的投量较低,通过 2 价铁和 3 价铁的循环不断催化分解 H_2O_2 产生 HO·.由图 1(b)可以看出,在实验条件下,Fenton 体系中 2,4,6-TCP 的氧化降解过程可以分成两个阶段. 前 30 s 内为快速反应阶段,目标物降解速度很快,主要是由于 2 价铁和过氧化氢快速反应生成了大量 HO·;随着 2 价铁大量转化为 3 价铁,3 价铁和过氧化氢反应回复到 2 价铁的反应速率较慢,体系催化能力下降,整个反应进入慢速反应阶段.Cu^{2+}的参与并没有改变 Fenton 反应两阶段的趋势,但慢速阶段反应速率明显加快,进而强化了对目标物的降解.



(a)2,4,6-TCP 降解的 $c/c_0 - t$ 曲线图



(b)2,4,6-TCP 降解的 $\ln(c/c_0) - t$ 曲线图

$[Fe^{2+}]_0 = [Cu^{2+}]_0 = 20$ μmol/L, $[H_2O_2]_0 = 2$ mmol/L, $[2,4,6\text{-TCP}]_0 = 20$ μmol/L, pH 3.0±0.1

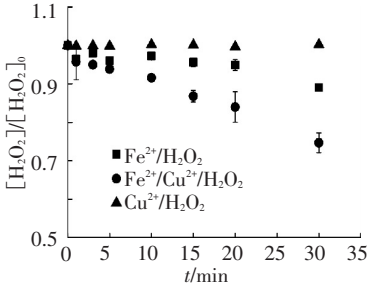
图 1　Cu^{2+}对 Fenton 反应氧化降解 2,4,6-TCP 的影响

图 2 给出了反应过程中 H_2O_2 的分解状况.可以看出,在实验条件内,Cu^{2+}不具有明显的分解 H_2O_2 的能力.单纯的 Fenton 反应在 30 min 内对 H_2O_2 的分解率约 10%,Cu^{2+}的参与将 H_2O_2 的分解率提高到 25%.Fenton 反应在应用时一般需要投加大量的 H_2O_2 以维持较高的反应速率,容易造成 H_2O_2 利用率不高、剩余量较大、对后续工艺构成影响等问题.Cu^{2+}则能显著提高 Fenton 反应中 H_2O_2 利用率,减少 H_2O_2 的剩余量,有利于和后续工艺的联用.

2.2　Cu^{2+}对 Fenton 反应氧化 2,4,6-TCP 过程中 TOC 去除的影响

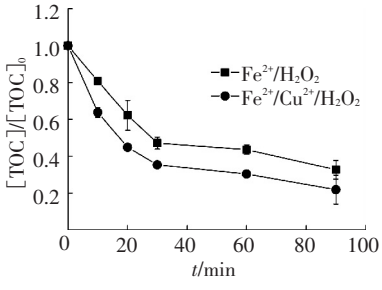
大量研究表明,Fenton 反应在氧化降解污染物的同时能够有效地去除 TOC,矿化有机物,这

也是 Fenton 反应的一个优势所在[15-16].由图 3 可以看出,单纯的 Fenton 体系反应 30 min 后对 TOC 的去除率在 50%左右,含有 Cu^{2+}的体系对 TOC 的去除率则在 63%左右,此时体系中的目标物已基本降解.反应 90 min 后,Cu^{2+}强化的 Fenton 反应对 TOC 的去除率接近 80%,高于单纯的 Fenton 体系 15%左右.因此,Cu^{2+}在强化目标物降解的同时也能有效地强化 TOC 的去除,提高矿化率.氧化 30 min后体系中 TOC 的进一步去除表明,Cu^{2+}也能够强化 Fenton 反应对 TCP 降解产物的继续降解.



$[Fe^{2+}]_0=[Cu^{2+}]_0=20$ μmol/L, $[H_2O_2]_0=2$ mmol/L, $[2,4,6\text{-TCP}]_0=20$ μmol/L, pH 3.0±0.1

图 2　Fenton 及 Cu^{2+}改进的 Fenton 氧化 2,4,6-TCP 过程中过氧化氢的变化

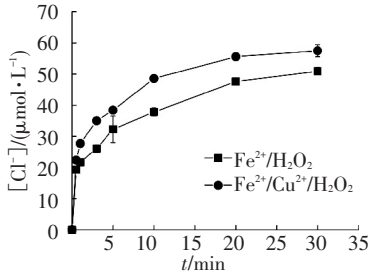


$[Fe^{2+}]_0=[Cu^{2+}]_0=20$ μmol/L, $[H_2O_2]_0=2$ mmol/L, $[2,4,6\text{-TCP}]_0=20$ μmol/L, pH 3.0±0.1

图 3　Cu^{2+}对 Fenton 氧化 2,4,6-TCP 过程中 TOC 去除的影响

2.3　Cu^{2+}对 Fenton 反应氧化 2,4,6-TCP 过程中脱氯的影响

有研究表明,在 Fenton 体系氧化五氯酚(PCP)的过程中,当目标物完全降解时,脱氯率只有 70%,约有 5%的 PCP 转化为四氯对苯二酚和二氯马来酸,反应中生成了大量的有害卤代副产物[17].2,4,6-TCP 也是一种多卤代的有机物,毒性较强,在环境中具有一定的持久性,有必要研究其氧化过程中氯离子的脱落情况.图 4 给出了 Cu^{2+}对 Fenton 氧化 2,4,6-TCP 脱氯效果的影响.可以看出,单纯 Fenton 反应氧化 2,4,6-TCP 时,反应 30 min 后的脱氯量在 48 μmol/L 左右,脱氯率接近 80%. 而 Cu^{2+}参与的 Fenton 反应30 min的脱氯量在 55 μmol/L 左右,脱氯率超过 90%.这表明 Cu^{2+}的参与能够有效降低反应过程中卤代中间产物的量,在实际应用中更具有优势.

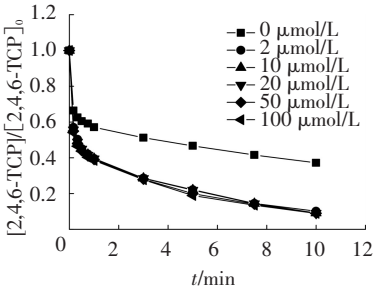


$[Fe^{2+}]_0=[Cu^{2+}]_0=20$ μmol/L, $[H_2O_2]_0=2$ mmol/L, $[2,4,6\text{-TCP}]_0=20$ μmol/L, pH 3.0±0.1

图 4　Cu^{2+}对 Fenton 氧化 2,4,6-TCP 过程中脱氯的影响

2.4　Cu^{2+}浓度对 Fenton 反应氧化 2,4,6-TCP 效能的影响

图 5 给出了 Cu^{2+}浓度对 Fenton 氧化 2,4,6-TCP 的影响.可以看出,Cu^{2+}作为强化剂,其促进作用受浓度的影响很小,较低浓度的 Cu^{2+}就能很好地促进 Fenton 反应.较低的投量能够降低引入 Cu^{2+}的风险,2 μmol/L 的投量完全符合水质标准的要求,对 Cu^{2+}参与的 Fenton 体系在水体中的应用极其有利.



$[Fe^{2+}]_0=20$ μmol/L, $[H_2O_2]_0=5$ mmol/L, $[2,4,6\text{-TCP}]_0=20$ μmol/L, pH 3.0±0.1

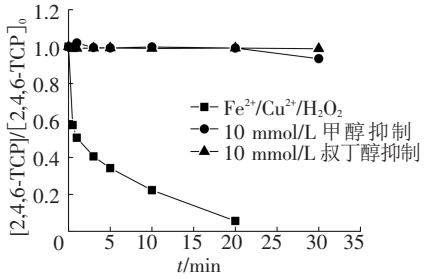
图 5　Cu^{2+}浓度对 Fenton 氧化 2,4,6-TCP 的影响

2.5　机理讨论及自由基抑制剂的影响

结合 Cu^{2+}在氧化过程中的促进作用、自身无明显的催化能力以及 Cu^{2+}的变价能力,认为 Cu^{2+}本身并不能分解 H_2O_2,但具有较强的歧化$HO_2\cdot/O_2^-\cdot$的能力,同时生成 Cu^+.Fenton 体系中的 $HO_2\cdot/O_2^-\cdot$主要产生于 Fe^{3+}和 H_2O_2 的反应以及 HO·与 H_2O_2 的反应,没有明显的氧化有机物的能力,但是易于和金属离子发生歧化反应,起到链传递的作用. Cu^+则能和 H_2O_2 发生类似于 2 价铁的 Fenton 反应,生成 HO·,进而提高了整个反应体系中 HO·的产生效率,强化了目标物的降解.

为了验证上述猜测,考察了 Cu^{2+}参与的 Fenton 反应体系中的主要氧化活性物种. 在氧化 2,4,6-TCP 的过程中分别加入 10 mmol/L 的甲醇和 10 mmol/L 的叔丁醇作为自由基抑制.由图 6 可以看出,抑制剂的存在几乎完全抑制了 2,4,6-

TCP 的降解.这说明 HO · 仍然是体系中的主要氧化活性物种，Cu^{2+}的强化作用主要是提高了体系中 HO · 的产生效率.



$[Fe^{2+}]_0 = [Cu^{2+}]_0 = 20\ \mu mol/L$，$[H_2O_2]_0 = 2\ mmol/L$，$[2,4,6\text{-}TCP]_0 = 20\ \mu mol/L$，pH 3.0±0.1

图 6　自由基抑制剂对 Fenton 氧化 2,4,6-TCP 的影响

3　结　论

1）pH 3.0 左右，Cu^{2+}并不具有明显的催化氧化降解 2,4,6-TCP 的能力，但是 Cu^{2+}能够明显促进 Fenton 反应对 2,4,6-TCP 的氧化降解效率，同时促进体系中过氧化氢的分解.

2）Cu^{2+}参与的 Fenton 反应在强化有机物降解的同时，TOC 去除率比单纯的 Fenton 反应提高了 15%左右，脱氯率提高了 10%左右，同时有效降低了卤代中间产物的生成量.

3）Cu^{2+}的浓度对其强化 Fenton 反应作用的影响并不大，较低浓度的 Cu^{2+}就能体现出明显的强化作用.

4）自由基抑制实验表明 HO · 仍然是体系中的主要活性物种.

参考文献

[1] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, *et al*. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH · /O^- ·) in aqueous solution[J]. Journal of Physical Chemistry, 1988, 17(2): 513-886.

[2] SZPYRKOWICZ L, JUZZOLINO C, KAUL S N. A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent[J].Water Research, 2001, 35(9): 2129-2136.

[3] BARB W G, BAXENDALE J H, GEORGE P, *et al*. Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I. The ferrous ion reaction[J]. Transactions of the Faraday Society, 1951, 47: 462-500.

[4] WALLING C. Fenton's reagent revisited[J]. Accounts of Chemical Research, 1975, 8(4): 125-131.

[5] DE LAAT J, GALLARD H. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling [J]. Environmental Science & Technology, 1999, 33(16): 2726-2732.

[6] DE LAAT J, LE T G, LEGUBE B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by Fe(II)/H_2O_2 and Fe(III)/H_2O_2[J]. Chemosphere, 2004, 55(5): 715-723.

[7] DUESTERBERG C K, MYLONT S E, WAITE T D. pH effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton's reagent [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(22): 8522-8527.

[8] 张德莉，黄应平，罗光富，等. Fenton 及 Photo-Fenton 反应研究进展[J]. 环境化学，2006，25(2)：121-127.

[9] CHEN Liwei, MA Jun, LI Xuchun, *et al*. Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(9): 3925-3930.

[10] SUN Y F, PIGNATELLO J J. Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of Fe(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2, 4-D at circumneutral pH[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1992, 40(20): 322-327.

[11] KIWI J, LOPEZ A, NADTOCHENKO V. Mechanism and kinetics of the OH · radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-)[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(11): 2162-2168.

[12] DE LAAT J, LE T G. Kinetics and modeling of the Fe(III)/H_2O_2 system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(6): 1811-1818.

[13] 张瑛洁，马军，张亮，等. 钛盐分光光度法测定酸性染料体系中的过氧化氢[J].工业水处理，2008，28(11)：72-74.

[14] 姜成春，庞素艳，马军，等. 钛盐光度法测定 Fenton 氧化中的过氧化氢[J]. 中国给水排水，2006，22(4)：88-91.

[15] SUN Y F, PIGNATELLO J J. Photochemical-reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe^{3+}/H_2O_2/UV[J]. Environmental Science & Technology, 1993, 27(2): 304-310.

[16] CASADO J, FORNAGUERA J, GALÁN M I. Mineralization of aromatics in water by sunlight-assisted electro-Fenton technology in a pilot reactor [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(6): 1843-1847.

[17] ZIMBRON J A, REARDON K F. Fenton's oxidation of pentachlorophenol[J]. Water Research, 2009, 43(7): 1831-1840.

（编辑　刘　彤）