

# 无机离子对 Fenton 试剂降解水中苯胺的影响

李明玉<sup>1</sup> 田依林<sup>1,2</sup> 方建章<sup>3</sup> 金腊华<sup>1</sup> 唐启红<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 暨南大学环境工程系 广州 510623 <sup>2</sup> 河南大学化学化工学院 开封 475001)

(<sup>3</sup> 华南师范大学环境科学研究所 广州 510631)

**摘 要** 对无机离子影响 Fenton 试剂的催化氧化性能进行了研究, 不同的无机离子对 Fenton 试剂降解苯胺的性能具有不同的促进或抑制作用。实验结果表明: Fe(III)对 Fenton 试剂催化降解苯胺具有明显的增强促进作用; 磷酸根、Cu(II)、氯离子和碳酸根等对催化降解性能有不同的抑制作用, 其抑制能力的大小为:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Cu}^{2+} > \text{碳酸根}$ ; 而  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 却对 Fenton 试剂无干扰作用。初步探讨了这些无机离子对 Fenton 试剂影响作用的机理。

**关键词** 无机离子 Fenton 试剂 苯胺 降解 废水处理

## Effect of Inorganic Ions on the Degradation of Aniline-containing Water with Fenton's Reagent

Li Mingyu<sup>1</sup>, Tian Yilin<sup>1,2</sup>, Jin Lahua<sup>1</sup>, Tang Qihong<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632)

(<sup>2</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001;)

Fang Jianzhang

(Institute of Environmental Science, Huanan Normal University, Guangzhou 510631)

**Abstract** In this paper, the effect of some inorganic ions on the degradation of aniline with Fenton's reagent was studied. Experimental results showed that ferric ions can enhance the catalytic oxidization ability of Fenton's reagent. Phosphate, chloride ions, copper ions and bicarbonate ions will suppress the catalytic oxidization ability, and the inhibition ability was:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Cu}^{2+} > \text{HCO}_3^-$ . For the ions of sulfate radical, nitrate radical and ammonium, the effect of these ions on the Fenton's system catalytic ability was not found. On the other hand, the mechanism of inhibition action of these inorganic ions was discussed.

**Key words** Inorganic ions, Fenton's reagent, Aniline, Degradation, Wastewater treatment

自从 1964 年 Eisenhauer 首先使用 Fenton 试剂研究处理苯酚废水和烷基苯废水以来<sup>[1,2]</sup>, Fenton 试剂催化氧化法作为一种高级氧化技术在废水处理中日益受到重视, 该法对苯酚、氯酚、硝基苯、喹啉、二甲基苯胺等难降解的有机物有良好的去除效果<sup>[3~6]</sup>。Fenton 试剂法是一种均相催化氧化法, 在含有亚铁离子的酸性溶液中投加  $\text{H}_2\text{O}_2$  主要发生下列反应<sup>[7,8]</sup>:



李明玉 男, 39 岁, 副教授, 博士, 主要从事污染控制工程和膜分离等方面的研究。E-mail: liming-yu@sohu.com

广东省科技计划资助项目(2002C31622)

2002-09-23 收稿, 2003-02-12 修回

反应生成的羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 具有很高的氧化电位,氧化能力仅次于 $\text{F}_2$ ,能氧化分解生物难降解或一般化学氧化难以奏效的有机物,因而可以去除水中有机物以达到净化处理废水的目的。

在实际处理废水时,水中常含有一定浓度的无机离子,如 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 等,这些无机离子将在一定程度上对 Fenton 试剂的催化氧化作用产生影响。本文以 Fenton 试剂催化氧化降解水中的苯胺为考察研究对象,选择了一些常见的有代表性的无机离子,研究了这些无机离子的存在对 Fenton 试剂催化氧化性能的促进或抑制作用,并对作用机理进行了探讨。这对 Fenton 试剂在难降解工业废水处理中的应用具有一定的指导作用,并为解决实际问题中所遇到的问题,提供有价值的参考数据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要药品及仪器

30% $\text{H}_2\text{O}_2$ (上海吴淞化肥厂,AR 级),使用前先稀释而后用 $\text{KMnO}_4$ 法进行标定; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (天津市天河化学试剂厂,AR 级),其余试剂均为分析纯试剂。模拟废水是由一定量的分析纯苯胺加入去离子水配制而成,其中苯胺浓度为 $0.61\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。721 型分光光度计(上海第三分析仪器厂);PHS-3CT 酸度计(上海大普仪器有限公司)。

### 1.2 实验及分析方法

水样经调节 pH 后,放置于 $25^\circ\text{C}$ 恒温振荡器中,加入一定量的硫酸亚铁溶液,再边搅边加入适量的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液,反应一段时间后取样分析测定处理后的苯胺的含量。苯胺的测定采用重氮化法。采用 PHS-3CT 酸度计测定 pH。苯胺的降解率 $\eta=1-C/C_0$ , $C_0$ 为苯胺的初始浓度, $C$ 为苯胺降解后的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Fe}^{3+}$ 对 Fenton 试剂降解苯胺的促进作用

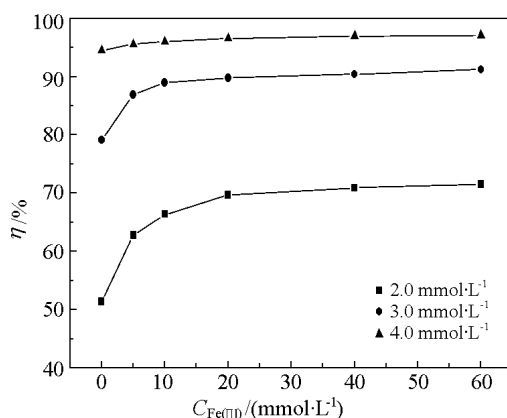


图 1  $\text{Fe}^{3+}$ 对苯胺降解率的影响

Fig.1 Effect of  $\text{Fe}^{3+}$  on the degradation ratio of aniline

根据 Fenton 试剂的作用机理式(1)和式(2), $\text{Fe}^{2+}$ 在催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解产生 $\cdot\text{OH}$ 方面起着重要作用,催化过程中产生的 $\text{Fe}^{3+}$ 会重新被还原为 $\text{Fe}^{2+}$ 而循环利用,以便使反应能够持续进行。可见, $\text{Fe}^{3+}$ 作为反应的中间产物,对 Fenton 试剂催化氧化性能的影响也同样举足轻重。因此,若

在 Fenton 试剂体系中另外添加  $\text{Fe}^{3+}$ , 可能会对体系的催化氧化性能进一步促进。为此, 本实验考察了外加  $\text{Fe}^{3+}$  对 Fenton 试剂降解苯胺性能的影响, 影响结果见图 1。图中三条曲线表示了不同浓度的 Fenton 试剂( $\text{H}_2\text{O}_2$  的用量分别为 2.0、3.0、4.0  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 对应的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度分别为 0.2、0.3、0.4  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 受外加  $\text{Fe}^{3+}$  影响的情况, 反应时间 60min, 水样初始  $\text{pH}=3.0$ 。

由图 1 知, 对于含有恒定浓度的苯胺( $0.6 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )水样, 当单独使用浓度较低的 Fenton 试剂进行催化氧化处理时, 反应 60min 后水中苯胺的降解率  $h=51.4\%$ 。但若预先在水中添加不同浓度的  $\text{Fe}^{3+}$ , 则  $h$  随  $\text{Fe}^{3+}$  浓度的增加而增大。当  $\text{Fe}^{3+}$  浓度增加到  $20 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  后,  $h$  增加趋缓; 在  $\text{Fe}^{3+}=20 \sim 60 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  之间,  $h$  基本维持在 70% 左右。可见, 外加  $\text{Fe}^{3+}$  对低浓度 Fenton 试剂的催化氧化性能, 具有较强的促进作用, 可使  $h$  提高 20% 左右。对于较高浓度的 Fenton 试剂,  $\text{Fe}^{3+}$  的促进作用随 Fenton 试剂浓度的升高而降低。 $\text{Fe}^{3+}$  对不同浓度 Fenton 试剂所表现出的促进作用的差异, 是因为在水样中苯胺含量固定条件下, 随 Fenton 试剂浓度的增大, 苯胺的降解率升高, 直至降解率增大到 96% 左右, 此时即使再添加  $\text{Fe}^{3+}$  促进 Fenton 试剂的氧化性能, 可水中可供降解的苯胺已很少, 故这时添加  $\text{Fe}^{3+}$  降解率  $h$  增加不大; 而当 Fenton 试剂浓度较低时, 相对苯胺而言, Fenton 试剂的用量不足, 苯胺的降解率低, 此时添加  $\text{Fe}^{3+}$ , 苯胺的降解率有较大的增加空间, 能够充分发挥  $\text{Fe}^{3+}$  对 Fenton 试剂的促进作用。

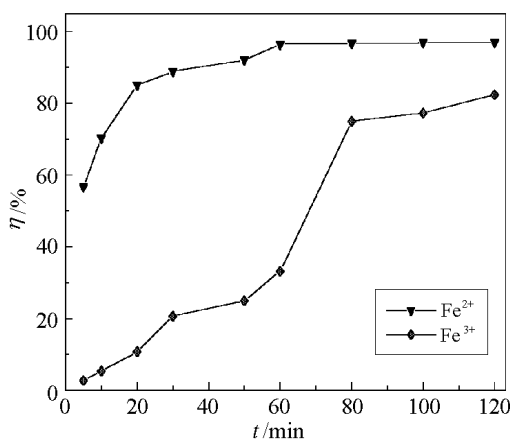


图 2  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  催化氧化效果比较

Fig.2 Comparing  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  to degrade aniline

$\text{Fe}^{3+}$  的这种促进作用源于其对  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化降解苯胺的催化作用, 因为进一步的研究表明,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系对苯胺也具有氧化降解作用。图 2 表明了 Fenton 试剂和  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系对苯胺的降解实验结果, 实验中  $\text{H}_2\text{O}_2$  和催化剂的用量分别为:  $4 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 、 $0.4 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 、 $0.4 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{2+}$ 。从图 2 知,  $\text{Fe}^{3+}$  也能催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化降解苯胺, 只是其氧化效果和氧化速率都低于  $\text{Fe}^{2+}$  的。用  $\text{Fe}^{2+}$  作催化剂时在 60min 时苯胺的去除率达到 96% 以上, 而用  $\text{Fe}^{3+}$  催化时在 60min 时苯胺降解 30% 左右, 90min 仅达到 75% 左右。由此可见, 使用  $\text{Fe}^{2+}$  作催化剂时, 不但氧化效果好, 而且反应速度快; 用  $\text{Fe}^{3+}$  作催化剂时虽也能达到 75% 的降解效果, 但其氧化速率很低。这一点可从式(1)、(2)得到解释:  $\text{Fe}^{2+}$  作催化剂时直接与  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用产生羟基自由基  $\cdot\text{OH}$ , 而  $\text{Fe}^{3+}$  作催化剂时是先发生式(2)的反应产生  $\text{Fe}^{2+}$  之后才产生羟基自由基  $\cdot\text{OH}$ , 且式(1)的反应速率常数

远远大于式(2)的反应速率常数<sup>[9]</sup>, 故  $\text{Fe}^{3+}$  的催化氧化效果和氧化速率要低于  $\text{Fe}^{2+}$  的。尽管如此,  $\text{Fe}^{3+}$  的催化性能使其能够与  $\text{Fe}^{2+}$  协同作用, 共同催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化降解苯胺, 提高性能。这种  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  复合协同体系, 在实际的废水处理中将会起到降低消耗增强效果作用。

应当指出, Fenton 试剂对水中苯胺或苯胺类化合物的催化降解作用, 受到某些因素的影响<sup>[10]</sup>, 尤其是对于工业废水的处理情况更为复杂。对于不同浓度  $\text{Fe}^{3+}$  对 Fenton 试剂催化氧化的促进作用, 这些因素同样起一定作用, 本实验仅对  $\text{pH}=3$  的水样进行了考察。当  $\text{pH}$  逐渐升高时, 这种促进作用将发生一定变化, 这与 Fenton 试剂本身的催化性能和  $\text{Fe}^{3+}$  的水解有关。

## 2.2 $\text{Cu}^{2+}$ 对 Fenton 试剂降解苯胺的影响

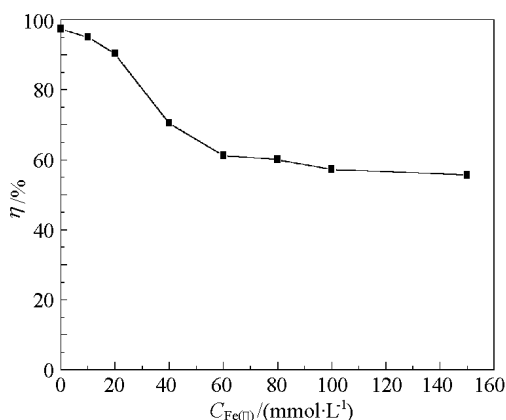


图 3  $\text{Cu}^{2+}$  对苯胺降解率的影响

Fig.3 Effect of  $\text{Cu}^{2+}$  on the degradation ratio of aniline

因  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{Cu}^{2+}$  的作用下容易分解, 当水中含有一定量的  $\text{Cu}^{2+}$  时可能会在一定程度上影响 Fenton 试剂的氧化效果。为考察  $\text{Cu}^{2+}$  的存在对 Fenton 试剂作用的影响, 实验中投加不同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$ , 反应一段时间取样分析, 其实验结果如图 3 所示。图中实验条件是, 水样初始  $\text{pH}=3.0$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的投加浓度分别为  $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  (以后除特别说明外, 初始实验条件均相同)。由图 3 知,  $\text{Cu}^{2+}$  的存在, 特别是大量  $\text{Cu}^{2+}$  的存在对 Fenton 试剂有明显的干扰抑制作用, 因  $\text{Cu}^{2+}$  会与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生下列反应<sup>[11]</sup>:



这些反应的发生, 造成了  $\text{H}_2\text{O}_2$  的无效分解。溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度越大, 消耗的  $\text{H}_2\text{O}_2$  量就愈多, 产生羟基自由基  $\cdot\text{OH}$  的量就愈小, 使苯胺的降解率  $\eta$  不断下降。不过低浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  ( $< 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 对苯胺降解的影响不甚显著, 即对 Fenton 试剂催化氧化性能的抑制作用较小。

## 2.3 磷酸根对 Fenton 试剂降解苯胺的影响

在生活污水和工业废水中常含有一定浓度的磷, 这些磷几乎都以各种磷酸盐的形式存在, 它们分别为正磷酸盐、缩合磷酸盐(焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐)和有机结合的磷酸盐。在  $\text{pH}=3$  的条件下, 磷酸根多以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的形式存在。为考察水中磷酸根对 Fenton 试剂作用的影响,

实验中固定  $\text{H}_2\text{O}_2$  和催化剂  $\text{Fe}^{2+}$  的用量, 改变水样中  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的浓度, 反应一段时间。苯胺降解率  $h$  随  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度变化的关系曲线如图 4 所示。

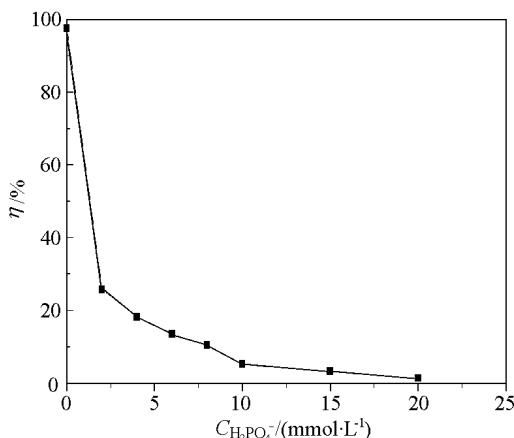
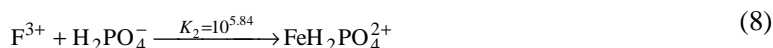
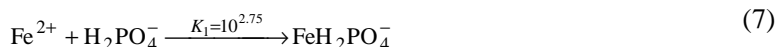


图 4  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对苯胺降解率的影响

Fig.4 Effect of  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  on the degradation ratio of aniline

从图 4 可以看出,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对 Fenton 试剂催化氧化性能的抑制作用是非常显著的。当水样中仅含有  $2.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  时, 苯胺的降解率  $h$  就迅速下降到了 25%, 随着  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度不断增加, 苯胺降解率  $h$  继续下降; 当  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度为  $20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $h$  降至接近 0。比较图 3 和图 4 知,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对 Fenton 试剂的抑制作用远远大于  $\text{Cu}^{2+}$ 。其原因在于  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对  $\text{Fe}^{2+}$  尤其是  $\text{Fe}^{3+}$  的强烈络合作用<sup>[12]</sup>, 基本上使  $\text{Fe}^{2+}$  失去了催化作用。



当  $\text{Fe}^{2+}$  加入水中后便会与  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  反应形成  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$ 。因  $K_1$  较小,  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$  还可与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成羟基自由基  $\cdot\text{OH}$ , 但随反应的进行, 生成的  $\text{Fe}^{3+}$  又与  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  形成更加稳定的  $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$ 。 $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反应极为缓慢, 这样便会中断反应, 不再产生  $\cdot\text{OH}$ 。因此,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的存在会大大降低 Fenton 试剂的催化氧化性能,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的浓度愈高这种抑制作用愈强。在本实验中当  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度达到  $20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 苯胺的降解率接近于 0。可见,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对 Fenton 试剂的抑制作用非常强烈。但在实际的废水处理中, 可以采用掩蔽  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的方法, 避免其对 Fenton 试剂的抑制作用。根据  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  对  $\text{Fe}^{3+}$  的强烈络合能力和  $\text{Fe}^{3+}$  对 Fenton 试剂的促进作用, 可预先在水中加入过量的  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  络合, 从而消除  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的影响。

#### 2.4 $\text{Cl}^-$ 对 Fenton 试剂降解水中苯胺的影响

在实际的工业废水中, 特别是染料生产过程中, 其产生的废水中常含有高浓度的氯离子。为考察氯离子对 Fenton 试剂作用的影响, 在其它条件不变的情况下, 于水样中加入不同浓度的氯离子, 投入相同量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{Fe}^{2+}$  浓度, 实验结果见图 5。由图可知, 水中  $\text{Cl}^-$  对苯胺的降解率  $h$  有明显的抑制作用。随  $\text{Cl}^-$  浓度的增加, 降解率  $h$  不断下降。当  $\text{Cl}^-$  浓度增加到  $60\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  以后, 降解率  $h$  下降变化趋缓, 维持在 38%~35% 之间。比较图 3、图 4 和图 5 知,  $\text{Cl}^-$  对 Fenton

试剂的抑制作用大于  $\text{Cu}^{2+}$ , 而小于  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 。

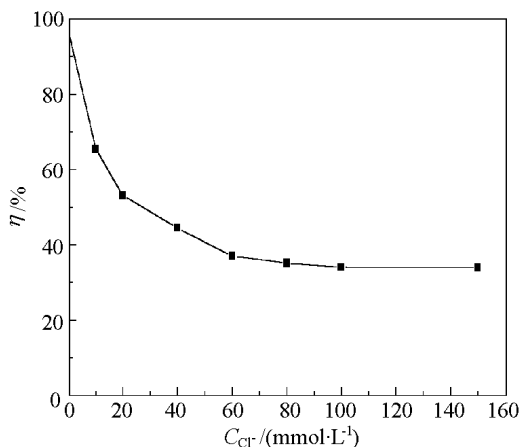


图 5  $\text{Cl}^-$  对苯胺降解率的影响

Fig.5 Effect of  $\text{Cl}^-$  on the degradation ratio of aniline

$\text{Cl}^-$  对 Fenton 试剂的抑制原因包括络合和清除自由基反应等二方面的因素。首先是  $\text{Cl}^-$  对  $\text{Fe}^{3+}$  的络合作用,  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Fe}^{3+}$  可以形成具有不同稳定性的络离子<sup>[13]</sup>:



这些络离子的生成, 影响了  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  之间的反应, 即影响了(2)式和(1)式的正常反应, 从而对 Fenton 试剂的催化氧化性能产生抑制,  $\text{Cl}^-$  的浓度愈大, 这种抑制作用愈明显。但比较  $K_2$  和  $K_3 \sim K_5$  可知,  $\text{Cl}^-$  对铁离子的络合能力远小于  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , 这是  $\text{Cl}^-$  对 Fenton 试剂抑制作用小于  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的主要原因。其次, 溶液中的  $\text{Cl}^-$  对  $\cdot\text{OH}$  还具有一定的清除作用<sup>[12]</sup>:



对  $\cdot\text{OH}$  氧化有机物产生抑制作用。因此,  $\text{Cl}^-$  的存在降低了 Fenton 试剂的催化氧化性能, 使得苯胺的降解率下降。

另外, 从氧化还原方面考虑,  $\cdot\text{OH}$  具有很高的电极电势:



而  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  的标准电极电位为 1.36V, 若仅从电极电位考虑, 溶液中的  $\text{Cl}^-$  有可能被  $\cdot\text{OH}$  氧化, 从而消耗部分  $\cdot\text{OH}$ , 减弱 Fenton 试剂降解苯胺的能力。但是, 对含  $\text{Cl}^-$  的苯胺模拟水样进行氧化处理后的实测结果表明, 未发现溶液中有氯生成; 此外, 在实际的含氯离子的苯胺类染化废水催化氧化处理<sup>[10]</sup>中, 也未检测到有氯产生。故  $\text{Cl}^-$  对 Fenton 试剂的抑制作用, 应主要从络合和清除自由基方面考虑。

## 2.5 碳酸根对 Fenton 试剂降解苯胺的影响

水中碳酸根存在形式受 pH 的影响, 可分别为  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  及  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 在 pH=3.0 的条件下, 其形态分布以  $\text{H}_2\text{CO}_3$  为主。当向水中投加过量的碳酸盐时, 在一定的温度和 pH=3 的条件下, 碳酸根各形态浓度恒定, 并相互间保持动态平衡。为考察碳酸根对 Fenton 试剂的影响, 实验过

程中首先在水样中加入一定量的碳酸盐,然后用稀硫酸调节水样 pH 至 3,而后再加入 Fenton 试剂氧化处理,并与不加碳酸盐的实验组作对比,结果如图 6 所示。由图可知,加入碳酸盐后对 Fenton 试剂催化氧化性能有一定的影响,但没有  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的显著。加入碳酸盐对 Fenton 试剂的抑制作用,是因为溶液中的  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  有对自由基清除的作用<sup>[14]</sup>。在 pH=3 的条件下,碳酸根主要以  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的形式存在,  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$  的浓度很低,因而对 Fenton 试剂的影响并不太大。在水处理过程中,为避免碳酸盐对 Fenton 试剂的抑制作用,可用  $\text{Ca}^{2+}$  对水中的碳酸根进行沉淀预处理,然后再用 Fenton 试剂氧化处理。

## 2.6 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 对 Fenton 试剂降解苯胺的影响

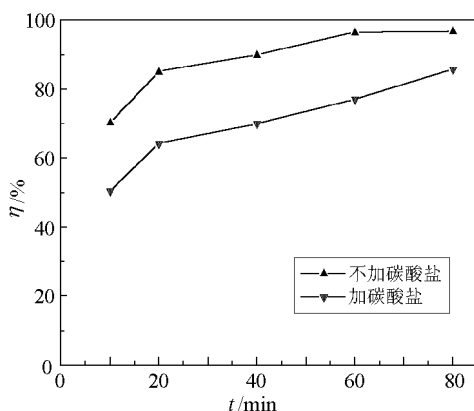


图 6 碳酸根对苯胺降解率的影响

Fig.6 Effect of carbonate on the degradation ratio of aniline

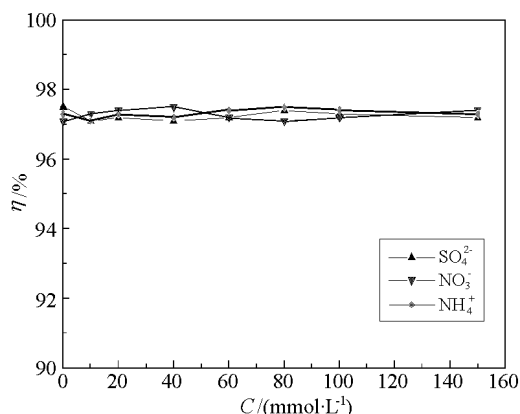


图 7  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  对降解苯胺的影响

Fig.7 Effect of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  on the degradation ratio of aniline

在实际的废水处理中也常含有一定浓度的  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ , 它们对 Fenton 试剂降解水中苯胺的影响如图 7。从图中可以看出,  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  对 Fenton 试剂几乎没有明显的干扰影响。因为  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  既不能与  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  形成稳定的配合物, 也不能和  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应。因此, 这些离子的存在不影响 Fenton 试剂的催化氧化性能。

## 3 结论

(1)  $\text{Fe}^{3+}$  可以催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解苯胺, 并能够与  $\text{Fe}^{2+}$  协同作用, 促进增强 Fenton 试剂的催化氧化能力; 采用  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  复合协同体系, 能够达到增强处理效果、减少消耗的作用。

(2)  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和碳酸根对 Fenton 试剂的催化氧化性能有不同程度的抑制作用, 其抑制能力的大小为:  $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{Cu}^{2+} > \text{碳酸根}$ 。这些离子对 Fenton 试剂的抑制, 是因为它们分别参与了对铁离子的络合、对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的无效分解或是对自由基的清除反应, 从而降低了 Fenton 试剂的催化氧化性能。

(3)  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  的存在对 Fenton 试剂的催化氧化性能无明显影响。

## 参考文献

- [1] H R Eisenhauer. Journal WPCF, 1964, 36:1116~1128.
- [2] H R Eisenhauer. Journal WPCF, 1965, 37:1567~1577.
- [3] W Z Tang, C P Huang. Environ. Technol., 1996, 17(12):1371~1378.

- [4] J Kiwi, C Pulgrin, P Peringer. *J. Appl. Catal. B, Environ.*, 1994, 8: 335~350.
- [5] M Halmann. *J. Photobiol. A: Chem.*, 1992, 66:215-223.
- [6] V Nadtochenko, J Kiwi. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32(21): 3282~3285.
- [7] C Walling. *Int. J. Chem. Kim.*, 1974, 6:507~516.
- [8] F Haber, J Weiss. *Proc. R. Soc. Series A*, 1934, 147: 332~340.
- [9] R Z Chen, J J Pignatello. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31: 2399~2406.
- [10] 李明玉, 田依林, 唐启红 等. 给水排水, 2003, 29(1): 52~56.
- [11] 陈寿春. 重要无机化学反应手册. 第二版, 上海:上海科技出版社, 1982: 112~113.
- [12] M C Lu, J N Chen, C P Chang. *Chemosphere*, 1997, 35(10): 2285~2293.
- [13] 雅齐米尔斯基. K. B 著. 络合物的不稳定常数. 北京:科学出版社, 1960: 109.
- [14] S Bhattacharjee, Y T Shah. *Rev. Chem. Eng.*, 1988, 14(1): 1~9.