

# Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系氧化降解间甲酚的效能研究

冯卓<sup>1</sup>, 李亚男<sup>1\*</sup>, 张静<sup>2</sup>, 张国凯<sup>3</sup>, 王嘉琪<sup>1</sup>

(1. 太原理工大学环境科学与工程学院, 山西 晋中 030600;

2. 河北建投水务投资有限公司, 河北 石家庄 050000;

3. 中海国亚环保工程有限公司, 山西 太原 030012)

**摘要:**以间甲酚(MC)为对象,研究了Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系对其的降解效果及机理。考察了Fe(VI)投加量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度、pH和温度等因素对间甲酚降解率的影响;利用HPLC、GC-MS等方法对其进行分析与表征,解析Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系降解MC过程中的产物并推测可能的降解路径。结果表明,当Fe(VI)和间甲酚物质的量比为5:1、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为40 mmol/L、pH为4、温度为25℃时,反应16.5 min后间甲酚的降解率可达100%,最终矿化度为23.85%。Fe(VI)氧化MC阶段,起氧化作用的主要为中间高价态铁;后期类Fenton氧化阶段,·OH起主要作用,反应符合准一级动力学模型,反应速率常数为0.358 32。

**关键词:**Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系;间甲酚;动力学;羟基自由基;矿化度

**中图分类号:**X703

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)11-0194-07

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.036

## Study on degradation efficiency of m-cresol by Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system

FENG Zhuo<sup>1</sup>, LI Ya-nan<sup>1\*</sup>, ZHANG Jing<sup>2</sup>, ZHANG Guo-kai<sup>3</sup>, WANG Jia-qi<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China;

2. Hebei Construction & Investment Group Water Investment Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China;

3. Chinasea Group Environmental Protection Engineering Co., Ltd., Taiyuan 030012, China)

**Abstract:** The degradation effect and mechanism of m-cresol by Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system is studied, and the effects of Fe(VI) dosage, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage, pH and temperature on the degradation rate of m-cresol are investigated. HPLC, GC-MS and other methods is employed to characterize the products generated in the degradation process of m-cresol by Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system, and speculate the possible degradation pathways. The results show that the degradation rate of m-cresol reaches 100% and the final mineralization rate is 23.85% when the molar ratio of Fe(VI) to m-cresol is 5:1, the reaction has performed for 16.5 min, the dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is 40 mmol·L<sup>-1</sup>, pH is 4, and the temperature is 25℃. The intermediate high valence iron plays a major role in the oxidation of m-cresol by Fe(VI), while ·OH has primary effect in subsequent Fenton-like oxidation process, which conforms to the quasi-first-order kinetic model with a reaction rate constant of 0.358 32.

**Key words:** Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system; m-cresol; kinetics; hydroxyl radical; mineralization rate

苯酚及其衍生物(酚类化合物)广泛应用于石油化工、医药、纺织和化工等行业,而各个行业所产生的含酚有机废水会对人和动植物造成危害,如酚类化合物在动物体内的代谢产物会引起动物细胞DNA损伤、遗传毒性和致癌性<sup>[1-2]</sup>。因此,各国都制定了酚类化合物的严格排放标准,且标准中规定的挥发酚的允许最大排放浓度逐年降低。

近年来,常用于含酚废水的处理方法有物理吸附法<sup>[3]</sup>、化学氧化法<sup>[4]</sup>和生物降解法<sup>[5]</sup>,相较于前两者,生物降解法成本低、运行稳定安全,是目前处

理含酚废水的主流方法<sup>[6-7]</sup>。但含酚废水水质营养物质失衡,且酚类物质对微生物具有毒性抑制作用,所以生物法对含酚废水处理效果不佳<sup>[8]</sup>。此外,酚类污染物的厌氧降解与甲基取代基紧密相关,生物法对间甲酚的处理效果远不及苯酚等其他酚类物质<sup>[9]</sup>,所以生物降解法处理间甲酚的可行性不高。

高铁酸盐[Fe(VI)]作为一种绿色氧化剂,在整个pH范围内都具有较强的氧化能力,能有效处理各类有机污染废水,如含酚类<sup>[10]</sup>、多环芳烃类

收稿日期:2021-12-01;修回日期:2022-08-31

基金项目:山西省基础研究计划项目(20210302123121)

作者简介:冯卓(1997-),男,硕士研究生,研究方向为废水处理技术,747153151@qq.com;李亚男(1983-),女,博士,副教授,研究方向为水污染控制及生物修复技术,通讯联系人,liyanan@tyut.edu.cn。

(PAHs)<sup>[11]</sup>和PPCPs<sup>[12]</sup>等废水。Fe(VI)使用后的还原产物为环境友好的Fe(III),具有一定的絮凝作用<sup>[10]</sup>。然而,Fe(VI)对目标物的降解效果虽好,但在氧化过程中会生成更加稳定的中间体,使得整体反应的矿化程度不高<sup>[13-14]</sup>。

为提高Fe(VI)氧化有机化合物的矿化度,在Fe(VI)氧化目标物后,向反应体系中加入H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在Fe(VI)氧化生成的Fe(II)的催化作用下,发生类Fenton反应生成羟基自由基(·OH)对目标污染物进行进一步的分解和矿化,即Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系(联合体系)。Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>联合体系氧化过程中能够完成Fe(III)/Fe(II)的转化,使得类Fenton反应循环进行<sup>[15]</sup>。前期Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系对含PHE模拟废水进行处理,结果显示Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系对废水中PHE的降解率明显优于2种技术单独使用,证实这2种方法联用技术的可行性<sup>[16]</sup>。利用该方法氧化菲,可发挥Fe(VI)及·OH在氧化性能上的优势,有效提高对菲的降解效果和矿化度<sup>[17]</sup>。

联合体系结合了Fe(VI)与Fenton法的优点,前期的Fe(VI)可快速分解目标物,且为后续反应提供催化剂;而后续类Fenton反应产生的·OH可进一步氧化目标物及其中间产物,能弥补前期Fe(VI)氧化阶段的不足并提高整体反应的矿化度<sup>[18]</sup>。

前期研究表明,Fe(VI)氧化间甲酚的最佳反应条件为:Fe(VI)和间甲酚的物质的量比为8、溶液pH=9、温度为14℃,反应180s后间甲酚的最大降解率为91.84%,但矿化度很低<sup>[19]</sup>。因此,进一步研究Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>联合体系对MC的降解及矿化效果。通过考察Fe(VI)投加量、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度、pH环境及温度对降解效果的影响和整个反应过程中TOC的变化。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂:间甲酚,分析纯,99%,上海麦克林生化科技有限公司生产;高铁酸钾(K<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>),分析纯,95%,上海易恩化学技术有限公司生产;30%过氧化氢、98%硫酸、亚硫酸钠、硼砂、氢氧化钠等试剂均为分析纯,甲醇,液相色谱纯,太原津昌华科贸有限公司生产。

仪器:六联磁力搅拌机;电子天平;pHS-3C型pH计,上海雷磁仪器厂生产;G711A型HPLC高效

液相色谱仪,德国安捷伦科技有限公司生产;TOC-V CPH型总有机碳分析仪,日本岛津公司生产。

### 1.2 实验方法

取193 μL间甲酚溶于超纯水中,并用超纯水定容至100 mL,得到2 g/L的间甲酚储备液。

Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系降解间甲酚:取5 mL间甲酚储备液,用硼砂盐缓冲溶液(pH=9)稀释定容至100 mL,得到100 mg/L的间甲酚反应液,移至200 mL烧杯中,加入定量的高铁酸钾粉末并开始计时,反应30 s时调节反应液pH=4并加入对应比例的过氧化氢;反应过程中在不同时间点取2.5 mL上清液移至预先加入过量盐酸羟胺终止剂的试管中,静置,用0.22 μm的滤膜过滤后,用液相色谱仪(HPLC)测定反应中各时间点间甲酚的剩余浓度。

TOC变化的检测:反应液配置方法与Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系降解间甲酚步骤相同,在最优条件下进行反应并取样,Fe(VI)反应阶段取30 s时上清液,后续类Fenton反应阶段每隔2 min取样1次。每次取样5 mL,稀释1倍后用0.22 μm的滤膜过滤,用TOC测定仪测定反应过程中各个时间点的TOC值。

### 1.3 分析方法

HPLC检测条件:色谱柱为Agilent Zorbax XDB色谱柱,部件号990967-902,流动相组成为60%(体积分)数)甲醇:40%(体积分)数)水,流速为1 mL/min,紫外检测器波长为227 nm。

TOC检测:测定方法及操作步骤参考国家标准HJ 501—2009,采用燃烧氧化-非分散红外吸收法进行测定。

### 1.4 动力学分析

整体反应过程分为2个阶段:第1阶段为前30 s Fe(VI)降解间甲酚阶段;第2阶段为Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系构成的类Fenton反应降解间甲酚阶段,主要对第2阶段进行讨论分析。

类Fenton反应体系降解间甲酚的动力学方程为:

$$-dC/dt = k \cdot C^n \cdot C_{\cdot OH} \quad (1)$$

式中:C为反应t时刻间甲酚浓度;C<sub>·OH</sub>为此时溶液中羟基自由基浓度;k为反应速率常数;n为反应级数。

在Fenton反应中,·OH与有机物分子的反应速度非常快,k=10<sup>9</sup>~10<sup>10</sup> L/(mol·s),·OH的生成速率常数k=76 L/(mol·s)<sup>[20]</sup>,因此可假设在整个反应

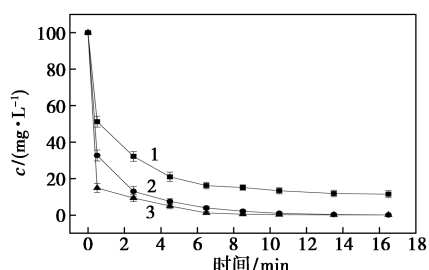
过程中·OH 的浓度不发生变化。基于此项假设,式(1)可简化为:

$$-dC/dt = k \cdot C^n \quad (2)$$

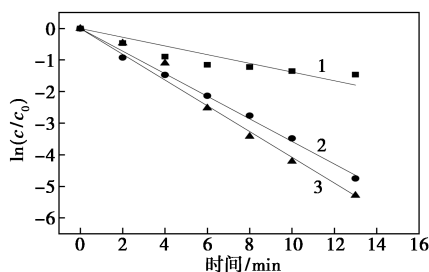
## 2 结果分析和讨论

### 2.1 Fe(VI) 投加量对联合体系氧化间甲酚的影响

控制初始条件 pH=9、温度为 25℃,分别加入不同摩尔比的 Fe(VI) [n(MC):n(Fe(VI)) 分别为 1:3、1:5、1:8],前期研究表明,投加 Fe(VI) 反应 30 s 后,反应液中 MC 的降解率已经趋于平稳<sup>[19]</sup>,所以在 30 s 时加入 40 mmol/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,并调节反应液 pH=4;考察 Fe(VI) 投加量对 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解间甲酚效率的影响,如图 1 所示。



(a) Fe(VI) 投加量对 MC 去除率的影响



(b) 不同 Fe(VI) 投加量下的动力学拟合曲线

1— $n_1:n_2=1:3$ ; 2— $n_1:n_2=1:5$ ; 3— $n_1:n_2=1:8$

图 1 Fe(VI) 投加量对 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解间甲酚效率的影响

由图 1(a) 可知,间甲酚的去除率随着 Fe(VI) 的用量增加而增加。当 Fe(VI) 投加量从 1:3 增加至 1:8 时,间甲酚的去除率从 88.53% 增加至 100%,而投加量为 1:5 时间甲酚的去除率也可以达到 100%,但由表 1 可知,投加量为 1:5 时反应速度比投加量为 1:8 时略慢 ( $K_{1:5} = 0.35832 < K_{1:8} = 0.40789$ )。这是因为随着 Fe(VI) 用量的增加,在第 1 阶段结束后用以催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的 Fe(II) 浓度也在增大,增强间甲酚的降解效果,且随着 Fe(II) 浓度的增大反应速度也会变快,但 Fe(II) 的浓度增大到一定程度后,降解效果并不会发生明显变化,这与

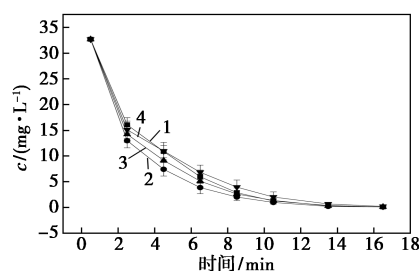
Pi 等<sup>[21]</sup> 的研究结果一致,且高含量的铁离子会在反应过程中产生 Fe(OH)<sub>3</sub> 沉淀,因此从降解效果和从经济成本角度考虑,最佳 Fe(VI) 投加量为 n(MC):n[Fe(VI)] = 1:5。

表 1 不同 Fe(VI) 投加量下的反应动力学参数

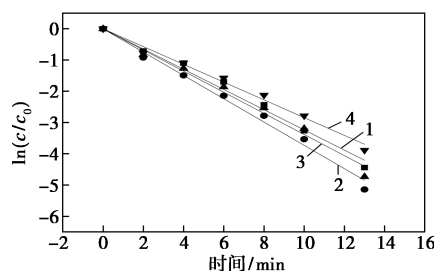
n(MC):n[Fe(VI)]	动力学方程	R <sup>2</sup>	K <sub>obs</sub> /min <sup>-1</sup>
1:3	y = -0.13784x	0.94328	0.13784
1:5	y = -0.35832x	0.99828	0.35832
1:8	y = -0.40789x	0.99826	0.40789

### 2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对联合体系氧化间甲酚的影响

控制初始条件为 pH=9、温度为 25℃,加入一定量的 Fe(VI) [n(MC):n(Fe(VI)) = 1:5],反应 30 s 后调节反应液 pH = 4,加入不同浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [n(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 分别为 30、40、50、60 mmol/L],考察 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解间甲酚效率的影响,如图 2 所示。



(a) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对 MC 去除率的影响



(b) 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度下的动力学拟合曲线

1—30 mmol/L; 2—40 mmol/L; 3—50 mmol/L; 4—60 mmol/L

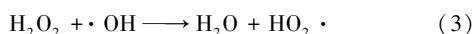
图 2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解间甲酚效率的影响

由图 2(a) 中可以看出,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度逐渐增大时,间甲酚的去除率都能达到 100%。由表 2 可知,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 40 mmol/L 时,反应速度最快,反应速率常数为 0.35832 min<sup>-1</sup>,而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度高于 40 mmol/L 时的反应速度甚至低于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 30 mmol/L 时的反应速度,当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 60 mmol/L 时反应速度最慢,反应速率常数为 0.28411 min<sup>-1</sup>。

表 2 不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度下的反应动力学参数

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 浓度/(mmol·L <sup>-1</sup> )	动力学方程	R <sup>2</sup>	K <sub>obs</sub> /min <sup>-1</sup>
30	y = -0.3327x	0.99040	0.33270
40	y = -0.35832x	0.99826	0.35832
50	y = -0.32877x	0.99737	0.32877
60	y = -0.28411x	0.99545	0.28411

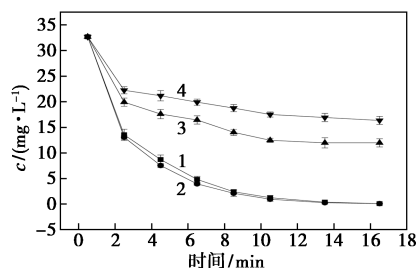
导致这种现象的原因是在反应过程中,过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会与 Fenton 反应产生羟基自由基(·OH)发生如式(3)的反应,生成超氧自由基(HO<sub>2</sub>·),使整体反应速度变慢<sup>[20]</sup>,降低整个体系对于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的利用率。



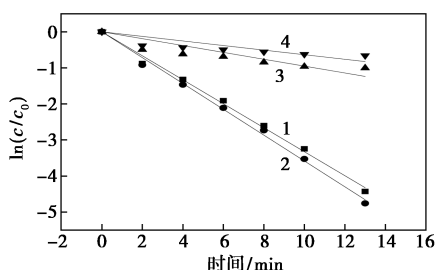
综上所述,最佳 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 40 mmol/L。

### 2.3 pH 对联合体系氧化间甲酚的影响

控制初始条件为 pH=9、温度为 25℃、n(MC):n(Fe(VI))=1:5,反应 30 s 后分别调节反应液 pH 为 3、4、5、7,同时加入 40 mmol/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,考察 pH 对 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解间甲酚效率的影响,如图 3 所示。



(a) pH 对 MC 去除率的影响



(b) 各个 pH 下的动力学拟合曲线

1—pH=3; 2—pH=4; 3—pH=5; 4—pH=7

图 3 pH 对 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解间甲酚效率的影响

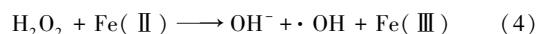
由图 3(a)中可以看出,酸性条件下 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对间甲酚的去除效果明显优于中性条件,在 pH=3 和 pH=4 的环境下间甲酚的去除率都能达到 100%,而 pH=7 的中性条件下间甲酚最终的

去除率仅有 49.98%。从图 3 及表 3 可知,pH=4 时的反应速度最快,反应速率常数  $K=0.35832 \text{ min}^{-1}$ ,略高于 pH=3 时的反应速度,当 pH=5 和 pH=7 时,反应速率常数仅有  $0.09521 \text{ min}^{-1}$  和  $0.06355 \text{ min}^{-1}$ 。

表 3 不同 pH 条件下的反应动力学参数

pH	动力学方程	R <sup>2</sup>	K <sub>obs</sub> /min <sup>-1</sup>
3	y = -0.33263x	0.99800	0.33263
4	y = -0.35832x	0.99826	0.35832
5	y = -0.09521x	0.93010	0.09521
7	y = -0.06355x	0.90308	0.06355

相较于其他因素,联合体系的初始 pH 环境对间甲酚去除效果的影响较大,而导致这种情况的因素是由于 pH=5 或更高的情况下,Fe(II)/Fe(III) 在水中会以 Fe(OH)<sub>x</sub> 的形式开始出现,从而导致可以参与式(4)的铁离子数量减少,阻碍了·OH 的生成,从而导致目标物的整体去除率和去除速度的降低<sup>[22]</sup>。



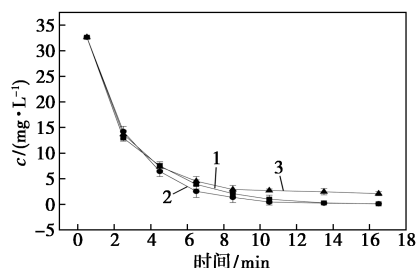
而当 pH 过低时,Fe(II) 会与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应形成稳定的络合物,导致后续 Fenton 反应无法顺利进行<sup>[23]</sup>,同时过量的 H<sup>+</sup> 会对 Fenton 反应中产生的·OH 产生清除反应,抑制 Fe(II) 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的反应<sup>[24]</sup>,从而导致去除率或去除速度的降低。

综上所述,Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系的最佳初始 pH=4。

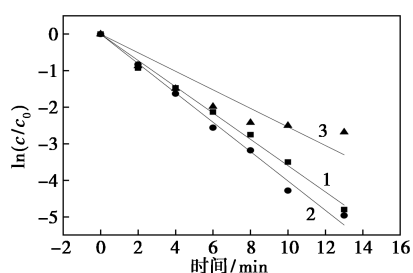
### 2.4 温度对联合体系氧化间甲酚的影响

控制初始条件 pH=9,加入一定量的 Fe(VI) [n(MC):n(Fe(VI))=1:5],反应 30 s 后调节反应液 pH=4,同时加入 40 mmol/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,考察反应体系的温度对 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解间甲酚效率的影响,如图 4 所示。

由图 4(a)可知,温度对 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系间甲酚的降解率影响不大,25℃ 与 35℃ 时降解率均能达到接近 100%,且由表 4 可知,35℃ 时间甲酚的降解速度快于 25℃ ( $K_{25^\circ\text{C}}=0.35832 < K_{35^\circ\text{C}}=0.4017$ );



(a) 温度对 MC 去除率的影响



(b) 各温度下的动力学拟合曲线

1—25℃; 2—35℃; 3—45℃

图 4 温度对 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解间甲酚效率的影响

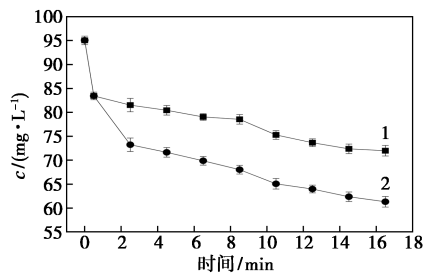
表 4 不同温度下的反应动力学参数

温度/℃	动力学方程	R <sup>2</sup>	K <sub>obs</sub> /min <sup>-1</sup>
25	y = -0.35832x	0.99826	0.35832
35	y = -0.4017x	0.99698	0.40170
45	y = -0.25393x	0.95087	0.25393

但是在 45℃ 时间甲酚的最终降解率仅有 93.64%, 且反应速度最慢, 反应速率常数只有 0.253 93 min<sup>-1</sup>。这是因为 Fenton 反应中适当的温度能够加快羟基自由基的生成速度, 促进反应的进行, 而温度过高时会使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的自分解反应加速, 不利于 ·OH 的生成, 减弱整个体系的氧化能力, 使得最终的去除率降低<sup>[25-26]</sup>。因此, 从最终去除效果及经济成本角度来看, 使整个体系维持在 25℃ 时较为合适。

### 2.5 氧化过程中 TOC 的变化

为了考察 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对间甲酚的降解程度, 对最佳条件下的降解过程进行了 TOC 监测。Fe(VI) 反应阶段(前 30 s)结束时取 1 次水样, 后续类 Fenton 反应阶段每隔 2 min 取 1 次水样。对所得水样进行 TOC 测定, 整个反应过程中 TOC 变化情况如图 5 所示。



1—Fe(VI) 氧化法; 2—Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系

图 5 单独 Fe(VI) 氧化及联合体系氧化过程中 TOC 的变化

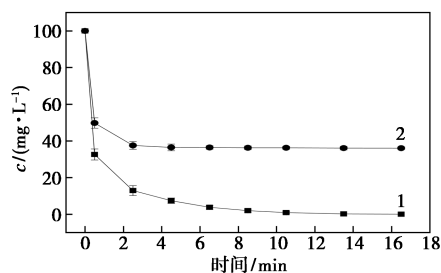
由 2.1 可知, Fe(VI) 降解间甲酚能在 30 s 内达

到 67.33% 的降解率, 而由图 5 可知, 这一阶段 TOC 的变化不大, 仅降低了 12.22%, 在 16.5 min 后 TOC 去除率也仅有 24.25%, 说明 Fe(VI) 虽然能快速的降解目标有机物但整体矿化度却不高, 多个研究都证实了这个结果<sup>[13-14, 27-28]</sup>。这是因为 Fe(VI) 在将目标物快速分解为其他较为稳定的中间产物而不能进行有效的矿化<sup>[10]</sup>。后续类 Fenton 反应阶段的 TOC 去除率相较于前一阶段有明显的提升, 反应至 16.5 min 结束时能够达到 35.47%, 提高了整体反应的矿化程度, 这是因为 Fenton 反应中起主要作用的羟基自由基对有机物的氧化作用不具有选择性, 能将前一阶段产生的中间产物进一步分解, 从而达到更高的矿化度<sup>[29]</sup>。

类 Fenton 反应初期 TOC 去除率变化不大的原因是由于酚环上的羟基和甲基都具有激活邻对位的导向作用<sup>[30]</sup>, 这使得优先攻击富电子碳原子的羟基自由基会与间甲酚结合形成多元酚, 此时的苯环并没有打开, 而随着后续反应的进行, 苯环逐渐打开形成相对易矿化的物质, 从而使后续 TOC 的去除率变高<sup>[31]</sup>。

### 2.6 羟基自由基掩蔽实验

为探究 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 联合体系氧化降解间甲酚的机理, 基于上述最佳反应条件, 在体系中加入羟基自由基掩蔽剂叔丁醇, 考察其对联合体系降解间甲酚的影响, 如图 6 所示。



1—Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系; 2—Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系(叔丁醇)

图 6 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中有无叔丁醇对 MC 降解效果的影响

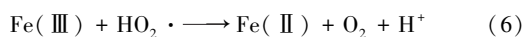
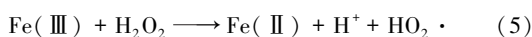
由图 6 可知, 前 30 s Fe(VI) 反应阶段的反应速率变化不大, 但加入叔丁醇后, 间甲酚的降解率由 67.33% 降低至 50.19%, 这是因为 Fe(VI) 氧化法中起重要作用的为中间高价态铁及活性氧自由基(如 ·OH), 此时溶液中过量的叔丁醇会中断 Fe(VI) 的自由基链反应并消耗 ·OH, 从而降低间甲酚的降解效果, 然而中间高价态铁仍然发挥着重要的氧化作用<sup>[32]</sup>; 在后续联合体系反应阶段, 间甲酚的最终去

除率明显降低,仅有 63.90%。这是因为此阶段起主要作用的·OH 被过量的叔丁醇消耗,不能对间甲酚进行进一步氧化降解。

## 2.7 讨论

Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系能够快速高效的对间甲酚达到 100% 的去除效果,并提高了对间甲酚的矿化度,这对实际焦化废水的处理工艺具有一定的价值。研究表明,单独 Fe(VI) 氧化间甲酚在 14℃、pH=9、间甲酚与 Fe(VI) 物质的量比为 1:8 的条件下<sup>[19]</sup>,反应 180 s 后间甲酚的去除率达到 91.84%。石忠涛等<sup>[33]</sup> 的研究表明,单独 Fenton 法氧化间甲酚,当 pH=4、 $n(\text{H}_2\text{O}_2):n(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=10:1$  的条件下,反应 120 min 内,100 mg/L 间甲酚废水的 COD 去除率达到 85.46%。可见,Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系对间甲酚的氧化效果要明显优于其余 2 种方法。

在 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系氧化间甲酚过程中,未单独投加 Fe(II) 即可达到理想的降解效果。Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系前期 Fe(VI) 反应阶段的最终还原产物是 Fe(III),Fe(III) 会通过式(5)、式(6)的链式反应转换为 Fe(II),催化后续类 Fenton 反应的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生·OH,进而进一步降解间甲酚<sup>[20,34]</sup>。王艺霏<sup>[35]</sup> 的研究表明,是否投加 FeSO<sub>4</sub> 对 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解菲的效果影响不大,从经济角度出发没有必要再次投加 Fe(II)。



## 3 结论

(1) 通过单因素实验并结合经济成本因素,得到 Fe(VI)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系降解间甲酚的最佳条件为:Fe(VI) 和间甲酚的物质的量比为 5:1、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 40 mmol/L、pH=4、温度为 25℃,反应 16.5 min 后间甲酚的降解率可达到 100%。

(2) 通过对反应过程中 TOC 变化监测可知,后续类 Fenton 反应阶段能将 Fe(VI) 降解间甲酚产生的中间产物进行进一步氧化降解,提高整体反应的矿化率,最终矿化度为 35.47%。

(3) 由羟基自由基掩蔽实验可知,Fe(VI) 氧化 MC 阶段,起氧化作用的主要为中间高价态铁。后期类 Fenton 氧化阶段,反应符合准一级动力学模型,反应速率常数  $k=0.35832$ ,·OH 起主要作用。

## 参考文献

[1] Wang W, Kannan K. Inventory, loading and discharge of synthetic

phenolic antioxidants and their metabolites in wastewater treatment plants[J]. Water Research, 2018, 129: 413-418.

[2] Shihai D, Lakshmi J, Qinaing C, et al. FeO<sub>x</sub>@GAC catalyzed microbubble ozonation coupled with biological process for industrial phenolic wastewater treatment: Catalytic performance, biological process screening and microbial characteristics[J]. Water Research, 2021, 190: 116687.

[3] Amina O, Sara M, P.S K, et al. Agricultural waste materials for adsorptive removal of phenols, chromium(VI) and cadmium(II) from wastewater: A review[J]. Environmental Research, 2022, 204: 111916-111916.

[4] 马健伟,任淑鹏,初阳,等.高级氧化技术处理含酚废水的研究进展[J].当代化工,2018,47(6):1275-1278.

[5] 王莹,陈虎,王衍旺,等.生物法处理酚类废水的研究进展[J].现代化工,2017,37(3):58-62.

[6] 张云鹤,梅荣武,张宇,等.高盐含酚废水生物处理技术的研究进展及应用前景[J].环境工程,2018,36(5):11-15,83.

[7] Mahgoub S, Abdelbasit H, Abdelfattah H. Removal of phenol and zinc by Candida isolated from wastewater for integrated biological treatment[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 53(12): 3381-3387.

[8] Zhang J, Zhu L, Shi Z, et al. Rapid removal of organic pollutants by activation sulfite with ferrate[J]. Chemosphere, 2017, 186: 576-579.

[9] 王伟.厌氧强化工艺处理煤制气废水中酚类化合物效能的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.

[10] Peings V, Frayret J, Pigot T. Mechanism for the oxidation of phenol by sulfatoferrate(VI): Comparison with various oxidants[J]. Journal of Environmental Management, 2015, 157: 287-296.

[11] Guan W, Xie Z, Zhang J, et al. Preparation and aromatic hydrocarbon removal performance of potassium ferrate[J]. Journal of Spectroscopy, 2014, 2014: 171484.

[12] Gong H, Chu W, Xu K, et al. Efficient degradation, mineralization and toxicity reduction of sulfamethoxazole under photo-activation of peroxymonosulfate by ferrate(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124084.

[13] Chen J, Qi Y, Pan X, et al. Mechanistic insights into the reactivity of Ferrate(VI) with phenolic compounds and the formation of coupling products[J]. Water Research, 2019, 158: 338-349.

[14] Han Q, Dong W, Wang H, et al. Effects of coexisting anions on decolorization of azo dye X-3B by ferrate(VI) and a comparative study between ferrate(VI) and potassium permanganate[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 108: 74-82.

[15] Hugo O V, Nissim G D, Orlando G R, et al. Electro-Fenton treatment of real pharmaceutical wastewater paired with a BDD anode: Reaction mechanisms and respective contribution of homogeneous and heterogeneous OH[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126524.

[16] Li Y N, Duan Z H, Wang Y F, et al. Preliminary treatment of phenanthrene in coking wastewater by a combined potassium ferrate

- and Fenton process[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16(8): 4483-4492.
- [17] 李亚男, 王乐心, 杨帆, 等. Fe(VI)/Fenton 联合体系氧化降解菲的路径及机理[J]. *环境科学学报*, 2021, 41(8): 3175-3184.
- [18] Brillas E, Garcia-Segura S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 237: 116337.
- [19] 张静, 李亚男, 王乐心, 等. 高铁酸钾氧化降解间甲酚的动力学分析[J]. *工业水处理*, 2020, 40(3): 73-77.
- [20] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理[J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 981-999.
- [21] Pi Y, Feng J, Song M, *et al.* Degradation potential of ofloxacin and its resulting transformation products during Fenton oxidation process[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(21): 2618-2624.
- [22] Benitez F J, Acero J L, Real F J, *et al.* The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions[J]. *Water Research*, 2001, 35(5): 1338-1343.
- [23] Ahmadzadeh S, Dolatabadi M. Removal of acetaminophen from hospital wastewater using electro-Fenton process[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2018, 77(2): 1-11.
- [24] Guan W, Zhang B, Tian S, *et al.* The synergism between electro-Fenton and electrocoagulation process to remove Cu-EDTA[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 252-257.
- [25] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. *环境科学*, 2000, (3): 93-96.
- [26] 肖鹏飞, 孙丽军, 李玉文. Fenton 试剂氧化去除土壤洗脱液中 DDTs 的研究[J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(10): 9-13, 9.
- [27] Zhang P, Zhang G, Dong J, *et al.* Bisphenol A oxidative removal by ferrate (Fe(VI)) under a weak acidic condition[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 84: 46-51.
- [28] Velo-Gala I, López-Peñalver J J, Sánchez-Polo M, *et al.* Comparative study of oxidative degradation of sodium diatrizoate in aqueous solution by  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2/Fe^{3+}$ , Fe(VI) and UV,  $H_2O_2/UV$ ,  $K_2S_2O_8/UV$ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241: 504-512.
- [29] Zhang M H, Dong H, Zhao L, *et al.* A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 670: 110-121.
- [30] Kavitha V, Palanivelu K. Destruction of cresols by Fenton oxidation process[J]. *Water Research*, 2005, 39(13): 3062-3072.
- [31] 王森, 于杨, 卫皇墨, 等. Fe-Mn/AC 催化湿式过氧化氢氧化间甲酚[J]. *环境化学*, 2015, 34(4): 678-684.
- [32] K S V, Radek Z, S V R. Ferrates: greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 48(2): 182-191.
- [33] 石忠涛, 吴昌永, 张欣, 等. Fenton 氧化处理酚类废水及其动力学研究[J]. *工业水处理*, 2012, 32(7): 25-28.
- [34] Cheng S A, Fung W K, Chan K Y, *et al.* Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water[J]. *Chemosphere*, 2003, 52(10): 1797-1805.
- [35] 王艺霏. 高铁酸盐-Fenton 联合氧化法对焦化废水的处理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017. ■
- (上接第 193 页)
- [12] Zhang Qiuju, Ju Minggang, Chen Liang, *et al.* Differential permeability of proton isotopes through graphene and graphene analogue monolayer[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2016, 7(17): 3395.
- [13] Niranjil Thilini Ekanayake, Jingsong Huang, Jacek Jakowski, *et al.* Relevance of the nuclear quantum effects on the proton/deuteron transmission through hexagonal boron nitride and graphene monolayers[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(43): 24335-24344.
- [14] 付文博. 二维材料分离氢同位素的第一性原理研究[D]. 北京: 中国工程物理研究院, 2020.
- [15] Yun Wang, Ken S Chen, Jeffrey Mishler, *et al.* A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(4): 981-1007.
- [16] 刘佳煜, 李华, 秦来来, 等. 固体聚合物电解质浓缩系统的性能研究[J]. *核技术*, 2018, 41(4): 59-64.
- [17] 王盼. PEM 水电解研究[D]. 天津: 天津大学, 2013.
- [18] 邹浩斌. 固体聚合物电解质水电解池及其膜电极的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [19] 魏一聪. 高效的电解水制氢技术实验研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2019.
- [20] Sukang Bae, Hyeonkeun Kim, Youngkin Lee, *et al.* Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, 5(8): 574-578.
- [21] Saito M. Enrichment reliability of solid polymer electrolysis for tritium water analysis[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2008, 275(2): 407-410.
- [22] 张妮, 刘惠玲, 李君敬, 等. 用于燃料电池的磺化聚芳醚磺质子交换膜材料的直接合成与性能研究[J]. *高分子学报*, 2009, (4): 375-380.
- [23] 丁亮. 强化氢氧根传递的碱性燃料电池阴离子交换膜的设计和制备[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [24] Hao Yufeng, Wang Yingying, Wang Lei, *et al.* Probing layer number and stacking order of few-layer graphene by Raman spectroscopy[J]. *Small*, 2010, 6(2): 195-200.
- [25] 吴娟霞, 徐华, 张锦. 拉曼光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. *化学学报*, 2014, 72(3): 301-318.
- [26] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308-1308.
- [27] 周远鹏, 汪称意, 陶正旺, 等. 一类低溶胀率磺化聚芳醚磺质子交换膜材料的制备及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(12): 22-29. ■