

# 过二硫酸钠活化技术的研究

王奎涛, 邵永, 肖蕾, 吴云霞, 王昆亭, 张钊, 王建勋

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北省药用分子化学重点实验室,  
河北省药物化工工程技术研究中心, 河北石家庄 050018)

**摘要:**通过同时加入 Fe(II) 与 Cu(II) 复合活化过硫酸钠, 以亚甲基蓝为氧化降解目标, 分别考察  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的浓度、初始 pH、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  浓度、反应时间 4 个因素对降解效果的影响。以亚甲基蓝的降解率、处理成本等为考察目标, 试验表明, 在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的浓度为 84.0 mmol/L, 初始 pH 为 2.5,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  浓度分别为 1.0、0.4 mmol/L, 反应时间为 30 min 的条件下, 降解率达 93%。分子探针竞争实验表明体系中产生了硫酸根自由基。

**关键词:**过二硫酸盐; Fe(II); Cu(II); 亚甲基蓝; 氧化降解

中图分类号: TQ09

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0086-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.12.021

## Study on activation technology of sodium peroxydisulfate

WANG Kui-tao, SHAO Yong, XIAO Lei, WU Yun-xia, WANG Kun-ting,  
ZHANG Zhao, WANG Jian-xun

(Department of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Hebei University of Science and Technology,  
Key Laboratory of Medicinal Molecular Chemistry in Hebei Province, Hebei Research Center of Pharmaceutical and  
Chemical Engineering, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** With methylene blue as the oxidative degradation compound, the effects of the concentration of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , the initial pH, the concentration of  $\text{Fe}^{2+}$ , the concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  and the reaction time on the degradation efficiency are investigated by the simultaneous addition of Fe(II) and Cu(II) to activate sodium peroxydisulfate. Taking the degradation rate of methylene blue and treatment cost as the target, the optimal degradation conditions are shown as follows: 84.0 mmol/L of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 2.5 of initial pH, 1.0 mmol/L and 0.4 mmol/L of the concentrations of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  concentration, respectively, 30 minutes of reaction time. Under the optimal condition, the degradation rate of methylene blue can reach 93%. The molecular probe competition experiments showed that the system produced sulfate radicals.

**Key words:** peroxodisulfate; Fe(II); Cu(II); methylene blue; oxidative degradation

随着工业的快速发展,我国乃至全球的废水排放量不断增长<sup>[1-2]</sup>,尤其是印染工业中的有机废水的排放危害巨大<sup>[3]</sup>。因为废水中的有机物种类繁多、不易降解<sup>[4]</sup>,所以有机废水的处理显得尤为重要。目前有机废水的处理方法有物化法、生物法、联用技术法<sup>[5-11]</sup>。物理法处理费用高,适合范围窄,易导致二次污染,不能将污染物彻底消除<sup>[12]</sup>;生物处理法中菌体不稳定,作用时间长,占地面积大,受季节、气温、光照等外界环境影响大<sup>[9-11]</sup>;为达到经济、高效、环境友好的目的,将多种水处理技术联合应用,称为联用技术。联用技术要求各个技术相互衔接且工艺娴熟。目前该处理技术尚不成熟,有待完善和提高。

近几年来,过硫酸盐高级氧化技术应用于印染有机废水中并引起科研工作者的关注。过硫酸盐在光、热、过渡金属离子等条件下,分子中的  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  可活化产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,其氧化还原电位为 2.5 ~ 3.1 V,理

论上可降解大部分有机污染物<sup>[13]</sup>。过硫酸盐的氧化技术在当今日益剧增的有机废水的排放中具有很好的发展前景<sup>[14]</sup>。但是该技术受到多方面的影响,主要包括过硫酸盐的用量、待降解废液的酸碱性、用于活化过硫酸盐的过渡金属种类及其添加量<sup>[15-20]</sup>、反应时间等,因此,笔者采用 Fe(II) 与 Cu(II) 复合活化过硫酸钠,有利于更好地活化过硫酸钠,释放更多的硫酸根自由基去降解氧化印染有机物,从而能够提高过硫酸钠的利用率。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品

过硫酸钠,分析纯,天津市永大化学试剂开发中心生产;硫酸亚铁,分析纯,天津市永大化学试剂开发中心生产;硫酸铜,分析纯,天津市登封化学品有限公司生产;硫酸,分析纯,石家庄市华迪化工工贸有限公司生产;氢氧化钠,分析纯,天津市标准科技

发展有限公司生产;亚甲基蓝,分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产。

## 1.2 主要仪器

分析天平,AL204型,梅特勒-托利多公司生产;紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司生产;恒温水浴锅,江苏金坛市宏华仪器厂生产;PHS-3C型酸度计,上海精密科学仪器有限公司生产。

## 1.3 模拟有机废水的制备

模拟采用亚甲基蓝溶液替代印染有机废水;即称取0.5000 g(精确到0.0005 g)亚甲基蓝粉末放入烧杯中,加入一定量的去离子水溶解,然后在500 mL容量瓶中定容,即1.0 g/L,待用(用去离子水是为了去除水中离子的干扰)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对亚甲基蓝降解率的影响因素

#### 2.1.1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量对亚甲基蓝降解率的影响

活化过硫酸钠对于降解亚甲基蓝受多方面的影响。经过查阅文献和实验数据等发现, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的用量的影响居首位<sup>[21]</sup>。下面讨论过硫酸钠投加量对亚甲基蓝氧化降解的影响。

实验条件:移取10 mL亚甲基蓝溶液于250 mL锥形瓶中,加入100 mL去离子水,用稀硫酸和氢氧化钠溶液粗调其pH为7.0;设定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 的摩尔比为1:1:1;模拟反应温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。迅速加入过硫酸钠、硫酸亚铁和硫酸铜,反应时间为60 min。观察并用紫外分光光度计测定其吸光度,过硫酸钠的质量对亚甲基蓝降解效果的影响如图1所示。

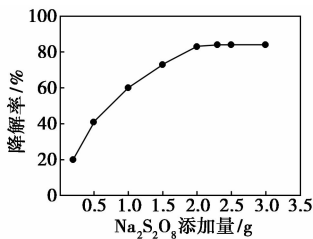


图1  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  质量对亚甲基蓝降解的影响

由图1可以看出,随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 质量的增加,降解率逐渐增大,当过硫酸钠的质量大于2.0 g时,降解率增长趋势减缓。有研究显示当过硫酸钠浓度过高时,瞬间产生的大量的硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )会彼此湮灭、淬灭,浪费大量的铁盐和过硫酸盐,降低硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )利用率。所以加入较高浓度

的过硫酸钠,并不能显著的提高降解效率<sup>[22]</sup>,甚至会降低亚甲基蓝的降解率。考虑到降解效率及成本等问题,选择 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 质量为2.0 g,即84.0 mmol/L。

#### 2.1.2 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 添加量

亚铁离子、铜离子能够活化过硫酸钠产生硫酸根自由基氧化降解亚甲基蓝。但过多的 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 会消耗硫酸根自由基导致氧化降解作用减弱。所以硫酸亚铁、硫酸铜的添加量很重要。

同样实验条件下观察并用紫外分光光度计测定吸光度,测得亚甲基蓝的降解率如图2所示。

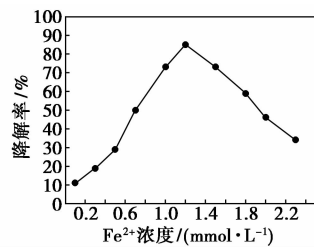


图2  $\text{Fe}^{2+}$  初始浓度对亚甲基蓝降解的影响

由图2可知,亚甲基蓝降解率与 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度有很大的关系, $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为1.2 mmol/L时降解效率最高,可达到85%左右。因此从经济等多方面因素考虑, $\text{Fe}^{2+}$ 初始浓度定为1.2 mmol/L。

在 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为1.2 mmol/L的条件下,采用同样的方法探索 $\text{Cu}^{2+}$ 初始浓度对亚甲基蓝降解率的影响,结果如图3所示。

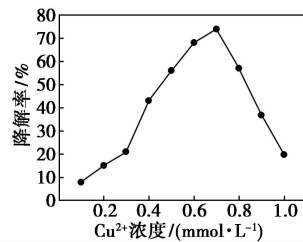


图3  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度对亚甲基蓝降解的影响

由图3可知,亚甲基蓝降解率与 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度也有很大的关系,当 $\text{Cu}^{2+}$ 初始浓度为0.7 mmol/L时亚甲基蓝降解效果较好,降解率达到74%左右。因此,从经济等多方面因素考虑, $\text{Cu}^{2+}$ 初始浓度定为0.7 mmol/L。

当单独用 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 活化过硫酸钠时,最佳初始浓度分别为1.2 mmol/L和0.7 mmol/L,现在探讨当 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 复合活化过硫酸钠时的最佳浓度。实验过程中发现 $\text{Fe}^{2+}$ 影响最大,并且 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为1.0 mmol/L时与 $\text{Cu}^{2+}$ 复合活化过硫酸钠降解亚甲基蓝效果最好。故固定 $\text{Fe}^{2+}$ 浓度为1.0 mmol/L。

同样实验条件下,  $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度在 0 ~ 1.0 mmol/L 范围内变化, 观察并用紫外分光光度计测定吸光度, 亚甲基蓝的降解率如图 4 所示

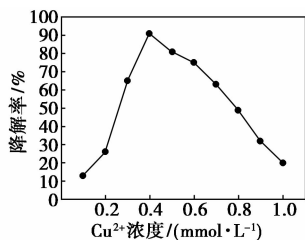


图 4  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  复合活化对亚甲基蓝降解率的影响

较高或较低  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度都不利于亚甲基蓝降解。当  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度分别为 1.0、0.4 mmol/L 时, 染料去除率维持在 91% 左右, 略有波动但变化幅度较小, 且随着  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的增加, 会有絮凝物产生。原因在于: ①由于过多的  $\text{Fe}^{2+}$  消耗硫酸根自由基而被氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 导致氧化降解染料的能力下降。② $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  进一步过量, 反应体系在短时间内大量分解产生硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ), 相对染料废水中污染物出现富余的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  发生竞争性反应, 同时高浓度的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  会发生自我淬灭反应, 从而导致硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) 的有效利用率明显降低, 因而染料去除率下降。由此可知, 适量的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  可促进亚甲基蓝降解,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  过量会抑制亚甲基蓝降解, 此结论与文献[23-24]中的报道相符。所以控制合适的  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度是过硫酸盐高级氧化技术的关键, 综合各因素确定  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度分别为 1.0、0.4 mmol/L。

### 2.1.3 初始 pH 对过硫酸钠降解亚甲基蓝的影响

经查阅文献可知,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  在 pH 为 2 ~ 7 时活化率最高, 因此设置同样实验条件, 观察并用紫外分光光度计测定吸光度, 初始 pH 对亚甲基蓝的降解效果如图 5 所示。

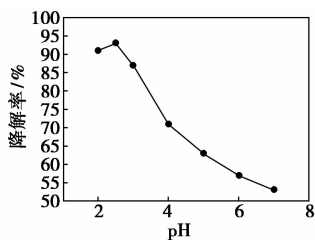


图 5 初始 pH 对亚甲基蓝降解的影响

由图 5 可以看出, 随着初始 pH 的升高, 亚甲基

蓝的降解率先升高后逐渐降低。其原因是: ①随着初始 pH 的升高, 溶液偏碱性, 会产生  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀, 相应地亚铁离子、铜离子减少, 活化产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  也减少, 氧化能力降低。②pH 越高, 过硫酸钠的分解速率加快, 产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  摄取 OH 产生抑制反应<sup>[25]</sup>, 而在过硫酸钠反应系统中生成大量的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 随着 pH 升高产生大量  $\text{OH}^-$ , 生成大量  $\text{OH}^{\cdot}$  氧化能力比  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  要弱, 并且消耗  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 所以过硫酸钠对亚甲基蓝的降解率降低。但 pH 过低同样对反应有不利影响, 原因是: 低 pH 条件下, 过硫酸盐受酸催化加速  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  生成<sup>[26]</sup>, 导致自由基浓度过高,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  浓度较高时,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  相互反应自由基淬灭, 导致过硫酸盐与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  利用率降低。实验结果与反应机理基本吻合, 因此 pH 较高或较低均不利于反应进行, 但整体考虑酸性环境更利于过硫酸盐氧化降解有机物, 最佳初始 pH 确定为 2.5。

### 2.1.4 反应时间对于亚甲基蓝降解的影响

反应时间是影响降解率的一个重要因素。在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的浓度为 84.0 mmol/L,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度分别为 1.0、0.4 mmol/L, 初始 pH 为 2.5, 模拟反应温度为  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$  的条件下, 观察并用紫外分光光度计测定吸光度, 不同时间段内亚甲基蓝的降解率如图 6 所示。

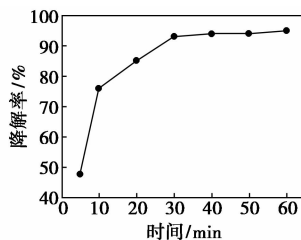


图 6 时间对亚甲基蓝降解的影响

由图 6 可以看出, 在反应开始的前 20 min 内亚甲基蓝的降解率迅速增加, 随后增加速度减缓。30 min 后基本保持不变。说明  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  活化过硫酸钠降解亚甲基蓝的反应中, 30 min 已经完成降解, 再多延长时间对降解效果增加不明显。在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的浓度为 84.0 mmol/L,  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  初始浓度分别为 1.0、0.4 mmol/L, 初始 pH 为 2.5 的条件下, 降解时间选择 30 min, 此时, 降解率可达 93% 左右。

## 2.2 降解机理探讨

硫酸亚铁和硫酸铜复合活化过硫酸盐产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  可与水分子反应生成部分  $\text{OH}^{\cdot}$  自由基, 氧化过程是  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\text{OH}^{\cdot}$  共同起作用<sup>[27]</sup>。研究表明, 叔丁醇、乙醇可捕获  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\text{OH}^{\cdot}$ , 证明  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  存在, 采用

Mulle 等<sup>[28-29]</sup>的方法,利用不同淬灭剂和不同自由基的反应速率的差异证明  $\text{SO}_4 \cdot^-$  存在。

在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的浓度为 84.0 mmol/L,  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  浓度分别为 1.0、0.4 mmol/L, 初始 pH = 2.5, 反应时间为 30 min 的条件下,以 1 000/1 (醇/氧化剂) 的摩尔比分别加入过量叔丁醇、乙醇后,对亚甲基蓝降解率的影响如表 1 所示。

表 1 加入叔丁醇、乙醇对亚甲基蓝降解率的影响

反应时间/ min	降解率/%		
	不加淬灭剂	加乙醇	加叔丁醇
5	48.00	2.56	17.11
10	78.00	5.02	24.65
20	85.00	5.41	25.31
30	93.00	6.20	26.58

由表 1 可知,当加入叔丁醇、乙醇分别作为  $\text{SO}_4 \cdot^-$  和  $\text{OH} \cdot$  淬灭剂以后,活化过硫酸钠法对亚甲基蓝降解率显著降低。加入叔丁醇后,与不加淬灭剂相比,亚甲基蓝降解率明显降低,表明体系中有  $\text{OH} \cdot$  生成;加入乙醇后,亚甲基蓝降解率降低不仅明显,而且低于加入叔丁醇后的降解率,表明体系中有  $\text{SO}_4 \cdot^-$  存在。说明硫酸亚铁和硫酸铜复合活化过硫酸钠时,产生了硫酸根自由基。

### 3 结论

利用  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Cu}(\text{II})$  共同活化过硫酸钠对次甲基蓝氧化降解效果的影响,实验结果表明,  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Cu}(\text{II})$  氧化降解次甲基蓝降解率及反应速率比单纯过硫酸钠氧化降解次甲基蓝效果更显著。

(1) 随着体系中  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Cu}(\text{II})$  浓度的增加,对单过硫酸氢钾复合盐的活化效果越好,次甲基蓝的降解程度更显著,但过高浓度的  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Cu}(\text{II})$  并不能使得活化效果持续加强。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度为 84.0 mmol/L, 初始 pH 为 2.5,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度分别为 1.0、0.4 mmol/L 时,降解率达到 91%。

(2) 其他条件一定时,升高温度有利于  $\text{Fe}(\text{II})/\text{PMS}$  降解次甲基蓝。根据实验条件,所选择合适的温度为  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

(3) 其他条件一定时,酸性条件有利于次甲基蓝的降解。当 pH 为 2.5 时,在 30 min 内,次甲基蓝降解率最高,达到 93%。

### 参考文献

[1] 中华人民共和国水利部. 中华人民共和国水利部公报, 2011 年

第四期,北京:水利部公报编辑部,2011.

- [2] 中华人民共和国环保部. 全国环境统计年报(2010),北京:中国环境出版社,2010.
- [3] 韩晓芳,陈春华. 染料化工废水处理技术及应用[J]. 环境科学与管理,2010,35(9):70-73.
- [4] 丁绍兰,李郑坤,王睿. 染料废水处理技术综述[J]. 水资源保护,2010,26(3):73-78.
- [5] 王慧,周月霞,柏仕杰,等. 染料废水生物法处理技术的研究进展[J]. 厦门大学学报,2008,47(2):286-290.
- [6] 陈跃. 染料废水处理技术及研究趋势[J]. 黄石理工学院学报,2011,27(1):8-14.
- [7] 岳治杰,杨佳财. 染料废水处理技术现状与发展[J]. 环境科学与管理,2012,37(7):96-99.
- [8] 任南琪,周显娇,郭婉茜,等. 染料废水处理技术研究进展[J]. 化工学报,2013,64(1):84-94.
- [9] 刘元臣,闫侃,薛珊. 印染废水处理综述[J]. 染整技术,2014,36(7):8-12.
- [10] 陈文华,李刚,许方程,等. 染料废水污染现状及处理方法研究进展[J]. 浙江农业科学,2014,(2):264-269.
- [11] Ali M, Asim T, Khan A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater [J]. Journal of Environmental Management, 2012, 113: 170-183.
- [12] Liu Yang, Guo Hongguang, Zhang Yongli, et al. Activation of peroxydisulfate by  $\text{BiVO}_4$  under visible light for degradation of Rhodamine B [J]. Chemical Physics Letters, 2016, 653: 101-107.
- [13] 杨世迎,杨鑫,王萍,等. 过硫酸盐高级氧化技术的活化方法研究进展[J]. 现代化工,2009,29(4):13-19.
- [14] 杨世迎,陈友媛,胥慧真,等. 过硫酸盐活化高级氧化新技术[J]. 化学进展,2008,(9):1433-1437.
- [15] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE: II. Activated by chelated ferrous ion [J]. Chemo-sphere, 2004, 55: 1225-1233.
- [16] Hitoshi Kubota, Yayoi Hariya, Shin-ichi Kuroda, et al. Effect of photoirradiation on potassium persulfate-surface oxidation of low-density polyethylene [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 72: 223-227.
- [17] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 2383-2388.
- [18] 郑伟,张金凤,王联红,等. 柠檬酸- $\text{Fe}(\text{II})/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  对敌草隆降解的研究 [J]. 环境化学, 2008, 27(1): 19-22.
- [19] Hisao Hori, Ari Yamamoto, Kazuhide Koike. Persulfate-induced photochemical decomposition of a fluorotelomer unsaturated carboxylic acid in water [J]. Water Research, 2007, 41: 2962-2968.
- [20] Yang S Y, Wang P, Yang X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxydisulfate and hydrogen peroxide [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179: 552-558.

## 1.2 试剂

环氧乙烷,质量分数 >99.5%,扬子石化生产;苯甲酸甲酯、九水合硝酸铝、六水合氯化镁、50%硝酸锰溶液、氢氧化钾、碳酸钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

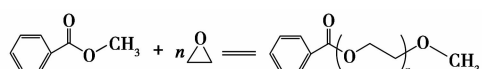
## 1.3 催化剂的制备

将一定摩尔比的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  以及  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  用去离子水配制成质量分数为 20% 的混合盐溶液,在 300 r/min 的搅拌速率下将配制好的  $\text{KOH}-\text{K}_2\text{CO}_3$  沉淀剂快速加入到混合盐溶液中,待混合盐溶液完全变为沉淀后,于 70℃ 晶化一定时间,过滤出沉淀物并用去离子水将沉淀物上附着的可溶性盐反复洗涤除去,于 100℃ 烘干直至恒重,并置于马弗炉中 400℃ 高温焙烧制得三金属复合氧化物催化剂。

## 1.4 乙二醇甲醚苯甲酸酯的合成

在 2 L 的高压反应釜中加入一定量的催化剂以及苯甲酸甲酯,用  $\text{N}_2$  置换出釜内空气,置换 3 次;反应釜温度达到设定的反应温度后,缓慢通入一定量的环氧乙烷,控制釜内压力为 0.30 ~ 0.40 MPa;环氧乙烷通料结束后,继续维持在设定温度反应,直至釜内压力在 30 min 内保持不变,开始降温出料,得到乙二醇甲醚苯甲酸酯(EGMB)粗产品。

主反应方程式如下:



式中: $n=1$  为乙二醇甲醚苯甲酸酯(EGMB); $n=2$  为二乙二醇甲醚苯甲酸酯(DEGMB); $n=3$  为三乙二醇甲醚苯甲酸酯(TEGMB)。

## 1.5 分析测试

定量分析:采用气相色谱面积归一化法测定乙二醇甲醚苯甲酸酯粗产品中各组分的含量。色谱条

件:SE-54 毛细管色谱柱( $\phi 0.32 \text{ mm} \times 30 \text{ m} \times 0.4 \mu\text{m}$ ),FID 检测器,载气为  $\text{N}_2$ ;柱温采用程序升温,初温为 150℃,升温速率为 15℃/min,终温为 260℃,保持 20 min;气化室温度为 280℃,检测器温度为 270℃,柱前压为 0.06 MPa。

定性分析:红外光谱分析采用溴化钾压片法;采用扫描电镜对催化剂进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产品及催化剂表征

乙二醇甲醚苯甲酸酯的红外谱图如图 1 所示。

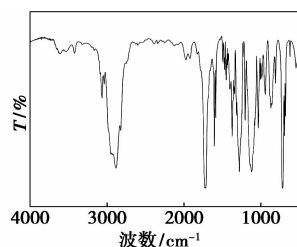


图 1 乙二醇甲醚苯甲酸酯红外谱图

由图 1 可知,3066.4  $\text{cm}^{-1}$  为苯环 C—H 伸缩振动特征峰;1729.2  $\text{cm}^{-1}$  为酯羰基 C=O 的伸缩振动特征峰;2952 ~ 2886  $\text{cm}^{-1}$  为饱和 C—H 的伸缩振动峰;1590.3、1490.7  $\text{cm}^{-1}$  为苯环 C=C 双键伸缩振动特征峰;1009.5、1136.9、1279.0  $\text{cm}^{-1}$  为 C—O 伸缩振动特征峰;679.1、746.8  $\text{cm}^{-1}$  为单取代苯环 C—H 面外变形振动特征峰。以上结果与乙二醇甲醚苯甲酸酯的红外光谱标准谱图一致。

镁铝摩尔比为 1,不同锰摩尔比的 Mn—Mg—Al 复合氧化物的 SEM 表征图如图 2 所示。由图 2 可以看出,镁铝复合氧化物中不添加锰元素时,催化剂表面为块状结构,颗粒较大; $n(\text{Mn}^{2+})/n(\text{Mg}^{2+}) = 0.04$  时,催化剂表面粒径变小,晶粒尺寸均匀、

dation of TCE at ambient temperatures [J]. *Chemosphere*, 2007, (66):106-119.

[26] Liang C J, Huang C, Chen Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX Contamination [J]. *Water Research*, 2008, 42:4091-4100.

[27] 谢晓芳. 基于过硫酸盐活化硫酸自由基高级氧化技术降解废水中苯胺的研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.

[28] Muller J G, Hickerson R P, Perez R J, et al. DNA damage from sulfite autoxidation catalyzed by a nickel(0) peptide [J]. *J Am Chem Soc*, 1997, 119(7):1501-1506.

[29] Stemmler A J, Burrows C J, Guanine V S. Deoxyribose damage in DNA oxidation mediated by vanadium(0) and vanadi(565um(0) complexes [J]. *Biol Inorg Chem*, 2001, (6):100-106. ■

(上接第 89 页)

[21] Xu X R, Li X. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion [J]. *Separation and Purification Technology*, 2010, 72:105-111.

[22] 高焕芳. 过硫酸钠高级氧化降解水体 2,4-二甲基苯酚 [D]. 吉林:吉林大学,2013.

[23] Hisao Hori, Misako Murayama, Naoko Inoue, et al. Efficient mineralization of hydroperfluorocarboxylic acids with persulfate in hot water [J]. *Catalysis Today*, 2010, 151:131-136.

[24] Huang K C, Richard A Couttenye, George E Hoag. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) [J]. *Chemosphere*, 2002, 49:413-420.

[25] Liang C J, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxi-