

# 铬磁铁矿催化异相Fenton法降解不同类型染料的对比研究

梁晓亮<sup>1,2</sup>, 何宏平<sup>1\*</sup>, 钟远红<sup>1,2</sup>, 袁鹏<sup>1</sup>, 朱建喜<sup>1</sup>

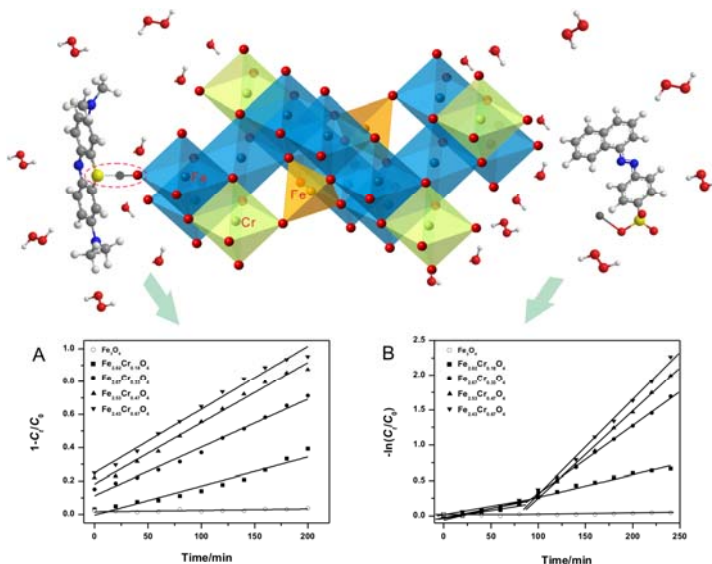
(1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

类质同象置换作用能显著增强磁铁矿的异相 Fenton 催化性能。目前, 相关的研究大多采用亚甲基蓝作为模拟污染物。由于亚甲基蓝是阳离子型染料, 而磁铁矿的零电荷点约为 6.8, 在中性条件下, 亚甲基蓝很容易吸附在磁铁矿表面上。因此, 在降解过程中, 很难区分亚甲基蓝的脱色是依靠吸附作用还是异相 Fenton 降解作用。同时, 亚甲基蓝在磁铁矿表面吸附作用的增强也显著加快其降解过程, 导致无法准确判断类质同象置换对磁铁矿 Fenton 催化性能的影响。此外, 对不同类型染料在此类反应中降解特征的对比研究也尚未有报道。

本研究选用由共沉淀硝酸盐氧化法制备的铬磁铁矿作为异相 Fenton 催化剂, 以亚甲基蓝(阳离子型染料)和酸性橙 II(阴离子型染料)为模拟污染物, 研究在溶液中性条件下, 铬磁铁矿对这 2 种染料的降解效率及其特征。

图 1 为中性条件下, 铬磁铁矿  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  对亚甲基蓝和酸性橙 II 异相 Fenton 降解过程的动力学拟合曲线。在加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  之前, 这 2 种染料的脱色主要依赖于它们在磁铁矿表面上的吸附。亚甲基蓝的吸附量随铬置换量的增加而增加(图 1A)。但对于酸性橙 II, 系列磁铁矿的吸附效果均不明显(图 1B)。



染料初始浓度 0.2 mmol/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度 80 mmol/L, 催化剂用量 1.0 g/L, 250 mL, pH=7.0, 25 °C

图 1 中性条件下, 亚甲基蓝 (A) 和酸性橙 II (B) 异相 Fenton 降解模型及动力学拟合

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 41172045)

作者简介: 梁晓亮, 男, 1984年生, 博士研究生, 矿物学专业. E-mail: liangxl@gig.ac.cn

\* 通讯作者, E-mail: hehp@gig.ac.cn

亚甲基蓝的降解过程为吸附在磁铁矿表面的亚甲基蓝和磁铁矿表面生成的羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 之间的反应, 遵循 Langmuir-Hinshelwood 机制, 降解动力学速率常数由亚甲基蓝在  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  上的吸附量, 以及磁铁矿表面的  $\cdot\text{OH}$  浓度决定, 符合零级动力学方程 (图 1A)。而酸性橙 II, 由于不能吸附在磁铁矿表面, 因此其降解过程主要遵循 Eley-Rideal 模型, 即溶液中的酸性橙 II 分子被磁铁矿表面生成的  $\cdot\text{OH}$  降解, 降解动力学速率常数由磁铁矿表面的  $\cdot\text{OH}$  浓度决定, 符合准一级动力学方程。随着铬含量的增加, 降解过程从符合准一级动力学方程向符合二段式准一级动力学方程转变 (图 1B)。由于磁铁矿表面的  $\cdot\text{OH}$  需要扩

散到溶液中降解酸性橙 II, 在第一阶段的扩散过程中,  $\cdot\text{OH}$  被浓度过高的  $\text{H}_2\text{O}_2$  猝灭, 导致  $\cdot\text{OH}$  浓度减少, 酸性橙 II 的降解速率下降。当过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  被部分消耗后,  $\text{H}_2\text{O}_2$  对  $\cdot\text{OH}$  的淬灭作用减弱,  $\cdot\text{OH}$  进入溶液并降解酸性橙 II 分子, 使降解速率加快, 形成第二个降解阶段。铬含量较低的磁铁矿, 其催化降解过程不显示二段式的特征, 这主要是因为它对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的催化能力本身不强, 导致  $\cdot\text{OH}$  的生成速率很低。亚甲基蓝降解过程的降解动力学速率常数变化与酸性橙 II 的相似, 只是在  $x < 0.3$  范围内有所差异, 这可能与这 2 种染料在磁铁矿表面上的吸附行为以及降解机制有关。

#### 参 考 文 献:

- Costa R C C, Lelis M F F, Oliveira L C A, et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on  $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (Fe, Co, Mn, Ni): The role of  $\text{M}^{2+}$  species on the reactivity towards  $\text{H}_2\text{O}_2$  reactions. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 129(1-3): 171-178.
- Liang X L, Zhong Y H, He H P, et al. The application of chromium substituted magnetite as heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191: 177-184.