

超声协同 Fenton 体系氧化降解废水中的 CCl_4

王 杨 段永华 张 军* 朱一明 米 刚

(河南科技大学化工与制药学院, 洛阳 471023)

摘 要 Fenton 深度氧化技术用于污染物的降解, 受到许多工艺条件的影响和制约, 针对不同体系寻求各影响因素最优化的科学配置关系, 具有重要的理论意义和应用价值。通过引入功率可调的超声波, 采用正交设计法科学优化实验方案, 详细考察了超声功率、 Fe^{2+} 浓度、 H_2O_2 浓度、温度和 pH 5 个因素对于 Fenton 体系氧化降解模拟污水体中四氯化碳(CCl_4)的影响规律, 判定了影响 CCl_4 降解效果各因素之间的主次关系, 确定了最优化的降解反应工艺条件, 同时基于优选的工艺参数, 验证了单一因素变化对降解效果的影响。结果显示: 超声波协同的 Fenton 体系, 同等条件下能够把 CCl_4 的降解率提高 26.96%; 协同降解 CCl_4 的优化反应条件为温度 303K、pH=3、 H_2O_2 浓度 20mmol/L、 Fe^{2+} 浓度 2.50mmol/L 及超声功率 300W。此条件下, 反应 45min 时, CCl_4 的降解率可达到 78.49%, 明显高于不加超声处理的对比实验效果; 该降解过程符合一级反应动力学特征, 表观活化能为 6.99kJ/mol。

关键词 超声协同, Fenton 体系, 四氯化碳, 降解

Ultrasound-synergized Fenton system used for oxidative degradation of simulated wastewater contained CCl_4

Wang Yang Duan Yonghua Zhang Jun Zhu Yiming Mi Gang

(School of Chemical Engineering and Pharmaceutics, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023)

Abstract As a kind of advanced oxidation technology, Fenton system, used for degradation of pollutants, could be influenced by various reaction factors, which requires systematically intensive study. By introducing power-adjustable ultrasonic wave, the variation of degradation of aqueous CCl_4 caused by the main factors (temperature, ultrasonic power, pH value, and $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ratio) were investigated on base of orthogonal design principle and related experimental arrangement, which concluded the primary and secondary relation for the factors, and ascertained the optimum reaction conditions. Also, under the optimum conditions, the single factor study verified the synergistic reinforcement of ultrasonic wave. The results suggested that the optimized parameters [$T=303\text{K}$, $\text{pH}=3$, $P=300\text{W}$, $c(\text{Fe}^{2+})=2.50\text{mmol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2)=20\text{mmol/L}$], which increased the degradation ratio of CCl_4 reached to 78.49% in 45min. Via chemical kinetic analysis, the degradation process could be estimated as first-order kinetic reaction with the apparent activation energy of 6.99kJ/mol.

Key words ultrasonic synergy, Fenton system, carbon tetrachloride, degradation

作为一种常用的工业原料, 四氯化碳(CCl_4)已在清洗剂、制冷剂和涂料等领域得到广泛应用^[1-3]。 CCl_4 具有易挥发、类脂物可溶的特点, 逸入环境的 CCl_4 可通过皮肤等途径被累积性吸收, 导致人体的不可逆伤害^[4-8]。 CCl_4 物性稳定、不易降解, 可对臭氧层等生态环境造成长期的持续性负面影响。要消减 CCl_4 的危害, 除了尽量减少其产销外, CCl_4 逸污

处理当属有效的除污方法^[9]。

化学法降解 CCl_4 , 使之转化为无害或宜用的其他化学品, 是目前广为接受、前景看好的处理方法^[10]。

Fenton 试剂是基于环境友好的氧化剂——过氧化氢(H_2O_2)而构建的高级氧化体系, 能够对许多污染物进行氧化降解, 具有设备简单、条件温和、速度较快、二次污染较小等显著特点^[11-13], 但该方法仍存

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21576073, 21076063); 河南省科技攻关计划项目(102102210170); 洛阳市科技攻关项目(1101030A); 洛阳市矿产资源化工重点实验室建设项目(1003016A)

作者简介: 王杨(1992-), 男, 硕士生, 研究方向为无机功能材料。

联系人: 张军(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事无机功能材料研究。

在影响因素多、氧化效果难以控制等工艺技术问题。超声波属于高频高能的电磁波,在溶液中可通过超声空化作用形成高温高压微区,激发自由基的产生,有助于促进氧化还原反应。将超声波与 Fenton 体系有效结合,相互促进,形成正向协同效应,可进一步改善传质效能、提升反应速率,进而强化难处理污染物的快速降除^[14]。在前期研究结果的基础上^[15],本研究应用正交设计优化原理,详细探讨了超声功率、H₂O₂ 和 Fe²⁺ 浓度、温度及 pH 等核心要素对水体中 CCl₄ 降解效果的影响,以期推动 CCl₄ 化学降除技术的快速发展。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CCl₄,纯度 99%;氢氧化钠(NaOH),纯度 96%;氯化亚铁(FeCl₂·4H₂O),纯度 99.7%;盐酸(HCl),纯度 36%;H₂O₂,纯度 30%,均为国产分析纯试剂。

气质联用仪(7890A-5975C 型),美国安捷伦公司;超声波发生器(BILON-650Y 型),上海比朗公司;恒温循环槽(DFY-5 型,控温精度±0.5℃),巩义市予华仪器公司;pH 计(PHS-25 型),上海精密仪器公司。

1.2 超声协同降解 CCl₄ 的正交试验设计

由亚铁离子(Fe²⁺)和 H₂O₂ 构成 Fenton 体系,通过超声协同作用,降解水溶液中的 CCl₄。反应过程中,影响 CCl₄ 降解效果的因素较多。根据各因素与水平的组合均衡原则,通过正交设计法优化研究方案,显然比单因素试验更为科学合理。为此,选取降解反应温度(*T*)、pH、H₂O₂ 浓度、Fe²⁺ 浓度和超声功率(*P*) 5 个因素,设置 4 个水平值,以 CCl₄ 降解率作为目标响应函数,构建了一个 5 因素 4 水平的优化实验方案(见表 1)。

表 1 CCl₄ 降解实验的因素-水平正交设计

水平	因素				
	<i>T</i> /K	pH	<i>c</i> (H ₂ O ₂)/ (mmol·L ⁻¹)	<i>c</i> (Fe ²⁺)/ (mmol·L ⁻¹)	<i>P</i> /W
1	283	2	20	1.0	200
2	293	3	30	1.5	250
3	303	4	40	2.0	300
4	313	5	50	2.5	350

1.3 超声协同降解 CCl₄ 的实验方法

室温下,用 CCl₄ 和 FeCl₂·4H₂O 分别配制质量

浓度为 20mg/L 的 CCl₄ 水溶液和 40mmol/L 的 Fe²⁺ 溶液。在 200mL 夹套玻璃反应器中依次加入适量的 Fe²⁺ 及 CCl₄ 水溶液,滴加 NaOH 或 HCl 调节其酸度,用酸度计精确测控 pH,然后加入相应量的 H₂O₂,用硅橡胶塞封口。将超声波探头、温度传感探针和取样针管穿过胶塞伸入液面,通过低温、恒温循环水调控温度。温度升至预定值时,启动超声波发生器,开始计时;反应至 5,15,25,35,45min 时分别取样,进行快速分析。采用气质联用仪结合 NIST08 图谱库,定性和定量分析样品中的 CCl₄ 含量。测试条件:毛细管色谱柱 HP-5MS(60mm×0.25mm×0.25μm);He 作载气,恒流量为 1mL/min;EI 为离子源,电子能量 70eV;进样温度 280℃,进样量 1.0μL;CCl₄ 的降解率(*Y_i*)可通过积分峰面积而获得。根据表 1 进行降解实验,获得了 16 组准确数据,结果列于表 2。*Y_i* 是 CCl₄ 降解前后的含量差与降解前 CCl₄ 含量的比值。

表 2 CCl₄ 降解反应的正交试验结果

实验号	因素					<i>Y_i</i>
	A	B	C	D	E	
1	(1)283	(1)2	(1)20	(1)1.0	(1)200	12.75
2	(1)283	(2)3	(2)30	(2)1.5	(2)250	14.78
3	(1)283	(3)4	(3)40	(3)2.0	(3)300	12.73
4	(1)283	(4)5	(4)50	(4)2.5	(4)350	16.02
5	(2)293	(1)2	(2)30	(3)2.0	(4)350	20.30
6	(2)293	(2)3	(1)20	(4)2.5	(3)300	39.11
7	(2)293	(3)4	(4)50	(1)1.0	(2)250	29.48
8	(2)293	(4)5	(3)40	(2)1.5	(1)200	25.68
9	(3)303	(1)2	(3)40	(4)2.5	(2)250	40.55
10	(3)303	(2)3	(4)50	(3)2.0	(1)200	41.18
11	(3)303	(3)4	(1)20	(2)1.5	(4)350	45.59
12	(3)303	(4)5	(2)30	(1)1.0	(3)300	41.76
13	(4)313	(1)2	(4)50	(2)1.5	(3)300	52.85
14	(4)313	(2)3	(3)40	(1)1.0	(4)350	56.80
15	(4)313	(3)4	(2)30	(4)2.5	(1)200	51.12
16	(4)313	(4)5	(1)20	(3)2.0	(2)250	51.84

注:A、B、C、D、E 分别代表反应温度、pH、H₂O₂ 浓度、Fe²⁺ 浓度和超声功率;各列中圆括号内的数字表示各因素的水平编号,如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 CCl₄ 降解反应正交试验结果分析

对正交试验结果进行极差分析,结果见表 3。

K_i 表示任一列水平号为 i (1, 2, 3 或 4) 时所对应的 CCl_4 降解率之和, 极差 R 可由 $\max\{K_1, K_2, K_3, K_4\} - \min\{K_1, K_2, K_3, K_4\}$ 计算得到。从表 3 可看出, 各极差值之间差异较大, 表明各因素对 CCl_4 降解率的作用明显有别, 极差 R 越大, 相应因素对试验结果的影响也就更为显著。根据正交优化原理, 可得到最优化的因素-水平组合方案: A_4 、 B_2 、 C_1 、 D_4 、 E_3 。亦即, 通过正交设计获得了最优反应条件: 温度 313K、 $\text{pH}=3$ 、 H_2O_2 浓度 20mmol/L、 Fe^{2+} 浓度 2.50mmol/L、超声功率 300W。考虑到 H_2O_2 对热不够稳定, 宜选用较低的温度, 因此最优的降解工艺条件为: 反应温度 303K、 $\text{pH}=3$ 、 H_2O_2 浓度 20mmol/L、 Fe^{2+} 浓度 2.50mmol/L、超声功率 300W。

表 3 CCl_4 降解反应正交试验的极差分析

水平	因素				
	A	B	C	D	E
K_1	56.28	126.45	149.29	140.70	131.73
K_2	114.57	151.87	127.87	138.90	136.65
K_3	168.99	138.92	135.76	126.05	146.36
K_4	212.61	135.21	139.53	146.80	138.71
R	156.33	25.42	21.42	20.75	15.63

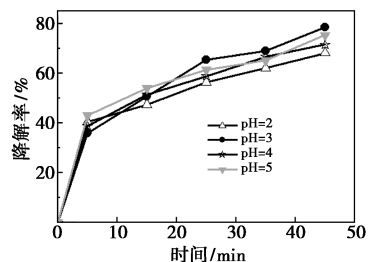
2.2 单一因素对 CCl_4 降解率的影响

在最优的反应条件下, 进行 45min 的降解反应, CCl_4 降解率为 78.49%。在最优条件的基础上, 还进行了有关超声处理的对比实验研究。结果表明: (1) 保持其他条件不变, 控制 $P=0$, 反应进行 45min 时, CCl_4 的降解率仅为 51.53%, 显然, 借助超声波的协同作用, 可使 Fenton 体系的氧化能力提升 26.96%; (2) 保持其他条件不变, 控制 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、 $c(\text{Fe}^{2+})$ 均为 0, 即不采用 Fenton 体系, 那么反应 45min 后, CCl_4 的降解率几乎为 0, 不产生降解。由此可知, 将超声波引入传统的 Fenton 体系, 确实可起到一定的协同、促进作用, 有利于增强 CCl_4 的降解效果。

如前所述, 基于正交优化试验的结果表明, 降解反应温度和溶液的 pH 对于 CCl_4 降解效果的影响最为显著。然而, 这两个条件均与 Fenton 试剂中的核心物质 H_2O_2 关系密切, 温度和 pH 的变化均可在很大程度上影响 H_2O_2 的作用发挥, 因此, 在优化条件的基础上, 有必要深入探索温度和 pH 的影响规律。

2.2.1 pH 变化对 CCl_4 降解率的影响

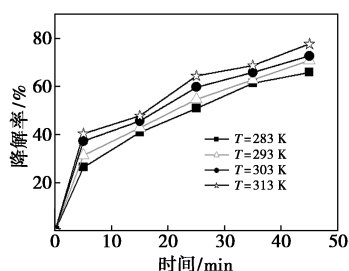
维持适宜的酸碱环境是保证 Fenton 体系发生氧化作用的前提条件, 因此科学调控 pH 非常必要^[16]。保持最优反应条件 [$P=300\text{W}$ 、 $T=303\text{K}$ 、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)=20\text{mmol/L}$ 、 $c(\text{Fe}^{2+})=2.50\text{mmol/L}$] 不变, 调整 pH , 不同 pH 条件下 CCl_4 的降解率见图 1。从图 1 可以清晰地看到: 反应初始阶段 (5min), $\text{pH}=3$ 时, CCl_4 降解率处于最低值 (35.94%), $\text{pH}=5$ 时则为最高 (43.10%), $\text{pH}=2$ 和 4 时, CCl_4 的降解率非常接近; 反应至 25min 时, $\text{pH}=3$ 的 CCl_4 降解率此时已跃升至最高 (65.41%), $\text{pH}=2$ 时的降解率变为最小 (56.45%), $\text{pH}=5$ 和 4 时, CCl_4 的降解率分别为 61.37% 和 58.91%; 继续反应至 45min, $\text{pH}=3$ 和 2 时, CCl_4 降解率分别升至 78.49% 和 68.19%, 仍属于最高和最低值, 而 $\text{pH}=5, 4$ 时, CCl_4 的降解率依然居中, 分别为 75.37% 和 71.54%。由此可见, 在反应初始阶段, 高 pH 有助于 CCl_4 降解, 而在反应后期, 维持低的 pH 则更为有利。可能原因在于, pH 的升高不仅会抑制 $\text{OH}^\cdot$ 的产生, 而且使 Fe^{2+} 形成氢氧化物沉淀, 致使 Fe^{2+} 浓度下降; 另一方面, pH 过低 (<3) 时, 溶液酸度偏高, 易导致 Fe^{2+} 被氧化, 也会在一定程度上阻碍 Fe^{2+} 催化作用的发挥。

图 1 不同 pH 条件下 CCl_4 的降解率

2.2.2 温度变化对 CCl_4 降解率的影响

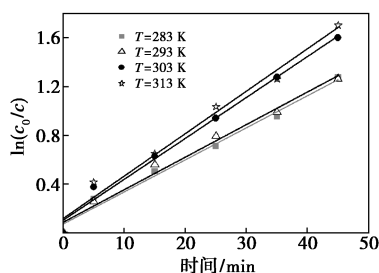
保持最优反应条件 [$\text{pH}=3$ 、 $c(\text{H}_2\text{O}_2)=20\text{mmol/L}$ 、 $c(\text{Fe}^{2+})=2.50\text{mmol/L}$ 、 $P=300\text{W}$] 不变, 调控降解反应温度, CCl_4 降解率的变化情况见图 2。从图 2 可以看出: 在反应初始阶段 (15min), 渐次升高的 4 个温度 (283K→313K) 条件下, CCl_4 的降解率依次为 40.94%、42.82%、45.69% 和 47.83%, 均随着升温而增大。

反应进行至 45min 时, 上述 4 个温度条件下 CCl_4 降解率则依次变化为 65.98%、70.94%、78.24% 和 78.76%。结果表明, 适当提升温度有助于增强降解效果。

图2 不同反应温度条件下 CCl_4 的降解率

2.3 Fenton 体系降解 CCl_4 反应的表观动力学分析

根据不同反应温度条件下 CCl_4 的降解率数据,结合 CCl_4 浓度变化(c_0/c)的实验结果,将 $\ln(c_0/c)$ 对反应时间 t 进行数据拟合,所得结果见图3。从图3可以发现,4个反应温度(283, 293, 303, 313K)条件下, $\ln(c_0/c)$ 与时间 t 之间均呈现比较好的线性关系($r > 0.99$),符合一级化学反应动力学的基本特征。按照一级反应动力学原理,通过计算得到4个温度下的表观速率常数(k)分别为 0.02631、0.02672、0.03356 和 0.03481 min^{-1} , k 随反应温度的升高而增大。绘制 $\ln(k) - 1/T$ 的关系曲线,发现数据点基本位于同一条直线上,拟合得出 $\ln(k) = -0.6556 - 841.85/T$ 关系式,由此可得反应的表观活化能为 6.999 kJ/mol。

图3 不同降解温度下 $\ln(c_0/c)$ 对时间的拟合曲线图

3 结论

(1)根据正交设计原理,科学优化实验方案,对超声协同 Fenton 体系氧化降解水溶液中 CCl_4 的各个因素进行了详细探讨,获得了最优化的降解反应条件:反应温度 303K、 $\text{pH} = 3$ 、 H_2O_2 浓度为 20mmol/L、 Fe^{2+} 浓度为 2.50mmol/L、超声功率为 300W。

(2)基于最优化实验条件,分别研究了两个主要的单一因素(反应温度、 pH)对 CCl_4 降解反应的影响。结果显示:适当提升温度有助于增强 CCl_4 的降解效果;在反应初始阶段,较高的 pH 有助于 CCl_4 的降解,而在反应后期,维持低的 pH 则更为有利;

明确了反应温度和 pH 在 Fenton 体系中的适宜配置关系。

(3)应用化学反应动力学原理,对 CCl_4 降解实验数据进行了拟合分析,证实了该降解反应符合一级反应动力学特征,得到了反应的 k 和表观活化能。

参考文献

- [1] 靳朝喜.吹扫捕集-气质联用法测定溶液中 CCl_4 及其对可见光催化降解 CCl_4 的过程分析[D].洛阳:河南科技大学,2015.
- [2] Bonarowska M, Kaszkur Z, Karpinski Z. Effect of silver on the catalytic hydrodechlorination of tetrachloromethane over silica-supported palladium-silver catalysts[J]. Recyclable Catalysis, 2015, 2(1): 101-105.
- [3] 魏红, 史京转, 杨虹, 等. CCl_4 强化超声降解诺氟沙星的效果和抗菌性分析[J]. 环境化学, 2015, 34(5): 884-890.
- [4] Nada S A, Omara E, Zahran H G, et al. Mushroom insoluble polysaccharides prevent carbon tetrachloride-induced hepatotoxicity in rat[J]. Food and Chemical Toxicology, 2010, 48(11): 3184-3188.
- [5] 李存梅, 王媛, 高峰. 制备工艺对球状活性炭的影响研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(4): 98-100.
- [6] 刘武灿, 张金柯, 石能富, 等. 加氢脱氯技术及其催化剂的研究进展[J]. 浙江化工, 2012, 43(1): 1-6.
- [7] 朱雪强. 岩溶地下水四氯化碳污染的零价铁修复实验研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
- [8] Zhang X, Deng B, Guo J, et al. Ligand-assisted degradation of carbon tetrachloride by microscale zero-valent iron[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(4): 1328-1331.
- [9] 黄园英, 刘菲, 汤鸣泉, 等. 纳米镍/铁和铜/铁双金属对四氯乙烯脱氯研究[J]. 环境科学学报, 2007, 27(1): 80-85.
- [10] Zhou Hongyi, Xu Xinhua, Wang Dahui. Catalytic dechlorination and kinetics of o-dichlorobenzene by Pd/Fe[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2004, 12(4): 505-509.
- [11] 洪晨, 邢奕, 司艳晓, 等. 芬顿试剂氧化对污泥脱水性能的影响[J]. 环境科学研究, 2014, 27(6): 615-622.
- [12] 刘明, 吴海珍, 胡芸, 等. 废水中有机污染物催化分解的物理场协同效应[J]. 化工进展, 2016, 35(3): 896-909.
- [13] 彭敦亮, 李彩亭, 路培, 等. UV/ H_2O_2 液相氧化净化烟气中 NO 的实验研究[J]. 环境科学, 2011, 32(4): 949-954.
- [14] 王奎陈, 曹长青. 污水中四氯化碳催化脱氯性能实验研究[J]. 长春理工大学学报: 自然科学版, 2011, 34(2): 165-168.
- [15] 张军, 白孝康, 李晶晶, 等. 超声协同下镍铁双金属化合物催化降解水溶液中的四氯化碳[J]. 环境工程学报, 2015, 9(4): 1693-1697.
- [16] Li R E, Sheu J H, Su M D. Reactivity and mechanism of stable heterocyclic silylenes with carbon tetrachloride[J]. Inorganic Chemistry, 2007, 46(22): 9245-9253.

收稿日期: 2017-03-30

修稿日期: 2018-04-03