



Y1895917

**Degradation of Congo red with advanced oxidation
technology based on activated persulfate**

A thesis Submitted to

Dalian Maritime University

In partial fulfillment of the requirements for the degree of

Master of Engineering

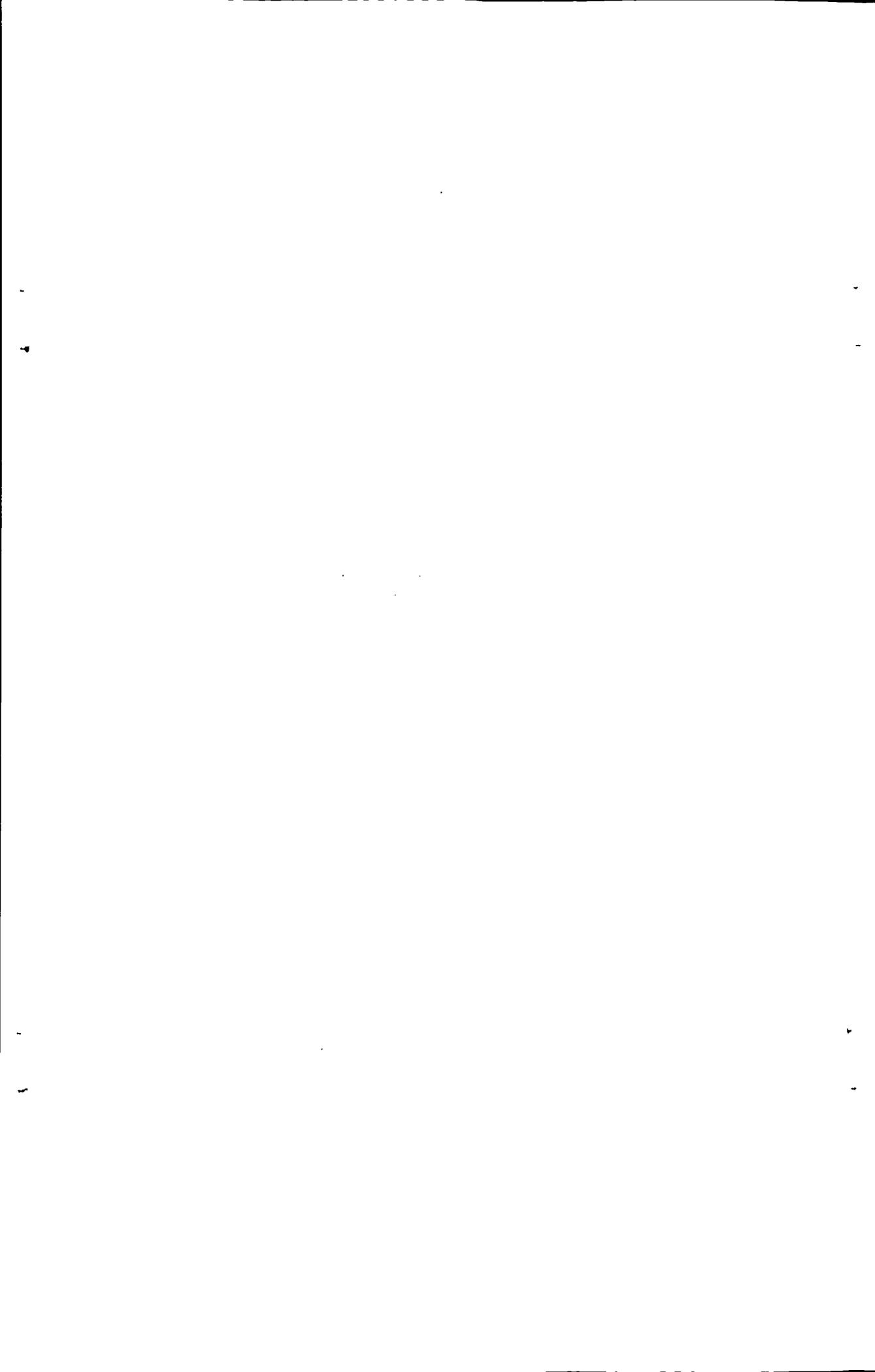
by

Jiang Wenjing

(Environmental engineering)

Thesis Supervisor: Professor Zhang Naidong

May 2011



大连海事大学学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

本人郑重声明：本论文是在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果，撰写成硕士学位论文“过硫酸盐活化技术降解刚果红的研究”。除论文中已经注明引用的内容外，对论文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本论文中不包含任何未加明确注明的其他个人或集体已经公开发表或未公开发表的成果。本声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：姜文静

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解大连海事大学有关保留、使用研究生学位论文的规定，即：大连海事大学有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权大连海事大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，也可采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。同意将本学位论文收录到《中国优秀博硕士学位论文全文数据库》（中国学术期刊（光盘版）电子杂志社）、《中国学位论文全文数据库》（中国科学技术信息研究所）等数据库中，并以电子出版物形式出版发行和提供信息服务。保密的论文在解密后遵守此规定。

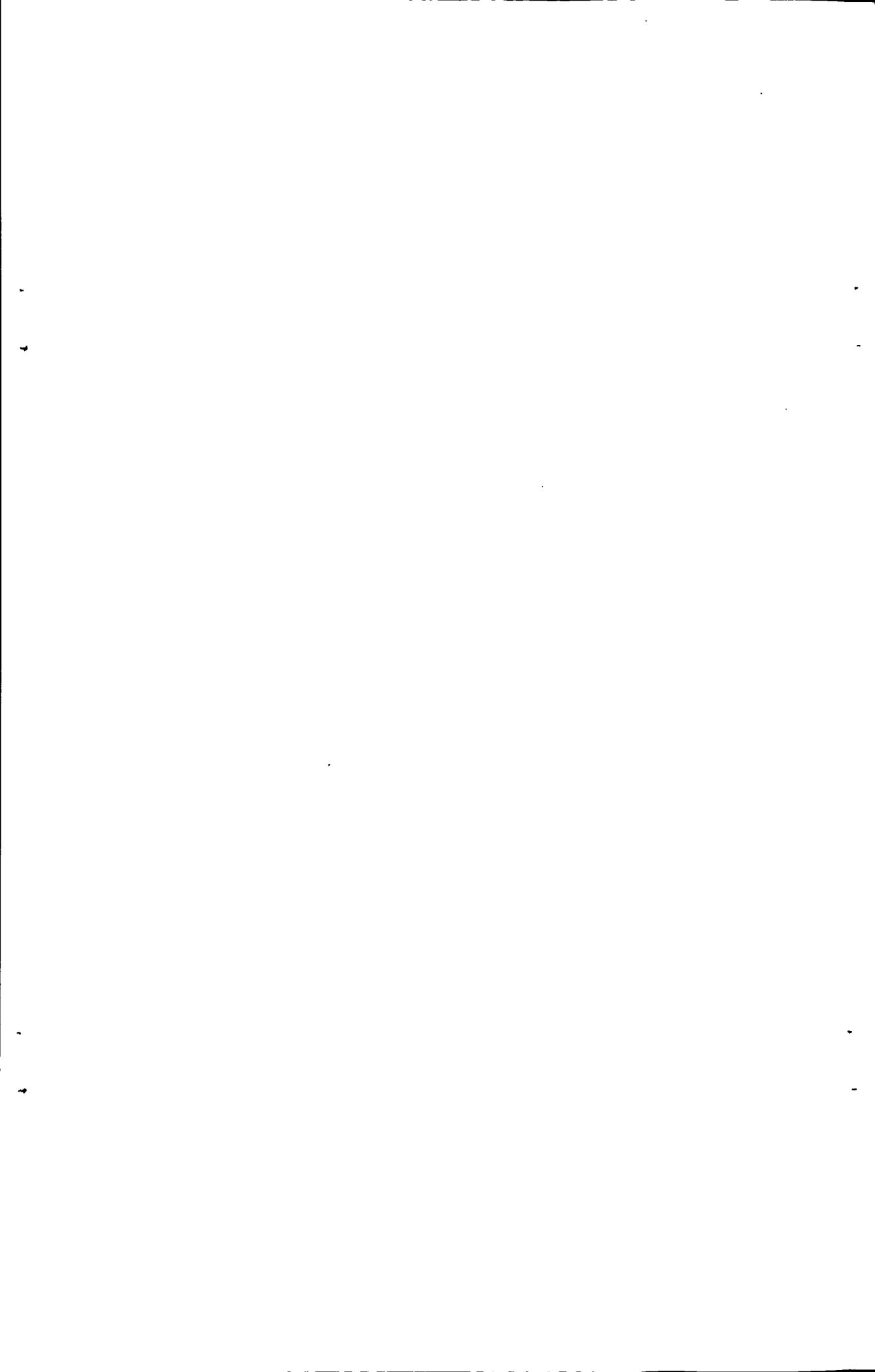
本学位论文属于： 保 密 在_____年解密后适用本授权书。

不保密 （请在以上方框内打“√”）

论文作者签名：姜文静

导师签名：张东

日期：2011年7月3日

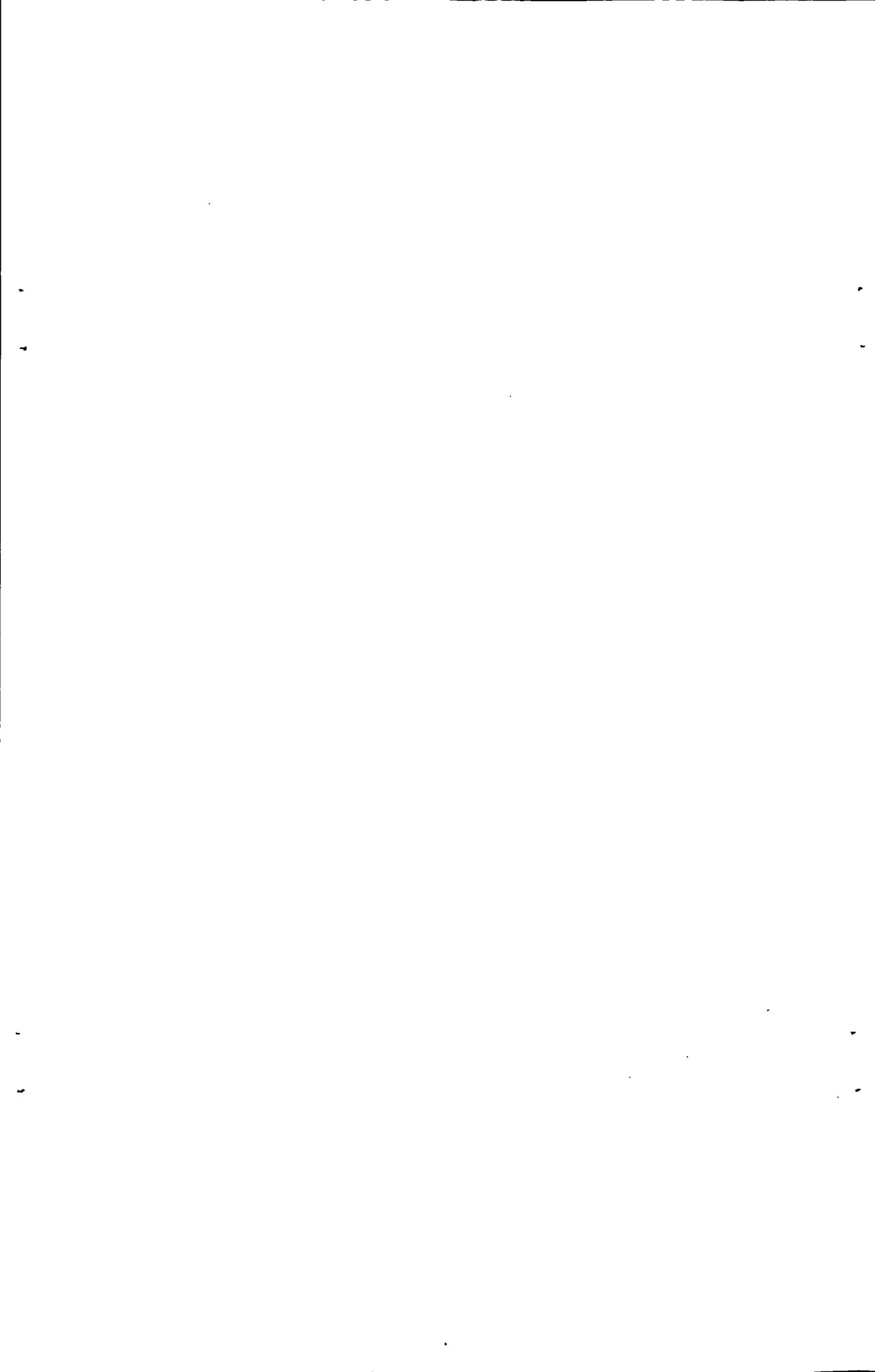


摘 要

过硫酸盐活化产生强氧化性硫酸自由基降解污水中难降解有机物这一技术,是一种很有前途的高级氧化工艺。其中过渡金属离子催化过硫酸盐产生硫酸自由基的体系,因其反应简单,条件温和且成本低廉,是比较好的产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的方法

本文通过采用过渡金属离子(Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 与 Ni^{2+})催化分解 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KHSO_5 两种过硫酸盐产生强氧化性的硫酸自由基的方式,利用硫酸根自由基氧化难降解的有机物污染物,以刚果红为目标污染物,研究了 pH 值、金属离子浓度、过硫酸盐浓度对刚果红色度去除率影响,可以进一步提高处理效率、降低运行成本以及消除各种不利因素的影响,并了解最佳工艺的优缺点。过渡金属离子催化 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 实验结果表明,五种金属离子催化活性依次为 $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, 使用 Fe^{2+} 催化降解刚果红时,优点是反应 45min 后,刚果红色度去除率达 95.9%,缺点是 TOC 去除率较低,只达到 47.4%,pH 值对刚果红色度去除率的影响较大,依次为 $\text{pH } 3.0 > \text{pH } 2.0 > \text{pH } 1.5$ 。过渡金属离子催化过一硫酸盐实验结果表明,五种金属离子催化活性依次为 $\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, Co^{2+} 的催化效果最好,形成一个完整循环。在酸性条件下使用 Co^{2+} 催化降解刚果红实验中, Co^{2+} 的浓度对刚果红色度去除影响最大,工艺的优点是反应 1h 后,刚果红色度去除率达到 98%,脱色效果很好,缺点是 TOC 去除率不高为 54.2%。

关键词: 硫酸自由基; 过二硫酸钾; 过一硫酸盐; 刚果红

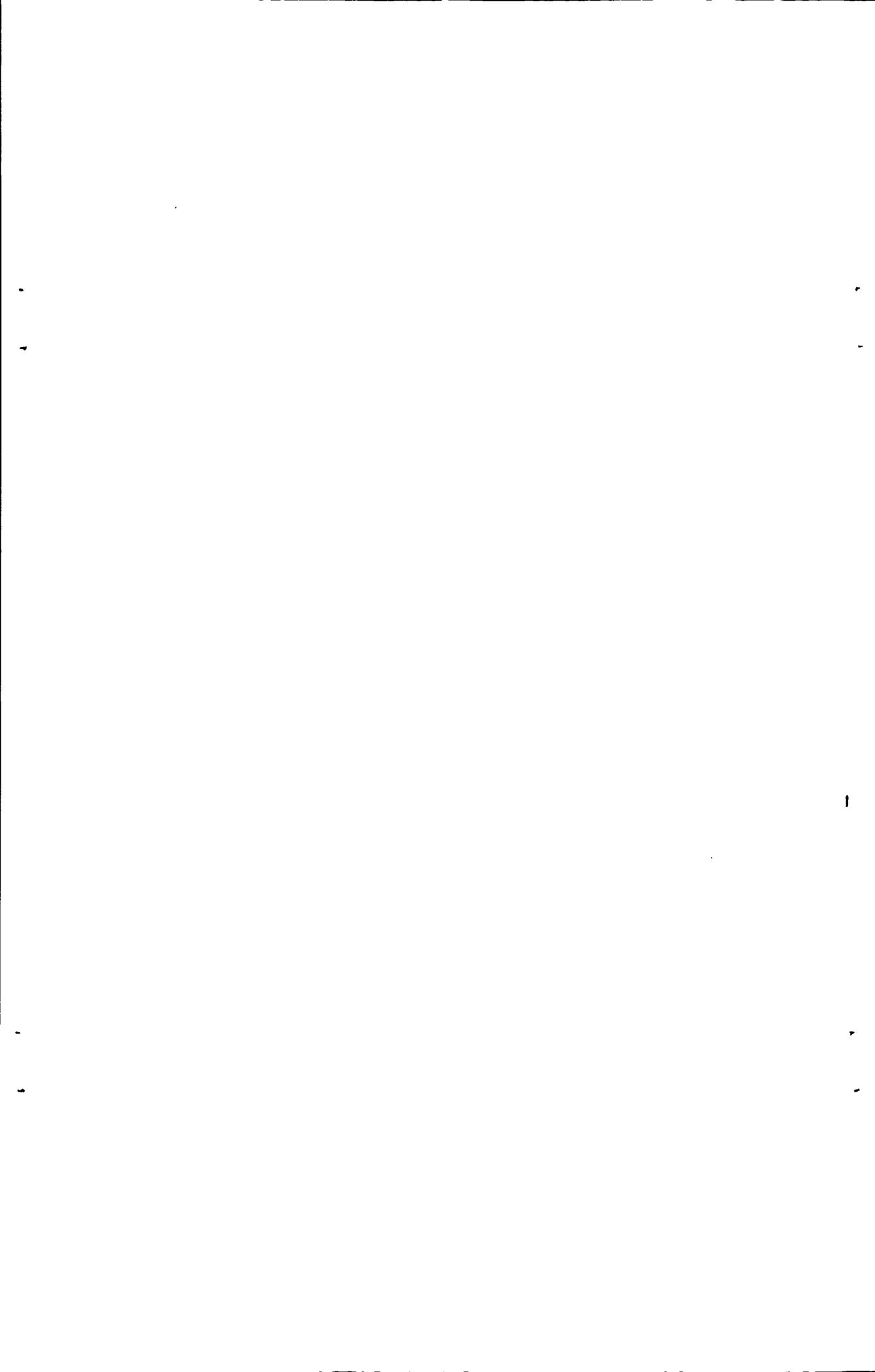


ABSTRACT

The technology based on activated persulfate produces a powerful oxidant known as the sulfate free radical, which can potentially destroy organic pollutants, is applied to the environmental pollution control field. Among them, the metal ions catalyzing decomposition of persulfate produces the sulfate free radical is a very promising technique because of the simple methods, mild reaction conditions and low cost.

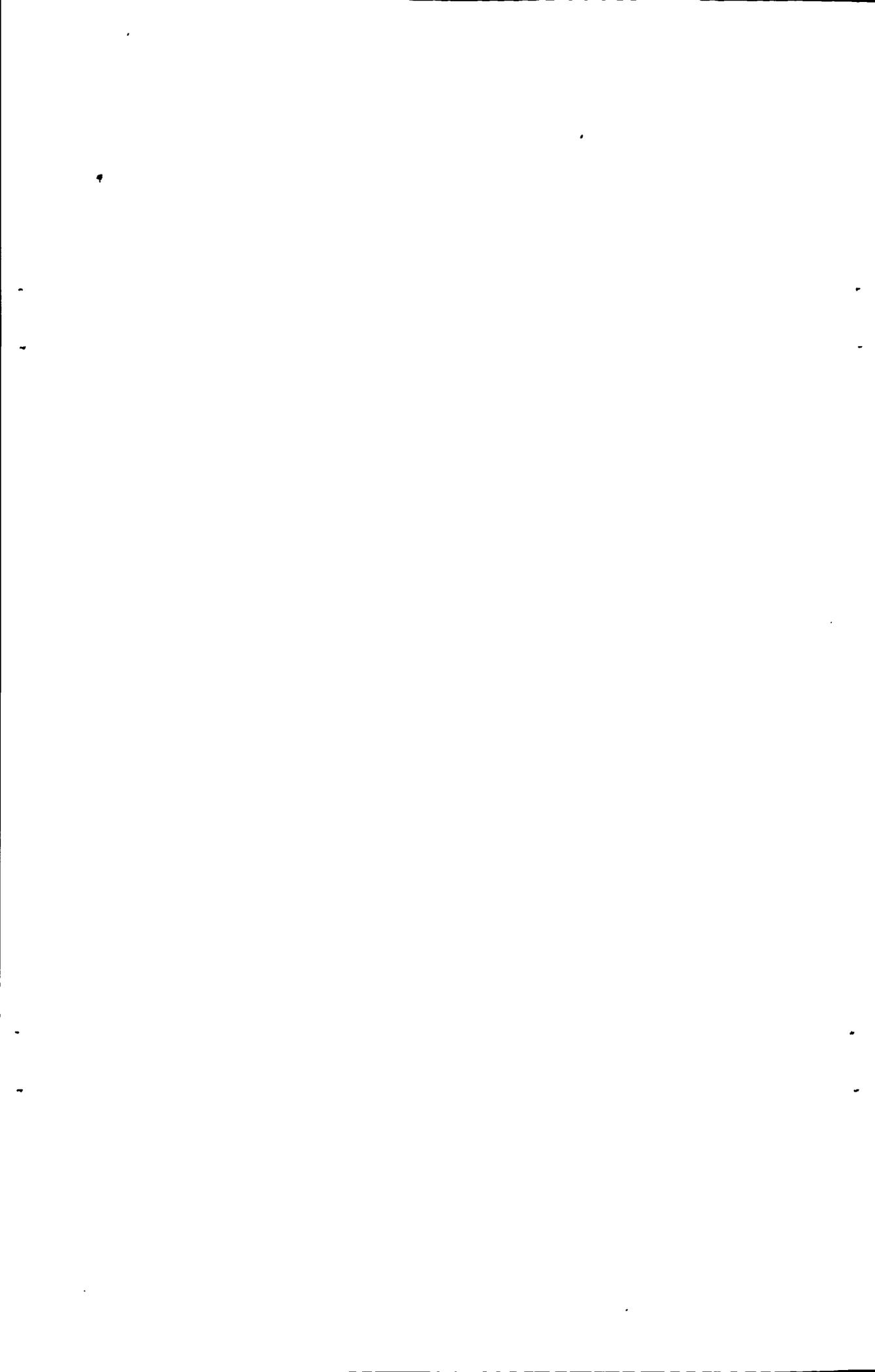
The paper adopts the sulfate radical introduced by five kinds of transition metals catalyzing two oxidants (potassium peroxodisulfate and peroxodisulfate) to degrade the nonbiodegradable organic pollutants. In this study, Congo red was chose for model compouds. The effects of pH, the intial concentrations of metal ions and persulfate on the degradation efficiencies of Congo red were studied. It can further improve the treatment efficiency, reduce the running cost, eliminate various unfavorable factors of factors and understand the optimum technology advantages and disadvantages. The results of transition metal catalyzed potassium peroxodisulfate shows that the sequence of the five kinds of metal ions catalytic activity is $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Obviously, Fe^{2+} showed the best effect toward activating persulfate. When used Fe^{2+} for catalyzing degradation Congo red, 40 minutes later, the efficiency of decolorization of Congo red reached 95.9% and removing rate of TOC reached 47.4%. The great effect of the efficiency of decolorization of Congo red is pH, and follows the order: $\text{pH } 3.0 > \text{pH } 2.0 > \text{pH } 1.5$. The sequence of the five kinds of metal ions catalyzing peroxodisulfate is $\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. And Co^{2+} was the most efficient transition metal for the activation of sulfate radical, and it can form a complete cycle in the reaction. When used Co^{2+} for catalyzing degradation Congo red in acidic condation, the great effect of the efficiency of decolorization of Congo red is the intial concentrations of Co^{2+} . The advantage of the process is the efficiency of decolorization of Congo red reached 98% after 1 hour. And the disadvantage of the process is the low removing rate of TOC.

Key words : sulfate radical anion; potassium peroxodisulfate peroxodisulfate
Congo red



目录

第1章 概述	1
1.1 引言	1
1.2 硫酸自由基的产生机理及研究进展	1
1.2.1 过渡金属催化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 原理及研究进展	1
1.2.2 高温热解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 原理及研究进展	3
1.2.3 光辐射分解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 原理及研究进展	4
1.3 本文研究的内容	5
第2章 不同催化剂催化过二硫酸钾降解刚果红实验	7
2.1 引言	7
2.2 实验材料及方法	7
2.2.1 实验材料及仪器	7
2.2.2 实验方法	7
2.2.3 分析方法	7
2.3 实验结果与分析	8
2.3.1 硫酸铜催化过二硫酸钾去除刚果红色度的效果	8
2.3.2 氯化锰催化过二硫酸钾降解刚果红色度效果	10
2.3.3 氯化钴催化过二硫酸钾降解刚果红色度效果	12
2.3.4 硫酸亚铁催化过二硫酸钾降解刚果红色度效果	14
2.3.5 硫酸镍催化过二硫酸钾降解刚果红色度效果	17
2.3.6 酸性刚果红在 $\text{Fe}^{2+}+\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系的矿化程度	20
2.4 实验小结	21
第3章 不同催化剂催化过一硫酸盐降解刚果红实验	22
3.1 引言	22
3.2 实验材料及方法	22
3.2.1 实验材料及仪器	22
3.2.2 试验方法	22
3.2.3 分析方法	22
3.3 实验结果与分析	23
3.3.1 硫酸亚铁催化过一硫酸盐去除刚果红色度的效果	23
3.3.2 氯化钴催化过一硫酸盐降解刚果红色度效果	25
3.3.3 硫酸铜催化过一硫酸盐降解刚果红色度效果	28
3.3.4 氯化锰催化过一硫酸盐降解刚果红色度效果	31
3.3.5 硫酸镍催化过一硫酸盐降解刚果红色度效果	33
3.3.6 酸性刚果红在 $\text{Co}^{2+}+\text{KHSO}_5$ 体系的矿化程度	36
3.4 实验小结	36
第4章 结论与展望	37
4.1 结论	37
4.2 展望	37
参考文献	38
致谢	44



第1章 概述

1.1 引言

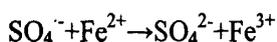
随着工业的日益发展,水环境污染问题也越来越严重,而采用传统的生化处理方法对这些具有高浓度、高色度的工业废水的处理能力差,脱色处理较难且容易造成二次污染。因此,一种可氧化去除难降解有机物的高级氧化新技术在环境污染治理领域被推广开来,而基于硫酸自由基 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的过硫酸盐活化技术是近年来利用较广泛一类可氧化去除难降解有机污染物的高级氧化技术,这种技术主要以过硫酸盐活化产生的硫酸自由基为主要氧化剂与有机物反应,反应中生成的有机自由基可以继续参加硫酸自由基的链式反应,直至降解的最终产物为 CO_2 和 H_2O ,达到去除有机污染物的目的,此技术可用于生物化学处理前的预处理。过硫酸盐主要包括过二硫酸盐和过一硫酸盐,通常情况下是指前者,过硫酸盐是一类较强的氧化剂,但由于在常温下过硫酸盐比较稳定,对有机物的降解速率较慢,效果不明显。但在光、热、过渡金属离子 (M^{n+} , $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$ 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 等) 等条件下, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 可以活化分解为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 其氧化还原电位接近于甚至超过氧化型极强的羟基自由基,大部分有机污染物都能够被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 完全降解。过硫酸盐被活化产生硫酸自由基,其氧化能力强于一些常用的强氧化剂,是较好的选择,且易于产生、能降解一些羟基自由基都无法降解的有机物,在难降解有机物的氧化过程中起到关键作用。

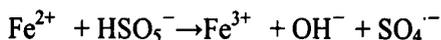
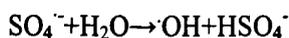
1.2 硫酸自由基的产生机理及研究进展

人们从 20 世纪 50 年代就开始了对于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的研究,研究表明产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的方式主要有:过硫酸盐 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 的辐射分解^[1-7]、紫外光解^[8-10]和高温热解 (70~100 °C)^[11-14],以及过渡金属离子催化分解 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 HSO_5^- ^[15-19]。

1.2.1 过渡金属催化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 原理及研究进展

采用过渡金属催化分解过硫酸盐和单过氧硫酸氢盐产生硫酸自由基机理复杂,这里以 Fe^{2+} 为例来说明:





在整个过程中, Fe^{2+} 与过二硫酸盐结合生成了硫酸根自由基和羟基自由基的混合物, 反映所需的活化能约为 50.2KJ/mol。

采用过渡金属催化过硫酸盐产生硫酸自由基的方式, 由于其反应体系简单, 操作简单, 在常温下即可分解, 不需要额外的能量消耗, 而得到大家的关注。Liang^[20,21]等通过 Fe^{2+} 催化过硫酸盐得到硫酸自由基用其降解地下水中的 TCE, 通过序批向反应体系中加入 Fe^{2+} 既可使反应体系不断产生强氧化剂硫酸自由基, 又可防止过量的 Fe^{2+} 消耗硫酸自由基, 并且通过连续加入 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 来控制体系的氧化还原电位, 在实验过程中, 过硫酸盐和铁离子系统反应极快, 在 20min 内就达到了 90%以上的 TCE 去除率。后来, Liang 等人^[20]又在柠檬酸作为螯合剂和铁离子活化过硫酸盐处理 TCE 试验中, 在 20 min 内使 TCE 几乎完全去除。Liang 等^[22]在研究过硫酸盐降解 TCE 时提出, 可通过序批地像反应体系中投加少量的铁离子和想体系中加入络合剂的方式提高 TCE 的降解效果。Liang 等^[23]也曾研究过羟丙基- β -环糊精, 它增加有机物的溶解度, 并且与 Fe^{2+} 和有机物形成包含配合物, 也可提高有机物降解速率。张金凤^[24]等用 EDTA/ Fe^{2+} 降解敌草隆的研究表明, 螯合剂的存在提高了有机物的降解速率。Sarac^[25]研究发现, 过硫酸盐体系中加入硫代硫酸盐形成的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ — $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 氧化还原体系能够促进过硫酸盐降解有机污染物, 过渡金属能够与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ — $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 体系反应, 加速有机污染物的降解。金属离子除铁离子外, 还有 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^+ 、 Co^{2+} 等也能催化过硫酸盐产生硫酸自由基。

除一般铁离子作为活化离子外, 其他金属离子的活化也有人在研究, 张乃东等在用 $\text{Ag}^+/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系在强酸条件下, 反应 8min, 低浓度的甲基橙去除效果良好, 缺点是 TOC 去除率不高。2003 年美国俄亥俄州立大学的 AniPsitakis^[26]等人采用 Co/PMS(单过氧硫酸氢钾 KHSO_5)体系产生活泼硫酸自由基来降解环境中有机污染物 2, 4 一二氯苯酚, 去除效果很明显。Yu 等^[27]人研究 Co/PMS 体系在生物适宜的 pH 下对以亚甲基橙、亚甲基蓝和酸性橙 II 等为例的偶氮染料的降解情况, 结果表明, 所研究废水再利用 Co/PMS 体系降解后, 毒性减少 35%。

当然,除难降解有机污染物外,过渡金属离子活化过硫酸盐的方法也可用来降解无机物质, Ye^[28]等和 Xu^[29,30]等人采用 $\text{Ag}^+/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 系统成功氧化水相中毒性较强的气态单质汞成毒性较低的汞离子 (Hg^{2+})。此外, Xu^[31]等人还对过渡金属离子 Ag^+ 和 Cu^{2+} 活化过硫酸盐进行了比较, 试验中表明用 Ag^+ 比用 Cu^{2+} 时单质 Hg 的去除率高, 并对 $\text{Ag}^+/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系氧化单质 Hg 可能反应机理进行解释, 表明单质 Hg 的氧化是由于过硫酸盐的直接氧化和过硫酸盐活化产生的硫酸自由基的间接氧化两部分组成的。郑伟^[32]等人研究 $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系降解水体中 As(III) 试验中, 反应 1min 内, As(III) 就被降解 50%, 取得效果明显。

虽然紫外光、高温和金属离子催化过硫酸盐都是很好的产生硫酸自由基的方法, 可以降解多种有机污染物, 但由于紫外光和高温本身都需要很高的设备投资和运行成本, 因此在常温条件下金属离子活化过硫酸盐的技术得到重视。螯合金属离子取代普通金属离子延长了过硫酸盐活化的时间, 使过硫酸盐在离注入井较远的受污染区域也可降解有机污染物质。过硫酸盐金属离子活化方法还可用于某些特殊废水处理^[33-37]。造纸、纺织、电镀的废水有机含量高, 且富含很多过度金属元素。可利用废水中富含的过渡金属离子活化过硫酸盐的技术降解处理废水, 达到以废治废的效果。

1.2.2 高温热解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 原理及研究进展

高温分解过硫酸盐产生硫酸自由基的基本原理:



整个过程中, 由热激发断裂双氧键, 产生硫酸自由基, 需要的热活化能约 140.2 kJ/mol。

高温热解过硫酸盐的技术早已被应用于处理土壤及地下水中的有机污染物质。在研究过程中, 人们发现在不同温度下有机污染物质的降解效率不同, 高温条件下可提高高温热解技术的效率。赵进英等^[38]用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 降解 4-CP(氯苯酚) 的试验中, 在加热条件下, 4-CP 降解率明显提高。反应 4h 后, 在 50°C 其降解率是 43.5%, 在 60°C 至 70°C 时降解率达到了 100%, 实验结果说明, 反应温度对过硫酸钠分解产生硫酸自由基的影响很大, 温度越高, 吸收能量越多, 产生自由基越多, 对氧化难降解有机污染物越有利。Huang 等^[39]用高温激活过硫酸盐的方法降解水中的甲基叔丁基醚 (MTBE) 发现, 随着温度的升高, MTBE 降解的

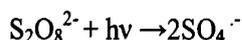
一级动力学常数随之升高,实验说明,温度越高,MTBE降解速率越快。Killian^[40]在用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 处理多氯联苯的过程中,在低温水相中,多氯联苯48h无降解,在60摄氏度时其降解率达到98%。Waldemer^[41]等在用高温激发过硫酸盐降解地下水中氯代乙烯的实验中发现,在40摄氏度时,用过硫酸盐降解二氯乙烯的速率与用高锰酸钾盐降解的速率相同,但是在100摄氏度时,前者是后者的400倍。Liang等人^[42]采用高温热解PSF(40—99℃)产生 SO_4^- 的方法,原位降解地下水中的污染物三氯乙烯(TCE),取得了很好的处理效果。Hori^[43]等提出用过硫酸盐在高温下降解废水中的1-H全氟烃类,使之产生F,再加入 Ca^{2+} ,形成对环境影响很小的 CaF_2 。

但这并不是说温度越高对所有的有机物降解都有效,选择合适的温度对于高温热解过硫酸盐技术也很重要。Peyton^[44]在用过硫酸盐检测水中总有机碳(TOC)的研究中表明,反应温度过高,造成自由基释放过快,矿化效率不高。Hori等^[45]在用过硫酸盐降解全氟辛酸(PFOA)的实验中也发现,150℃条件下降解效率低于80℃时的降解效率。Huang等^[46]用过硫酸盐氧化挥发性有机物(VOCs)时发现,并不是所有的VOCs降解效率都会随着温度的升高而提高。通过实验了解到在72h内,大部分VOCs在40℃比在20℃条件下降解完全,但其中22种在30℃比在40℃条件下降解效果好。因此在实验过程中一定要注意温度的选择,并非越高越好。

高温热解过硫酸盐技术通常用于原位化学氧化技术(ISCO)中。另外,基于 SO_4^- 的高反应活性,过硫酸盐在传统有害、有毒、难生化降解有机废水处理方面也有很大的应用前景。

1.2.3 光辐射分解产生 SO_4^- 原理及研究进展

紫外光解是指将紫外光辐射和氧化剂结合的使用方法,在紫外光的激发下,过硫酸盐光分解产生氧化能力更强的硫酸自由基,从而可以氧化许多普通氧化剂无法分解的难降解有机污染物。过硫酸盐受光辐射分解过硫酸盐产生硫酸自由基的反应如下表示:



紫外波长为 180~400nm,可以提供 300~648KJ/mol 的能量,为反应提供充足的化学能。Maurino 等^[47]描述的紫外光波长要求小于 295nm。Malato 等^[48]研究在波长小于 270nm 的紫外光照射下 O—O 键才断裂。

实验证明,在UV存在时,过硫酸盐的分解效率明显提高。Hori^[49]采用紫外光激发 $K_2S_2O_8$ 产生的 $SO_4^{\cdot-}$ 来降解全氟辛酸(PFOA),研究发现, $SO_4^{\cdot-}$ 能有效降解 PFOA及其他含有 C₄-C₈ 全氟烷基基团的全氟羧酸类物质,主要产物为F和CO₂。Malato 等人^[48]将PMS 作为TiO₂光催化的电子捕获剂在模拟太阳光照射的条件下降解五氯酚,研究结果表明其效果明显优于H₂O₂。而且Malato 等^[50]还发现用PSF作为电子受体,和TiO₂光催化氧化有很好的协同作用,对氯苯、有机磷等去除效果有明显提高。Hori等^[51]用光辐分解过硫酸盐的方法降解持久性全氟羧酸类(PFCAs)化合物,在200W氙灯的光照条件下用过硫酸盐(浓度50mmol/L)降解全氟辛酸(PFOA),反应4h后,PFOA完全降解,主要产物也是F和CO₂。Anipsitaris等^[52]采用UV激发 $K_2S_2O_8$ 和均相Co/PMS 两种方法产生 $SO_4^{\cdot-}$ 来降解MC-LR。结果表明MC-LR 可以得到很好的去除。Salari等^[53]用紫外光活化过硫酸盐的方法降解染料碱性嫩黄O,效果很好。Wei等^[54]在 UV条件下用过硫酸盐降解呋喃丹(CBF,一种杀虫剂)CBF降解速率随着过硫酸盐浓度的增加而提高。Lau等^[55]用UV/ $S_2O_8^{2-}$ 体系降解丁基羟基苯甲醚(BHA),当BHA浓度为0.1mmol/L、 $S_2O_8^{2-}$ 浓度为2 mmol/L、pH为7、处于254 nm光辐射下,40min完全矿化,效果明显。张乃东等用UV/ $S_2O_8^{2-}$ 处理水中甲基橙,反应迅速,仅8 min 后就看不到溶液颜色,在16 min之后色度完全去除,不过反应矿化率较低。

光分解过硫酸盐的方法可用于处理污水,由于 UV/ $S_2O_8^{2-}$ 的高效性和 $S_2O_8^{2-}$ 的高溶解性,这种方法适合于去除污水中难降解染料,UV 存在时,过硫酸盐的分解效率明显提高。

1.3 本文研究的内容

由于硫酸自由基的氧化还原电位很高,过硫酸盐活化技术可以降解很多传统工艺无法去除的有机污染物,因此对过硫酸盐活化方式的深入研究对污水处理具有重要意义,尤其是对一些高浓度、高色度和高毒性的工业废水的处理。因此本文主要采用五种过渡金属离子与两种过硫酸盐作用生成硫酸自由基,对不同金属

离子的催化活性进行对比,找出活性最强离子。虽然现今国内外许多研究机构都对同种氧化方式进行了研究,并分别得到每种金属离子的催化能力和对有机物的降解结果,但由于此反应属于自由基反应,其重现性比较差,在不同的实验情况下得到的实验结果无法进行有效对比,因此本文主要是在相同的反应条件下,选择典型偶氮染料刚果红作为模型污染物,根据不同过渡金属组合从 pH 值,催化剂浓度和氧化剂浓度等角度对金属/过硫酸盐系统做研究。

主要开展以下工作:

1.研究不同的催化剂催化过二硫酸钾降解刚果红溶液,根据反应机理考察不同氧化剂投加量、初始刚果红浓度、pH 值和金属离子浓度对反应体系的影响,并重点考查最佳反应条件下的降解效果。

2.研究五种过渡金属离子催化过一硫酸盐产生硫酸自由基降解刚果红的效果,找出不同氧化剂投加量、初始刚果红浓度、pH 值和金属离子浓度对反应体系的影响,并得到五种过渡金属离子的催化活性顺序。

第 2 章 不同催化剂催化过二硫酸钾降解刚果红实验

2.1 引言

偶氮染料是印染中使用量最大的一类染料,此类染料由于含有很复杂的芳香基团,难以被生物降解脱色,一直是印染废水的处理难点之一。刚果红这种难降解有机化合物,在酸性和碱性条件下的偶氮结构是染料化合物的主体结构,因此选择刚果红作为典型染料化合物做目标污染物,具有一定的代表性。本章考察了不同的过渡金属离子作为催化剂催化过二硫酸盐产生硫酸自由基,降解刚果红溶液,着重考查各影响因素对难降解有机物刚果红降解速率的影响,研究结果对优化反应条件,寻找最佳工艺有一定的理论指导性。

2.2 实验材料及方法

2.2.1 实验材料及仪器

过二硫酸钾,硫酸铜,硫酸亚铁,浓硫酸(95%--98%),氯化锰,氯化钴,刚果红, $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$, 3.0 (蓝紫) -5.2 (红), 所用试剂均为分析纯,

721 分光光度计, 上海第三分析仪器厂;

681 型磁力加热搅拌器, 中国南汇电讯器材厂。

2.2.2 实验方法

取 50 μ mol/L 的刚果红溶液 200ml, 先调节 pH 值, 使用纯水做参比, 测吸光度值, 测吸光度值时分光光度计所用波长为 572nm, 再加入一定量过二硫酸钾, 最后加入一定量催化剂, 在磁力加热搅拌器上搅拌。30 分钟后取样, 使用相应的溶液做参比, 测吸光度值, 计算色度去除率。

2.2.3 分析方法

使用紫外-可见分光光度仪定性的分析刚果红的色度去除率, 通过测 TOC 测定总有机碳去除情况, 又使用红外分光光度仪测定某些官能团, 看最终降解效果如何。

2.3 实验结果与分析

2.3.1 硫酸铜催化过二硫酸钾去除刚果红色度的效果

图 2.1(a) 是不同 pH 值对刚果红色度去除率影响, 不同 pH 值情况下 $[K_2S_2O_8]=0.55\text{mmol/L}$, $[CuSO_4]=10.00\text{mmol/L}$ 都相同。由图可以看出, 随着 pH 值的增大, 刚果红的色度去除率增大, 又由于刚果红的变色范围为 3.5~5.2, 该实验是在酸性条件研究刚果红的色度去除率, 所以 pH 值取到 3.5, 当 $\text{pH}=3.5$ 时刚果红色度去除率最大为 52.3%。在实验过程中, pH 值等于 1.5 的那组实验, 刚果红色度去除很慢, 一个小时左右, 溶液仍然呈蓝色, 效果最差为 50.0%。但整个实验过程中, 刚果红去除率变化范围并不大。说明在酸性较强条件下不利于 Cu^{2+} 催化过二硫酸钾。

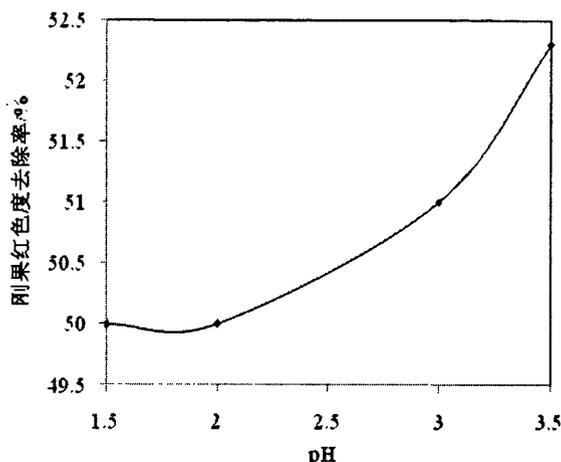


图 2.1 (a) pH 对刚果红色度去除率的影响

Fig.2.1(a) Effect of different pH on the chroma degradation of Congo red

图 2.1(b) 为过二硫酸钾浓度对刚果红色度去除率影响, 各实验条件除过二硫酸钾浓度不同外, $\text{pH}=3.5$, $[CuSO_4]=10.00\text{mmol/L}$ 均相同。由图可以看出随着过二硫酸钾的浓度增大, 刚果红的色度去除率增大。当 $[K_2S_2O_8]=0.55\text{mmol/L}$ 时, 刚果红色度去除率为 56.1%。但浓度从 $3.61\times 10^{-2}\text{mol/L}$ 以后随着过二硫酸钾的浓度增大, 刚果红去除率增大程度很小。随着过二硫酸钾的浓度增大, 过二硫酸钾可能与硫酸根自由基发生反应, 使催化效果不能成比例的增大。考虑到氧化剂的使用量和后续的处理, 在实际操作中过二硫酸钾的浓度也可以选用为 $3.61\times 10^{-2}\text{mol/L}$ 。

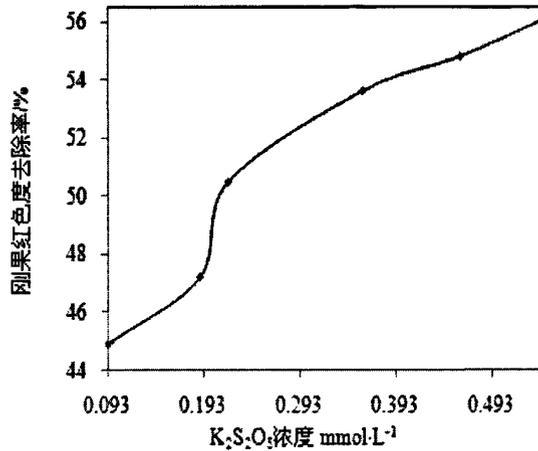


图 2.1 (b) K₂S₂O₈ 浓度对刚果红色度去除率影响

Fig.2.1(b) Effect of different concentration of K₂S₂O₈ on the chroma degradation of Congo red

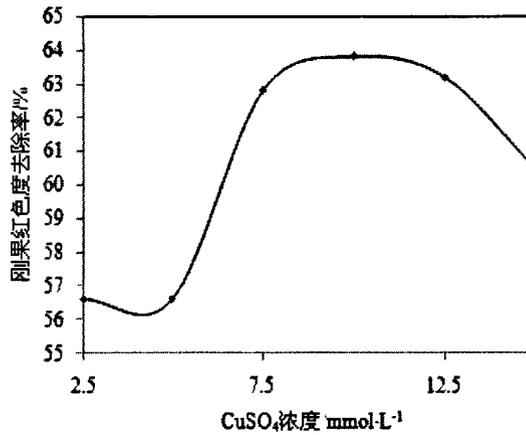


图 2.1 (c) CuSO₄ 浓度对刚果红色度去除率影响

Fig. 2(c) Effect of different concentration of CuSO₄ on the chroma degradation of Congo red

图 2.1(c)为硫酸铜浓度对刚果红色度去除率影响，除硫酸铜浓度不同外，pH=3.5, [K₂S₂O₈]=0.55mmol/L 各组实验均相同。从上图可以看出，随着硫酸铜浓度增大，刚果红的色度去除率先增大后减小，最佳浓度为 10.00mmol/L，此时，刚果红色度去除率为 63.8%。当硫酸铜的浓度非常小时，静置 4 小时以上溶液也会澄清，硫酸铜浓度过大时，引入的铜离子过多，不利于环保。

综上可得对实验影响最大的是过二硫酸钾的浓度。影响最小的是溶液的 pH 值，表明过二硫酸钾在不同 pH 值的条件下氧化性都比较稳定。Cu²⁺催化的反应如下：



过二硫酸钾浓度影响实验最大,过二硫酸钾的浓度增大时处理效果变好,可能是由于生成的自由硫酸根自由基较多,占主导地位,氧化性增强,所以处理效果变好。过二硫酸钾的浓度小时生成络合金属。当增大硫酸铜的量,处理效果也变好,但范围有限,在处理环境问题时,也要考虑经济成本,而且不能造成二次污染,若使用硫酸铜的量过大,铜离子本身就是重金属,不利于后续工作。铜离子在催化时计量问题也很关键,铜离子浓度太小降解刚果红效果差,太大不适宜应用。

2.3.2 氯化锰催化过二硫酸钾降解刚果红色度效果

图 2.2 (a) 为 pH 值对刚果红色度去除率的影响,四个样中除 pH 值不同外过二硫酸钾的浓度和氯化锰的浓度均相同,分别为 0.70mmol/L 和 8.00mmol/L。从图中可以得出,当 pH 值增大时氯化锰的催化效率增大。由于刚果红的变色范围限制,所以 pH 值只取到 3.5,此时,刚果红色度去除率为 56.9%。表明酸性比较强的情况下不利于 Co^{2+} 的催化。

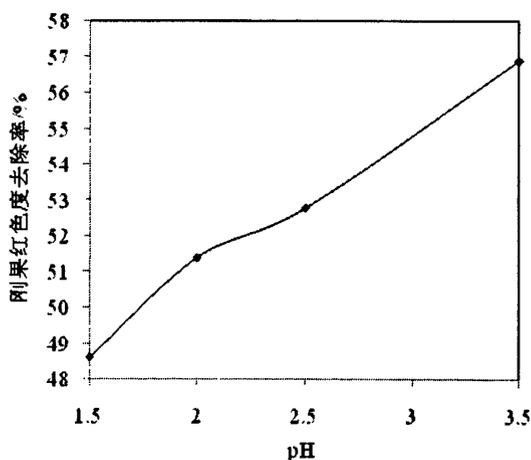


图 2.2 (a) pH 对刚果红色度去除率影响

Fig.2.2(a) Effect of different pH on the chroma degradation of Congo red

图 2.2 (b) 为过二硫酸钾浓度对刚果红色度去除率的影响,此时各组实验的 pH 值为 3.5,氯化钴的浓度为 8.00mmol/L。由图可以看出随着过二硫酸钾的浓度增大,刚果红色度去除率增大,当 $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=0.80\text{mmol/L}$ 时,刚果红色度去除率为 50.0%。但过二硫酸钾的浓度太大,不仅提高了成本,也为后续的处理带来困难,所以后续实验的浓度均取 0.70mmol/L。

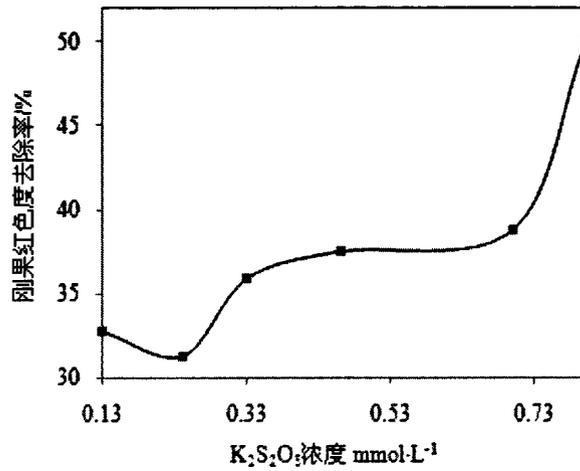


图 2.2 (b) K₂S₂O₈ 浓度对刚果红色度去除率影响

Fig.2.2(b) Effect of different concentration of K₂S₂O₈ on the chroma degradation of Congo red

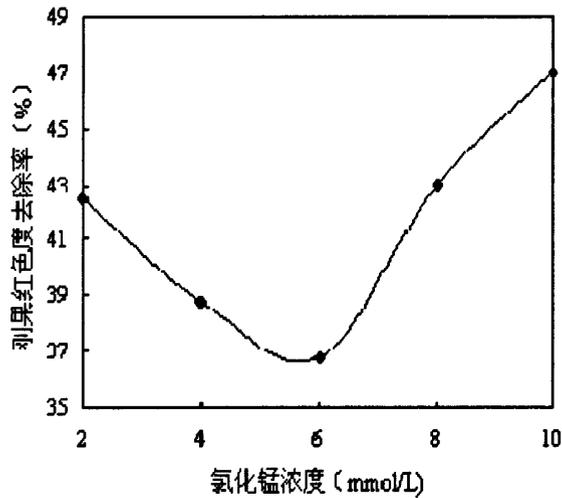


图 2.2 (c) MnCl₂ 浓度对刚果红色度去除率影响

Fig. 2.2(c) Effect of different concentration of MnCl₂ on the chroma degradation of Congo red

图 2.2(c)为氯化锰浓度对色度去除率影响,此时各组实验的 pH 值为 3.5, 过二硫酸钾的浓度为 0.70mmol/L。由图可以得出随着氯化锰的浓度增大,刚果红的色度去除率先减小后增大,这可能是由于当氯化锰的浓度很小时,与过二硫酸钾的接触不充分,催化效果不好,随着氯化锰的浓度增大,催化效果增好,但浓度过大,也不利于催化反应的进行,根据反应:



使用二价锰催化形成络合金属自由基离子,该自由基活性不如硫酸根自由基氧化性强,所以整个反应的色度去除率较低。

综上可得 $\text{pH}=3.5$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=0.70\text{mmol/L}$, $[\text{MnCl}_2]=8.00\text{mmol/L}$ 是催化效果最好。在酸性条件下使用二价锰做催化剂,刚果红的色度去除率不高,可能是由于产生的主要氧化剂离子是络合金属的自由基和三价锰离子,两种物质的氧化性均不如硫酸根自由基的强,并且反应过程中容易形成二氧化锰,使整个催化反应循环中断,导致催化剂催化效率不高。这就是为什么整个反应过程中对实验影响最大的是氯化锰的浓度。反应中锰的化合价变化范围较大,这也是导致催化活性不高的原因之一。

2.3.3 氯化钴催化过二硫酸钾降解刚果红色度效果

图 2.3(a)为 pH 对刚果红色度去除率影响,各组实验的 $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=0.39\text{mmol/L}$, $[\text{CoCl}_2]=8.00\text{mmol/L}$ 。由图可以看出随着 pH 的增大,刚果红色度去除率先增大后减小,当 $\text{pH}=3.0$ 时去除效果最好,此时刚果红色度去除率为 55.6%。酸性过强或太弱都不利于催化反应的进行。

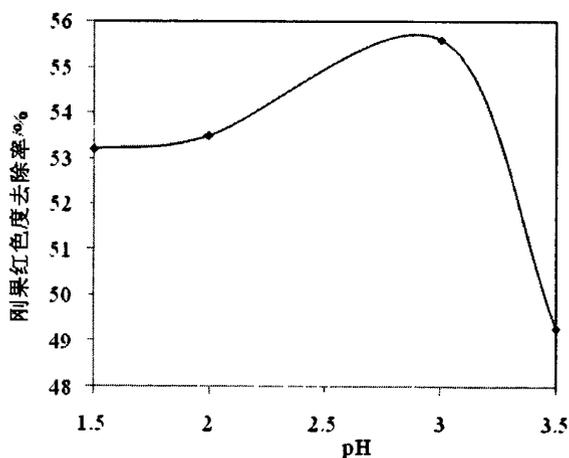


图 2.3 (a) pH 对刚果红色度去除率影响

Fig.2.3(a) Effect of different pH on the chroma degradation of Congo red

图 2.3 (b) 为过二硫酸钾浓度对刚果红色度去除影响,各组实验的 pH 均为 3.0, $[\text{CoCl}_2]=8.00\text{mmol/L}$ 。由图可以看出随着过二硫酸钾的浓度增大,刚果红色度去除

率先增大后减小，当 $[K_2S_2O_8]=0.39\text{mmol/L}$ 时刚果红色度去除率为55.4%。这可能是由于随着过二硫酸钾浓度增大，二价钴的催化效果增大，但随着过二硫酸钾的浓度继续增大，过二硫酸根与硫酸根自由基发生反应，生成的物质活性小于硫酸根自由基的活性，最终导致刚果红的色度去除率降低。

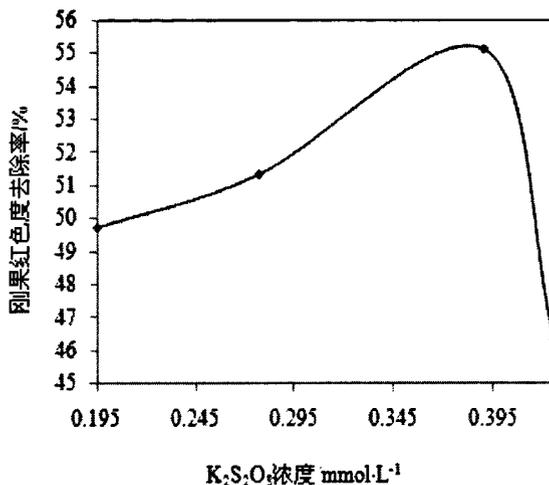


图 2.3 (b) $K_2S_2O_8$ 浓度对刚果红色度去除率影响

Fig.2.3(b) Effect of different concentration of $K_2S_2O_8$ on the chroma degradation of Congo red

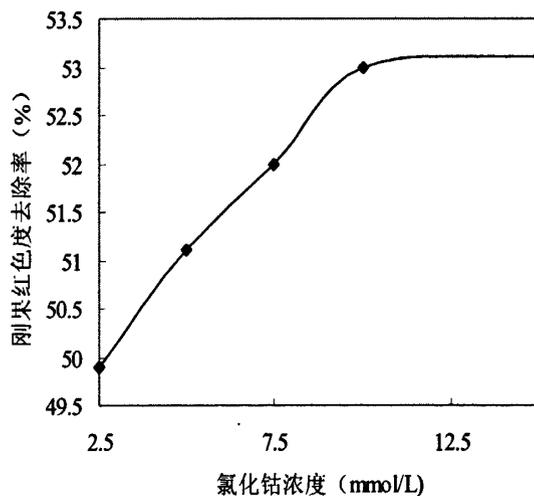


图 2.3 (c) $CoCl_2$ 浓度对刚果红色度去除率影响

Fig. 2.3(c) Effect of different concentration of $CoCl_2$ on the chroma degradation of Congo red

图 2.3(c) 是氯化钴浓度对刚果红色度去除率影响，各组实验的 pH 值均为 3.0， $[K_2S_2O_8]=0.39\text{mmol/L}$ 。由图可以看出随着氯化钴的浓度逐渐升高，刚果红的色度

去除率增大。当 $[\text{CoCl}_2]=10.00\text{mmol/L}$ 时,刚果红的色度去除率为53.0%,但当浓度值大于 10.00mmol/L 时刚果红的色度去除率变化很小,考虑到二价钴离子的浓度不宜过大,节约成本,选取 8.00mmol/L 为最佳值。

使用氯化钴做催化剂催化过二硫酸钾,从各组实验数据来看,去除率并不高,最高的未超过60%。从该组数据来看影响实验的主要因素是过二硫酸钾的浓度。根据文献,使用二价钴做催化剂催化过硫酸盐产生硫酸根自由基机理如下:



在催化过程中有可能形成络合金属硫酸根自由基,这是催化效果不好的原因之一。在反应中金属离子被氧化,生成氧化性较强的高价金属离子。在降解刚果红时,不仅有自由基参与,具有强氧化性的金属离子也参与,该反应中后者有可能是主要氧化物质。从氯化钴的浓度上来看,随着浓度的增大催化效果增加,但在验证实验时加大氯化钴的浓度,降解率增到一定程度后不再变化,如图可看出。说明氯化钴做催化剂时,产生的氧化物资的氧化性不如前两者强,或者二价钴的催化活性在一定条件下不如二价铁或二价铜离子的好。

2.3.4 硫酸亚铁催化过二硫酸钾降解刚果红色度效果

图2.4(a)为不同pH值下刚果红色度去除率,每组实验中过二硫酸钾的浓度均为 $3.70 \times 10^{-2}\text{mol/L}$,硫酸亚铁的浓度均为 $2.50 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 。由以下数据可以看出在过二硫酸钾和硫酸亚铁的量一定的情况下,当 $\text{pH}=3$ 时刚果红的降解效率最好,此时刚果红的色度去除率为95.9%。当 $\text{pH}=3.5$ 时刚果红的色度去除率为86.5%,最大值和最小值差值较大为9.4%,由于刚果红变色范围为 $\text{pH}=3.5 \sim 5.2$,二价铁离子在pH值较小情况下才稳定,不宜絮凝。然而酸性又不能过大,对设备影响大。所以pH值选在3.5。由数据可以看出 Fe^{2+} 离子的催化效果很好。

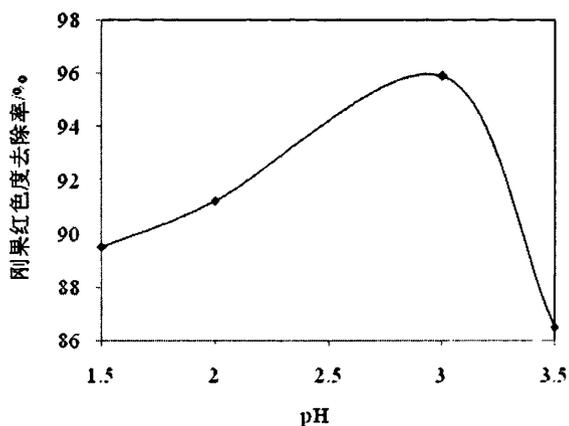


图 2.4 (a) pH 对刚果红色度去除率影响

Fig.2.4(a) Effect of different pH on the chroma degradation of Congo red

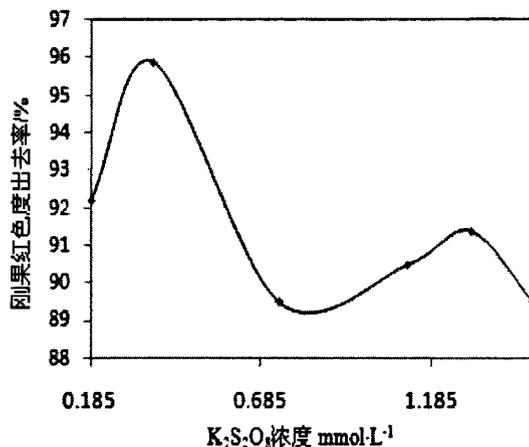


图 2.4 (b) $K_2S_2O_8$ 浓度对刚果红色度去除率影响

Fig.2.4(b) Effect of different concentration of $K_2S_2O_8$ on the chroma degradation of Congo red

图 2.4 (b) 为不同过二硫酸钾刚果红色度去除率, pH 值为 3.5, 硫酸亚铁的浓度为 $2.50 \times 10^{-3} mol/L$ 。

由以上数据可以看出在 pH 值和硫酸亚铁一定的情况下, 过二硫酸钾的量为 $3.70 \times 10^{-2} mol/L$ 是催化效果最好, 刚果红的色度去除率为 96.0%。最大值与最小值之差为 6.4%, 当加入过二硫酸钾增大时, 刚果红降解效率反而在一定程度上减少, 可能是催化时过量的过二硫酸钾与硫酸根自由基反应, 生成的物质氧化性不如硫酸根自由基高, 是降解不彻底的原因。

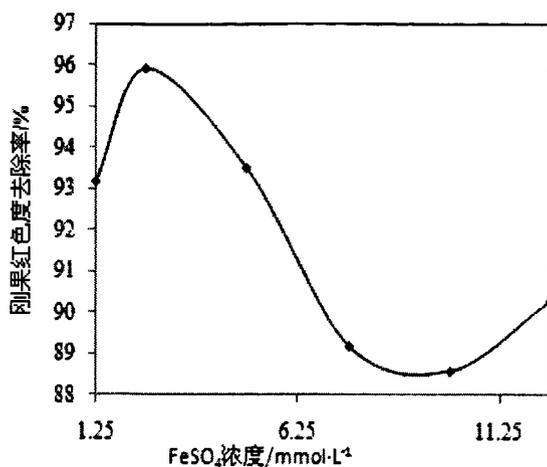
图 2.4 (c) FeSO₄ 浓度对刚果红色度去除率影响Fig. 2.4 (c) Effect of different concentration of FeSO₄ on the chroma degradation of Congo red

图 2.4 (c) 为不同硫酸亚铁的情况下刚果红降解效率，此时过二硫酸钾的浓度为 $3.70 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，硫酸亚铁的浓度为 $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。由以上数据可以得到当过二硫酸钾浓度和 pH 一定的情况下，硫酸亚铁的浓度为 $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 为最佳催化剂量，随着硫酸亚铁的加入量增大，刚果红降解效率减小，可能是由于随着二价铁离子的增多，转化成三价铁，导致生成的硫酸根自由基减少，但若二价铁离子的浓度过低，导致二价铁与氧化剂接触不够充分，也不利于催化反应的进行。

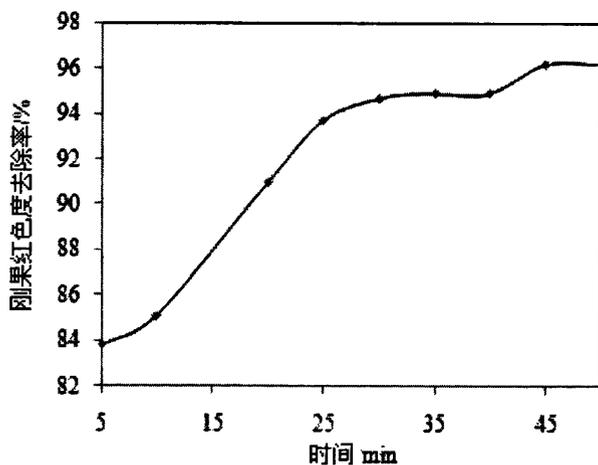
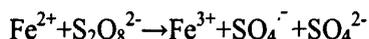


图 2.4 (d) 最佳条件下刚果红色度去除率随时间变化

Fig.2.4 (d) The decolorization efficiency of Congo red changes of the reaction time

由图 2.4(d)可以看出 $\text{pH}=3.0$, $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=3.70\times 10^{-2}\text{mol/L}$, $[\text{FeSO}_4]=2.50\text{mmol/L}$ 为最佳实验条件, 在此条件下做实验, 实验结果如下:

在此条件下硫酸亚铁做催化剂降解刚果红效果很好, 刚果红的色度去除率接近 96.0%。由以上实验可以得出影响实验最大的 pH 值, 最小的是硫酸亚铁的剂量。使用硫酸亚铁做催化剂, 根据文献在 pH 值呈酸性的条件下, 二价铁的催化活性最好。在中性或碱性条件下二价铁容易生成沉淀, 对反应不利。根据文献二价铁催化过二硫酸盐化学方程式如下:



当二价铁做催化剂时硫酸亚铁的浓度变化基本上不影响刚果红降解率, 通过验证实验降低硫酸亚铁浓度, 反应降解率下降, 说明加入硫酸亚铁浓度是 2.50mmol/L 是比较合适的。根据文献二价铁的催化活性比三价铁的好, 且两者均不生成络合硫酸根自由基。整个实验过程中 pH 值仍然为影响最大的因素, 说明酸性条件有利于催化反应的进行。

2.3.5 硫酸镍催化过二硫酸钾降解刚果红色度效果

图 2.5 (a) 为不同 pH 对刚果红色度去除率的影响, 各组实验过程中过二硫酸钾浓度为 110.98mmol/L, 硫酸镍浓度为 10.00mmol/L。由以下数据可以得出在过二硫酸钾和硫酸镍浓度不变的情况下, 当 pH 为 3.5 时刚果红色度去除率最大, 此时刚果红降解效果最好。又因为刚果红变色范围 (3.5-5.2) 的限制, 所以选 pH 为 3.5。不过由下图可以看出刚果红色度去除率较低, 镍离子对刚果红的催化效果不好。

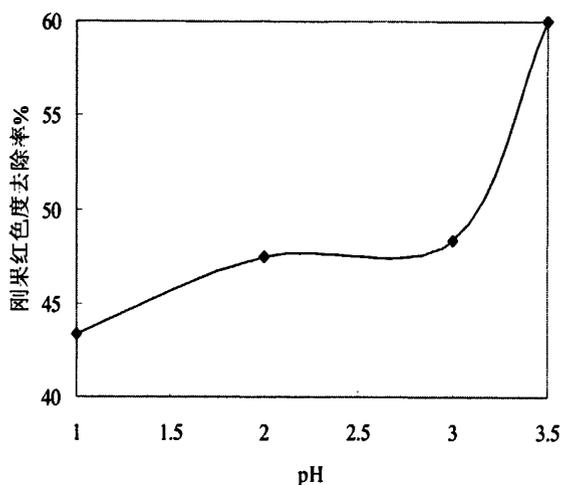


图 2.5 (a) pH 对刚果红色度去除率的影响

Fig.2.5 (a) Effect of different pH on the chroma degradation of Congo red

图 2.5 (b) 为不同的 $K_2S_2O_8$ 浓度对刚果红色度去除率的影响, 各组实验条件为 $pH=3.5$, 硫酸镍浓度为 5.00mmol/L 。由以下数据可以得出在 pH 值和硫酸镍浓度不变的情况下, $K_2S_2O_8$ 浓度为 110.98mmol/L 时催化效果最好, 但此时刚果红的色度去除率才达到 44.5% , 远低于其他金属离子催化过二硫酸钾的反应。而且随着过二硫酸钾浓度过大时, 刚果红降解速率下降, 可能是因为过量的过二硫酸根与镍离子生成络合金属硫酸自由基, 阻碍反应正常进行, 因而无法快速降解刚果红。

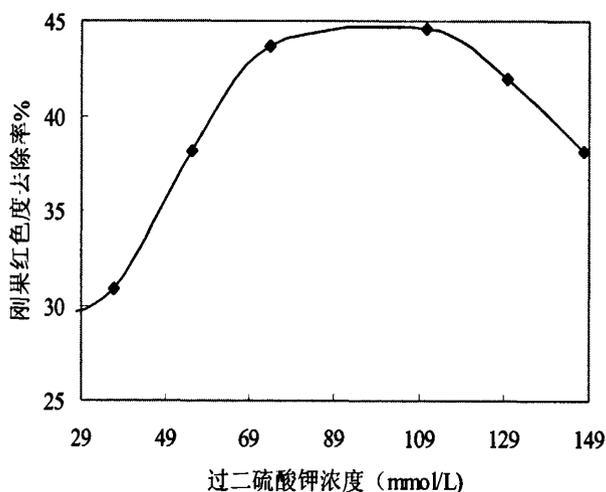
图 2.5 (b) $K_2S_2O_8$ 浓度对刚果红色度去除率的影响Fig.2.5 (b) Effect of different concentration of $K_2S_2O_8$ on the chroma degradation of Congo red

图 2.5 (c) 表示为不同硫酸镍浓度对刚果红色度去除率的影响。每组实验条件为 $[K_2S_2O_8]=110.98\text{mmol/L}$, $\text{pH}=3.5$ 。由以下数据可以得出在过二硫酸钾浓度和 pH 值不变的情况下, 当硫酸镍浓度为 10.00mmol/L 时刚果红降解效果最好, 硫酸镍浓度大于或小于 10.00mmol/L 时, 刚果红色度去除率都会减小, 这可能是因为硫酸镍浓度太低, 无法起到催化过二硫酸钾的作用, 而硫酸镍浓度过大时, Ni^{2+} 会与过硫酸根反应生成络合金属硫酸自由基, 阻碍硫酸自由基的生成, 使刚果红降解速率降低。

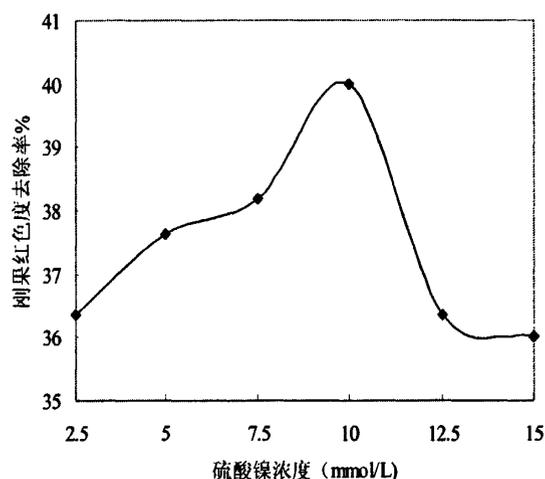


图 2.5 (c) NiSO_4 浓度对刚果红色度去除率影响

Fig. 2.5 (c) Effect of different concentration of NiSO_4 on the chroma degradation of Congo red

由以上三组实验得出 $\text{pH}=3.5$, $[K_2S_2O_8]=110.98\text{mmol/L}$, $[\text{NiSO}_4]=10.00\text{mmol/L}$ 为最佳实验条件, 在此试验条件做实验, 得出结果见图 2.5 (d)。由图 2.5 (d) 可以看出, 即使在最佳条件下反应 4h 后, 刚果红色度去除率才达到 53.1%, 在酸性条件下, Ni^{2+} 对过二硫酸钾的催化作用不明显, 无法用于处理污水领域。另外, 从文献中了解到, 在催化过二硫酸钾过程中, 二价镍被氧化后, 并不能确定占主导地位的是三价还是四价, 这样就无法准确推断出 Ni^{2+} 催化过硫酸盐的反应机理。

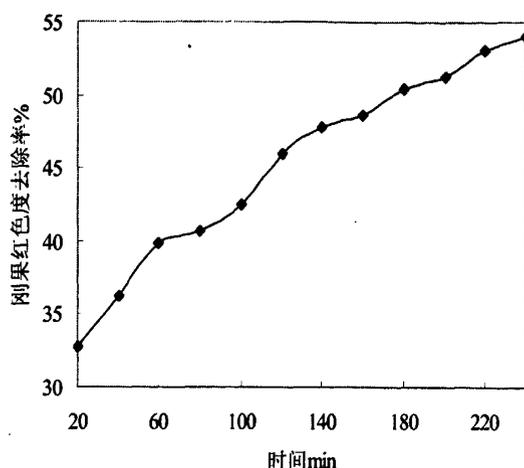


图 2.5 (d) 最佳条件下刚果红色度去除率随时间变化

Fig.2.5 (d) The decolorization efficiency of Congo red changes of the reaction time

2.3.6. 酸性刚果红在 $\text{Fe}^{2+}+\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 体系的矿化程度

取浓度为 $50\mu\text{mol/L}$ 刚果红溶液，测其 TOC 值为 10.42mg/L ，加入硫酸亚铁和过二硫酸钾，使其的浓度分别为 $2.5\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 和 $3.7\times 10^{-2}\text{mol/L}$ ，测试其在无光照条件下反应 2h 后的 TOC 值，见表 2.1，TOC 去除率为 47.4%，说明使用二价铁催化过二硫酸钾降解刚果红，色度去除率好，但矿化并不彻底，对反应 2h 时的酸性刚果红水样进行紫外和红外测试，结果也证明了这一点，见图 2.6、图 2.7。

表 2.1. 反应 2h 后的 TOC 值

Tab.2.1 The TOC concent changes of acidic Congo red solution after reaction

	初始水样	$\text{Fe}^{2+}+\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
TOC (mg/L)	10.42	5.48
TOC 去除率 (%)		47.4

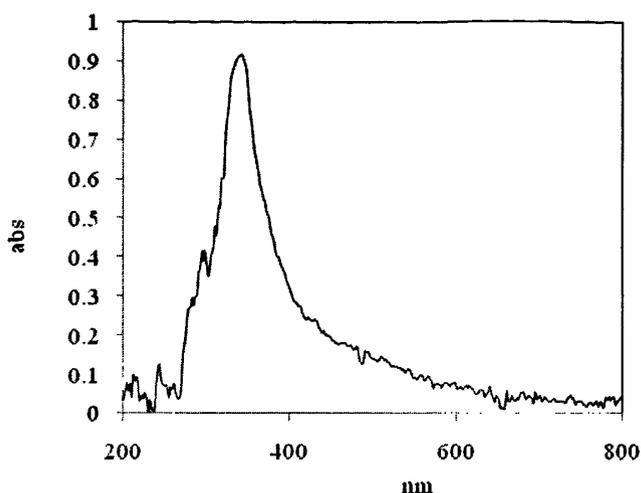


图 2.6. 酸性刚果红水样反应 2h 时的紫外-可见谱图

Fig.2.6 UV-Visible absorption spectrum of acidic Congo red solution after reaction

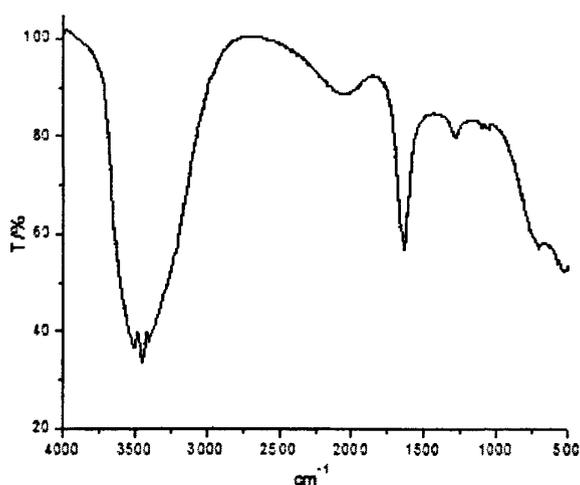


图 2.7 酸性刚果红水样反应 2h 时的红外谱图

Fig.2.7 Infrared absorption spectrum of acidic Congo red solution after reaction

如 2.7 图中中红外谱图曲线 1650cm^{-1} 处的吸收峰是由 $\text{C}=\text{C}$ 产生的, 由此可知水样中有机碳含量较高, 虽然这并不能确定反应的最终产物的具体结构, 但也反映出反应后水样总有机碳含量较高。

2.4 实验小结

从以上五大组实验可以得出: 在 $\text{pH}=1.5\sim 3.5$ 之间, 使用 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 催化过二硫酸钾降解刚果红, 催化活性顺序是 $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。

第3章 不同催化剂催化过一硫酸盐降解刚果红实验

3.1 引言

过一硫酸的盐类大多是不稳定的,迄今为止只得到了过一硫酸钾(常称为过一硫酸氢钾复合盐, KHSO_5 , 用作氧化剂),其中主要的杂质为硫酸钾和硫酸氢钾,它无毒、易于处理、价格低廉,曾广泛应用于漂白、消毒等领域,近几年来,采用过渡金属催化过一硫酸盐的方法来降解有机污染物越来越引起重视,本章通过利用五种过渡金属催化过一硫酸盐产生强氧化性硫酸自由基,利用硫酸自由基氧化难降解有机物,以刚果红为目标污染物,研究了 pH 值、金属离子浓度、过一硫酸盐浓度和不同的金属离子的催化活性对刚果红降解率的影响,研究成果为降低反应成本、提高反应效率提供了理论依据。

3.2 实验材料及方法

3.2.1 实验材料及仪器

过一硫酸混合盐 (Oxone), 硫酸铜, 硫酸亚铁, 浓硫酸(95%--98%), 氯化锰, 氯化钴, 刚果红, $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$, 3.0 (蓝紫) -5.2 (红), 所用试剂均为分析纯,

721 分光光度计, 上海第三分析仪器厂;

681 型磁力加热搅拌器, 中国南汇电讯器材厂。

3.2.2 试验方法

取一定浓度的刚果红溶液, 先调节 pH, 使用去离子水做参比, 测其吸光度值, 测吸光度值时分光光度计所用波长为 572nm, 再加入一定量的过一硫酸盐, 最后加入一定量的催化剂, 在磁力搅拌器上搅拌, 一小时后取样, 使用相宜的溶液做参比, 测其吸光度值。

3.2.3 分析方法

使用分光光度计测定刚果红的的色度去除率, 找出反应的最佳用量工艺, 通过测 TOC 测定在最佳工艺下总有机碳的去除情况。

3.3 实验结果与分析

3.3.1 硫酸亚铁催化过一硫酸盐去除刚果红色度的效果

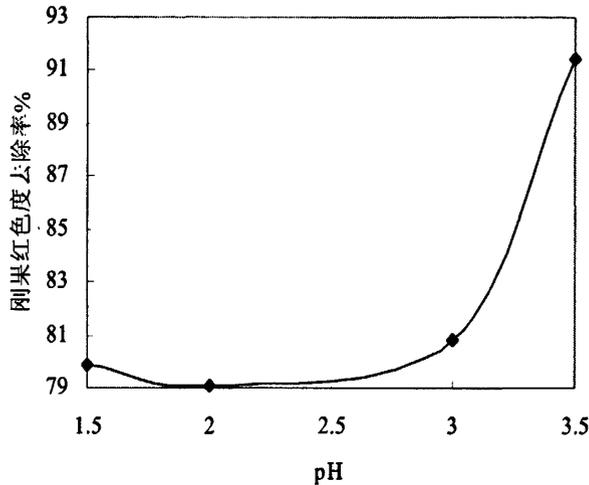


图 3.1 (a) pH 对刚果红色度去除率的影响

Fig.3.1 (a) Effect of different pH on the chroma degradation of Congo red

图 3.1(a)为 pH 对刚果红色度去除率的影响。由于刚果红变色范围为 3.5-5.2, 二价铁离子在 pH 较小情况下才稳定, 否则容易生成絮凝物, 无法进行试验。所以该试验是在酸性条件下研究刚果红的色度去除率。不同的 pH 情况下, 过一硫酸盐和硫酸亚铁量完全相同。由图可以看出, 在 pH 较小时, 刚果红降解较慢, 色度去除率基本不变, 只有当 pH=3.5 时, 刚果红色度去除率突然增大, 达到 91.4%。这说明只有在酸性较弱的条件下才有利于 Fe^{2+} 催化过一硫酸盐。

图 3.1 (b) 是不同浓度过一硫酸盐对刚果红色度去除率的影响, 在 $[\text{FeSO}_4]=1.67\text{mmol/L}$, pH=3.5 都相同, 只有 Oxone 浓度不同的情况下, 由图可以看出, 随着 Oxone 浓度的增大, 刚果红色度去除率先增大后减小, 最佳浓度为 43.57mmol/L, 此时刚果红色度去除率为 91.2%。当 Oxone 的量很少时, 刚果红色度去除率基本不变, 量多时, 刚果红色度去除率反而降低, 应是自由基过多, 引发其他反应, 不利于刚果红降解, 容易造成浪费。

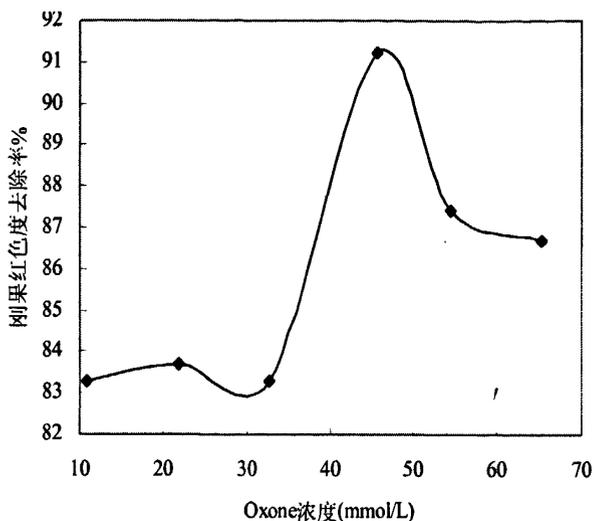


图 3.1 (b) 过一硫酸盐浓度对刚果红色度去除率的影响

Fig.3.1 (b) Effect of different concentration of Oxone on the chroma degradation of Congo red

图 3.1 (c) 为硫酸亚铁浓度对刚果红色度去除率的影响的表示图, 除 FeSO_4 浓度不同外, 其他实验条件 $\text{pH}=3.5$, $[\text{Oxone}]=43.57\text{mmol/L}$ 都相同, 由图可以看出, 当硫酸亚铁浓度非常小时, 刚果红色度去除率增加的很快, 直至 $[\text{FeSO}_4]=0.83\text{mmol/L}$ 时, 刚果红色度去除率为 91.4% 达到最高。如果再增大硫酸亚铁浓度, 刚果红色度去除率反而降低, 应是引入铁离子过多, 使二价铁离子被氧化成三价态的铁离子, 形成二次污染, 不利于环保。

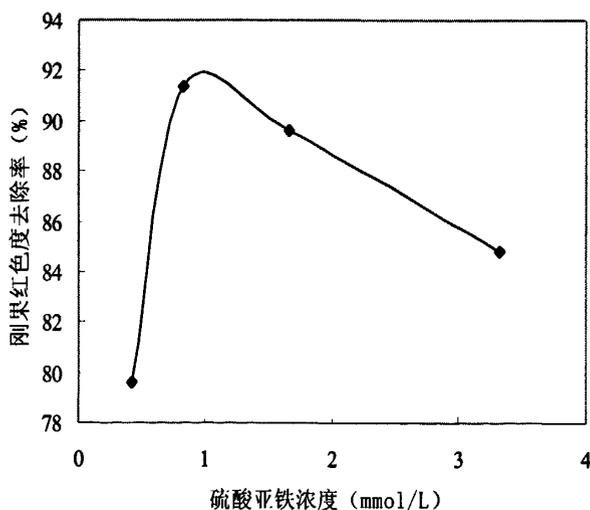
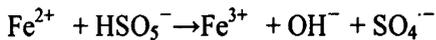


图 3.1 (c) FeSO_4 浓度对刚果红色度去除率的影响

Fig. 3.1 (c) Effect of different concentration of FeSO_4 on the chroma degradation of Congo red

综上所述, $\text{pH}=3.5$, $[\text{Oxone}]=43.57\text{mmol/L}$, $[\text{FeSO}_4]=0.83\text{mmol/L}$ 时催化效果最好。

图 3.1 (d) 为刚果红色度去除率随时间逐渐增大的表示图。各实验条件为本次试验得出的最佳值, 即 $[\text{Oxone}]=4\text{g}$, $[\text{FeSO}_4]=0.83\text{mmol/L}$, $\text{pH}=3.5$ 。开始反应时, 刚果红色度去除率不高, 可能是产生的硫酸自由基很少, 随着时间的增加, 反应速度成比例增加, 刚果红色度去除率增大, 最后达到最大值。据文献介绍, 二价铁催化过一硫酸盐反应方程式如下:



$\text{Fe}^{2+}/\text{KHSO}_5$ 基本只产生自由扩散的硫酸根自由基, 使刚果红降解效果很好, 但因溶液中存在三价铁离子, 随着反应的继续, 自由的硫酸自由基会慢慢被羟基自由基和络合金属硫酸根自由基取代, 是反应速率减慢的主要原因。

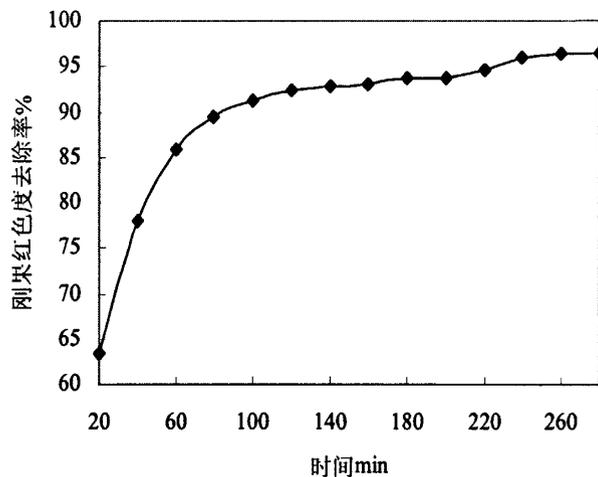


图 3.1 (d) 刚果红色度去除率随时间的变化

Fig.3.1 (c) The decolorization efficiency of Congo red changes of the reaction time

3.3.2 氯化钴催化过一硫酸盐降解刚果红色度效果

图 3.2 (a) 为 pH 对刚果红色度去除率的影响, 除 pH 不同外, 各组实验的 $[\text{Oxone}]=4.08\text{mmol/L}$, $[\text{CoCl}_2]=3.75\text{mmol/L}$ 全都相同。由图可以看出, 随 pH 的增大, 刚果红色度去除率也增大, 由于刚果红变色范围的限制, pH 只取到 3.5, 此时刚果红色度去除率最大为 98.0%。因为在不同的 pH 条件下, 各实验的刚果红色度去除率差别不大, 所以此实验 pH 影响不大。

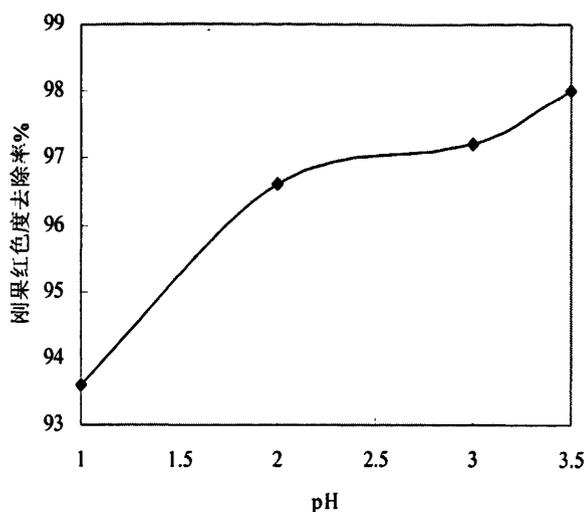


图 3.2 (a) pH 对刚果红色度去除率影响

Fig.3.2 (c) Effect of different pH on the chroma degradation of Congo red

图 3.2 (b) 为过一硫酸盐浓度对刚果红色度去除率的影响。各组实验条件均为 $\text{pH}=3.5, [\text{CoCl}_2]=0.63\text{mmol/L}$ 。由图可以看出，随着过一硫酸盐的浓度增大，刚果红色度去除率先急剧增大再慢慢减小，其中 $[\text{Oxone}]=2.03\text{mmol/L}$ 时催化效果最好，刚果红色度去除率达到 97.3%。由此可以得出少量的过一硫酸盐在二价钴的催化下能达到更好的处理效果，加入过量的过一硫酸盐，过量的硫酸根和硫酸根自由基发生反应，导致刚果红色度去除减慢。

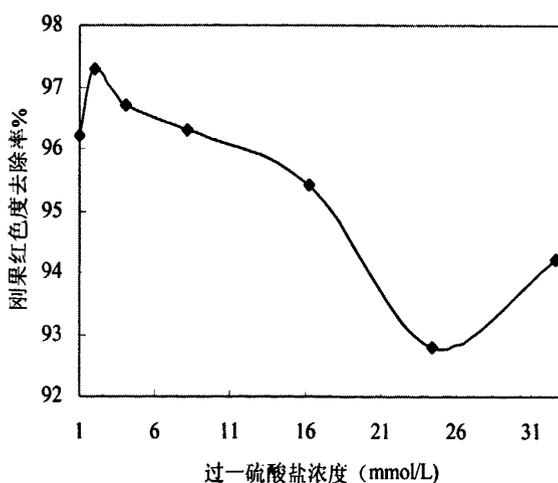


图 3.2 (b) Oxone 浓度对刚果红色度去除率的影响

Fig.3.2 (b) Effect of different concentration of Oxone on the chroma degradation of Congo red

图 3.2 (c) 为氯化钴浓度对刚果红色度去除率影响的示意图。各组实验条件均为 $\text{pH}=3.5, [\text{Oxone}]=2.03\text{mmol/L}$ 。由图可以看出随着氯化钴浓度逐渐增大, 刚果红色度去除率先增大后慢慢减小, 其中 CoCl_2 浓度小于 0.63mmol/L 时刚果红色度去除率普遍很高, 对刚果红降解效果一直很好, 当其值大于 0.63mmol/L 时刚果红色度去除率开始减小, 为达到刚果红降解的最大效果, 选取 $[\text{CoCl}_2]=0.63\text{mmol/L}$ 最好。

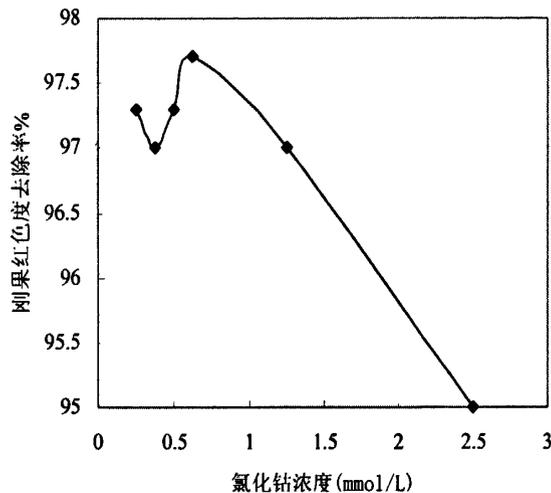
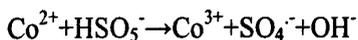


图 3.2 (c) 氯化钴浓度对刚果红色度去除率的影响

Fig. 3.2 (c) Effect of different concentration of CoCl_2 on the chroma degradation of Congo red

图 3.2 (d) 为刚果红色度去除率随时间变化的示意图。实验条件为各组实验得到的最佳值, 即 $\text{pH}=3.5, [\text{Oxone}]=2.03\text{mmol/L}, [\text{CoCl}_2]=0.63\text{mmol/L}$ 。由图可以看出反应开始很短时间内刚果红色度去除率已达到 96.4% , 在比较长的时间内, 刚果红色度去除率增大幅度很小, 这说明氯化钴对过一硫酸盐有很强的催化作用, 短时间内对刚果红降解达到理想效果, 而且所用过一硫酸盐量较少。在中性和酸性条件下, 使用钴催化过一硫酸盐产生硫酸自由基, 其氧化性比其他自由基都要强, 自由基产生反应如下:



此反应中, Co^{2+} 不断地催化 KHSO_5 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 Co^{3+} , 然后 Co^{3+} 不断地被 KHSO_5 还原为 Co^{2+} , 完成一个催化循环, 直到过一硫酸盐被消耗完, 所以在此反应中, 催化剂 Co^{2+} 可以用很少的量就可以达到催化效果。

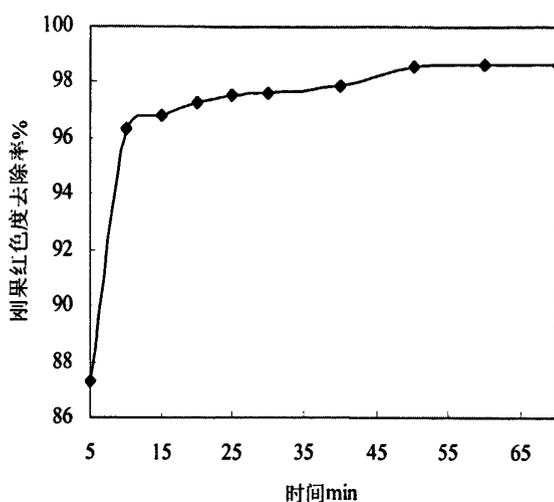


图 3.2 (d) 最佳条件下刚果红色度去除率随时间的变化

Fig.3.2 (c) The decolorization efficiency of Congo red changes of the reaction time

3.3.3 硫酸铜催化过一硫酸盐降解刚果红色度效果

图 3.3 (a) 为不同 pH 在硫酸铜的催化下刚果红色度去除率的影响。各组实验条件除 pH 不同外其余均为 $[Oxone]=73.20\text{mmol/L}$, $[CuSO_4]=7.50\text{mmol/L}$ 。因为此实验是在酸性条件下, 由图可以看出, 随 pH 不断增大, 刚果红色度去除率也不断增大, 所以 pH 达到 3.5 时, 刚果红色度去除率达到最大即 76.8%。在整个实验过程中, 不同 pH 之间刚果红色度去除率相差不大, 这说明酸性强弱对于 Cu^{2+} 催化过一硫酸盐影响不大。

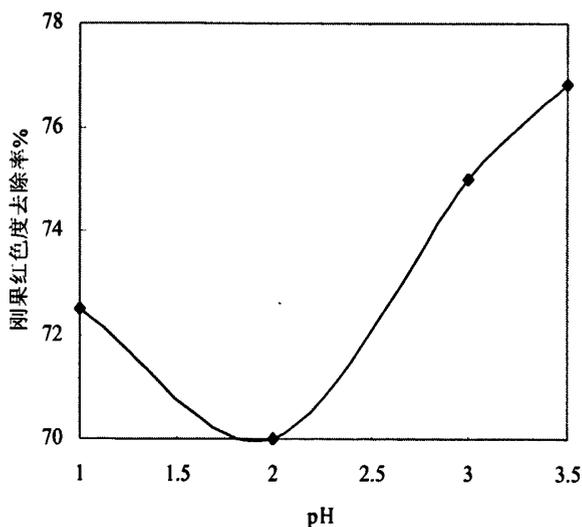


图 3.3 (a) pH 对刚果红色度去除率的影响

Fig.3.3 (a) Effect of different pH on the chroma degradation of Congo red

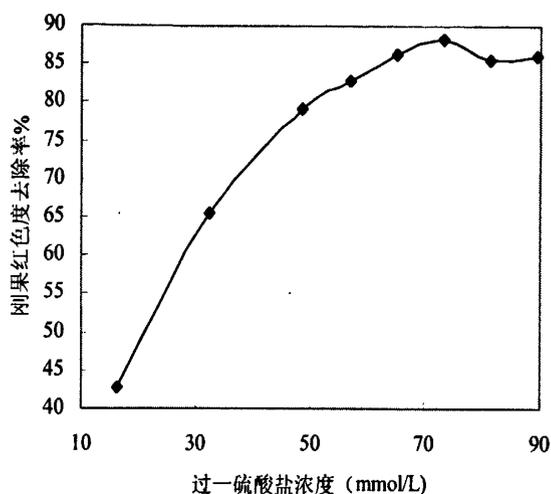


图 3.3 (b) Oxone 浓度对刚果红色度去除率的影响

Fig.3.3 (b) Effect of different concentration of Oxone on the chroma degradation of Congo red

图 3.3 (b) 为过一硫酸盐浓度对刚果红色度去除率的影响。各实验条件除过一硫酸盐浓度不同外其余均外 $\text{pH}=3.5$, $[\text{CuSO}_4]=5.00\text{mmol/L}$ 。由图可以看出随着过一硫酸盐浓度的不断增大, 刚果红色度去除率先增大后相对平衡, 在 $[\text{Oxone}]=73.20\text{mmol/L}$ 时, 刚果红色度去除率达到最大值。过一硫酸盐浓度大于 73.20mmol/L , 刚果红色度去除率开始下降, 可能是过量过一硫酸盐与硫酸自由基发生反应, 消耗溶液中的硫酸自由基, 使参加降解刚果红的自由基减少, 造成刚果红色度去除率减小。

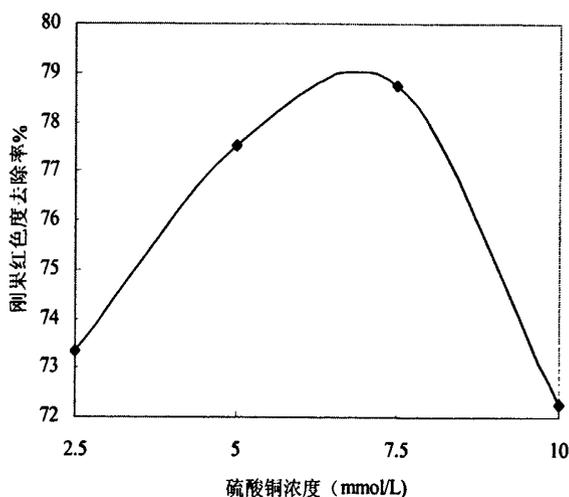
图 3.3 (c) CuSO_4 浓度对刚果红色度去除率的影响Fig. 3.3 (c) Effect of different concentration of CuSO_4 on the chroma degradation of Congo red

图 3.3 (c) 为 CuSO_4 浓度对刚果红色度去除率影响的示意图。各组实验条件除硫酸铜浓度不同外均为 $\text{pH}=3.5$, $[\text{Oxone}]=73.20\text{mmol/L}$ 。

由图可以看出, 当 $[\text{CuSO}_4]=7.50\text{mmol/L}$ 时刚果红色度去除率为 78.8%。当硫酸铜浓度增大或减少时, 刚果红色度去除率都减少。这种现象可能是因为随着铜离子的增多, 生成络合物, 减少自由基的产生, 不能达到较好的催化效果, 若铜离子浓度过低, 导致铜离子与氧化剂接触不充分, 同样不利于催化反应的进行。

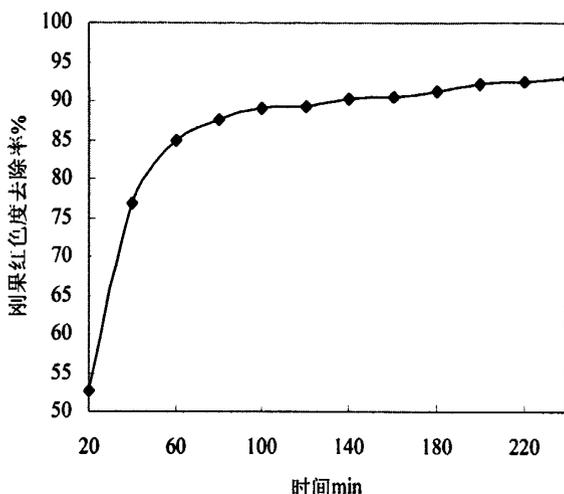
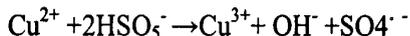


图 3.3 (d) 最佳条件刚果红色度去除率随时间变化

Fig.3.3 (d) The decolorization efficiency of Congo red changes of the reaction time

图 3.3 (d) 表示为刚果红色度去除率随时间的变化。此试验条件为 $\text{pH}=3.5$, $[\text{Oxone}]=73.20\text{mmol/L}$, $[\text{CuSO}_4]=7.50\text{mmol/L}$, 是由三组实验得出的最佳反应条件, 在此条件下, Cu^{2+} 催化过一硫酸盐反应开始 1h 后, 刚果红色度去除率为 85.0%, 直到 4h 后, 刚果红色度去除率刚达到 95.0%, 这说明 Cu^{2+} 的催化活性不强。根据文献知, 其反应机理为:



可能是因为二价铜离子很难被氧化成三价态的铜离子, 使得过一硫酸盐产生硫酸自由基速度很慢, 造成反应速率较低的现象。铜离子本就属于重金属, 若是增大铜离子的量, 既增加成本, 又容易造成二次污染, 不能达到环保的目的。

3.3.4 氯化锰催化过一硫酸盐降解刚果红色度效果

图 3.4 (a) 为 pH 对刚果红色度去除率影响示意图。各组实验除 pH 不同外, 过一硫酸盐浓度与氯化锰浓度均相等, 由图可以看出不同 pH 下刚果红色度去除率的情况。随着 pH 的增大, 刚果红色度去除率也随之增大, 这表明在酸性条件中, 酸性越强越不利于 Mn^{2+} 催化过一硫酸盐, 酸性越弱, 越能增强 Mn^{2+} 的催化能力, 使刚果红降解加快, 刚果红色度去除率随之增大。在 pH=3.5 时, 刚果红色度去除率达到最大值, 因此以下各组实验 pH 均取 3.5。

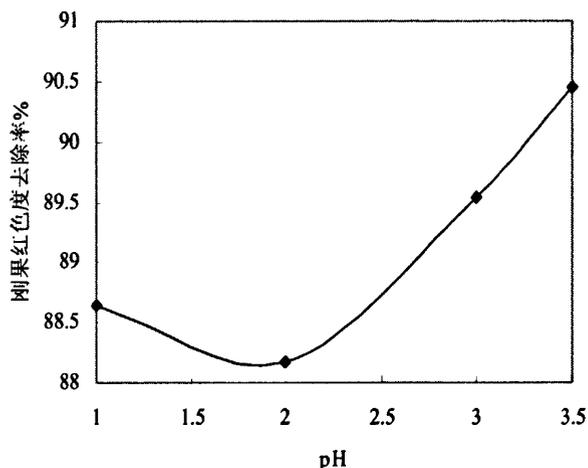


图 3.4 (a) pH 对刚果红色度去除率影响

Fig.3.4 (a) Effect of different pH on the chroma degradation of Congo red

图 3.4 (b) 表示为不同过一硫酸盐浓度对刚果红色度去除率的影响, 各组实验 pH 为 3.5, 氯化锰浓度为 5.00mmol/L。由下图可知, 在其他实验条件相同的情况下, 过一硫酸盐浓度为 16.27mmol/L 时刚果红色度去除率最大。而且加入的过一硫酸盐浓度大于 4.06mmol/L, 就能达到较高的刚果红色度去除率, 这表明少量的过一硫酸盐就可以达到较好的降解效果。

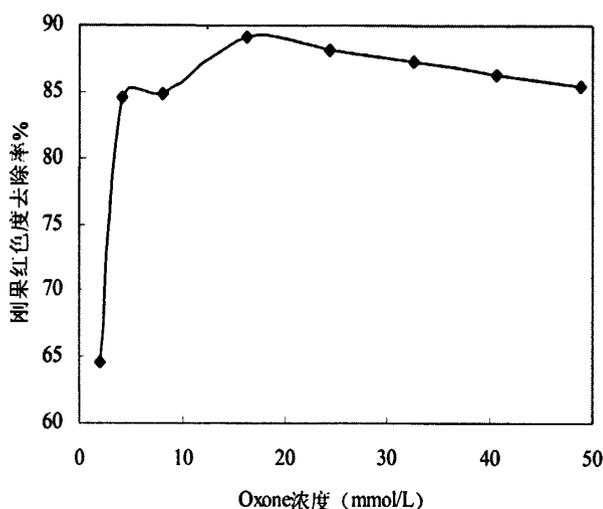


图 3.4 (b) 过一硫酸盐浓度对刚果红色度去除率影响

Fig.3.4 (b) Effect of different concentration of Oxone on the chroma degradation of Congo red

图 3.4 (c) 表示为氯化锰对刚果红色度去除率的影响。各组实验中 $\text{pH}=3.5$, $[\text{Oxone}]=16.27\text{mmol/L}$ 。由下图可以得出, 随着氯化锰浓度的增大, 刚果红色度去除率先增大后减少, 当 $[\text{MnCl}_2]$ 小于 0.63mmol/L 时, 刚果红色度去除率去除率较低, 当 $[\text{MnCl}_2]$ 在 1.25mmol/L - 3.75mmol/L 范围内, 刚果红色度去除率变化不大, 但考虑到 Mn^{2+} 量不宜过多, 节约成本, 因此选 $[\text{MnCl}_2]=1.25\text{mmol/L}$ 最适宜。

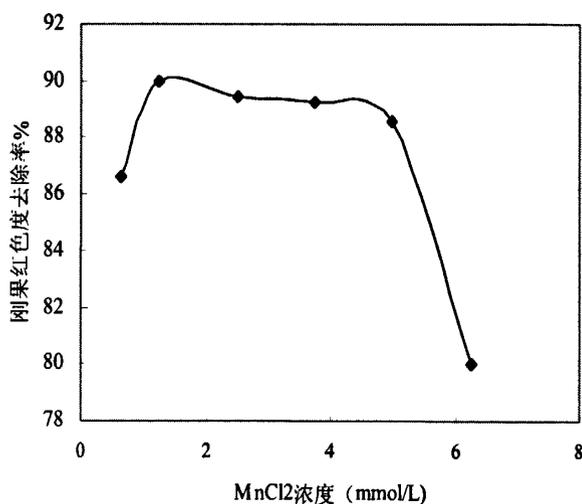
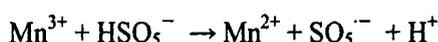
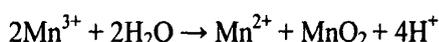
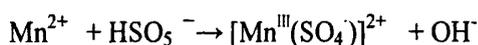


图 3.4 (c) MnCl_2 浓度对刚果红色度去除率影响

Fig. 3.4 (c) Effect of different concentration of MnCl_2 on the chroma degradation of Congo red

图 3.4 (d) 表示为刚果红色度去除率随时间的变化。此试验条件为 $\text{pH}=3.5$, $[\text{Oxone}]=16.27\text{mmol/L}$, $[\text{MnCl}_2]=1.25\text{mmol/L}$, 是各组实验所得最佳值。下图表示为随时间的推移, Mn^{2+} 催化过一硫酸盐的反应强度。由图可知, 在反应 40min 后, 刚果红色度去除率达到 83.6%, 在此后很长时间内, 刚果红色度去除率一直增大, 但增大幅度较小, 当反应 4h 后, 刚果红色度去除率为 92.3%, 由此可得, Mn^{2+} 催化过一硫酸盐降解刚果红达到较好的降解效果, 所费时间较长。使用氯化锰作催化剂, 其反应方程式为:



根据反应, 在酸性条件下 Mn^{2+} 催化过一硫酸盐降解刚果红, 刚果红色度去除率不高, 主要是因为反应过程中会产生络合金属硫酸根自由基, 使自由基活性降低, 三价锰离子又会反应生成活性较低的氧化锰, 不能充分完成催化氧化循环, 使整个催化反应不完整, 导致 $\text{Mn}^{2+}/\text{KHSO}_5$ 组合反应活性较低。

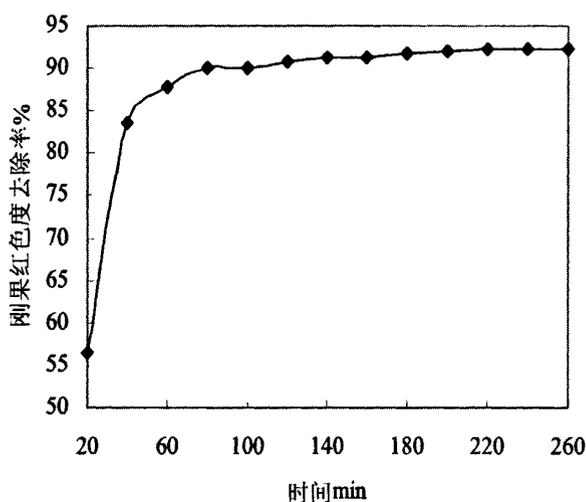


图 3.4 (d) 最佳条件下刚果红色度去除率随时间变化

Fig.3.4 (c) The decolorization efficiency of Congo red changes of the reaction time

3.3.5 硫酸镍催化过一硫酸盐降解刚果红色度效果

图 3.5 (a) 为 pH 对刚果红色度去除率的影响示意图。四组实验中除 pH 不同外其他实验条件均相同。由图可以看出, 当 pH 增大时, 刚果红色度去除率总

体趋势也增大, 由于刚果红变色范围的限制, pH 最大只能取到 3.5, 此时刚果红色度去除率达到最大值, 即 89.1%, 且此组各个实验的色度去除率差别很小, 这表明酸性强弱对 Ni^{2+} 催化过一硫酸盐影响不大。

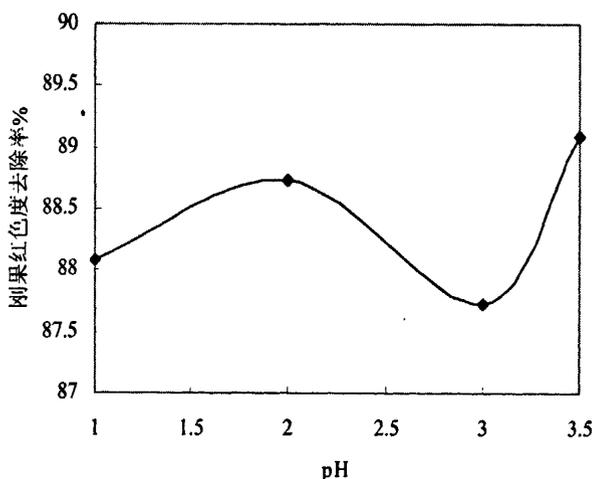


图 3.5 (a) pH 对刚果红色度去除率的影响

Fig.3.5 (a) Effect of different pH on the chroma degradation of Congo red

图 3.5 (b) 为过一硫酸盐浓度对刚果红色度去除率变化的影响。各组实验条件为 $\text{pH}=3.5$, $[\text{NiSO}_4]=5.00\text{mmol/L}$ 。由图可以看出, 随着过一硫酸盐浓度的增大, 刚果红色度去除率先增大在逐渐减小, 其中 $[\text{Oxone}]=81.33\text{mmol/L}$ 时, 刚果红色度去除率最大为 88.2%。当过一硫酸盐浓度过大时, 不仅刚果红色度去除率降低还提高了成本, 因此在以后试验中过一硫酸盐浓度均取 81.33mmol/L 。

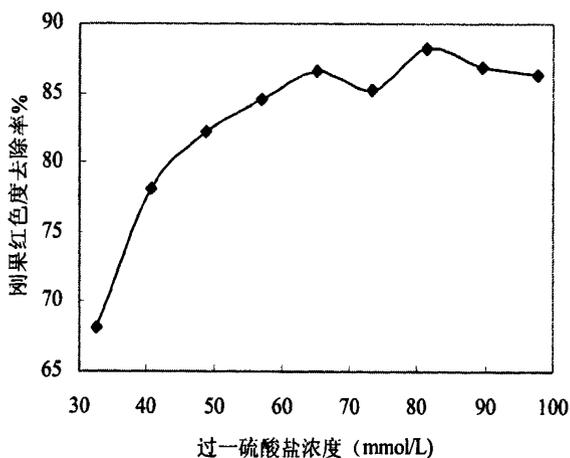


图 3.5 (b) Oxone 浓度对刚果红色度去除率的影响

Fig.3.5 (b) Effect of different concentration of Oxone on the chroma degradation of Congo red

图 3.5 (c) 为硫酸镍浓度对刚果红色度去除率变化的影响。各组实验条件为 pH=3.5, [Oxone]=81.33mmol/L。由图可以看出当过一硫酸盐浓度和 pH 一定的情况下, 硫酸镍浓度选为 12.50mmol/L 时刚果红色度去除率达到最大值, 即 $[\text{NiSO}_4]=12.50\text{mmol/L}$ 为最佳催化剂量。硫酸镍浓度小于 12.50mmol/L 时, 降解速率降低, 可能由于 Ni^{2+} 不能充分催化过一硫酸盐, 使反应效果不如其他组合。

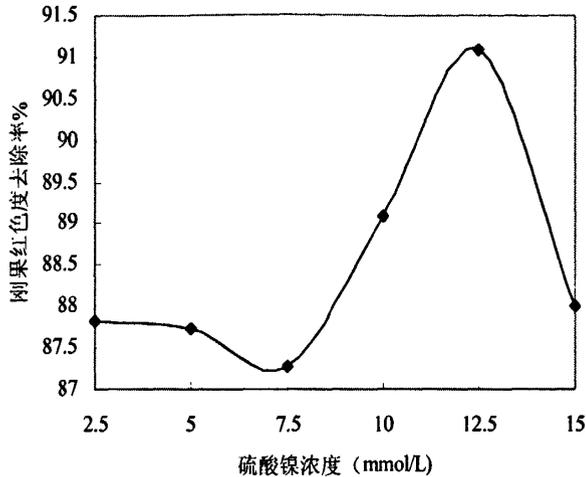


图 3.5 (c) NiSO_4 浓度对刚果红色度去除率影响

Fig. 3.5 (c) Effect of different concentration of NiSO_4 on the chroma degradation of Congo red

图 3.5 (d) 为最佳工艺条件下刚果红色度去除率随时间变化的示意图。此试验条件为 pH=3.5, [Oxone]=81.33mmol/L, $[\text{NiSO}_4]=12.50\text{mmol/L}$ 。由图可以看出刚果红色度去除率随时间增多而增大, 至最后趋于不变, 达到降解最大值。由以下数据可得, Ni^{2+} 催化过一硫酸盐达到最好效果所需时间较长, 反应 4h 后, 刚果红色度去除率达到 91.8%, 据文献介绍, 催化过一硫酸盐的反应机理如下:



有反应方程式得出, Ni^{2+} 催化过一硫酸盐会产生络合金属硫酸根自由基, 产生的自由基活性不如硫酸自由基, 这就解释了 $\text{Ni}^{2+}/\text{KHSO}_5$ 组合催化效果不如其他几种过渡金属离子。

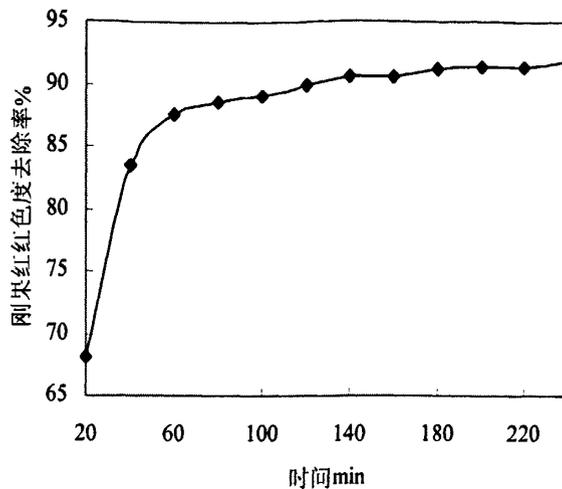


图 3.5 (d) 刚果红色度去除率随时间变化

Fig.3.5 (d) The decolorization efficiency of Congo red changes of the reaction time

3.3.6. 酸性刚果红在 $\text{Co}^{2+}+\text{KHSO}_5$ 体系的矿化程度

取浓度为 $50\mu\text{mol/L}$ 刚果红溶液, 测其 TOC 值为 10.42mg/L , 加入 CoCl_2 和过一硫酸钾, 使其的浓度分别为 $0.63\times 10^{-3}\text{mol/L}$ 和 2.03mmol/L , 测试其在无光照条件下反应 2h 后的 TOC 值, 见表 3.1, TOC 去除率为 54.2%, 说明使用二价钴催化过一硫酸钾降解刚果红, 色度去除率好, 但矿化并不彻底。

表 3.1. 反应 2h 后的 TOC 值

Tab.3.1 The TOC concent changes of acidic Congo red solution after reaction

	初始水样	$\text{Co}^{2+}+\text{KHSO}_5$
TOC (mg/L)	10.42	4.77
TOC 去除率 (%)		54.2

3.4 实验小结

由以上五大组实验容易得出: 在弱酸性条件下, 使用 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 与 Ni^{2+} 催化过一硫酸盐降解刚果红, 催化活性顺序是: $\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ 。而且从氧化刚果红效果和经济效益两方面分析, Co^{2+} 是催化过一硫酸盐的最好催化剂。

第4章 结论与展望

4.1 结论

本研究以刚果红为模型污染物,使用五种不同过渡金属和两种氧化剂作用生成硫酸自由基来降解刚果红染料,对不同组合的过渡金属的催化能力进行对比研究,得出最佳反应组合后,在此条件下,找出对反应过程中影响最大的因素,从而得出以下结论:

1. 在过渡金属与过二硫酸钾的反应中,我们得出不同过渡金属离子催化过硫酸根的催化能力为 $\text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$,因此 Fe^{2+} 催化过二硫酸钾效果最好,此反应中, Fe^{2+} 催化过二硫酸盐生成硫酸自由基在 $\text{pH}=3, [\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8]=3.7 \times 10^{-2} \text{mol/L}, [\text{FeSO}_4]=2.5 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 条件下降解效果最好,自由基能快速与刚果红反应,整个实验过程中, pH 为影响最大的因素,整个反应需在酸性条件下进行。该体系虽然对刚果红脱色效果很好,但对 TOC 去除率不高。

2. 在过渡金属催化过一硫酸盐实验中,过渡金属离子催化过一硫酸盐的催化活性顺序为 $\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$,其中 Co^{2+} 催化 KHSO_5 效果最好,显示了极高的活泼性且在 $\text{pH}=3.5, [\text{Oxone}]=2.03 \text{mmol/L}, [\text{CoCl}_2]=0.63 \text{mmol/L}$ 条件下降解效果最好,刚果红的色度去除率能达到 98.0%,基本达到排放标准,但对刚果红的矿化不彻底。在此反应中, Co^{2+} 不断地催化 KHSO_5 生成 SO_4^- 和 Co^{3+} ,然后 Co^{3+} 不断地被 KHSO_5 还原为 Co^{2+} ,完成一个催化循环,直到过一硫酸盐被消耗完,所以在此反应中,催化剂 Co^{2+} 可以用很少的量就可以达到催化效果。整个实验过程中 Co^{2+} 的量是影响最大的因素, Co^{2+} 的浓度太低的话,使过一硫酸盐无法与 Co^{2+} 充分接触,不能快速完成催化循环。

4.2 展望

过硫酸盐在各种金属离子的激发下都可产生强氧化能力的 SO_4^- ,由于其特有的优异性,过硫酸盐活化技术在环境领域内应用越来越广泛,对采用过渡金属催化过硫酸盐的活化方式的深入研究也越来越引起人们的关注,但对于这方面的研究尚处于起步阶段,在今后的工作应从以下几个方面对本课题进行深入研究:后续试验应尝试利用其他方式与硫酸自由基联合降解染料废水,比如高温、紫外、日照等,寻找最经济的方法。

参 考 文 献

- [1] Neta P, Madhavan V, Zemel H, Fessenden R W. Rate constants and mechanism of $\text{SO}_4^{\cdot -}$ with aromatic compounds. *Journal of the American Chemical*, 1997, 99(1):163-164.
- [2] Chu G, Zhang S, Yao S, Han Z, Zhang Z. Spectroscopic characterization of mechanisms of oxidation of Phe by $\text{SO}_4^{\cdot -}$ radical: A pulse radiolysis. *Science in China, Series B: Chemistry* 2002, 45(4):398-406.
- [3] Anipsitakis G P, Stemmler A J, Burrows C J. Guanine vs. deoxyribose damage in DNA oxidation mediated by vanadium(IV) and vanadium(V) complexes[J]. *Biol Inorg Chem*, 2001, 6:100-106.
- [4] Klondike J, Petchkroh W, Phuempoonsathaporn K, et al. Activity of nanosized titania synthesized from thermal decomposition of titanium(IV) n-butoxide for the photocatalytic degradation of diuron [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2005, 6(3/4):290-295.
- [5] Chen D, Ray A. K. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO_2 suspension. *Water Research* 1998 32(11):3223-3234.
- [6] Amarante D. Applying in situ chemical oxidation several oxidizers provide an effective first step in groundwater and soil remediation[J]. *Pollut Eng*, 2000, 32(2):40-42.
- [7] Kormann, C., Balulemann, D. W., Hoffmann, M. R. Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO_2 suspensions. *Environmental Science and Technology* 1991, 25(3):494-500.
- [8] Tsao M.-S, Wilmarth W K. The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate-hydroxyl radical interconversion equilibrium. *Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(3):346-353.
- [9] Beitz T, Bechmann W, Mitzner R. Investigations of reactions of selected azarenes with radicals in water. I. Hydroxyl and sulfate radicals. *Journal of Physical Chemistry A*, 1998 102(34):6760-6765.

- [10] Prairie, M. R., Evans, L. R., Stange, B. M., Martinez, S. L. An investigation of TiO₂ Photoeatalysis for the treatment of water contaminated lwith metals and organic chemicals. *Environ rmental Science and Technology*199327(9):1776-1782.
- [11] Magrini .Improving catalyst performance for the solar-based photocataly oxidation of organics[J].*Solar Engi neeri ng*, 1994, 28(3):435.
- [12] Ivanov K L, Glebov E M, Plyusnin V F, Ivanov Y V, Grivin V P, Bazhin N M. Laser flash photolysis of sodium persulfate in aqueous solution with additions of dimethylformamide . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* , 2000, 133(1-2):99-104.
- [13] Mathens R W. Photocatalytic oxidation for total organic carbon analysis[J]. *Chem. Acta* , 1990 , 23 (6) :3171.
- [14] Sperry KL , Marley M C , Bruell C J . *Proceedings of theThird International C on ference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant C ompounds. C olumbus :* Battelle Press, 2002, 2C-22.
- [15] Snook M E, Hamilton G A. Oxidation and fragmentation of some phenyl-substituted alcohols and ethers by peroxydisulfate and Fentons reagent. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96(3):860-869.
- [16] King C V, Steinbach O F. Kinetics of the reaction between persulfate and thiosulfate ions in dilute aqueous solution [J]. *J. Am. Chem. Soc.* , 1930, 52:4779-4795.
- [17] Morgan L B. Transient molecular species occurring in persulphate oxidations [J]. *Trans. Faraday. Soc.* , 1946, 42:169-183.
- [18] Giacomazzi S, Cochet N. Environmental impact of diuron transformation: a review [J]. *Chemosphere*, 2004, 56:1021-1032.
- [19] Ebersson L. *Electron transfer reactions in organic chemistry [M]*. Berlin: Spring-Verlag, 1987.
- [20] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, etal. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE:I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple. *Chemosphere*, 2004, 55:1313-1223.

- [21] Beitz T, Bechmann W, Mitzner R. Investigations of reactions of selected azaarenes with radicals in water, 1. hydroxyl and sulfateradicals [J]. Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102 (34):6760-6765.
- [22] Liang C J, Wang Z S, Bruell C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. Chemosphere, 2007, 66:106-113.
- [23] Liang C J, Huang C F, Mohanty N, et al. Hydroxypropyl- α -cyclodextrin-mediated iron-activated persulfate oxidation of trichloroethylene and tetrachloroethylene [J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46:6466-6479.
- [24] 张金凤, 杨曦, 郑伟等. 水体系中 EDTA-Fe(II)/K₂S₂O₈ 对敌草隆降解的研究. 环境科学, 2008, 20 (5): 1239-1243.
- [25] Sarac A S. Redox polymerization. Prog. Polym. Sci, 1999, 24: 1149-1204.
- [26] Anipsitakis G. P. Dionysiou D. D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxydisulfate with cobalt. Environmental Science and Technology, 2003, 37(20):4790-4797.
- [27] Yu Z Lioubov, K-M, Renken A. Detoxification of diluted azo-dyes at biocompatible pH with the oxone/Co²⁺ reagent in dark and light processes [J]. Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 2006, 252(1-2):113-119.
- [28] Ye QF, Wang CY, Wabg DH. HgO absorption in potassium persulfate solution. Zhejiang Univ Sci B, 2006, 7(5):404-410.
- [29] Xu X H, Ye Q F, Tang T M, et al. Hg oxidative absorption by K₂S₂O₈ solution catalyzed by Ag⁺ and Cu²⁺. J Hazard Mater, 2008, 158:410-416.
- [30] Snook M E, Hamilton G A. Oxidation and fragmentation of some phenyl-substituted alcohols and ethers by peroxydisulfate and Fenton's reagent [J]. Journal of the American Chemical Society, 1974, 96(3):860-869.
- [31] Xu X H, Ye Q F, Tang T M. HgO oxidative absorption by K₂S₂O₈ solution catalyzed by Ag⁺ and Cu²⁺. J Hazard Mater, 2008, 158:410-416.
- [32] 郑伟, 杨曦, 张金凤. Fe(II)/K₂S₂O₈ 对水体中 As(III) 的氧化研究. 环境科学与技术, 2007, 11 (11): 41-42.

- [33] Golant MB, Kuznetsov AP, Boszhanova TP. Mechanisms of synchronization of the yeast cell culture by the action of EHF radiation [J]. *Biofizika*, 1994, 39:490-495.
- [34] Anipsitakis G P. Cobalt/ peroxymonosulfate and related oxidizing reagents for water treatment [D]. USA: University of Cincinnati, 2006.
- [35] Fernandez J, Maruthamuthu P, Renken A, et al. Bleaching and photobleaching of orange II within seconds by the oxone/ Co^{2+} reagent in Fenton-like processes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49(3):207-215.
- [36] Antoniou M G, De La Cruz, A A, Dionysiou D D. Cyanobacterial toxins: Treating the new generation of water contaminants [C]. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, 2005:5697-5698.
- [37] Padmaja S, Alfassi Z B, Neta P. Rate constants for reactions of SO_4 radicals in acetonitrile [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1993, 25(3):193-198.
- [38] 赵进英, 张耀斌, 赵雅芝. 加热和亚铁离子活化过硫酸钠氧化分解 4-CP 的研究. *环境科学*, 2010, 31(5): 1233-1238.
- [39] Huang K C, Couttenye R A, Hoag G E. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere*, 2002, 49:413-420.
- [40] Killian P F. Peroxydisulfate oxidation of PCBs, chlorobenzenes, and MGP waste [D]. USA: University of Massachusetts Lowell, 2004.
- [41] Waldemer R, Tratnyek P, Johnson R. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products. *Environ Sci Technol*, 2007, 41: 1010-1015.
- [42] Liang C J, Bruell C J, Marley M C, et al. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries [J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2003, 12(2):207-228.
- [43] Hori H, Nagaoka Y, Murayama M, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42:7438-7443.
- [44] Peyton G R. The free radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers [J]. *Mar Chem*, 1993, 41:91-103.

- [45] Hori H, Yamamoto A, Koike. Persulfate-induced photochemical decomposition of a fluorotelomer unsaturated carboxylic acid in water. *Wat Res*, 2007, 41:2962-2968.
- [46] Huang K C, Zhao Z Q, Hoag G E, et al. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation [J]. *Chemosphere*, 2005, 61:551-560.
- [47] Maurino V, Calza P, Minero C. Light-assisted 1,4-dioxane degradation. *Chemosphere*, 1997, 35(11):2675-2688.
- [48] Malato S, Blanco J, Richter C. Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species. *Appl Catal B*, 1998, 17:347-356.
- [49] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environ Sci Technol*, 2005, 39:2383-2388.
- [50] Malato S, Blanco J, Fernandez Alba A.R., Agüera A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Atrazine. *Chemosphere*, 2000, 40(4):403-409.
- [51] Hori H, Yamamoto A, Koike K, et al. Persulfate-induced photochemical decomposition of a fluorotelomer unsaturated carboxylic acid in water [J]. *Wat Res*, 2007, 41:2962-2968.
- [52] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Destruction of chlorinated aromatics in water with sulfate radicals- an alternative oxidizing system based on the Fenton's reagent chemistry [C]. *Proceedings of the 8th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for water and air remediation (AOTs-8)*, Toronto, Ontario, Canada, 2002, November, 17-22.
- [53] Salari D, Daneshvar N, Niaei A. The photo-oxidative destruction of C.I. basic yellow 2 using UV/S₂O₈²⁻ process in an annular photoreactor. *J Environ Sci Health A: Toxic Hazard Subst Environ Eng* 2008, 43 (6):657-663.
- [54] Wei C, Lau T, Fung S C. Effects of combined and sequential addition of dual oxidants (H₂O₂/ S₂O₈²⁻) on the aqueous carbofuran photodegradation [J]. *J Agric Food Chem*, 2006, 54:10047-10052.

- [55] Lau T K, Wei C, Graham N J D. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. Environ Sci Technol, 2007, 41:613-619.

2012

2012

2012

2012

致 谢

首先，我要感谢我的导师张乃东教授，本论文是在张乃东教授的亲切指导下完成的，在此，仅表示崇高的敬意和真挚的谢意。他渊博的知识，严谨的治学态度，使我受益匪浅。张老师在本文的选题、实验设计上都给与悉心的指导，使论文得以顺利完成。

试验期间，本实验室的朱正江学弟、栾万利学弟、王艺同学、赵蕾同学给了我大力支持和热情帮助，在此表示深深的非常感谢。

还要感谢我的家人，在我遇到困难的时候，给我最大的鼓励和安慰，同时在精神和物质方面支持我，让我顺利完成学业。

感谢所有给过我关心和帮助的人。

