**案例使用说明（教师指导书）**

**案例名称：铁氧化合物天然矿物在染料废水高级氧化处理技术中的应用**

**课程名称：**环境污染与控制化学

**单 位：**南昌大学资源环境与化工学院

**作 者：**陈建新

**时 间：**2019年11月

**一、教学目的与用途**

**1、专 业：环境科学与工程；**

**2、使用课程：**《环境污染与控制化学》

**3、教学目标**：通过本案例的学习，能使学生理解和掌握水处理多相光助-芬顿技术（高级氧化技术）的理论，了解催化剂的表征、催化机理和增效机制等前沿性的知识。

**二、涉及知识点**

本案例主要涉及的知识点有：难降解有机废水高级氧化处理方法、染料废水的处理方法、矿物的物理化学表征方法、芬顿反应的机理、光助-芬顿反应的机理、有机污染物降解动力学模型、自由基测定方法。

**三、配套教材**

污染控制化学. 杨智宽, 韦进宝. 出版社: 武汉大学出版社, 2002

高等环境化学与微生物学原理及应用. 张锡辉. 出版社: 中国环境科学出版社, 2001

环境化学进展. 戴树桂. 出版社: 化学工业出版社, 2005

土壤有机污染物界面行为与调控原理. 朱利中. 出版社: 科学出版社, 2015

**四、课件**

参见案例相关的课件PPT（“铁氧化合物天然矿物在染料废水高级氧化处理技术中的应用”）。

五、**启发思考题**

（1）废水处理的方法有哪几类？

（2）水处理高级氧化技术有哪些优缺点？

（3）历史上芬顿反应应用于废水处理的标志性事件有哪些？

（4）芬顿反应的机理有哪些？将其应用于水处理其缺点是什么？

（5）光助-芬顿体系中光的作用是什么？

（6）均相和多相光助-芬顿体系的优缺点是什么？

（7）多相光助-芬顿有哪些催化机理？

**六、分析思路**

本案例通过对多相光助-芬顿技术的分析，介绍了铁氧化合物催化过程的内外增效机制，使学生对多相光助-芬顿技术在水处理中的应用有更深入具体的理解，加强了学生对该方法的的理解、认识和掌握。具体分析思路如下图所示。



“铁氧化合物天然矿物在染料废水高级氧化处理技术中的应用”分析思路图

**七、理论依据与分析**

**1、均相芬顿与均相光助-芬顿技术**

芬顿体系通常是指Fe2+与H2O2组成的强氧化性体系，其氧化效果彻底，常温常压下即可操作，对设备要求低。在 1964 年，由 美国科学家Eisenhouser.H.R首次将其应用于处理苯酚及烷基苯废水，开创了 Fenton 法处理有机污染物的先例。

芬顿反应自诞生以来，其氧化机理便一直备受争议。发展到今天，芬顿反应的机理主要争议点在其氧化活性物种是羟基自由基或者烷氧自由基为主，还是以铁为中心的高价铁瞬态物种为主。多数学者赞同羟基自由基的降解机理。近年来，不同学者采用不同的方法均在芬顿体系中监测到羟基自由基，进一步证实了这一猜测。羟基自由基氧化机理主要包括:

k=76 (mol/L)-1·s-1 (1)

k= - 0.002 (mol/L)-1·s-1 (2)

k=3.1×105(mol/L)-1·s-1 (3)

k=2.7×107 (mol/L)-1·s-1 (4)

k=4.3×108 (mol/L)-1·s-1 (5)

k= 5.3×109 (mol/L)-1·s-1 (6)

k=1×1010 (mol/L)-1·s-1 (7)

该机理认为，芬顿反应是通过链式反应发生的。上式中反应(1)为始发反应，反应(2)、(3)、(4)为链的传递反应，反应为(5)、(6)、(7)为链的终止反应。反应会生成羟基自由基，与其他常用的氧化剂相比，氧化电位(+2.80V)更高，电子亲和能为569.3 kJ，与不饱和有机物具有强烈的加成反应倾向。由链式机理方程式可知，芬顿反应进行的限速步骤主要为Fe3+向Fe2+的转换，由于其反应速率常数低，反应中的铁离子循环被限制，导致体系中累积大量的Fe3+。由反应(4)可知，当投入H2O2/Fe2+比例过高时，H2O2会成为体系中羟基自由基的清除剂；而当该比例过低即投入Fe2+过高时，羟基自由基则会与体系中Fe2+发生反应。

根据羟基自由基氧化机理，芬顿试剂之所以能氧化降解有机污染物，主要是由于羟基自由基的强氧化能力（其氧化电位高达+2.8 V）。另外，羟基自由基具有很高的电负性或亲电子性，其电子亲和能力高达569.3 kJ，具有很强的加成反应特征。在H2O2过量、Fe2+浓度为50 mg/L和接触24 h的条件下，部分有机污染物的氧化效果见表7-1。

表7-1 部分有机物的芬顿氧化效果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 化合物 | 初始浓度  (mg/L) | 出水浓度  (mg/L) | COD除去率  （%） | TOC去除率  （%） |
| 硝基苯 | 615.50 | < 2 | 72.4 | 37.3 |
| 苯甲酸 | 610.50 | < 1 | 75.8 | 48.4 |
| 苯胺 | 465.50 | < 1 | 76.5 | 43.4 |
| 酚 | 470.55 | < 2 | 76.1 | 44.1 |
| 甲酚 | 540.50 | < 2 | 71.8 ~ 75.0 | 38.2 ~ 55.6 |
| 氯酚 | 624.80 | < 2 | 75.0 ~ 75.7 | 21.7 ~ 47.9 |
| 二氯酚 | 815.00 | < 1 ~ 3 | 61.1 ~ 74.2 | 32.5 ~ 52.6 |
| 二硝基酸 | 920.55 | < 1 | 72.5 ~ 80.1 | 50.7 ~ 51.0 |

实际应用中，经常需要投入大量的过氧化氢与亚铁溶液，使得废水处理成本提高。1991年美国环保局科学家Zepp等研究光照条件下，Fenton反应处理正辛醇等有机物。结果表明，光照条件下，这些有机物的降解速率大大提高。进一步研究发现，紫外光可以有效提高芬顿体系中Fe3+向Fe2+的转换速率，而且过氧化氢可以在紫外光的照射下发生分解反应，生成羟基自由基。UV-Fenton反应在均相芬顿反应的基础上还会发生反应(8)和(9).紫外光的加入，在提高体系降解效率的同时，也降低了Fenton中Fe2+的投入，大大提高了Fenton反正在环境处理方面的应用价值。

(8)

(9)

在紫外光的照射下，Fe3+能够通过光解反应被还原成Fe2+，这样就解决了体系中Fe3+/ Fe2+循环受阻的问题。同时，H2O2在紫外光的作用下自身能够分解生成羟基自由基，在很大程度上增加了体系中羟基自由基的浓度，提高了体系降解、矿化有机污染物的能力。另外，部分有机污染物能够在紫外光的作用下直接被光解，从而为有机污染物的降解提供了多种降解途径，如图7-1所示。



图7-1 UV-Fenton体系有机污染物降解示意图

N.De La Cruz等利用UV-Fenton降解水中溶解性有机物(DOM)，发现芬顿体系在加入紫外光之后，不仅仅通过提高三价铁向二价铁的转换效率，同时生成羟基自由基的途径也会增加。而且实验研究下水中的溶解性有机物质吸收紫外光能量后，变为激发态，同氧气反应，降解自身。其机理图如7-2所示。

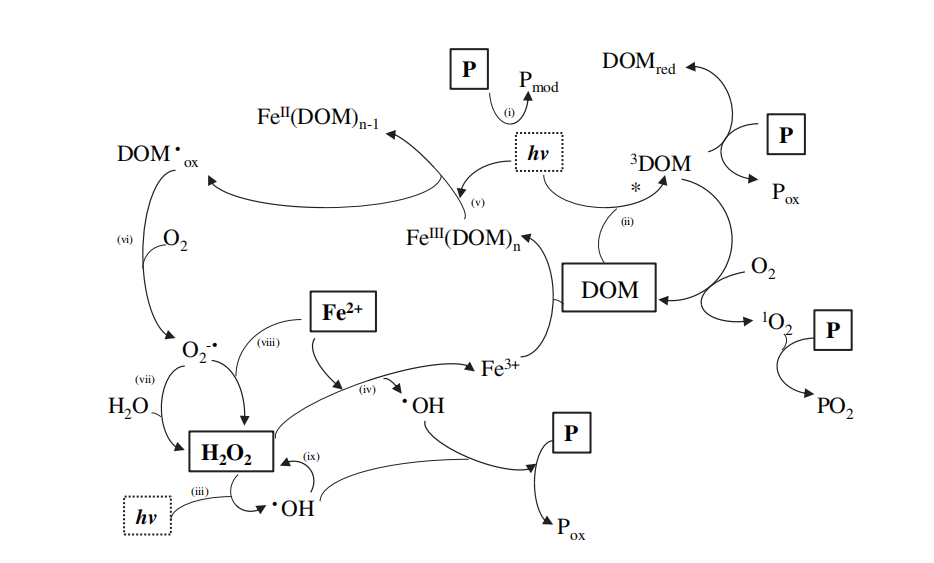


图7-2 UV-Fenton中微污染物降解机理

对于均相Fenton与均相UV-Fenton体系的研究开展较早，随着我国工业的发展，染料废水处理技术逐渐成为限制工业水处理的主要问题，随着绿色化学理念的兴起，现今对水处理技术提出了更高的要求，尽管采用光的手段一定程度上提高了此类有机污染物的矿化效率，但对于这些均相 Fenton 体系仍存在几个典型的技术限制问题。首先，均相体系中主要是金属离子催化，为保证催化效果及其溶解性，体系的 pH 值要求较低(一般 2-3左右)，这就需要进行人工调节合适的进出水 pH 值，间接增加了水处理的成本。另外，均相芬顿反应在酸性条件下铁离子离子反应结束后难以回收，不仅造成催化剂的流失，而且当反应结束调节 pH 值升高后，会形成大量难处理和再生的污泥，会对水体产生二次污染，有悖绿色化学发展的要求。这些不足成为限制均相芬顿技术发展的重要因素。近年来，为了克服均相芬顿反应的技术缺陷，发挥其的氧化快速优势，学者把精力更多的投入到对催化剂改性和反应条件优化两方面，多相芬顿技术特别是多相UV-Fenton体系中催化剂的开发成为新的研究热点。

**2、多相芬顿与多相光助-芬顿反应****机理**

**1）多相芬顿反应机理**

多相芬顿技术是对均相芬顿技术的继承及发展，在多相体系中，起催化作用的 Fe2+或 Fe3+在水中被固定为固态，以含铁固体的物质或使用载体固定离子态铁投入反应体系内。通过对铁矿物、络合物或载体进行筛选，可以提高催化剂催化氧化剂分解的活性，进而拓宽反应体系的pH 范围，实现催化剂的回收及重复利用，避免二次污染，极大的改善均相芬顿技术的不足。

多相芬顿反应机理主要有铁离子溶出机理与表面络合机理两种假说。

铁离子溶出机理认为在催化反应过程中，铁离子从催化剂表面溶出后，同过氧化氢发生均相芬顿反应，生成羟基自由基，进而降解有机物污染物。多数学者在研究铁氧化物在芬顿反应中降解有机物时，均发现有铁离子溶出现象。但铁离子溶出主要发生在酸性条件下，碱性条件下以及未检测到铁离子溶出的多相Fenton反应中有机物的降解则无法用铁离子溶出机理解释。

表面络合机理认为，过氧化氢首先会同铁氧化物络合生成(H2O2)s，随后由该络合物引发链式反应，生成羟基自由基氧化有机物。其主要化学方程式如下：

(10)

(11)

(12)

(13)

(14)

铁离子溶出机理实际上是利用均相芬顿反应机理解释多相芬顿反应，认为反应场所仍然在溶液中。表面络合机理则从界面理论出发，认为铁氧化合物对过氧化氢的催化反应主要发生在固液界面。选择铁氧化物作为芬顿反应催化剂为解决均相芬顿反应铁离子二次污染与回收问题提供了思路，同时扩宽了反应的pH值，成为近年研究的热点。

**2）多相光助-芬顿反应机理**

多相光助-芬顿反应是在多相芬顿反应的基础上引入光源，与均相光助-芬顿反应类似，光源的引入可以极大的提高催化剂的催化性能。多相光助-芬顿的研究主要以催化剂为主题，分为两个方面，一是为铁离子负载寻找合适的载体，二是对铁的形态进行改变。

多相光助-芬顿反应发展至今，对其反应机理的研究报道主要分为以下三种：

**铁离子溶出机理：**该机理由经典的均相-光助芬顿反应发展而来，体系在反应过程中，铁离子从铁氧化物表面溶出到溶液中，催化过氧化氢生成羟基自由基，后者降解有机物。该机理认为，在反应过程中铁氧化合物只是溶液中铁离子溶出的源与沉淀的汇，体系的主要催化剂仍然是铁离子，其催化机理见图7-3。



图7-3 多相光助-芬顿体系中（α-FeOOH-草酸体系）中铁离子的循环

及催化剂表面和溶液反应

**表面催化机理：**铁离子溶出机理可以解释反应过程中有铁离子溶出的体系，但多数实验中，体系溶出的铁离子溶度均极低，无法维持整个体系中有机物的降解。相关学者针对此现象提出表面催化机理。该催化机理认为，催化剂表面的≡FeⅢ在光照条件下，被还原为≡FeⅡ，后者催化催化剂表面的H2O2生成HO·，羟基自由基会优先降解吸附在催化剂表面的物质，同时可以扩散到溶液中，进一步降解溶液中的污染物。光源的加入保证了体系中的铁循环，是表面催化的重要条件。其机理如图7-4所示。



图7-4 多相UV-Fenton表面催化降解染料机理

**高价铁机理：**需要指出的是，多相光助-芬顿反应中的高价铁机理不同与均相反应中的高价铁机理。支撑此机理的学者认为，在多相光助-芬顿反应中，铁离子循环方式并非是单纯的由≡FeⅢ向FeⅡ转换。催化剂表面的≡FeⅢ-OH与过氧化氢络合生成[≡FeⅢOOH]，而后生成光照条件下，氧氧键断裂生成瞬态的≡FeⅣ=O与HO·，≡FeⅣ=O不稳定，会夺取水分子中的H，生成羟基自由基，同时自身被还原为≡FeⅢ。该机理从另一个角度解释体系中铁离子的循环方式，丰富了多相光助-芬顿反应中羟基自由基的生成途径。其经典机理图如图7-5所示:

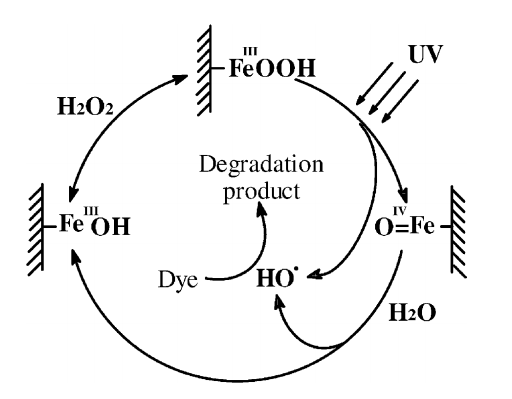


图7-5 羟基氧化铁在紫外光下铁循环图

**八、背景信息**

水作为生命之源，对人类的生存有着十分重要的意义。然而，随着工业的快速发展，以牺牲环境为代价的粗放型发展模式使人类赖以生存的水环境受到了严重的污染。人类一旦接触或饮用了被污染的水，就会产生一系列疾病甚至死亡。

我国的水资源总量虽高达2.81×104亿吨，为世界的第6位，但是人均占有量却远居第108位，同时人均淡水占有量也远远低于世界的人均水平。因此，我国的水资源十分紧缺，属于一个缺水的国家。伴随着人口以及用水需求的不断增长，我国的水资源供应问题日益突出，这一问题必将会严重地制约经济和社会的发展。据统计，2012至2015年间，我国的废水排放总量分别为684.8亿吨、695.4亿吨、716.2亿吨、753.5亿吨，其中工业废水的排放量分别为221.6亿吨、209.8亿吨、205.3亿吨、199.5亿吨。虽然我国的工业废水排放量呈现出逐年减少的趋势，但是排放量依旧非常巨大，不容乐观。这些排放的污水不仅对水环境造成了严重的污染，还会引发赤潮、蓝藻等进而危害水中的动植物。同时，地下水也会遭受不同程度的污染，使地下水环境逐渐恶化，严重威胁着饮用水源的安全。

印染纺织业是我国工业发展的传统行业之一，在提供就业、满足居民穿着方面有着不可替代的作用。然而需要指出的是，作为印染纺织业的重要组成部分，染料行业是典型的“高污染、高能耗”行业，印染废水伴随着我国经济的发展，已经成为我国水体污染的主要污染源之一。我国是染料生产与使用大国，每年染料产量逐年增加，改革开放以来，特别是20世纪90年代以后，随着世界染料工业和纺织工业产业格局的调整，我国染料行业获得了快速发展，中国成为了世界染料最大生产和消费国，我国工业借此迅猛发展，代价却是日益严峻的环境形势与水资源的重度污染。目前，染料废水的处理已经成为掣肘我国经济发展的重要因素之一。

染料废水组成成分复杂，且色度高、毒性大，处理成本与程序复杂，是最难降解的工业废水之一。排入水体后，会对水体色度造成一定影响，破坏水体中生物的生存环境，从而破坏水体的生态环境。大多数染料物理化学性质稳定，在水中极难通过水体的自降作用降解。目前国内对废水的处理方法主要为物理法、化学法、生物法。

物理法主要为吸附、膜分离、沉淀等。吸附法是物理法中最有效的处理染料废水的方法，主要利用活性炭、生物炭等作为吸附剂，具有很强的吸附脱色能力。吸附法处理染料废水，对废水的COD及BOD去除效果较好，但活性炭吸附饱和以后，再生难度大。目前主要可以通过热空气再生等方法，这些方法不仅能耗高而且会造成活性炭易流失，需不断补充，导致工艺整体处理成本大大增加。化学法主要分为混凝法、电化学法等，其中应用混凝法处理染料废水是目前国内外研究的主要重点之一。混凝法操作简便、工艺流程简单，但处理结束后会残留大量的泥渣，增加废水后续处理成本。生物法是利用水体的微生物，将废水中的染料有机物质降解为小分子有机物或者无机盐。目前，我国利用生物法主要以好氧生物处理法为主。利用生物法处理染料废水，对废水中BOD含量去除效果较好，一般可以达到80%左右，且出水效果稳定。但是对废水的色度和COD去除效率不佳，处理过程中污泥产量大，无法满足绿色化学的要求。

传统处理方法对染料废水的处理困难，无法较为高效的去除废水中有毒有害物质，并且会增加废水后续处理成本。高级氧化技术(Advanced Oxidation Processes)发展于上世纪80年代，是一种高效、彻底的降解与矿化水中有毒有害有机污染物技术。利用体系产生的强氧化性自由基如羟基自由基等，可以高效的破坏染料分子结构，提高其可生化性能，甚至可以将染料直接矿化成CO2和水等无害的无机物质。羟基自由基和其他强氧化剂的标准氧化电位如表8-1所示。氟的氧化性最强，其次是羟基自由基，它的标准氧化电位高达2.80V，是臭氧的1.35倍。而氟会对环境造成污染，因此以羟基自由基作为氧化剂的高级氧化技术是最适合用于染料废水处理的。

表8-1 各种强氧化剂的标准氧化电位

| 氧化剂 | 产物 | /V | (O3) |
| --- | --- | --- | --- |
| F2 | HF | 3.06 | 1.48 |
| F2 | F- | 2.87 | 1.39 |
| HO· | H2O | 2.80 | 1.35 |
| O原子 | H2O | 2.42 | 1.17 |
| O3 | O2 | 2.07 | 1.00 |
| S2O82- | SO42- | 2.01 | 0.97 |
| FeO42- | Fe3+ | <1.90 | 0.92 |
| H2O2 | H2O | 1.77 | 0.86 |
| HO2· | H2O | 1.70 | 0.82 |
| MnO4 - | MnO2 | 1.70 | 0.82 |
| HClO2 | HClO | 1.65 | 0.80 |
| HClO | Cl- | 1.49 | 0.72 |
| Cl2 | Cl- | 1.36 | 0.66 |
| Cr2O72- | Cr3+ | 1.33 | 0.64 |
| O2 | H2O | 1.23 | 0.90 |
| 溴水 | Br- | 1.09 | 0.53 |
| I2 | I- | 0.54 | 0.26 |

芬顿技术是高级氧化技术中发展前景最好的技术之一。相比其他高级氧化技术，芬顿反应采用过氧化氢作为为主体，最终分解产物是无污染的水和氧气，符合绿色化学的理念与可持续发展的战略思想，而且处理成本低、操作简便，可以迅速彻底的降解矿化有机污染物。各种高级氧化技术性能比较见表8-2。光助-芬顿技术是在芬顿技术的基础上，引入紫外光或者可见光，可以进一步加快反应速率，降低反应成本，并且可以实现循环经济理念。

表8-2 各种高级氧化技术的性能

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 工艺 | 氧化剂成本 | 紫外线成本 | 操作与维修 | 污染物浓度  适用范围 | 对干扰物  的承受力 |
| O3 | 高 | 无 | 难 | 中高 | 中 |
| O3/活性炭 | 高 | 无 | 难 | 中低 | 小 |
| UV/O3 | 高 | 中 | 难 | 中高 | 中 |
| UV/H2O2 | 中 | 高 | 易 | 低 | 小 |
| Fenton | 中 | 无 | 易 | 中高 | 中 |
| UV/H2O2/O3 | 中 | 中 | 中 | 中高 | 中 |
| UV/TiO2 | 低 | 中 | 中 | 低 | 中 |
| UV/TiO2/O3 | 低 | 中 | 中 | 低 | 中 |

多相光助-芬顿技术通常是将均相催化剂铁离子用固体催化剂铁氧化物（Fe2O3、Fe3O4、FeOOH等）进行替换，废水处理完成后经过简单的固液分离操作使得固相催化剂得以循环使用。需要指出的是，虽然多相光助-芬顿技术解决了均相体系催化剂不能循环使用和铁离子二次污染的问题，但由于固相催化剂对铁离子的束缚，导致其与过氧化氢的接触催化受到限制，实际上以牺牲体系催化降解效率作为代价的。固相催化剂的低效问题成为制约多相光助-芬顿技术实际应用的重要原因，迫切需要开发增效其催化性能的方法，研究其催化过程调控机制。

**九、关键要点**

本案例库的关键要点：

1、均相光助-芬顿反应的机理；

2、多相光助-芬顿体系的优缺点；

3、铁氧化合物多相光助-芬顿的催化机理；

4、草酸对铁氧化合物多相光助-芬顿体系的增效机制。

**十、建议课堂计划**

建议该案例库课程内容的讲述计划用4个学时完成。

第1学时 内容具体包括研究背景与理论基础；

第2学时 内容具体包括铁氧化合物催化性能的比较、多相UV-Fenton体系的高效∙OH淬灭剂、主要铁氧化合物多相UV-Fenton催化机理；

第3学时 内容具体包括铁氧化合物多相UV-Fenton体系的增效试剂、草酸根对铁氧化合物催化过程的增效情况、草酸根对铁氧化物催化过程的增效机制；

第4学时 要求学生查阅最新相关文献，并对文献的优缺点进行评述。