

DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201809013



# 碱催化过氧化氢氧化法对偶氮染料 酸橙 7 的降解性能

刘淑坡<sup>1</sup>, 王黛瑶<sup>1</sup>, 王梦云<sup>1</sup>, 邹景<sup>1</sup>, 杨志敏<sup>2</sup>, 周真明<sup>1</sup>

(1. 华侨大学 土木工程学院, 福建 厦门 361021;

2. 华侨大学 分析测试中心, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 针对过氧化氢溶液在碱性条件下降解有机污染物的反应, 选择偶氮染料酸橙 7(AO7)作为目标污染物, 研究各种反应参数对 AO7 降解的影响; 同时, 利用抗坏血酸、叔丁醇、糠醇、氯化硝基四氮唑蓝 4 种不同自由基猝灭剂鉴定染料在降解过程中的主要活性物质. 实验结果表明: 碱催化过氧化氢的高级氧化体系可有效地降解水中典型偶氮染料 AO7, 最适 pH 值为 11, 且随着过氧化氢浓度的增加和反应温度的上升, AO7 的降解速率随之显著升高; 超氧自由基是降解 AO7 的主要活性物质.

**关键词:** 过氧化氢; 酸橙 7; 超氧自由基; 碱催化

中图分类号: TU 992

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2019)02-0201-08

## Effective Degradation of Acid Orange 7 by Alkali-Catalyzed Hydrogen Peroxide

LIU Shupo<sup>1</sup>, WANG Daiyao<sup>1</sup>, WANG Mengyun<sup>1</sup>,  
ZOU Jing<sup>1</sup>, YANG Zhimin<sup>2</sup>, ZHOU Zhenming<sup>1</sup>

(1. College of Civil Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Center of Forecasting and Analysis, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Aiming at the reaction of degrading organic pollutants by alkali-catalyzed hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ), the influence of various parameters on AO7 degradation by alkali-activated  $H_2O_2$  was evaluated by choosing azo dye of acid orange 7 (AO7) as the target organic pollutant. Furthermore, radical scavengers, including ascorbic acid, t-butanol, furfuryl alcohol and nitro blue tetrazolium, were tested to identify the active species involved in the dye degradation. Experimental results show that the process of alkali-catalyzed  $H_2O_2$  is effective for degrading the typical azo dye of AO7 in aqueous solution. The optimum pH value for degrading AO7 is 11. Moreover, the degradation of AO7 is accelerated significantly with the increasing of  $H_2O_2$  concentration and reaction temperature. The major reactive oxidant for degrading AO7 by alkali-catalyzed  $H_2O_2$  is confirmed as  $O_2^{\cdot-}$ .

**Keywords:** hydrogen peroxide; acid orange 7; superoxide radical; alkali-catalyzed

收稿日期: 2018-04-15

通信作者: 邹景(1986-), 男, 讲师, 博士, 主要从事高级氧化水处理新技术与理论的研究. E-mail: zoujing@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金青年创新资助项目(14185013); 福建省泉州市科技计划资助项目(2018Z005); 华侨大学科研基金资助项目(16BS705)

由于纺织、皮革、造纸和塑料等行业大量使用染料,其产生的废水是环境污染的主要来源<sup>[1]</sup>.这些染料废水通常具有高色度、高毒性的特性,当其未经处理或处理不达标就排入自然水体时,将严重威胁人体健康和生态环境<sup>[2]</sup>.偶氮染料是在印染工艺中应用最为广泛的一类合成染料,约占有机染料的80%.由于偶氮染料具有致癌、致畸、致突变作用,同时,又具有高化学稳定性,传统的方法,如物理法<sup>[3]</sup>、生物法<sup>[4]</sup>、化学法<sup>[5]</sup>等很难将染料完全降解.因此,偶氮染料废水的处理一直是水处理领域的研究热点和难点.高级氧化工艺(AOPs)因对污染物具有高速、高效的去除能力,备受国内外学者的关注<sup>[6-8]</sup>.过氧化氢方法作为高级氧化工艺的一种,具有绿色、高效的特点,在实际应用中,活化过氧化氢的方法主要包括金属离子活化、电活化、微波活化等.由于Fenton试剂( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )需要在严格的酸性条件( $\text{pH}<3$ )才能使用<sup>[9]</sup>,而电活化<sup>[10]</sup>和微波活化<sup>[11]</sup>均需要外加能量,增加处理费用.Katafias等<sup>[12]</sup>研究表明,碱性环境可催化过氧化氢生成活性物质,降解有机污染物.因此,本文考察碱催化过氧化氢的方法对偶氮染料酸橙7(AO7)的降解情况,在不同反应条件下,研究碱催化过氧化氢对AO7降解的影响,同时,探究碱催化过氧化氢降解AO7的作用机理.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

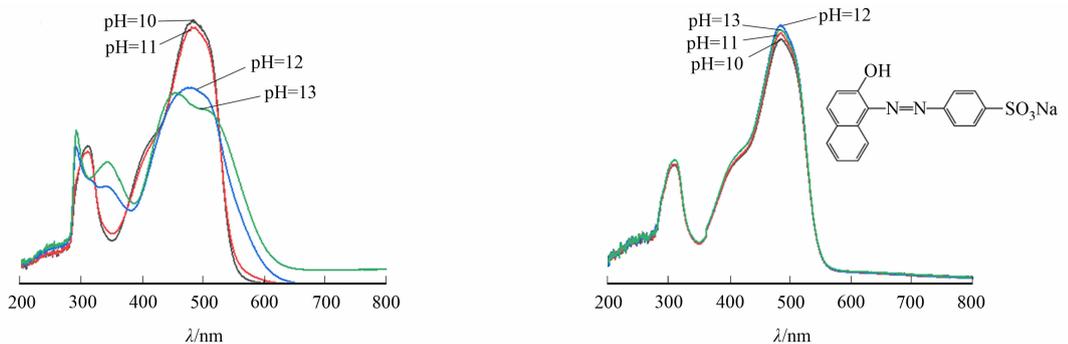
试剂:AO7,叔丁醇和糠醇(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);过氧化氢(30%)、氢氧化钠、抗坏血酸和氯化硝基四氮唑蓝(NBT)(上海国药集团化学试剂有限公司).上述药品均为分析纯,溶液均采用Mill-Q超纯水制备系统生产的水配制(美国Milli-pore公司).

仪器:TU-1901型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);PB10型pH计(德国Sartorius公司).

### 1.2 实验方法

首先,将2 mL  $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的AO7溶液和确定体积的超纯水加入150 mL的锥形瓶中,使用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH调节溶液的pH值,直到pH值为所需数值;然后,加入适量过氧化氢溶液以启动反应,反应溶液总体积为100 mL,空白实验中没有加入过氧化氢.自由基猝灭实验由抗坏血酸、叔丁醇、NBT和糠醇作为猝灭剂,将其分别注入锥形瓶后,再加入过氧化氢溶液,启动反应.

按规定时间取样,每次从锥形瓶中取1 mL反应液与1 mL  $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸缓冲液( $\text{pH}=6$ )混合.在AO7初始浓度为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,反应温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的条件下,考察不同pH值时,偶氮染料AO7的全扫描光谱情况,如图1所示.图1中: $\lambda$ 为波长;图1(b)插图为偶氮染料AO7的化学结构.



(a) 未混合磷酸缓冲溶液的偶氮染料 AO7

(b) 偶氮染料 AO7 与磷酸缓冲溶液混合

图1 不同pH值条件下偶氮染料AO7全扫描光谱图

Fig.1 Full scanning spectrogram of AO7 azo dye under different pH conditions

由图1(a)可知:当pH值为10,11时,最大特征峰波长为484 nm;当pH值为12时,最大特征峰波长为480 nm;当pH值为13时,最大特征峰波长为453 nm.

由图1(b)可知:偶氮染料AO7与磷酸缓冲液混合后,基本消除了反应溶液pH值对偶氮染料AO7最大特征峰波长的影响,使其pH值在10~13时的最大特征峰波长均为484 nm.这说明在测定反应过程中的吸光度值时,偶氮染料AO7体积按1:1加入 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的磷酸缓冲液( $\text{pH}=6$ )是非常有

必要的,不仅可以将溶液 pH 值调到中性,还可以终止反应的进行,使测量结果更加准确;同时,还可消除反应溶液的 pH 值对偶氮染料 AO7 最大特征峰波长的影响。

### 1.3 数据处理

$t$  时刻时, AO7 的降解率计算式为

$$DE = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:DE 为染料降解效率;  $C_0, C_t$  分别为染料的初始浓度和  $t$  时刻的浓度,  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱催化过氧化氢对 AO7 的氧化降解

在 AO7 初始浓度为  $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值为 11,  $\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度为  $36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应温度为  $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下,考察碱催化过氧化氢降解 AO7 的情况,如图 2 所示。图 2 中: $t$  为反应时间;  $C_t/C_0$  为 AO7 的剩余率。由图 2 可知:在不含过氧化氢的空白试验中, AO7 几乎无降解,但加入过氧化氢后, AO7 的降解率  $(1 - C_t/C_0)$  得到显著提高;当 pH 值为 11, 反应时间为 60 min 时, AO7 降解率达到 54.7%, 同时,反应前、后溶液的 pH 值几乎没有变化(该数据文中未给出)。因此,碱催化过氧化氢溶液可有效降解 AO7。

### 2.2 最佳工艺条件的筛选

2.2.1 初始 pH 值的影响 溶液中的初始 pH 值是影响基于活化过氧化氢的高级氧化体系氧化效果的重要因素之一,改变 pH 值可显著影响体系对染料的降解效果<sup>[13]</sup>。在 AO7 初始浓度为  $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度为  $36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应温度为  $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下,考察溶液初始 pH 值对碱催化过氧化氢降解 AO7 的影响,如图 3 所示。

由图 3 可知:当溶液初始 pH 值从 10 上升到 11 时, AO7 在 60 min 的降解率从 15.6% 上升到 54.7%;而当 pH 值继续升高到 13 时, AO7 在 60 min 的降解率则快速下降到 5.3%;同时,当 pH 值为 10~13 时,碱催化过氧化氢降解 AO7 的反应符合假一级反应动力学,相应的反应表观速率常数  $k_{\text{obs}}$  计算式为

$$\ln(C_0/C_t) = k_{\text{obs}} \times t \quad (2)$$

当溶液 pH 值从 10 上升到 11 时,相应的反应表观速率常数  $k_{\text{obs}}$  从  $0.0028 \text{ min}^{-1}$  提高为  $0.0165 \text{ min}^{-1}$ ;当溶液 pH 值进一步上升到 13 时,相应的反应表观速率常数  $k_{\text{obs}}$  为  $0.0009 \text{ min}^{-1}$ 。因此,碱催化过氧化氢降解 AO7 反应的最适 pH 值为 11。

事实上,碱催化过氧化氢降解 AO7 反应的最适 pH = 11 与过氧化氢的  $\text{p}K_a = 11.62$ <sup>[14]</sup> 相近。根据文献[15]可知,过氧化氢在碱性条件下的稳定性由 pH 值决定,并且当 pH 值为 11~12 时,过氧化氢的自分解速率达到最大;同时,根据文献[14,16-19]可得化学方程式(3)~(14),即

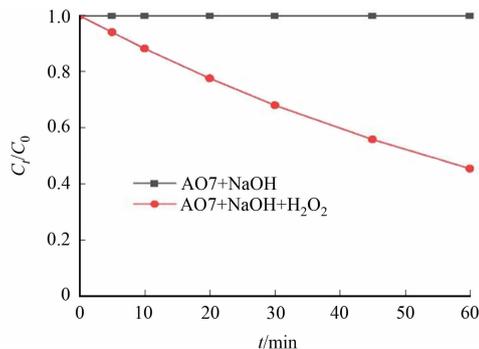
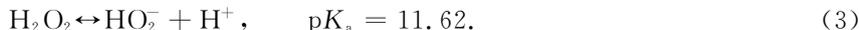


图2 碱催化过氧化氢降解 AO7

Fig. 2 Degradation of AO7 by alkali-catalyzed  $\text{H}_2\text{O}_2$

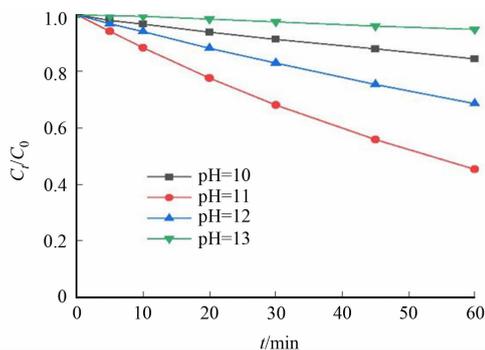
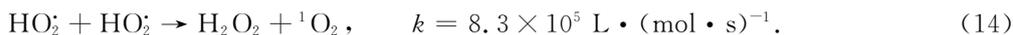
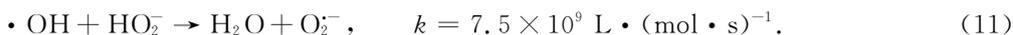
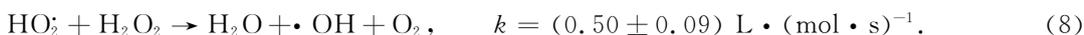


图3 溶液初始 pH 对碱催化过氧化氢降解 AO7 的影响

Fig. 3 Effect of initial solution pH on degradation of AO7 by alkaline-catalyzed  $\text{H}_2\text{O}_2$



由式(3)~(14)可得,过氧化氢在碱性条件下,通过自分解反应生成一系列活性物质,如羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ,超氧自由基 $\text{O}_2^-$ 和单线态氧 ${}^1\text{O}_2$ 等.由此可推测,降解AO7的主要氧化剂为过氧化氢通过自催化反应产生的活性物质;同时可以看出,在碱性条件下,式(4)为过氧化氢自分解生成活性物质的限速步骤.当反应溶液pH值接近过氧化氢 $\text{p}K_a=11.62$ 时,式(4)的反应速率达到最大,导致生成活性物质(羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ,超氧自由基 $\text{O}_2^-$ 和单线态氧 ${}^1\text{O}_2$ )的速率加快,在60 min内,AO7的降解率最大.综上所述,碱催化过氧化氢降解AO7反应的最适pH值为11.

**2.2.2 过氧化氢浓度的影响** 由于过氧化氢是碱催化过氧化氢方法中活性物质的来源,故有必要探究过氧化氢浓度对该方法的影响.在AO7初始浓度为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH值为11,反应温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的条件下,考察过氧化氢浓度( $C(\text{H}_2\text{O}_2)$ )对碱催化过氧化氢降解AO7的影响,如图4所示.

由图4可知:在反应体系中,过氧化氢浓度分别为9,18,36,54,72  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,AO7的降解率均呈随反应时间的增加而持续上升的趋势,但在该体系中,AO7的降解受过氧化氢浓度的影响较为明显;当过氧化氢浓度为9  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应时间超过60 min后,AO7的降解率为15.6%;随着过氧化氢浓度的增加,反应达到终点时刻,AO7降解率为27.5%,54.7%,73.2%,83.3%;相应的假一级反应表观速率常数 $k_{\text{obs}}$ 从 $0.0028 \text{ min}^{-1}$ 提高为 $0.0292 \text{ min}^{-1}$ .在碱催化过氧化氢的方法中,随着过氧化氢浓度的增加,AO7的降解速率也随之增加,反应速率加快.由此可推测,随着过氧化氢浓度的增加,过氧化氢自分解生成的活性物质增多,从而提高AO7的降解效率.

**2.2.3 温度的影响** 在AO7初始浓度为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ 初始浓度为36  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,pH值为11的条件下,考察反应温度( $\theta$ )对碱催化过氧化氢降解AO7的影响,如图5所示.

由图5可知:当反应温度为 $10^\circ\text{C}$ ,反应时间为60 min时,AO7的降解率为34.2%;随着反应温度逐步升高到 $40^\circ\text{C}$ ,染料的降解率也随之增加,达到77.5%.这是因为反应温度的升高,加剧了溶液中分子间的碰撞频率,从而促进反应的进行.

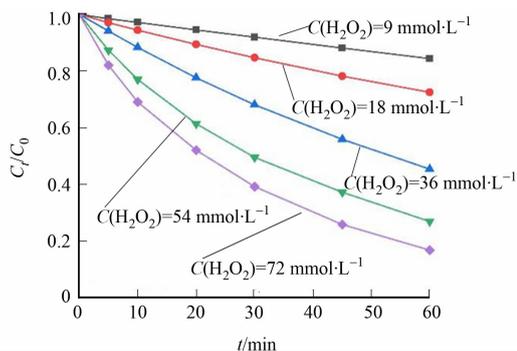


图4 过氧化氢浓度对碱催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 降解AO7的影响  
Fig. 4 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on degradation of AO7 by alkaline-catalyzed  $\text{H}_2\text{O}_2$

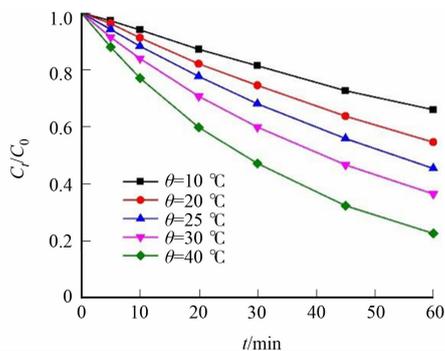


图5 反应温度对碱催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 降解AO7的影响  
Fig. 5 Effect of reaction temperature on degradation of AO7 by alkaline-catalyzed  $\text{H}_2\text{O}_2$

同时,染料在各个温度下的降解动力学都遵循假一级反应,根据在不同温度下的AO7降解的动力学参数,采用阿伦尼乌斯方程计算反应活化能<sup>[20]</sup>,即

$$k_{\text{obs}} = A \cdot \exp(-E/RT). \quad (15)$$

式(15)中: $A$ 为指前因子; $E$ 为反应活化能; $R=8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ 为气体常数; $T$ 为绝对温度,K.

在 AO7 初始浓度为  $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值为 11,  $\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度为  $36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的条件下, 绘制  $k_{\text{obs}}-\theta, \ln k_{\text{obs}}-T^{-1}$  曲线, 如图 6 所示。

由图 6 可知:  $\ln k_{\text{obs}}$  和  $T^{-1}$  之间具有良好的线性关系,  $R^2 = 0.999$ . 计算得出碱催化过氧化氢降解 AO7 的反应活化能为  $31.65 \text{ kJ mol}^{-1}$ . 由于通常普通热反应的反应活化能在  $60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间<sup>[20]</sup>, 故碱催化过氧化氢降解 AO7 的反应更容易发生。

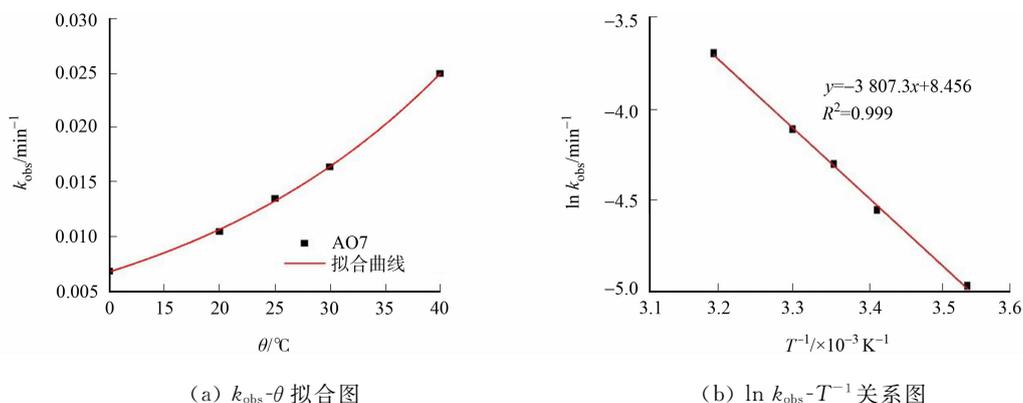


图 6 估算碱催化过氧化氢降解 AO7 的反应活化能

Fig. 6 Estimation of reaction activated energy on degradation of AO7 by alkaline-catalyzed  $\text{H}_2\text{O}_2$

### 2.3 主要活性物质的鉴定

文献[14, 16-19]研究表明, 过氧化氢可在碱性条件下原位自分解, 生成包括羟基自由基  $\cdot\text{OH}$ , 超氧自由基  $\text{O}_2^{\cdot-}$  和单线态氧  $^1\text{O}_2$  在内的多种活性物质(式(3)~(14))降解有机污染物. 为判断以上的活性物质在碱催化过氧化氢降解 AO7 的反应中是否起到主要作用, 利用一种普遍使用的自由基猝灭剂抗坏血酸进行鉴别<sup>[21]</sup>. 在 AO7 初始浓度为  $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  初始浓度为  $36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值为 11, 反应温度为  $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下, 考察自由基猝灭剂对碱催化过氧化氢降解 AO7 的影响, 如图 7 所示。

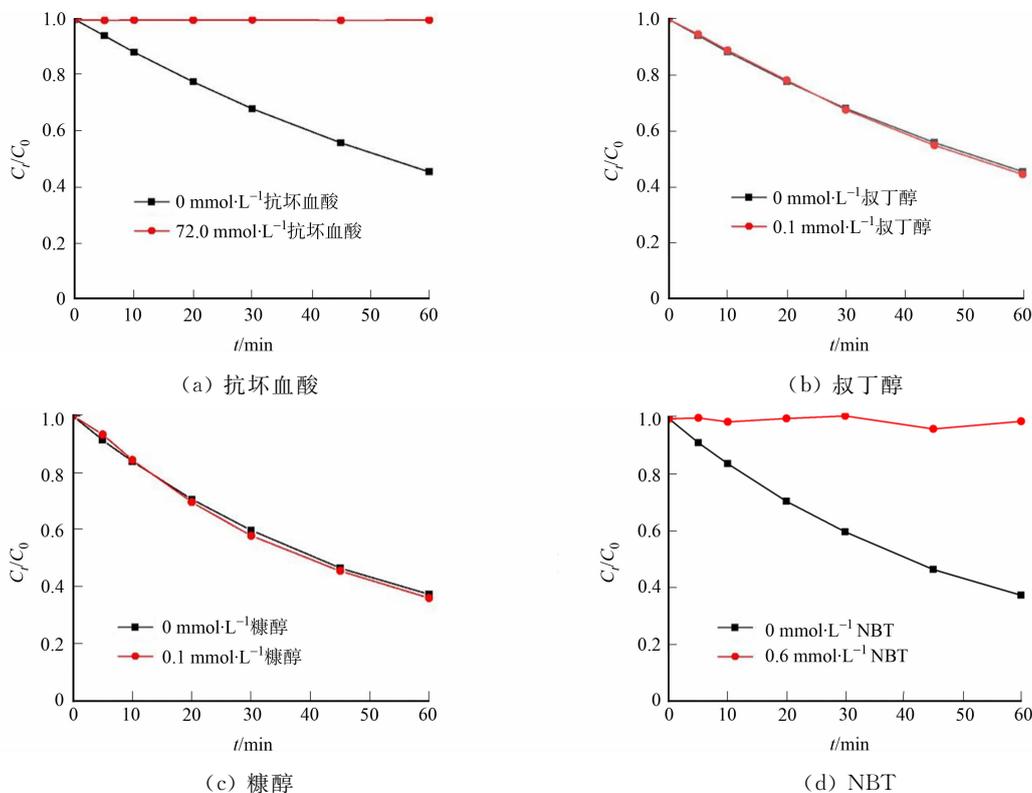


图 7 自由基猝灭剂对碱催化过氧化氢降解 AO7 的影响

Fig. 7 Influence of radical scavengers on degradation of AO7 by alkali-catalyzed  $\text{H}_2\text{O}_2$

由图 7(a)可知: 在碱性过氧化氢溶液中加入浓度为  $72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的抗坏血酸溶液后, 该混合溶液

对 AO7 几乎没有降解. 由此可知, 上述提及的自由基中的一种或多种(羟基自由基·OH, 超氧自由基  $O_2^{\cdot-}$  和单线态氧 $^1O_2$ )即为该方法中起降解作用的主要活性物质.

叔丁醇为羟基自由基的猝灭剂, 其与羟基自由基的二级反应速率为  $6 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ <sup>[22]</sup>. 由图 7(b)可知: 加入浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的叔丁醇溶液后, 其对 AO7 的降解效果几乎无影响. 这说明羟基自由基并不是碱催化过氧化氢降解 AO7 的主要活性物质.

糠醇一般被认为是单线态氧的猝灭剂, 其与单线态氧的反应速率为  $1.2 \times 10^8 \text{ L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$ <sup>[22]</sup>. 由图 7(c)可知: 糠醇加入后, 也并未影响过氧化氢在碱性条件下对 AO7 的降解. 由此可知, 单线态氧也不是该反应的主要活性物质.

Peng 等<sup>[23]</sup>研究表明, NBT 不与除羟基自由基和超氧自由基以外的物质发生反应, 且在前文已验证羟基自由基不是碱催化过氧化氢降解 AO7 的主要作用物质, 故 NBT 在此处可用于鉴定超氧自由基. 由图 7(d)可知: 加入浓度为  $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NBT 溶液后, 过氧化氢溶液在碱性条件下几乎对 AO7 没有产生降解, 此现象与图 7(a)中加入抗坏血酸溶液的现象一致. 这表明 NBT 的加入完全抑制体系中 AO7 的降解, 说明超氧自由基为碱活化过氧化氢降解 AO7 的主要活性物质.

Xu 等<sup>[24]</sup>研究表明, NBT 可以与超氧自由基反应, 并被还原为甲腈, 生成的甲腈在  $560 \text{ nm}$  处有最大吸收峰值. 因此, NBT 与过氧化氢在碱性条件下反应的紫外可见吸收光谱被用于进一步证明该反应中超氧自由基的生成. 在 NBT 初始浓度为  $0.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $H_2O_2$  初始浓度为  $36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH 值为 11, 反应温度为  $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下, 考察 NBT 与过氧化氢在碱性条件下反应的紫外可见吸收光谱, 如图 8 所示.

由图 8 可知: 在只有 NBT 和氢氧化钠的体系中, 并无甲腈的生成, 而向体系中加入适量过氧化氢溶液后, 在  $400 \sim 800 \text{ nm}$  的吸收波长内, 吸光度值随时间的增加而逐渐上升, 说明在该反应中生成甲腈. 综上所述, 在碱催化过氧化氢反应过程中, 生成了超氧自由基, 且超氧自由基为该反应降解 AO7 过程中的主要活性物质.

## 2.4 产物分析

Cheng 等<sup>[25]</sup>研究表明, 偶氮染料 AO7 的紫外可见吸收光谱在  $484 \text{ nm}$  处的吸收峰对应 AO7 的偶氮键,  $310, 280 \text{ nm}$  处的吸收峰分别对应 AO7 的萘环和苯环. 在 AO7 初始浓度为  $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $H_2O_2$  初始浓度为  $36 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应温度为  $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下, 考察 AO7 在降解过程中的紫外可见吸收光谱的变化情况, 如图 9 所示. 由图 9 可知: 在 AO7 降解过程中,  $484, 310, 280 \text{ nm}$  吸收峰的吸光度值随时间的增加均有明显的下降, 这说明在降解过程中, 偶氮键、萘环和苯环均发生破坏.

Qi 等<sup>[26]</sup>研究表明, 由碱活化过一硫酸盐产生超氧自由基氧化脱色偶氮染料 AO7 是通过断裂染料偶氮键进行的. 通过气相色谱质谱联用仪(GC/MS)检测得出:  $-N=N-$  键断裂后, AO7 分解生成对氨基苯磺酸和 1-氨基-2-萘酚; 对氨基苯磺酸由于脱硫作用生成 1,4-苯醌、1-氨基-2-萘酚, 这可进一步氧化生成 1(2H)萘酮, 3,4-二氢, 2-氨基肉桂酸或 1-丁酮, 2-羟基-1-苯基; 至此, 偶氮染料 AO7 的脱色过程完成. 故推测偶氮染料 AO7 被碱催化过氧化氢氧化降解是通过断裂染料偶氮键进行的, 降解的生成物或中间产物为对氨基苯磺酸、1-氨基-2-萘酚、1,4-苯醌、1(2H)萘酮、3,4-二氢, 2-氨基肉桂酸或 1-丁酮和 2-羟基-1-苯基.

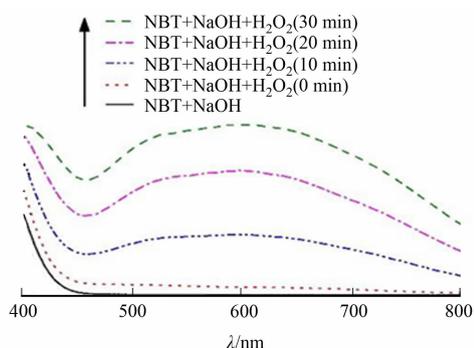


图 8 NBT 与过氧化氢在碱性条件下反应的紫外可见吸收光谱

Fig. 8 UV-Vis spectra obtained from reaction of NBT and  $H_2O_2$  under alkaline condition

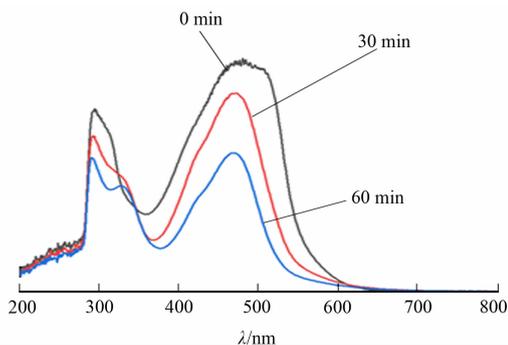


图 9 pH=11 时, AO7 降解过程中的紫外可见吸收光谱变化

Fig. 9 UV-vis spectral changes of AO7 during degradation at pH=11

### 3 结论

通过测量反应过程中偶氮染料 AO7 的吸光度值的变化, 可以得出以下 3 结论。

1) 碱催化过氧化氢的高级氧化体系可有效地降解水中典型偶氮染料 AO7。

2) 碱催化过氧化氢降解 AO7 的最适 pH 值为 11, 且随着过氧化氢浓度的增加和反应温度的上升, AO7 的降解速率也随之显著提高。

3) 在碱催化过氧化氢降解 AO7 的反应中, 超氧自由基被证明是降解 AO7 的主要活性物质。

### 参考文献:

- [1] WANG Jiade, ZHANG Tian, YU Mei, *et al.* Treatment of reverse-osmosis concentrate of printing and dyeing wastewater by electro-oxidation process with controlled oxidation-reduction potential (ORP) [J]. *Chemosphere*, 2018, 201: 621-626. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.051.
- [2] LONG Xizi, PAN Qinrong, WANG Chuqiao, *et al.* Microbial fuel cell-photoelectrocatalytic cell combined system for the removal of azo dye wastewater [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 182-191. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.07.088.
- [3] TEH C Y, BUDIMAN P M, SHAK K P Y, *et al.* Recent advancement of coagulation-flocculation and its application in wastewater treatment [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(16): 4363-4389. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b04703.
- [4] FALAS P, WICK A, CASTRONOVO S, *et al.* Tracing the limits of organic micropollutant removal in biological wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2016, 95: 240-249. DOI: 10.1016/j.watres.2016.03.009.
- [5] BARRERADIAZ C, LINARESHEMANDEZ I, ROAMORALES G, *et al.* Removal of biorefractory compounds in industrial wastewater by chemical and electrochemical pretreatments [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(3): 1253-1258. DOI: 10.1021/ie800560n.
- [6] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2006, 36(1): 1-84. DOI: 10.1080/10643380500326564.
- [7] 王炳煌, 张倩, 汤须崇, 等. 废铁屑活化过硫酸盐降解偶氮染料 RB5 废水 [J]. *华侨大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(5): 653-658. DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201607002.
- [8] 张圆春, 汤须崇, 薛秀玲, 等. 低成本铁碳复合非均相 Fenton 催化剂制备及其性能 [J]. *华侨大学学报(自然科学版)* 2017, 38(4): 515-520. DOI: 10.11830/ISSN.1000-5013.201704013.
- [9] BOKARE A D, CHOI W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating  $H_2O_2$  in advanced oxidation processes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 275(2): 121-135. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.054.
- [10] LTAIEF A H, SABATINO S, PROIETO F, *et al.* Electrochemical treatment of aqueous solutions of organic pollutants by electro-Fenton with natural heterogeneous catalysts under pressure using Ti/IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or BDD anodes [J]. *Chemosphere*, 2018, 202: 111-118. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.03.061.
- [11] YUAN Nannan, HONG Jun. The research on Rhodamine B degradation in MW/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system under alkaline environment [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2011, 105/106/107: 1505-1508. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.105-107.1505.
- [12] KATAIFAS A, LIPINSKA M, STRUTYNSKI K. Alkaline hydrogen peroxide as a degradation agent of methylene blue-kinetic and mechanistic studies [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2010, 101(2): 251-266. DOI: 10.1007/s11144-010-0234-7.
- [13] CHAHVANE N, POPESCU D, MITCHELL D A, *et al.* Fe<sup>III</sup>-TAML-catalyzed green oxidative degradation of the azo dye Orange II by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides: Products, toxicity, kinetics, and mechanisms [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(1): 49-57. DOI: 10.1039/b604990g.
- [14] CHRISTENSEN H, SEHESTED K, CORFITZEN H. Reaction of hydroxyl radical with hydrogen peroxide at ambient and elevated temperatures [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(9): 1588-1590. DOI: 10.1021/j100206a023.
- [15] QIANG Zhimin, CHANG J H, HUANG C P. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions [J]. *Water Research*, 2002, 36(1): 85-94. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00235-4.

- [16] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, HELMAN W P, *et al.* Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988, 17(2): 513-886. DOI: 10.1063/1.555805.
- [17] CUI Hang, GU Xiaogang, LU Shuguang, *et al.* Degradation of ethylbenzene in aqueous solution by sodium percarbonate activated with EDDS-Fe(Ⅲ) complex[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 80-88. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.029.
- [18] FU Xiaori, GU Xiaogang, LU Shuguang, *et al.* Benzene oxidation by Fe(Ⅲ)-activated percarbonate: Matrix-constituent effects and degradation pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 22-29. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.006.
- [19] MIAO Zhouwei, GU Xiaogang, LU Shuguang, *et al.* Enhancement effects of chelating agents on the degradation of tetrachloroethene in Fe(Ⅲ) catalyzed percarbonate system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 281: 286-294. DOI: 10.1016/j.cej.2015.06.076.
- [20] SUN Shengpeng, LI Chengjie, SUN Jianhui, *et al.* Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2/3): 1052-1057. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.080.
- [21] LI Yang, LI Lei, CHEN Zixi, *et al.* Carbonate-activated hydrogen peroxide oxidation process for azo dye decolorization: Process, kinetics, and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2018, 192: 372-378. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.10.126.
- [22] ZHOU Yang, JIANG Jin, GAO Yuan, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: A novel nonradical oxidation process[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 49(21): 12941-12950. DOI: 10.1021/acs.est.5b03595.
- [23] PENG Jianbiao, SHI Huanhuan, LI Jianhua, *et al.* Bicarbonate enhanced removal of triclosan by copper(Ⅱ) catalyzed Fenton-like reaction in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 484-491. DOI: 10.1016/j.cej.2016.07.088.
- [24] XU Aihua, LI Xiaoxia, XIONG Hui, *et al.* Efficient degradation of organic pollutants in aqueous solution with bicarbonate-activated hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 2011, 82(8): 1190-1195. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.066.
- [25] CHENG Long, WEI Mingyu, HUANG Lianghua, *et al.* Efficient H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of organic dyes catalyzed by simple Copper(Ⅱ) ions in bicarbonate aqueous solution [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(9): 3478-3485. DOI: 10.1021/ie403801f.
- [26] QI Chengdu, LIU Xitao, MA Jun, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants [J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280-288. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.089.

(编辑: 李宝川 责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 刘源岗)