

磁黄铁矿催化分解苯酚反应动力学及其产物特征

吴大清,刁桂仪,袁 鹏

中国科学院 广州地球化学研究所,广州 510640

摘要:本文用批量实验法研究了天然磁黄铁矿在过氧化氢参与下催化分解苯酚的动力学反应。结果表明,在 $\text{pH} = 3.81 \sim 5.88$ 时,苯酚都可被有效的分解,分解速率 $k = 4.0 \sim 212 \text{ h}^{-1} (\text{g/L})^{-1}$,高于氧化铁矿物类催化剂,可与 Fenton 试剂相比拟。同时它具有反应速率可控、催化剂与反应产物易于分离和回收等优点。对反应液中 Fe(II) 、 Fe() 浓度和紫外光谱分析表明,反应过程与 Fenton 反应类似,苯酚先是被快速转化成多酚类化合物,接着被分解成羧酸类化合物。溶液 pH 不同,产物不同,总有机碳 (TOC) 矿化率也不同,一般可达 $50\% \sim 58\%$ 。

关键词:磁黄铁矿;苯酚;氧化分解;动力学

中图分类号:P579 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-2802(2007)02-0132-04

Study on Catalytic Decomposition Kinetics and Products of Phenol with Peroxide and Pyrrhotite

WU Da-qing, DIAO Gui-yi, YUAN Peng

Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: The catalytic decomposition kinetics of phenol with hydrogen peroxide and sulfide mineral pyrrhotite (Fe_{1-x}S) were investigated by using batch experimental technique under normal temperature. Results shown that as solution pH in range $3.8 - 5.9$ phenol can be decomposed completely with the kinetic rate $k = 4.0 - 212 \text{ h}^{-1} (\text{g/L})^{-1}$, which is higher than that with hydrogen peroxide and iron oxide minerals, and be comparable to that with Fenton reagent. Else the solid catalysis pyrrhotite is easy to be separated from solution and reusable. The both of analytic results of violet spectra and concentrations of Fe(II) and Fe() in reactive solution suggest that the processes of phenol decomposition is similar to Fenton reaction, the phenol is first transferred to polyphenols and then decomposed to carboxylic acid with TOC mineralizing degree $50\% - 58\%$ depending solution pH .

Key words: pyrrhotite; phenol; oxidation decomposition; kinetics

Fenton 反应技术是氧化处理废水中酚类等生物难以降解的有机污染物的有效方法。其反应为均相催化过程,虽然高效,但也存在处理液中 Fe() 难以回收、不必要的沉淀物分离和存置等问题。因此近年开始应用改进型 Fenton 技术,如以铁氧化物矿物或载铁树脂为 Fe() 的供应源发展的异相催化技术^[1~6]。本文报道了用天然磁黄铁矿作为异相催化材料分解苯酚的反应动力学和反应产物特征。

1 实验材料与方法

磁黄铁矿 (Fe_{1-x}S) 采自广西北流硫化物矿床,经手选、粉碎、研磨和镜下手选后,经 XRD 分析确认为单斜磁黄铁矿。筛选 250 ~ 320 目颗粒作为实

验用料。反应液用化学纯苯酚试剂和蒸馏水配制,浓度 $C_0 = 0.23 \text{ mmol/L}$ 。溶液 pH 用 0.1 mol/L H_2SO_4 和 NaOH 调节,用 Rex PH-3C 数字酸度计监测。动力学实验在密封的 300 mL 多口玻璃反应瓶中进行。实验程序:反应瓶中依次加入 200 mL 苯酚溶液、0.1 g 磁黄铁矿和过氧化氢 (H_2O_2),在磁力搅拌下开始动力学反应,依设定时间从反应瓶中抽取定量溶液,迅速滴入数滴 1 mol/L NaOH 溶液,使 pH 达到 10 左右以中止催化反应。固液相经离心分离后,取清液分别进行苯酚(比色法)、TOC(燃烧氧化-红外吸收法)和紫外吸收谱(Shimadzu UV-26)测定。反应结束后,用邻菲罗啉络合比色法测定溶液中 Fe() 、 Fe() 离子浓度^[7]。

收稿日期:2006-09-11 收到,10-18 改回

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40373045);广东省自然科学基金资助项目(030461)

第一作者简介:吴大清(1941—),男,研究员,研究方向:矿物学。E-mail:daqingwu@gig.ac.cn.

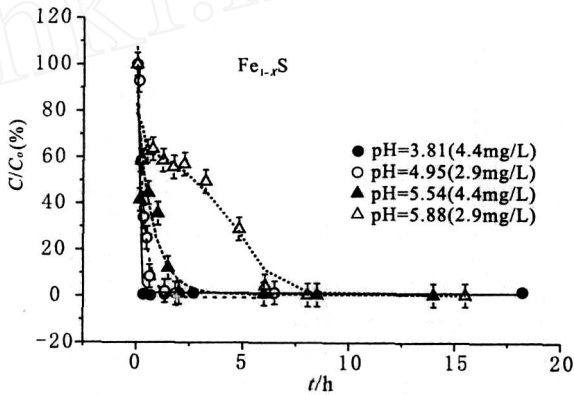
2 结果与讨论

图 1 是苯酚浓度随反应时间 t 变化的动力学曲线。由图 1 可见,溶液 pH 较低时反应速率较大:pH=3.81 时,20 min 内苯酚被分解 99 %以上。随 pH 升高,反应速率下降:pH=5.54,反应 1 h,苯酚分解率才达 99 %;pH=5.88,需 7h,苯酚才分解 98 %。同时使动力学曲线出现明显的分段现象。从图可见,pH 较低时,可以用如下一级动力学方程拟合苯酚浓度变化曲线:

$$C/C_0(\%) = a + b \times e^{-kt}$$

式中, a 、 b 为拟合常数, t 为反应时间(h), k 为动力学反应速率。pH 升高,拟合曲线的相关性(R^2)下降,反应速率也下降,这与溶液中 $Fe()$ 离子浓度下降有关(表 1)。所有反应溶液中铁离子总浓度($Fe = Fe() + Fe()$)基本为 0.36~0.5 mmol/L,远大于 0.07 mmol/L 的低限,因此均相催化起主导作用^[10, 11]。研究证明,过氧化氢并不是苯酚的有效的氧化剂,况且过氧化氢本身在水溶液中分解速率也相当大。因此,体系中的反应主要归功于 $Fe()$ 和 $Fe()$ 离子作用下的类 Fenton 反应^[5, 8]。从表 1 可知, $k = 4.0 \sim 200 [h^{-1} (g/L)^{-1}]$,高于同样条件下氧化铁矿物催化降解苯酚的速率,并可与

Fenton 试剂氧化分解苯酚的速率相比拟^[4, 5, 9, 11]。磁黄铁矿是常见的硫化物矿物,原料来源广泛,价格低廉。用磁黄铁矿作为异相催化材料,反应溶液没有出现普通 Fenton 试剂或还原铁粉时的混浊沉淀等现象。同时,反应后磁黄铁矿很容易从反应液中分离和回收,还可方便地应用流化床技术处理含酚废水。



括号内为 H_2O_2 浓度

The numbers in bracket is the concentration of H_2O_2

图 1 磁黄铁矿催化降解苯酚动力学曲线

Fig. 1 The kinetic curve for the decomposition of phenol by pyrrhotite

表 1 动力学反应条件、速率和溶液中铁、TOC 分析结果

Table 1 The kinetic reaction condition, rate constants, and contents of $Fe()$, $Fe()$ and TOC in production solution									
pH	H_2O_2 mmol · L ⁻¹	计算拟合的动力学方程参数				$Fe()$ mmol · L ⁻¹	$Fe()$ mmol · L ⁻¹	TOC	
		a	b	$k/h^{-1}(g/L)^{-1}$	R^2			mg · L ⁻¹	矿化率 (%)
3.81	4.4	1.34	98.7	212	0.998	0.39	0.11	7.9	51.2
4.95	2.9	- 0.6	108.3	60.8	0.973	0.36	0.15	6.9	57.8
5.54	4.4	0.77	87.5	26.0	0.867	0.33	0.18	6.8	58.5
5.88	2.9	- 9.2	89.5	4.0	0.871	0.27	0.09	7.0	57.3

注:磁黄铁矿 = 5 g/L

反应溶液 pH 的不同,产物的总有机碳 (TOC) 矿化率也不同(表 1),紫外吸收谱也会变化(图 2)。这说明溶液 pH 不但影响苯酚的矿化率,也影响产物的有机化合物种类。pH = 3.85 时,反应产物的紫外吸收谱中仅在 210 nm 处产生属于正丁烯酸的微弱吸收峰。pH = 5.54 和 5.81 时,则分别在 212 和 203 nm 产生很强的非对称吸收峰,可能属于多种丙烯酸和丁烯酸 K-带复合吸收峰,前者可能丙烯酸多,而后者则可能丁烯酸多一些^[12]。pH = 4.95 时在 240 nm 处出现非对称弱吸收宽峰,可能与多种非饱和羧酸和 $Fe()$ 有机合物有关^[13]。当然,产物的定性需进一步作色谱研究;但有一定点可以肯定,苯酚阴离子在 207、235 和 287nm 处特征吸

收峰已完全消失,TOC 分析证明,至少 50 %以上有机碳被矿化。反应后期,由于产生各种饱和或非饱和的羧酸,溶液 pH 明显下降,如 pH 由 3.81 降为 3.59,由 4.95 降为 3.71,由 5.54 降为 4.70,由 5.88 降为 4.69。

pH = 4.95 体系中反应产物的紫外光谱分析(图 3)表明,在反应最初 2min 内,苯酚阴离子 287 nm 处 B 带吸收峰就明显减弱,在 215、268、276 nm 等处出现新的吸收峰,这表明生成了苯邻二酚或苯间二酚^[12]。继续反应,287 nm 吸收峰越来越弱,到 12 min 时完全消失,出现 252 nm 吸收峰。215、276 nm 吸收峰的明显减弱,说明苯环被打开,多酚分解,产生己烯酸。与此同时,苯酚阴离子 235 nm 处

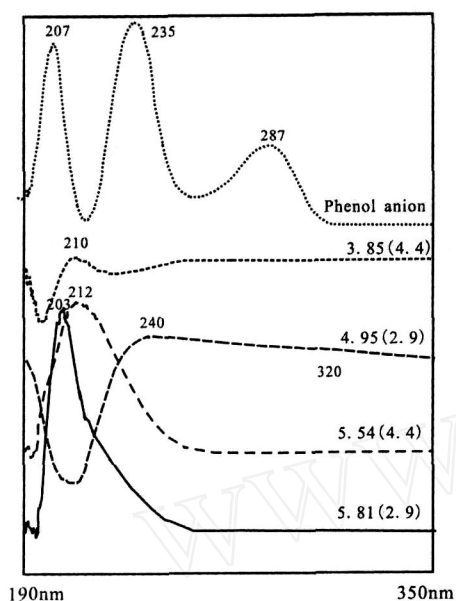


图 2 磁黄铁矿催化降解苯酚产物的紫外光谱图

图 2 磁黄铁矿催化降解苯酚产物的紫外光谱图

图 2 The UV spectra of the products from the decomposition of phenol catalyzed by surface of pyrrhotite

的 E_2 带(或 K 带)吸收峰也逐渐减弱,到 42 min 时基本消失,但己烯酸的 252 nm K 带吸收峰一直延续到 102 min,之后才逐渐消失,说明己烯酸也在向其他饱和或不饱和羧酸转化。 E_2 带是苯环中烯键的表征,与高度对称的苯分子禁忌跃迁有关,它的消失意味着苯环被打开,在动力学曲线上对应的苯酚浓度降到 1 % 左右(图 1)。随反应进行,苯酚阴离子 207 nm 处 E_1 吸收带向短波方向位移也十分明显。开始位移速度较快,后逐渐变慢,直至小于 190 nm 的仪器测量范围。B 带吸收是芳香族取代基变化的表征,它最先出现变化说明苯酚的邻位或间位最先受到攻击,并向多酚(苯邻二酚和苯间二酚)转化。苯环被打开时, E_2 带吸收消失,首先产生非饱和羧酸,在 230 ~ 252 nm 出现 K 带吸收,其位置与非饱和羧酸链长有关,宽峰意味着有多种羧酸存在^[8, 13]。反应 392 min 后 252 nm 处吸收峰基本消失,表明烯酸也基本被分解。此时溶液的 TOC = 6.86 mg/L,意味着苯酚中 57 % 有机碳被矿化,有 6 个原子碳链的己烯酸消失或大大减少。

3 结 论

(1) 动力学实验表明,在过氧化氢存在下,应用天然磁黄铁矿作为异相催化材料,可以有效地分解废水中的苯酚,分解率达 99 % 以上,分解速率 k 随溶液 pH 的升高而下降, $k = 4 \sim 200 [h^{-1} (g/L)^{-1}]$ 。

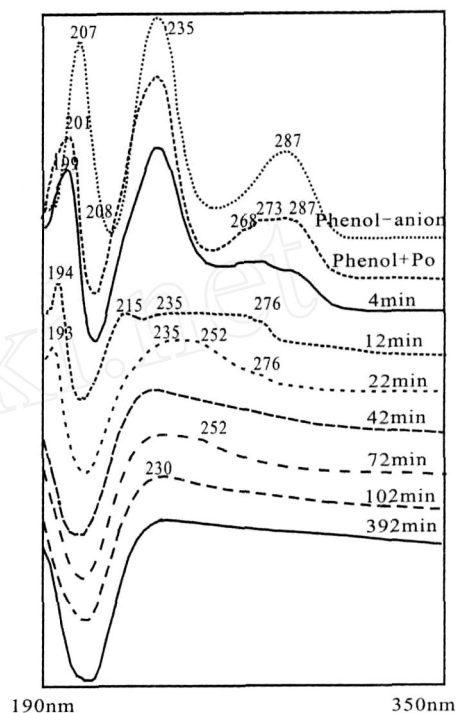


图 3 磁黄铁矿催化降解苯酚反应动力学过程产物的紫外光谱图

图 3 The UV spectra of the products produced during the process of the decomposition of phenol catalyzed by pyrrhotite

(2) 溶液 pH 不同,催化氧化的产物不同,苯酚中有机碳矿化率也不一样,在 $pH = 3.81 \sim 5.88$ 时, $H_2O_2 = 2.9 \sim 4.4$ mmol/L,常温下 TOC 矿化率都可达到 50 % ~ 58 %。

(3) 溶液中 $Fe()$ 、 $Fe()$ 离子浓度和动力学反应的产物紫外光谱分析表明,苯酚分解反应类似于 Fenton 反应过程,它首先被转化成多酚类化合物,接着苯环被打开,转化成饱和或非饱和羧酸。

参考文献 (References) :

- [1] Lin S S, Gurol M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism and implication [J]. Environmental Science and Technology, 1998, 32(10): 1417 - 1423.
- [2] Watts R J, Udel M, Kong S. Fenton-like remediation catalyzed by natural occurring iron minerals [J]. Environmental Engineering Science, 1999, 16(1): 93 - 103.
- [3] Arienzo M. Oxidizing 2, 4, 6-trinitrotoluene with pyrite- H_2O_2 suspensions [J]. Chemosphere, 1999, 39(10): 1629 - 38.
- [4] Lu Mingchun. Oxidation of chlorophenols with hydrogen peroxide in the presence of goethite [J]. Chemosphere, 2000, 40(1): 125 - 130.
- [5] Huang H H, Chen J N, Lu M C. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides [J].

- Water Research, 2001, 35(9): 2291 - 2299.
- [6] Park S, Choi H, Cho J. Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation [J]. Water Research, 2004, 38(9): 2285 - 2292.
- [7] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 784.
- The Editor Committee for Analytic and Monitor Methods of Water and Waste Water, National Environment Protection Bureau of China. Analytic and monitor methods of water and waste water (4th) [M]. Beijing: Chinese Environmental Publication, 2002: 784. (in Chinese)
- [8] R M Liou, S H Chen, M Y Huang, C S Hsu, J Y Lai. Fe() supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution [J]. Chemosphere, 2005, 59(1): 117 - 125.
- [9] 吴大清, 刁桂仪, 袁鹏. 针铁矿纤铁矿催化降解苯酚动力学速率及其反应产物研究[J]. 生态环境, 2006, 15(4): 714 - 719.
- Wu Daqing, Diao Guyi, Yuan Peng. Catalytic decomposition products and kinetic rates of phenol by hydrogen peroxide with goethite and lepidocrocite [J]. Ecology and Environments, 2006, 15(4): 714 - 719. (in Chinese with English abstract)
- [10] Chou S, Huang C, Huang Y. Heterogeneous and homogeneous catalytic oxidation by supported γ -FeOOH in a fluidized-bed reactor: Kinetic approach [J]. Environmental Engineering Science, 2001, 35(10): 1247 - 1251.
- [11] 程丽华, 黄君礼, 高会旺. Fenton 试剂对水中酚类物质的去除效果研究[J]. 环境科学与技术, 2004, 27(4): 3 - 5.
- Chen Lihua, Wang Junli, Gao Huiwan. A study on using Fenton reagent to removal phenol in water [J]. Environmental Science and Technology, 2004, 27(4): 3 - 5. (in Chinese with English abstract)
- [12] Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C. Spectrometric identification of organic compounds (4th Edition) [M]. N. Y: John Wiley, 1981. 431.
- [13] Kang N, Lee D S, Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monophenols [J]. Chemosphere, 2002, 47(4): 915 - 924.

·学会之声·

第二届全国应用地球化学学术讨论会 纪 要

2007 年 1 月 19 ~ 21 日,在春城昆明召开了第二届全国应用地球化学学术讨论会。来自高等院校、中国科学院系统、中国地质科学院和中国地震局、地质勘查和企业单位,以及中国矿业联合会和有关地学期刊编辑部的 110 名代表参加了会议,中国科学院院士谢学锦和多位知名学者与会,接近 1/4 的青年学者和硕士、博士研究生的参与为会议增添了新的活力。

会议交流与讨论的气氛十分热烈。

在大会上作学术报告的有:谢学锦的“地球化学填图 30 年——目标、思路与方法的演化”,胡瑞忠的“华南 K—E 岩石圈生长及大规模铀矿成矿作用”和李文昌的“地球化学数据处理在云南找矿中的应用”以及刘玉强、王学求、韩润生、张德会、武国辉和刘肇昌的精彩报告。共有 40 位专家学者在分组会议上作了学术报告。这些报告既涉及传统的勘查地球化学、构造地球化学、元素地球化学、区域地球化学和成矿作用地球化学等,也有环境地球化学、生态地球化学、岩石地球化学、实验地球化学、油气勘查地球化学,以及地球化学数据处理、地理信息系统、分形技术在成矿预测中的应用等领域,显示了应用地球化学重视应用、兼收并蓄的宗旨。

闭幕式上,谢学锦院士对应用地球化学的发展作出了展望。

会间召开了应用地球化学专业委员会会议,并讨论决定,第三届全国应用地球化学学术讨论会定于 2009 或 2010 年在广州召开,由中山大学和广东省地质勘查局主办。会议还建议调整专业委员会委员和设立应用地球化学青年优秀科学论文奖等事宜,提请学会理事会予以考虑。

《云南地质》出版了会议论文(摘要)专辑。《地质通报》负责人承诺 2007 年年底前出版第二辑“应用地球化学专辑”。

会议的圆满成功,使代表们对发展应用地球化学学科充满了信心,许多勘查和生产单位的参与,使这门学科既具有理论意义,又在生产实践中得到应用。

应用地球化学专业委员会

2007 年 1 月 24 日