

FeS 矿活化 H₂O₂ 降解水中对氯苯胺的实验研究

袁艳梅¹, 陶红¹, 樊金红², 马鲁铭²

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 以对氯苯胺 (PCA) 为目标污染物, 研究了常温下 FeS 矿活化 H₂O₂ 非均相类 Fenton 体系对难降解有机物的去除效果。分析了初始 pH 值、催化剂和 H₂O₂ 投加量等重要因素对 PCA 降解率的影响。当 PCA 浓度为 0.2×10^{-3} mol/L, 溶液初始 pH 值为 3.0, H₂O₂ 投加量为 3.2×10^{-3} mol/L, FeS 矿用量为 0.4 g/L, 反应 20 min 时, PCA 去除率可达 100%, 且反应进行到 40 min 后, 已达到完全脱氯效果。在此基础上, 通过对 Cl⁻、SO₄²⁻、Fe³⁺ 等中间产物离子和总有机碳 (TOC) 变化规律的测定, 探讨了有机物降解机理。研究表明: FeS 矿对催化 H₂O₂ 氧化具有很强的催化活性, 能提高 H₂O₂ 的利用效率, 相比于单一含铁矿物具有更好的催化性能, 并且催化剂易于沉淀分离, 回收利用。

关键词: 对氯苯胺; FeS 矿; 双氧水; 类 Fenton; 高级氧化

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2014)06-0072-04

Experiment on PCA degradation by H₂O₂ activated with FeS ore particles

YUAN Yanmei¹, TAO Hong¹, FAN Jinhong², MA Luming²

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. College of Environmental and Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The paper studied the removal effect of organism by use of Fenton-like system of FeS ore particles H₂O₂ as heterogeneous catalysts for the degradation of p-chloroaniline (PCA) through batch experiments. It also examined the effects of initial pH, activator and H₂O₂ dosages on PCA degradation. The results showed that under the conditions of initial PCA concentration of 0.2×10^{-3} mol/L, initial pH of 3.0, FeS ore particles dosage of 0.4 g/L, H₂O₂ concentration of 3.2×10^{-3} mol/L, PCA degradation in aqueous solution reached 100% within 20 min. Moreover, Cl⁻, SO₄²⁻ and Fe³⁺ ions as the main inorganic products together with TOC in aqueous solution were determined to investigate the oxidative mechanism. The results indicated that unlike traditional Fenton reagent, the reaction of FeS ore particles with H₂O₂ can effectively catalyze the oxidation of organic contaminants. Furthermore catalyst can be easily recovered from wastewater and reused.

Key words: p-chloroaniline (PCA); FeS ore particles; H₂O₂; Fenton-like; advanced oxidation

氯苯胺类化合物广泛存在于塑料、油漆、香料、印刷、农药和医药等工业废水中, 具有“三致效应”, 且化学稳定性和热稳定性高, 不易分解和转化, 是生物难降解化合物, 严重威胁生态环境和人体健康, 已经被列入“中国环境优先污染物黑名单”中^[1]。一般的生化方法不能较为彻底地去除氯苯胺类化合物, 需要高级氧化等深度处理技术。其中, Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) 氧化法是一种高效的高级氧化技术,

反应过程中产生的羟基自由基(·OH)具有很强的氧化能力, 能高效快速地氧化降解水中含有的难生物降解有机污染物。但是这种传统均相氧化体系中双氧水利用效率不高, 使降解污染物所需时间变长, 同时催化剂沉淀分离操作复杂, 可能造成出水中 Fe 超标, 以及催化剂不能重复利用, 处理成本较高等问题一直制约其工程应用^[2-4]。针对这些问题, 提出了类 Fenton 反应的研究。类 Fenton 反应是除

收稿日期: 2014-06-17; 修回日期: 2014-08-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51108330)

作者简介: 袁艳梅(1988-), 女, 河南商丘人, 硕士研究生, 主要从事硫酸根自由基降解有机污染物的研究。

通讯作者: 樊金红(1978-), 女, 山东菏泽人, 副教授, 硕士生导师, 主要从事硫化亚铁天然矿物为催化剂的新型高级氧化技术和新型复合二氧化氯消毒技术等领域的研究。

Fe²⁺以外, Fe³⁺、含铁矿物以及其他一些过渡金属离子如 Cd、Cu、Co、Ag、Ni、Mn 等可以加速或者替代 Fe²⁺ 催化 H₂O₂ 产生羟基自由基的方法^[5-6]。吴大清, Liou 等已研究了磁铁矿、赤铁矿、针铁矿等单一含铁矿物为催化剂的非均相类 Fenton 反应^[7-8]。理想的非均相 Fenton 反应要求催化剂应具备以下特点:①可高效催化 H₂O₂ 分解产生 ·OH;②不溶于水,易固液分离,稳定性好;③价廉易得,制备工艺简单^[9-10]。本文利用天然 FeS 矿催化 H₂O₂ 对模拟废水进行处理,探讨了其工艺影响因素和反应机理。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

对氯苯胺 (PCA, >99.5%), 双氧水 (H₂O₂, >30%), FeS 矿 (>70%), 甲醇 (CH₃OH, >99.0%), 硫酸 (H₂SO₄, >99.0%), 氢氧化钠 (NaOH, >96.0%), 所有试剂均购于上海辰宜试剂公司。0.45 μm 水相针式滤器 (聚醚砜), 上海安谱科学仪器有限公司。

所用仪器包括:六联式搅拌 (HJ-6A, 国华电器), 电子天平 (PM400, Mettler), 紫外可见分光光度计 (TU-1810, 北京普析通用仪器), 雷磁 PHS-2F 型 pH 计 (上海精科), TOC 测试仪 (岛津), HPLC-120 高效液相色谱仪 (Agilent), 离子色谱 (ICS1600, 戴安), 扫描电子显微镜 (Quanta200FEG, 欧洲)。

1.2 实验方法

配 10 × 10⁻³ mol/L PCA 储备液, 放在冰箱中保存, 防止标准物质分解和挥发, 给实验带来误差。

所有实验在 250 mL 的锥形瓶中进行反应, 溶液体积均为 200 mL (用 0.1 × 10⁻³ mol/L NaOH 和 0.1 × 10⁻³ mol/L H₂SO₄ 调节溶液的 pH), 在室温条件下, 加入一定量的 FeS 矿和 H₂O₂ 在室温条件下转速为 125 r/min 的六联磁力搅拌器上反应。定时取样 1 mL, 通过直径为 0.45 μm 的滤头注入 2 mL 的色谱瓶中, 并用 0.5 mL 甲醇作为猝灭剂, 加盖放好, 进行各种指标的测定。每组实验平行进行 3 次, 取其平均值作为最后测定结果。

1.3 分析方法

PCA 浓度采用高效液相色谱 (HPLC, 安捷伦 1206) 直接进样的方式测定, 反向 C-18 柱 (250 mm × 4.6 mm), 流动相为乙腈/水 (V/V) = 55/45, 柱温为 40℃, 流速为 0.50 mL/min, 紫外检测波长为 244 nm。用公式:

$$\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$

式中: C 为任意取样时刻的浓度, mol/L; C₀ 为初始浓度, mol/L。计算对氯苯胺的去除率。

Cl⁻ 和 SO₄²⁻ 用离子色谱 (ICS1600, 戴安) 手动进样的方式测定。色谱柱: AS23 分析柱 + AG23 保护柱; 淋洗液: 0.8 × 10⁻³ mol/L 碳酸氢钠 + 4.5 × 10⁻³ mol/L 碳酸钠; AAES 抑制器; 流速: 1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 FeS 矿表征

通过扫描电子显微镜 SEM 进行观察, 矿物呈凹槽状和棒状结构, 存在部分颗粒物 (见图 1), X 射线能量色散光谱 EDS 分析 (见图 2) 表明, 表面元素主要为 Fe, S, O 3 种, 除此之外还有少量的其他元素如 Na, K, Si, Ca。

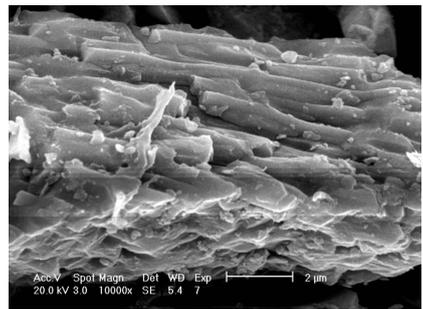


图 1 FeS 矿的 SEM 图谱

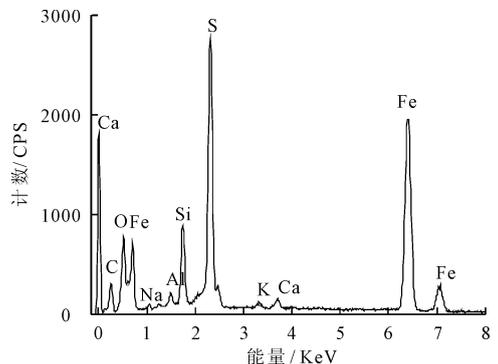


图 2 FeS 矿的 EDS 图谱

表 1 FeS 矿中元素分析结果

元素	O	Na	Al	Si	S	K	Ca	Mn	Fe
重量	9.06	3.99	0.69	1.77	15.93	0.29	0.39	0.32	67.56
原子	22.13	6.79	1.00	2.47	19.43	0.29	0.38	0.23	47.30

2.2 初始 pH 值对 PCA 氧化降解的影响

在 20℃ 条件下 [PCA]₀ = 0.2 × 10⁻³ mol/L, [H₂O₂]₀ = 0.4 × 10⁻³ mol/L, [FeS]₀ = 0.4 g/L, 研究

了初始 pH 值分别为 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0 对 PCA 降解的影响。从图 3 可以看到, 类 Fenton 氧化处理效果受初始 pH 值影响十分显著, 溶液 pH 较低时反应速率较大, 当 pH = 3.0 左右时, 20 min 内 PCA 的降解率可达 100%。当 pH > 3.5 时, 反应速率随着 pH 值的增大而下降, 而当初始 pH 值达到 4 及以上时, 对氯苯胺几乎未降解。由于非均相类 Fenton 反应是一种催化剂表面反应, 其反应机理大多认为是 H₂O₂ 首先吸附到催化剂表面, 与催化剂作用生成络合物, 该络合物再与催化剂作用产生氧化性物质^[4]。因此在 pH = 2.5 ~ 3.0 时, FeS 矿颗粒物表面吸附 H₂O₂ 迅速发生电子转移催化 H₂O₂ 产生 ·OH。同时随着反应的进行, 部分 FeS 溶解生成 Fe²⁺/Fe³⁺ 离子与 H₂O₂ 发生传统的 Fenton 反应, 于是在矿物表面产生一个均相 - 非均相相互协同效应促进有机物的降解。当 pH < 2.5 时, 导致大量 Fe²⁺ 溶出(式(1)), 过量的 Fe²⁺ 与目标污染物发生竞争作用消耗溶液中的 ·OH, 大大降低污染物的降解效率(式(2))。



由于本研究所用矿物中含有多种含铁氧化物以及 Na、Al、K、Ca、Mn 等其他金属氧化物, 能起到协同催化作用, 也是污染物在 FeS 矿/H₂O₂ 体系中降解效率极佳的重要因素。

2.3 Fe 矿投加量对 PCA 降解的影响

FeS 矿投加量对 H₂O₂ 的利用效率及反应速率产生重要影响。室温时, 在 [PCA]₀ = 0.2 × 10⁻³ mol/L, [H₂O₂]₀ = 0.4 × 10⁻³ mol/L, pH = 3.0 条件下研究了 FeS 矿投加量在 0 ~ 0.6 g/L 范围内的降

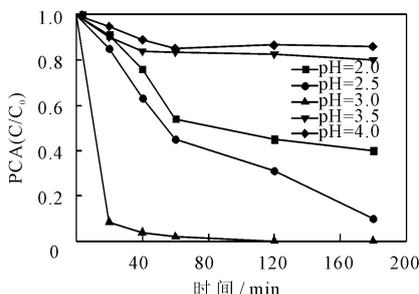


图3 初始 pH 值对 PCA 降解率的影响

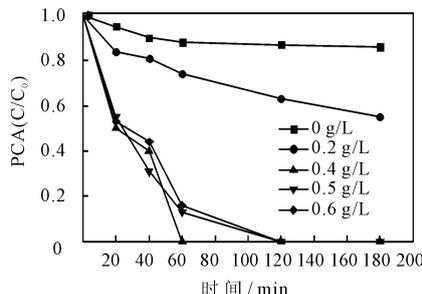


图4 FeS 投加量对 PCA 降解率的影响

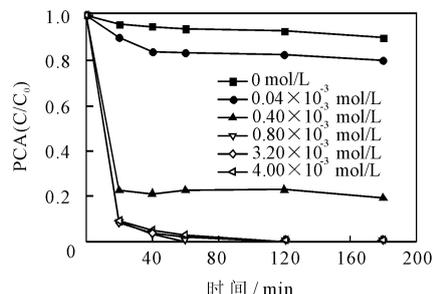


图5 H₂O₂ 投加量对 PCA 降解率的影响

2.5 FeS/H₂O₂ 体系中存在的氧化机理

为了检测有机污染物可能存在的降解途径, 本实验在最优条件下 (pH = 3.0, [PCA]₀ = 0.2 × 10⁻³ mol/L, [H₂O₂]₀ = 0.4 × 10⁻³ mol/L, [FeS]₀ = 0.4

g/L), 对 PCA 的脱氯效果以及 SO₄²⁻ 和 Fe³⁺ 的生成情况进行测定。如图 6, Cl⁻ 摩尔浓度和初始 PCA 的浓度基本相等, 说明反应体系中氯元素守恒。由此推断反应进行 40 min 时苯环上的氯原子实现全



2.4 双氧水投加量对 PCA 降解的影响

H₂O₂ 作为类 Fenton 反应中羟基自由基的主要原料, 所以体系中 H₂O₂ 投加量对有机物的氧化降解有很大影响。在 pH = 3.0, 催化剂 FeS 矿投加量为 0.4 g/L, PCA 初始浓度为 0.2 × 10⁻³ mol/L 条件下, 研究了不同双氧水投加量对反应效率的影响。从 H₂O₂ 投加量与 PCA 降解趋势可以看出, PCA 的降解率随着 H₂O₂ 投加量的增加呈增大趋势(如图 5)。单独加入矿物即 H₂O₂ 投加量为 0 时 PCA 浓度下降 10% 左右, 该现象说明 FeS 矿物自身具有一定的吸附作用。

投加量大致在 0.8 × 10⁻³ mol/L 时水中有机污染物 PCA 基本达到完全去除, 大于 0.8 × 10⁻³ mol/L 时随着 H₂O₂ 投加量的增大 PCA 降解率虽有些波动, 但整体变化不大, 说明过多 H₂O₂ 投加量会降低其利用率, 综合考虑利用率及运行成本, 确定 0.8 × 10⁻³ mol/L 为最佳 H₂O₂ 投加量。

g/L), 对 PCA 的脱氯效果以及 SO₄²⁻ 和 Fe³⁺ 的生成情况进行测定。如图 6, Cl⁻ 摩尔浓度和初始 PCA 的浓度基本相等, 说明反应体系中氯元素守恒。由此推断反应进行 40 min 时苯环上的氯原子实现全

部脱除,从而大大降低有机污染物的毒性。而图7显示TOC在40 min时只降解35%左右,由于C-Cl键要弱于C-C键,自由基首先攻击C-Cl键,进行脱氯机制^[11]。反应进行300 min后,TOC基本完全降解为0,表明FeS矿能催H₂O₂发生类Fenton反应产生强氧化性·OH将难降解有机污染物PCA及反应过程中产生的中间产物彻底矿化为CO₂和H₂O,

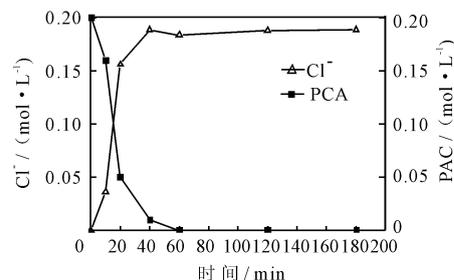
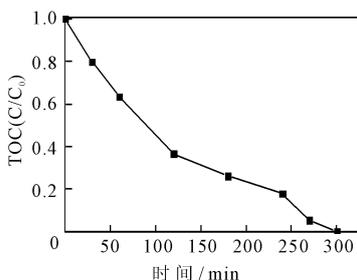
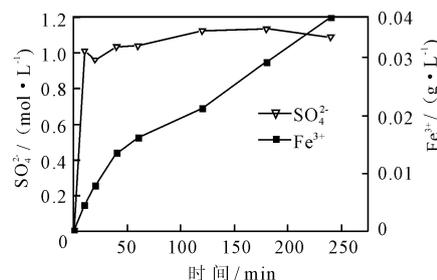
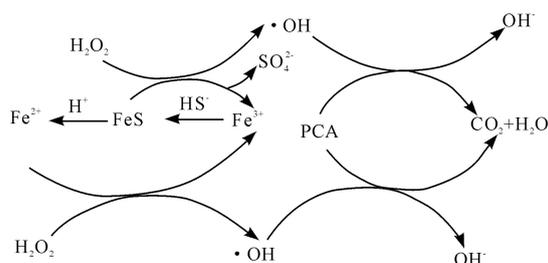
图6 反应过程中PCA与Cl⁻浓度变化

图7 反应过程中TOC降解趋势

图8 反应过程中SO₄²⁻和Fe³⁺浓度变化趋势

根据以上的研究结果分析和讨论,提出PCA在FeS/H₂O₂体系中的可能氧化机理,如图9。

图9 在FeS/H₂O₂体系中可能存在的氧化机理

FeS矿吸附表面的H₂O₂发生类Fenton氧化反应,产生自由基·OH,同时FeS被氧化成Fe³⁺。在酸性条件下,Fe³⁺又可以与溶液中生成的HS⁻通过式(4)反应生成Fe²⁺。



Fe²⁺继续催化H₂O₂实现传统Fenton试剂反应,形成了一个类Fenton和传统Fenton反应共存并相互促进的循环反应,实现高效氧化的效果。减少了催化剂的消耗,解决了传统处理方法出现的弊端。

3 结 语

(1) 天然的FeS矿的SEM-EDS表征结果显示,FeS矿为呈凹槽状和棒状结构,并存在不太规则的粒状结构,除了Fe和S等2种主要元素外,还有微量其他元素如Na、Ca、Al、Si等存在。

(2) 天然的FeS矿可以催化H₂O₂形成一个类Fenton和传统Fenton反应共存并相互促进的循环反应,实现高效氧化,对难降解有机污染物有很好的

达到彻底去除的效果。

溶液中生成SO₄²⁻量在1.0 × 10⁻³ mol/L左右,Fe³⁺的量大约0.04 g/L,而FeS的初始投加量为0.4 g/L,利用率不到30% (如图8,而在溶液中没有检测到其它形态的S和Fe离子,也许FeS可以进一步回收利用。

处理效果。由于FeS矿中含有多种含铁矿物及其他金属氧化物,所以相比于其他单一含铁矿物具有更好的催化性能。

(3) 在FeS矿催化H₂O₂体系中,通过单因素实验测定了各因素对实验效果的影响程度。FeS矿和双氧水的投加量是决定体系反应速率的主要因素,随着两者投加量的增加,反应速率明显增加。最佳工艺条件下:H₂O₂投加量为0.4 × 10⁻³ mol/L,FeS矿用量为0.4 g/L,pH=3.0,反应20 min后,PCA,Cl⁻和TOC去除率可达100%。

(4) FeS矿价廉易得,对于H₂O₂具有良好的催化性能,以该矿物为催化剂的类Fenton技术具有明显的技术经济优势,通过进一步反应条件优化和机理研究有望开发成为具有广阔应用前景的新型类Fenton氧化技术。

参考文献:

- [1] 李晓平. 国内苯胺的生产消费情况及发展建议[J]. 氯碱工业,2006(2):29-31.
- [2] 燕启社,孙红文,周长波,等. 类Fenton氧化在污染土壤修复中的应用[J]. 生态环境,2008,17(1):216-220.
- [3] 何 蕊,徐科峰,奚红霞,等. 均相和非均相Fenton型催化剂催化氧化含酚废水[J]. 华南理工大学学报,2003,31(5):51-55.
- [4] 冯 勇,吴德礼,马鲁铭. 黄铁矿催化H₂O₂氧化降解水中三氯生[J]. 环境工程学报,2012,6(10):3433-3437.
- [5] Lim C L, Morad N, Teng T T, et al. Treatment of Terasil Red R dye wastewater using H₂O₂/pyridine/Cu(II) system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(1): 383-389.

表 10 高明县水资源供需平衡分析

水平年	可供水量	可供水量 - 需新水量		可供水量 - 用水消耗量	
		平水年	$P = 75\%$	平水年	$P = 75\%$
2012	17335.00	-1178.74	-2516.99	5948.004	5011.214
2020	19816.00	201.33	-1055.14	8319.865	7440.335
2025	19816.00	15.99	-1089.11	8971.923	8198.376
2030	19816.00	-141.64	-1111.98	9335.433	8656.230

3 结 语

水是保障可持续发展的战略性基础资源,也是生态环境维持良性循环的控制性要素。在城镇化步伐进一步加快的背景下,未来区域发展与水资源之间的互动影响关系将更加密切。解决水资源问题的根本在于协调好社会经济发展与水资源的关系,即在保证社会经济稳步增长的同时,科学规划生产力布局、人口规模和产业结构,优化配置水资源,处理好短期发展与长远发展的关系。研究表明:高明县现状年(2012)可供水资源量已达多年平均水资源量的 50.0%,2020 年将达到多年平均水资源量的 59.1%,已超过区域水资源开发利用率 40% 的上限值,水资源系统压力较大;未来需水量呈增加趋势,但随着用水耗水率的降低,总耗水量呈减少趋势;从可供水量与需新水量的关系来看,按平水年需新水量计算,现状年(2012)和 2030 年略有缺水,2020 和 2025 年可供水量能够支撑规划的社会经济发展规模和水平,而按 $P = 75\%$ 需新水量计算则各水平年均不同程度的缺水;从可供水量与耗水的关系来看,高明县各水平年可供水量均能够支撑规划的社会经济发展规模和水平,且有不同程度的富余。由此可见,若将一部分未消耗水进行二次利用,则高明县社会经济发展规划与水资源开发利用规划基本相适应,但由于高明县水资源开发利用程度过高可能

引起的水环境恶化、地下水位下降等问题应引起高度重视。同时,由于高明县社会经济发展规划用水效率目标较高,要保证水资源供需平衡,就必须在落实区域发展规划中对用水效率和耗水率进行严格控制,加强节水型社会构建。

参考文献:

- [1] 汤奇成,张捷斌,程维明. 中国西部地区水资源供需平衡预测[J]. 自然资源学报,2002,17(3):327-332.
- [2] 邓铭江,李湘权,龙爱华,等. 支撑新疆经济社会跨越式发展的水资源供需结构调控分析[J]. 干旱区地理,2011,34(3):379-390.
- [3] 余卫东,闵庆文,张建新. 河津市水资源供需平衡的趋势预测及其对策研究[J]. 干旱区资源与环境,2004,18(2):55-60.
- [4] 刘红英,郑凌云,拜存有. 榆林市水资源供需平衡分析[J]. 水资源与水工程学报,2010,21(3):130-133+140.
- [5] 何力,刘丹,黄薇. 基于系统动力学的水资源供需系统模拟分析[J]. 人民长江,2010,41(3):38-41+63.
- [6] 李静芝,朱翔,李景保,等. 基于系统动力学的湖南省水资源供需系统模拟研究[J]. 长江流域资源与环境,2013,22(1):46-52.
- [7] 熊鹰,李静芝,蒋丁玲. 基于仿真模拟的长株潭城市群水资源供需系统决策优化[J]. 地理学报,2013,68(9):1225-1239.
- [8] 范英英,刘永,郭怀成. 北京市水资源供需平衡趋势预测及分析[J]. 安全与环境学报,2006,6(1):116-120.
- [9] 张宝安,毛利凤,张雪花. 秦皇岛水资源供需平衡预测分析[J]. 节水灌溉,2008(4):31-34.
- [10] 刘丙军,陈晓宏,雷洪成,等. 流域水资源供需系统演化特征识别[J]. 水科学进展,2011,22(3):331-336.
- [11] 许丽. 基于灰色系统模型的阿拉尔垦区农业水资源供需平衡预测及分析[J]. 中国农村水利水电,2011(11):52-54.

(上接第 75 页)

- [6] Verma P, Baldrian P, Nerud F. Decolorization of structurally different dyes using cobalt(II)/ascorbic acid/peroxide system[J]. Chemosphere, 2003, 50(8):975-979.
- [7] 吴大清,刁桂仪,袁鹏. 氧化铁矿物催化分解苯酚的动力学速率及其产物特征[J]. 矿物岩石地球化学通报,2006,25(4):293-298.
- [8] Liou R M, Chen S H, Hung M Y, et al. Fe(III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution[J]. Chemosphere, 2005, 59(1):117-125.
- [9] Pham A L, Lee C, Doyle F M, et al. A silica-supported iron

oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values[J]. Environment Science and Technology, 2009, 43(23):8930-8935.

- [10] 吴德礼,段冬,马鲁铭. 黄铁矿烧渣催化氧化 H_2O_2 废水中难降解污染物[J]. 化工学报,2010,61(4):1001-1008.
- [11] Zhao Jinying, Zhang Yaobin, Quan Xie, et al. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 71(3):302-307.