

铁锰氧化物对苯酚氧化降解的实验研究

文丽敏¹, 张 骏²

(1 云南大学 资源环境与地球科学学院, 云南 昆明 650091; 2 长安大学 地质工程与测绘学院, 陕西 西安 710054)

摘要: 为了考察铁锰氧化物对酚类污染物的氧化降解能力, 采用天然以及合成的铁锰氧化物对苯酚的氧化降解进行对比实验研究。土壤中铁锰氧化物样品分别为天然针铁矿及氧化锰, 合成铁锰氧化物样品分别为合成针铁矿及软锰矿。结果表明: 苯酚与铁锰氧化物发生氧化还原作用时, 还可能与土壤中杂质发生吸附等作用; 铁锰氧化物还原反应强度随着反应介质 pH 值的升高而迅速下降; 可用零级反应动力学方程拟合铁氧化物还原溶解反应, 针铁矿溶解反应的强度与介质的 pH 值呈负相关关系; 天然针铁矿对酚类污染物的氧化降解能力明显高于合成针铁矿, pH 值对天然针铁矿溶解反应影响较大; 可用一级指数衰减方程拟合锰氧化物还原溶解反应, 锰氧化物溶解反应的强度与介质的 pH 值呈指数衰减关系; pH 值对软锰矿还原溶解反应的影响大于对土壤中氧化锰的影响, pH 值越小, 影响越显著; 对比 pH 值对铁和锰还原作用的影响发现, 在 pH=6.5 时, 锰氧化物仍有较强的氧化性能。

关键词: 氧化物; 苯酚; 降解; pH; 土壤; 酚类污染物; 针铁矿; 氧化锰

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2011)02-0191-05

Study on Oxidative Degradation of Phenol by Iron and Manganese Oxides

WEN Li-min¹, ZHANG Jun²

(1. School of Resources Environment and Earth Sciences, Yunnan University, Kunming 650091, Yunnan, China;

2. School of Geological Engineering and Surveying, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract In order to investigate the ability of oxidative degradation of phenol by iron and manganese oxides, oxidative degradations of phenol by inartificial and synthetic iron and manganese oxides were discussed with the opposite experiments. Iron and manganese oxides in soil included inartificial goethite and manganese oxide, while synthetic iron and manganese oxides included synthetic goethite and pyrolusite. The results showed that phenol and iron and manganese oxides reacted with oxidation-reduction, while phenol and impurity in soil reacted with adsorption; the intensity of reduction reaction of iron and manganese oxides decreased rapidly with the increase of pH value of reaction medium; zero-order reaction kinetics equation was used to fit the reductive dissolution reaction of iron oxide, and the relationship between the intensity of reduction reaction of goethite and pH value of reaction medium was negative; oxidative degradation of phenol by inartificial goethite was stronger than that of synthetic goethite, the effect of pH value on the intensity of dissolution reaction of inartificial goethite was significant; one-order reaction kinetics equation was used to fit the reductive dissolution reaction of manganese oxide, and the relationship between the intensity of reduction reaction of manganese oxide and pH value of reaction medium was exponential decay; the effect of pH value on dissolution reaction of pyrolusite was stronger than that on manganese oxide in soil, and the effect was significant with the decrease of pH value; the comparison of the effect of reaction of pH value on iron and manganese indicated that manganese oxide still had strong oxidizing capability when the pH value was 6.5.

Key words: oxide; phenol; degradation; pH; soil; phenolic pollution; goethite; manganese oxide

0 引言

土壤是人类生态环境的重要组成部分, 不仅提

供人类生存所需的各种营养物质, 而且接受来自工业和生活废水、固体废物、农药化肥及大气降尘等物质的污染^[1]。酚类化合物及其衍生物是工业生产中

收稿日期: 2010-07-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(U0933602); 云南大学基金项目(KL080021)

作者简介: 文丽敏(1975-), 女, 辽宁沈阳人, 讲师, 工学硕士, 从事环境地质教学与研究。E-mail: wlmwenwen@163.com

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

常见的试剂,常存在于工业废水中,特别是焦化和石化工业废水^[3]。酚类化合物也是土壤中常见的作物生长抑制剂化感物质。苯酚具有一定的疏水性,在表层水和地下水系统中,疏水性有机物的迁移转化及生物活性在很大程度上受到分配过程的影响^[3]。由于铁氧化物在土壤和沉积物中分布广泛,比表面积大,电子输运能力强,表面氧化还原活性高,所以对水、大气、土壤和岩石等圈层中物质成分及其彼此之间运输起着重要调节作用。

环境中有机污染物浓度的降低是污染物的挥发、吸附和稀释等非降解过程与生物、化学等降解过程共同作用的结果,但只有降解过程才能使环境有毒污染物转化^[4]。土壤污染作为一个制约人类社会可持续发展的基本问题,正受到日益广泛的关注^[5]。土壤的主要矿物组成除黏土矿物外,还存在大量的铁锰氧化物和氢氧化物等天然矿物^[1]。铁和锰是自然界中常见的变价元素,含有变价元素和带有表面电荷的铁锰氧化物具有良好的表面活性,不仅对有毒有害的无机污染物具有良好的净化功能,而且对土壤中有机污染物具有氧化降解作用^[6]。土壤和水中的铁、锰氧化物(矿物)能与还原性的酚类化合物发生氧化还原反应,这将增加铁、锰的活动性,同时也使得某些有毒的酚类化合物通过它们的氧化降解作用,减轻对动植物的毒害作用^[7-8]。针铁矿(-FeOOH)是最常见的铁的氢氧化物,它的表面化学对土壤科学来说特别重要^[9]。因为非常细小的晶体粒径使得其表面积占土壤总表面积的 50%~70%^[10]。针铁矿对许多阴、阳离子具有非常高的亲合势,其吸附作用被认为是去除自然水体中痕量污染物的重要机制^[11]。虽然土壤中氧化铁的平均含量往往高出氧化锰 1 到 2 个数量级,但由于氧化锰的氧化能力较氧化铁强得多,故它们对酚类污染物的氧化降解作用都很重要。

前人对水体和土壤中酚类污染物的治理进行了较多的研究,但是研究对象多侧重于合成的铁锰氧化物,对天然铁锰氧化物的研究相对较少,对二者的对比研究则更少^[1-3, 5, 8, 12-14]。土壤中存在大量的天然铁锰氧化物,因此笔者采用天然土壤与合成的铁锰氧化物对苯酚的氧化降解实验进行对比研究,通过实验考察它们对苯酚的氧化降解能力,并重点探讨铁锰氧化物所发生的还原溶解反应的强度与反应介质 pH 值的相关关系。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的采集和预处理

土壤样品采自广东省徐闻县县城和海安镇,共

3 个(表 1)。采样深度一般为 20 cm,即土壤耕作层;所用的取土工具为铁铲。一个采样点取 2~3 kg 土样。经过初步分选(去掉大的石块、植物根茎等),放入塑料袋中,贴上标签,记录样品编号、采样日期、地点、土壤类型。

表 1 土壤样品的基本情况

Tab. 1 Description of the Soil Samples			
采样地点	土壤类型	发育母质	深度/cm
徐闻县县城	砖红壤	玄武岩	20~30
徐闻县县城	砖红壤	玄武岩	30~40
徐闻县海安镇	砖红壤	玄武岩	20~25

将采集的样品及时风干,其方法是:将样品平铺在干净纸上置于室内阴凉通风处,土块用手捏碎,拣除植物根茎以及虫体、石块等杂物。风干后的土壤样品碾碎过筛,筛网孔径 0.154 mm,储存备用。

1.2 实验样品制备

1.2.1 土壤中铁锰氧化物样品制备

土壤中铁氧化物选用针铁矿。样品的制备是根据刘志光等的方法改进的:首先用球磨机将经过预处理的土壤样品磨细过筛,筛网孔径 0.037 4 mm,然后将其置入一定量的蒸馏水中浸泡和搅拌,并且超声振荡分散 30 min,弃去上层悬浮液,用同样的方法对样品进行多次处理(至少 6 次,尽可能将黏土矿物去除),再用高梯度湿式磁选机进行磁性分离,所得针铁矿自然风干即可^[8]。

土壤中锰氧化物选用氧化锰样品的制备:直接利用土壤样品进行实验,因为热带、亚热带地区土壤中氧化锰矿物的氧化能力较氧化铁矿物强得多。

1.2.2 实验用合成铁锰氧化物样品的制备

实验所用的合成针铁矿是根据 Coughlin 等的方法改进合成的,即将 1.8 L 浓度为 1 mol/L 的 KOH 溶液与 0.2 L 浓度为 1 mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液迅速混合并搅拌,置于经酸洗的容量为 4 L 的高密度聚乙烯容器中,然后将混合悬浮液放入 75 ℃ 的恒温炉中静置 7 d^[15]。将生成的沉淀经离心、去离子水冲洗 9 遍后放入聚乙烯容器中保存备用。实验所用的锰氧化物是化学试剂软锰矿。

1.3 实验方法

1.3.1 针铁矿对苯酚的氧化降解实验

针铁矿的有机还原溶解实验采用一次平衡法:将一定量的质量浓度为 0.5 g/L 针铁矿悬浮液和 30 mL pH 值为 4.5 的 NaAc 缓冲溶液(或其他指定 pH 值的缓冲溶液)加入到 80 mL 玻璃瓶中,再加入一定量的苯酚,振荡 2 h,室温下放置 24 h,用

0.65 μm 的微孔滤膜抽滤, 滤液中的 Fe²⁺ 采用菲罗啉(1, 10-phenanthroline)分光光度法进行测定^[16]。

在针铁矿对苯酚的氧化降解实验中, 反应温度为 25 ℃, 介质 pH 值为 4.5, 苯酚的初始质量浓度为 4 mg/L, 天然针铁矿和合成针铁矿的质量浓度均为 0.5 g/L, 考察苯酚与针铁矿作用后的氧化产物苯醌量以及反应后剩余苯酚和氧化产物的苯醌总量随时间的变化关系^[17]。

在考察 pH 值影响的实验中, 苯酚初始质量浓度为 100 mg/L, 以保证其浓度远大于可被还原的氧化铁量。针铁矿悬浮液质量浓度为 0.5 g/L, 改变缓冲溶液 pH 值(2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、7.3)。重复上述实验, 考察介质 pH 值对针铁矿还原溶解能力的影响。

1.3.2 氧化锰对苯酚的氧化降解实验

利用土壤中的氧化锰与实验室化学试剂软锰矿(MnO₂)分别与苯酚作用, 进行对比研究, 考察它们对苯酚氧化降解能力的差异, 氧化锰的有机还原溶解实验也采用一次平衡法, 溶液中的 Mn²⁺ 采用甲醛肟比色法测定^[18]。

在氧化锰对苯酚的氧化降解实验中, 反应温度为 25 ℃, 介质 pH 值为 4.5, 苯酚的初始质量浓度为 4 mg/L, 天然氧化锰和软锰矿的质量浓度均为 0.5 g/L, 考察苯酚与锰氧化物作用后的氧化产物苯醌量以及反应后剩余苯酚和氧化产物苯醌的总量随时间的变化关系。

在考察 pH 值影响的实验中苯酚初始质量浓度为 100 mg/L, 以保证其浓度远大于可被还原的氧化锰量。天然氧化锰和软锰矿的质量浓度均为 0.5 g/L, 改变缓冲溶液 pH 值(2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、7.3)。重复上述实验, 考察介质 pH 值对氧化锰还原溶解能力的影响。

2 结果与讨论

2.1 针铁矿对苯酚的氧化降解

从图 1 可以看出, 氧化产物苯醌量随时间的增加而迅速增加, 但溶液中剩余苯酚和氧化产物苯醌的总量却随时间的变化而减少, 这说明在针铁矿对苯酚的氧化降解实验中, 苯酚除与天然针铁矿发生氧化还原作用外, 还可能与其中的杂质发生诸如吸附等作用。

根据图 1 线性拟合结果, 求得苯酚与天然针铁矿和合成针铁矿发生氧化还原作用的剩余苯酚和氧化产物苯醌总量随时间的变化速率分别为 0.065 73、

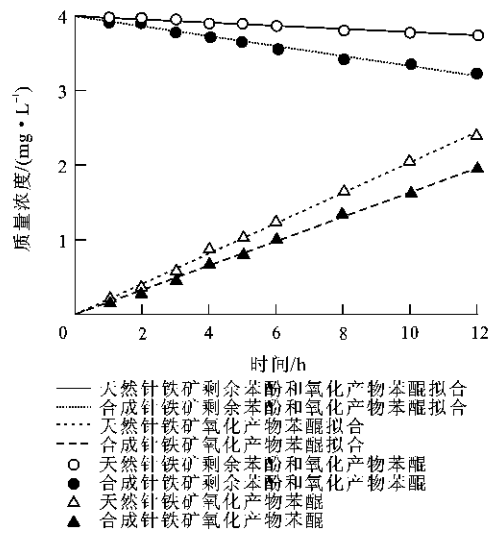


图 1 苯酚与铁氧化物作用后的氧化产物苯醌量以及剩余苯酚和氧化产物苯醌的总量随时间的变化

Fig. 1 Changes of Content of Oxidation Product Benzoquinone and Content of Phenol Left and Oxidation Product Benzoquinone with Time After Reaction of Phenol with Iron Oxide

0.021 63 mg/(L · h), 天然针铁矿的变化速率是合成针铁矿的 3 倍多。造成这种差异的主要原因是天然针铁矿中含有少量杂质, 这些杂质参与氧化还原反应并发生吸附作用等, 而合成针铁矿几乎不含杂质。

考察 pH 值对针铁矿还原溶解能力影响的结果见图 2。从图 2 可以看出, 利用零级反应动力学方程可以拟合 pH 值与 Fe²⁺ 浓度之间的关系; 在本实验的 pH 值范围内, 土壤中分离提取出的针铁矿对苯酚的氧化能力大于合成针铁矿。Kukkdapu 等指出, 天然产出的针铁矿、赤铁矿等氧化矿物与相应的合成矿物相比, 更容易被还原, 天然氧化铁矿物比其对应的合成矿物氧化性能更好^[19]。本实验数据也证实了这一点, 土壤中铁氧化物(针铁矿)对苯酚的氧化降解能力大于合成针铁矿。

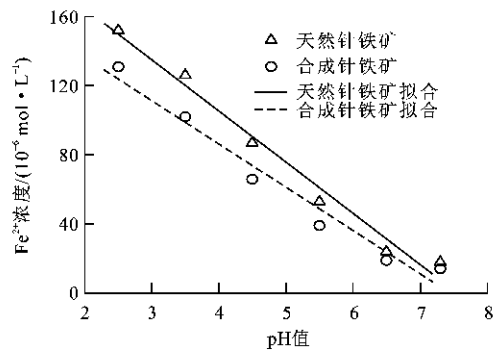


图 2 天然和合成的针铁矿还原溶解拟合关系

Fig. 2 Fitting Relationships of Reductive Dissolution of Inartificial and Synthetic Goethite

图 2 显示了针铁矿的还原溶解强度(Fe^{2+} 浓度, $c(\text{Fe}^{2+})$)随 pH 值变化的线性拟合。

天然针铁矿拟合结果
 $c(\text{Fe}^{2+})=224.845\,56-29.834\,68\text{pH}$ $R=-0.990\,79$
合成针铁矿拟合结果

$c(\text{Fe}^{2+})=188.283\,06-25.459\,68\text{pH}$ $R=-0.984\,42$
式中: R 为相关系数。拟合数据表明, 在还原剂苯酚的作用下, 两种针铁矿所发生的还原溶解反应强度均与反应介质 pH 值呈负相关关系。随着介质 pH 值的升高, 两种针铁矿的还原溶解强度均出现大幅度减弱现象, 即它们与苯酚之间的氧化还原反应强度随着反应介质 pH 值的升高而迅速下降, 而且 pH 值对天然针铁矿还原溶解强度的影响更大。

多次实验表明, 氧化铁对苯酚的氧化降解强度受介质 pH 值的影响, 低 pH 值有利于对苯酚的降解反应。此外, 温度及苯酚的初始浓度对针铁矿还原溶解能力也有较大影响。

2.2 氧化锰对苯酚的氧化降解

苯酚与土壤中的氧化锰和软锰矿作用后的氧化产物苯醌量以及反应后剩余苯酚和氧化产物苯醌的总量随时间的变化如图 3。

图 3 表明, 氧化产物苯醌量随时间增大而迅速增加。在苯酚与软锰矿的氧化还原反应过程中, 剩余苯酚和氧化产物苯醌总量基本保持不变, 但在苯酚与土壤中的氧化锰之间的动力学实验中, 溶液中

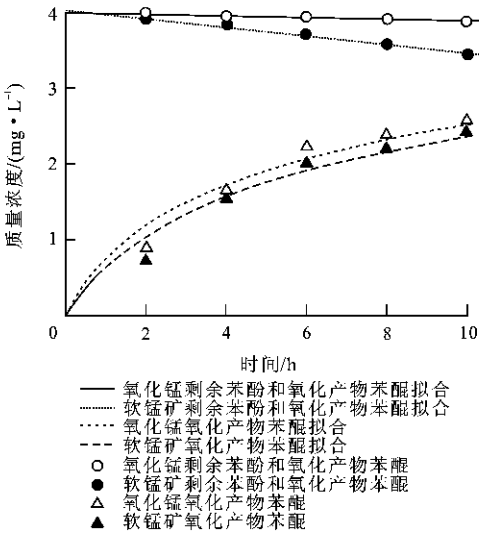


图 3 苯酚与锰氧化物作用后的氧化产物苯醌量以及剩余苯酚和氧化产物苯醌总量随时间的变化
Fig. 3 Changes of Content of Oxidation Product Benzoquinone and Content of Phenol Left and Oxidation Product Benzoquinone with Time After Reaction of Phenol with Manganese Oxide

剩余苯酚和氧化产物苯醌总量却随时间增大而减少, 这说明在苯酚氧化反应动力学实验过程中, 苯酚除与土壤中的氧化锰等发生氧化作用外, 还可能与土壤发生诸如吸附等其他作用。

根据图 3 的拟合可以求得苯酚与土壤中氧化锰和软锰矿发生氧化还原作用的剩余苯酚和氧化产物苯醌总量随时间的变化速率分别为 0.056 、 $0.012\text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。

考察 pH 值对锰氧化物还原溶解能力影响的结果见图 4。结果表明, 随着 pH 值的升高, Mn^{2+} 浓度($c(\text{Mn}^{2+})$)显著降低, 说明 pH 值降低有利于苯酚与锰氧化物之间的氧化还原作用。利用一级指数衰减方程, 得到图 4 所示拟合曲线。

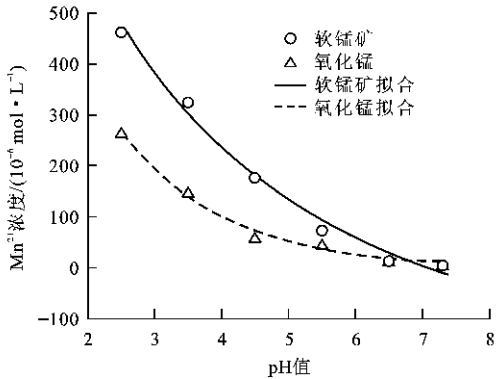


图 4 锰氧化物的还原溶解强度随 pH 值的变化
Fig. 4 Changes of the Intensity of Reductive Dissolution of Manganese Oxide with pH

土壤中氧化锰拟合结果
 $c(\text{Mn}^{2+})=1\,453.8e^{-\text{pH}/1.47}$ $R^2=0.991\,5$
软锰矿拟合结果

$c(\text{Mn}^{2+})=1\,383e^{-\text{pH}/3.08}-143.4$ $R^2=0.992\,1$
式中: R^2 为判定系数。拟合数据表明, 在还原剂苯酚存在的条件下, 软锰矿和土壤中的氧化锰所发生的还原溶解反应强度与 pH 值的变化关系都可以用一级指数衰减方程很好地拟合。

此外, 从图 4 可以看出, 当 pH 值小于 4.5 时, 软锰矿的还原溶解所释放的 Mn^{2+} 含量随着 pH 值增大而迅速下降, 其下降幅度几乎是土壤中氧化锰的 2 倍; 当 pH 值大于 4.5 时, 软锰矿的还原溶解所释放的 Mn^{2+} 含量随着 pH 值增大而下降的幅度逐渐变小, 随着 pH 值进一步升高, 其下降幅度与土壤中氧化锰逐步接近。这说明 pH 值对软锰矿还原溶解反应的影响大于对土壤中氧化锰的影响, 反应介质的 pH 值越小, 其影响越显著。

综合图 2、4 可以看出, pH 值对铁、锰的还原作

用,还原铁的量在 $\text{pH} = 5.5$ 时为 $\text{pH} = 4.5$ 时的 60%左右,而在 $\text{pH} = 6.5$ 时还原铁的量只略高于 $\text{pH} = 7.3$ 时;但是,还原锰的量在 $\text{pH} = 6.5$ 时仍是 $\text{pH} = 7.3$ 时的 3 倍,这反映锰氧化物在此条件下仍有较强的氧化性能。Stone 认为低 pH 值增强了质子化反应,促使表面络合物的形成或因提高表面络合物的质子化水平而增加了电子传递的速率。除此之外, H^+ 质量浓度的增加,也有利于吸附着的 Mn^{2+} 或氧化的有机基质从氧化物表面释放出^[7]。

3 结语

(1)在酚类化合物过量的情况下,天然针铁矿和合成针铁矿的还原溶解反应均可用零级反应动力学方程很好地拟合。在相同条件下,天然针铁矿对酚类化合物的氧化降解能力明显高于合成针铁矿。此外,针铁矿溶解反应的强度变化与介质的 pH 值呈负相关关系, pH 值变化对天然针铁矿溶解反应的影响较大。

(2)氧化锰的有机还原溶解实验研究表明, pH 值的降低有利于反应的进行,氧化锰还原溶解强度随 pH 值的变化可用一级指数衰减方程很好地拟合。此外, pH 值对软锰矿还原溶解反应的影响大于对土壤中氧化锰的影响, pH 值越小,其影响越显著,这与氧化锰溶解速率有关。

(3)在铁锰氧化物对苯酚的氧化降解作用实验中,苯酚除与铁锰氧化物发生氧化还原作用外,还可能与土壤中的杂质发生诸如吸附等其他作用。在 pH 值为 6.5 时,锰氧化物仍有较强的氧化性能。因此,铁锰氧化物对酚类化合物的氧化降解作用都很重要。

汤艳杰博士协助实验及数据处理,深表感谢!

参考文献:

- [1] 汤艳杰,贾建业,谢先德.铁锰氧化物在污染土壤修复中的作用[J].地球科学进展,2002,17(4):557-564.
- [2] Fan C Z, Lu A H, Li Y, et al. Pretreatment of Actual High-Strength Phenolic Wastewater by Manganese Oxide Method [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160(1): 20-26.
- [3] 林怡英,吴宏海,曾丁才,等.合成铁氧化物矿物对苯酚的吸附实验研究[J].矿物岩石,2008,28(4):24-29.
- [4] 任明忠,吴福源.有机污染物环境行为过程中的稳定同位素分馏效应研究进展[J].地球科学与环境学报,2007,29(4):422-428.
- [5] Lu M, Zhang Z Z, Qiao W, et al. Removal of Residual Contaminants in Petroleum-contaminated Soil by Fenton-like Oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 179(1/2): 604-611.
- [6] Hering J G, Stumm W. Oxidation and Reduction Dissolution of Minerals[C] //Hochella J M F, White A F. Review in Mineralogy: Mineral Water Interface Geochemistry. Washington DC: Mineralogical Society of America, 1990: 427-466.
- [7] Stone A T. Reductive Dissolution of Manganese Oxides by Substituted Phenols[J]. Environmental Science Technology, 1987, 21(10): 979-988.
- [8] 刘志光,徐仁扣.几种有机化合物对土壤中铁与锰的氧化物还原和溶解作用[J].环境化学,1991,10(5):43-50.
- [9] Steele H M, Wright K, Hillier I H. Modelling the Adsorption of Uanyl on the Surface of Goethite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(8): 1305-1310.
- [10] Schwertmann U, Yaylor R M. Iron Oxides[C] //Dixon J B, Weed S B. Minerals in Soil Environments. Madison: Soil Science Society of America, 1989: 379-834.
- [11] Cornell R M, Schwertmann U. The Iron Oxide: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses[M]. New York: John Wiley and Sons, 1996.
- [12] He D, Guan X H, Ma J, et al. Influence of Humic Acids of Different Origins on Oxidation of Phenol and Chlorophenols by Permanganate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1/2): 681-688.
- [13] Harman B I, Koseoglu H, Yigit N O, et al. The Use of Iron Oxide-coated Ceramic Membranes in Removing Natural Organic Matter and Phenol from Waters[J]. Desalination, 2010, 261(1/2): 27-33.
- [14] Oh S Y, Kang S G, Chiu P C. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by Persulfate Activated with Zero-valent Iron[J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(16): 3464-3468.
- [15] Coughlin B R, Stone A T. Nonreversible Adsorption of Divalent Metal Ions (Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , and Pb^{II}) onto Goethite: Effects of Acidification, Fe^{II} Addition, and Picolinic Acid Addition[J]. Environmental Science Technology, 1995, 29(9): 2445-2455.
- [16] 日本工业用水协会.水质实验法[M].陈履安,译.北京:中国环境科学出版社,1990.
- [17] 徐仁扣,刘志光.土壤中的氧化锰对酚类化合物的氧化降解作用[J].土壤学报,1995,32(2):179-185.
- [18] 徐仁扣,刘志光.甲醛肟比色法测定土壤中 Mn^{2+} 时对干扰的消除[J].土壤,1992,24(6):321-323.
- [19] Kukkadapu R K, Zachara J M, Smith S C, et al. Dissimilatory Bacterial Reduction of Al-substituted Goethite in Subsurface Sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001, 65(17): 2913-2924.