

钛磁铁矿异相 Fenton 法对亚甲基蓝模拟废水的脱色研究*

杨士建^{1, 2} 何宏平^{1*, *} 吴大清¹ 陈 冬³ 梁晓亮^{1, 2}

马月红^{1, 2} 袁 鹏¹ 朱建喜¹

(1 中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640; 2 中国科学院研究生院, 北京, 100049

3 合肥工业大学资源与环境学院, 合肥, 230009)

摘 要 本研究运用紫外可见光谱、傅立叶转换红外光谱和 ¹³C 核磁共振谱以及水相中溶解性有机碳和固相上元素碳分析等技术对钛磁铁矿异相 Fenton 法脱色亚甲基蓝的过程进行了研究. 实验结果表明: 钛磁铁矿异相 Fenton 法对亚甲基蓝的脱色速率远高于磁铁矿; 在钛磁铁矿异相 Fenton 法脱色亚甲基蓝过程中, 脱除的亚甲基蓝都已被降解, 且钛磁铁矿没有发生相变; 虽然钛磁铁矿异相 Fenton 法不能使亚甲基蓝矿化, 但亚甲基蓝结构中的苯环已经被打开.

关键词 钛磁铁矿, 合成, 异相 Fenton 反应, 亚甲基蓝.

运用氧化铁矿物, 如针铁矿、纤铁矿、赤铁矿等, 代替铁离子作为 Fenton 反应催化剂来降解生物难降解有机污染物一般只能在较低 pH 值下才能达到较快的降解速率, 但较低的 pH 值易导致氧化铁矿物的溶解; 中性 pH 值条件下, 需要紫外光光助催化才能达到较好的效果; 催化剂的回收同样十分困难. 有研究显示, 在氧化铁矿物中, 磁铁矿作为异相 Fenton 反应催化剂的催化效果最好^[1-3]. 此外, 由于磁铁矿具有磁性, 在反应结束后能比较容易被分离出来^[4-8]. 最近有研究表明, 用钴、锰、铬等金属掺杂磁铁矿作为 Fenton 反应催化剂, 在中性 pH 值条件下也具有较好的催化效果^[9-11].

为了能够寻找出一种在中性 pH 值下催化效果更好的异相 Fenton 反应催化剂, 本研究人工合成了钛磁铁矿, 并以亚甲基蓝溶液作为模拟废水, 考察了钛磁铁矿作为异相 Fenton 反应催化剂的性能.

1 实验部分

1.1 钛磁铁矿的制备

取适量的七水合硫酸亚铁和四氯化钛溶于盐酸, 其中金属离子的总浓度约为 0.90mol·L⁻¹, 铁离子与钛离子浓度的比值为 3:1. 为了防止铁离子和钛离子沉淀, 溶液的 pH 值保持在 1 以下. 将适量含有 4.0mol·L⁻¹氢氧化钠和 0.90mol·L⁻¹硝酸钠的溶液加热到 90—100℃, 随后将等体积的金属离子溶液以 10mL·min⁻¹ 的速率滴加入到上述热碱溶液中. 待金属溶液滴加完毕, 反应体系在 90℃下保持 1h 后, 冷却至室温. 此过程中, 反应在氮气保护下进行, 并以 500r·min⁻¹ 的速度搅拌混匀.

在 3500r·min⁻¹ 条件下离心 5min, 从水相中分离出合成的钛磁铁矿. 分离出来的钛磁铁矿在超声清洗器中用沸蒸馏水清洗 5min 后, 再次离心. 清洗 4 次后, 收集黑色的钛磁铁矿样品, 于真空干燥箱中干燥 24h (100℃). 待样品冷却后, 用玛瑙研磨, 密封保存、备用.

用类似的方法 (金属溶液中未加钛离子) 合成了磁铁矿^[12-14], 用作参照样.

X 射线衍射和穆斯堡尔谱表征结果显示合成的钛磁铁矿为立方尖晶石结构, 样品中的钛已经进入其晶格. 谢乐公式计算结果显示合成磁铁矿和钛磁铁矿的平均晶粒大小都约为 120nm.

1.2 脱色实验

反应在室温下进行, 体系 pH 值控制在 6.8, 亚甲基蓝的初始浓度为 100mg·L⁻¹, 过氧化氢的用量为 0.30mol·L⁻¹, 钛磁铁矿用量为 3.0g·L⁻¹. 反应过程中, 磁力搅拌器以 500r·min⁻¹ 搅拌, 充分

2008 年 9 月 22 日收稿.

* 国家自然科学基金 (40773060), 科技部 863 探索性计划 (2006AA03Z337) 资助.

** 通讯作者, E-mail: hehp@gig.ac.cn Tel: +86-20-85290257

混匀(未发现有钛磁铁矿吸附在磁力转子上). 定期从反应体系中取出 5m l反应液, 以 $3500\text{ r}\cdot\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$ 离心 3m in分离出钛磁铁矿. 取上清液 2.00m l稀释至 25.00m l 用于亚甲基蓝和溶解性有机碳浓度测量及紫外可见光谱扫描. 与此同时, 分离出的钛磁铁矿在真空干燥箱中干燥 24h(100°C), 用于元素碳分析. 脱色反应结束后, 将剩余反应液离心, 分离出钛磁铁矿. 取上清液 200m l于冷冻干燥器中冻干 36h, 用于 ^{13}C 核磁共振分析. 分离出来的钛磁铁矿在真空干燥箱中干燥 24h(100°C), 用于傅立叶变换红外光谱测量. 溶液中溶解性有机碳浓度的测量在 Shin adzu TOC- V_{CH} 分析仪上完成, 钛磁铁矿上的元素碳含量在 Vario EL II元素分析仪上完成. 脱色后的亚甲基蓝溶液的 ^{13}C 核磁共振谱在 Bruker AVANCE Digital 400MHz核磁共振仪上完成.

2 结果与讨论

2.1 异相 Fenton法脱色亚甲基蓝的动力学曲线

磁铁矿和钛磁铁矿异相 Fenton法脱色亚甲基蓝的动力学曲线见图 1. 图 1显示, 异相 Fenton法脱色亚甲基蓝的反应进行 1h后, 溶液中大约 20%和 90%的亚甲基蓝分别被磁铁矿和钛磁铁矿脱色. 用一级反应动力学公式对图 1进行拟合, 磁铁矿和钛磁铁矿异相 Fenton法脱色亚甲基蓝的一级动力学常数分别为 $0.0009\text{lm}\cdot\text{in}^{-1}$ 和 $0.18\text{m}\cdot\text{in}^{-1}$. 由此可见, 钛磁铁矿异相 Fenton法脱色亚甲基蓝的速率明显较磁铁矿快.

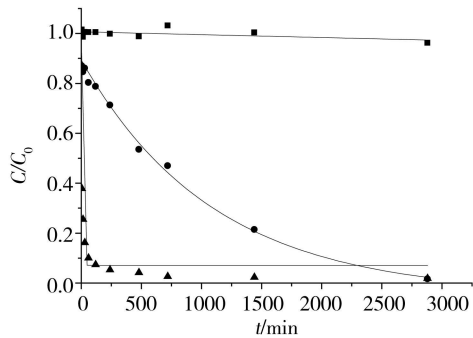


图 1 磁铁矿和钛磁铁矿异相 Fenton法脱色亚甲基蓝

■对照 ●磁铁矿 ▲钛磁铁矿

Fig 1 Decolorization ofMB by heterogeneous Fenton reaction using synthetic magnetite and titanomagnetite

2.2 脱色过程中溶液的 UV-V is光谱

钛磁铁矿异相 Fenton法脱色亚甲基蓝时, 溶液的 UV-V is光谱变化见图 2a. 由于在 200nm处出现了过氧化氢的强烈吸收, 图 2a中的 UV-V is光谱线在 200—500nm间的细微变化很难分辨. 为了能使图 2a清晰地反映溶液的 UV-V is光谱变化, 对其进行了变换, 即将图 2a中 5m in对应的谱线作为背景从各个谱线中扣除, 得到了图 2b(通过这种变化, 紫外区的干扰也可以被有效掩蔽).

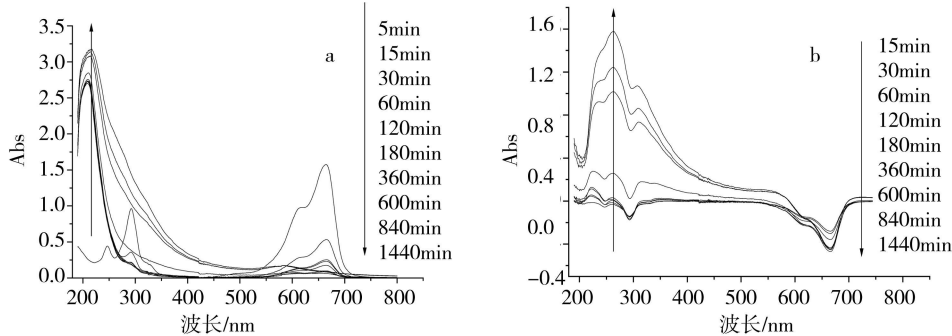


图 2 钛磁铁矿异相 Fenton法脱色亚甲基蓝时, 溶液的 UV-V is光谱变化

(a) UV-V is光谱 (b) 转换谱

Fig 2 Changes ofUV-V is spectra during the decolorization ofMB by heterogeneous Fenton reaction using titanomagnetite

在图 2b 中峰的出现说明溶液中出现了新的物质, 谷意味着溶液中相应物质的浓度在减少. 如图 2b 所示, 在 200、247、292、620 和 665 nm 处出现了谷, 在 220、265 和 310 nm 处出现了峰. 200 nm 处的谷是过氧化氢在钛磁铁矿上的分解所引起的. 247、292、620 和 665 nm 处的谷对应于亚甲基蓝的脱色. 220 nm 处的峰对应于溶液中硝酸根的产生, 265 nm 处的峰对应于另一种降解产物的生成. 但 310 nm 处出现的峰是 265 nm 处的峰和 292 nm 处的谷叠加形成的. 随着反应的进行 265 nm 处的峰的强度不断增强. 这说明该峰对应的降解产物是最终降解产物, 而不是降解中间产物.

2.3 钛磁铁矿的 FTIR 光谱

合成的钛磁铁矿、吸附反应结束后的钛磁铁矿 (反应未加过氧化氢) 和脱色反应 (图 1) 结束后的钛磁铁矿的 FTIR 光谱见图 3

图 3a 显示, 合成钛磁铁矿在 $400\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ 区域内具有三个特征振动峰, 分别为 470cm^{-1} , 585cm^{-1} 和 890cm^{-1} . 图 3b 和图 3c 显示, 反应结束后, 这三个特征峰依然存在, 且在 $400\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ 区域内没有出现其它峰. 这说明反应过程中, 钛磁铁矿没有发生相变.

图 3b 与图 3a 比较后发现, 图 3b 在 $1100\text{--}2000\text{cm}^{-1}$ 区域出现了微弱的振动峰. 这些振动峰应对应于被吸附在钛磁铁矿上的亚甲基蓝. 但在图 3c 中这些振动峰都消失了. 这说明脱色反应结束后, 没有亚甲基蓝被吸附在钛磁铁矿上. 图 3c 在 $3000\text{--}4000\text{cm}^{-1}$ 区域内出现了明显的振动峰, 这些是典型的羟基伸缩振动峰, 对应于吸附在钛磁铁矿上的亚甲基蓝的降解产物 (有机酸或醇).

2.4 矿化作用

为了调查钛磁铁矿异相 Fenton 法对亚甲基蓝的矿化作用, 对反应过程中溶液中溶解性有机碳浓度的变化进行了监测, 结果见图 4. 溶液中溶解性有机碳浓度反映溶液中有机的总量, 这些有机物不仅包括溶液中的亚甲基蓝, 还包括亚甲基蓝降解所形成的有机产物以及有机中间体.

图 4 显示在反应初始阶段, 溶液中溶解性有机碳的浓度下降很快, 但随着反应时间的推移, 溶液中溶解性有机碳浓度逐步回升. 为了解释这一奇怪现象, 在监测溶液中溶解性有机碳浓度变化的同时, 也监测了钛磁铁矿上元素碳含量的变化, 结果见图 4. 钛磁铁矿上元素碳含量反映吸附在钛磁铁矿上的有机物的总量, 这些有机物不仅包括吸附在钛磁铁矿上的亚甲基蓝, 还包括亚甲基蓝降解所形成的有机产物以及有机中间体.

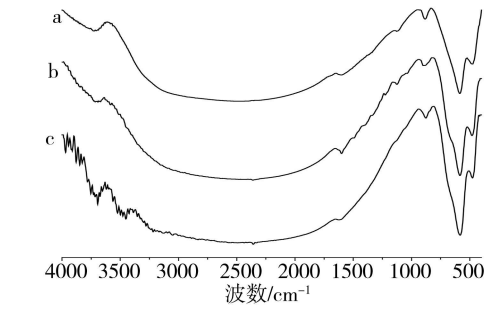


图 3 钛磁铁矿的 FTIR 光谱

(a) 合成的钛磁铁矿; (b) 吸附反应结束后的钛磁铁矿;
(c) 脱色反应结束后的钛磁铁矿

Fig 3 FTIR spectra of titanomagnetite

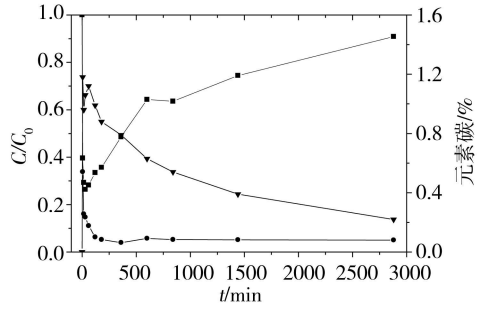


图 4 脱色时, 亚甲基蓝、DOC 及元素碳含量的变化

■ 溶解性有机碳; ● 亚甲基蓝; ▼ 元素碳

Fig 4 Changes of DOC, MB concentrations and element C content during the decolorization of MB

在最初的 15 min 内, 溶液中亚甲基蓝和溶解性有机碳的浓度快速下降, 与此同时钛磁铁矿上的元素碳含量快速上升. 这是由于亚甲基蓝在钛磁铁矿上的吸附所导致的. 在接下来的反应中, 钛磁铁矿上的元素碳含量逐步减少, 溶液中溶解性有机碳浓度逐步回升. 在此反应阶段中, 溶液中亚甲基蓝浓度一直几乎为零, 这说明此时并没有亚甲基蓝从钛磁铁矿上脱附进入溶液中. 故此阶段的钛磁铁矿上的元素碳含量逐步减少和溶液中溶解性有机碳浓度逐步回升与亚甲基蓝脱附无关, 溶液中的溶解性有机碳只能是亚甲基蓝降解后生成的有机降解产物或有机中间体所导致的. 故图 4 溶液中溶解性有机碳浓度发生回升的主要原因是随着被吸附在钛磁铁矿上的亚甲基蓝的逐步降解, 生成了一些有机降解产

物, 由于钛磁铁矿在中性 pH 值下对这些降解产物的吸附能力较弱, 它们从钛磁铁矿上脱附出来, 进入了反应溶液, 造成了溶液中溶解性有机碳浓度的回升. 因此, 在中性 pH 值条件下钛磁铁矿异相 Fenton 脱色亚甲基蓝时, 基本上没有亚甲基蓝被矿化.

图 4 还显示, 脱色反应结束后, 钛磁铁矿上的元素碳含量很小且溶液相中也基本没有亚甲基蓝. 图 3 显示脱色反应结束以后, 没有亚甲基蓝吸附在钛磁铁矿上. 因此钛磁铁矿异相 Fenton 法脱色亚甲基蓝 (图 1) 时, 溶液中所有亚甲基蓝都被降解了.

2.5 ^{13}C 核磁共振谱

研究显示, 亚甲基蓝降解所产生的毒性物质以苯胺类物质为主^[15]. 故将分离出来的上清液经冷冻干燥后, 以适量氘水溶解, 进行液相 ^{13}C 核磁共振测试. 其测试结果见图 5

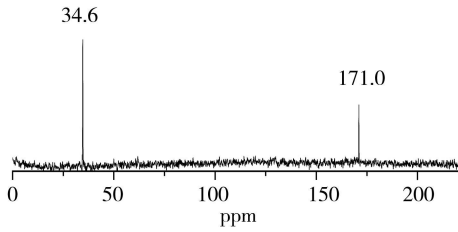


图 5 降解产物的 ^{13}C 核磁共振谱

Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of the degradation products

图 5 在 120ppm 左右没有出现苯环所对应的特征峰. 这说明钛磁铁矿异相 Fenton 法脱色亚甲基蓝时, 亚甲基蓝结构中的苯环已经被全部打开, 反应溶液中没有出现苯胺类物质. 图 5 仅在 171.0 和 34.6ppm 处出现了两个特征峰, 它们分别对应于乙酸结构中的羧基和甲基. 这意味着, 中性 pH 值条件下钛磁铁矿异相 Fenton 法脱色亚甲基蓝时, 主要的有机降解产物为乙酸.

3 结论

在水相中人工合成了钛磁铁矿, 并将其首次作为异相 Fenton 反应催化剂用于染料脱色. 研究表明, 钛磁铁矿是一种能够在中性 pH 值条件下具有较好催化能力的异相 Fenton 反应催化剂, 它对染料亚甲基蓝的脱色速率要远高于磁铁矿. 在脱色过程中, 亚甲基蓝都已被降解, 且钛磁铁矿未发生相变. 虽然钛磁铁矿异相 Fenton 法不能使亚甲基蓝矿化, 但是亚甲基蓝中的苯环已被完全打开.

参 考 文 献

- [1] Kwan W P, Voelker B M, Rates of Hydroxyl Radical Generation and Organic Compound Oxidation in Mineral Catalyzed Fenton Like Systems *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37** (6): 1150—1158
- [2] Tyre B W, Watts R J, Miller G C, Treatment of 4 Biorefractory Contaminants in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide *J. Environ. Qual.*, 1991, **20** (4): 832—838
- [3] Kong S H, Watts R J, Choi J H, Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Iron Mineral Catalyzed Hydrogen Peroxide *Chemosphere*, 1998, **37** (8): 1473—1482
- [4] Beny F J, Skinner S J, Hegason O et al., Location of Tin and Charge Balance in Materials of Composition $\text{Fe}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_4$ ($x < 0.3$). *Polyhedron*, 1998, **17** (1): 149—152
- [5] Lu Y W, Zhu Q S, Liu F X, Magnetic Properties of Ti doped Magnetite Nanoparticles *Phys. Lett. A*, 2006, **359** (1): 66—69
- [6] Chikan V, Gamaliy E, Stepankova H et al., Nuclear Magnetic Resonance of Fe^{57} in Al, Ga and Ti Substituted Magnetite above Verwey Temperature *J. Magn. Magn. Mater.*, 2007, **310** (2): 2555—2557
- [7] Oliveira L C A, Pelkowitz D J, Smarionto A et al., Magnetic Zeolites: A New Adsorbent for Removal of Metallic Contaminants from Water *Water Res.*, 2004, **38** (17): 3699—3704
- [8] Kim Y, Lee B, Yi J, Preparation of Functionalized Mesoporous Silica Containing Magnetite (MSM) for the Removal of Copper Ions in Aqueous Solutions and Its Magnetic Separation *Separ. Sci. Technol.*, 2003, **38** (11): 2533—2548
- [9] Costa R C C, de Fatima M, Lelis F et al., Remarkable Effect of Co and Mn on the Activity of $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ Promoted Oxidation of Organic Contaminants in Aqueous Medium with H_2O_2 . *Catal. Commun.*, 2003, **4** (10): 525—529
- [10] Costa R C C, Lelis M F F, Oliveira L C A et al., Novel Active Heterogeneous Fenton System Based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe , Co , Mn , Ni): The Role of M^{2+} Species on the Reactivity towards H_2O_2 Reactions *J. Hazard. Mater.*, 2006, **129** (1—3): 171—178
- [11] Magalhaes F, Pereira M C, Botrel S E C et al., Cr-containing Magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$: The Role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the Stability and Reactivity towards H_2O_2 Reactions *Appl. Catal. A: Gen.*, 2007, **332** (1): 115—123
- [12] Yu W, Zhang T L, Zhang H et al., The Synthesis of Octahedral Nanoparticles of magnetite *Mater. Lett.*, 2006, **60** (24): 2998—3001

[13] Regazzoni A E, Umutia G A, Blesa M A et al., Some Observations on the Composition and Morphology of Synthetic Magnetites Obtained by Different Routes *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, **43** 1489—1943

[14] Sugimoto T, Matijevic E, Formation of Uniform Spherical Magnetite Particles by Crystallization from Ferrous Hydroxide Gels *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, **74** 227—243

[15] Ma H, Zhuo Q, Wang B, Characteristics of CuO-MoO₃-P₂O₅ Catalyst and Its Catalytic Wet Oxidation (CWO) of Dye Wastewater under Extremely Mild Conditions *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41** (21) : 7491—7496

DECOLORIZATION OF METHYLENE BLUE BY HETEROGENEOUS
FENTON REACTION USING TITANOMAGNETITE

YANG Shi-jian^{1 2} HE Hong-ping¹ WU Da-qing¹ CHEN Dong³
LANG Xiao-liang^{1 2} MA Yue-hong^{1 2} YUAN Peng¹ ZHU Jian-xi¹

(1 Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China
2 Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3 School of Resources & Environmental Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

ABSTRACT

In this study, titanomagnetite was synthesized using a soft chemical method. Then, synthetic titanomagnetite was firstly used as a new heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of methylene blue (MB). As compared with magnetite, titanomagnetite showed a more excellent catalytic activity for MB decolorization. Decolorization of MB by heterogeneous Fenton reaction using titanomagnetite was studied using UV-Vis spectra, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ¹³C nuclear magnetic resonance spectra (¹³C NMR), dissolved organic carbon (DOC) and element C analyses. During the decolorization, most of MB removed from reaction solution was degraded and the phase transformation of titanomagnetite did not happen. Although MB was not mineralized, the aromatic rings in MB were destroyed completely.

Keywords titanomagnetite; synthesis; heterogeneous Fenton reaction; methylene blue