

铁锰矿类 Fenton 异相光催化降解有毒有机染料*

张钰 何燕 邹彩琼 邓安平 赵小蓉 黄应平**

(三峡库区生态环境教育部工程研究中心, 三峡大学, 宜昌, 443002)

摘要 选取6种天然铁锰矿石为光催化剂,以可见光($\lambda > 420\text{nm}$)照射下活化 H_2O_2 降解有机染料罗丹明B(Rhodamine B, RhB)为探针反应,筛选出活性较高的天然矿石(磁赤铁矿)催化降解RhB及2,4-二氯苯酚(2,4-Dichlorophenol, DCP)。实验表明,可见光下磁赤铁矿在 $\text{pH} = 7.0$ 的介质体系, H_2O_2 浓度为 $3 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 条件下可有效降解RhB。通过反射紫外光谱、原子吸收分光光度法、XRD初步表征了磁赤铁矿组成结构;采用紫外-可见吸收光谱(UV-vis)、红外光谱(IR)、总有机碳(TOC)测定等方法,研究了其可见光照射下对RhB光催化降解特性。结果表明,在实验条件下RhB矿化率达60%,DCP矿化率达到63.93%。利用电子自旋捕捉技术(ESR)跟踪测定RhB降解过程中氧化物种,表明催化降解过程涉及羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化过程。拟定异相矿石类Fenton体系与传统均相Fenton体系相比,具有反应介质 pH 范围宽(3.0—7.0)、可见光激发及催化剂易得廉价等优势。

关键词 磁赤铁矿,类Fenton,羟基自由基,罗丹明B(RhB)。

高级氧化技术(Advanced Oxidation Process, AOP)在处理环境污染中的有毒有机污染物时具有反应效率高、适用范围广、条件温和(常温、常压)、操作简便等特性^[1],在水污染处理中具有很好的应用前景。其中Fenton氧化技术用于去除废水和剩余污泥中的有机污染物具有明显的优势,尤其对毒性大、一般氧化剂难以氧化或生物难降解的有机废水和剩余污泥。但是,Fenton体系存在不足, pH 范围窄(≤ 3.0)、 H_2O_2 利用率不高^[2]等。因此异相Fenton应运而生,如异相矿石类Fenton与传统均相Fenton相比,无论是在降解条件,还是催化剂的循环使用方面都具优势。天然矿物的自净能力主要表现在其具有催化和光催化性能^[3-4],天然矿石中变价金属氧化物的存在,使其可以在光激发作用下,活化水体溶解氧及过氧化物氧化有机污染物而呈现类Fenton作用,其独特的天然结构呈现出界面催化降解特性,具有中性介质、可见光激发、催化剂可重复使用和无二次污染等优势,在研究利用无机矿物类物质对有毒有机污染物消减方面具有理论研究意义和实际应用价值。

本文选取6种天然铁锰矿石为光催化剂,以有机染料罗丹明B(Rhodamine B, RhB)和小分子化合物2,4-二氯苯酚(2,4-Dichlorophenol, DCP)为目标化合物,通过比较不同催化剂在可见光照射下活化 H_2O_2 降解RhB的光催化活性,筛选出活性较高的天然矿石(磁赤铁矿)催化降解有机染料RhB。利用磁赤铁矿为光催化剂探讨了其可见光照射下对RhB和DCP的降解。通过反射紫外-可见吸收光谱、原子吸收光谱、XRD初步表征了磁赤铁矿的组成和结构特征;采用紫外-可见吸收光谱(UV-vis)、红外吸收光谱(IR)、总有机碳(TOC)测定,研究了磁赤铁矿光催化降解RhB和DCP的催化特性。利用电子自旋共振技术(ESR)测定氧化物种,表明降解过程涉及羟基自由基($\cdot\text{OH}$)氧化机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备及表征

将实验所用矿石机械粉碎碾磨,过200目筛。反射紫外-可见光谱采用U-3010紫外-可见分光光度计(日本日立)测定;金属元素含量Fe及Mn采用SPECTRA-240FS型原子吸收光谱仪(美国VARIAN)测

2009年12月22日收稿。

* 国家自然科学基金(20877048);国家重点基础研究发展计划(973)项目前期预研课题(2008CB417206);湖北省高校优秀中青年创新团队计划(T200703)及湖北省自然科学基金创新群体项目(2009CDA020)资助。

** 通讯联系人, E-mail: huangyp@ctgu.edu.cn

定; 催化剂的 XRD 图样使用 AXSD8X 射线衍射仪(XRD) (德国 Bruker) 测定.

1.2 光催化降解 RhB 染料

光反应装置自制, 可见光光源 500W 碘钨灯(佛山电器照明股份有限公司) 碘钨灯置于圆柱形双层冷凝套中. 冷凝套外加滤光片($d = 3\text{cm}$) 滤去 $\lambda < 420\text{nm}$ 的光. 反应器为 70ml 圆柱型硬质玻璃瓶, 反应器与光源相距 10cm, 将整个反应器置于暗箱中.

在 70ml 圆柱形硬质玻璃瓶中进行反应, 加入 1ml 浓度为 $5.00 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 RhB 定容到 50ml, 然后加入一定量的矿石催化剂, 用 1:1000 的高氯酸和氢氧化钠调节 pH, 均匀混合, 黑暗条件下磁搅拌 30min 达吸附平衡后, 引入可见光($\lambda > 420\text{nm}$) 照射, 加入 $20\mu\text{L}$ 30% H_2O_2 , 反应间隔一定的时间取样进行测定.

1.3 羟基自由基的测定

ESR 测定: 采用 Bruker ESP 300E 波谱仪利用 DMPO(Sigma 公司) 自旋捕捉方法测定, 仪器中心场强为 $3486.7 \times 10^{-4}\text{T}$; 扫描宽度为 $1.0 \times 10^{-2}\text{T}$; 微波频率为 9.82GHz; 功率为 5.05mW, 为了减少误差在测定过程中使用同一支石英毛细管^[5].

1.4 TOC 的测定

加入约 3.0ml 的 RhB 定容到 50ml, 加入 60mg 催化剂在可见光条件下降解, 并于一定时间间隔取样, 用 N/C 2100 TOC 分析仪(德国耶拿) 测定样品中总有机碳.

1.5 红外光谱的测定

分别在降解 3、9、18、30h 的反应混合液中加入一定量的固体溴化钾, 50°C 旋转蒸发干燥, NEXUS670 FTIR 红外光谱仪(美国 Thermo Electron) 进行红外光谱测定.

1.6 COD 的测定

取 $5 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 DCP 溶液 1ml 稀释至 25ml, 加入 30mg 磁赤铁矿, 暗反应磁搅拌 30min 达到吸附平衡, 引入可见光($\lambda > 420\text{nm}$) 同时加入 $20\mu\text{L}$ 30% H_2O_2 , 反应后测定; 另外按同样的方法取暗反应后的样品, 采用重铬酸钾法^[6]测定反应前后反应液的 COD 值.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

矿石的反射紫外-可见吸收光谱表明含铁、锰矿石对光的响应范围较宽, 从紫外到可见区都有较强吸收.

催化剂所含变价金属元素 Fe 和 Mn 含量见表 1. 天然矿石成矿因素较多, 组成亦较为复杂, 组成在一定程度上影响着其光催化活性. 表 1 中可见赤铁矿、磁铁矿、磁赤铁矿的铁元素含量依次增加. 六种矿石的元素含量测定及催化降解实验表明铁离子含量较高的矿石催化活性较好; 几种锰矿中锰元素含量不高, 催化活性较差且没有很大区别.

表 1 矿石的相关参数
Table 1 Compositions of ore

矿石名称	Fe、Mn 含量	主要组成
赤铁矿	Fe(35.26%)	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CaO, Al_2O_3 , SiO_2 , P 等
磁赤铁矿	Fe(57.28%)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CaO, Al_2O_3 , SiO_2 , P 等
磁铁矿	Fe(46.74%)	Fe_3O_4 , CaO, Al_2O_3 , SiO_2 , P 等
氧化锰碳酸锰矿	Fe(7.86%) , Mn(27.34%)	MnO_2 , CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe 等
碳酸锰矿	Fe(4.62%) , Mn(25.89%)	MnCO_3 , MgO, Fe, SiO_2 , 有机碳等
氧化锰矿	Fe(1.30%) , Mn(26.51%)	MnO_2 , SiO_2 , MgO, Fe, Al_2O_3 等

注: 主要组成成分由中南冶金地质研究所提供.

磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 主要是磁铁矿在氧化条件下经次生变化作用形成的, 其中常含有 Mg、Ti 和 Mn 等混入物. 磁铁矿中的 Fe^{2+} 完全为 Fe^{3+} 所替代, 所以有 $1/3\text{Fe}^{2+}$ 所占据的八面体位置产生了空位. 另外

磁赤铁矿可由纤铁矿失水而形成,亦有由铁的氧化物经有机作用而形成这与表征的结果是相符的.天然矿物组成复杂,其表征的图谱中不像单一化合物,但通过与 XRD 标准卡片^[7-8]及相关文献对照^[9],可以看出矿石的主要组成.图 1 为磁赤铁矿的 XRD 图,XRD 图谱与 JPCDS: 33—0664 吻合较好,各峰依次分别归属于 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 (104)、(110)、(113)、(024)、(116)、(214) 和 (300) 晶面,说明该矿物以 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 为主.

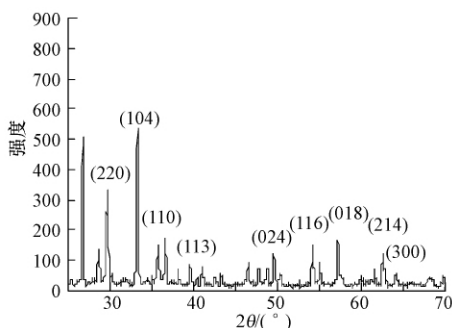


图 1 磁赤铁矿的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of maghemite

2.2 含铁、锰不同矿石的催化活性比较

试验 6 种不同矿石催化降解有机染料 RhB 的催化特性,实验表明降解动力学曲线符合一级动力学反应,反应 60min 的降解动力学参数见表 2.

表 2 染料降解 60min 降解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of RhB degradation for 60min

光催化体系 RhB/Cata/ H_2O_2 /vis	赤铁矿	磁赤铁矿	磁铁矿	氧化锰 碳酸锰矿	碳酸锰矿	氧化锰矿
RhB 褪色率(60min) / %	95	92.7	0.82	1.2	6.7	0.94
动力学常数 k/min^{-1}	1.97×10^{-2}	1.85×10^{-2}	6.0×10^{-5}	8.67×10^{-5}	5.87×10^{-5}	6.83×10^{-5}

结果表明不同的矿石因其结构、组成、晶形等的差异使得在同一条件下其催化活性不相同.从表 2 中同时可以看出磁赤铁矿和赤铁矿具有较高的催化活性.实验表明,赤铁矿在中性条件下降解染料所需的 H_2O_2 浓度较之磁赤铁矿要高,而几种锰矿的反应速率相对比较低,因此,选择磁赤铁矿作为光催化剂探讨光催化反应.

2.3 磁赤铁矿催化降解的影响条件

pH Fenton 反应受 pH 的影响很大^[10],应用存在局限性.矿物不同 pH 的实验表明,在较宽的 pH 范围内都有较好的催化活性,酸性越大活性越好,并且在 pH 较小时,溶铁对催化体系的贡献很小.实验选择与实际情况更相符的 pH = 7.0 进行.

H_2O_2 试验考察不同浓度 H_2O_2 对 RhB 褪色效果的影响.结果表明,体系中无 H_2O_2 时染料基本不降解,在 RhB ($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$),催化剂为 30mg 条件下随着 H_2O_2 投加量的增加 RhB 的褪色速率逐渐提高,但 H_2O_2 的量过多时染料的褪色速度没有明显变化,这主要是因为随着 H_2O_2 量的增加, H_2O_2 与体系中 $\cdot\text{OH}$ 反应速度也会增加,抑制了体系中 $\cdot\text{OH}$ 的量^[11],从而使 RhB 的降解速度没有明显变化.因此降解体系选择 H_2O_2 的浓度为 $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

催化剂 催化剂用量的增加可促进 RhB 的降解,但当催化剂的用量超过 30mg 时对染料的降解效果没有明显改善活性反而降低.这是由于异相 Fenton 反应催化剂受到两个方面的影响,随着催化剂用量的增多,一方面增大了吸附量,使得分散度增大,提供的催化位点增多,从而提高降解速度;另一方面产生屏蔽效应,不利于光的吸收^[12].因此,实验选择催化剂用量为 30mg.

2.4 RhB 降解过程中的动力学测定和光催化降解 RhB 吸收光谱变化

磁赤铁矿催化降解 RhB 的降解结果如图 2A 所示.催化剂对染料的吸附作用较弱(曲线 a);可见光

下,不存在催化剂时 H_2O_2 对 RhB 降解程度不大(曲线 b);在没有光照的条件下(曲线 c)染料有部分降解,但程度不大;而在催化剂存在的可见光照射下(曲线 d)染料降解明显,300min 褪色率达 95% 以上。由此表明可见光的引入可有效促进 RhB 的降解。

光催化降解 RhB 吸收光谱变化见图 2B,从图可知 cata/RhB/ H_2O_2 /vis 体系在 330min 时脱色率已经达到 98%,从光谱曲线可知 RhB 吸收峰不断降低,表明可见光下磁赤铁矿对 RhB 有较好的降解效果。

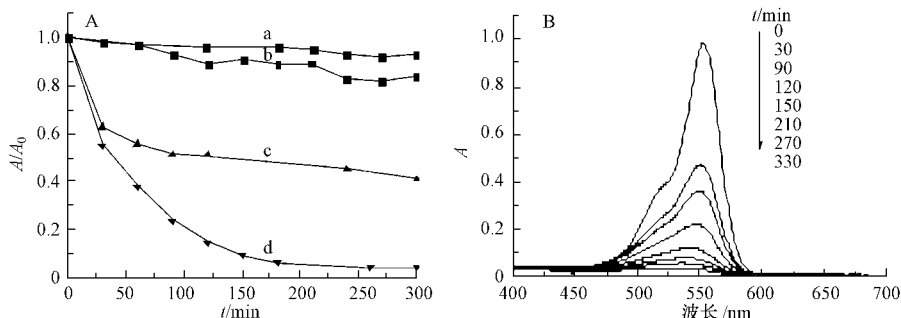


图 2 光催化降解 RhB 的吸收光谱曲线和动力学曲线

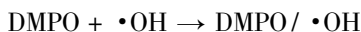
$[H_2O_2] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[RhB] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH = 7; 催化剂 = 30mg

a: cata/RhB/dark; b: H_2O_2 /RhB/vis; c: cata/ H_2O_2 /RhB/dark; d: cata/RhB/ H_2O_2 /vis

Fig. 2 UV-visible spectral changes during the degradation of RhB under visible light irradiation

2.5 羟基自由基的测定

ESR 电子顺磁共振是测定短寿命自由基的一种非常有效的现代分析技术,其测定信号有助于理解光催化反应机理^[13]。实验中使用不饱和的抗磁性物质 DMPO 自旋捕捉剂,形成 DMPO/ $\cdot OH$ 加合物信号为 1:2:2:1 的四峰曲线。结果见图 3,在 cata/ H_2O_2 /RhB 体系的可见光照条件下,出现典型 1:2:2:1 的四重峰,信号强度在开始光照的 366s 内随着光照时间的增加而逐步增强,表明降解过程涉及到 $\cdot OH$ 的产生和氧化机理。



2.6 RhB 的深度矿化(氧化)

图 4 中曲线 a 为在可见光照射下,磁赤铁矿催化降解 RhB 随反应时间总有机碳(TOC)的变化,与图中曲线 b 不加催化剂相比,RhB 在磁赤铁矿和可见光照射下的降解过程并不是一个单纯的脱色反应,RhB 同时也被深度矿化,反应 40h TOC 去除率达到 60%,而在没有光和催化剂的条件下 TOC 没有变化。表明催化剂在可见光激发下可有效活化 H_2O_2 产生高活性的氧化物种 $\cdot OH$,从而促使染料的有效降解。

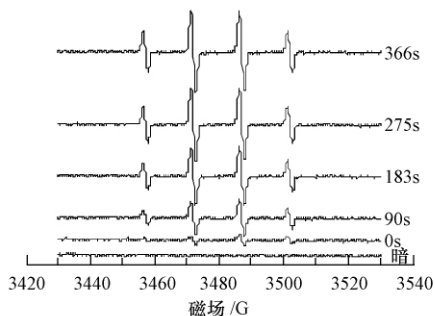


图 3 DMPO/ $\cdot OH$ 的 ESR 信号

Fig. 3 ESR spectra of DMPO spin-trapped hydroxyl radicals

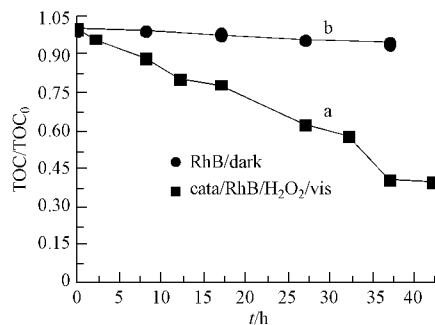


图 4 RhB 降解过程中 TOC 的变化

Fig. 4 The TOC removal during the degradation of RhB

2.7 RhB 降解的红外光谱分析

磁赤铁矿/ H_2O_2 /vis 光催化反应体系,不同反应时间样品红外分析,如图 5。其中, 1589cm^{-1} 、 1340cm^{-1} 、 1180cm^{-1} 分别为 RhB 分子骨架的伸缩振动, $C-CH_3$ 伸缩振动和 $Ar-N$ 伸缩振动。 1467cm^{-1} 、 1079cm^{-1} 分别归为苯环 ($-C=C-$)、醚键 ($C-O-C$) 的伸缩振动光谱。曲线 a 为 RhB 降解前的红外光

谱, 曲线 b, c, d 分别是降解 9h、18h、30h 降解 RhB 中间体的红外吸收光谱. 解析可见随着反应的进行, 1589cm^{-1} , 1467cm^{-1} , 1340cm^{-1} 峰消失, 同时 1109cm^{-1} 和 625cm^{-1} 出现强吸收峰. 表明 RhB 化合物分子中苯环结构被破坏, 同时 $\text{Ar}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ 和 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 键断开. 结果说明在光催化降解 RhB 过程中, RhB 骨架分子逐步破坏, RhB 被深度氧化矿化.

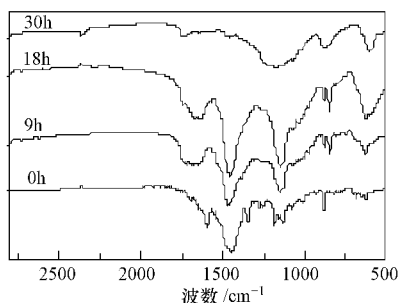


图 5 RhB 降解过程的红外光谱分析

Fig. 5 IR spectra of the reaction intermediates during the degradation of RhB

2.8 小分子 DCP 的深度矿化

以 COD 消减衡量磁赤铁矿光催化降解 DCP, 结果见表 3. 在可见光照射下磁赤铁矿能有效矿化 DCP. 在 $[\text{DCP}] = 2.00 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{pH} = 7.0$, 磁赤铁矿 30mg 条件下, COD 去除率达 63.93%, 而相同条件暗反应体系对 DCP 几乎不降解, 表明磁赤铁矿 / H_2O_2 / vis 体系对 DCP 有较好的矿化效果.

表 3 降解 DCP 溶液过程中 COD 值的变化

Table 3 The COD removal during the degradation of DCP

催化体系	反应前(吸附平衡) $C_0 / (\text{mg} \cdot \text{l}^{-1})$	反应后 40h $C / (\text{mg} \cdot \text{l}^{-1})$	ΔC $/ (\text{mg} \cdot \text{l}^{-1})$	降解率 $(\Delta C / C_0) / \%$
Cata/ H_2O_2 / vis	195.2	70.4	124.8	63.93
Cata/ H_2O_2 / dark	194.8	190.1	4.7	2.41

2.9 催化剂的稳定性

为了验证催化剂的稳定性, 进行了光催化反应 RhB 循环降解实验, 每个循环开始之前将上一轮循环溶液通过离心分离, 加入同等量的 RhB 和 H_2O_2 , 吸附平衡之后进行下一轮的循环反应. 催化剂循环使用 5 次, 仍保持着良好的光催化活性, 见图 6, 表明催化剂有较好的稳定性, 与文献 [4] 对矿物材料催化自净能力的优势分析是相符的.

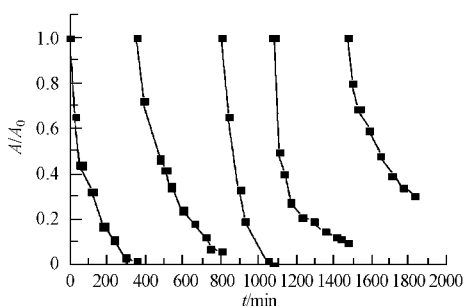


图 6 催化反应循环

Fig. 6 Catalyst recycling in repetitive degradation of RhB

3 结论

天然含铁锰矿具有一定活化过氧化氢催化降解染料的活性, 因其组成、结构的差异造成催化活性不同; 在可见光照射下, H_2O_2 浓度为 $3 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 磁赤铁矿为 30mg , $\text{pH} 7.0$ 时, 磁赤铁矿能有效降解

RhB 和 DCP, 并且催化剂具有较好的稳定性. 矿石类异相 Fenton 体系在可见光激发条件下降解有毒有机污染物的过程涉及 $\cdot\text{OH}$ 氧化机理.

参 考 文 献

- [1] Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]. *Catalysis Today*, 1999, 53: 51-59
- [2] DENG Jingheng, JIANG Jingyuan, ZHANG Yuanyuan, et al. FeVO_4 as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II [J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2008, 84(3/4): 468-473
- [3] 鲁安怀. 环境矿物材料基本性能: 无机矿物天然自净化功能[J]. *岩石矿物学杂志*, 2001, 20(4): 371-381
- [4] 鲁安怀. 矿物环境属性与无机界天然自净化功能[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2002, 21(3): 192-197
- [5] 赵超, 黄应平, 方艳芬, 等. 分子筛负载 Fe^{3+} 可见光协助降解有机污染物[J]. *环境化学*, 2008, 27(1): 6-10
- [6] 水和废水监测分析方法(第四版) [M]. 北京: 中国环境出版社, 1989, 211-214
- [7] 熊毅. 土壤胶体(第二册) [M]. 北京: 科学出版社, 1985
- [8] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000
- [9] 许韵华, 杨玉国, 曹克宁, 等. 铁氧化物催化氧化降解苯酚[J]. *武汉大学学报: 理学版*, 2006, 52(4): 431-434
- [10] Walter Z, Tang C P, Huang. Effect of chlorine content of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton's reagent [J]. *Chemosphere*, 1996, 33(8): 1621-1635
- [11] Fernandez J, Bandara J, Lopez A, et al. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo dye (Orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes [J]. *Langmuir*, 1999, 15(1): 185-192
- [12] 龙明策, 林金清, 陈建贤. 可见光/ H_2O_2 /海藻酸铁非均相催化降解吡啶橙的研究[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2005, 6(10): 49-52
- [13] Admira Bosnjakovic, Shulamith Schlick. Nafion perfluorinated membranes treated in fenton media: radical species detected by ESR spectroscopy [J]. *Physical Chemistry B*, 2004, 108(14): 4332-4337

PHOTO-DEGRADATION OF ORGANIC DYE BY IRON-MANGANESE ORE AS HETEROGENEOUS FENTON-LIKE CATALYST

ZHANG Yu HE Yan ZOU Caiqiong DENG Anping ZHAO Xiaorong HUANG Yingping

(Engineering Research Center of Eco-environment in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education,

China Three Gorges University, Yichang, 443002)

ABSTRACT

Six kinds of natural mineral were selected to degrade on organic dye Rhodamine B (RhB) under the visible light. Natural ore (maghemite) with high activity to degrade RhB and small molecular compound 2,4-dichlorophenol (DCP) was selected by comparing the catalytic activity of all the minerals. The results showed that the maghemite had the highest catalytic activity at pH 7.0, H_2O_2 concentration $3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ and catalyst dosage 30mg under visible light irradiation. Maghemite's composition and structure were characterized by UV-vis reflection absorption spectrometry, atomic absorption spectrometry and XRD. The degradation process of RhB was studied by UV-visible spectrometry (UV-vis), IR and total organic carbon (TOC). The results indicated that RhB and DCP were degraded effectively with a mineralization ratio of 60.00% for RhB and 63.93% for DCP. Electron spin resonance (ESR) spin-trapping technique determination showed the process of this reaction followed the mechanism of hydroxyl radical oxidation. Compared with traditional Fenton system, heterogeneous Fenton-like system has a wider applicable pH range (3.0-7.0), can make full use of visible light, and is easy to get.

Keywords: maghemite, Fenton-like, hydroxyl radical, Rhodamine B (RhB).