

Fenton 氧化 4-氯酚降解机制研究*

封帆^{1,2} 高迎新^{1**} 张昱¹ 张强斌^{2,3} 杨敏¹

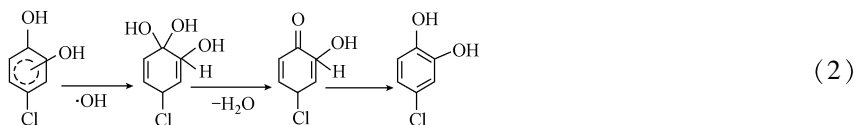
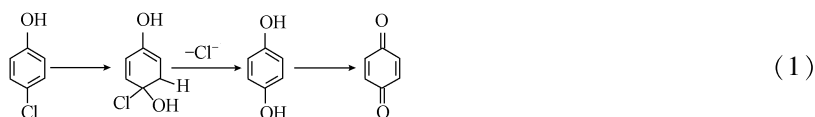
(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京, 100085;

2. 中国石油大学(北京)地球科学学院, 北京, 102249; 3. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京, 102249)

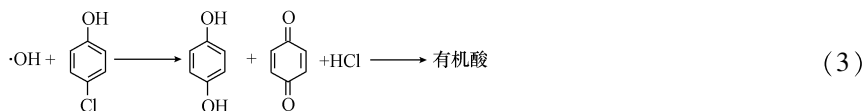
摘要 为了深入探讨 4-氯酚(4-CP)在 Fenton 氧化体系中的降解机制,利用高效液相色谱(HPLC)等多种手段系统分析了反应过程中 Fe^{2+} 、 Cl^- 、氧化中间产物对苯二酚、1,4-苯醌、4-氯邻苯二酚和 4-氯间苯二酚的浓度以及氧化还原电位(ORP)的变化规律. 研究表明, Fe^{2+} 浓度经历了短暂的下降之后迅速上升到接近初始的水平, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的相互转化过程可以通过 ORP 的变化得到较灵敏的反映. 通过对中间产物对苯二酚和 1,4-苯醌变化规律的分析发现,反应中生成的对苯二酚和对苯醌可以互相转化,对苯二酚对 Fe^{3+} 的还原可能导致了体系中 Fe^{2+} 高比例的存在,从而提高了反应速度. 研究还发现,羟基自由基与 4-氯酚的反应主要通过邻、对位取代进行,但反应中也有少量间位取代物的生成.

关键词 Fenton 氧化技术, 4-氯酚, 降解途径, 中间产物.

氯酚类化合物产生于造纸、塑料生产、农药等多种生产过程^[1],是水环境中常见的一类生物难降解有机污染物^[2-3]. 有人尝试利用光催化氧化、电催化氧化、铁屑还原、离子辐解等技术来解决水中氯酚类化合物的去除问题^[4-6]. 近年来,针对 Fenton 氧化 4-氯酚的研究很多. 通过中间产物测定^[2,7-8],人们发现在 Fenton 氧化过程中,4-氯酚在羟基自由基的攻击下经脱氯反应生成对苯二酚,再经过电子转移或 Fe^{3+} 的氧化生成苯醌(1)或通过邻位抽氢反应生成 4-氯邻苯二酚(2).



郑璐等^[9]通过脉冲辐解研究了羟基自由基与 4-氯酚在酸性条件下的反应,推测羟基通过亲电反应生成氯代酚氧自由基,进而同时生成 1,4-苯醌和对苯二酚(3). 也有研究者认为,苯醌可以加快 Fe^{3+} 的还原,进而提高 Fenton 氧化速度,但是还没有直接和综合的证据^[10,11].



本研究通过测定 ORP 以及 Cl^- 、 Fe^{2+} 及多种 4-氯酚降解关键中间产物的浓度,探讨了 4-氯酚在 Fenton 氧化过程中的降解机制,对于提高 Fenton 氧化 4-氯酚的效率具有重要意义.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

本研究中所使用的硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、30% 过氧化氢溶液(H_2O_2)、硫酸和氯化钠均为北京化

2011 年 1 月 6 日收稿.

* 国家自然科学基金(50778168); 国家重大科技专项 863 项目(2009AA063901); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07315-003)资助.

** 通讯联系人, E-mail: gyx@rcees.ac.cn

学试剂公司生产的分析纯试剂;甲醇、4-氯酚、对苯二酚、4-氯邻苯二酚、4-氯间苯二酚和 1,4-苯醌均为色谱纯,其中甲醇为 J. T. Baker 公司的产品、4-氯酚为 Alfa Aesar 公司的产品、其余为 Sigma-Aldrich 公司的产品. 整个反应的初始 4-氯酚浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 有关化学试剂均为实验当天使用超纯水稀释配制而成.

Waters 高效液相色谱仪 (HPLC) 连接 Waters 2996 紫外检测器, ZORBAX SB-C18 色谱柱 ($5\text{ }\mu\text{m}$, $250\text{ mm}\times 4.6\text{ mm}$), SHIMADZU UV-1601 紫外可见分光光度计, 瑞士万通 (Metrohm Co.) 861 型离子色谱仪, 美国 HANNA211 型氧化还原电位仪.

1.2 实验方法

将 1 L 的 4-氯酚 ($100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 模拟废水倒入充满氮气 (充气量 $0.20\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) 的三口烧瓶中, 加入一定量的过氧化氢溶液, 再用稀硫酸调节溶液的 pH 值, 充分混合后加入一定浓度的 FeSO_4 溶液, 以此作为反应起点, 逐时测定反应过程中的 pH 和氧化还原电位 (ORP) 的变化. 为防止过量的羟基自由基干扰实验结果, 样品中加入 $1\text{ mL } 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的叔丁醇作为反应终止剂.

被测样品过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 膜后用 HPLC 进行定量分析. 对苯二酚、1,4-苯醌、4-氯间苯二酚、4-氯邻苯二酚及 4-CP 的 HPLC 分析条件: 流动相为 1% 磷酸 (A): 甲醇 (B) = 80:20 (体积比), 采用梯度洗脱, 0—15 min, A:B = 80:20, 15—30 min, A:B 从 80:20 线性变为 10:90, 保持此比例到分析完成. 流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 柱温为 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 紫外检测波长分别为 289.7、245.9、283.8、281.4 nm, 进样量为 $10\text{ }\mu\text{L}$.

本实验中, 利用邻菲罗啉法测定二价铁的浓度, 利用碘量法分析过氧化氢含量, 利用离子色谱法对氯离子进行定量^[12].

2 结果与讨论

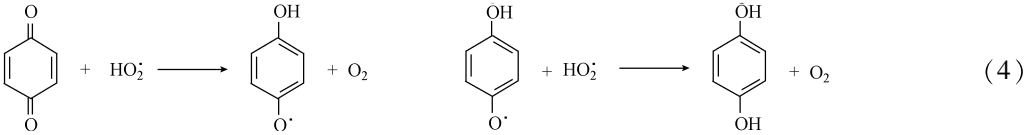
2.1 4-氯酚的 Fenton 氧化过程

图 1 显示了 Fenton 氧化过程中 4-氯酚、 Fe^{2+} 、ORP、 Cl^- 以及 H_2O_2 的变化. 从图 1 中可以看出, 当 H_2O_2 初始浓度为 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 Fe^{2+} 为 $0.1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 4-氯酚在 15 min 内的降解率达到 95.8%, 同时 H_2O_2 浓度的下降趋势在 20 min 之后也变得非常缓慢. 但是, 脱氯反应呈现出明显的不同: 先是一个大约持续 5 min 的快速过程, 然后是一个延续较长时间的缓慢过程, 表明 4-氯酚的降解和脱氯并不同步, 在大部分 4-氯酚被降解之后, 脱氯并没有停止. 反应进行 20 min 后, Cl^- 浓度为 $0.122\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 占去除 4-氯酚中含氯量的 16.5%; 反应结束时, Cl^- 浓度达到 $0.146\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 为去除 4-氯酚中含氯量的 19.6%.

值得关注的是 Fe^{2+} 浓度与 ORP 的变化. ORP 在反应开始后快速上升, 并在 0.5 min 达到最高值, 然后迅速下降. 与此同时, Fe^{2+} 浓度出现一个相反的变化: Fe^{2+} 浓度在 0.5 min 时出现最小值, 然后迅速回升, 在反应 10 min 后, 达到接近初始的水平. 由此可以判断, 引起 ORP 值急剧变化的主要驱动因子是 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的相对消长. 一般来说, 在 Fenton 氧化过程中, 大部分的 Fe^{2+} 迅速被氧化成 Fe^{3+} , 然后体系中 Fe^{2+} 始终保持在较低的浓度水平^[13]. 因此, 在 Fenton 反应中维持如此之高的 Fe^{2+} 浓度, 说明可能出现了可以迅速将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的反应中间产物, 如对苯二酚^[11,14].

2.2 反应过程中有机中间产物的确认及其变化规律

由反应 (1)—(3) 可知, Fenton 降解 4-CP 过程中可能的中间产物包括: 对苯二酚、1,4-苯醌、4-氯邻苯二酚等^[8,14-15]. 因此, 对 Fenton 反应过程中各种可能的中间产物进行了检测, 对苯二酚、1,4-苯醌和 4-氯邻苯二酚的变化如图 2 至图 5 所示. 在最初的 5 min 内, 只能检测到痕量的对苯二酚, 而 1,4-苯醌的浓度迅速上升, 并于 3 min 内达到最大值 ($0.038\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$); 然后, 在苯醌含量迅速下降的同时, 对苯二酚出现迅速上升趋势. 10 min 后, 苯醌几乎检测不到; 20 min 后对苯二酚含量达到 $0.022\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 并保持稳定. 苯醌与对苯二酚是一对氧化还原体. 图中结果表明, 反应中先生成苯醌, 然后苯醌逐步转化为对苯二酚. 对苯二酚可以还原 Fe^{3+} , 因此, 较高含量对苯二酚的存在可能是体系中始终存在很高比例 Fe^{2+} 的主要原因. 这与以往研究中^[8,16] 先生成对苯二酚后生成苯醌的推论有所不同.



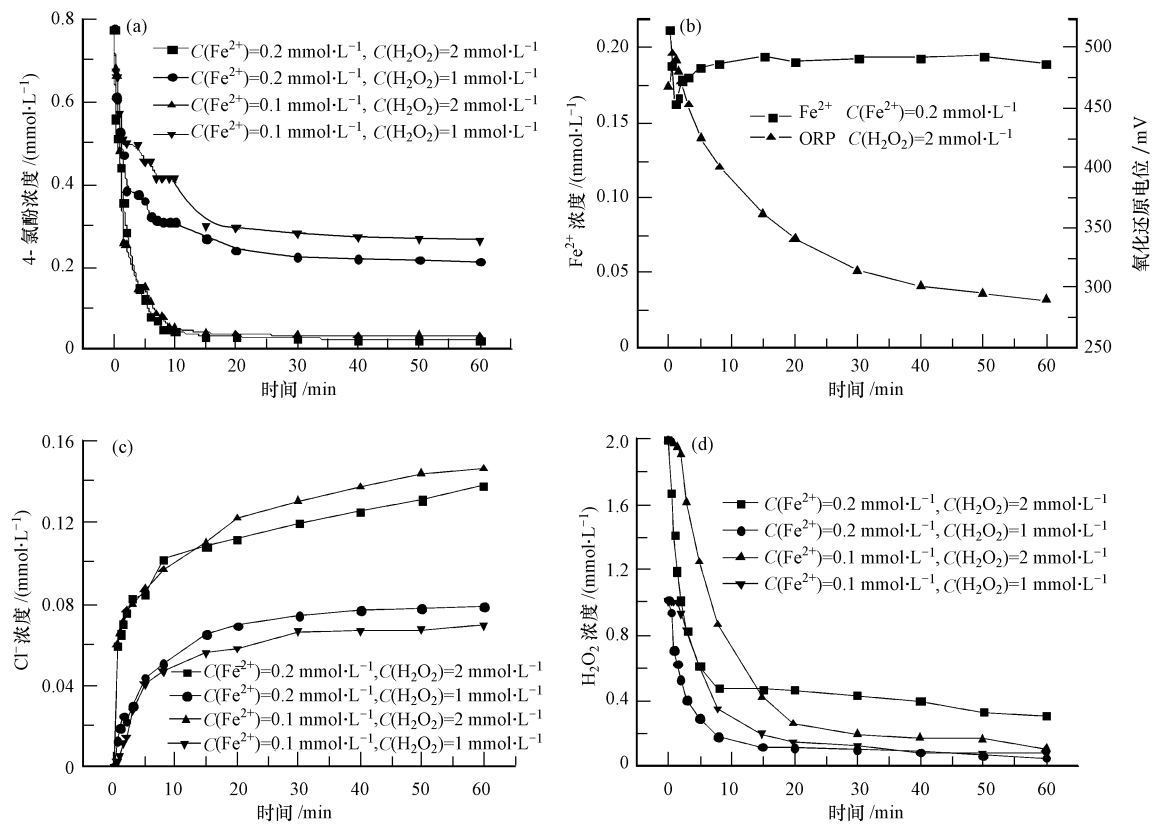


图 1 4-氯酚的 Fenton 氧化过程
(a) 4-CP 的降解趋势;(b) Fe^{2+} 及 ORP 的变化趋势;
(c) Cl^{-} 的变化趋势;
(d) H_2O_2 的变化趋势(反应条件:pH=3.0, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig.1 Oxidation process of 4-chlorophenol in Fenton system

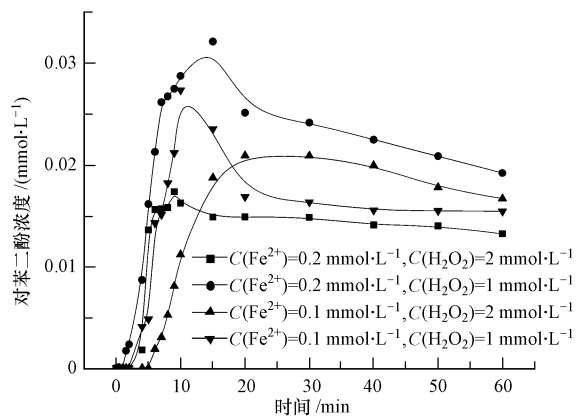


图 2 Fenton 氧化过程中对苯二酚变化曲线
(反应条件:pH=3.0, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig.2 The formation of hydroquinone in Fenton system

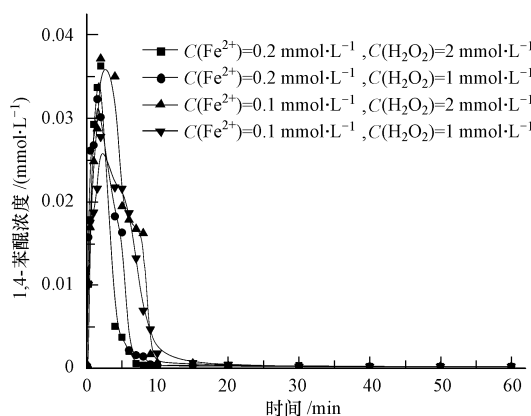


图 3 Fenton 氧化过程中 1,4-苯醌变化曲线
(反应条件:pH=3.0, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig.3 The formation of 1,4-benzoquinone in Fenton system

图 4 表明,在前 5 min 内,4-氯邻苯二酚含量非常低,然后出现较快的上升,当 H_2O_2 初始浓度为 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,在 15 min 时达到 $0.078\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水平,然后保持不变.4-氯邻苯二酚的变化过程与对苯二酚相似.同时,在分析中还发现一种新的中间产物 4-氯间苯二酚,其浓度的变化规律与苯醌相似,在 3 min 左右达到最大值,然后迅速下降.但总体来说,该物质生成量很少,最高值不到 4-氯邻苯二酚最高值的 10%.

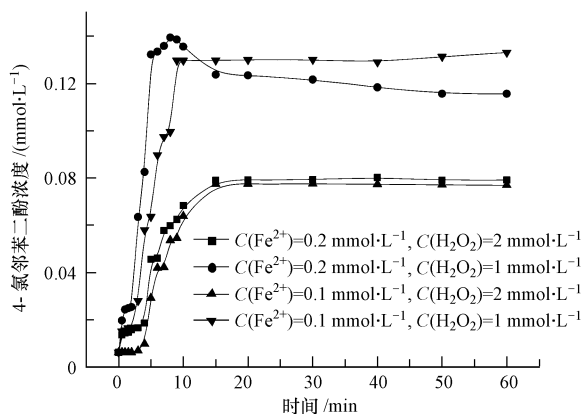


图 4 Fenton 氧化过程中 4-氯邻苯二酚生成曲线
(反应条件: pH = 3.0, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig. 4 The formation of 4-chlorocatechol in Fenton system

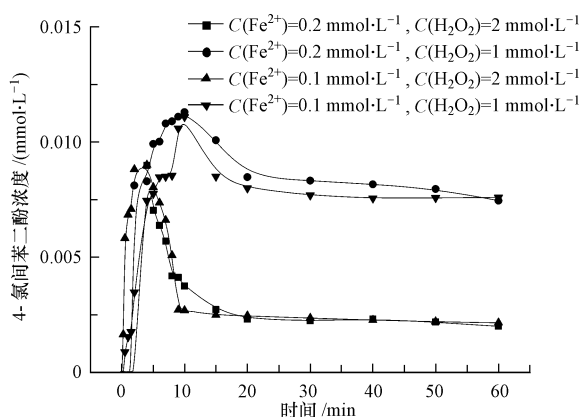


图5 Fenton 氧化过程中4-氯间苯二酚生成曲线
(反应条件: pH = 3.0, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Fig.5 The formation of 4-chlororesorcinol in Fenton system

综上所述,生成 4-氯邻苯二酚和对苯二酚是 Fenton 氧化 4-氯酚的两个主要反应途径,同时还有一个 4-氯间苯二酚生成反应途径。但是,通过质量平衡可以看出,所有的中间产物加起来只有 4-氯酚的 10% 左右,而且整个反应中脱氯率不到 20%,说明可能还有未知的反应途径和反应产物。

2.3 Fenton 氧化降解 4-氯酚的机理

有学者通过脉冲辐解研究了羟基自由基与4-氯酚在酸性条件下的反应,推测出主要是通过亲电反应时生成氯代酚氧自由基,进而同时生成对苯醌和对苯二酚,进而氧化为有机酸.

在已有研究结果的基础上^[3,16],根据 Fenton 氧化过程中 ORP、 Fe^{2+} 、多种关键中间产物等的测定,推测 Fenton 氧化 4-氯酚机制如下:羟基自由基在 4-氯酚邻、对、间位进行亲电取代反应,反应中生成的对苯二酚和 1,4-苯醌的相互转化促进了 Fe^{3+} 的还原,使体系中维持较高的 Fe^{2+} 浓度(图 6). 值得指出的是,可能还有未知的反应途径和反应产物,产物可能是开环的卤代物质,产物生成过程还需进一步研究.

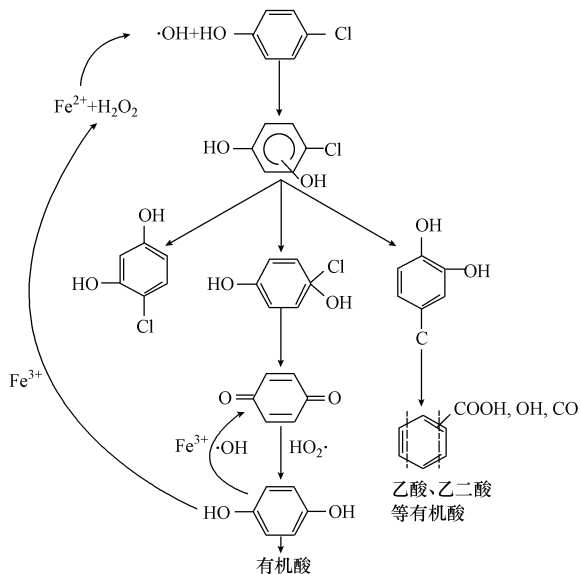


图 6 Fenton 降解 4-CP 机理

Fig. 6 Degradation pathways of 4-CP in Fenton system

3 结论

(1) Fenton 氧化 4-氯酚过程中 ORP 值急剧变化的主要驱动因子是 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的相对消长, Fe^{2+} 成为铁离子主要形态的原因是对苯二酚对 Fe^{3+} 的快速还原, 生成的苯醌可以通过氢过氧自由基反应重新

生成对苯二酚。

(2) 羟基自由基与 4-氯酚的反应主要通过邻、对位取代进行,但反应中也有少量间位取代物的生成。

参 考 文 献

- [1] Xu X, Li H, Wang W. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process[J]. Chemosphere, 2004, 57 (7): 595-600
- [2] Keith L, Telliard W. Priority pollutants-a perspective view[J]. Environmental Science and Technology, 1979, 13: 416-423
- [3] Pera-Titus M, Molina V G, Baeos M A. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(4): 219-256
- [4] 肖羽堂,李志花,许双双. 太阳光/电-Fenton 法降解 H-acid 的表现动力学研究[J]. 环境化学, 2011, 30 (2): 544-548
- [5] 黄昱,李小明,杨麒等. 电-Fenton 法降解青霉素的动力学研究[J]. 环境化学, 2007, 26 (5): 618-621
- [6] Chamorro E, Marco A, Esplugas S. Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability[J]. Water Research, 2001, 35: 1407-1051
- [7] 张德莉,黄应平,罗光富等. Fenton 及 Photo-Fenton 反应研究进展[J]. 环境化学, 2006, 25 (2): 121-127
- [8] Zhang Y, Zhou M H, Hao X L, et al. Degradation mechanisms of 4-chlorophenol in a novel gas-liquid hybrid discharge reactor by pulsed high voltage system with oxygen or nitrogen bubbling[J]. Chemosphere, 2007, 67: 702-711
- [9] 郑璐,朱承驻,徐莺等. 电解对氯苯酚稀水溶液中脱氯降解机理研究[J]. 环境科学研究, 2004, 17 (6): 54-58
- [10] 杜瑛珣,周明华,雷乐成. Fenton 处理对氯酚过程中间产物对 Fe^{3+} 的还原作用[J]. 化工学报, 2005, 56(10):1942-1947
- [11] Ma J H, Song W J, Chen C C, et al. Fenton degradation of organic compounds promoted by dyes under visible irradiation [J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39 (15): 5810-5815
- [12] 国家环境保护部《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]. 中国环境科学出版社, 2002, 12: 156-161, 201-207, 368-370
- [13] 高迎新,张昱,杨敏. Fenton 反应中氧化还原电势的变化规律[J]. 环境化学, 2004, 23 (2): 135-139
- [14] Zhou T, Li Y Z, Ji J, et al. Oxidation of 4-chlorophenol in a heterogeneous zero valent iron/ H_2O_2 Fenton-like system: Kinetic, pathway and effect factors[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62: 551-558
- [15] Zimbron J A, Reardon K F. Fenton's oxidation of pentachlorophenol[J]. Water Research, 2009, 43: 1831-1840
- [16] Du Y X, Zhou M H, Lei L C. The role of oxygen in the degradation of p-chlorophenol by Fenton system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 39: 108-115

DECOMPOSITION MECHANISMS OF 4-CHLOROPHENOL BY FENTON OXIDATION

FENG Fan^{1,2} GAO Yingxin¹ ZHANG Yu¹ ZHANG Qiangbin^{2,3} YANG Min¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences,
Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085, China;

2. College of Geosciences, China University of Petroleum, Beijing, 102249, China;

3. State Key Laboratory of Petroleum Resource and Prospecting, China University of Petroleum, Beijing, 102249, China)

ABSTRACT

In this article, the degradation mechanism of 4-chlorophenol (4-CP) by Fenton oxidation was investigated by monitoring the changes of Fe^{2+} , oxidation-reduction potential (ORP), Cl^- and organic intermediate products including hydroquinone, 1,4-benzoquinone, 4-chlorocatechol and 4-chlororesorcinol. The drastic change of ORP was attributed to the mutual transformation of $\text{Fe}^{2+/3+}$. During the process, Fe^{2+} remained to be the major form of iron, due to the reduction of Fe^{3+} by hydroquinone. Mutual transformation between hydroquinone and 1,4-benzoquinone was observed. The substitution of 4-chlorophenol by $\cdot\text{OH}$ radicals mainly occurred at ortho- and para- sites, while a small portion of reaction occurred at the meta site.

Keywords: Fenton oxidation, 4-chlorophenol, degradation pathway, intermediate products.