

# 天然锰矿催化臭氧氧化降解水中 4-氯酚的研究\*

李海燕 施银桃 夏东升 曾庆福  
(武汉科技学院环境科学研究所, 湖北 武汉 430073)

**摘要** 以天然锰矿为金属催化剂,研究了锰矿催化臭氧氧化水中 4-氯酚的降解效果。采用毛细管电泳方法及色质联用技术,分别对反应的中间产物和终产物进行了分析。推测了锰矿催化臭氧氧化水中 4-氯酚的降解反应机理可能为: 锰矿的吸附氧化与锰矿生成的  $Mn^{2+}$  催化臭氧分解,产生更多高活性的羟基自由基,从而提高了臭氧的氧化能力。

**关键词** 锰矿 催化 臭氧 4-氯酚

金属催化剂  $TiO_2$ 、 $NiO$ 、 $MnO_2$  等催化臭氧氧化氯酚已有报道<sup>[1,2]</sup>。考虑到天然锰矿其主成份为锰的氧化物(IV/III),不仅廉价易得,且不需固定化。目前,以天然锰矿为催化剂的臭氧氧化降解尚无报道。

4-氯酚是我国水体中的一种主要有机污染物,也是欧美等国优先控制的有机污染物<sup>[3]</sup>。本试验以天然锰矿为金属催化剂,4-氯酚水溶液为处理对象,初步研究了天然锰矿催化臭氧氧化的降解效果。采用毛细管电泳方法及色质联用技术,对不同反应时间的产物进行了分析,探讨了其可能的反应过程。

## 1 实验部分

### 1.1 试验方法

在电磁搅拌下,于 1 500 mL 的石英反应器中加入 10 mg/L 的 4-氯酚水样 1 000 mL,分别在单独臭氧条件下和锰矿催化臭氧氧化条件下进行实验。

### 1.2 锰矿的制备

江西产天然软锰矿,其主成分为  $MnO_2$ ,原子发射测定  $w(Mn) = 49.8\%$ 。挑选具有金属光泽的天然锰矿,粉碎至粒径为 1~2 mm,自来水反复冲洗,稀碱液浸泡 24 h,冲洗至中性后,再用蒸馏水冲洗干净,烘干,置于蒸发皿中 500 °C 灼烧,备用。

### 1.3 分析方法

1.3.1 TOC 测定法 采用德国耶那公司生产的 TOC 分析仪测定样品的总有机碳,催化剂为氧化铯,反应温度为 850 °C。

1.3.2 毛细管电泳测定 PLACE<sup>TM</sup> MDQ 毛细管电泳仪(美国贝克曼公司);毛细管为 75  $\mu m \times 60$  cm(贝克曼公司);毛细管电泳条件为检测波长 200

nm<sup>[4,5]</sup>,恒温 25 °C,电压 25 kV,所用缓冲液溶液为 SDS 25 mmol/L,四硼酸钠 5 mmol/L,磷酸钠 3 mmol/L;pH 为 9.2,进样时间为 5 s,压力为 3.45 kPa。分别取臭氧反应时间为 0、10、20 min 的水样进行分析。

1.3.3 色质联用分析 HP5973GC-MS,取水样 100 mL,乙酯化后直接进样。

测试条件:GC 条件为无分流进样,使用程序升温,其升温程序(GC/MS)为 40 °C(4 min)-200 °C(4 min)-250 °C(4 min),色谱柱为 HP-5MS,30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu m$ ;MS 测试条件为 EI 电离方式,四极杆 150 eV,离子源 250 eV,GC 运行 5 min 开始检测,以避免溶剂峰的干扰。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锰矿催化臭氧氧化 4-氯酚的影响因素

#### 2.1.1 锰矿投加量的影响

臭氧量为 2.1 g/h,水样 1 000 mL,初始 TOC 为 3.78 mg/L,分别加入 0、1、2、3 g/L 的锰矿催化剂进行实验,反应 20 min,实验结果见图 1。

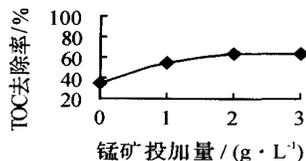


图 1 锰矿投加量对 TOC 去除效果的影响

由图 1 可知,锰矿对臭氧氧化 4-氯酚反应具有明显的催化效果,TOC 去除率明显升高。锰矿投加量为 2 g/L 时,TOC 去除率最大。在催化反应中,实质起催化作用的可能是锰矿溶出形成的水合锰氧化

第一作者:李海燕,女,1963 年生,高级工程师,主要从事水处理及水质分析方面的工作。

\* 国家 863 重点攻关资助项目(No. 2002AA 601300)。

物。根据文献[5, 6],  $Mn^{2+}$  和水合锰氧化物  $Mn(IV)$  可催化臭氧, 并产生高氧化活性的羟基自由基, 但随着锰矿投加量的增加, 锰又可能成为高活性的羟基自由基的淬灭剂。

### 2.1.2 锰矿粒径的影响

臭氧量为  $2.1 \text{ g/h}$ , 水样  $1000 \text{ mL}$ , 初始 TOC 为  $3.78 \text{ mg/L}$ , 加入  $2 \text{ g/L}$  粒径分别为 40、20、10、5 目的锰矿催化剂进行实验, 反应时间  $20 \text{ min}$ , 实验结果如图 2 所示。

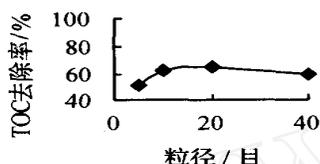


图2 锰矿粒径对去除效果的影响

由图 2 可知, 随着锰矿粒径的减小, TOC 去除率增加, 但当锰矿粒径大于 40 目, 呈粉状时, TOC 去除率却降低。这可能是由于粉状锰矿表面积的增加, 锰的溶出增加, 造成高活性的羟基自由基的淬灭, 选用粒径在 10~20 目的锰矿, 不仅 TOC 去除率较高, 且为颗粒状, 易于分离回收。

### 2.1.3 反应时间的影响

臭氧量为  $2.1 \text{ g/h}$ , 水样  $1000 \text{ mL}$ , 初始 TOC 为  $2.24 \text{ mg/L}$ , 锰矿投加量为  $2 \text{ g/L}$ , 分别在 0、3、6、9、12、15、18、21  $\text{min}$  不同时间取样, 实验结果如图 3 所示。

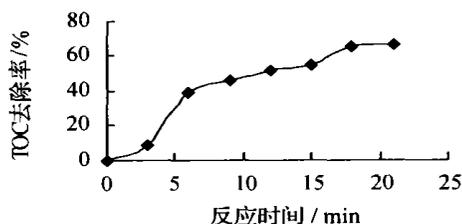


图3 反应时间对去除效果的影响

由图 3 看出, 随着反应时间的延长, TOC 的去除率逐步升高, 反应时间为  $18 \text{ min}$  时, TOC 去除率最大。继续延长反应时间, TOC 去除率趋于平缓, 继续延长反应时间意义不大。

### 2.1.4 锰矿催化臭氧氧化的性能

为了排除单一锰矿和单一臭氧氧化的影响, 采用批处理试验方法, 即平行 3 个试验, 然后测定体系中 TOC 的去除率。试验条件: 初始 TOC 为  $3.30 \text{ mg/L}$ ; 反应时间为  $20 \text{ min}$ ; 锰矿投加量为  $2 \text{ g/L}$ ; 臭氧质量浓度为  $2.1 \text{ g/L}$ , 实验结果如图 4 所示。

由图 4 可见, 在  $20 \text{ min}$  的反应条件下, 单一锰

矿的吸附氧化作用对体系 TOC 的去除率贡献不大。与单一臭氧氧化相比, 锰矿催化臭氧氧化对 TOC 的去除率比单一臭氧氧化提高了约 23%, 且大于单独臭氧氧化和锰矿处理效率之和, 显示了锰矿较好的催化臭氧氧化性能。

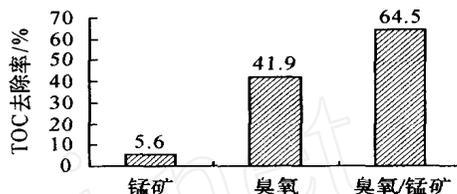


图4 锰矿催化臭氧氧化的性能比较

## 2.2 催化臭氧氧化的反应过程及产物分析

### 2.2.1 催化臭氧氧化降解 4-氯酚的中间产物分析

分别取 4-氯酚和对二苯酚的标液进行毛细管电泳分析, 得到其标准物毛细管电泳 (CE) 图如图 5 所示。4-氯酚和对二苯酚的出峰时间分别为  $5.59$  和  $17.35 \text{ min}$ 。

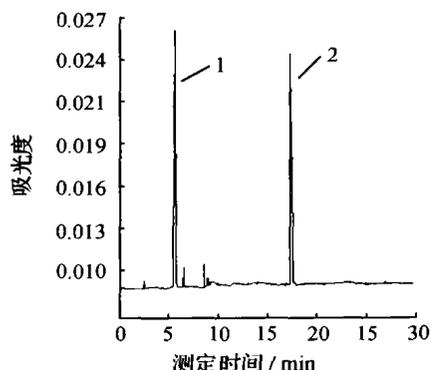


图5 4-氯酚和对二苯酚的标准 CE 图

1. 4-氯酚; 2. 对二苯酚

毛细管电泳直接进样, 分析处理 0、10、20  $\text{min}$  的样品液, 得 CE 图 (由上至下为 0、10、20  $\text{min}$  处理样) (见图 6)。与图 5 相比, 反应 10  $\text{min}$  后, 样品液中 4-氯酚的峰基本消失, 而生成对二苯酚被检出; 反应 20  $\text{min}$  的样品液中, 不仅对二苯酚峰消失, 且其他含芳环化合物的峰也基本消失, 此时 TOC 去除率大于 60%。

另取 20  $\text{min}$  的反应液进行乙酯化, 在前述 GC-MS 分析条件下, 酯化产物直接进行 GC-MS 分析, 其质谱图如图 7 所示。图 7 中上图为样品检出的丁二酸乙酯质谱图; 下图为丁二酸乙酯的标准质谱图, 匹配度较好, 说明样品中有丁二酸存在。

综合毛细管电泳及 GC-MS 分析结果, 在催化臭氧氧化反应 20  $\text{min}$  后, 4-氯酚已完全被降解, 但生成的小分子有机酸仍未被完全矿化。

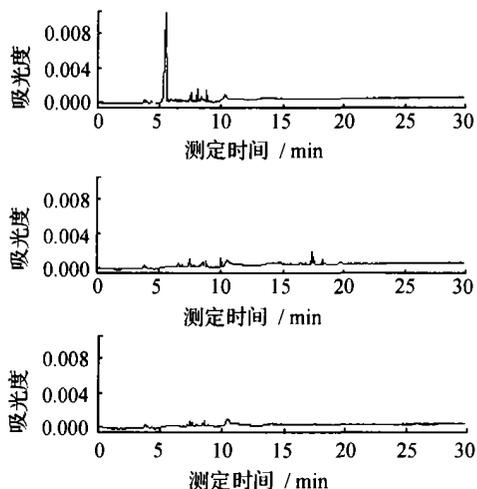


图 6 不同处理时间的样品 CE 图

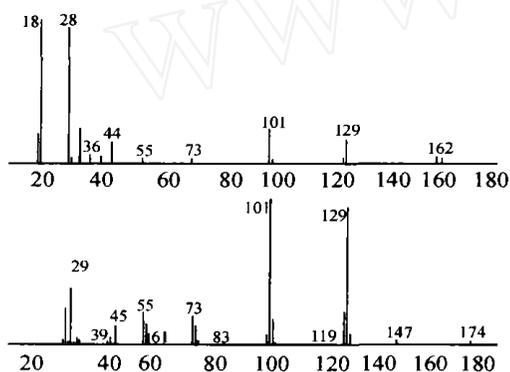
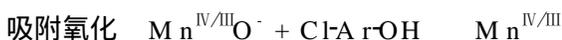


图 7 GC/MS 分析质谱图

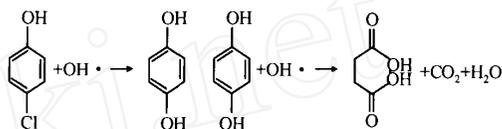
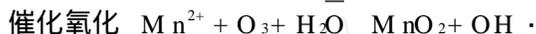
### 2.2.2 4-氯酚降解的反应历程

文献[6]指出, 固体催化臭氧氧化降解有机物的作用机理主要有两种可能: 一是固体催化剂主要作为吸附剂, 吸附相应有机物形成表面环状螯合物, 并形成较强的亲核部位, 从而提高与臭氧的反应能力; 二是固体催化剂促使臭氧分解并产生高活性的羟基自由基, 从而提高体系 COD<sub>Cr</sub>和 TOC 的去除率。

根据锰矿催化臭氧氧化降解 4-氯酚的中间产物分析, 催化反应可能属后一种形式。水中锰矿表面具有的酸碱平衡为  $Mn^{IV/III}OH \leftrightarrow Mn^{IV/III}O^- + H^+$ 。锰矿表面可吸附 4-氯酚发生吸附氧化反应生成  $Mn^{2+}$  [7], 而生成的  $Mn^{2+}$  和  $MnO_2$  均可催化臭氧分解, 产生更高活性的羟基自由基<sup>[3,4]</sup>, 提高体系的 TOC 去除率。而羟基自由基首先攻击 C-Cl 键, 生成对二苯酚; 羟基自由基继续与生成的对二苯酚反应, 攻击 1,4 位的 C-O 键, 开环生成小分子的有机酸及 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。这与 CE、GC/MS 及 TOC 分析结果相吻合。反应式如下:



· 258 ·



### 3 结论

与单独臭氧氧化相比, 天然锰矿对水中 4-氯酚的催化臭氧氧化具有明显的催化效果, TOC 去除率明显增加, 锰矿催化剂投加量有一最佳值 (2 g/L)。这是因为  $Mn^{2+}$  和水合锰氧化物  $Mn(IV)$  催化臭氧降解并产生高氧化活性羟基自由基, 但随锰矿投加量的增加, 锰又可能成为高活性的羟基自由基的淬灭剂。

采用毛细管电泳法及色谱联用技术, 对反应的中间产物和终产物进行了分析。推测其反应机理为: 锰矿的吸附氧化与锰矿生成的  $Mn^{2+}$  催化臭氧分解, 加速高活性的羟基自由基生成, 提高臭氧的氧化能力。

### 参考文献

- 江举辉, 虞继舜, 李武, 等. 臭氧协同产生的高级氧化过程研究进展及影响因素的探讨. 工业安全与环保, 2001, 27(12): 16~20
- Rakitskaya T L, Bandurko A Y, Ennan A A, et al. Carbon fibrous material supported base catalysts of ozone decomposition. Microporous and Mesoporous Material, 2001, 43: 153~160
- 王海, 郝红伟, 陈以方, 等. 高频超声波降解 4-氯酚的反应机理及试验研究. 化工环保, 2002, 22(5): 257~260
- 施银桃, 李海燕, 曾庆福, 等. 臭氧氧化法去除水中邻苯二甲酸二甲酯的初步研究. 环境化学, 2002, 21(5): 511~516
- 童少平, 冷文华, 张鉴清, 等. 催化臭氧氧化降解磺基水杨酸. 中国环境科学, 2001, 21(6): 515~518
- Jun M, Nigel J D G. Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation: influence of humic substances. Wat Res, 1999, 33(3): 785~793
- 郑红, 汤鸿霄. 天然矿物锰矿砂对苯酚的界面吸附与降解研究. 环境科学学报, 1999, 19(6): 619~624

责任编辑: 闵怀 (修改稿收到日期: 2004-04-26)

balance of reactivity and economic benefits. The effect was the best when the pH of solution around 7. The reaction of photo-catalysis for aniline in this system was effective and it was in conformity with the first order kinetics law in appearance.

**Keywords:** Titanium dioxide  
Nanocomposite  
Photocatalytic degradation  
Aniline

#### Measurement of yield coefficient of heterotrophic biomass in activated sludge models

Song Wenqing Yang Haizhen

(State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji Univ., Shanghai 200092)

Activated sludge models are often used to predict the behavior of biological wastewater treatment plants. Yield coefficient of heterotrophic biomass affects the value of other parameters in models. The mostly used methods to determine  $Y_H$  are batch activated sludge method and batch respirometric method. It is important to choose an appropriate  $F/M$  ratio in batch respirometric method. In this paper, two methods are compared. The batch respirometric method is recommended.

**Keywords:** Activated sludge model  
Yield coefficient of heterotrophic biomass  
Activated sludge method  
Respirometric method  
Oxygen update rate (OUR)

#### Treatment of 4-chlorophenol in aqueous by catalyzed ozonation with manganese ore

Li Haiyan, Shi Yintao, Xia Dongsheng, Zeng Qingfu

(The Research Centre of Environmental Science, Wuhan Institute of Science and Technology, Wuhan Hubei 430073)

The removal efficiency of 4-chlorophenols by ozone oxidation with manganese ore was studied. The intermediates and final products were analyzed by micellar electrokinetic capillary chromatography and GC-MS. The possible mechanisms were discussed.

**Keywords:** Manganese ore  
Catalyze  
Ozone  
4-chlorophenol

#### Study on the mechanism model of enhanced biological phosphorus removal

Wu Guangxue Guan Yuntao

Jiang Zhanpeng Shi Shaoqi

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

The mechanism model of enhanced biological phosphorus removal that using acetate and glucose as the typical substrates was discussed, further analyzed some relative questions and provided some subjects needed to be researched.

**Keywords:** Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR)  
Polyphosphate Accumulating Organisms (PAO)  
Glycogen Accumulating Organisms (GAO)  
Lactic Acid Producing Organisms (LPO)  
Mechanism model

#### Review: Occurrence and degradation of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge and soil

Shen Gang Yu Gang Zhang Zuling

(Department of Environmental Science and Engineering, POPs Research Center, Tsinghua University, Beijing 100084)

Nonylphenol ethoxylates, widely used in commercial and household detergents, can degrade during wastewater treatment process to more toxic and estrogenic compounds, which include nonylphenol, nonylphenol mono- and di-ethoxylates. Due to their high hydrophobicity, they can absorb into sludge and come into soil with sludge disposal progress. Their occurrence in sludge and soil, transportation during sludge treatment and degradation in soil are reviewed.

**Keywords:** Nonylphenol  
Nonylphenol ethoxylates  
Sludge  
Soil  
Degradation

#### Enhancement of in situ bioremediation by electrokinetic technology

Luo Qishi<sup>1</sup> Wang Hui<sup>1</sup>

Zhang Xihu<sup>1,2</sup> Qian Yi<sup>1</sup>

(1. Environmental Simulation and Pollution Control State Key Joint Laboratory, Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084; 2. Research Center for Environmental Engineering and Management, Shenzhen Graduate School of Tsinghua University, Shenzhen Guangdong 518055)