

文章编号: 1000- 6524 (2003) 02- 0162- 05

## 天然锰钾矿氧化降解水体中苯酚实验研究

李改云<sup>1</sup>, 鲁安怀<sup>2</sup>, 高翔<sup>2</sup>, 赵玉岐<sup>3</sup>, 李巧荣<sup>1</sup>, 杨欣<sup>1</sup>

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871;

3. 华北科学技术学院, 河北 三河 101601)

**摘要:** 在酸性条件下进行了锰钾矿氧化降解水体中苯酚的实验研究, 结果表明: 室内自然光照和氧气环境不影响苯酚降解; 反应溶液酸度越大, 反应进行得越快; 样品用量越多、粒径越小, 越有利于降解反应; 反应温度升高与振荡速度增大也有利于降解反应的进行; 共存电解质氯化钠、氯化钙不影响降解反应, 而磷酸钠与醋酸钠则不利于降解反应。当介质 pH 值为 2.1, 160~ 200 目锰钾矿用量为 10 g/L, 反应温度为 25 °C, 振荡速度为 200 r/min, 反应 8h, 对 50 mL 浓度为 100 mg/L 苯酚的降解率基本上达到 100%, 达到了工业排放标准。从反应产物初步推断, 苯酚降解的实质是锰钾矿氧化降解作用, 为处理苯酚废水增加了一种有效的方法, 并拓宽了天然锰钾矿的开发应用前景。

**关键词:** 天然锰钾矿; 苯酚; 氧化; 降解; 有机废水; 处理方法

**中图分类号:** P579; P618.32

**文献标识码:** A

### An investigation into the oxidation and degradation of phenol in water by natural cryptomelane

LI Gaiyun<sup>1</sup>, LU Anhuai<sup>2</sup>, GAO Xiang<sup>2</sup>, ZHAO Yuqi<sup>3</sup>, LI Qiaorong<sup>1</sup> and YANG Xin<sup>1</sup>

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Peking University, Beijing 100871, China;

3. North China Institute of Science and Technology, Sanhe 101601, China)

**Abstract:** According to the redox environmental property of cryptomelane, the phenol degradation in aqueous and acidified suspensions by native cryptomelane has been studied. The results are as follows: First, the degradation rate of 50 mL phenol solution whose concentration is 100 mg/L can almost be up to 100% when pH is 2.1, quantity of mineral is 10 mg/L, grain size of mineral is 160~ 200 mesh, temperature is 25 °C, buffeting speed is 200r/min, and time is 8h. Second, illumination and oxygen don't affect the degradation of phenol. Third, the reaction rate increases when pH decreases. Fourth, the reaction is most likely to take place when the grain size is relatively small while the quantity of mineral, temperature and buffeting speed are comparatively high. Besides, sodium chloride or calcium chloride doesn't affect degradation of phenol, and degradation rate decreases when sodium phosphate or sodium acetate is added to the reaction solution. It has been deduced from the products that degradation of phenol is attributed to the oxidation of cryptomelane. This is an effective method to degrade phenol sewage. This study will extend the application range of cryptomelane.

**Key words:** native cryptomelane; phenol; oxidation; degradation; organic wastewater; method of treatment

苯酚污染主要来源于焦炼、化工、医药等行业废水, 属于生物难降解的有毒污染物, 目前已被列入“水中优先控制污染物黑名单”。降解水体中苯酚的方法有多种: 生物降解、活性炭吸附、空气催化氧化法等, 但大多数方法仅适用于排量少、浓度高的废水处理, 且具有反应时间长、适用范围窄、成本高或带来二次污染等缺陷。笔者利用天然锰钾矿开展对苯酚废

水进行氧化降解研究, 提出一种简单、经济、快速、无二次污染、适用于中低浓度的苯酚废水的化学氧化处理方法。长期以来, 天然矿物的开发利用过多注重在资源属性上, 而忽略了矿物环境属性开发应用, 鲁安怀(2000)提出了矿物环境属性概念。目前, 环境矿物材料的开发应用研究已越来越引起人们的关注。天然锰钾矿的环境属性也已被人们所重视, 高翔等

收稿日期: 2002- 09- 20; 修订日期: 2002- 11- 27

基金项目: 基础研究重大项目前期专项资助项目(2001CCA02400); 国家自然科学基金资助项目(49972017)

作者简介: 李改云(1966-), 女, 环境矿物材料研究方向硕士研究生。

(2001) 提出天然锰钾矿具有良好的环境属性——氧化还原性, 利用其治理污染废水是发挥无机界矿物天然自净化功能的具体体现(鲁安怀, 2001)。目前, 国内外大多是利用人工合成锰的氧化物来氧化降解苯酚(Stone, 1987; Ukrainczyk *et al.*, 1992; 介雯等, 1991), 利用天然锰氧化物来降解苯酚的研究很少, 而利用锰钾矿对苯酚的氧化降解研究尚未见报道。郑红等(1999)研究了天然锰矿砂对苯酚的界面吸附与降解行为, 苯酚去除率为 80%, 其中光催化降解作用占所去除苯酚的 6% 左右; 张亚辉等(1997)用苯酚作还原剂, 研究大洋锰结核的浸出过程, 并指出大洋锰结核的氧化能力强于纯的二氧化锰。笔者在天然锰钾矿的晶体结构特征深入研究(高翔等, 2001; 高翔, 2002)的基础上, 依据天然锰钾矿的氧化还原属性, 开展了利用天然锰钾矿降解苯酚废水的实验研究。

## 1 实验方法

实验所用天然锰钾矿样品采自湘潭锰矿, 经自来水冲洗、自然干燥、破碎、筛分等预处理后备用。其主要物相为单斜晶系锰钾矿, 微米至纳米级颗粒, 具有尺寸为  $0.46 \text{ nm} \times 0.46 \text{ nm}$  的孔道结构。其晶体化学式为:  $(\text{K}_{0.463} \text{Na}_{0.119} \text{Ca}_{0.009} \text{Ba}_{0.002})_{0.593} (\text{Mn}_{7.554} \text{Ti}_{0.123} \text{Al}_{0.099} \text{Mg}_{0.044} \text{Ni}_{0.019} \text{Cr}_{0.011})_{7.970} \text{O}_{16}$ , 其中锰以 +4 和 +2 价存在(高翔等, 2001)。锰钾矿这些结构特征与化学组成决定其具有纳米效应、孔道效应、表面吸

附、氧化还原等环境属性。

实验用主要试剂有 0.5 mol/L 硝酸、1g/L 的苯酚储备液、高纯氧气和氮气, 苯酚废水由 100 mg/L 苯酚水溶液配制, 试剂均为分析纯, 所用水为离子交换水。仪器有 Agliant 8453 型可见-紫外分光光度计、HZS-H 型水浴恒温振荡器、pHs-2C 型数字式酸度计、79-1 磁力加热搅拌器等。

在 100 mL 具磨塞口锥形瓶中加入一定量及一定粒度的矿样和 50 mL 的苯酚废水, 用 0.5 mol/L 的硝酸调节溶液 pH 值, 盖紧瓶盖, 固定在水浴恒温振荡器内, 在 200 r/min 条件下恒温(误差不超过 1℃)振荡一定时间后, 立即用 0.2 μm 微孔滤膜过滤, 滤液于紫外分光光度计 270 nm 处测定苯酚的浓度。溶解锰的测定采用高碘酸钾光度法。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光照的影响

前人工作(郑红等, 1999)表明, 实验过程中日光光照有助于苯酚的降解, 因此本实验开展了室内自然光照与避光反应的对照实验。于两只 150 mL 烧杯中均加入 0.500 g 粒度为 160~200 目的矿样和 50 mL 苯酚废水, 调节 pH 值为 2.5, 其中一只烧杯用锡纸完全挡光, 另一只烧杯则完全暴露于室内自然光照下, 二者均于磁力搅拌器上搅拌 4h。实验结果(表 1)表明, 室内的自然光照对苯酚降解没有影响。

表 1 光照及环境气体与苯酚降解率的关系

Table 1 Relationships between light, environment and degradation of phenol

实验条件	初始浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	反应后浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	降解率/%
室内自然光照	100	40.61	59.39
完全避光	100	39.74	60.26
有氧环境(通氧气)	100	69.42	30.58
无氧环境(通氮气)	100	65.54	34.45

### 2.2 环境气体的影响

空气中的氧气可作为反应的环境气体参与酚的氧化反应(介雯等, 1991; McBride, 1989), 故本实验就氧气是否影响苯酚的降解做了以下实验: 取 160~200 目矿样 0.500 g, 50 mL 苯酚废水, pH = 2.5, 反应温度为 23℃, 充气量均为 80 L/min, 反应时间为 4h。实验装置见图 1。通过在氧气环境(充气)与无氧环境(充氮)条件下苯酚降解程度的对比, 考察气体环境有无影响。实验结果(表 1)表明, 锰钾矿降解苯酚不仅在氧气环境下进行反应, 而且在氮气环境下也照常进行, 充分说明氧气没有参加反应。

### 2.3 降解时间的测定

实验条件: 160~200 目矿样 0.500 g, 50 mL 苯酚废水, 反应 pH 值为 2.10, 反应温度为 25℃, 振速为 200 r/min, 分别于不同反应时间取样测定苯酚浓度, 实验结果见图 2a。因苯酚降解中间产物对苯醌的干扰, 240~265nm 之间的基线向

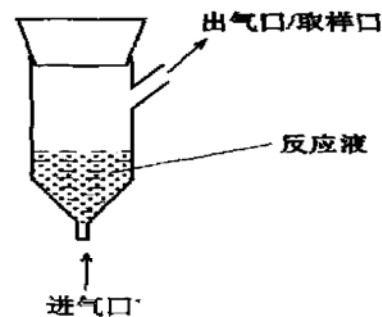


图 1 通气反应装置

Fig. 1 Aerated reaction device

上漂移, 使得当苯酚实际浓度已接近于零, 但吸光度值却不为零(McBride, 1989)。由于对苯醌被继续深度降解, 静置 12 h 后, “漂移”消失, 270nm 处的吸收值也趋于零。故此, 本实验

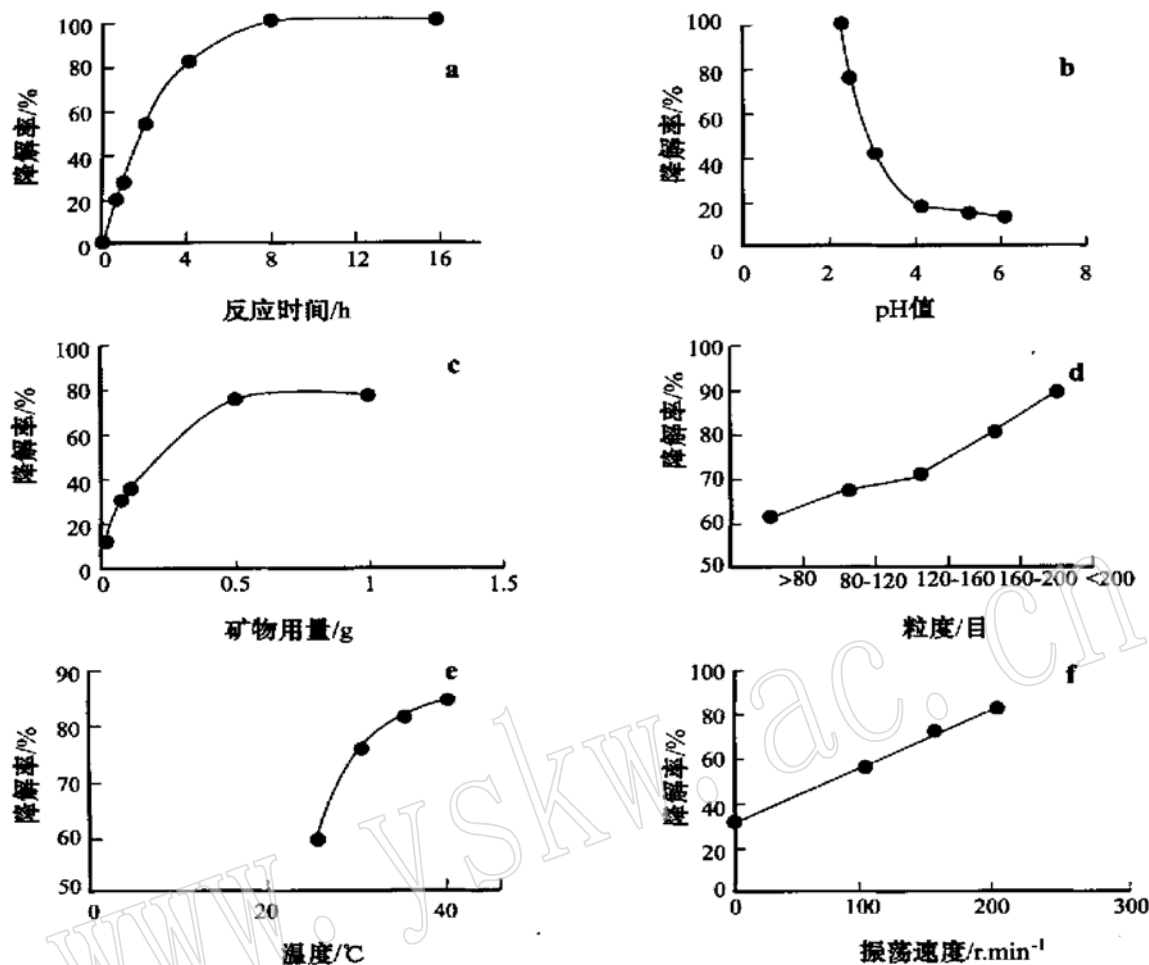


图2 苯酚降解率与各种因素的关系

Fig. 2 Relationships between factors and degradation rate of phenol

做了基线校正处理。实验结果表明,苯酚的降解率随着反应时间的延长逐渐增大,反应4h之后,反应速度变慢,8h后苯酚完全降解。可能的原因有两方面:一是因为酸度减小是制约反应速度的重要因素(见下文),随着苯酚降解率的增大,反应溶液酸度减小,反应速度变小;另一方面,随着苯酚的降解,被还原的  $Mn^{2+}$  浓度增大,锰(IV)的还原电位降低,从而影响反应速度。

#### 2.4 介质酸度的影响

实验条件: 160~200目锰钾矿 0.500 g, 100 mg/L 苯酚废水 50 mL, 反应温度为 21 °C, 振速 190 r/min, 反应时间为 16 h, 不同 pH 值条件下的实验结果见图 2b。由图可知,苯酚降解率随酸度的增大而增大,当  $pH > 4$  时,苯酚降解很慢,受 pH 值影响不大;当  $pH < 4$  时,反应酸度微小的改变对苯酚降解率影响很大。可见,反应酸度是影响苯酚降解率的主要因素。本实验将反应酸度控制在  $pH = 2.1 \sim 2.5$ 。

#### 2.5 共存离子的影响

实验条件: 0.500 g 锰钾矿, 100 mg/L 的苯酚废水 50 mL,  $pH = 2.4$ , 反应温度为 25 °C, 振速 190 r/min, 分别在 0.01

mol/L 的氯化钙、氯化钠、磷酸钠、醋酸钠等介质中反应 8 h, 与硝酸介质反应结果相比较,测得降解率相应为 77.45%、78.09%、41.88%、71.65%, 较不加电解质的 79.5% 有不同程度的降低。这表明,氯化钙、氯化钠基本上不干扰苯酚的降解,磷酸钠、醋酸钠的加入导致苯酚降解率的降低。因为磷酸根、醋酸根是弱酸根,结合了一定量的氢离子,使反应溶液酸度减小,从而减小反应速率。但随着反应的进行,氢离子被逐渐消耗,被弱酸根结合的氢离子又会被逐渐释放出来参加苯酚的降解反应,使得整个反应过程的速率趋于某一常数。如果先加入等量的电解质,后调节相同 pH 值,磷酸根、醋酸根吸纳了大量的氢离子,苯酚降解率反而高于其他反应介质的苯酚降解率。

#### 2.6 矿物用量的影响

实验条件: 100 mg/L 的苯酚废水 50 mL,  $pH = 2.5$ , 反应温度为 21 °C, 振速 190 r/min, 反应时间为 8 h。160~200目矿物用量分别为 0.010 g、0.050 g、0.100 g、0.500 g、1.000 g 时实验结果见图 2c。由图可知,随着矿物用量的增加,苯酚降解率增大,但当矿物用量大于 0.5 g 以后,降解率趋于定

值。本实验将矿物用量选定为 0.5 g。

## 2.7 矿物粒度的影响

实验条件: 0.500 g 锰钾矿, 100 mg/L 的苯酚废水 50 mL, pH=2.4, 反应温度为 25 °C, 振速 190 r/min, 矿物粒度分别为 > 80 目、80~120 目、120~160 目、160~200 目、< 200 目。实验结果(图 2d)表明: 苯酚降解率随矿物粒径的减小而增大, 粒径小于 120~160 目之后增大趋势更大, 呈直线上升。这是因为锰钾矿粒径越小, 矿物比表面积越大, 化学活性位就越多, 反应率增大。

## 2.8 反应温度的影响

实验条件: 160~200 目矿样 0.500 g, 100 mg/L 的苯酚废水 50 mL, pH=2.4, 振荡速度为 200 r/min, 反应时间为 4 h。反应温度分别为 25、30、35、40 °C。实验在具磨塞口锥形瓶中进行, 且同批实验带有不加矿样的苯酚空白实验作对照, 结果显示苯酚挥发性不影响实验结果, 温度的升高有利于苯酚的降解(图 2e)。25 °C 到 30 °C 之间增大的程度最大, 30 °C 之后增幅逐渐减小, 也就是说, 反应温度在 30 °C 是最佳条件。苯酚为挥发性有机物, 反应温度过高, 苯酚会挥发到大气中。因此, 本实验所选反应温度同室内温度(20~25 °C)。

## 2.9 振荡速度的影响

实验条件: 160~200 目矿样 0.500 g, 100 mg/L 的苯酚废水 50 mL, pH=2.2, 反应温度为 25 °C, 反应时间为 4 h。改变振荡速度的实验结果见图 2f。实验表明, 虽然静置时反应仍可进行, 但苯酚降解率随振荡速度的增大呈直线上升, 这是因为该反应发生在矿物表面, 溶液的振动可以增大矿物和苯酚的接触几率。

## 3 样品的再利用

随着反应的发生, 锰钾矿表面的活性位可能被逐渐修复, 反应活性逐渐降低, 降解苯酚的速度逐渐减小, 但随着时间的延长, 苯酚最终仍能被完全降解。就锰钾矿失活情况又做了如下实验: 0.500 g 回收的锰钾矿矿样, 100 mg/L 苯酚废水 50 mL, pH=2.2, 反应温度为 25 °C, 振荡速度 200 r/min, 反应时间为 4 h。回收利用矿样的处理方法: 对反应混合液进行振荡反应, 直至苯酚完全被降解, 将反应后的含锰钾矿溶液进行过滤, 用离子水清洗样品, 经 40 °C 烘干后重复利用。实验结果(表 2)表明, 随锰钾矿重复利用次数的增多, 锰钾矿活性逐渐降低, 反应速度减小。但随反应时间的延长, 苯酚仍可以被完全降解。

表 2 锰钾矿失活情况

Table 2 Deactivation of cryptomelane

矿样利用次数	1	2	3
反应后浓度/mg·L <sup>-1</sup>	24.88	35.91	51.99
降解率/%	75.12	64.09	48.01

又按照实验条件: 160~200 目锰钾矿 0.500 g, 100 mg/L 苯酚废水 50 mL, 反应溶液 pH 值为 2.42, 振速 190 r/min, 温度为 25 °C, 反应完全后, 测溶液中的锰离子浓度, 实验结果(表 3)说明锰钾矿降解苯酚的同时伴随着等摩尔量的锰的溶出。调节溶液呈碱性, 使溶解锰以二氧化锰形式沉降, 沉降的二氧化锰又可以用作降解苯酚的氧化剂。

表 3 溶出锰的浓度与苯酚降解的关系

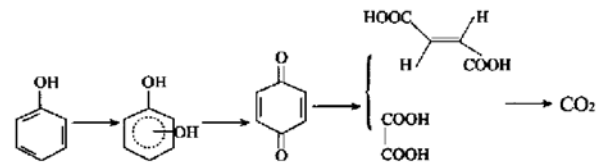
Table 3 Relationship between concentration of Mn<sup>2+</sup> and degradation of phenol

	降解实验	空白实验
初始苯酚浓度/mg·L <sup>-1</sup>	100	0
反应后苯酚浓度/mg·L <sup>-1</sup>	4.34	0
溶出锰浓度/mg·L <sup>-1</sup>	53.94	23.34

## 4 降解机理初探

锰钾矿具有孔径为 0.46 nm × 0.46 nm 的孔道结构, 具有强的吸附性, 苯酚是否会被锰钾矿吸附于孔道中, 苯酚分子直径的大小是进入孔道与否的先决因素。根据苯酚分子结构和化学键键长计算出苯酚分子直径大于 0.6 nm, 所以苯酚不可能进入孔道内。

锰钾矿中含有不同价态的锰(高翔等, 2001), 其中锰(IV)在一定条件下具有氧化性。因锰钾矿表面存在大量羟基(高翔, 2002)或具有氧缺位, 苯酚被吸附于锰钾矿表面, 在矿物表面发生氧化还原反应, 锰(IV)被还原溶解, 苯酚被氧化降解。综合前人关于苯酚氧化研究成果(介雯等, 1991; McBride, 1989; Okamoto *et al.*, 1985; 王怡中等, 1995), 苯酚被氧化降解的过程示意如下:



这一降解过程与实验现象较为吻合: 在紫外光谱上对苯醌特征峰 254 nm 处出现一肩峰, 且随降解反应时间的延长肩峰又逐渐消失。反应溶液颜色也由反应前的无色(苯酚的颜色)到出现黄色(对苯醌的颜色), 最后黄色又消失, 表明已充分降解。因此, 锰钾矿降解苯酚的实质是苯酚被氧化所致, 属于深度降解。

## 5 结论

(1) 160~200 目锰钾矿用量为 0.5 g, 反应 pH 值为 2.1, 反应温度为 25 °C, 振荡速度为 200 r/min, 反应 8h, 对初始浓

度为 100 mg/L 的苯酚废水的降解率基本上达到 100%。

(2) 光照与氧气环境对锰钾矿氧化降解苯酚的反应没有影响,而介质 pH 值、样品用量与粒径大小、反应温度、振荡速度、共存电解质等对苯酚降解反应有明显影响。其中,反应溶液酸度越大,反应进行得越快;样品用量越多、粒径越小,越有利于降解反应;反应温度升高与振荡速度增大也有利于降解反应的进行;共存电解质氯化钠、氯化钙不影响降解反应,而磷酸钠与醋酸钠的存在则不利于降解反应。

(3) 锰钾矿重复利用后活性有所降低,反应速度有所下降,但随反应时间的增加,苯酚仍然能被完全降解。苯酚被锰钾矿降解反应的实质,初步推断为锰钾矿氧化降解作用。

(4) 作为环境矿物材料,锰钾矿可以有效地降解苯酚废水,拓展了天然锰钾矿开发应用前景,并为处理苯酚废水增加了一种新方法。

## References

- Gao Xiang. The Study of Characteristics of Mineralogy and Environmental Properties for Natural Cryptomelane[D]. Beijing: Peking University (in Chinese).
- Gao Xiang, Lu Anhuai, Qin Shan, *et al.* 2001. A study of crystal structural characteristics and environmental properties of natural Cryptomelane [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 477~483 (in Chinese with English abstract).
- Jie Wen, Liu Jianrong, Xu Huiping. 1991. Catalytic air oxidation of phenol in aqueous solution[J]. *Technology of Water Treatment*, 17(3): 179~186 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2000. Development of properties of mineralogy from resource to environmental[J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 245~251 (in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: Natural self-purification of inorganic minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~381 (in Chinese with English abstract).
- McBride M B. 1989. Oxidation of dihydroxybenzenes in aerated aqueous suspension of birnessite [J]. *Clays and Clay Minerals*, 37(4): 341~347.
- Okamoto K, Yamamoto Y, Tanaka H, *et al.* 1985. Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO<sub>2</sub> powder [J]. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 58(7): 2 015~ 2 022.

- Standard of China Environmental Protection. 2001. Analytical Methods of Water Quality[M]. Beijing: China Standard Publishing Company.
- Stone A T. 1987. Reductive dissolution of manganese(III/IV) oxides by substituted phenols[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 21(10): 979~988.
- Ukrainczyk K L and McBride M B. 1992. Oxidation of phenol in acidic aqueous suspension of manganese oxides[J]. *Clays and Clay Minerals*, 40(2): 157~166.
- Wang Yizhong, Hu Chun, Tong Hongxiao. 1995. Photocatalytic oxidation of phenol on TiO<sub>2</sub> particle: 1. Products distribution and reaction pathway[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 15(4): 472~479 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yahui, Luan Helin, Yao Wen, *et al.* 1997. Research and verification on reduction leaching mechanism of ocean manganese nodules with aniline or phenol[J]. *Mining & Metallurgy*, 6(1): 51~59 (in Chinese).
- Zheng Hong, Tang Hongxiao. 1999. Adsorption and degradation of phenol on natural manganese ore surfaces[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 19(6): 619~624 (in Chinese with English abstract).

## 附中文参考文献

- 高翔. 2002. 天然锰钾矿矿物学特征研究及其环境属性初探[D]. 北京大学.
- 高翔, 鲁安怀, 秦善, 等. 2001. 天然隐钾锰矿晶体化学特征及其环境属性[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 477~483.
- 介雯, 刘建荣, 许慧平. 1991. 水中酚的催化空气氧化研究[J]. *水处理技术*, 17(3): 179~186.
- 鲁安怀. 2000. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展[J]. *高校地质学报*, 6(2): 245~251.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能[J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~381.
- 王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 1995. 在 TiO<sub>2</sub> 催化剂上苯酚光催化反应研究: I 降解产物分布及反应途径[J]. *环境科学学报*, 15(4): 472~479.
- 张亚辉, 栾和林, 姚文, 等. 1997. 苯酚或苯胺还原浸出大洋锰结核的机理研究与验证[J]. *矿冶*, 6(1): 51~59.
- 郑红, 汤鸿霄. 1999. 天然矿物锰矿砂对苯酚的界面吸附与降解研究[J]. *环境科学学报*, 19(6): 619~624.
- 中国环境保护汇编: 水质分析方法[M]. 2001. 北京: 中国标准出版社.