

文章编号: 1000-6524(2003)04-0365-04

# 天然锰钾矿氧化降解水体中苯酚机理研究

李改云<sup>1</sup>, 鲁安怀<sup>2</sup>, 饶竹<sup>3</sup>

(1. 北京市恒聚油田化学剂有限公司, 北京 101109; 2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;  
3. 国家地质实验测试中心, 北京 100037)

**摘要:** 根据锰的溶出、氧气不参与反应、酸度是影响苯酚降解的主要因素等实验结果, 推测天然锰钾矿与苯酚的作用机制。研究表明: 反应 8 h, 总有机碳去除率达 88.7%; 锰钾矿在硝酸存在时产生的氧自由基与苯酚发生氧化还原反应, 使苯酚降解。根据检出的对苯醌、联苯二酚、2-羟基苯并呋喃等中间物质推测出苯酚降解的反应途径。

**关键词:** 天然锰钾矿; 苯酚废水; 氧化产物; 作用机制; 反应途径

中图分类号: X703.1; P578.4

文献标识码: A

## Mechanism of oxidation and degradation of phenol in water by natural cryptomelane

LI Gaiyun<sup>1</sup>, LU Anhuai<sup>2</sup> and Rao Zhu<sup>3</sup>

(1. Beijing Hengju Oilfield Chemical Agent Co. Ltd., Beijing 101109, China; 2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 3. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China)

**Abstract:** In order to confirm that products of phenol degradation by natural cryptomelane are innocuous, the authors conducted qualitative analysis of organic products and determined TOC of solution, thus detecting the oxidation routes of phenol. The oxidation mechanism of phenol is inferred on the basis of some experimental phenomena. The results are as follows: first, TOC can be reduced by 88.7% after the oxidation of phenol wastewater for eight hours; second, oxygen in Mn(IV)-O bond in cryptomelane changes into O<sup>•</sup> after it donates two electrons to Mn(IV), and then O<sup>•</sup> oxidizes phenol and its resultants are adsorbed on minerals. Some important intermediates detected in GC-MS experiments are p-benzoquinone, 2-benzofuranol and 4,4'-dio1,1'-biphenyl, and the reaction routes of phenol oxidation are deduced by these intermediates.

**Key words:** natural cryptomelane; phenol wastewater; oxidation resultants; mechanism; reaction routes

随着人们对环境问题认识的不断提高, 对各种有机废水处理技术的要求已不仅仅满足于原始物的去除, 反应中间及最终产物的鉴定日趋重要。目前, 国内外对苯酚的氧化降解研究已有很多(Okamoto *et al.*, 1985; Stone, 1987; 介雯等, 1991; Ukrainczyk *et al.*, 1992; 王怡中等, 1995)。笔者曾利用天然锰钾矿来氧化降解水体中苯酚, 实验结果表明, 溶液酸度、反应温度、矿物粒度、共存电解质等是影响苯酚去除率的主要因素(李改云等, 2003)。但因苯酚的降解产物较多, 组成复杂, 很难完成全组分分析, 其反应机理的研究尚不完善。因此, 中间物质的鉴定有助于揭示和完善反应机理、认识苯酚氧化降解的途径, 从而有效地控制反应进程。本文在李改云等(2003)实验研究的基础上, 通过苯酚氧化反应中间物质的鉴

定, 进一步完善苯酚氧化反应的途径, 并根据实验结果推测苯酚与锰钾矿的作用机制。

## 1 实验方法

样品经 EPMA 和 XRD 分析为以含钾为特征的单斜晶系锰钾矿。AFM 对其粒径分析表明, 呈隐晶质集合体的锰钾矿中普遍存在纳米微粒, 其粒径分布在 5~100 nm 之间。TEM 观察表明, 该锰钾矿中存在一维针状纳米晶微粒(高翔, 2002)。

主要试剂有二氯甲烷(色谱纯)、10 mg·L<sup>-1</sup>苯酚-12.5 mg·L<sup>-1</sup>对苯醌混合标准溶液。分析仪器有 TOC\_5000ASHL

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-09-29

基金项目: 国家重大基础研究前期研究专项资助项目(2001CCA02400); 国家自然科学基金资助项目(49972017)

作者简介: 李改云(1966-), 女, 硕士, 环境分析化学工程师, 电话: 010-61594913, E-mail: xiaoyun2000@ccermail.net。

MADZU 非色散红外吸收 TOC 分析仪、FISONS MD800\_GC8000 Series 气质联用仪。苯酚降解方法见李改云等 (2003)。

取不同降解时间后的滤液、同底空白溶液、 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苯酚- $12.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  对苯醌混合标准溶液各 40 mL, 分别放入不同的 100 mL 分液漏斗中, 加入 1 g 氯化钠和 5 mL 二氯甲烷振荡萃取 5 min, 静置 5 min, 有机相放入 25 mL K·D 浓缩瓶中, 5 mL 二氯甲烷重萃取无机相一次, 合并有机相, 在 40 °C 条件下用氮气吹扫至 0.5 mL 定容, 用 0.2 g 无水硫酸钠脱水, 于 GC\_MS 测定产物的成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 锰钾矿对苯酚吸附效应的排除

天然锰钾矿晶体结构中因具有 0.46 nm 的大直径孔道及其表面具有丰富的羟基而具有很好的孔道效应和表面吸附作用(高翔等, 2001)。为排除锰钾矿的吸附效应, 将处理过苯酚废水的锰钾矿过滤后经离子水冲洗多次、自然晾干, 然后进行红外分析, IR 图(略)中无苯酚特征吸附峰出现, 说明苯酚降解后锰钾矿中不含苯酚, 苯酚的去除并非是锰钾矿吸附所致。

### 2.2 反应过程中总有机碳含量的变化

总有机碳(TOC)是以碳的数量表示有机污染物的量, 包括水体中所有有机质的含碳量, 是评价水体中需氧有机污染物的一个综合指标。由于降解后废水中的产物组成比较复杂, 含量相对低, 除二氧化碳外, 多为碳水化合物, 现有技术难以分别测定各种产物的含量, 而总有机碳可以衡量天然锰钾矿降解苯酚废水的氧化程度, 判断苯酚无机化程度。

降解实验取 0.5 g 粒度为 160~200 目的锰钾矿, 苯酚初始浓度 100 mg/L, pH 值为 2.1, 反应温度 25 °C, 振荡速度 190 r/min, 分别测定反应 0.2.4.8.16 h 后降解溶液的总有机碳值。实验结果(表 1)表明: ①苯酚废水中的 TOC 随降解时间延长逐渐减少。反应 8 h TOC 降低 88.7%, 8 h 之后变化不大, 说明 88.7% 的苯酚已转化为二氧化碳, 溶液中还存在 11.3% 的有机物, GC\_MS 检出的苯酚氧化产物含量很低, 总有机碳含量不超过反应前的 11.3%。②有机碳的降解主要是在反应前期。反应后期 TOC 之所以下降较慢, 可能是因为酸度降低影响有机物继续氧化分解。

表 1 总有机碳随反应时间的变化

Table 1 Relationship between TOC and reaction time

t/h	0	2	4	8	16
$\rho_{\text{TOC}}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	72.78	54.55	29.00	8.22	4.23
TOC 去除率/%	0	25.05	60.15	88.71	94.19

仪器条件: 总碳燃烧管温度为 670 °C, 低温反应管温度为 160 °C, 载气流量为 150 mL/min, 进样体积为 250  $\mu\text{L}$ 。

### 2.3 苯酚氧化产物鉴定结果

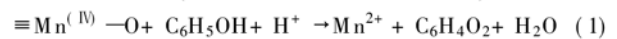
利用 0.5 g 160~200 目锰钾矿降解  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的苯酚废水, 反应溶液 pH 值=2.2, 温度 25 °C, 振荡速度 200 r/min, 分别反应 8 h 和 24 h, 反应后有机产物用二氯甲烷萃取, 利用 GC\_MS 鉴定降解后废水中的氧化产物。苯酚剩余量和对苯醌的生成量分析结果见表 2, 苯酚降解产物或中间物质的定性测定结果见表 3。表 2 显示, 降解 8 h 之后仍残留有  $9.01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苯酚, 24 h 之后苯酚低于  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 达到苯酚废水排放标准。反应 8 h 之后, 有  $2.64 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的对苯醌生成, 但生成量与被氧化的苯酚量相比要少得多, 说明苯酚氧化后除生成对苯醌之外, 还生成其他物质。

由表 3 可见, 所有产物的浓度均随反应时间延长而逐渐减小或消失, 说明苯酚氧化产物在锰钾矿存在下均可被继续氧化为其他物质。1~4 号物质通过随机 NIST 标准谱图库检索加以准确定性, 5~8 号物质谱图库未能给出确切的定性结果, 但根据质谱图并结合已鉴定出的产物和苯酚可能形成的氧化物, 对这 4 种物质可做出较合理推测(陈耀祖等, 2001)。

### 2.4 氧化降解苯酚机理分析

#### (1) 锰钾矿的表面作用机制

用 160~200 目锰钾矿 0.5 g 降解  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  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 8 h 后, 测反应后溶液中锰离子浓度、反应前后 pH 值及苯酚浓度。实验结果(表 4)表明, 随着降解反应进行, 苯酚浓度减小, 锰有一定的溶出, 并伴随有酸的消耗。酸性空白溶液中也有一定量锰的溶出和酸的消耗。据此可写出苯酚与锰钾矿的多相反应式(苯酚氧化产物以对苯醌为例):



二氧化锰与酸作用, 4 价锰获得电子被还原为 2 价锰, 二氧化锰中的氧失去电子生成氧气。在空白溶液中, 锰的溶出主要是因为锰钾矿作为锰氧化物的一员在酸性条件下发生自身

表 2 苯酚及其降解产物对苯醌的 GC\_MS 分析结果

Table 2 Analytical results of phenol and p-benzoquinone by GC\_MS

测定项目	空白(反应 24h)		样品(反应 8h)		样品(反应 24h)	
	峰面积	$\rho/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	峰面积	$\rho/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	峰面积	$\rho/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
苯酚	0	0.00	82 680 920	9.01	2 920 492	0.32
对苯醌	0	0.00	23 453 724	2.64	19 687 324	2.22

仪器条件: 气相色谱柱型号 J&W DB\_1 60mX0.32mm id, 膜厚 0.25  $\mu\text{m}$ ; 初始温度 60 °C, 以 10 °C/min 升至 300 °C; 气化室温度 260 °C, 不分流进样; 全扫描, 扫描范围为 35~500 m/z, 延迟时间 0.50 min, 电子轰击能量 70 eV, 接口温度 260 °C, 离子源温度 210 °C。

表 3 苯酚氧化产物或中间物质的定性分析结果  
Table 3 Qualitative analyses of oxidation products of phenol

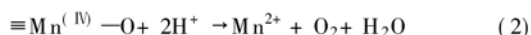
序号	保留时间/min	特征离子的 m/z 值	反应时间/h	峰面积积分	产物名称
1	5.340	108	8	23 453 724	对苯醌(p_benzoquinone)
			24	19 687 324	
2	16.128	139	8	2 470 264	2_硝基苯酚(phenol_2_nitro_)
			24	2 228 089	
3	28.093	184	8	6 942 477	2_羟基_二苯并呋喃(2_dibenzofuranol)
			24	3 749 860	
4	29.693	186	8	3 547 902	4,4'_二羟基_1,1'_联二苯酚 (1,1'_biphenyl_4,4'_diol)
			24	0	
5	29.955	430	8	328 980	在苯环上与长脂肪链成醚的甲氧基_二苯并呋喃
			24	0	
6	25.805	200	8	34 577 244	1,2_二羟基_二苯并呋喃(dibenzo[ b, d] furan_1, 2_diol)
			24	17 950 538	
7	26.880	202	8	23 293 352	3,4,4'_三羟基_1,1'_联二苯酚 (1,1'_biphenyl_3,4,4'_triol)
			24	17 398 586	
8	29.130	200	8	19 871 552	3_羟基_苯酚合苯醌[3_hydroxy_1,1'_bi(cyclohexa_2,5_ dien_1_ylidene)_4,4'_dione]
			24	0	

仪器条件同表 2。

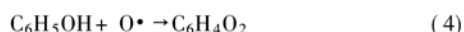
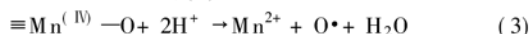
表 4 反应前后 pH 值、苯酚的变化与锰的溶出  
Table 4 Variations of pH values as well as concentrations of phenol and Mn<sup>2+</sup> before and after reactions

实验条件	反应前			反应后		
	苯酚/mg·L <sup>-1</sup>	pH 值	[Mn <sup>2+</sup> ]/mg·L <sup>-1</sup>	苯酚/mg·L <sup>-1</sup>	pH 值	[Mn <sup>2+</sup> ]/mg·L <sup>-1</sup>
降解实验	100.00	2.42	< 2.00	20.50	3.80	50.12
空白实验	0.00	2.42	< 2.00	0.36	2.84	23.34

氧化还原反应,锰钾矿中的 4 价锰获得电子被还原为 2 价锰,氧失去电子生成氧气,反应式如下:



笔者认为,锰氧化物在硝酸作用下,4 价锰获得 2 个电子生成 2 价锰被溶出,与 4 价锰成键的氧失去电子成为氧化性很强的氧原子——氧自由基,当矿物表面不存在还原性物质时,氧自由基之间相互结合生成氧气;当矿物表面吸附有还原性物质时,氧自由基首先与还原性物质发生氧化还原作用,使吸附在矿物表面的还原性物质被氧化。还原性有机物苯酚在水溶液中部分被电离为苯氧负离子,而锰钾矿表面由于氧缺位而荷正电。因此,苯氧负离子易于吸附于锰钾矿表面与锰钾矿发生氧化还原作用。由此,(1) 式可分解为以下两步:



由此得知,空白溶液中锰的溶出完全是酸溶所致,有机物反应体系中锰的溶出是由于锰钾矿和有机物发生氧化还原反应的结果。(3)和(4)式这一假设从理论上证明酸度是影响有机物降解率的主要因素,同样说明锰钾矿是氧化反应体系的受电子体,有机物氧化过程中需要的氧来自锰钾矿而不是空气,这与氧气不影响苯酚去除率的实验结果相吻合。

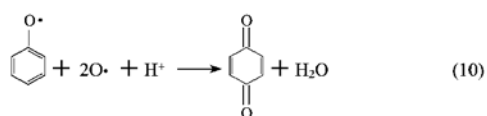
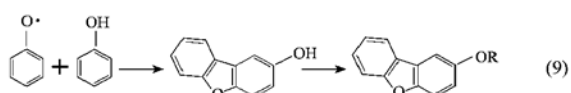
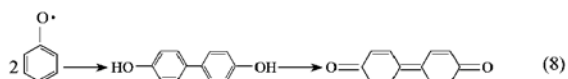
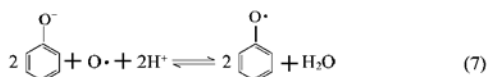
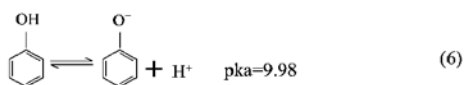
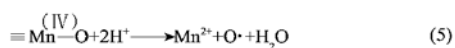
#### (2) 锰钾矿降解苯酚的反应机理

苯酚降解后形成的有机产物或中间物质有对苯醌、2\_硝

基苯酚、2\_羟基\_二苯并呋喃、在苯环上与长脂肪链成醚的甲氧基\_二苯并呋喃物质、4,4'\_二羟基\_1,1'\_联二苯酚及其羟基生物体的氧化产物 3\_羟基\_苯酚合苯醌等。

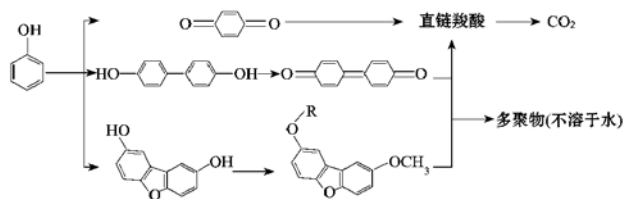
2\_硝基苯酚的检出可能是硝酸与苯酚发生取代反应的结果,是否有利于苯酚降解反应还有待于进一步研究,但它的检出为苯酚降解反应的深入研究提供了重要的实验依据。2\_羟基\_二苯并呋喃是苯酚分子之间在锰钾矿的氧化作用下形成的二聚物,在文献中未见相关报道,属首次检出的苯酚降解产物,它的检出为完善苯酚降解途径提供重要的实验依据。4,4'\_二羟基\_1,1'\_联二苯酚作为苯酚的氧化产物已有文献报道(Stone, 1987),其进一步氧化产物苯酚合苯醌也有报道(Ukrainczyk *et al.*, 1992),本实验检出的 3\_羟基\_苯酚合苯醌与 Ukrainczyk 的报道是一致的。

由生成产物可知,苯酚不仅被氧化为对苯醌,而且生成了二聚物,从不同反应时间各种产物的峰面积大小可确定它们均不稳定,随反应时间延长逐渐消失。对苯醌浓度逐渐变小可能是因为它继续氧化分解为小分子羧酸和二氧化碳(Okamoto *et al.*, 1985; 介雯等, 1991; 王怡中等, 1995)。二聚物的消失有两种可能:它被氧化分解或生成不溶于水的高聚物(Ukrainczyk *et al.*, 1992)。Stone(1987)对锰氧化物氧化苯酚的机理曾做过较为完整的阐述,本文在其基础上提出了更加完善的对苯醌、二聚物的形成机理,用下式说明:



由(6)~(9)式可知,当苯酚浓度增大时,苯氧自由基浓度和相互碰撞的几率增大,有利于生成聚合物,反之,易生成对苯醌。由(10)式可知,酸度增大有利于对苯醌的形成,苯氧自由基生成对苯醌后,溶液中苯氧自由基浓度减小,从而抑制聚合物的生成。所以,苯酚浓度较小、酸度较大时,有利于对苯醌的生成,反之,有利于聚合物的生成。由此可见,为了控制苯酚降解反应尽量少的产生聚合物,应该在反应初始增大反应酸度或在反应过程中保持  $\text{pH} < 4$ 。同时,酸度影响实验也表明,酸度越大苯酚降解越快。

据实验检出的中间产物,结合现有相关文献报道(Okamoto *et al.*, 1985; Stone, 1987; 介雯等, 1991; Ukrainczyk *et al.*, 1992; 王怡中等, 1995),可初步推断天然锰钾矿在硝酸介质中氧化降解苯酚的反应途径为:



苯酚降解产物中有复杂聚合物生成,似乎降解效果不是很好,但从总有机碳实验结果可知,反应8 h之后总有机碳已降低88.7%,只有11.3%的有机碳以苯酚、聚合物、对苯醌、羧酸等物质存在。其中,聚合物多为不稳定物质,具有较高的还原电位,随着反应时间的延长能继续被锰钾矿降解或生成难溶于水的高聚物。

### 3 结论

(1) 降解实验中,  $\text{pH} = 2.1$ , 温度  $25^\circ\text{C}$ , 转速  $190 \text{ r/min}$ ,  $160 \sim 200$  目矿样  $0.500 \text{ g}$  作用于  $50 \text{ mL } 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  苯酚废水, 8 h后总有机碳去除率达88.7%。

(2) 锰钾矿与苯酚表面作用机制为: 锰钾矿在硝酸的作用下发生自身氧化还原反应, 4价锰获得两个电子生成2价

锰被溶出, 与4价锰成键的氧失去电子成为氧化性很强的氧原子——氧自由基, 氧自由基与吸附在锰钾矿表面的苯酚发生氧化还原作用。

(3) 根据检出的苯酚氧化产物得出苯酚氧化降解途径: 苯酚氧化降解过程中不仅生成了对苯醌, 而且生成了联二苯酚和苯并呋喃类中间物质, 在锰钾矿的作用下或者开环断链生成二氧化碳或者生成不溶于水的高聚物。

### References

- Chen Yaozu and Tu Yaping. 2001. Organic Compound Mass Spectrometry Principle and Application[M]. Beijing: Science and Technology Publishing Company (in Chinese).
- Gao Xiang. 2002. The study of characteristics of mineralogy and environmental properties for natural cryptomelane[D]. Peking University (in Chinese with English abstract).
- 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 and Xu Huiping. 1991. Catalytic air oxidation of phenol in aqueous solution[J]. Technology of Water Treatment, 17(3): 179~186 (in Chinese).
- Li Gaiyun, Lu Anhuai, Gao Xiang, *et al.* 2003. Investigation of oxidation of phenol in water by naturally occurring cryptomelane[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(2): 162~166 (in Chinese with English abstract).
- Okamoto K, Yamamoto Y and Tanaka H. 1985. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over  $\text{TiO}_2$  powder [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 58(7): 2015~2022.
- Stone A T. 1987. Reductive dissolution of manganese(III/IV) oxides by substituted phenols[J]. Environ. Sci. Technol, 21(10): 979~988.
- Ukrainczyk 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 and Tang Hongxiao. 1995. Photocatalytic oxidation of phenol on  $\text{TiO}_2$  prarticle: 1. Products distribution and peaction pathway[J]. Acta Scietiae Circumstantiae, 15(4): 472~479 (in Chinese).

### 附中文参考文献

- 陈耀祖, 涂亚平. 2001. 有机质谱原理及应用[M]. 北京: 科学技术出版社.
- 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. 天然锰钾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.
- 李改云, 鲁安怀, 高翔, 等. 2003. 天然锰钾矿氧化降解水体中的苯酚的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 22(2): 162~166.
- 王怡中, 胡春, 汤鸿霄. 1995. 在  $\text{TiO}_2$  催化剂上苯酚光催化反应研究: 1 降解产物分布及反应途径[J]. 环境科学学报, 15(4): 472~479.