

水溶液中新生态 MnO_2 对苯酚的氧化作用及机理研究

张立珠^{1,2}, 陈忠林², 马军², 余敏²

(1. 哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨 150001; 2. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

摘要: pH 是影响反应过程的重要因素, pH ≥ 4 的条件下, 新生态 MnO_2 与苯酚间主要发生吸附作用, 而在 pH < 4 时, 新生态 MnO_2 与苯酚间发生氧化还原反应. 本文主要研究 pH < 4 时新生态 MnO_2 与苯酚间的氧化还原反应机理, 并考察反应时间、温度及高价离子对苯酚去除率及溶解锰的影响. 结果表明, 时间对苯酚的去除率影响较大, 反应 10min 苯酚的去除率可达 60% 以上, 反应 70min 基本达到平衡, 苯酚的去除率可达 95% 左右, 溶解锰随反应时间变化不大. 苯酚的去除率随温度增加而增大, 但是变化幅度较小, 溶解锰随温度变化不大. 推测反应过程产生苯氧自由基及中间态氧化剂 Mn^{3+} . GC-MS 测定苯酚的氧化产物为对苯醌和联苯酚. 高价正离子 Al^{3+} 能促进苯酚的去除, 负离子 PO_4^{3-} 不利于苯酚的去除.

关键词: 新生态 MnO_2 ; 苯酚; 吸附; 氧化

中图分类号: X131.2; R123.6 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)05-0941-04

Study on Mechanism of Phenol Oxidized by Fresh Manganese Dioxide in Aqueous

ZHANG Li-zhu^{1,2}, CHEN Zhong-lin², MA Jun², YU Min²

(1. Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: pH is the key factor to affect reaction process. Adsorption and redox take place at pH ≥ 4 and pH < 4 , respectively. Free radical and Mn^{3+} was inferred to produce and participate in reaction at pH < 4 . The oxidizing products of phenol are *p*-benzoquinone and biphenol determined by GC-MS. The efficiency of phenol and soluble manganese as a function of time and temperature were examined at pH < 4 in order to test the mechanism inferred. Results show removal percents of phenol increase from 65% to 95% with time varied from 10min to 70min, but soluble manganese changes little. Removal percents of phenol increase with temperature also, but soluble manganese doesn't change. This means fresh manganese dioxide is not the only oxidant in aqueous and other oxidant, i. e. Mn^{3+} , appears during the reaction. High valence cation, i. e. Al^{3+} , promoted the removal percent of phenol while anion, i. e. PO_4^{3-} , decrease the efficiency of phenol.

Key words: fresh manganese dioxide; phenol; adsorption; oxidation

随着我国水体污染日趋严重, 常规水处理工艺很难达到饮用水标准, 因此发展了强化水处理工艺, 即在常规处理工艺基础上进行吸附、生物处理、预氧化或这些工艺的联合使用. 高锰酸钾作为一种预氧化剂因其具有高效、廉价、使用方便等优点得到了广泛的应用. 研究表明, 高锰酸钾具有除臭^[1]、降低水的浊度^[2]及强化混凝^[3]等作用. 高锰酸钾在水处理中的高效性不仅与其强氧化性有关, 而且与其中性条件下的还原产物新生态 MnO_2 有关, 近期的一些研究表明, 新生态 MnO_2 的存在促进了高锰酸钾的除污染效能^[4]. 但新生态 MnO_2 在高锰酸钾预氧化中所起的作用还需要深入研究, 新生态 MnO_2 与有机物间的反应机理有待进一步探索.

新生态 MnO_2 是指 KMnO_4 在中性及弱酸性条件下被还原形成的胶体 MnO_2 , 这种 MnO_2 颗粒细小, 比表面积大, 表面富含羟基. 它不但具有氧化性, 而且有很强的吸附能力. 利用 MnO_2 氧化去除废水中的 As(III)^[5]、Cr(III)^[6] 等已有所研究. 利用

MnO_2 的吸附作用去除水中的铀^[7]、焦磷酸^[8]等也有研究. Stone 等人研究了锰(III/IV)氧化物与对苯二酚^[9]及各种取代酚^[10, 11]的反应机理, 但仍处于探索阶段. 以新生态 MnO_2 作为水处理剂, 研究它与有机物间的反应机理者更少, 本文即在此基础上, 研究新生态 MnO_2 与苯酚的反应机理.

1 材料与方法

1.1 试剂

新生态 MnO_2 由 KMnO_4 与 MnSO_4 定量反应制成, 现用现制. 离子反应式为:



苯酚为重蒸苯酚. 其它试剂如不做特殊说明均为分析纯, 水为去离子水.

收稿日期: 2005-03-11; 修订日期: 2005-07-25

基金项目: 国家重点科技攻关项目(2002BA806B04); 哈尔滨市青年科学基金项目(2005AFQXJ053)

作者简介: 张立珠(1973~), 女, 讲师, 博士研究生. 主要研究方向为微污染饮用水处理.

1.2 试验过程

取新制备的新生态 MnO_2 200mg/L 置于带塞玻璃瓶中, 调节溶液的 pH (如不作特殊说明, 反应 pH 均为 3) 或调节其它影响因素, 加入 50mg/L 苯酚溶液, 置于振荡器上振荡 30min, 用 0.2 μm 醋酸纤维滤膜过滤, 取滤液进行测定。

1.3 滤液测定

(1) 紫外-可见光谱测定 滤液通过 TU-1800UV 扫描仪进行光谱扫描, 通过有无新吸收峰初步判断是否发生氧化还原反应。

(2) 苯酚氧化产物的确定 对反应后的滤液用纯苯溶液萃取, 对萃取液、纯苯溶液、纯苯酚萃取液用 GC-MS/QP50A 型色-质联用仪测定, 对比检测结果确定苯酚的氧化产物。

(3) 溶解锰的测定 通过原子吸收光谱(AAS)测定, 新生态 MnO_2 在水中的溶解度很小, 新生态 MnO_2 与苯酚反应后滤液中的溶解锰主要来源于新生态 MnO_2 的还原反应, 通过溶解锰的测定, 可以判断氧化还原反应的发生及氧化还原反应的程度。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 时反应后滤液的紫外-可见光谱

pH 为 2~8, 新生态 MnO_2 与苯酚反应后的紫外-可见光谱扫描曲线如图 1 所示。

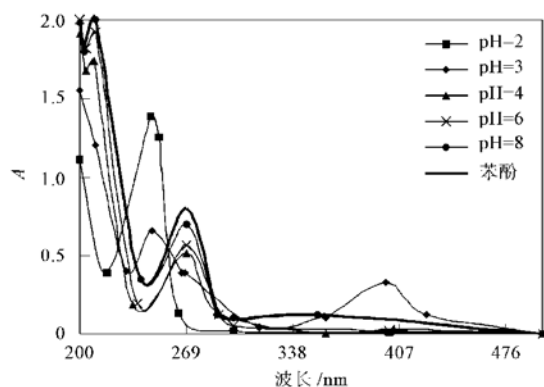


图 1 不同 pH 时二氧化锰与苯酚作用后的波长扫描曲线

Fig. 1 Absorption spectrum of fresh MnO_2 reacted with phenol at different pH

由于 $\text{pH} \geq 4$ 时, 各滤液的扫描曲线形状相似, 因此只以 pH 为 4、6 和 8 时的曲线为代表。由图 1 可见, $\text{pH} \geq 4$ 时, 新生态 MnO_2 与苯酚反应后, 滤液的扫描曲线与纯苯酚溶液的扫描曲线形状相似, 而且吸收峰的高度随 pH 升高而降低, 说明新生态 MnO_2 与苯酚没有发生氧化还原反应, 苯酚主要通

过新生态 MnO_2 的吸附作用去除, 苯酚的去除率随 pH 升高而下降。pH 为 2 和 3 时, 新生态 MnO_2 与苯酚反应后, 曲线的形状发生改变。pH 2 时, 在 245nm 处产生吸收峰, pH 3 时, 分别在 245nm 和 398nm 处产生吸收峰, 说明 pH 为 2 和 3 时新生态 MnO_2 与苯酚发生了氧化还原反应, 新吸收峰的产生源于苯酚的氧化产物。通过扫描曲线与 GC-MS 测定结果对照, 得出 245nm 和 398nm 处产生吸收峰的物质分别为对苯醌和对-对'联苯酚。

2.2 时间对苯酚去除率及溶解锰的影响

时间对苯酚去除率的影响可以分为 3 个阶段, 即前 10min 内的快反应阶段, 苯酚去除率可达 60% 以上; 10~70min 较缓慢阶段, 苯酚的去除率可达到 95% 以上; 80~120min 慢反应阶段, 苯酚的去除率增加较少(见图 2)。

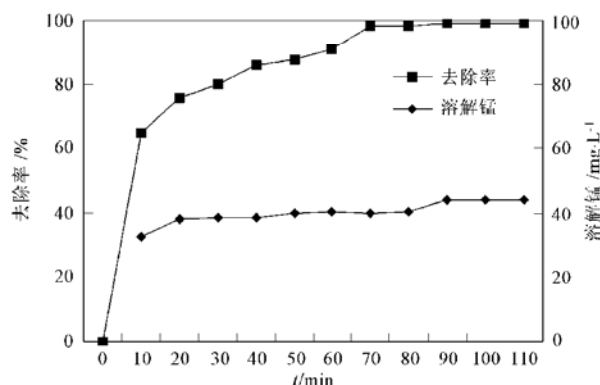


图 2 时间对苯酚去除率及溶解锰的影响

Fig. 2 Effect of time on removal percentage of phenol and manganese

时间对溶解锰的影响较小, 反应 20min 溶解锰已接近平衡。由于溶解锰主要来源于新生态 MnO_2 与苯酚发生的氧化还原反应, 因此若通过苯酚的去除率推断, 时间对溶解锰的影响也应该分为 3 个阶段。但是实际结果与推测不符, 推测是新生态 MnO_2 吸附苯酚后发生氧化还原反应, 新生态 MnO_2 被还原为 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} , 产生的 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 一部分进入溶液, 另一部分被吸附, 当新生态 MnO_2 的表面活性吸附位被 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 饱和后, 新生态 MnO_2 便不再与苯酚发生反应, 只有其表面吸附的 Mn^{3+} 和进入溶液的 Mn^{3+} 与苯酚反应。此时溶解锰主要来源于新生态 MnO_2 表面吸附的 Mn^{3+} 的还原反应, 因此溶解锰产生很少。但是苯酚可以被吸附的 Mn^{3+} 和进入溶液的 Mn^{3+} 氧化去除, 因此苯酚的去除率可以增加较多。

2.3 温度的影响

如图 3 所示,随着温度升高,苯酚的去除率增大,当温度升高到 70℃,苯酚的去除率可达 95% 以上。

溶解锰随温度变化不大.若由苯酚的去除率推测,随着温度升高,溶解锰含量应该线性增加,但事实并非如此,得到了与反应时间影响相同的规律.进一步证明了苯酚与新生态 MnO_2 反应过程中产生了 Mn^{3+} 。

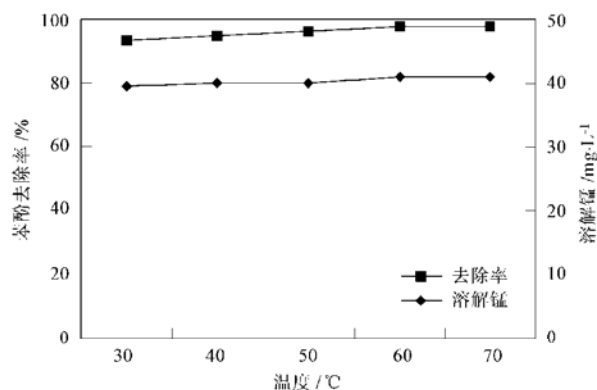


图 3 温度的影响

Fig. 3 Effect of temperature on removal percentage of phenol and manganese

2.4 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对苯酚去除率的影响

由图 4 可见,硫酸铝的加入促进了新生态 MnO_2 对苯酚的氧化去除,苯酚的去除率明显提高,最高可增加 20% 左右.一方面铝离子会吸附在新生态 MnO_2 表面,减少新生态 MnO_2 表面积,如本实验中加入 3.6 mg/L 硫酸铝,新生态 MnO_2 的比表面积由 165.8 m^2/g 减为 90.8 m^2/g ,这不利于苯酚的吸附.另一方面,铝离子会使新生态 MnO_2 ($\text{pH}_{\text{ZPC}} = 2.3$) 表面电荷发生改变,由负电荷变为正电荷^[12],

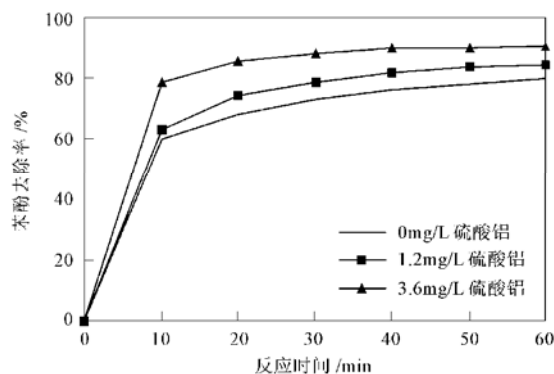


图 4 硫酸铝对苯酚去除率的影响

Fig. 4 Effect of aluminum sulfate on the removal percentage of phenol

有利于苯酚的吸附.从本实验结果可以看出,比表面积对新生态 MnO_2 吸附苯酚的影响不大,而新生态 MnO_2 表面电荷的改变对苯酚的吸附作用产生重要影响,与 Yao 的实验结果相同^[13].

Stone 在研究二氧化锰与有机物间的反应机理时曾指出有机物在氧化物表面的吸附是反应的控速步骤^[10],影响有机物在氧化物表面吸附的因素也将影响有机物的氧化速率和氧化程度.由于铝离子吸附促进了苯酚在新生态二氧化锰表面的吸附,因此也促进了苯酚的氧化.

2.5 磷酸钠对新生态 MnO_2 氧化性的影响

由图 5 可见,磷酸钠的加入降低了新生态 MnO_2 的除酚效能,随着磷酸根浓度增加,这种影响更加明显.磷酸根虽然使新生态 MnO_2 的比表面积增大,如本实验中,加入磷酸根离子后新生态 MnO_2 的比表面积为 186 m^2/g ,比纯二氧化锰的比表面积 165.8 m^2/g 大一些,但是没有促进苯酚的吸附,而由于磷酸根吸附在新生态 MnO_2 表面^[13],使新生态 MnO_2 表面带更多的负电荷,因此不利于苯酚在新生态 MnO_2 表面吸附及氧化,这进一步说明新生态 MnO_2 表面电荷对苯酚吸附的重要作用。

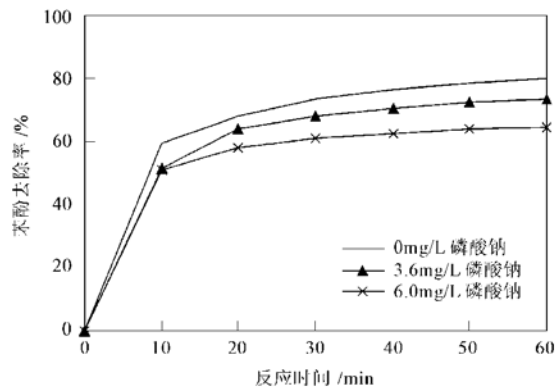


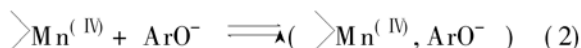
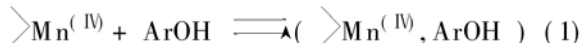
图 5 Na_3PO_4 对苯酚去除率的影响

Fig. 5 Effect of sodium phosphate on the removal percentage of phenol

3 机理探讨

通过以上分析,推测苯酚的氧化反应可能经历以下各步:

(1) 新生态 MnO_2 对苯酚及苯氧负离子的吸附

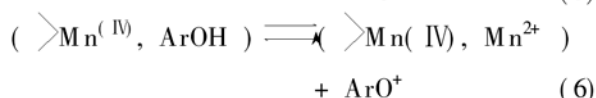
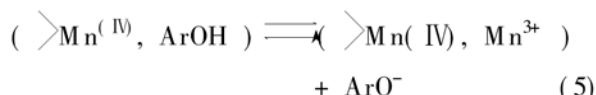
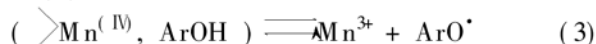


其中 $\text{>Mn}^{(\text{IV})}$ 代表新生态 MnO_2 的活性表面。

由于 MnO_2 的溶解度很小,因此新生态 MnO_2 与苯

酚间的反应为界面反应,苯酚首先在固体表面吸附.由方程式(2)看出,新生态 MnO_2 表面的电荷性质对苯酚的吸附产生重要影响,因此向反应体系中加入铝离子有利于苯酚的吸附,而加入磷酸根离子不利于苯酚的吸附.

(2) 新生态 MnO_2 与苯酚间的电子转移



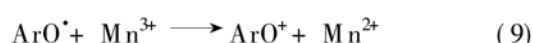
新生态 MnO_2 与苯酚反应被还原为 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} , 其中一部分 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 进入溶液, 另一部分吸附在新生态 MnO_2 表面, 新生态 MnO_2 也可以从溶液中吸附 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} , 当新生态 MnO_2 表面活性吸附位被 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 占据达到饱和后, 新生态 MnO_2 便不再与苯酚反应.

(3) 自由基聚合生成对-对'联苯酚



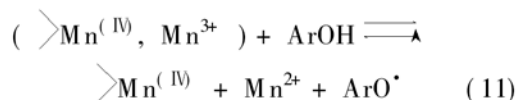
当苯氧自由基相遇, 就会聚合生成联苯酚, 这一过程需要的能量低, 很容易发生, 因此实验中发现联苯酚较容易生成.

(4) 对苯醌的生成



苯氧自由基与氧化剂相遇时, 还可以进一步被氧化成苯氧正离子. 实验中发现对苯醌较联苯酚难生成, 如在 pH 3 联苯酚就可以生成, 而在 pH 2 时, 对苯醌才生成, 说明对苯醌不是由苯氧自由基直接反应产生的, 推测是苯氧自由基进一步被氧化的结果, 与 Stone 的结果相同^[10].

(5) 苯酚与 Mn^{3+} 间的反应



当新生态 MnO_2 表面吸附 Mn^{3+} 和 Mn^{2+} 达到饱和后, 新生态 MnO_2 便不再与苯酚反应, 苯酚主要通过 MnO_2 表面吸附的 Mn^{3+} 和溶液中的 Mn^{3+} 氧

化去除, 因此在溶解锰增加较小的情况下, 苯酚有较大的去除率.

4 结论

中性条件下, 新生态 MnO_2 与苯酚主要发生吸附反应, 而在强酸性条件下, 主要发生氧化还原反应. GC-MS 测定苯酚的氧化产物为对苯醌和对-对'联苯酚. 硫酸铝促进了新生态 MnO_2 对苯酚的去除, 磷酸钠不利于苯酚的氧化去除, 新生态 MnO_2 表面电荷对苯酚的吸附产生重要影响. 反应过程中可能产生了氧化性较强的中间价态锰离子(如 Mn^{3+}), 参与苯酚的进一步氧化.

参考文献:

- [1] 陈忠林, 王东田, 李圭白, 等. 高锰酸钾复合药剂除藻臭试验[J]. 中国给水排水, 2000, 16(11): 58~60.
- [2] 陈忠林, 李圭白, 马军, 等. 预氧化强化混凝去除颤藻及其臭味研究[J]. 中国给水排水, 2003, 19(5): 13~15.
- [3] 许国仁, 李圭白, 刘金忠, 等. 高锰酸盐复合药剂对微污染水中浊度色度强化去除效能的生产性实验研究[J]. 给水排水, 1999, 25(6): 7~9.
- [4] 马军, 李圭白, 陈忠林, 等. 高锰酸钾除污染生产性实验[J]. 中国给水排水, 1997, 13(6): 13~15.
- [5] Driehaus W G, Rerner S, Martin J. Oxidation of arsente(III) with manganese oxide in water treatment[J]. Wat. Res., 1995, 29(1): 297~305.
- [6] Scott E, Fendorf, Robert J. Chromium(III) oxidation by MnO_2 1. Characterization[J]. Environ. Sci. Technol., 1992, 26(1): 79~85.
- [7] 樊耀亭, 吕秉玲, 徐杰, 等. 水溶液中二氧化锰对铀的吸附[J]. 环境科学学报, 1999, 19(1): 42~46.
- [8] Matthew P I, James K. Abiotic hydrolysis of detergent builder tripolyphosphate by hydrous manganese dioxide[J]. Wat. Res., 2001, 35(8): 1987~1993.
- [9] Stone A T, Morgan J. Reduction and dissolution of manganese(III) and manganese(IV) oxides by organics: 1. reaction with hydroquinone[J]. Environ. Sci. Technol., 1984, 18(6): 450~456.
- [10] Stone A T. Reduction and dissolution of manganese(III) oxides by substituted phenols[J]. Environ. Sci. Technol., 1987, 21(10): 979~988.
- [11] Stone A T, Morgan J. Reduction and dissolution of manganese(IV) oxides by organics: 2. survey of the reactivity of organics[J]. Environ. Sci. Technol., 1984, 18(8): 617~624.
- [12] Ulrich H J, Stone A T. Oxidation of chlorophenols adsorbed to manganese oxide surfaces[J]. Environ. Sci. Technol., 1989, 23(4): 421~428.
- [13] Yao W S, Frank J. Millero. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater[J]. Environ. Sci. Technol., 1996, 30(2): 536~541.