

# 黄铁矿催化 $H_2O_2$ 氧化降解水中三氯生

冯 勇 吴德礼\* 马鲁铭

(同济大学环境科学与工程学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

**摘 要** 以三氯生为目标污染物,研究了黄铁矿催化  $H_2O_2$  非均相类 Fenton 体系对污染物的去除效果,并利用 SEM、EDS 等手段对天然黄铁矿进行了表征。考察了催化剂、 $H_2O_2$  投加量、溶液初始 pH、反应时间等重要因素对催化氧化反应的影响。在  $H_2O_2$  投加量 5 mg/L,黄铁矿用量 0.1 g/L,溶液初始 pH 为 8,反应 10 min 后,三氯生的去除率达 90% 以上。相对于传统 Fenton 反应,pH 对本非均相催化反应的影响较小,在 2~10 的 pH 范围内,仍有较高的催化活性。利用 GC-MS 分析显示,三氯生降解过程能够产生包括 2,4-二氯苯酚在内的多种中间产物。

**关键词** 黄铁矿 类 Fenton 三氯生 高级氧化

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)10-3433-05

## Catalytic oxidation of triclosan in water by pyrite and hydrogen peroxide

Feng Yong Wu Deli Ma Luming

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, School of Environmental Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract** The treatment of pollutants through a heterogeneous Fenton-like oxidation process using pyrite catalyst by employing the triclosan as model contaminants as well as the characterization of pyrite using SEM and EDS techniques was investigated. A series of experiments were conducted to elucidate the influence of significant parameters on the oxidation system, such as catalyst dosage, initial  $H_2O_2$  concentration, initial pH of the reaction medium and reaction time etc. Results indicate that the catalyst shows high activity in terms of triclosan removal. The removal rate of triclosan could be over 90% within 10 min of reaction at pH 8 when the initial concentration of  $H_2O_2$  and pyrite dosage were 5 mg/L and 0.1 g/L, respectively. The effect of pH on this heterogeneous reaction is much weaker than that on traditional Fenton reagent. And the high activity of catalyst can be kept constant with the pH value ranging from 2 to 10. Reaction intermediates including 2,4-dichlorophenol, formed in the degradation of triclosan were identified by GC-MS.

**Key words** pyrite; Fenton-like; triclosan; advanced oxidation

自 1999 年 Daughton 和 Ternes 提出药品及个人护理用品 (pharmaceuticals and personal care products, PPCPs) 的概念以来,PPCPs 的环境问题受到了广泛的关注<sup>[1]</sup>。作为广谱抗菌添加剂,被广泛用于药品及个人护理用品(如牙膏、肥皂、洁面霜、洗涤剂)当中的三氯生(2,4,4'-三氯-2-羟基二苯醚)(triclosan, TCS),是一种广为存在的水环境污染物质<sup>[2]</sup>。有研究表明,三氯生能够对某些藻类的生长产生毒害作用。并且在一定条件下,三氯生能够被转化为毒性更强而且更持久的污染物,如氯酚、2,8-二氯-p-二恶英(2,8-Cl<sub>2</sub>DD)等<sup>[3,4]</sup>。目前,水中三氯生的氧化降解国内外已有诸多研究,如电 Fenton<sup>[5]</sup>、臭氧氧化<sup>[6]</sup>、高锰酸盐氧化<sup>[7]</sup>以及高铁酸盐氧化法<sup>[8]</sup>等,但都属于均相氧化体系。虽有研究报道<sup>[9]</sup>,蒙脱石负载 Fe(III)非均相体系能够有效地对三氯生进行氧化转化,但如果要较为彻底地去除目

标污染物,所需反应时间往往较长。研究表明,相对于均相催化反应而言,多相催化具有催化剂重复利用性好、不易受 pH 影响等优点<sup>[10]</sup>。在众多非均相催化剂当中,天然含铁矿物由于廉价易得、催化效果好、适用 pH 范围广、重复利用性强等优点而受到重视<sup>[11,12]</sup>。对于三氯生的氧化转化,利用天然矿物催化  $H_2O_2$  的非均相类 Fenton 反应方法尚未见报道。作为地球表面最丰富的二价铁金属硫化物,黄铁矿具有来源广泛、Fe<sup>2+</sup> 相对含量高等优点。本研究首

**基金项目:**国家自然科学基金资助项目(50808136);上海科委长三角联合攻关项目(10195811400)

**收稿日期:**2011-08-06; **修订日期:**2011-10-09

**作者简介:**冯勇(1987~),男,硕士研究生,主要从事水污染控制技术理论与研究。E-mail:fengyongtj@gmail.com

\* 通讯联系人, E-mail:wudeli@tongji.edu.cn

次以三氯生为目标污染物,考察黄铁矿催化  $H_2O_2$  对污染物的氧化降解性能,研究了催化剂、 $H_2O_2$  用量及溶液初始 pH 值对降解效果的影响。在此基础上,运用 GC/MS、HPLC 等检测手段,阐述了三氯生的氧化降解途径及机理。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验所用双氧水 ( $H_2O_2$  质量浓度为 30%, AR)、浓盐酸 (AR)、无水硫酸钠 (AR), 氢氧化钠 (AR) 均购自上海国药集团有限公司;叔丁醇 (AR) 购自上海润捷化学试剂有限公司;乙酸乙酯 (HPLC) 与 HC-C18 固相萃取小柱 (500 mg, 3 mL) 均购自上海安谱科学仪器有限公司;三氯生 (HPLC, 纯度 > 97%) 购于 Sigma-Aldrich, 甲醇 (HPLC) 购于 Fisher Scientific。实验用水为超纯水,所用氮气为高纯氮 (99.999%), 黄铁矿过 200 目筛后使用。

TraceDSQ 气相色谱/质谱联用仪,美国 Thermo 公司;1200 系列高效液相色谱仪,DAD 检测器,带自动进样器,美国 Agilent 公司;XL30 扫描电子显微镜,Link300 EDS 探测器,荷兰 Philips 公司;AG285 精密天平,瑞士 Mettler Toledo;多头磁力搅拌器,常州国华电器有限公司;MTN-2800W 氮吹仪,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;Anke TGL-16C 高速离心机,上海安亭科学仪器厂;PHS-2F 型 pH 计,上海精科仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 实验步骤

本实验使用实验室自行配制模拟废水进行研究,反应均在 200 mL 烧杯中进行。取 100 mL 一定浓度的 TCS (triclosan, 三氯生) 溶液到烧杯中,加入一定量催化剂和  $H_2O_2$  后,置于磁力搅拌器上慢速搅拌。按设定好的时间定时取样,再加入一定量叔丁醇以停止反应。在无特别说明情况下,本研究中三氯生溶液初始浓度均为 10 mg/L, pH 为 8.0。

#### 1.2.2 分析测定方法

三氯生浓度采用 HPLC 测定,外标法定量。色谱柱:Agilent ZORBAX Eclipse XDB C18 (150 mm × 4.6 mm, 5  $\mu$ m);流动相 V 甲醇:V 水 = 4:1, 流速 1 mL/min;柱温 35 $^{\circ}$ C, 检测波长 232 nm, 停留时间 8 min;反应后溶液在 15 000 r/min 下离心 5 min 后,取上清液测定。

反应中间产物采用 GC/MS 定性之前,反应后溶液先经固相萃取。萃取前固相萃取柱分别用 3 mL 乙酸乙酯、3 mL 甲醇、3 mL 超纯水依次活化。在过完一定体积水样后,用 8 mL 乙酸乙酯分次将吸附在

柱上的物质洗脱下来。将洗脱液在水浴 40 $^{\circ}$ C 下用氮吹至近干,再用乙酸乙酯定容至 1 mL。取 1  $\mu$ L 用于 GC/MS 分析测定<sup>[10,11]</sup>。色谱柱采用 HP-5 毛细管柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu$ m);进样口温度 280 $^{\circ}$ C, 初始炉温 100 $^{\circ}$ C, 停留 1 min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 的速度升至 270 $^{\circ}$ C, 停留 5 min;载气为高纯 He, 流速 1.0 mL/min;传输线温度 280 $^{\circ}$ C;离子源温度 230 $^{\circ}$ C, 电子能量 70 eV;选择 FS/SIM 检测方式;不分流进样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 黄铁矿的表征

黄铁矿反应前的 SEM 图谱如图 1 所示。反应前,黄铁矿为形状不太规则的粒状结构,颗粒表面可观察到许多白色物质的存在,粒径一般在几十  $\mu$ m。

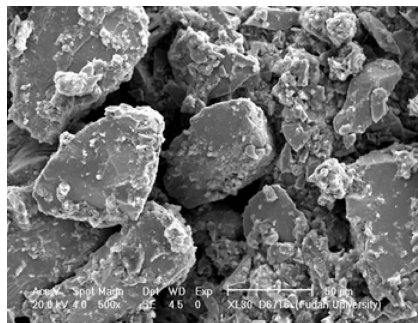


图1 黄铁矿的 SEM 图谱

Fig.1 SEM image of pyrite

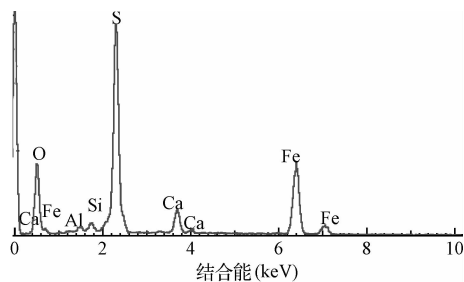


图2 黄铁矿的 EDS 图谱

Fig.2 EDS image of pyrite

表1 黄铁矿中元素分析结果

Table 1 Elements in pyrite

(%)

序号	Al	Si	S	Ca	Fe
1	1.57	2.69	51.9	7.36	36.47
2	0.54	0.15	54.74	0.01	44.56
3	0.48	0.31	57.46	0.01	41.75
4	0.64	1.26	53.62	1.96	42.52
5	0.7	0.49	45.4	46.09	7.33
6	0.63	0.82	56.92	0.08	41.54
7	0.59	1.13	55.38	1.64	41.26
8	0.62	0.73	57.97	0.25	40.43
9	0.26	0.31	59.03	0.16	40.24
10	0.49	0.28	55.34	-0.05	43.95

由图 2 和表 1 看出,天然黄铁矿主要由 Fe、S 两元素构成。此外,还可观察到少量其他元素如 Al、Si、Ca 等的存在。所用天然黄铁矿主要成分为  $\text{FeS}_2$  晶体。

## 2.2 黄铁矿催化 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化降解 TCS 的情况

### 2.2.1 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量对 TCS 氧化去除的影响

对于黄铁矿催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中,不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度下 TCS 去除率随时间变化情况如图 3 所示。在  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 1.67 mg/L,黄铁矿加入量 0.1 g/L,反应 2 min 后, TCS 去除率为 49.4%。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量增加到 10 mg/L 时, TCS 去除率大幅升高,由 49.4% 上升至 94.6%。由图 3 可知,反应在前 6 min 内变化较大。继续延长反应时间, TCS 去除率上升缓慢。

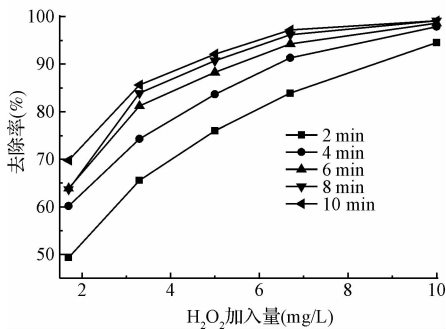


图 3  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量对 TCS 去除率的影响

Fig. 3 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage on removal rate of TCS

### 2.2.2 黄铁矿用量对 TCS 氧化去除的影响

不同用量黄铁矿催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化去除 TCS 随时间变化情况见图 4。不添加黄铁矿情况下, TCS 有一定的去除效率,说明单独  $\text{H}_2\text{O}_2$  对 TCS 有一定的氧化降解作用,但效率很低。在  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 5 mg/L,不同反应时间下, TCS 去除率随黄铁矿用量增加而呈不同程度的上升趋势。与图 3 一样,反应前 6 min 内, TCS 浓度显示出较大的变化。继续延长反应时

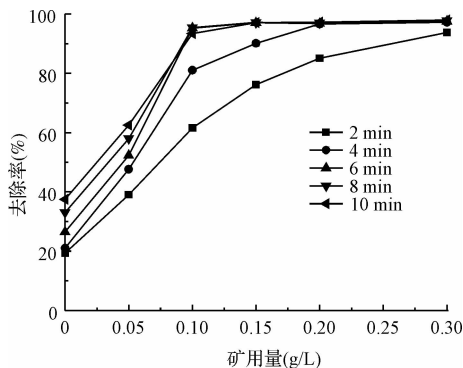


图 4 黄铁矿用量对 TCS 去除率的影响

Fig. 4 Effect of pyrite dosage on removal rate of TCS

间,特别是黄铁矿用量在 0.1 g/L 以上时, TCS 去除率变化不大。同时,由上图可见,当催化剂用量达 0.1 g/L,反应 8 min 后,去除率达 95.3%。在此基础上继续加大黄铁矿用量后,目标污染物去除率变化不明显。这一现象很有可能是溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2$  消耗已尽的结果。

### 2.3 溶液初始 pH 对 TCS 去除的影响

溶液初始 pH 对 TCS 去除率的影响如图 5 所示。在酸性及弱碱性范围内,黄铁矿催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化体系对目标污染物都有较高的去除率。当  $\text{pH} > 10$  时, TCS 去除率开始出现严重下降,当  $\text{pH}$  接近 12 时, TCS 去除率接近于零。从图 5 可看出,当  $\text{pH}$  位于 4 左右时, TCS 有着最高的去除率;溶液处于强酸性时 ( $\text{pH} \leq 2$ ), 去除效率下降。酸性条件下的较高去除率,可能是黄铁矿表面发生的非均相反应和溶出的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生 Fenton 反应共同作用的结果。值得注意的是,当溶液初始  $\text{pH}$  处于 6 ~ 10 范围时, TCS 仍有较高的去除率,显示了非均相类 Fenton 反应相对于传统 Fenton 试剂使用  $\text{pH}$  范围广的优势。传统 Fenton 试剂之所以严格受  $\text{pH}$  影响,其主要原因在于  $\text{pH}$  会影响溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的存在形态及浓度,进而会生成的强氧化物质如羟自由基或高铁化物等的多少造成影响。由于非均相类 Fenton 反应是一种催化剂表面反应,其反应机理大多认为是  $\text{H}_2\text{O}_2$  首先吸附到催化剂表面,与催化剂作用生成络合物<sup>[13]</sup>。该络合物再与催化剂作用产生氧化性物质。溶液中  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  浓度很低,对整个反应的贡献率很小。

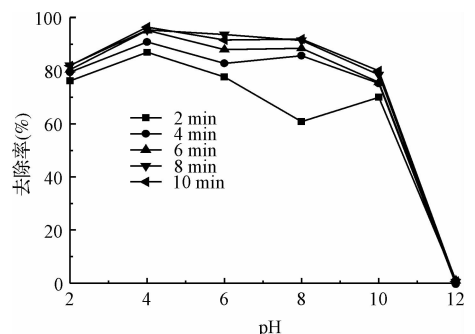


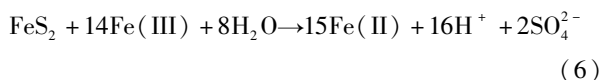
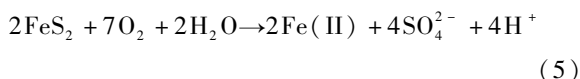
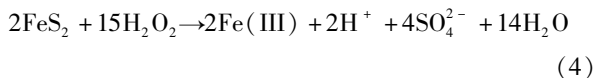
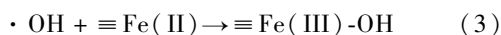
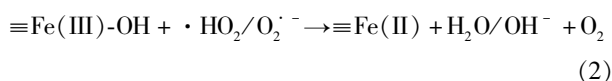
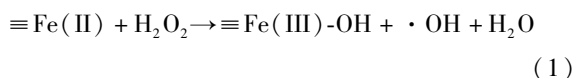
图 5 溶液初始 pH 对 TCS 去除率的影响

Fig. 5 Effect of initial solution pH on removal rate of TCS

### 2.4 反应途径及机理

黄铁矿之所以能催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化降解 TCS,其机理在于黄铁矿中的二价 Fe 能与  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用产生羟自由基,见反应 (1) ~ (3)<sup>[13]</sup>。在有氧气存在的情

况下,黄铁矿的主要成分  $\text{FeS}_2$  还能直接与  $\text{H}_2\text{O}_2$  作用,反应生成的  $\text{Fe(III)}$  则又在  $\text{FeS}_2$  的作用下被还原成  $\text{Fe(II)}$ ,从而实现了  $\text{Fe(II)}$  的循环再生,如反应(4)~(6)所示<sup>[14]</sup>。



#### 2.4.1 反应产物的检测分析

TCS 溶液反应前后的液相色谱图如图 6 所示。

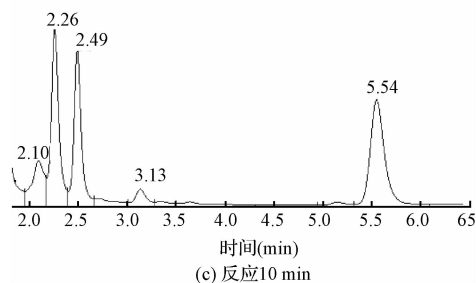
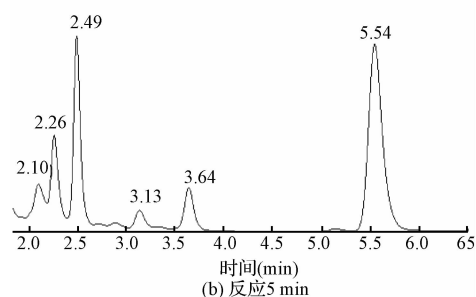
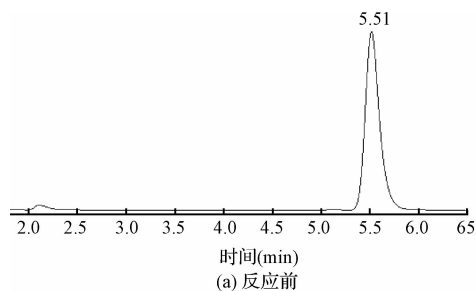


图 6 TCS 氧化过程中反应物与产物的 HPLC 图

Fig. 6 HPLC chromatograms of reactants and products of TCS oxidation

图 6(a) 为反应前溶液的色谱图,图 6(b)、图 6(c) 则分别表示反应进行 5、10 min 的液相色谱图谱。当反应进行 5 min 后,可观察到保留时间为 5.5 min 处的 TCS 特征吸收峰明显减小,且在 3.64、3.13、2.49、2.26、2.10 min 处有新的吸收峰出现,表明有多种氧化中间产物的生成。随着反应的进一步进行图 6(c),除 TCS 吸收峰继续减小之外,通过图 6(b) 与图 6(c) 对比可知,保留时间 3.64 min 处的峰消失,3.13、2.49 min 处的峰强减弱,2.26 min 处的峰高明显上升。表明了,该催化氧化反应在反应后 5 min 内,除了继续氧化 TCS 外,对反应的中间产物也起到了氧化转化的作用。

为定性 TCS 氧化中间产物,固相萃取后的溶液经 GC/MS 测定后所得 TIC 图谱如图 7 所示。

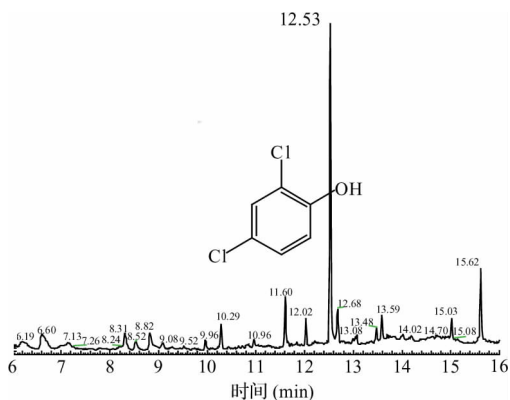


图 7 反应后 TCS 溶液的总离子流图

Fig. 7 Total ion chromatogram of reaction extract of TCS

通过气相色谱分离,质谱谱库检索可知,保留时间 15.62 处峰为 TCS 的气相色谱峰。通过与反应前 TCS 溶液 TIC 图谱比较可知,TCS 峰面积大大减小,且可检测到包括 2,4-二氯苯酚在内的多种中间产物的产生。

#### 2.4.2 TCS 降解途径

由于 TCS 结构特点及非均相催化氧化机理的复杂性,结合文献报道信息,本研究对 TCS 可能的氧化降解途径做一简单的探讨,如图 8 所示。TCS 首先在  $\cdot\text{OH}$  的作用下发生醚键的断裂,生成 2,4-二氯苯酚和 4-氯邻苯二酚。2,4-二氯苯酚则在  $\cdot\text{OH}$  的进一步作用下发生脱氯作用,并且被氧化成氯对苯醌。在羟自由基的继续作用下,氯对苯醌及 4-氯邻苯二酚在释放  $\text{Cl}^-$  的同时,苯环被打开,生成一些短链的羧酸类小分子物质,直到最后彻底氧化为二氧化碳和水。

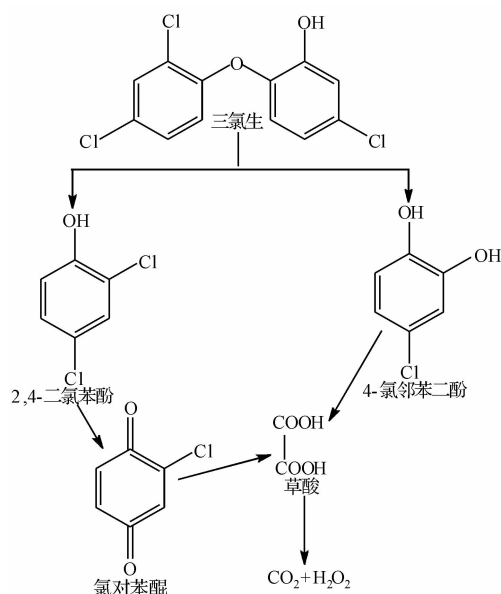


图 8 TCS 氧化降解途径

Fig.8 Oxidative transformation pathways of TCS

### 3 结 论

(1)天然黄铁矿的 SEM-EDS 表征结果显示,黄铁矿为形状不太规则的粒状结构,除了 Fe 和 S 等 2 种主要元素外,还有微量其他元素如 Ca、Al、Si 等存在。

(2)天然黄铁矿对  $H_2O_2$  具有优良的催化活性,能形成高效的类 Fenton 反应体系。在  $H_2O_2$  投加量  $5\text{ mg/L}$ ,黄铁矿用量  $0.1\text{ g/L}$ ,反应  $10\text{ min}$  后,三氯生的去除率达  $90\%$  以上。

(3)相对于传统 Fenton 反应,pH 对黄铁矿催化非均相 Fenton 反应的影响较小,适应 pH 范围宽广,在 pH 为  $2\sim 10$  的范围内,都有较高的催化活性。但强碱性条件对反应有较大影响。当  $\text{pH} = 12$  时,三氯生去除效果不明显。

(4)适量  $H_2O_2$  在少量黄铁矿催化下对水溶液中的三氯生能够进行有效的催化氧化,并有包括 2,4-二氯苯酚在内的多种反应中间产物的产生。

### 参 考 文 献

- [1] 贾瑗,胡建英,孙建仙,等. 环境中的医药品与个人护理品. 化学进展, **2009**,21(21):389-399  
Jia Ai, Hu Jianying, Sun Jianxian, et al. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in environment. Progress in Chemistry, **2009**,21(21):389-399(in Chinese)
- [2] Jin J., Su Y. P. Oxidation of triclosan by permanganate

- (MN(VII)): Importance of ligands and in situ formed manganese oxides. Environmental Science and Technology, **2009**, 43(21):8326-8331
- [3] Orvis D. R., Versteeg D. J., Inurn J., et al. Aquatic toxicity of triclosan. Environmental Toxicology and Chemistry, **2002**,21(7):1338-1349
- [4] Latch D. E., Pacher J. L., Stender B. L., et al. Aqueous photochemistry of triclosan: Formation of 2,4-dichlorophenol, 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin, and oligomerization products. Environmental Toxicology and Chemistry, **2005**, 24(3):517-525
- [5] Sires I., Oturan N., Oturan M. A., et al. Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. Electrochimica Acta, **2007**, 52(17):5493-5503
- [6] Suarez S., Dodd M. C., Omil F., et al. Kinetics of triclosan oxidation by aqueous ozone and consequent loss of antibacterial activity: Relevance to municipal wastewater ozonation. Water Research, **2007**, 41(12):2481-2490
- [7] Zhang H. H., Huang C. H. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides. Environmental Science and Technology, **2003**, 37(11):2421-2430
- [8] Bin Y., Guang G. Y., Jian L. Z., et al. Oxidation of triclosan by ferrate: Reaction kinetics, products identification and toxicity evaluation. Journal of Hazardous Materials, **2011**, 186(1):227-235
- [9] Liyanapatirana C., Gwaltney S., Xia K. Transformation of triclosan by Fe(III)-saturated montmorillonite. Environmental Science and Technology, **2010**, 44(2):668-674
- [10] Pham A. L., Lee C., Doyle F. M., et al. A silica-supported iron oxide catalyst capable of activating hydrogen peroxide at neutral pH values. Environmental Science and Technology, **2009**, 43(23):8930-8935
- [11] Xue X., Hanna K., Abdelmoula M., et al. Adsorption and oxidation of PCP on the surface of magnetite: Kinetic experiments and spectroscopic investigations. Applied Catalysis B: Environmental, **2009**, 89(3-4):432-440
- [12] 吴德礼,段冬,马鲁铭. 黄铁矿烧渣催化  $H_2O_2$  氧化废水中难降解污染物. 化工学报, **2010**, 61(4):1001-1008  
Wu Deli, Duan Dong, Ma Luming. Fenton-like oxidation of refractory organic contaminants in wastewater using pyrite cinder at neutral pH. Journal of Chemical Industry and Engineering, **2010**, 61(4):1001-1008(in Chinese)
- [13] Lin S. S., Gurol M. D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications. Environmental Science and Technology, **1998**, 32(10):1417-1423
- [14] Bonnisel-gissinger P., Alnot M., Ehrhardt J. J., et al. Surface oxidation of pyrite as a function of pH. Environmental Science and Technology, **1998**, 32(19):2839-2845