

Fenton 氧化处理废水中苯并噻唑的研究

韩香云^{1*}, 张磊¹, 陈天明¹, 张玉国²

(1. 盐城工学院环境科学与工程学院, 江苏 盐城 224051;

2. 盐城市环境监测中心站, 江苏 盐城 224051)

摘要:以水溶液中苯并噻唑(BTH)为目标污染物,考察了初始 pH、H₂O₂ 体积分数、 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 、温度对其芬顿氧化降解效果的影响;借助高效液相色谱-质谱技术(HPLC-MS)对反应体系降解产物进行分析测定,提出了苯并噻唑的可能降解机制。结果表明,最佳降解条件为:pH=2.5,30% H₂O₂ 投加量为 4 mL/L, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})=10:1$,温度为 30℃,反应时间为 60 min,此时,苯并噻唑去除率高达 94.37%。苯并噻唑芬顿氧化降解符合一级反应动力学,根据计算,反应活化能为 97 kJ/mol。HPLC-MS 结果显示,苯并噻唑降解中间产物为 2-羟基苯并噻唑,然后噻唑环 C—N 键进一步断裂,生成 2-甲磺酰基硝基苯。

关键词:苯并噻唑;Fenton;动力学模拟

中图分类号:X703.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)08-0117-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.027

Research on treatment of benzothiazole in wastewater by Fenton process

HAN Xiang-yun^{1*}, ZHANG Lei¹, CHEN Tian-ming¹, ZHANG Yu-guo²

(1.School of Environmental Science and Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China;

2.Yancheng City Environmental Monitoring Center Station, Yancheng 224002, China)

Abstract: The influences of initial pH value, H₂O₂ volume fraction, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ and temperature on the degradation efficiency of benzothiazole in aqueous solution by Fenton process is studied. The degradation products in the reaction system are analyzed by HPLC-MS. The degradation mechanism of benzothiazole is proposed. The experimental result show that the optimum oxidation degradation conditions are as follows: pH = 3, dosage of H₂O₂ (30%) is 4 mL · L⁻¹, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 10:1$, temperature at 30℃ and reaction time is 60 min. The removal rate of benzothiazole is 94.37% under optimum conditions. The degrading of benzothiazole by Fenton system follows first-order kinetic model. Based on calculation, the activation energy for degradation is about 97 kJ · mol⁻¹. The results by HPLC-MS show that the intermediate degradation product of benzothiazole is 2-hydroxy-benzothiazole, then C—N bond in thiazole ring is broken off to form 2-methylsulfonynitrobenzene eventually.

Key words: benzothiazole; Fenton; kinetics simulation

苯并噻唑(BTH)为浅黄色液体,是具有弱碱性的重要杂环化合物,在化工生产中常用作添加剂,广泛应用于农药^[1]、材料^[2]、医药^[3]等行业。农业上,其具有杀虫、除草、植物生长调节等活性^[4];在材料领域,可用作橡胶硫化促进剂^[5-6]、金属行业的防腐剂等^[7];在医药方面,可用于抗肿瘤剂等^[8]。苯并噻唑的大量生产和使用,导致其在环境中广泛存在,在污废水中已有检出^[9-10]。能够抑制微生物活性^[1],难以生物降解。芬顿氧化法对难生物降解污染物具有较好的去除效果^[11-14]。

笔者用芬顿氧化法对模拟废水进行处理,考查初始 pH、H₂O₂ 体积分数、 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 、温度对苯并噻唑降解性能的影响,通过降解反应动力学模拟探讨 Fenton 法对苯并噻唑的降解动力学特性。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

苯并噻唑(质量分数 ≥ 96%)、甲醇(色谱纯),国药集团化学试剂有限公司生产;过氧化氢(30%)、七水合硫酸亚铁、氢氧化钠、硫酸,均为分析纯,江苏彤晟化学试剂有限公司生产;实验用水为二次蒸馏水。

高效液相色谱仪(Perkin Elmer Flexar); ICS-1100 离子色谱仪, Thermo Fisher 生产; 高效液相色谱-质谱联用(液相:1290 Infinity),安捷伦科技有限公司生产; Triple TOF 5600 Plus 质谱仪, AB SCIEX 公司生产。

1.2 实验方法

配制初始质量浓度为 100 mg/L 的苯并噻唑溶

液,取一定体积置于锥形瓶中,以 0.2 mol/L 硫酸调节初始 pH,加入一定量 30% H_2O_2 和硫酸亚铁,置于恒温振荡反应器中反应 60 min,期间按设定的时间间隔取样,为使取样后的溶液 $\text{pH} > 10$,从而终止 Fenton 反应,在取样管中预先加入 0.1 mol/L NaOH 溶液。

1.3 分析方法

利用高效液相色谱法(HPLC)测定溶液中苯并噻唑浓度。色谱柱条件:柱温为 25℃,流动相为甲醇:水(体积比为 80:20),流速为 0.6 mL/min,进样量为 5 μL 。

利用离子色谱法测定硫酸根离子、硝酸根离子。离子色谱检测条件为:AG-11-HC 保护柱(4 mm×50 mm),AS-11-HC 阴离子分析柱(4 mm×250 mm),淋洗液:20 mmol/L KOH 溶液,流速为 1.0 mL/min,进样量为 25 μL 。柱温为 25℃。

利用高效液相色谱-质谱联用技术对苯并噻唑降解产物进行分析。色谱条件:流动相为甲醇:水(体积比为 90:10),流速为 200 $\mu\text{L}/\text{min}$,进样量为 1 μL 。质谱条件:电喷雾(ESI),正离子模式条件(GS1 55,GS2 55,CUR 35,TEM 500,电压 5 000 V),负离子模式条件(GS1 55,GS2 55,CUR 35,TEM 500,电压-4 500 V)。

1.4 动力学模拟

在苯并噻唑氧化降解过程中,以去除率和降解动力学来评价其降解效果与降解速率:

$$\text{去除率} = (c_0 - c_t) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: c_t 为任一 t 时刻苯并噻唑的质量浓度,mg/L; c_0 为苯并噻唑的初始质量浓度,mg/L。

一级降解动力学公式为:

$$-dc/dt = kc \quad (2)$$

经积分后转换为:

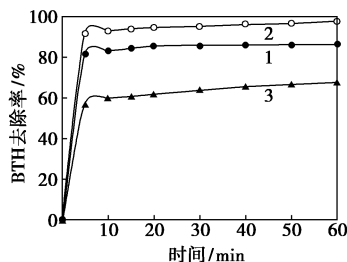
$$kt = \ln(c_0/c_t) \quad (3)$$

式中: k 为一级反应动力学常数,由苯并噻唑降解率与反应时间 t 拟合而得。

2 实验结果

2.1 初始 pH 的影响

控制反应温度为 30℃, H_2O_2 体积分数为 4 mL/L, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 10:1,用硫酸调节 pH 分别为 2、2.5、3,对 100 mg/L 的苯并噻唑水溶液进行氧化降解,结果如图 1 所示。



1—pH=2;2—pH=2.5;3—pH=3

图 1 pH 对苯并噻唑降解的影响

由图 1 可以看出,反应前 10 min 内,苯并噻唑氧化降解反应速度较快,初始 pH 分别为 2、2.5、3 时,降解率分别为 82.88%、92.76%、59.54%。反应进行 20 min 后,苯并噻唑质量浓度趋于稳定。当 pH 为 2.5 时,芬顿体系下对苯并噻唑的去除效果最佳,反应 20 min 后,苯并噻唑质量浓度由开始的 100 mg/L 降低到 5.63 mg/L,去除率达到 94.37%。

2.2 H_2O_2 体积分数的影响

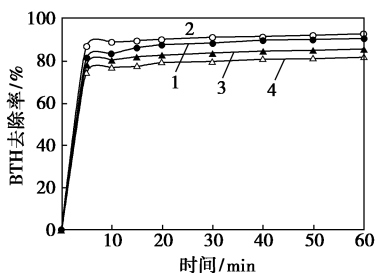
控制反应温度为 30℃,pH 为 2.5,控制反应过程中 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 10:1$,30% H_2O_2 投加量为 3~6 mL/L,考察 H_2O_2 体积分数对苯并噻唑降解效果的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,反应 5 min 内, H_2O_2 体积分数为 5 mL/L 以上的苯并噻唑去除率可达 74.35% 以上, H_2O_2 体积分数分别为 3、4 mL/L 时,苯并噻唑去除率分别为 80.99%、86.81%。因此, H_2O_2 体积分数并非越大越好。另根据文献[15], H_2O_2 体积分数过高会产生氧化能力远弱于 $\cdot\text{OH}$ 的 $\text{HO}_2\cdot$,降

(上接第 116 页)

- [9] 金春玉,王萍,赵铁真.从裂解汽油中回收苯乙烯工艺及技术分析[J].化工科技,2011,19(6):80-83.
- [10] 曾远森.裂解汽油苯乙烯抽提技术的应用[J].广东化工,2013,40(15):108-109.
- [11] 庞海舰,阚一群,曾远森,等.苯乙烯抽提技术配套工艺[J].广东化工,2014,41(8):39-40.
- [12] 李涛.从裂解汽油中分离回收苯乙烯技术综述[J].化工进展,2004,23(5):492-495.

- [13] 庞海舰,阚一群,曾远森.裂解汽油抽提苯乙烯技术中苯乙炔加氢技术[J].广东化工,2014,41(16):246-248.
- [14] 徐志东,侯凯湖,薛新.环丁砜连续萃取精馏从 C_8 芳烃中分离苯乙烯[J].石油与天然气化工,2009,38(2):93-95.
- [15] 梁顺琴,吕龙刚,马好文,等.硫化物对裂解汽油一段加氢用 Pd/Al₂O₃ 催化剂性能的影响[J].现代化工,2014,34(9):85-87.
- [16] 柴永明,安高军,柳云骥,等.过渡金属硫化物催化加氢作用机理[J].化学进展,2007,19(2/3):235-242. ■



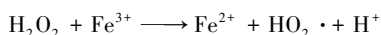
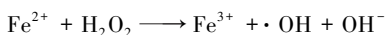
1—3 mL/L; 2—4 mL/L; 3—5 mL/L; 4—6 mL/L

图2 H_2O_2 体积分数对苯并噻唑降解的影响

低芬顿体系的处理效果。综合考虑, 30% H_2O_2 最优投加量确定为 4 mL/L。

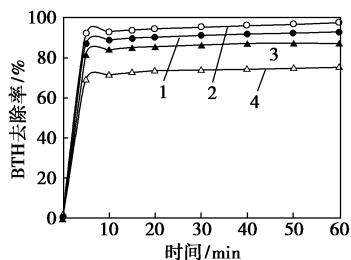
2.3 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 的影响

由芬顿反应原理^[16]:



当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 较大时, 作为催化剂 Fe^{2+} 的浓度较低, 导致 $\cdot\text{OH}$ 产量较低, 氧化降解效果较差, 因此, 为保障芬顿氧化反应的进行, 体系中需要产生足够的 $\cdot\text{OH}$, 需要投加较多的 Fe^{2+} ^[17]。但是, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 过小, 较高的 Fe^{2+} 浓度使得 H_2O_2 分解速度较快, 产生的大量 $\cdot\text{OH}$ 之间相互反应, 导致 $\cdot\text{OH}$ 无效损耗, 降解效率下降, 而且, 过高的 Fe^{2+} 浓度也会增加处理水的色度。

在反应温度为 30℃, pH 为 2.5, 30% H_2O_2 的体积分数为 4 mL/L 时, 考察 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ (8:1、10:1、12:1、14:1) 对苯并噻唑降解效果的影响, 结果如图 3 所示。



1— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 8:1$; 2— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 10:1$;

3— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 12:1$; 4— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 14:1$

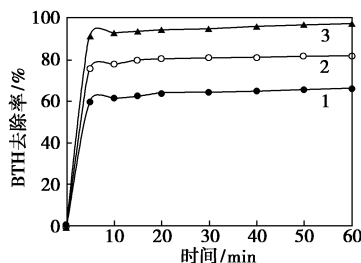
图3 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 对苯并噻唑降解的影响

由图 3 可知, 当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 增大, 芬顿体系中 Fe^{2+} 浓度降低, 苯并噻唑去除率随之下降。而当 Fe^{2+} 过量, 即 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 8$ 时, 其还原 H_2O_2 的同时本身氧化为 Fe^{3+} ^[18]。当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+}) = 10:1$ 时效果最佳, 反应 20 min 苯并噻唑去

除率为 94.37%。

2.4 不同温度的分析结果

控制 pH 为 2.5, 30% H_2O_2 体积分数为 4 mL/L, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{Fe}^{2+})$ 为 10:1, 考虑到工程实际废水的温度, 调节温度分别为 15、20、30℃, 温度对苯并噻唑降解的影响如图 4 所示。



1—15℃; 2—20℃; 3—30℃

图4 温度对苯并噻唑降解的影响

由图 4 可以看出, 在反应温度为 15~30℃ 时, 随着温度升高, 苯并噻唑浓度降低的越多, 氧化降解效果越好。这是因为温度升高, 反应速度加快。当溶液温度为 30℃, 芬顿体系下苯并噻唑的去除率为 94.37%。

根据 15~30℃ 的苯并噻唑实验结果进行一级反应动力学线性拟合, 结果如表 1 所示。

表 1 温度对苯并噻唑降解动力学拟合结果

温度/℃	拟合方程	k/min^{-1}	R^2
15	$y = 0.0029x + 0.929$	0.0029	0.8825
20	$y = 0.0043x + 1.485$	0.0043	0.7057
30	$y = 0.0205x + 2.417$	0.0205	0.9888

结果表明, 芬顿氧化苯并噻唑反应符合一级反应动力学规律。

根据 Arrhenius 公式, 活化能计算式为:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4)$$

由此计算苯并噻唑在芬顿体系中的活化能约为 97 kJ/mol。

2.5 苯并噻唑降解产物分析

2.5.1 液质分析结果

利用 LC-MS 技术对苯并噻唑降解产物进行分析, 质谱负离子模式谱图如图 5 所示。结果发现 m/z 为 150.599 3、200.517 2 的分子片段, 分析确定苯并噻唑的中间产物为 2-羟基苯并噻唑, 这一结果与文献[19]中所述一致。然后, 噻唑环中 C—N 键断裂, 生成 2-甲磺酰基硝基苯。

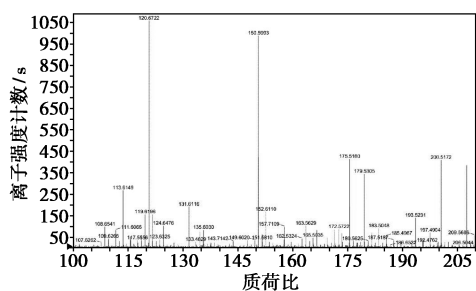


图 5 苯并噻唑降解产物质谱图

2.5.2 SO₄²⁻、NO₃⁻ 浓度变化

为考察苯并噻唑的矿化程度,利用离子色谱仪测定溶液反应前后 SO₄²⁻、NO₃⁻ 浓度变化,结果显示,NO₃⁻ 未检出。SO₄²⁻ 反应前后变化极小(反应初始时的 SO₄²⁻ 是由于硫酸调 pH 和加入的硫酸亚铁产生),经显著性检验,SO₄²⁻ 浓度的微小差异主要来自仪器分析误差。

结合质谱图,确定苯并噻唑最终氧化降解产物为 2-甲磺酰基硝基苯,如图 6 所示。

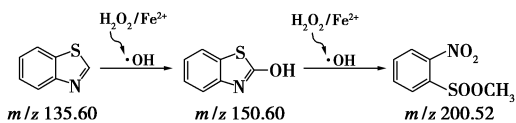


图 6 苯并噻唑的降解途径

3 结论

(1) 芬顿氧化降解苯并噻唑效果受溶液初始 pH、温度、H₂O₂ 体积分数和 n(H₂O₂)/n(Fe²⁺) 的影响。在苯并噻唑初始质量浓度为 100 mg/L, pH = 2.5, 温度为 30℃, H₂O₂ 体积分数为 4 mL/L, n(H₂O₂)/n(Fe²⁺) 为 10:1 时,苯并噻唑的去除率为 94.37%。

(2) 苯并噻唑经芬顿氧化后,噻唑环打开,生成 2-甲磺酰基硝基苯。

(3) 动力学拟合结果表明,芬顿氧化降解苯并噻唑符合一级反应动力学,反应的活化能约为 97 kJ/mol。

参考文献

[1] 洪艳平,宋宝安,吴平,等.苯并噻唑类农药生物活性研究进展[J].安徽农业科学,2005,33(7):1 254-1 257.
 [2] Dutta G K, Guha S, Patil S. Synthesis of liquid crystalline benzothiazole based derivatives; A study of their optical and electrical properties[J]. Organic Electronics, 2010, 11(1): 1-9.

[3] Weekes A A, Westwell A D. 2-Arylbenzothiazole as a privileged scaffold in drug discovery[J]. Curr Med Chem, 2009, 16(19): 2430-2440.
 [4] 成道泉,郝春艳,戴荣华,