

芬顿试剂光氧化二苯并噻吩的研究

张娟, 赵地顺, 杨洁, 杨立彦, 王春芳

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要: 采用UV/芬顿系统应用于光氧化二苯并噻吩(DBT)的研究。结果发现UV/芬顿系统的脱硫效果不错, 反应的最优条件: Fe^{2+} 质量浓度为 12 mg/L, H_2O_2 的体积分数 20%, 最佳 pH 为 3~5。 $\text{Fe}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4$ 体系比 Fe^{2+} 体系具有更强的催化活性。

关键词: 芬顿试剂; 二苯并噻吩; 脱硫

中图分类号: TE624.5+5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)04-0056-03

Study on dibenzothiophene oxidized by UV/Fenton process

ZHANG Juan, ZHAO Di-shun, YANG Jie, YANG Li-yan, WANG Chun-fang

(College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

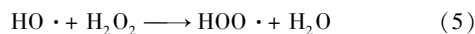
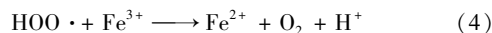
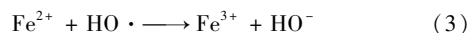
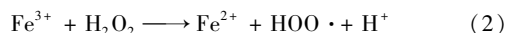
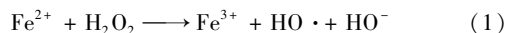
Abstract: Dibenzothiophene is oxidized by UV/Fenton process. The result shows that UV/Fenton process leads to high desulfurization efficiency. The optimal reaction conditions are as follows: 12mg/L of the concentration of Fe^{2+} , 20% of the volume concentration of H_2O_2 , and 3 - 5 of pH. The photocatalytic activity of $\text{Fe}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4$ is higher than that of Fe^{2+} .

Key words: Fenton; dibenzothiophene; desulfurization

随着工业技术的不断发展, 与人们息息相关的水体、大气等环境也在不断受到污染和破坏。如何更有效地控制和消除这部分危害成为全球共同关注的话题。高级氧化技术以其巨大的潜力和独特的优势在过去的 20 多年中受到了各国环境工作者的青睐^[1]。Janzen 等^[2]是第一个系统地提出高级氧化技术和机理的学者, 并认为高级氧化和作用的机理是通过不同途径产生羟基自由基从而氧化和降解有机物的过程。羟基自由基比其他常见的氧化剂具有更高标准电极电位, 其氧化能力 (2.80 V) 仅次于氟 (2.87 V)。自从 1984 年, Fenton 发现 Fe^{2+} 可以催化 H_2O_2 对苹果酸的氧化之后, 诸多学者对 Fe^{2+} 和 H_2O_2 的结合, 即芬顿 (Fenton) 试剂进行了大量的研究, 结果表明芬顿试剂是一种高效的氧化剂, 对多种有机物的氧化都非常有效^[3]。随着人们对芬顿试剂研究的日益广泛, 在芬顿试剂的基础上又派生出许多的分支, 如在芬顿试剂的基础上引入 UV 及草酸盐得到 UV/芬顿系统及 UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ 系统^[4]。已有人证明, UV/芬顿系统及 UV/ $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^-/\text{H}_2\text{O}_2$ 系统同普通芬顿系统相比较而言具有更强的氧化能力和更高的氧化效率^[5-6]。关

于这 3 种工艺在处理某种废水的报道很多, 但是关于 UV/芬顿系统用于燃料油光氧化脱硫的研究还未见报道。笔者首次采用 UV/芬顿系统应用于燃料油脱硫研究。

Fenton 试剂的氧化机理主要是在酸性条件下, 利用亚铁离子作为过氧化氢分解的催化剂, 反应过程可以生成反应活性极高的氢氧自由基, 其具有很强的氧化电位。



1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

二苯并噻吩 (DBT), Alfa Aesar 公司; 正辛烷, 天津博迪化学品公司, 分析纯; H_2O_2 (质量分数为 30%)、硝酸亚铁、草酸和氢氧化钠均购自天津科密欧化学试剂开发中心, 分析纯。

氧化前后硫质量分数分析采用 WK-2D 型微

收稿日期: 2010-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (20276015); 河北省自然科学基金 (203364)

作者简介: 张娟 (1974-), 女, 博士, 讲师; 赵地顺 (1945-), 男, 大学, 教授, 主要从事清洁能源化工的研究, 通讯联系人, 0311-88632009, dishunzhao@yahoo.com.cn。

库伦综合分析仪;产品分析采用 GC-7890 II 型气相色谱仪(FPD 检测器);反应是在 XPA-II 型光化学反应仪中进行。

1.2 反应溶液和草酸铁溶液的配制

1.2.1 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和草酸铁溶液的配制

配制不同浓度点的硝酸亚铁溶液。称取不同质量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 和草酸配置草酸铁溶液(5个浓度点)。氢氧化钠和盐酸配置成浓度为 1 mol/L 的溶液,以备调节溶液 pH。

1.2.2 光催化氧化 DBT 实验

分别取 10 mL Fe^{2+} 水溶液和 10 mL 模型柴油(DBT 的正辛烷溶液,硫含量 1 000 $\mu\text{g}/\text{g}$)加入石英试管中,紫外灯管照射 2 h。反应器内壁贴上铝箔以免紫外光漏光或使紫外光聚集在反应器上。30 min 取样一次,在气相色谱上测试,最终硫含量由微库伦测试。

2 结果与讨论

2.1 亚铁离子浓度的影响

对于各类 Fenton 体系而言,亚铁离子起着催化的作用,亚铁离子浓度的改变往往会给反应带来明显的影响。通过固定氧化剂的量,而改变亚铁离子的投加量进行对比实验,以便探讨亚铁离子的影响规律。固定各体系 H_2O_2 的体积分数为 15%,考察 Fe^{2+} 浓度对 DBT 脱硫率的影响,结果见图 1。

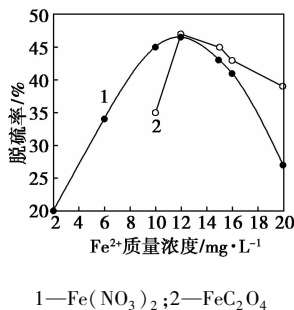


图 1 Fe^{2+} 浓度对 DBT 脱硫率的影响

由图 1 可明显看出,亚铁离子的质量浓度对 $\cdot\text{OH}$ 的产生效率有着比较大的影响。当亚铁离子的质量浓度在 2 ~ 12 mg/L 内, $\cdot\text{OH}$ 的产生效率随着亚铁离子浓度的增加而增大;当亚铁离子的质量浓度在 12 ~ 20 mg/L 时, $\cdot\text{OH}$ 的产生效率随着亚铁离子浓度的增加反而减少。这主要是由于亚铁离子在各体系中都起着催化剂的作用。亚铁离子能提高过氧化氢的利用效率,导致高度活性氢氧基团产生。当亚铁离子的浓度偏低时,部分 H_2O_2 被催化分解

的相对减少,使得 $\cdot\text{OH}$ 的产生率也偏低,使反应速率下降;若亚铁离子的投量过高,则在高催化剂浓度下,反应开始时从 H_2O_2 中非常迅速地产生大量的活性 $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$ 同基质的反应不那么快,使未消耗的游离 $\cdot\text{OH}$ 积聚,这些 $\cdot\text{OH}$ 彼此相互反应生成水,致使一部分最初产生的 $\cdot\text{OH}$ 被消耗掉;所以亚铁离子投量过高也不利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生,而且对过氧化氢的消耗过多,从而使得反应速率降低;因此,适宜的亚铁离子浓度可以使反应有效进行。实验表明亚铁离子最佳质量浓度为 12 mg/L 。

2.2 H_2O_2 投加量的影响

H_2O_2 在各体系中是产生羟基自由基的关键,它的用量直接影响到羟基自由基的产生效率。固定两体系铁的质量浓度为 12 mg/L ,分别按 5%、10%、15%、20%、25% 的体积分数加入 H_2O_2 。在 UV 照射下,研究两体系中 DBT 脱硫率的变化趋势。 H_2O_2 投加量的影响见图 2。

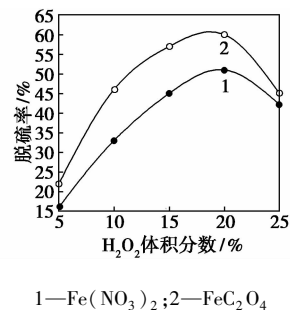


图 2 H_2O_2 投加量对 DBT 脱硫率的影响

由图 2 可以看出, H_2O_2 加入量的改变对每一种体系都有一定的影响。DBT 的脱硫率都是随着 H_2O_2 投加量的增加而增大,但当 H_2O_2 的投加量达到一定值(20%)时,DBT 脱硫率开始比较大,但随后增长速率相对减少。这主要是由于 H_2O_2 既是氧化剂同时也是 $\cdot\text{OH}$ 的捕捉剂,部分 $\cdot\text{OH}$ 被过多的 H_2O_2 所消耗,而使得 $\cdot\text{OH}$ 表观生成率相对减少,从而使 DBT 的脱硫率减少。从图 2 还可以看出,用草酸铁体系的 DBT 脱硫率明显高于硝酸亚铁体系,这主要是由于草酸铁在吸收紫外光或可见光的同时可以产生部分的 H_2O_2 ,这为体系提供了更多能生成 $\cdot\text{OH}$ 的氧化剂^[7]。

2.3 pH 的影响

对于 Fenton 体系而言,pH 的改变对污染物降解速率的影响很大^[8]。固定催化剂和氧化剂的量,以探讨 pH 变化对各体系的影响规律。固定 Fe^{2+} 的质量浓度为 12 mg/L , H_2O_2 的体积分数为 20%,

分别考察 pH 为 2.0、4.0、5.0、6.0、8.0 时 DBT 的脱硫率。实验结果见图 3。

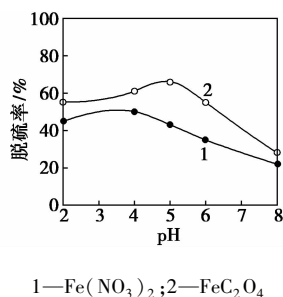


图 3 pH 对 DBT 脱硫率的影响

从图 3 可以看出, pH 对 Fenton 系统的影响较大, pH 过高或过低都不利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 当 pH 过高时会抑制式(1)的进行, 使生成 $\cdot\text{OH}$ 的数量减少; 当 pH 过低时, 由式(2)可见, Fe^{3+} 很难被还原为 Fe^{2+} , 而使式(1)中 Fe^{2+} 的供给不足, 也不利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生。因此本实验最佳 pH 范围为 3~5, 这与其他文献结果相同。研究表明, Fenton 反应系统的最佳 pH 范围为 3~5, 该范围与有机物种类关系不大。

2.4 反应时间对 DBT 脱硫率的影响

反应时间对 DBT 脱硫率的影响见图 4。随着反应时间的延长, DBT 的脱硫率逐渐增大, 反应 6 h 后几乎反应完全, 经气相色谱检测, 未发现其他产品生成, 水溶液中加入硝酸钡溶液, 有白色沉淀生成, 加盐酸不溶解, 可以判断, DBT 被氧化成 SO_4^{2-} 。

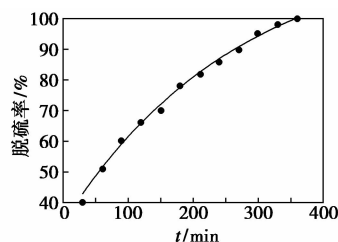


图 4 反应时间对 DBT 脱硫率的影响

3 结语

采用 UV/芬顿系统用于燃料油光氧化脱硫的最优条件为: Fe^{2+} 质量浓度为 12 mg/L, H_2O_2 的体积分数为 20%, 最佳 pH 范围为 3~5。 $\text{Fe}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4$ 体系的光催化活性比 Fe^{2+} 体系强, 因为 $\text{Fe}^{2+}/\text{C}_2\text{O}_4$ 体系能够强化 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 氧化速率增大, 从而使脱硫率提高。本研究结果为芬顿氧化系统的用途开辟了新的途径, 后期我们利用芬顿试剂的氧化剂和其他材料相结合, 进一步研究其光催化氧化活性。

参考文献

- [1] 吴少林, 谢四才, 杨莉, 等. 几种光催化反应体系中羟基自由基表观生成率的实验研究[J]. 感光科学与光化学, 2006, 24(2): 102-109.
- [2] Janzen E G, Kotake Y, Hinton R D. Stabilities of hydroxyl radical spin adducts of PBN-type spin traps[J]. Free Radic Biol Med, 1992, 12(2): 169-173.
- [3] Philip A V, Joseph A M. Toxic pollutant destruction comparison of the oxidants potassium permanganate, Fenton's reagent, and chlorine dioxide on the toxicity of substituted phenols[J]. Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, 1993, 518: 85-105.
- [4] 程丽华, 黄君礼, 王丽. 草酸铁芬顿、UV 芬顿、暗芬顿降解对硝基酚的效果研究[J]. 哈尔滨建筑大学学报, 2001, 34(2): 74-78.
- [5] Ali S A, James R B, Stephen R C. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water[J]. Wat Res, 1997, 31(4): 787-798.
- [6] Richard G Z, Bruce C F, Juerg H. Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26(2): 313-319.
- [7] 吴少林, 谢四才, 李明俊. Fe^{3+} 草酸盐络合物/ H_2O_2 /日光体系对垃圾渗滤液的处理[J]. 环境科学研究, 2005, 18(3): 29-32.
- [8] 邓南圣, 吴峰. 环境光化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 285-289. ■

(上接第 55 页)

- [3] Hasnain S M. Review on sustainable thermal energy storage technologies: I. Heat storage materials and techniques[J]. Energy Convers, 1998(11): 1127-1138.
- [4] 王永生, 丁秋霞. 利用脱硫石膏生产相变石膏板的研究[J]. 新

型建筑材料, 2010(8): 1-3.

- [5] 梁辰, 闫全英, 王威. 墙体储能用石蜡混合物的配制和储热性能实验研究[J]. 太阳能学报, 2009, 30(7): 916-920.
- [6] 方贵银, 李辉. 复合相变蓄热材料研制及性能分析[J]. 现代化工, 2003, 23(12): 30-33. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿邮箱: mci@cheminfo.gov.cn, 增刊投稿邮箱: zhaoxy@cheminfo.gov.cn。