

类质同象置换对磁铁矿异相 UV-Fenton 催化降解 TBBPA 性能的影响

钟远红^{1,2}, 何宏平^{1*}, 梁晓亮^{1,2}, 袁鹏¹, 朱建喜¹

(1. 中国科学院 矿物学与成矿学重点实验室 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

作为一类重要的铁氧化物矿物, 磁铁矿具有催化活性强、分布广泛、环境相容性好等优点, 被认为是一种有广阔应用前景的矿物催化剂, 并对地球系统的环境自净化过程有着重要的影响。天然磁铁矿的结构中广泛存在着类质同象置换, 钛、钒、铬、锰、钴等过渡金属元素以掺杂或固溶等形式存在于磁铁矿的结构中, 制约着磁铁矿的物理化学性质以及吸附、催化性能。

前期研究发现, Ti 类质同象置换能有效地增强磁铁矿异相 UV-Fenton 催化降解四溴双酚 A (TBBPA) 的性能。然而, 对于其它的常见类质同象置换离子, 它们对磁铁矿催化降解 TBBPA 性能的影响及其机制, 目前尚未见报道。

本研究采用共沉淀硝酸盐氧化法合成多种类质同象置换磁铁矿 ($\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$, $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$, $x \leq 1.0$), 运用 X 射线衍射 (XRD)、热重-差示扫描量热分析 (TG-DSC)、X 射线吸收近边结构谱 (XANES) 等技术对 $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 样品进行结构表征, 结合 UV-Fenton 降解 TBBPA 实验, 比较不同类质同象置换离子对磁铁矿催化性能的影响。同时, 综合运用高效液相色谱 (HPLC) 及气相色谱质谱 (GC-MS) 等手段对降解产物的转化过程进行探讨。

实验结果表明, 上述类质同象置换离子没有

明显改变磁铁矿的晶体结构, $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 以反尖晶石结构为主, 置换离子主要占据磁铁矿的八面体位。 $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ 对 TBBPA 的 UV-Fenton 降解过程以异相反应为主, 符合准一级动力学方程。置换离子种类对磁铁矿的 UV-Fenton 催化性能有较大的影响。其中, 铬磁铁矿的催化活性最强。在含铬磁铁矿的降解体系中, TBBPA 及其中间产物的降解效率最高, 18 min 内的 TBBPA 降解率可达 50%, 反应速率常数是纯磁铁矿 Fe_3O_4 的 3 倍多。TBBPA 的降解过程先后发生了脱溴和裂解反应。

类质同象置换对磁铁矿 UV-Fenton 催化性能的增强机制主要有 2 个方面: 一是类质同象置换使磁铁矿的晶体结构发生轻微扭曲, 增加了磁铁矿结构中的活性位点, 在紫外光的照射下, 能有效促进置换离子与铁离子之间的电子交换作用, 加快 H_2O_2 分解生成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 的速率; 二是在紫外光的作用下, 磁铁矿表面会产生光生电子 (e^-) 和空穴 (h^+), 被氧和水截获后, 生成超氧负离子 ($\text{O}_2^{\cdot-}$) 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 这些高氧化活性的基团能快速地降解 TBBPA。

上述研究结果可为类质同象置换磁铁矿在环境工程中的应用提供理论支撑, 同时也有利于认识和掌握有毒有害有机污染物在地球表面的迁移和转化过程。

参 考 文 献:

- Yang S J, He H P, Wu D Q, et al. Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.78$) at neutral pH values. *Applied Catalysis B—Environmental*, 2009, 89(3-4): 527-535.
- Liang X L, Zhu S Y, Zhong Y H, et al. The remarkable effect of vanadium doping on the adsorption and catalytic activity of magnetite in the decolorization of methylene blue. *Applied Catalysis B—Environmental*, 2010, 97(1-2): 151-159.
- Magalhaes F, Pereira M C, Botrel S E C, et al. Cr-containing magnetites $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$: The role of Cr^{3+} and Fe^{2+} on the stability and reactivity towards H_2O_2 reactions. *Applied Catalysis A—General*, 2007, 332(1): 115-123.
- Costa R C C, Lelis M F F, Oliveira L C A, et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. *Journal Of Hazardous Materials*, 2006, 129(1-3): 171-178.
- Nejad M A, Jonsson M. Reactivity of hydrogen peroxide towards Fe_3O_4 , Fe_2CoO_4 and Fe_2NiO_4 . *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 334(1): 28-34.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (批准号: 41172045)

作者简介: 钟远红, 女, 1986 年生, 博士研究生, 研究方向为环境矿物学. E-mail: zhongyuanhong@gig.ac.cn

* 通讯作者, E-mail: hehp@gig.ac.cn