

DOI: 10.11835/j.issn.2096-6717.2024.011



开放科学(资源服务)标识码 OSID:



硫化锰活化氧气产生活性氧的种类、 动力学及反应机制

李佳宁¹, 袁艺博^{2,3}, 张峻达², 李宁⁴, 郭钦¹, 余扬逸¹, 黄倩倩¹, 魏西鹏^{1,2}, 江进¹

(1. 广东工业大学 生态环境与资源学院; 大湾区城市环境安全与绿色发展教育部重点实验室,
广州 510006; 2. 华南师范大学 环境学院, 广州 510006; 3. 华南理工大学 环境与能源学院,
广州 510006; 4. 珠江水利委员会珠江水利科学研究院 水生态环境研究所, 广州 510611)

摘要: 铁/锰硫矿物广泛存在于缺氧地下环境中, 铁(Fe)、锰(Mn)和硫(S)元素的循环过程控制着地下环境的物质循环和能量转化过程。氧气(O_2)扰动下, 铁硫矿物可通过双电子路径还原 O_2 , 产生活性氧(ROS), 但锰硫矿物与 O_2 反应产生ROS的反应过程还不清楚。以自然界中普遍存在的典型锰硫矿物硫化锰(MnS)为研究对象, 探究MnS活化 O_2 产生ROS的种类、动力学原理及反应机制。结果表明, MnS可以活化 O_2 产生大量ROS, 包括羟基自由基($\cdot OH$)、过氧化氢(H_2O_2)和超氧阴离子自由基(O_2^-); 相同条件下, MnS/ O_2 体系中产生 $\cdot OH$ 累积量高达389.0 $\mu mol/L$, 其产量分别为相同浓度马基诺矿(FeS)和黄铁矿(FeS₂)体系的4.4、149.6倍; O_2 首先被MnS提供的单电子还原, 产生 O_2^- , 继而再获得一个电子, 生成 H_2O_2 ; 溶解性Mn²⁺催化 O_2/H_2O_2 产生 $\cdot OH$ 的效率比较低, 但结构态Mn(II)可以高效催化 H_2O_2 产生 $\cdot OH$, 因此, 非均相催化 H_2O_2 是产生 $\cdot OH$ 的重要途径; 溶解性的S²⁻将电子传递至高价态的Mn(III)/Mn(IV), 促进了结构态Mn(II)的再生, 强化了Mn(II)/Mn(III)电子循环, 进而提升了 $\cdot OH$ 的产生效率; 以苯酚为目标污染物, MnS/ O_2 体系3 h内对5 mg/L苯酚的降解效率高达97.4%, 表明利用MnS活化 O_2 具有较好的环境修复应用前景。

关键词: 硫化锰; 氧气; 羟基自由基; 过氧化氢; 结构态Mn(II)

中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:2096-6717(2025)02-0221-11

Activation of oxygen by manganese sulfide to produce reactive oxygen: Species, kinetics and reaction mechanisms

LI Jianing¹, YUAN Yibo^{2,3}, ZHANG Junda², LI Ning⁴, GUO Qin¹, YU Yangyi¹,
HUANG Qianqian¹, WEI Xipeng^{1,2}, JIANG Jin¹

(1. School of Ecology, Environment and Resources; Key Laboratory for City Cluster Environmental Safety and Green Development of the Ministry of Education, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China;

2. School of Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, P. R. China; 3. School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China; 4. Department of Water Ecology and Environment, Pearl River Water Resources Research Institute, Guangzhou 510611, P. R. China)

收稿日期: 2023-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(42207244); 广东省自然科学基金(2022A1515010195)

作者简介: 李佳宁(2000-), 女, 主要从事锰硫矿物迁移转化过程及其环境效应研究, E-mail: 2635199912@qq.com。

魏西鹏(通信作者), 男, 特聘研究员, E-mail: weixipengyd@scnu.edu.cn。

Received: 2023-12-08

Foundation items: National Natural Science Foundation of China (No. 42207244); Natural Science Foundation of Guangdong (No. 2022A1515010195)

Author brief: LI Jianing (2000-), main research interest: ROS production at the aerobic interface mediated by manganese sulfur minerals, E-mail: 2635199912@qq.com.

WEI Xipeng (corresponding author), specially-appointed researcher, E-mail: weixipengyd@scnu.edu.cn.

Abstract: Iron/manganese sulfides exist widely in the anoxic underground environment. The element cycling process of Fe, Mn and S controls the material cycling and energy conversion process in the underground environment. Usually, iron sulfides can produce reactive oxygen species (ROS) with O₂ disturbance by providing electrons to reduce O₂. However, the specific mechanism of ROS production by the reaction between manganese sulfides and O₂ is still unclear. Herein, manganese sulfide (MnS), a prevalent natural form of manganese sulfide minerals, was studied to explore the species, kinetics and reaction mechanisms of ROS generated by the activation of O₂ by MnS. The results showed that MnS could activate O₂ to produce a large number of ROS, including ·OH, H₂O₂ and O₂^{·-}. The maximum cumulative ·OH reached 389.0 μmol/L using 1 g/L MnS with initial pH 3 at 200 r/min stirring speed, and the yield of ·OH was 4.4 and 149.6 times greater than that of FeS and FeS₂ oxygenation under the same molar concentration, respectively. The reduction of O₂ by MnS resulted in the generation of O₂^{·-} through the transfer of single electron, followed by the acquisition of an additional electron to form H₂O₂. The dissolved Mn²⁺ catalyzed O₂/H₂O₂ to produce ·OH with low efficiency, but the structural Mn(II) could efficiently catalyze H₂O₂ to produce abundant ·OH, indicating that heterogeneous catalysis of H₂O₂ played an important role in ·OH production. Additionally, the soluble S²⁻ might facilitate electrons transfer to high-valence Mn(III)/Mn(IV) to promote the regeneration of structural Mn(II), which further promoted the production efficiency of ·OH via strengthening the electron cycle of Mn(II)/Mn(III). Furthermore, the degradation efficiency of phenol (5 mg/L) by MnS/O₂ system was up to 97.4% within 3 h, indicating that the activation of O₂ by MnS showed great potential in the environmental remediation.

Keywords: manganese sulfide; oxygen; hydroxyl radical; hydrogen peroxide; structural Mn(II)

锰(Mn)是地壳中丰度仅次于铁和钛的过渡金属元素,其在地壳中的丰度为0.096%,主要存在于淡水、海水、沉积物和各种矿物中。一般地下水中的溶解性Mn²⁺浓度量级为mg/L,而自然地表水体中Mn²⁺的浓度通常在0.1~1 mg/L之间^[1-2]。在富含还原性硫(如S²⁻和硫单质S⁰)的地下环境中,溶解态Mn²⁺易与还原性硫反应,产生锰硫矿物(如硫化锰MnS、三硫化二锰Mn₂S₃和二硫化锰MnS₂等)^[3]。在缺氧的海洋和淡水沉积物中广泛存在还原性MnS矿床,如在南大西洋和南极洲的海底中MnS含量极高,甚至可以达到数kg/m³^[4-6]。MnS和天然铁硫化物(Fe_xS_y),如马基诺矿(FeS)和黄铁矿(FeS₂)等通常在沉积岩、热液矿床、接触变质岩等不同的地质环境中广泛共存。铁、锰硫矿物广泛赋存于缺氧环境中,但由于自然过程和人类活动,如潮汐、采矿、河岸过滤、疏浚、地下水补给等过程,铁、锰硫矿物所处的无氧条件常常受到干扰,局部地变成有氧环境^[7-9]。有氧条件下,FeS和FeS₂可以通过双电子路径还原氧气(O₂),产生过氧化氢(H₂O₂),随后Fe²⁺介导的均相或结构态Fe(II)介导的非均相芬顿(Fenton)反应,产生羟基自由基(·OH),从而影响环境污染物(如三价砷As(III)、苯酚、三氯乙烯和硝基苯等)的迁移转化过程^[9]。MnS(*k*(MnS)_{sp}=1×10⁻¹¹)的溶解度显著高于FeS(*k*(FeS)_{sp}=5×10⁻¹⁸),因此,在富含硫化物的沉积物环境中,MnS相比FeS更易溶解,从而附着在FeS(s)表面,使MnS(s)像

FeS(s)一样可以影响污染物的迁移和转化^[10]。

然而,MnS与O₂的反应机制与Fe_xS_y/O₂体系显著不同。众所周知,无论溶解态Fe²⁺还是结构态Fe(II)均易与O₂反应,产生活性氧物种(ROS),如超氧阴离子(O₂^{·-})、过氧化氢(H₂O₂)和羟基自由基(·OH)。虽然Mn(II)/Mn²⁺与O₂反应产生Mn(III)/Mn(VI)在热力学上可行,但其动力学过程极为缓慢^[11]。根据马库斯电子转移速率理论预测,Mn²⁺和O₂发生单电子反应的速率为1.6×10⁻¹⁸ mol/(L·s),而Fe²⁺和O₂的反应速率远高于Mn²⁺,为1.6×10⁻⁶ mol/(L·s)^[12]。一般Mn(II)的生物氧化过程通过高效、复杂的酶系统主导,Mn(II)生物氧化的速率远快于表面催化氧化等非生物氧化过程,是环境中Mn(II)氧化的最主要途径。因此,与FeS相比,MnS活化O₂产生ROS的种类、动力学原理和反应机制还不清楚。此外,在FeS和FeS₂氧化过程中,还原态S²⁻/S₂²⁻可以传递电子给O₂,促进ROS的产生。但在MnS有氧氧化过程中,MnS结构中的S是否会影响其氧化过程中ROS的产生过程产生影响还需开展深入研究。

笔者以自然界中普遍存在的典型锰硫矿物MnS为研究对象,探究有氧条件下MnS氧化过程中ROS的种类、产量和影响因素(如MnS质量浓度、pH值及溶解氧DO含量等);利用场发射扫描电子显微镜(FESEM)、X射线衍射(XRD)和X射线光电子能谱分析(XPS)等表征方法,探究MnS反应前后的物相组成差异;以苯酚为模型污染物探究MnS

氧化过程中产生的ROS对污染物的氧化去除机制。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:MnS颗粒为 α -MnS。制备 β -MnS进行有氧氧化反应,几乎没有检测到ROS生成,因此,除非特殊说明,所述MnS均指 α -MnS。苯甲酸(BA)、对羟基苯甲酸(p-HBA)、苯酚、 H_2O_2 、高氯酸($HClO_4$)和氢氧化钠(NaOH)等,均来自麦克林和阿拉丁试剂,实验用水均为超纯水。

主要仪器:SU8220型场发射扫描电镜(日本Hitach公司)、Escalab 250 Xi型X射线光电子能谱仪(Thermo Fisher公司)、D8-Advance型X射线衍射仪(德国Bruker公司)、Alliance e2695型高效液相色谱(美国Waters公司)、DR6000型紫外可见分光光度计(美国HACH公司)、HQ 30d型哈希(HACH)探头式溶解氧仪(美国HACH公司)、PHS-3E型pH计(上海雷磁仪器有限公司)、AMM-12型磁力搅拌器(上海楚柏实验室设备有限公司)、PURELAB Chorus型超纯水制备系统(威立雅水处理技术(上海)有限公司)。

1.2 实验方案

MnS活化 O_2 实验在150 mL敞口烧杯中进行(反应温度为 $(25\pm1)^\circ C$)。将50 mL含20 mmol/L的BA溶液加入到150 mL烧杯中,以捕获 $\cdot OH$,使用2 mol/L的 $HClO_4$ 或NaOH溶液调节初始pH值,最后加入一定质量MnS启动反应,在设定的时间间隔内从体系中取悬浊液,立即用0.22 μm 的针式微孔滤膜过滤,取0.5 mL样品,立即加入0.5 mL甲醇淬灭反应,采用高效液相色谱测定p-HBA浓度,以计算 $\cdot OH$ 的累积产量, $\cdot OH$ 转化系数为5.87,即 $[\cdot OH \text{ 累积量}] = 5.87 \times [p\text{-HBA}]^{[13-14]}$ 。分别取1 mL分析p-HBA、 $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 浓度,取0.2 mL分析 H_2O_2 浓度,取0.5 mL分析总溶解性Mn浓度。

MnS厌氧氧化及催化 H_2O_2 实验在密闭100 mL厌氧瓶中进行,反应前通入30 min氮气(N_2),以除去溶液中的DO,起始反应后密封厌氧瓶,保持缺氧环境。实验用水均为除氧超纯水,其他操作和条件与有氧条件下实验保持一致。所有实验至少进行3次平行实验,同时给出平均值与标准偏差。

1.3 分析方法

1.3.1 表征方法

采用EPR图谱鉴别MnS/ O_2 体系中产生的ROS,包括硫酸根自由基(SO_4^{2-})、 $\cdot OH$ 和 O_2^{2-} 。分别用FESEM、XRD和XPS进行氧化前后(0、2、5 h)MnS颗粒形貌和表面物种变化分析。FESEM测试

条件:加速电压15 kV,工作距离4 mm;着陆电压1 kV,工作距离1.5 mm。放大倍率:低倍模式20~2 000;高倍模式100~1 000 000。XRD测试条件:Cu靶,电压40 kV,电流40 mA,扫描角范围5°~90°,扫描速度2(°)/min。XPS检测条件:激发光源Al和Ka,X射线源(Al靶)的束斑是650 μm ,电压15 kV,电流15 mA,射线能量1 486.6 eV,宽0.7 eV,扫描步长为1.0 eV。

1.3.2 产物定量分析方法

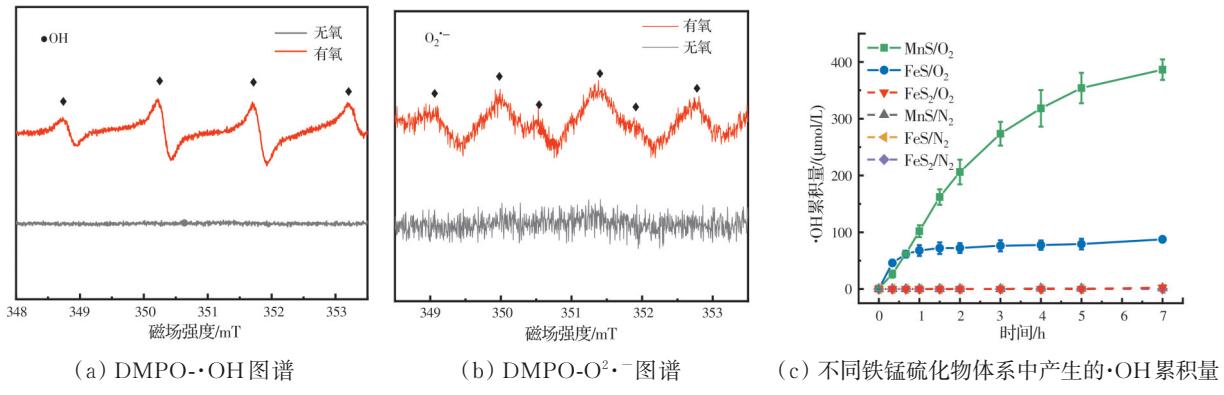
p-HBA、苯酚和 $S_2O_3^{2-}$ (甲醇萃取)浓度采用高效液相色谱仪(Alliance e2695,Waters)进行分析,测定参数包括使用XBridge C18柱(250 mm×4.6 mm,5 μm)作为固定相,流速为1 mL/min,p-HBA流动相设为50%甲醇和50%乙酸溶液(0.1%),波长为254 nm;苯酚流动相设为70%甲醇和30%乙酸溶液(0.1%),波长270 nm; $S_2O_3^{2-}$ 流动相设为95%甲醇和5%乙酸溶液(0.1%),波长255 nm。 H_2O_2 浓度采用ABTS法用紫外分光光度计(DR 6000,HACH)在波长415 nm进行测定^[15],溶解Mn采用电感耦合等离子体发射光谱仪(iCAP 7000 SERIES,赛默飞)进行测定, $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 用离子交换色谱(AQ-1200,赛默飞)进行测定,DO浓度由哈希探头式溶解氧仪(HQ 30d,HACH)测定,矿化率通过总有机碳测定仪(TOC-L岛津)测定。

2 结果与讨论

2.1 MnS/ O_2 体系中产生的ROS

已有研究^[14,16]利用BA作为探针证明FeS和FeS₂可以活化 O_2 产生 $\cdot OH$ 。先采用EPR来验证MnS在有氧条件下能否产生ROS。如图1(a)所示,无氧时没有 $\cdot OH$ 产生,当1 g/L的MnS发生有氧氧化时,EPR光谱显示出DMPO与 $\cdot OH$ 反应所形成产物的特征峰(1:2:2:1峰),表明MnS/ O_2 体系中产生了 $\cdot OH$ 。在有氧条件下还检测出DMPO- O_2^{2-} 特征峰,证明体系中产生了 O_2^{2-} 。然而,该体系并没有检测到DMPO- SO_4^{2-} 反应所形成产物的特征峰,表明MnS/ O_2 体系没有产生 SO_4^{2-} 。

通过p-HBA探针反应定量 Fe_xS_y/O_2 和MnS/ O_2 体系中产生的 $\cdot OH$,如图1(c)所示,缺氧对照体系几乎没有检测到 $\cdot OH$ 。但有氧条件下,MnS/ O_2 体系7 h产生的 $\cdot OH$ 浓度高达389.0 $\mu mol/L$,分别是FeS/ O_2 体系(87.5 $\mu mol/L$)和FeS₂/ O_2 体系(2.6 $\mu mol/L$)的4.4、149.6倍。由于Mn²⁺和 O_2 发生单电子反应速率 $1.6 \times 10^{-18} mol/(L \cdot s)$ 远小于Fe²⁺和 O_2 反应速率 $1.6 \times 10^{-6} mol/(L \cdot s)$ ^[12],因此,该实验现象超出预期,需要进一步深入探究其原因。

图1 MnS/O₂(N₂)体系EPR图谱和MnS、FeS、FeS₂有氧体系产生的·OH累积量Fig. 1 EPR spectra in MnS/O₂(N₂) system and ·OH accumulation during MnS, FeS, FeS₂ oxygenation

2.2 MnS/O₂体系产·OH的影响因素

众所周知,·OH的氧化还原电位高达2.8 V,是氧化能力最强的活性物种^[17],因此,以·OH为研究重点,探究不同MnS质量浓度、初始pH值和DO对MnS/O₂体系产生·OH的影响效应。

2.2.1 MnS质量浓度

如图2所示,MnS投加量影响·OH累积量。当MnS颗粒浓度从0.2 g/L增加到1.0 g/L,·OH累积量也随之增大;当浓度继续增加到1.5 g/L时,·OH累积速度虽然在前2 h时有显著增加,但其浓度在3 h时达到峰值后便不再增加,反应7 h时1.5 g/L MnS产生的·OH浓度(256.3 μmol/L)甚至小于0.5 g/L的MnS体系(288.9 μmol/L)。这可能是因为过高浓度的MnS颗粒或者溶解性Mn²⁺或者S中间产物会捕获·OH,产生淬灭效应^[18]。MnS是一种强还原性物质,会与BA竞争·OH,因为Mn²⁺与·OH的反应速率常数($k_2(Mn^{2+}, \cdot OH) = 3 \times 10^7 \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$ ^[19])与BA与·OH反应速率常数($k_2(BA, \cdot OH) = 5.7 \times 10^9 \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$)相当。如果用总Mn(II)代替MnS浓度,则Mn(II)浓度(1.5 g/L的MnS包含的Mn(II)最大为17.2 mmol/L)与苯甲酸浓度(20 mmol/L)相近,因此,MnS浓度越高,对·OH淬灭效应越明显。

溶解的硫化物形态主要是双质子化的H₂S和单质子化的HS⁻,而BA易与硫化物竞争·OH,因为

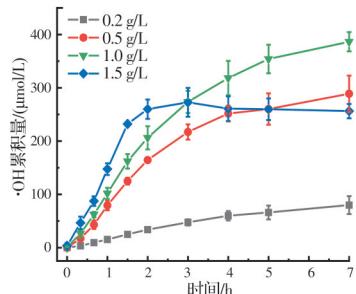


图2 MnS质量浓度对·OH累积量的影响

Fig. 2 Effects of MnS initial concentration on cumulative ·OH

($k_2(BA, \cdot OH) = 5.7 \times 10^9 \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$)与HS⁻与·OH的反应速率($k_2(HS^-, \cdot OH) = 9 \times 10^9 \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$)相当^[19]。因此,HS⁻及其氧化产物竞争·OH可能是高浓度MnS体系产生·OH淬灭效应的主要原因。综上,MnS的最佳投加量为1.0 g/L。

2.2.2 溶液pH值

高浓度MnS溶解会消耗大量质子,导致溶液pH值快速上升,使MnS的溶解速率减慢,ROS产生效率明显降低。如图3所示,当投加量为1.5 g/L时,反应3 h时pH值快速上升到7.88,之后·OH累积量便不再增加。不同pH值条件下MnS体系中·OH产生率也说明了这一问题。如图4(a)所示,相同质量分数(1.0 g/L)、不同初始pH值条件下MnS/O₂体系中·OH产生率显著不同。当初始pH值从3.0增加至4.0时,反应初始阶段·OH的产生速率逐渐增加,但反应结束时·OH的积累量却逐渐减小。当pH值大于4.0时,由图4(b)可知,pH值在短时间内快速上升至碱性条件,致使不论是·OH的产生速率还是积累量均显著减小,特别是pH值为5时,·OH的累积量小于10 μmol/L。以上结果表明,溶液pH值是影响MnS/O₂体系·OH产生效能的重要因素之一,最佳初始pH值为3.0。

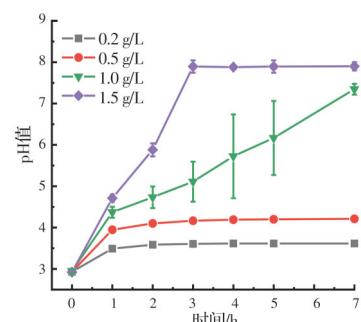
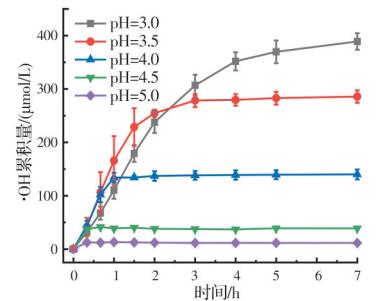


图3 MnS质量浓度对溶液pH值的影响

Fig. 3 Effects of MnS initial concentration on pH variations



(a) 初始pH值对·OH累积量的影响

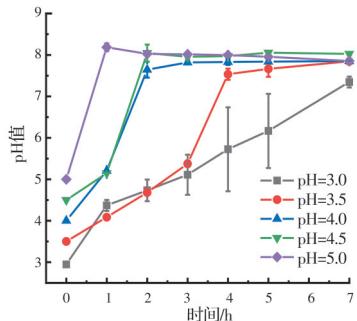


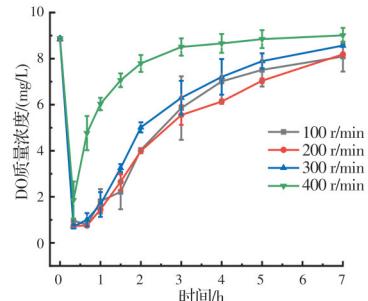
图4 初始pH值对·OH累积量及溶液pH值的影响

Fig. 4 Effects of MnS initial pH on cumulative ·OH and pH variation

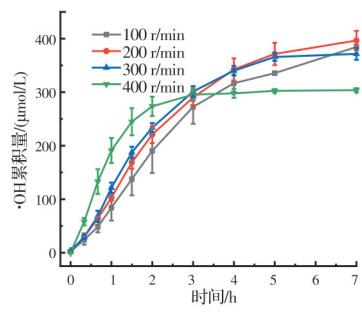
2.2.3 DO浓度

为厘清DO和·OH产生效率之间的关系,监测了不同搅拌速度下MnS/O₂体系中DO浓度的变化趋势。如图5(a)所示,在搅拌速度为100~400 r/min时,在反应20 min内DO浓度显著降低,然后逐渐返回到初始饱和值,表明在反应的初始阶段MnS与DO反应剧烈。根据气体溶解的双膜理论,O₂溶解速率是由MnS溶液中氧含量与饱和DO之间的浓度差决定的。因此,当DO含量为0时,O₂溶解速率最大,表明此时MnS氧化通量最大^[20]。从图5(b)可以看出,反应开始阶段,MnS/O₂体系中高·OH产生效率也证实了DO是产生·OH的主要限制性因素。

当转速从100 r/min增加至200 r/min时,MnS/O₂体系中·OH产率显著增加,但奇怪的是,当DO补给速度较快时(转速300~400 r/min),·OH的初始产生率虽然明显增加,但·OH的总累积浓度却降低了,这种现象在高转速400 r/min时更为明显(见图5(b))。理论上,更多的DO应该产生更多的·OH,但与实际实验结果并不相符。这一结果表明,·OH的累积量是由O₂的减少和被还原物种(如硫化物)消耗·OH之间的平衡决定的。因此,最佳搅拌速度为200 r/min。综上所述,MnS投加量为1.0 g/L、初始pH值为3.0、搅拌速度为200 r/min是MnS体系的最佳反应条件。



(a) 不同搅拌速度条件下DO浓度的变化趋势



(b) 搅拌速度对·OH累积量的影响

图5 不同搅拌速度对DO浓度及·OH累积量的影响

Fig. 5 Effects of stirring speed on DO concentration and cumulative ·OH

2.3 ·OH产生机理

2.3.1 H₂O₂的产生途径

根据Haber-Weiss机理,H₂O₂是Fenton反应过程中生成·OH必不可少的中间产物。如图6(a)所示,无氧条件下所有体系H₂O₂浓度均在检测限以下,有氧条件下ABTS显色反应证明有H₂O₂生成^[21]。定量结果表明,MnS/O₂体系H₂O₂产生量(1119.2 μmol/L)远超FeS/O₂(<2 μmol/L)和FeS₂/O₂(14.4 μmol/L)体系,表明MnS相较Fe_xS_y催化O₂生成H₂O₂能力更强。在反应前4 h内,H₂O₂瞬时浓度随着时间的增加而增加,但是在4 h后,H₂O₂瞬时浓度不增反降,其浓度整体变化趋势与·OH产生率保持一致(图1(c)),即在反应前期H₂O₂产生量大于消耗量,其瞬时浓度呈上升趋势;在反应后期,H₂O₂产生率降低,但是H₂O₂消耗量却不断增加,所以H₂O₂瞬时浓度逐渐降低。

有文献^[22-23]报道,O₂还原生成H₂O₂有两种途径,一是两步单电子转移(O₂+e⁻→O₂^{·-},O₂^{·-}+e⁻+2H⁺→H₂O₂),二是一步双电子转移(O₂+2H⁺+2e⁻→H₂O₂)。为了验证H₂O₂的电子产生途径,在MnS/O₂体系中加入对苯醌(p-BQ),以淬灭O₂^{·-},因为p-BQ与O₂^{·-}反应速率较高k₂(p-BQ,O₂^{·-})=9.8×10⁸ mol/(L·s)^[19]。结果如图6(b)所示,加入10 mmol/L的p-BQ后,体系中没有检测到H₂O₂存在,也几乎没有检测到·OH(图6(c)),表明

MnS/O₂体系中O₂^{·-}是形成H₂O₂的重要前体物。

综上所述,O₂先被MnS提供的电子还原,产生O₂^{·-},然后再获得一个电子,生成H₂O₂,即还原O₂,

生成H₂O₂是连续的单电子传递过程。这与文献[22-23]报道的FeS和FeS₂均是通过双电子路径还原O₂,直接产生H₂O₂的路径显著不同。

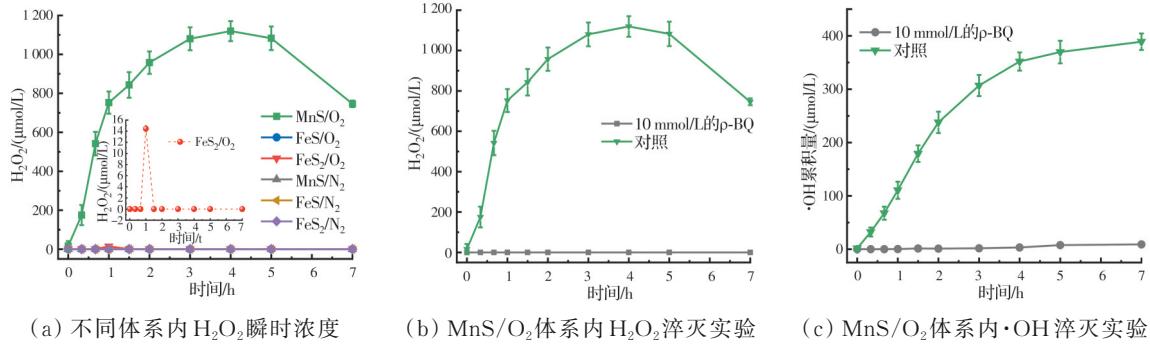


图6 H₂O₂浓度变化趋势及淬灭实验

Fig. 6 Variation trends of H₂O₂ concentration and quenching experiment in MnS/O₂ system

2.3.2 H₂O₂向·OH转化路径

如图7(a)所示,在初始pH值为3、MnS投加量为0.5 g/L和搅拌速率为200 r/min时,无氧体系基本没有·OH产生,外加0.1 mmol/L的H₂O₂后,产生15.9 μmol/L的·OH,但仍然低于MnS/O₂体系中的288.9 μmol/L,表明O₂不存在时,MnS可以活化H₂O₂,产生·OH,但其催化效果有限。当额外将0.1 mmol/L的H₂O₂加入MnS/O₂体系,发现·OH累积量最高可达337.8 μmol/L,与无H₂O₂体系相比,增加了48.9 μmol/L,表明MnS/O₂体系中产生了某种活性物种可以显著提升MnS活化H₂O₂,产

生·OH。

由于MnS在水溶液中溶解度较高,因此,MnS颗粒在水溶液中的氧化过程总是伴随着溶解过程。检测MnS/O₂体系溶解及氧化过程中各物质的生成量,如图7(b)所示,在无氧条件下,MnS的溶解速度缓慢,7 h内溶解Mn浓度为7 005.6 μmol/L,但有O₂存在时,MnS的溶解速率迅速提升,7 h内溶解Mn浓度增加至10 095.2 μmol/L,说明O₂促进大量结构Mn(Ⅱ)转化生成溶解性Mn。还检测了溶液中溶解性S中间产物(如S₈、S₂O₃²⁻、SO₄²⁻)的浓度。如图7(b)所示,MnS/O₂体系中单质S⁰/S₈是所有S

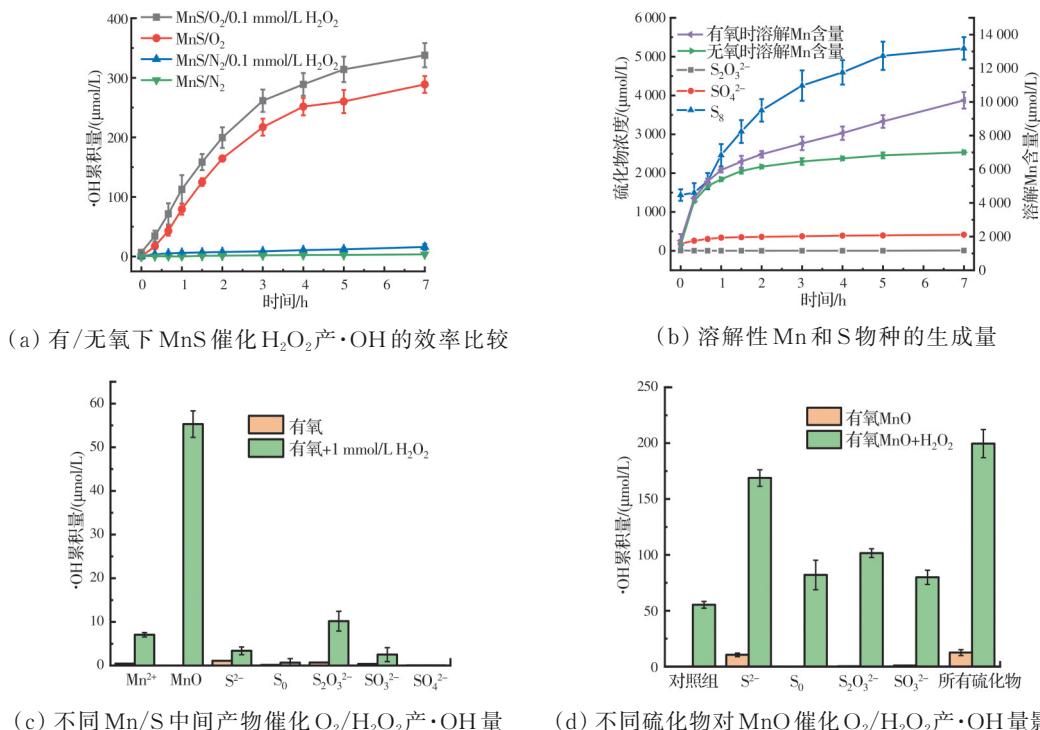


图7 MnS/O₂体系中H₂O₂转化为·OH机理分析

Fig. 7 Mechanism analysis of H₂O₂ conversion to ·OH in MnS/O₂ system

中间产物中浓度最高的($5211.6 \mu\text{mol/L}$),表明MnS溶解产生的 S^{2-} 主要被 O_2 氧化,生成了 S^0/S_8 ,其次是 SO_4^{2-} ($413.9 \mu\text{mol/L}$),但MnS/ O_2 体系中产生的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 浓度较低($8.0 \mu\text{mol/L}$),这可能是因为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 较容易水解为 S_8 和亚硫酸根(SO_3^{2-}),而 SO_3^{2-} 又极易被 O_2 氧化,产生 SO_4^{2-} 。

Mn的溶解是一个缓慢的过程,在0~7 h内,溶液中共存着较高浓度的溶解性 Mn^{2+} 、结构态Mn(Ⅱ)、 S^0/S_8 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} ,为验证这些产物是否会提供电子给 O_2 产生 $\cdot\text{OH}$,在体系中投加上述中间产物,分别与 O_2 和 H_2O_2 反应,以探究其催化能力。因为氧化锰(MnO)是最简单结构态Mn(Ⅱ)物质,采用MnO代表结构态Mn(Ⅱ)进行实验。

如图7(c)所示,单一 Mn^{2+} 、MnO、 S^0/S_8 、 SO_3^{2-} 及 SO_4^{2-} 均不能有效催化 O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 。当 H_2O_2 存在时, Mn^{2+} 、 S^{2-} 、 S_8 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 及 SO_4^{2-} 也不能有效催化 H_2O_2 向 $\cdot\text{OH}$ 转化。但MnO活化 H_2O_2 则产生了较高浓度的 $\cdot\text{OH}$ ($55.3 \mu\text{mol/L}$),表明结构态Mn(Ⅱ)具有催化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 的能力。由图7(d)可知,当向MnO/ H_2O_2 体系中加入与MnS/ O_2 体系中产生的浓度相近的硫产物时,发现加入硫产物可以不同程度地提高 $\cdot\text{OH}$ 产量。加入 S^{2-} 后, $\text{MnO/S}^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中 $\cdot\text{OH}$ 产量高达 $168.8 \mu\text{mol/L}$ 。加入所有硫产物后,MnO/ $\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中 $\cdot\text{OH}$ 累积量提高到 $199.6 \mu\text{mol/L}$,这可能是因为溶解性的S中间产物(如 S^{2-} 、 S_8 及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)传递电子给高价态的Mn(Ⅱ)/Mn(Ⅳ),促进了结构态Mn(Ⅱ)的再生,强化了Mn(Ⅱ)/Mn(Ⅲ)电子循环,进而促进了 $\cdot\text{OH}$ 的产生效率。

2.3.3 MnS表征分析

1) XRD分析。XRD表征显示了MnS有氧氧化前后晶体结构的变化。图8表明MnS为 α -MnS,

衍射峰为 29.6° 、 34.3° 、 49.3° 、 58.3° 、 61.5° 和 72.3° ,对应于(111)、(200)、(220)、(311)、(222)和(400)晶格平面(JCPDS: 19 406-0 518)^[24],反应进行到2、5 h时出现新的晶相为 α - S_8 ,特征衍射峰为 21.87° 、 22.66° 、 23.06° 、 24.91° 、 25.83° 、 26.71° 、 27.71° 和 28.66° ,对应于(220)、(131)、(222)、(133)、(026)、(311)、(117)和(313)晶格平面(JCPDS: 83-2 283)^[25],证实了氧化过程中MnS表面发生了硫化物氧化反应。

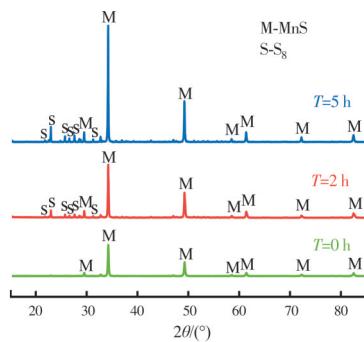


图8 MnS的XRD图谱

Fig. 8 XRD spectra of MnS

2) FESEM分析。利用FESEM对反应前后MnS颗粒的形貌进行表征,结果显示MnS颗粒粒径为 $\mu\text{mol/L}$ 级别。如图9(a)所示,新鲜MnS颗粒表面有规则的多面体结构,大小不一,分布较为均匀;反应进行2 h时,如图9(b)所示,颗粒表面规则多面体结构消失,有球状和鱼鳞状颗粒附着在表面,相互交错,表明生成的其他物质附着在MnS颗粒表面,这些物质可能是其他锰氧化物和其他硫化物。如图9(c)所示,与反应2 h时相比,反应进行5 h时MnS颗粒表面更加粗糙和不规则,形成很多相互交叠的层状结构,表明生成的更多锰氧化物和其他硫化物包裹在MnS表面,导致其反应钝化。

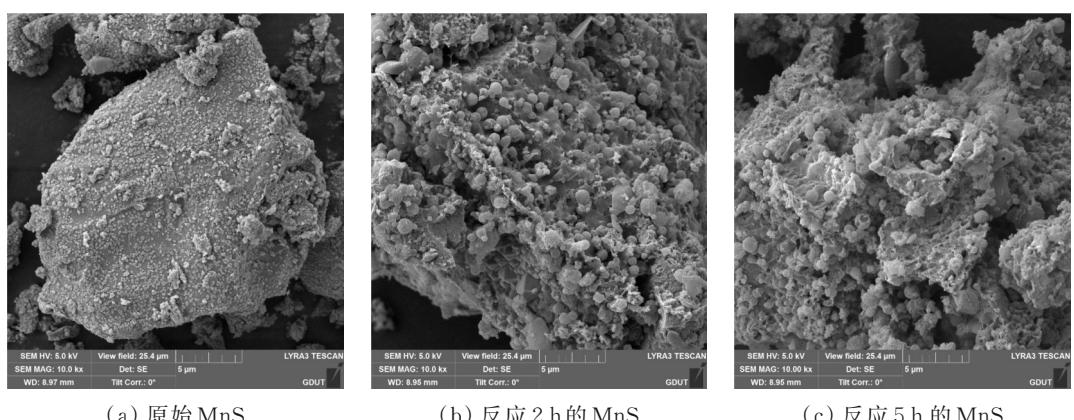


图9 MnS扫描电镜图

Fig. 9 FESEM images of MnS

3) XPS 分析。利用 XPS 对 MnS 的表面化学性质进行详细表征, 考察 MnS 有氧氧化反应前后 Mn、S 的氧化状态。图 10(a) 中 XPS 光谱显示了颗粒中含有 Mn、O、C 和 S, 但没有检测到其他元素, 证实了 MnS 材料纯度较高。如图 10(b) 所示, Mn 2p_{3/2} 光谱中位于 640.9、642.2、643.5 eV 附近的 3 个峰分别对应于 Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV)^[26-27], 此外, 在 645.8 eV 附近出现了 Mn(II) 的卫星峰。新鲜 MnS

颗粒只有 Mn(II), 但随着反应的进行, 高价态锰的比例逐渐增加。在反应 2 h 时, Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 含量分别为 65.04%、22.00%、13.96%, 但反应 5 h 时, Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) 含量即变化为 55.28%、28.62% 和 16.10%。该现象为结构态 Mn(II) 参与催化 O₂ 和 H₂O₂ 反应提供了直接证据, 表明 Mn(II) 发生了显著氧化反应。

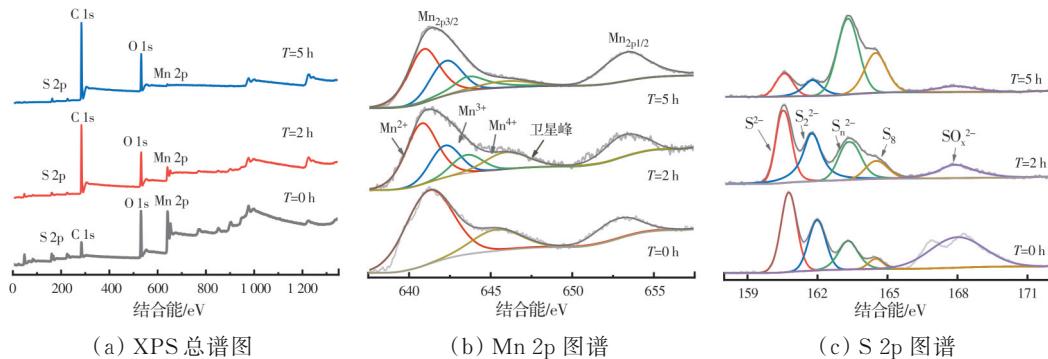


图 10 MnS 的 XPS 图谱

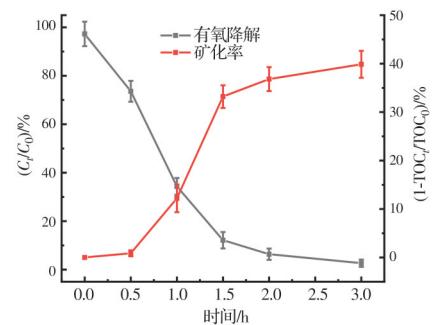
Fig. 10 XPS spectra of MnS

高分辨率的 S 2p XPS 谱表明, S 物种也发生了显著的氧化反应。图 10(c) 表明, S 2p 的主峰分别分配于 S²⁻、S₂²⁻、S_n²⁻、S₈、SO_x²⁻^[18,28], 新鲜 MnS 颗粒中 S 已经发生轻微氧化, 但还是以 S²⁻ 为主; 随着反应的进行, S²⁻、S₂²⁻ 含量减少, 多硫化物 S_n²⁻ 及硫单质 S₈ 含量增加, 证实了结构 S(II) 发生了显著的氧化反应。

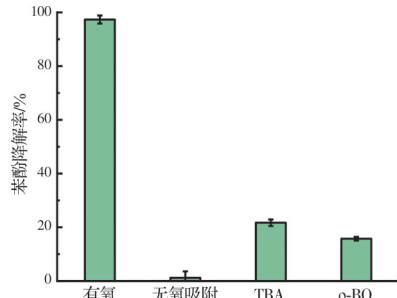
2.4 MnS/O₂ 体系对苯酚降解

为探究有氧条件下 MnS 介导产生 ROS 对有机污染物的降解效果, 在 MnS/O₂ 体系中加入 5 mg/L 苯酚, 以分析其浓度变化(反应条件: 1 g/L 的 MnS、pH 值为 3、搅拌速度为 200 r/min)。如图 11(a) 所示, 有氧条件下 5 mg/L 苯酚在 3 h 时降解率为 97.4%, 无氧吸附降解率小于 2% (见图 11(b))。MnS/O₂ 体系中 2 h 时苯酚降解率为 93.6%, 远高于文献报道的 FeS 氧化体系中的苯酚降解率(35.0%、1 g/L 的 FeS、5 mg/L 苯酚、pH 值 7.0、降解时间 2 h)^[9]。

由于 O₂ 并不能直接氧化苯酚, 所以苯酚很可能被 MnS/O₂ 体系中产生的 ROS 氧化降解。用淬灭实验验证主导苯酚降解的 ROS 物种, 如图 11(b) 所示, 加入 100 mmol/L TBA 后, MnS/O₂ 体系中苯酚降解率减少至 21.7%, 表明·OH 主导着苯酚的降解过程。采用 10 mmol/L p-BQ 淬灭后, 苯酚的降解效率降低至 15.8%, 这可能是因为 O₂⁻ 是生成 H₂O₂ 的重要前体物, 采用 p-BQ 淬灭后, 抑制了 H₂O₂ 的产



(a) MnS/O₂ 体系内苯酚的有氧降解及矿化率



(b) 不同淬灭剂对 MnS/O₂ 体系内苯酚降解率的影响

图 11 不同因素下苯酚的降解情况及矿化率

Fig. 11 Degradation and mineralization rate of phenol under different factors in MnS/O₂ system

生, 从而阻碍了·OH 的产生过程。因此, ·OH 是 MnS/O₂ 体系中主导苯酚降解的主要 ROS 物种。同时, 总有机碳(TOC) 检测结果表明, 苯酚的矿化率在 3 h 内即高达 44.0%, 这是因为苯酚与·OH 反应可以快速生成对苯二酚、邻苯二酚和对苯醌等中间

产物,这些中间产物又可进一步被 $\cdot\text{OH}$ 氧化,生成羧酸类物质,最后矿化成二氧化碳和水^[29-31]。

2.5 MnS/O₂体系中ROS产生机理

MnS常处于缺氧的地下含水层沉积物中,然而当一些自然或者人为因素导致O₂扰动时,MnS可以提供1个电子还原O₂,产生O₂^{·-},O₂^{·-}再获得一个电子,生成H₂O₂。溶解态Mn²⁺及S²⁻催化H₂O₂产生·OH的动力极其缓慢。然而,结构Mn(II)催化H₂O₂生成·OH和高价态的Mn(III)/Mn(IV)的效率却较高。在此过程中,富含电子的溶解性S中间产物(如S²⁻和SO₃²⁻)又进一步传递电子给Mn(III)/Mn(IV),促进结构态Mn(II)的再生,强化了H₂O₂向·OH的转化效率(见图12)。MnS/O₂体系中产生的·OH主导着苯酚的降解过程,3 h内超过97.4%的苯酚被降解,矿化率达44.0%。

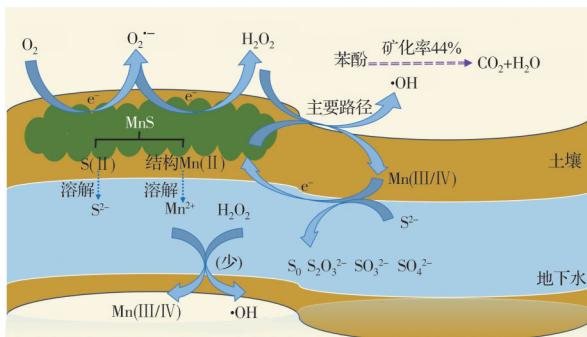


图12 MnS/O₂体系·OH生成及苯酚降解机理

Fig. 12 Formation mechanism of ROS in MnS/O₂ system

铁、锰硫化物广泛赋存于地球表层环境中,目前对Fe_xS_y活化O₂产生ROS的作用机制的认识已较为清楚。虽然Mn和Fe同属过渡金属元素,但Mn(II)和Fe(II)的化学性质差异显著,无论是结构Mn(II)还是溶解态的Mn²⁺与O₂的化学反应速率均小于Fe(II)/Fe²⁺/O₂体系。但由于结构态S和溶解态S中间产物(如S²⁻和SO₃²⁻)的电子传递效应,MnS/O₂体系中ROS的产生效能远大于Fe_xS_y/O₂体系。在基于原位注射H₂O₂/过硫酸盐的土壤和地下水有机污染修复过程中,铁氧化物及Fe_xS_y常被认为是催化H₂O₂和过硫酸盐产生·OH氧化的重要催化剂,锰硫化物的催化作用常被忽视。

3 结论

围绕MnS介导的有氧界面ROS的产生过程开展研究,分析MnS/O₂体系中ROS的种类、生成动力学及影响因素,探究MnS介导的有氧界面电子传递路径和ROS产生机制。得到以下主要结论:

1) MnS可以活化O₂产生大量ROS,包括·OH、

H₂O₂和O₂^{·-}。当MnS质量浓度为1.0 g/L、初始pH值为3.0、搅拌速度为200 r/min时,·OH累积量最高,达到389.0 μmol/L,其产量分别为相同浓度FeS和FeS₂体系的4.4、149.6倍。在MnS/O₂体系中,O₂还原形成H₂O₂是连续的单电子传递过程。

2) 溶解性Mn²⁺催化O₂/H₂O₂产生·OH的效率比较低,但结构态Mn(II)却可以高效催化H₂O₂产生·OH,非均相催化H₂O₂是产生·OH的重要途径。溶解性S²⁻还可能传递电子给高价态Mn(III)/Mn(IV),促进结构态Mn(II)的再生,进而催化H₂O₂生成·OH。

3) 以苯酚为目标污染物,MnS/O₂体系在3 h内对5 mg/L苯酚的降解率高达97.4%,矿化率为44%,·OH是主要的活性物种,表明MnS活化O₂具有较好的环境污染修复应用前景。

参考文献

- [1] 刘进超,王欧美,李佳佳,等.生物地球化学锰循环中的微生物胞外电子传递机制[J].微生物学报,2018, 58(4): 546-559.
- [2] LIU J C, WANG O M, LI J J, et al. Mechanisms of extracellular electron transfer in the biogeochemical manganese cycle [J]. Acta Microbiologica Sinica, 2018, 58(4): 546-559. (in Chinese)
- [3] 孙波. NaHSO₃活化KMnO₄快速氧化水中微量有机污染物的效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [4] SUN B. Kinetics and mechanisms on the fast degradation of micro-organic contaminants by bisulfite activated permanganate [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017. (in Chinese)
- [5] GU Y W, WANG B B, HE F, et al. Mechanochemically sulfidated microscale zero valent iron: Pathways, kinetics, mechanism, and efficiency of trichloroethylene dechlorination [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(21): 12653-12662.
- [6] SUESS E. Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter [J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 1979, 43(3): 339-352.
- [7] LEPLAND A, STEVENS R L. Manganese authigenesis in the Landsort Deep, Baltic Sea [J]. Marine Geology, 1998, 151(1-4): 1-25.
- [8] BÖTTCHER M E, HUCKRIEDE H. First occurrence and stable isotope composition of authigenic γ -MnS in the central Gotland Deep (Baltic Sea) [J]. Marine Geology, 1997, 137(3/4): 201-205.
- [9] HESTER E T, GOOSEFF M N. Moving beyond the banks: Hyporheic restoration is fundamental to restoring

- ecological services and functions of streams [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5): 1521-1525.
- [8] BOMAN A, ÅSTRÖM M, FRÖJDÖ S. Sulfur dynamics in boreal acid sulfate soils rich in metastable iron sulfide—The role of artificial drainage [J]. Chemical Geology, 2008, 255(1/2): 68-77.
- [9] 成东. 硫化亚铁有氧氧化产羟自由基降解有机污染物机制[D]. 武汉: 中国地质大学, 2020.
- CHENG D. Mechanism of hydroxyl radical production from FeS oxygenation for organic contaminant degradation [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2020. (in Chinese)
- [10] LIAO X P, CAO J R, LEI M, et al. Impact of manganese sulfide (MnS) oxygenation-induced oxidation on aqueous organic contaminants: Insight into the role of the hydroxyl radical (HO[•]) [J]. The Science of the Total Environment, 2022, 840: 156702.
- [11] 饶丹丹, 孙波, 乔俊莲, 等. 三价锰的性质、产生及环境意义[J]. 化学进展, 2017, 29(9): 1142-1153.
- RAO D D, SUN B, QIAO J L, et al. The properties, generation and environmental significance of Mn(Ⅲ) [J]. Progress in Chemistry, 2017, 29(9): 1142-1153. (in Chinese)
- [12] MORGAN J J. Kinetics of reaction between O₂ and Mn(Ⅱ) species in aqueous solutions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2005, 69(1): 35-48.
- [13] CHENG D, NEUMANN A, YUAN S H, et al. Oxidative degradation of organic contaminants by FeS in the presence of O₂ [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(7): 4091-4101.
- [14] ZHANG P, YUAN S H, LIAO P. Mechanisms of hydroxyl radical production from abiotic oxidation of pyrite under acidic conditions [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 172: 444-457.
- [15] CAI H H, LIU X, ZOU J, et al. Multi-wavelength spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in water with peroxidase-catalyzed oxidation of ABTS [J]. Chemosphere, 2018, 193: 833-839.
- [16] CHENG D, YUAN S H, LIAO P, et al. Oxidizing Impact Induced by Mackinawite (FeS) Nanoparticles at Oxic Conditions due to Production of Hydroxyl Radicals [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(21): 11646-11653.
- [17] WARDMAN P. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1989, 18(4): 1637-1755.
- [18] HE S Y, HU W R, LIU Y L, et al. Mechanism of efficient remediation of U(VI) using biogenic CMC-FeS complex produced by sulfate-reducing bacteria [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 420: 126645.
- [19] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, PHILLIPS HELMAN W, et al. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O[−]) in Aqueous Solution [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2): 513-886.
- [20] RITTMANN B E, MCCARTY P L. Environmental biotechnology: Principles and applications [M]. McGraw-Hill, New York, NY, USA. 2001: 754.
- [21] ZHAO J W, SU A, TIAN P, et al. Arsenic (Ⅲ) removal by mechanochemically sulfidated microscale zero valent iron under anoxic and oxic conditions [J]. Water Research, 2021, 198: 117132.
- [22] PI L, CAI J H, XIONG L L, et al. Generation of H₂O₂ by on-site activation of molecular dioxygen for environmental remediation applications: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 123420.
- [23] FENG C Y, TANG L, DENG Y C, et al. Synthesis of leaf-vein-like g-C₃N₄ with tunable band structures and charge transfer properties for selective photocatalytic H₂O₂ evolution [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(39): 2001922.
- [24] ZHANG L Y, GAO Y, QU J, et al. An atom-economy route for the fabrication of α-MnS@C microball with ultrahigh supercapacitance: The significance of in situ vulcanization [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 594: 186-194.
- [25] CHEN H W, WANG C H, DONG W L, et al. Monodispersed sulfur nanoparticles for lithium-sulfur batteries with theoretical performance [J]. Nano Letters, 2015, 15(1): 798-802.
- [26] FANG G G, LI J L, ZHANG C, et al. Periodate activated by manganese oxide/biochar composites for antibiotic degradation in aqueous system: Combined effects of active manganese species and biochar [J]. Environmental Pollution, 2022, 300: 118939.
- [27] LIU B S, NIU W K, HU X J, et al. Enhanced oxidative activation of chlorine dioxide by divalent manganese ion for efficient removal of PAHs in industrial soil [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134631.
- [28] HAN X L, ZHANG W, LI S, et al. Mn-MOF derived manganese sulfide as peroxymonosulfate activator for levofloxacin degradation: An electron-transfer dominated and radical/nonradical coupling process [J]. Journal of Environmental Sciences (China), 2023, 130: 197-211.
- [29] WU Z H, SHEN J, LI W L. Electron self-sufficient

- core-shell BiOCl@Fe-BiOCl nanosheets boosting Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ) recycleing and synergetic photocatalysis-Fenton for enhanced degradation of phenol [J]. Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications, 2023, 330: 122642.
- [30] 张鹏, 吴宏海, 魏燕富, 等. Fe/S耦合催化剂的合成及其芬顿催化性能[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2021, 53(1): 50-55.
- ZHANG P, WU H H, WEI Y F, et al. The synthesis and Fenton catalytic performance of the Fe/S coupling catalyst [J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2021, 53(1): 50-55. (in Chinese)
- [31] WEI X P, WU H H, HE G P, et al. Efficient degradation of phenol using iron-montmorillonite as a Fenton catalyst: Importance of visible light irradiation and intermediates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 408-416.

(编辑 胡英奎)