

黄铁矿基类芬顿催化剂在有机污染物处理中的研究进展

黄鑫 农熙悦 黄旭东 黄圆圆 李忠明 黄在银*

广西民族大学 化学化工学院, 广西 南宁 530006

[摘要]近年来,随着工业化进程加速,水体中有机污染物的种类和浓度不断增加,因其高毒性、难降解性和在环境中的持久性而备受关注。黄铁矿(pyrite)是一种价格低廉、来源广泛的天然硫化铁矿物,在有机污染物降解方面展现出巨大潜力。本文系统综述了黄铁矿在处理典型有机污染物(如罗丹明 B、卡马西平、微囊藻毒素、泰乐霉素等)中的研究进展,重点探讨了其催化机制、改性策略及实际应用潜力。

[关键词]黄铁矿; 有机污染物; 催化降解; 改性技术; 水处理

DOI: 10.33142/nsr.v2i3.17714

中图分类号: X703

文献标识码: A

Research Progress on Pyrite-Based Fenton-like Catalysts in Organic Pollutant Treatment

HUANG Xin, NONG Xiyue, HUANG Xvdong, HUANG Yuanyuan, LI Zhongming, HUANG Zaiyin*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning, Guangxi, 530006, China

Abstract: In recent years, with the acceleration of industrialization, the types and concentrations of organic pollutants in water bodies have continuously increased, drawing significant attention due to their high toxicity, resistance to degradation, and persistence in the environment. Pyrite, a naturally occurring iron sulfide mineral that is low-cost and widely available, has shown great potential in the degradation of organic pollutants. This paper systematically reviews the research progress of pyrite in the treatment of typical organic pollutants (such as Rhodamine B, carbamazepine, microcystins, tylosin, etc.), with a focus on its catalytic mechanisms, modification strategies, and potential for practical application.

Keywords: Pyrite; organic pollutants; catalytic degradation; modification technology; water treatment

引言

随着现代工业的持续推进,水环境中难降解有机污染物的种类和数量持续增加,对生态系统稳定和人类健康构成了不容忽视的风险。在当前的水污染治理体系中,污水处理厂肩负着阻截污染物进入自然环境的关键使命。面对日益严格的水质排放标准,传统的水处理技术在处理新型有机污染物方面面临严峻挑战。特别是常规生物处理工艺和混凝沉淀等方法,对于结构复杂、难降解的有机污染物去除效果有限,已难以满足持续提升的水质管理要求。因此,开发经济可行、处理效果显著的深度治理技术,已成为水污染控制领域亟待突破的重要课题。

1 污染现状与治理挑战

当前,水体有机污染呈现复杂化、持久化和微量化的显著特征。除罗丹明 B、亚甲基蓝等传统染料污染物外,药物及个人护理品(PPCPs)、藻毒素等新兴污染物不断检出,其环境行为与生态风险尚未完全明确。以泰乐霉素(TYL)为例,该畜牧用抗生素具有复杂的大环内酯结构,传统处理方法难以有效降解。微囊藻毒素(MCs)则表现出强嗜肝性,可通过有机阴离子转运蛋白进入肝细胞并在多器官蓄积,对水生生态系统和人体健康构成严重威胁。

在治理技术层面,传统方法面临严峻挑战。好氧生物

处理难以确保出水达标,膜分离技术易受污染堵塞。传统均相芬顿技术虽具有强氧化性,却存在铁泥产量大、pH适用范围窄等固有缺陷,限制了其工程应用。特别是卡马西平的芳香环结构与微囊藻毒素的环状七肽等复杂污染物,需要更强氧化能力和持久作用的降解体系。

非均相芬顿技术的兴起为破解上述难题提供了新思路。天然含铁矿物(黄铁矿、磁铁矿等)因其铁元素丰富、成本低廉、可循环利用等优势,成为催化剂研究的热点。这些矿物凭借独特的晶体结构,在过氧化物活化中展现出优异性能。然而,铁基芬顿体系仍面临 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环效率低导致的自由基生成慢、污染物分解效率不高等问题。同时,较窄的pH适用范围也严重制约了其实际应用。因此,如何加速铁循环、拓宽pH适应性,已成为该领域研究的重点攻关方向。

2 黄铁矿的结构特性

黄铁矿是地球上含量丰富、分布最广泛的金属硫化物,其含有丰富的铁物种,一直被认为是水处理中的高效催化剂。利用SEM测定了黄铁矿的表面形貌和微观结构,结果如图1所示。图1a和1b分别为黄铁矿在放大倍数下的SEM图像,可以看出黄铁矿由不规则的立方颗粒组成,且表面不对称。图1c-e描述了黄铁矿的EDS映射,从图中可以观察到S和Fe在其表面均匀分布^[1]。

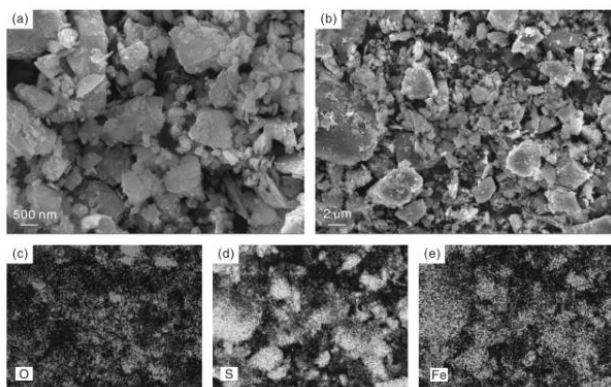


图1 黄铁矿的 SEM 照片^[1]

黄铁矿释放的硫可以促进 Fe(III)/Fe(II)的循环,进而强化 H_2O_2 的活化过程,半导体特性使其在自然光条件下能产生光电响应,其较窄的带隙 (0.88 eV) 有利于充分利用自然光,产生 $\cdot OH$ 等具有强氧化性的活性物种降解污染物^[2]。这些特性使得黄铁矿催化的非均相类芬顿体系比经典的芬顿反应具有更少的铁泥形成和更宽的 pH 范围工作等优点。

3 黄铁矿在有机污染物降解中的应用

3.1 活化过氧化氢

黄铁矿可作为过氧化氢 (H_2O_2) 的天然催化剂,产生氧化性很强的羟基自由基 ($\cdot OH$) 氧化降解有机污染物。蔡文韬等^[1]研究发现,在黄铁矿催化剂投加量 0.5g/L、 H_2O_2 浓度 4.0mmol/L 及反应温度 25°C 的条件下,黄铁矿/ H_2O_2 体系在 20min 内对 RhB 溶液的降解率达到 96.5%,且在较宽 pH 值 (3~9) 范围内具有适应性,能有效抵抗水体中无机阴离子和腐殖酸的影响。通过自由基捕获实验确定了 RhB 降解过程中的关键活性物种为 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot -}$,其中 $\cdot OH$ 占主导地位。

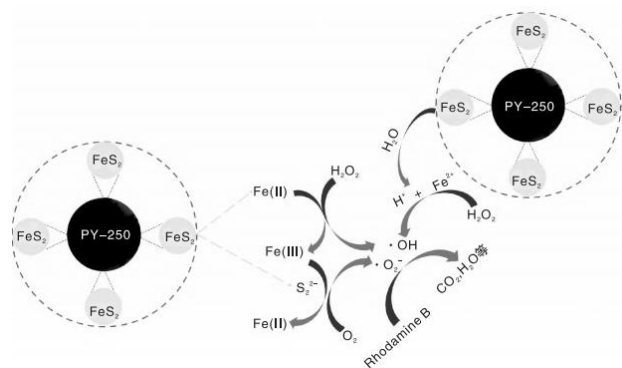


图2 黄铁矿/ H_2O_2 体系对 RhB 的降解机理^[3]

王异等^[3]基于天然黄铁矿作为芬顿铁源,利用机械球磨法成功设计了一种新型自修复非均相芬顿试剂——Pyrite@WS₂。研究表明,助催化剂 WS₂ 的引入显著促进了铁离子与亚铁离子之间的循环转化,实现了亚铁离子的缓释,从而提高了体系中羟基自由基 ($\cdot OH$) 和超氧

自由基 ($O_2^{\cdot -}$) 的生成效率。该催化剂在连续 5 次循环测试中仍保持了 95%以上的降解率,显示出卓越的降解能力和良好的稳定性。

此外,郭倩等^[4]还开发了黄铁矿与有机酸(酒石酸、柠檬酸、抗坏血酸)构成的光芬顿体系,无需外加 H_2O_2 ,通过原位生成 H_2O_2 ,实现卡马西平的高效降解。在最佳条件下,FeS₂/TA、FeS₂/CA 和 FeS₂/AA 体系对卡马西平的降解效率分别达到 70%、60%和 53%,有机酸通过形成铁络合物促进铁溶出,并为 H_2O_2 生成提供 H^+ 。综上所述,黄铁矿基催化剂能通过有效催化生成 $\cdot OH$ 与 $O_2^{\cdot -}$ 等活性物种,在较宽 pH 范围内实现对有机污染物的高效、稳定降解。

3.2 活化过硫酸盐

在活化过一硫酸盐 (PMS) 方面,顾青存等^[5]基于“以废治废”理念,以采矿废料黄铁矿和废弃黄精中药渣为原材料,采用高温热解法合成黄铁矿/黄精生物炭复合材料,研究其活化 PMS 降解卡马西平 (CBZ) 的性能。结果表明,生物炭的引入使黄铁矿具有更丰富的活性位点,其在 5min 内对 2.5 mg/L 的卡马西平去除率达到 88.19%,并且对 Cl⁻、NO₃⁻ 和腐殖酸 (HA) 都有很好的抗干扰能力。左霜霜等^[6]比较了四种不同天然铁矿物(黄铁矿、磁铁矿、赤铁矿和黄铜矿)活化过一硫酸盐降解亚甲基蓝的性能,发现黄铁矿活化 PMS 具有最佳的降解效果,60 min 时亚甲基蓝 (MB) 的降解效率可达 60%左右。与其他三种含铁矿物比较而言,黄铁矿表面的亚铁 (Fe(II)) 可以作为催化分解 PMS 的主要活性位点,而且其中的硫作为电子供体在固体表面还能促进 Fe(II) 的再生循环,从而使黄铁矿表现出更好的催化活性。

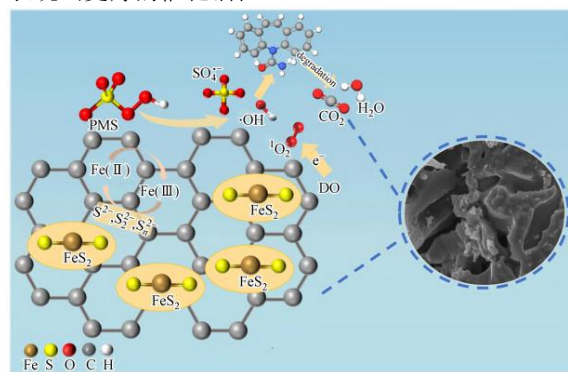


图3 黄铁矿@废弃黄精催化剂活化 PMS 降解 CBZ 的机制^[1]

3.3 黄铁矿的其他降解方式

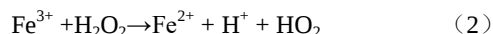
在催化水解反应方面,兰星等^[7]发现外加铁离子 (Fe³⁺) 能加速黄铁矿常温体系对微囊藻毒素-RR (MC-RR) 和微囊藻毒素-LR (MC-LR) 的水解效率,其降解速率常数 (0.36 h⁻¹) 是单独黄铁矿体系 (0.12 h⁻¹) 的 3 倍。通过研究发现,外加 Fe³⁺ 通过形成 Fe(III)—O 键增加了黄铁矿表面 Lewis 酸位点数,再通过其与 C=O 配位实现了对 MC-RR 酰胺

键的水解。此外，外加的 Fe^{3+} 还能将黄铁矿表面多价态硫物种 (S^{2-} 、 S_2^{2-}) 氧化为单质硫 (S^0)，通过形成氢键进一步促进 MC-RR 的水解。

在光催化与等离子体协同作用方面，周进文等^[8]比较了黄铁矿光催化及其辉光放电等离子体催化降解水体中泰乐霉素 (TYL) 的性能。结果表明，两种技术在 $\text{pH}=3-11$ 内对 TYL 均有稳定的降解性能。黄铁矿光催化技术对 TYL 的降解效率 (99%) 要明显高于黄铁矿耦合等离子技术 (56.33%)，但其矿化效果却低于等离子技术。

4 黄铁矿去除有机污染物的主要机制

黄铁矿参与 Fenton 反应的核心机制^[9]如下：黄铁矿主要成分为 FeS_2 ，其中 Fe^{2+} 与 H_2O_2 发生 Fenton 反应，产生具有强氧化性的 OH 自由基 (式一)，进而氧化分解有机污染物。反应生成的 Fe^{3+} 可通过式 (二) 所描述的途径被还原为 Fe^{2+} ，实现 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的循环再生，该循环过程被认为是 Fenton 反应中的限速环节。此外，除 Fe^{2+} 的溶出外， H_2O_2 对黄铁矿的氧化作用也会生成 Fe^{3+} 。黄铁矿在释放铁离子的过程中伴随产生的 H^+ ，有助于维持反应体系的酸性环境，从而起到调节 pH 的作用。因此，黄铁矿通过促进 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的高效循环，增强了 OH 的持续生成能力，进而提高了有机污染物的降解效率。



5 材料改性策略与性能提升

为了进一步提升黄铁矿的催化性能，研究人员开发了多种改性策略。迟彦萧等^[9]系统总结了黄铁矿的改性方法，包括球磨法、热改性、元素掺杂和材料负载等。球磨法可增加比表面积和反应位点；热改性可引入硫空位或形成复合材料如 $\text{FeS}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ ；元素掺杂 (如 Ni) 能改变电子结构；材料负载 (如与生物炭、碳纳米管复合) 可增强分散性和稳定性。顾青存等^[5]开发的黄铁矿/黄精生物炭复合材料中，黄精生物炭的负载使材料中有更多高还原性 S 物种 (S^{2-} 、 S_2^{2-} 、 S_n^{2-})，促进了 Fe(III) 向 Fe(II) 的转化，从而增强了过一硫酸盐活化性能。郭倩等^[4]通过热处理黄铁矿原位构建的 Z 型 $\text{FeS}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 光催化剂，利用 FeS_2 和 Fe_2O_3 的协同效应促进光生载流子分离，提高了光催化活性。该 Z 型结构不仅改善了电子-空穴对的分离效率，还保持了较强的氧化还原能力，为光催化降解有机污染物提供了新思路。

6 应用前景与发展趋势

黄铁矿作为一种天然、高效、低成本的类芬顿催化剂，在有机废水处理中表现出良好的应用潜力。当前研究已从单一催化体系拓展至复合改性、自修复设计等多功能材料开发。然而，若干方向仍需深入研究：实际废水复杂水质背景下的抗干扰能力需要进一步验证；长期稳定性与铁溶出控制有待改善；规模化应用的经济性评估尚不充分；多技术耦合机制需要更深入解析。未来通过材料结构精准调控与反应器创新优化，黄铁矿基催化剂有望在工业废水处理领域实现更广泛的应用。特别是基于“以废治废”理念，将工业副产物或废弃物与黄铁矿复合，开发新型高效催化剂，将是未来研究的重要方向。

基金项目：国家大学生创新创业训练计划项目编号-202410608007X；国家自然科学基金项目-22263001。

[参考文献]

- [1]蔡文韬,周贺鹏,马梦霞,等.黄铁矿/ H_2O_2 体系降解罗丹明 B 的性能研究[J].工业催化,2025,33(5):80-87.
 - [2]乔玉萍,刘志强,廖庆,等.黄铁矿去除水中抗生素的研究进展[J].广州化工,2025,53(9):15-18.
 - [3]王异,覃佳勇,陆胜达,等.基于天然黄铁矿构筑自修复循环催化剂及其催化性能研究[J].材料导报,2025,39(20):1-13.
 - [4]郭倩.光照下黄铁矿对卡马西平的降解及其机制研究[D].云南:昆明理工大学,2020.
 - [5]顾青存,梁炳恒,殷玉程,等.黄精生物炭强化黄铁矿 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$ 循环活化过一硫酸盐降解水中卡马西平[J].环境化学,2025(1):1-13.
 - [6]左霜霜,苏妮,李斯淇,等.黄铁矿活化单过硫酸盐降解亚甲基蓝的研究[J].广州化工,2023,51(14):91-94.
 - [7]兰星,贺玉婷,张清,等.黄铁矿- Fe(III) 表面 Lewis 酸位点增强微囊藻毒素催化水解的机制[J].高等学校化学学报,2024,45(7):62-72.
 - [8]周进文,马伟师,李炆,等.黄铁矿的光催化及其辉光放电等离子体催化降解水体中泰乐霉素的性能对比[J].环境工程学报,2022,16(10):3192-3203.
 - [9]迟彦萧,杨宇轩,杨昆仑,等.黄铁矿及其改性复合材料在水污染处理中的应用[J].化学进展,2023,35(10):1544-1558.
- 作者简介：黄鑫 (2005—)，男，壮族，广西百色人，本科在读，广西民族大学化学化工学院，研究方向：环境治理与保护。