

文章编号: 1000-8608(2019)05-0462-05

整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 活化 H₂O₂ 降解苯酚性能研究

郭云飞, 杜学聪, 于洪涛*

(大连理工大学 环境学院, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用阳极氧化法成功制备出整体多通道 Fe-Fe₂O₃, 并以整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 为阴极, 铂片为阳极, 外加 H₂O₂, 构建非均相芬顿体系, 利用电催化作用促进 Fe(Ⅲ) 还原为 Fe(Ⅱ)。结果显示: 在溶液 pH 为 7, H₂O₂ 浓度为 1.0 mmol/L, 施加电压为 -0.4 V 的条件下, 苯酚去除率在 60 min 内能够达到 96%, 这表明整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 是较理想的非均相催化剂。ICP 溶出测试结果说明, 电催化作用能够有效促进 Fe(Ⅲ) 还原为 Fe(Ⅱ), 从而提高催化效率。

关键词: 整体多通道; Fe₂O₃; 非均相芬顿反应

中图分类号:X703

文献标识码:A

doi:10.7511/dlgxb201905004

0 引言

芬顿(Fenton)技术是一种代表性的能够利用活性自由基降解污染物的高级氧化技术^[1]。在均相芬顿体系中, H₂O₂ 能与 Fe²⁺ 反应生成具有强氧化作用的羟基自由基(·OH), 因此可高效降解废水中的难降解有机物, 然而该反应存在 pH 使用范围苛刻(pH≈3)、催化剂难以回收及易形成铁泥等问题^[2]。

为了解决均相芬顿反应存在的问题, 研究者提出以非均相催化剂代替 Fe²⁺ 进行催化反应。非均相催化剂主要有金属(零价铁^[3])、金属氧化物(Fe₃O₄^[4]、α-Fe₂O₃^[5]、FeOOH^[6]、FeVO₄^[7]等)、金属负载型(载体有 SiO₂^[8-9] 和碳材料^[10-11] 等) 以及金属离子掺杂型(MnO₂ (MCM)^[12]) 等。与 Fe²⁺ 相比, 这些催化剂具有 pH 响应范围广、催化剂易回收、铁泥产生少等优点^[13]。但是, 目前大部分的非均相催化剂催化能力低, 可能的原因主要有两个:一是反应过程中传质效率低, H₂O₂ 与 Fe²⁺ 和 ·OH 与污染物之间的传质相比均相条件较差;二是 Fe(Ⅲ) 还原为 Fe(Ⅱ) 的速率较低, 直接影响了体系中电子转移, 致使催化剂活性降低。为了提高反应物之间的传质效率和 Fe(Ⅲ) 还原

为 Fe(Ⅱ) 的速率, 可以考虑利用整体多通道结构的传质优势和电催化还原 Fe(Ⅲ) 解决该问题。

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC) 定义, 整体结构指的是一种成型的、易于制造的、具有均匀微结构, 且不具有通过光学显微镜可区分的任何结构部件^[14]。因其具有比表面积高、渗透性好以及吸附性能强等优点, 已被广泛用在吸附、分离、过滤和催化等领域。泡沫铁属于整体结构, 不仅具备孔隙率高和透气性好等优点, 而且其本身还具有金属特性, 易于后续氧化处理形成金属氧化物^[15]。因此在水相反应中, 泡沫铁能够降低水头压力, 缩短催化剂内部的扩散路径, 减小传质阻力, 加快反应效率^[16]。

综上, 针对非均相催化剂催化能力低、产生 ·OH 的动力学常数比均相过程低几个数量级的问题, 解决途径是把这些活性成分制备成具有丰富孔结构的整体性催化剂, 缩短 H₂O₂ 向催化剂的扩散距离, 因此可考虑采用泡沫铁制备成的整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 催化剂。施加负电压后, 表面 Fe(Ⅲ) 被部分还原成 Fe(Ⅱ), Fe(Ⅱ) 还原 H₂O₂ 产生 ·OH, 自身被氧化成 Fe(Ⅲ), 然后在负电压作用下再次被还原成 Fe(Ⅱ), 使产生 ·OH 的反

收稿日期: 2019-04-11; 修回日期: 2019-08-01。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21876021)。

作者简介: 郭云飞(1993-), 女, 硕士生, E-mail:guoyunfei0809@mail.dlut.edu.cn; 杜学聪(1995-), 男, 本科生, E-mail:18363629271@163.com; 于洪涛*(1977-), 男, 副教授, E-mail:yuhongtao@dlut.edu.cn。

应连续不断地进行。

1 实验部分

1.1 整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 的制备

采用阳极氧化法制备整体多通道 Fe-Fe₂O₃^[17]。在阳极氧化之前,首先采用丙酮超声清洗泡沫铁($\phi 1.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$)5 min 除去表面的油脂,再用无水乙醇超声清洗 5 min 除去残余丙酮,然后用 50 mmol/L HCl 溶液超声清洗 5 min 除去表面的金属氧化物薄层,最后用去离子水清洗干净,用氮气吹干保存。

阳极氧化是在质量分数 0.5% NH₄F 和体积分数 3% 去离子水的乙二醇电解液中进行的,其中阳极是泡沫铁,阴极是铂片电极,分别接到直流稳压电源正、负极上,在恒压 50 V、电流 0.22~0.89 A 的条件下对泡沫铁的两面分别阳极氧化 10 min。泡沫铁表面会逐渐被氧化形成红褐色的絮状沉淀,用去离子水清洗干净,并用冷风吹干。在阳极氧化之后,将样品置于马弗炉中,在 500 °C 下煅烧 3 h,从而将无定形 Fe₂O₃ 转化为结晶 α -Fe₂O₃。

1.2 整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 的表征

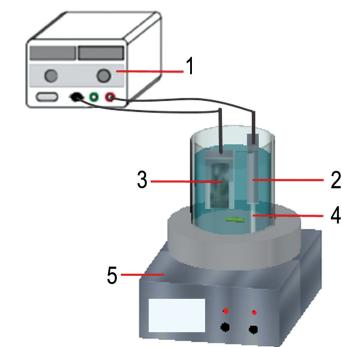
采用日本 Hitachi S-4800 扫描电子显微镜(SEM)进行形貌分析。采用日本岛津公司 Lab X XRD-6000 型号的 X 射线衍射仪(XRD)进行晶体分析,测试范围为 $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$ 。使用美国 Perkin Elmer 公司 Optima 2000 型号的电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)表征反应过程溶出的金属元素。

1.3 污染物浓度分析

通过高效液相色谱(HPLC, Waters 2695, USA)测定苯酚的浓度,检测条件为光电二极管阵列检测器(DAD),C-18 色谱柱,柱温 30 °C,流动相由 70% 甲醇和 30% 超纯水组成,流速为 1.0 mL/min。

1.4 苯酚降解实验

将含有 10 mg/L 苯酚的 50 mL 50 mmol/L Na₂SO₄ 溶液置于烧杯中,用 50 mmol/L H₂SO₄ 溶液调节 pH,整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 做阴极,铂电极做阳极,接入直流稳压电源中,在搅拌情况下加入 H₂O₂,调节电压,测量不同时间溶液中苯酚的浓度。实验装置如图 1 所示。



1 直流稳压电源;2 Pt 阳极;3 整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 阴极;4 电解液;5 搅拌器

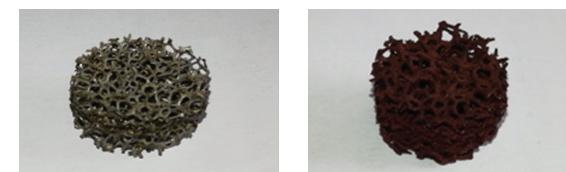
图 1 实验装置示意图

Fig. 1 The schematic diagram of experiment equipment

2 结果与讨论

2.1 整体多通道 Fe 和整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 的表征

图 2 为整体多通道 Fe 和整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 的照片。整体多通道 Fe 具有肉眼可见的多孔结构,宏观孔隙的尺寸主要在 1.5 mm,孔隙之间相互连通,经阳极氧化-煅烧处理后,表面由金属光泽的银白色变为红褐色,整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 的整体形貌保持不变。



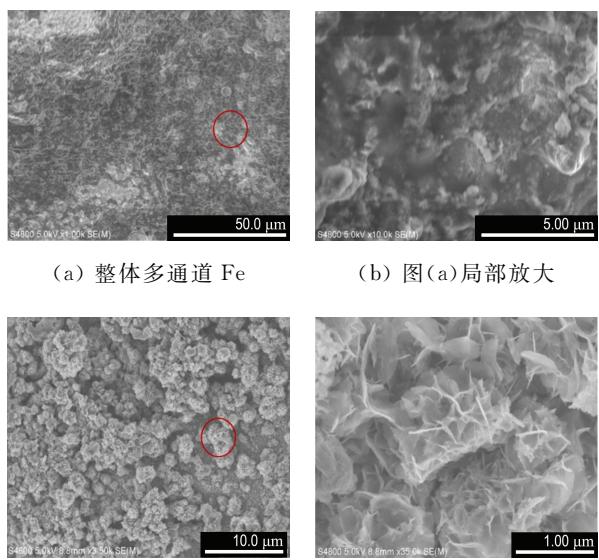
(a) 整体多通道 Fe (b) 整体多通道 Fe₂O₃

图 2 整体多通道 Fe 和整体多通道 Fe₂O₃ 的照片

Fig. 2 The photos of Fe monolith and Fe₂O₃ monolith

图 3 为整体多通道 Fe 和整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 的 SEM 图,从图中可以看出,泡沫铁的孔棱处表面粗糙,经阳极氧化和煅烧之后,整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 表面堆叠着状如花骨朵儿的凸起,这些凸起由呈花瓣状的纳米级结构组成,壁厚约为 10 nm,形貌规整。

XRD 表征如图 4 所示,经过阳极氧化-煅烧处理后,Fe 材料表面产生了 Fe₂O₃ 和少部分 Fe₃O₄,材料内部仍以单质铁为主。这是因为阳极氧化只是氧化了材料表面形成金属氧化物,其内



(c) 整体多通道 $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (d) 图(c)局部放大图

图 3 整体多通道 Fe 和整体多通道 $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of Fe monolith and $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ monolith

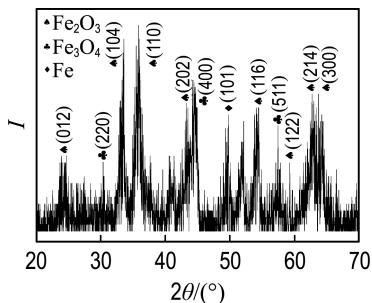


图 4 整体多通道 $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图

Fig. 4 XRD diagram of $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ monolith

部主要成分还是 Fe, 谱图与标准 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 谱图很好地匹配, 表明煅烧处理使 Fe_2O_3 从非晶相转变为赤铁矿型。

2.2 整体多通道 $\text{Fe}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 催化 H_2O_2 降解有机污染物

在 pH 分别为 4 和 7 的 Na_2SO_4 溶液中考察了不同 pH 对催化活性的影响, 结果如图 5 所示。在 pH 为 4 的条件下, 苯酚降解速度很快, 使用美国 Waters 公司的 2695 型高效液相色谱检测不到苯酚, 说明浓度低于检出限 (0.01 mg/L)。以水样浓度为 0.01 mg/L 计, 苯酚去除率至少为 99%。在 pH 为 7 的条件下, 60 min 内 10 mg/L 苯酚去除率约 75%。考虑到在实际应用中, 污水处理厂所处理的废水一般为中性, 要求 pH 为 4 的条件

进行芬顿反应不太符合实际, 并且还存在铁元素容易析出、易形成铁泥的问题。因此本实验均以 pH 为 7 作为实验条件。

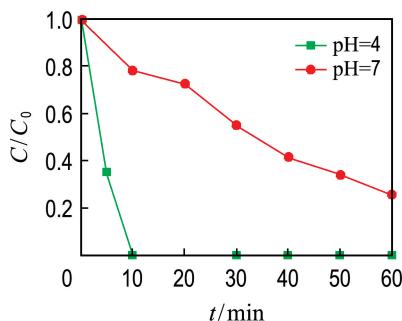


图 5 不同 pH 下苯酚降解效果

Fig. 5 Degradation of phenol at different pH

溶液中 H_2O_2 浓度也会影响苯酚降解效果。在苯酚浓度为 10 mg/L , pH 为 7 条件下, 调节 H_2O_2 浓度 ($0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 5.0, 10.0 \text{ mmol/L}$), 测定溶液中剩余苯酚的量, 实验结果如图 6 所示。 H_2O_2 浓度太高或太低都会影响苯酚降解, 这是因为 H_2O_2 浓度较低时, 不能产生足够的 $\cdot\text{OH}$ 。 H_2O_2 浓度增加时, 苯酚去除率会有所提高。当 H_2O_2 浓度增加到 1.0 mmol/L 时, 苯酚去除率达到最高, 约为 88%。当添加量超过 1.0 mmol/L , 苯酚去除率明显下降。这是因为 H_2O_2 浓度过高时, 过量的 H_2O_2 不但不能产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 反而会把 $\text{Fe}(\text{II})$ 迅速氧化成 $\text{Fe}(\text{III})$, 这样既不利于 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$ 的循环, 又抑制了 $\cdot\text{OH}$ 产生, 导致苯酚降解效果变差。

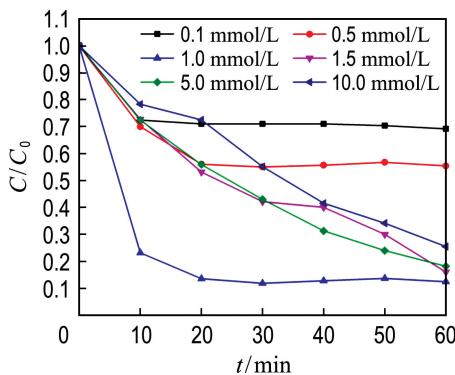


图 6 不同 H_2O_2 浓度下苯酚降解效果

Fig. 6 Degradation of phenol at different H_2O_2 concentrations

虽然上述实验取得了不错的实验效果, 但是存在铁泥问题, 为了解决该问题, 实验考虑采取电

催化还原方法,希望能够在电催化作用下促进 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ),实现铁元素在三价和二价之间循环,并且抑制铁元素的析出。在整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 上施加不同电压(-2.0、-3.0、-4.0 V)。从图 7 可以看出,在加电电压为-4.0 V 时,苯酚降解效果最好,苯酚去除率能够在 60 min 内达到 96%。在不加电作用时,根据 ICP 测试结果,溶液中 Fe 质量浓度为 11.16 mg/L;在加电作用时,溶液中 Fe 质量浓度为 0.0216 mg/L,低于欧盟的 Fe 质量浓度排放标准限值(2.0 mg/L)。

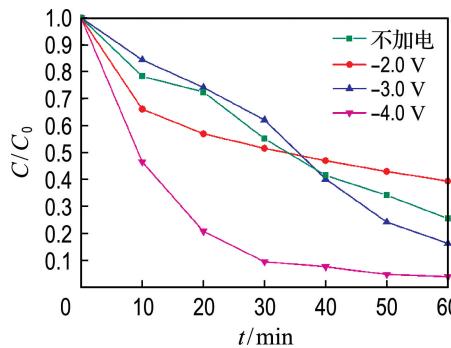


图 7 施加不同电压下苯酚降解效果

Fig. 7 Degradation of phenol at different applied voltages

为了评价整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 稳定性和可重复性,在含有 10 mg/L 苯酚和 1.0 mmol/L H₂O₂ 的反应体系中进行污染物降解实验(图 8)。在第 1 次实验中,1 h 内能够降解 96% 的苯酚。在整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 第 2 次利用时,能够在 1 h 时去除 79% 的苯酚,在反应时间为 3 h 时降解 98% 的苯酚。在第 3 次重复性实验中,非均相体系能够在 3 h 内降解 97% 的苯酚。这些结果表明整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 具有良好的稳定性和可重复性。

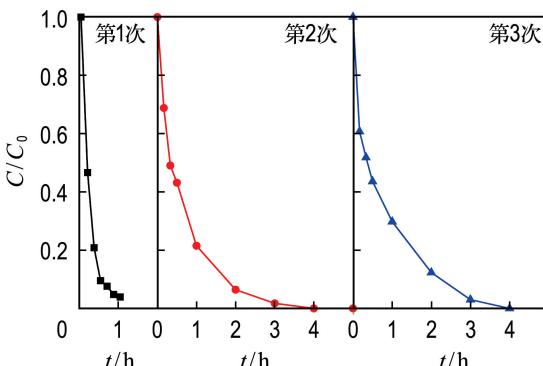


图 8 整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 的稳定性测试

Fig. 8 Stability test of Fe-Fe₂O₃ monolith

3 结语

本文通过阳极氧化法成功制备出整体多通道 Fe-Fe₂O₃。施加负电压后,1 h 内,整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 活化 H₂O₂ 能够将初始浓度 10 mg/L 的苯酚降解 96%,相对于不加电压的条件提高了 10% 左右,这一提高主要归因于负电压能够有效促进 Fe(Ⅲ)还原为 Fe(Ⅱ),突破了限速步骤的限制。此外,通道缩短了 H₂O₂ 向 Fe²⁺ 以及 ·OH 向溶液中污染物的传质距离,这也是效率提高的原因。比降解效率提高更重要的是整体多通道 Fe-Fe₂O₃ 催化剂解决了均相芬顿反应 pH 范围窄、催化剂以铁泥形式流失的问题,不仅能够在传统的 pH 为 3~4 条件下降解苯酚,而且在 pH 为 7 的条件下也表现出降解效果,在负电压作用下,析出的 Fe 质量浓度仅为不加负电压时的 1/517,有效地减少了铁泥产生。

参考文献:

- [1] HUANG Danlian, LI Tao, XU Piao, et al. Deciphering the Fenton-reaction-aid lignocellulose degradation pattern by *Phanerochaete chrysosporium* with ferroferric oxide nanomaterials: Enzyme secretion, straw humification and structural alteration [J]. *Bioresource Technology*, 2019, **276**: 335-342.
- [2] DHAKSHINAMOORTHY A, NAVALON S, ALVARO M, et al. Metal nanoparticles as heterogeneous Fenton catalysts [J]. *ChemSusChem*, 2012, **5**(1): 46-64.
- [3] BARRETO-RODRIGUES M, SILVA F T, PAIVA T C B. Combined zero-valent iron and Fenton processes for the treatment of Brazilian TNT industry wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**(1/2/3): 1224-1228.
- [4] ZHU Maiyong, DIAO Guowang. Magnetically recyclable Pd nanoparticles immobilized on magnetic Fe₃O₄@C nanocomposites: preparation, characterization, and their catalytic activity toward Suzuki and Heck coupling reactions [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115** (50): 24743-24749.
- [5] HERMANEK M, ZBORIL R, MEDRIK I, et al. Catalytic efficiency of iron (Ⅲ) oxides in decomposition of hydrogen peroxide: Competition between the surface area and crystallinity of nanoparticles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**(35): 10929-10936.

- [6] QIAN Xufang, REN Meng, ZHU Yao, *et al.* Visible light assisted heterogeneous Fenton-like degradation of organic pollutant via α -FeOOH/mesoporous carbon composites [J]. **Environmental Science and Technology**, 2017, **51**(7): 3993-4000.
- [7] DENG Jingheng, JIANG Jingyuan, ZHANG Yuanyuan, *et al.* FeVO₄ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2008, **84**(3/4): 468-473.
- [8] MEEKS N D, SMULEAC V, STEVENS C, *et al.* Iron-based nanoparticles for toxic organic degradation: Silica platform and green synthesis [J]. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 2012, **51**(28): 9581-9590.
- [9] INCHAURRONDO N, FONT J, RAMOS C P, *et al.* Natural diatomites: Efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2016, **181**: 481-494.
- [10] GAO Cong, CHEN Shuo, QUAN Xie, *et al.* Enhanced Fenton-like catalysis by iron-based metal organic frameworks for degradation of organic pollutants [J]. **Journal of Catalysis**, 2017, **356**: 125-132.
- [11] DUAN Feng, YANG Yuezhu, LI Yuping, *et al.* Heterogeneous Fenton-like degradation of 4-chlorophenol using iron/ordered mesoporous carbon catalyst [J]. **Journal of Environmental Sciences**, 2014, **26**(5): 1171-1179.
- [12] ZHANG Yuting, LIU Cao, XU Bingbing, *et al.* Degradation of benzotriazole by a novel Fenton-like reaction with mesoporous Cu/MnO₂: Combination of adsorption and catalysis oxidation [J]. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2016, **199**: 447-457.
- [13] YANG X J, XU Ximeng, XU Jing, *et al.* Iron oxychloride (FeOCl): an efficient Fenton-like catalyst for producing hydroxyl radicals in degradation of organic contaminants [J]. **Journal of the American Chemical Society**, 2013, **135** (43): 16058-16061.
- [14] ALEMAN J, CHADWICK A V, HE J, *et al.* Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials [J]. **Pure and Applied Chemistry**, 2007, **79**(10): 1801-1829.
- [15] 单伟根. 泡沫铁及铁镍合金的制备与性能分析 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2012.
- SHAN Weigen. Preparation of foamed iron and nickel-iron alloy material and study on its properties [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012. (in Chinese)
- [16] NITHYANANDAM K, MAHAJAN R L. Evaluation of metal foam based thermoelectric generators for automobile waste heat recovery [J]. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, 2018, **122**: 877-883.
- [17] XIE Keyu, LI Jie, LAI Yanqing, *et al.* Highly ordered iron oxide nanotube arrays as electrodes for electrochemical energy storage [J]. **Electrochemistry Communications**, 2011, **13**(6): 657-660.

Performance study of Fe-Fe₂O₃ monolith in activation of H₂O₂ for phenol degradation

GUO Yunfei, DU Xuecong, YU Hongtao*

(School of Environmental Science and Technology, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: The Fe-Fe₂O₃ monolith is successfully prepared by anodization method. Fe-Fe₂O₃ monolith and Pt sheet are employed as the cathode and anode, respectively, and H₂O₂ is added externally to construct the heterogeneous Fenton system. Meanwhile, the Fe(Ⅲ) is reduced to Fe(Ⅱ) by electrocatalysis. It is found that the phenol removal rate can reach 96% in 60 min under the condition in which pH is 7, H₂O₂ concentration is 1.0 mmol/L and applied voltage is -0.4 V. The result shows that Fe-Fe₂O₃ monolith is an ideal heterogeneous catalyst. The results of ICP test show that electrocatalysis can effectively promote the reduction of Fe(Ⅲ) to Fe(Ⅱ), thereby improve catalytic efficiency.

Key words: monolith; Fe₂O₃; heterogeneous Fenton reaction