

doi: 10.11830/ISSN.1000-5013.201704013



低成本铁碳复合非均相 Fenton 催化剂制备及其性能

张圆春^{1,2}, 汤须崇^{1,2}, 薛秀玲^{1,2}, 洪俊明^{1,2}

(1. 华侨大学 化工学院, 福建 厦门 361021;

2. 厦门市工业废水生化处理工程技术研究中心, 福建 厦门 361021)

摘要: 采用低成本浸渍烘干工艺制备铁碳复合非均相 Fenton 反应的催化剂. 结果表明: 催化剂中的 Fe 主要沉积在颗粒活性炭(GAC)的微孔结构中, 可有效降低 Fe 的流失, 提高 Fe 的利用效率; 通过研究偶氮染料活性黑 5(RB5)的脱色效果, 在铁碳复合非均相 Fenton 催化剂投加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 最佳投加量为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 2 的条件下, Fenton 反应的脱色效果最佳; 反应 1 h 后, 对 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 RB5 溶液脱色率可达 95%, 催化剂中 Fe 的溶出量为 $0.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 催化剂经过 5 次循环使用后, 仍有较好的活性, 在最优条件下, RB5 的脱色率依然能达到 78%.

关键词: 催化剂; 浸渍法; 活性炭; 非均相 Fenton; 活性黑 5

中图分类号: X 703

文献标志码: A

文章编号: 1000-5013(2017)04-0515-06

Preparation and Properties of Low Cost Iron-Carbon Composite Heterogeneous Fenton Catalysts

ZHANG Yuanchun^{1,2}, TANG Xuchong^{1,2},
XUE Xiuling^{1,2}, HONG Junming^{1,2}

(1. Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. Xiamen Engineering Research Center of Industrial Wastewater Biochemical Treatment, Xiamen 361021, China)

Abstract: Iron-carbon composite was prepared as heterogeneous Fenton process catalyst via low cost impregnation and drying method. The results showed that the iron of catalyst mainly deposited in the micro pores of granular activated carbon (GAC), which could effectively reduce the leaching of Fe, and improving the utilization efficiency of Fe. By studying the decolorization of azo-dye reactive black 5 (RB5), the decolorization effect of Fenton reaction was the best under the conditions of iron-carbon composite dosage $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 optimal dosage $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, and pH=2. After 1 h reaction, the decolorization rate of $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ could reached 95%, and the leaching of iron in catalyst was $0.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. After 5 times reuse, the catalyst still showed good activity, under the optimal conditions, and the decolorization rate could still reached 78% under the optimal conditions.

Keywords: catalyst; impregnation; activated carbon; heterogeneous Fenton; reactive black 5

Fenton 反应是在酸性条件下, 利用 Fe^{2+} 和 H_2O_2 反应产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ 来快速有效地降解各

收稿日期: 2016-01-20

通信作者: 洪俊明(1974-), 男, 教授, 博士, 主要从事水污染控制工程的研究. E-mail: jmhong@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省厦门市科技计划项目(3502Z20140057, 3502Z20153025, 3502Z20151256); 福建省高校重大产学研项目(2014Y4006); 华侨大学研究生科研创新能力培育计划资助项目(1511415008)

种有机物,达到废水净化的目的^[1-2]. Fenton 氧化法具有操作简单、反应物易得、无需复杂设备、对环境友好等优点^[3]. 基于 Fenton 反应,延伸出许多形式的类 Fenton 反应^[4-6],但均相 Fenton 体系因投加亚铁盐而带来一系列问题,如含铁污泥的形成及催化剂回收的难度^[4]. 相较于传统均相 Fenton 反应,非均相 Fenton 反应^[7]具有催化剂可以循环使用、反应平稳、较低的含铁污泥形成^[8]等优点. 非均相 Fenton 催化剂的载体有许多种类^[9-13],其中,活性炭有较高的孔隙率、比表面积和相对较低的成本,而且能使金属催化剂颗粒以一种稳定且具有活性的形式负载在其表面^[14]. 因此,被大量用做制备非均相 Fenton 的催化剂载体. 目前,大多是在惰性气体条件下高温焙烧制备非均相 Fenton 催化剂,操作复杂、运行成本较高^[15-16]. 本文通过简单的浸渍烘干工艺制备载铁碳复合催化剂作为非均相 Fenton 体系的催化剂,以含活性黑 5(RB5)的染料废水为对象,研究非均相 Fenton 催化剂对 RB5 染料废水的脱色效果.

1 材料及方法

1.1 试剂

颗粒活性炭(上海国药集团化学试剂有限公司);七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$);质量分数为 30%的过氧化氢(H_2O_2);硫酸、氢氧化钠均为分析纯;实验室用水为去离子水;染料活性黑 5(RB5,台湾 Everlight 化学公司,纯度>99%),其分子结构式如图 1 所示.

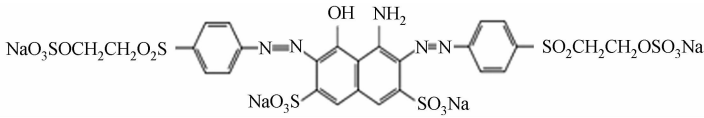


图 1 活性黑 5 的分子结构式
Fig. 1 Molecular structure of reactive black 5

1.2 催化剂的制备

采用浸渍烘干工艺制备铁碳复合催化剂,无需惰性气体氛围焙烧. 负载之后,采用烘干取代常用的真空干燥,具有操作简便、省时、成本低等优点.

颗粒活性炭(GAC)先在 100 ℃条件下煮沸 1 h,去除无机盐及其他杂质. 于 105 ℃干燥 2 h 后,用质量分数为 40%的稀硫酸在室温条件下浸泡搅拌 24 h. 用去离子水冲洗至中性,于 105 ℃干燥 2 h. 配制质量分数为 7%的硫酸亚铁溶液 50 mL,加入 25 g 的 GAC,在室温条件下,搅拌 24 h,用去离子水冲洗至 pH 值不变. 于 105 ℃干燥 2 h 后,即可得到非均相 Fenton 催化剂.

1.3 实验方法

将 1,2,3 g · L⁻¹催化剂分别加入 100 mL 的 RB5 溶液(20 mg · L⁻¹)中,选择最佳催化剂投加量. 在最佳催化剂投加量条件下,加入 100 mL 不同质量浓度的 RB5 溶液(20,40,60,80 mg · L⁻¹,化学需氧量为 24.7~86.4 mg · L⁻¹)中,用稀硫酸和氢氧化钠溶液调节溶液 pH 值. 在室温条件下,恒速搅拌,加入 1 mL 的 H_2O_2 溶液(0.1,0.5,2.0,5.0 mmol · L⁻¹). 开始计时,每隔一段时间,取样测定 RB5 的吸光度,计算 RB5 的脱色率.

为了考察催化剂的重复使用性能,将使用后的催化剂经重力自然沉淀后,过滤取出,于 105 ℃干燥 2 h,再次重复以上实验.

1.4 分析方法

用邻菲罗啉分光光度法测定总铁的质量浓度,用分光光度法测定 RB5 的质量浓度,脱色率(η)为

$$\eta = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\%.$$

式(1)中: A_0 为 RB5 在最大吸收波长 600 nm 下的吸光度; A_t 为 t 时刻 RB5 在 600 nm 下的吸光度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 比表面积(BET)表征 GAC 和经浸渍法处理后 Fe/GAC 的 BET 表征结果,如表 1 所示. 表 1 中: V_{mic} 为微孔孔容; V_{mid} 为中孔孔容; L_0 为孔径; S_{BET} 为比表面积. 由表 1 可知:GAC 的微孔孔容从 0.32

$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $0.29 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$;比表面积从 $784 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降低到 $669 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 这是由于 Fe 沉积在微孔中,导致孔结构堵塞,进而导致 BET 面积的减小. GAC 和 Fe/GAC 的吸附、脱附曲线,如图 2 所示. 图 2 中: v 为吸附量; P/P_0 为相对压力. 由图 2 可知,GAC 吸附能力有所减弱,验证了由于 Fe 的沉积而导致孔结构堵塞.

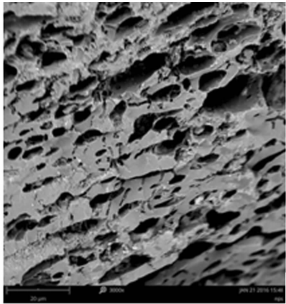
表 1 GAC 和 Fe/GAC 的比表面积和孔隙结构

Tab.1 Specific surface area and pore structure of GAC and Fe/GAC

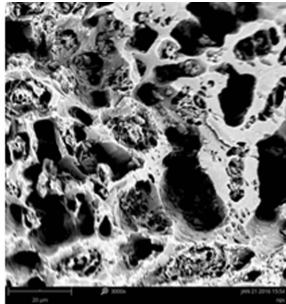
材料	$V_{\text{mic}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mid}}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	L_0/nm	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
GAC	0.32	0.16	0.80	784
Fe/GAC	0.29	0.15	0.69	669

2.1.2 扫描电镜 (SEM) 表征 GAC 和 Fe/GAC 的扫描电镜照片,如图 3 所示.

由图 3 可知:GAC 孔结构中孔和微孔的表面光滑,而 Fe/GAC 的微孔中表面粗糙,孔结构中出现了粒子的沉积,表明 Fe 成功地负载在活性炭的微孔结构中,中孔沉积的 Fe 较少,这与 BET 数据结果相符.



(a) GAC



(b) Fe/GAC

图 3 扫描电镜照片

Fig.3 SEM photographs

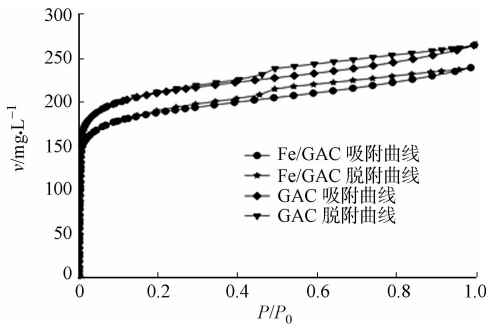


图 2 GAC 及 Fe/GAC 对 N_2 的吸附、脱附曲线
Fig.2 N_2 adsorption/desorption isotherms for GAC and for Fe/GAC

2.2 非均相 Fenton 催化剂的工艺条件优化

2.2.1 不同体系中 RB5 的脱色 由于活性炭结构的特殊性,较大的比表面积和发达的孔结构使其具有强大的吸附能力及一定的催化效果. 在 RB5 质量浓度为 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 值为 2 的条件下,考察不同体系对 RB5 的脱色效果,结果如图 4 所示. 由图 4 可知:在相同的条件下,Fe/GAC 对 RB5 的吸附效率为 18.4%;单独使用 H_2O_2 对 RB5 的脱色率(η)为 4.12%;同时使用 Fe/GAC 和 H_2O_2 ,体系对 RB5 的脱色率达到 92%. 由于 H_2O_2 的氧化还原点位太低^[17],基本不能氧化 RB5,单独使用 H_2O_2 效果并不明显;而由于 Fe/GAC 拥有较大的比表面积及微孔结构,在反应 60 min 后,对 RB5 的吸附效率可以达到 18.4%. 尽管 GAC 对 RB5 具有一定的吸附效果,但非均相 Fenton 反应体系在 20 min 后脱色率就已达 90%. 此时,Fe/GAC 对 RB5 的吸附效果微乎其微,可以忽略 GAC 的吸附效果. 因为 Fe 负载在 GAC 的微孔结构中,降低其吸附性能,所以 Fe/GAC 的吸附效果有所下降.

2.2.2 H_2O_2 用量对 RB5 脱色效果的影响 考察 H_2O_2 的用量对 RB5 脱色效果的影响,如图 5 所示. 由图 5 可知:当 H_2O_2 浓度为 $0.1 \sim 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,速率随 H_2O_2 浓度增加而增加; H_2O_2 浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,反应在 35 min 达到平衡,染料脱色率为 92%;当 H_2O_2 浓度从 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 上升到 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,RB5 的脱色速率反而降低,且 60 min 时才趋于平衡,染料脱色率可达到 90% 以上. 这是因为 H_2O_2 投加量越多,催化剂表面发生反应的传质动力越大,产生的 $\cdot\text{OH}$ 越多,过多的 $\cdot\text{OH}$ 相互结合产生 $\text{HO}_2\cdot$,降低了 $\cdot\text{OH}$ 的产量^[18-19]. 因此,该体系下 H_2O_2 最佳投加量为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2.3 pH 值对 RB5 脱色效果的影响 Fenton 反应体系的 pH 值条件一般控制在 $2 \sim 4$,pH 值过高或过低都会对 $\cdot\text{OH}$ 的产生构成一定的影响. 通过调节反应体系的 pH 值来研究其最佳 pH 值,pH 值对 RB5 脱色效果的影响,如图 6 所示. 由图 6 可知:RB5 的脱色速率随 pH 值的增加而降低. 这是因为反应

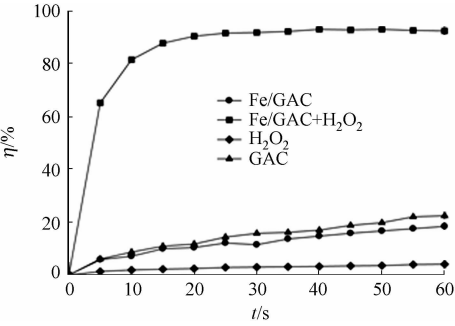


图 4 不同体系下对 RB5 的脱色效果

Fig. 4 RB5 decolorization under different systems

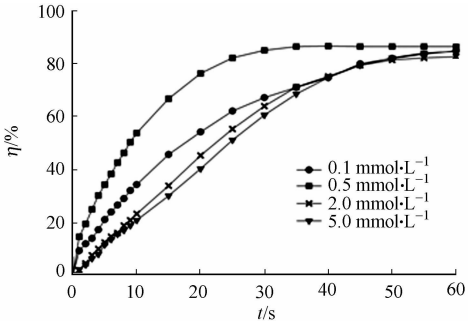


图 5 H₂O₂ 投加量对 RB5 脱色的影响

Fig. 5 Effect of H₂O₂ dosage on RB5 decolorization

体系初始 pH 值较高时,OH⁻ 会捕获 ·OH,影响催化反应的进行^[20];当 pH 值等于 2 时,脱色率达到 92%,且反应在 20 min 时即可达到平衡.

不同 pH 值条件下,非均相 Fenton 反应后体系 Fe 的溶出量($\rho(\text{Fe})$),如图 7 所示. 由图 7 可知:当 pH 值为 2 时,铁的溶出量为 $0.620 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;当 pH 值上升到 4 时,铁的溶出量只有 $0.009 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 这说明 pH 值的降低导致 Fe 溶出量的增加;当 pH 值为 2 时,去染料的脱色率比 pH 值为 3 时只提高了 3%;当 pH 值为 2 时,达到反应平衡的时间比 pH 值为 3 时快 10 min. 因此,反应体系的最佳 pH 值为 2. 为了验证溶出 Fe 的作用,设计 Fe^{2+} 催化 H_2O_2 的均相 Fenton 实验,如图 8 所示. 在最大 Fe 溶出量为 $0.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,RB5 几乎没有被脱色. 这说明了溶出 Fe 对 RB5 的脱色贡献可以忽略,脱色的过程主要发生在催化剂的表面.

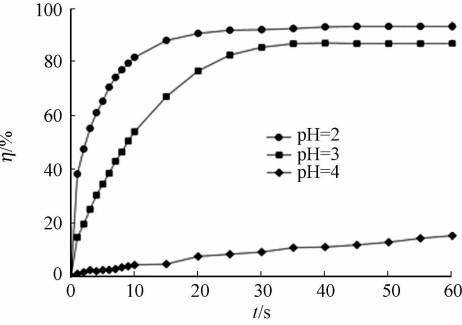


图 6 pH 值对 RB5 脱色效果的影响

Fig. 6 Effect of pH on RB5 decolorization

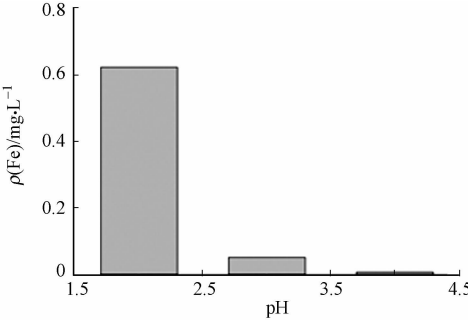


图 7 不同 pH 值条件下 Fe 的溶出量

Fig. 7 Iron leached under different pH values

2.2.4 催化剂用量对 RB5 脱色效果的影响 催化剂用量对 RB5 脱色效果的影响,如图 9 所示. 由图 9 可知:RB5 的脱色率和脱色速率随反应体系的催化剂浓度增加而增加. 反应 1 h 后,在催化剂质量浓度为 $1, 2, 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的反应体系中,染料的脱色率都达到 90% 以上. 从反应达到平衡的时间看, $2, 3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的反应体系达到平衡的时间远比 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的早,但是染料的脱色率提升并不明显. 这说明,在一定范围内可以通过增加催化剂的投加量提高反应效率. 因此,催化剂最佳投加量为 $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

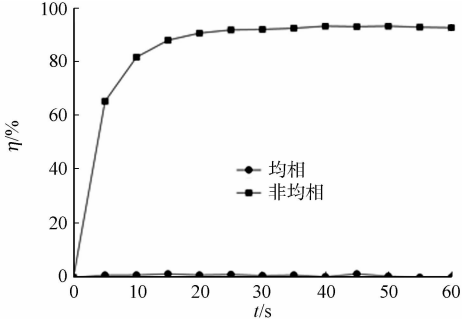


图 8 均相及非均相 Fenton 对 RB5 脱色

Fig. 8 Decolorization of RB5 with homogeneous and heterogeneous Fenton process

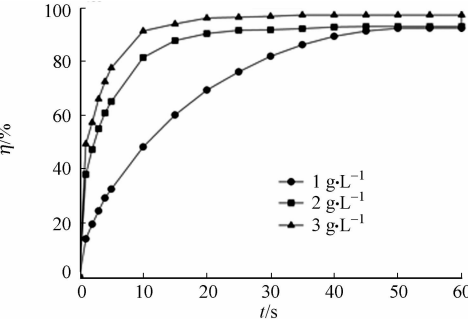


图 9 催化剂用量对 RB5 脱色效果的影响

Fig. 9 Effect of catalyst concentration on RB5 decolorization

2.2.5 RB5 初始质量浓度对脱色效果的影响 不同 RB5 初始质量浓度对其脱色效果的影响,如图 10 所示.由图 10 可知:随着 RB5 质量浓度的升高,脱色速率依次降低,但 RB5 的脱色率依然可以达到 90%以上.脱色速率的下降是因为随着染料浓度的增加而导致更多的染料分子吸附在催化表面,占据了其活性位点,从而降低了 $\cdot\text{OH}$ 的产量^[21].

2.3 催化剂的重复使用性能

催化剂的重复使用性能是其非常重要的一项指标,催化剂可能因为各种不同的原因失活,如 Fe 的流失、孔的堵塞等,影响了催化剂的经济性.反应后的催化剂经过重力自然沉淀过滤后,烘干回收后继续使用.通过采用 5 次连续重复的实验考察催化剂的稳定性,如图 11 所示.

由图 11 可知:催化剂的性能随着使用次数的增加略有下降,对 RB5 染料废水的脱色效果有所降低,但在 5 次循环使用过后,非均相 Fenton 催化体系在 60 min 内对 RB5 的脱色率依然可以达到 78%.因此,文中方法制备的催化剂有良好的稳定性,可以达到循环使用的要求.在每次使用中,达到反应平衡的时间依次增高.这可能是因为每一次的反应都会导致部分 Fe 流失,使活性炭上 Fe 的质量分数越来越少,降低了 RB5 的脱色效果^[22].此外,从活性炭的吸附能力来看,RB5 脱色过程中产生的中间产物可能会吸附在活性炭的孔结构中,降低活性炭的吸附能力^[10].

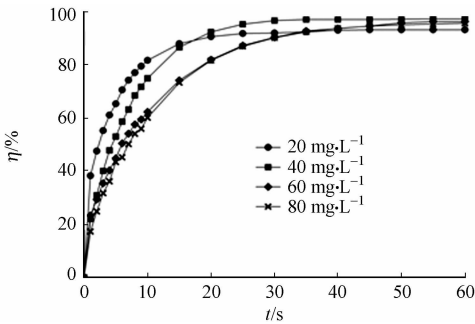


图 10 RB5 初始浓度对脱色效果的影响
Fig. 10 Effect of initial concentration on decolorization of RB5

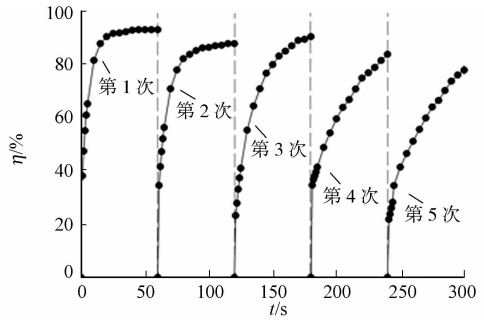


图 11 催化剂的重复使用性能
Fig. 11 Reutilization performance of catalyst for RB5 decolorization

3 结论

1) 采用浸渍法制备铁碳复合催化剂作为非均相 Fenton 反应的催化剂,Fe 主要存在于颗粒活性炭的微孔结构中,制备简单省时.利用颗粒活性炭的吸附性能,脱色效果良好.通过稳定性实验,催化剂在 5 次重复使用后,RB5 的脱色率仍可以达到 78%.

2) 非均相 Fenton 反应体系的最佳条件:催化剂用量为 $2\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; H_2O_2 用量为 $0.5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 值为 2. RB5 脱色率可达 95%.

3) 非均相催化剂通过简单自然重力沉淀,即可达到回收的目的,方便催化剂的再次利用.

参考文献:

[1] KAKAVANDI B, TAKDASTAN A, JAAFARZADEH N, *et al.* Application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ catalyzing heterogeneous UV-Fenton system for tetracycline removal with a focus on optimization by a response surface method[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2016, 314(1): 178-188.

[2] 林志荣, 赵玲, 董元华, 等. 针铁矿催化过氧化氢降解 PCB28[J]. 环境科学学报, 2011, 31(11): 77-82.

[3] 李再兴, 左剑恶, 剧盼盼, 等. Fenton 氧化法深度处理抗生素废水二级出水[J]. 环境工程学报, 2013, 7(1): 132-136.

[4] HAROCHANDRAN G, PRASAD S. SonoFenton degradation of an azo dye, direct red[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2016, 29(3): 178-185.

[5] RUALES-LONFAT C, BARONA J F, SIENKIEWICZ A, *et al.* Bacterial inactivation with iron citrate complex: A new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180(1): 379-390.

- [6] ZHANG Chao, ZHOU Minghua, YU Xinmin, *et al.* Modified iron-carbon as heterogeneous electro-Fenton catalyst for organic pollutant degradation in near neutral pH condition: Characterization, degradation activity and stability [J]. *Electrochemical Acta*, 2015, 160(4): 254-262.
- [7] 王彦斌, 赵红颖, 赵国华, 等. 基于铁化合物的异相 Fenton 催化氧化技术[J]. *化学进展*, 2013, 25(8): 1246-1259.
- [8] 杨春维, 王栋, 王坤, 等. 非均相 Fenton 反应催化剂的制备及其催化性能[J]. *化工环保*, 2011, 31(6): 557-560.
- [9] DUARTE F, MORAIS V, MAIDONADO-HODAR F J, *et al.* Treatment of textile effluents by the heterogeneous Fenton process in a continuous GACbed-bed reactor using Fe/activated carbon as catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232(10): 34-41.
- [10] WANG Lie, YAO Yuyuan, ZHANG Zhanhao, *et al.* Activated carbon fibers as an excellent partner of Fenton catalyst for dyes decolorization by combination of adsorption and oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 251(9): 348-354.
- [11] RAMIREZ J H, CARLOS A C, MADEIRA L M, *et al.* Fenton-like oxidation of orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 71(1/2): 44-56.
- [12] RACHE M L, GARCIA A R, ZEA H R, *et al.* Azo-dye orange II degradation by the heterogeneous Fenton-like process using a zeolite Y-Fe catalyst-kinetics with a model based on the Fermi's equation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 146(3): 192-200.
- [13] GAO Yaowen, WANG Yan, ZHANG Hui. Removal of rhodamine B with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-Fenton catalyst under visible irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 178(11): 29-36.
- [14] DUARTE F M, MALDONADO-HODAR F J, MADEIRA L M. Influence of the iron precursor in the preparation of heterogeneous Fe/activated carbon Fenton-like catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 458(5): 39-47.
- [15] QIAN Wei, ZHANG Jialin, XIONG Ya, *et al.* Construction and performance of a novel integrative Fenton-like and upward flow biological filter bed[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262(8): 1260-1267.
- [16] MESSELE S A, SOARES O S G P, ORFAO J J M, *et al.* Effect of activated carbon surface chemistry on the activity of ZVI/AC catalysts for Fenton-like oxidation of phenol[J]. *Catalysis Today*, 2015, 240(2): 73-79.
- [17] 杨岳主, 李玉平, 杨道武, 等. 铁铜催化剂非均相 Fenton 降解苯酚及机制研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(7): 2658-2664.
- [18] 蒋胜涛, 祝建中, 管玉江, 等. 非均相类 Fenton 法降解硝基苯化工废水的效能及其机制[J]. *化工学报*, 2014, 65(4): 1488-1494.
- [19] DUAN Hongtao, LIU Yong, YIN Xiaohong, *et al.* Degradation of nitrobenzene by Fenton-like reaction in a H_2O_2 /schwertmannite system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 873-879.
- [20] 周文, 程治良, 全学军, 等. Fe/AC 催化过氧化氢降解双酚 A[J]. *化工学报*, 2013, 64(3): 936-942.
- [21] XU Lejin, WANG Jianlong. A heterogeneous Fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 256-264.
- [22] LYU Huanli, ZHAO Hongying, CAO Tongcheng, *et al.* Efficient degradation of high concentration azo-dye wastewater by heterogeneous Fenton process with iron-based metal-organic framework[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 400(5): 81-89.

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 刘源岗)