

Fe₃O₄@SPC 类芬顿氧化降解苯酚

任凯文, 王雨昕, 马建超*

(太原理工大学 矿业工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:以钙基蒙脱石(Ca-MMT)为原料,采用一步层间模板法制备了 Fe₃O₄@硅柱撑蒙脱石催化剂(Fe₃O₄@SPC)。通过 XRD、FTIR、BET、SEM、TEM 对其结构、形貌进行了表征,以苯酚为目标降解污染物,考察了 Fe₃O₄@SPC 的催化活性和稳定性,并推测了苯酚可能的降解路径。结果显示,Fe₃O₄@SPC 晶面间距(d_{001})为 3.30 nm,介孔平均孔径为 4.47 nm,Fe₃O₄ 粒子主要分散在 SPC 的外表面。在苯酚质量浓度为 0.10 g/L 的 100 mL 溶液中,pH 为 2.5,催化剂质量浓度为 0.5 g/L,H₂O₂ 投加量为 0.20 mL,反应时间为 120 min 的最优条件下,苯酚的去除率为 100%;催化剂经过 5 次循环使用后,苯酚的降解率仍保持在 91.80%。通过 GC-MS 分析苯酚降解生成的中间体,结合叔丁醇猝灭实验发现,·OH 氧化在非均相类芬顿催化氧化降解苯酚体系中起主导作用。

关键词:钙基蒙脱石; Fe₃O₄; 类芬顿氧化; 苯酚; 降解机理; 水处理技术

中图分类号: TQ426; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 06-1242-08

Fe₃O₄@SPC as catalyst for Fenton-like oxidative degradation of phenol

REN Kaiwen, WANG Yuxin, MA Jianchao*

(College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: Fe₃O₄@silicon pillared montmorillonite catalyst (Fe₃O₄@SPC), characterized by XRD, FTIR, BET, SEM and TEM, was prepared by a one-step interlayer template method using calcium-based montmorillonite (Ca-MMT) as raw materials. The catalytic activity over phenol degradation as well as stability of synthesized Fe₃O₄@SPC were evaluated, while the possible degradation path was also investigated. The characterization results indicated that Fe₃O₄@SPC exhibited a crystal plane spacing (d_{001}) of 3.30 nm and an average mesoporous aperture of 4.47 nm with most of Fe₃O₄ particles dispersed on the external surface of SPC. In regard to the catalytic performance, Fe₃O₄@SPC promoted the degradation of phenol to 100%, and remained 91.80% even after the catalyst was recycled for 5 times under the optimal conditions with phenol mass concentration of 0.10 g/L (100 mL), pH of 2.5, mass concentration of catalyst of 0.5 g/L, H₂O₂ dosage of 0.20 mL and reaction time of 120 min. Mechanism exploration by GC-MS analysis of intermediates generated in phenol degradation and *tert*-butanol quenching experiment suggested that ·OH oxidation might play a key role in heterogeneous Fenton-like oxidative degradation of phenol system.

Key words: calcium montmorillonite; Fe₃O₄; Fenton-like oxidation; phenol; degradation mechanism; water treatment technology

苯酚废水是难降解工业有机废水^[1]。《污水排入城镇下水道水质标准》GB/T 31962—2015 中列出,废水中苯酚最高允许排放质量浓度为 0.001 g/L^[2]。目前,工业有机废水中苯酚质量浓度普遍 > 0.10 g/L,苯酚废水亟待处理^[3-5]。苯酚废水的处理方法主要有物

理法、化学法、生物法。物理法如吸附法、沉淀法仅能将苯酚从水中分离出来,易造成二次污染;生物法的菌种易被毒化而失活,导致生物法应用受限^[6-7]。近年来,高级氧化技术(AOPs)因反应速度快和最终降解产物为 CO₂ 和 H₂O 等优势而受到众多研究者

收稿日期: 2021-12-13; 定用日期: 2022-03-17; DOI: DOI: 10.13550/j.jxhg.20211275

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC0408604-4); 山西省重点研发计划(社会发展领域)(201903D321053); 山西省自然科学基金(201901D1111110); 山西省留学回国人员科研项目(HGKY2019017); 山西省优秀青年学术带头人项目

作者简介: 任凯文(1997—),男,硕士生, E-mail: 592787403@qq.com. 联系人: 马建超(1980—),男,教授, E-mail: majianchao@tyut.edu.cn.

的青睐^[8]。

类芬顿氧化技术作为 AOPs 的一种, 具有效率高、操作简便等优点^[9]。类芬顿氧化法是在酸性条件下, 以 Fe²⁺为催化剂, 用 H₂O₂ 进行化学氧化的废水处理办法, 其中, 催化剂是决定降解效果的关键。目前, 普遍采用的非均相类芬顿催化剂是将 Fe²⁺固定在活性炭、沸石、分子筛等载体上^[10], 这类催化剂悬浮于水体中, 导致较难回收。本课题组利用钠基蒙脱石吸附性能好和高比表面积性能, 将 Fe₃O₄ 和钠基蒙脱石结合, 制备出 Fe₃O₄-蒙脱石, 将其应用于亚甲基蓝和甲基橙的降解, 显示出良好的吸附和催化性能^[11-12]。在自然界中, 钙基蒙脱石占据蒙脱石总量的 70%, 目前对其的应用研究仍需深入。

为此, 本文以钙基蒙脱石为原料, 采用一步层间模板法制备四氧化三铁@硅柱撑蒙脱石 (Fe₃O₄@SPC), 对其类芬顿氧化降解苯酚的性能进行了评价; 考察了苯酚降解的工艺参数; 通过猝灭实验, 分析非均相类芬顿氧化降解苯酚的主要作用方式; 通过分析苯酚降解过程中的中间产物, 提出苯酚可能存在的降解路径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钙基蒙脱石 (Ca-MMT), 辽宁省锦州市黑山县光大膨润土有限公司; 六水合氯化铁 (FeCl₃·6H₂O)、四水合氯化亚铁 (FeCl₂·4H₂O)、氨水 (质量分数 28%)、无水乙醇、苯酚、叔丁醇、双氧水 (质量分数 30%), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 正硅酸乙酯 (TEOS)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、芥酸酰胺 (EA), AR, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 二次去离子水, 实验室自制。

DX-2700 型 X 射线多晶衍射分析仪 (XRD), 丹东通达科技有限公司; Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 德国 Bruker 公司; ASAP2020HD 88 型比表面积及孔径分析仪 (BET), 麦克默瑞提克 (上海) 仪器有限公司; JSM-7800F 型扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; 1260 II 型高效液相色谱仪、Agilent 5977B 型气相色谱-质谱联用仪, 美国安捷伦科技有限公司。

1.2 催化剂制备

1.2.1 硅柱撑蒙脱石 (SPC) 的制备

将 1 g 钙基蒙脱石和 30 mL 蒸馏水混合搅拌 0.5 h 形成分散液 A; 将 1.07 g CTAB、0.66 g EA 和 2.7 mL TEOS 用 5 mL 无水乙醇溶解并搅拌 10 min 形成溶液 B; 将分散液 A 缓慢加入到溶液 B 中, 50 °C 下搅拌 1 h; 随后, 滴加质量分数 28% 的氨水至分散液

pH 为 10~11, 搅拌 0.5 h; 过滤后, 用去离子水和无水乙醇交替洗涤 3 次至 pH=7, 然后在 80 °C 下干燥 6 h; 将干燥后的样品放在管式炉中于 N₂ 氛围中 400 °C 煅烧 6 h (2 °C/min), 得到白色 SPC 固体。

1.2.2 Fe₃O₄@SPC 的制备

将 1 g 钙基蒙脱石和 30 mL 蒸馏水混合搅拌 0.5 h 形成分散液 A; 将 1.07 g CTAB、0.66 g EA 和 2.7 mL TEOS 用 5 mL 无水乙醇溶解并搅拌 10 min 形成溶液 B; 将 0.95 g FeCl₃·6H₂O、0.35 g FeCl₂·4H₂O 加入到 25 mL 去离子水中充分混合后, 将 25 mL Fe²⁺/Fe³⁺ 混合溶液 [m(Fe²⁺):m(Fe³⁺)=1:2] 和 2 mL 聚乙二醇 (PEG-200) 缓慢加入到溶液 B 中, 通入 N₂ 搅拌 0.5 h 得到黄色溶液 C; 将分散液 A 缓慢加入到溶液 C 中, 50 °C 下搅拌 1 h; 随后, 滴加质量分数 28% 的氨水至分散液 pH 为 10~11, 滴加过程中通入 N₂ 搅拌 0.5 h; 过滤后, 用去离子水和无水乙醇交替洗涤 3 次至 pH=7, 然后在 80 °C 下干燥 6 h; 将干燥后的样品放在管式炉中于 N₂ 氛围中 400 °C 煅烧 6 h (2 °C/min), 得到铁含量为 0.1 g 的黑色 Fe₃O₄@SPC 固体。

1.3 结构表征

XRD 测试: Cu 靶, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 快扫扫描速度 4 (°)/min, 扫描范围为 5°~85°; 慢扫扫描速度为 1 (°)/min, 扫描范围为 0.5°~10.0°; FTIR 测试: KBr 压片, 波数范围 4000~400 cm⁻¹; BET 测试: 液氮温度-196.15 °C; SEM 测试: 扫描电压 220 V, 温度设置为 (20±5) °C, 相对湿度<80%。

1.4 催化降解实验

在 250 mL 烧杯中加入 100 mL 质量浓度为 0.1 g/L 的苯酚水溶液, 在 25 °C 下搅拌 120 min, 设置转速为 300 r/min, 用浓度为 0.1 mol/L HCl 和 0.1 mol/L NaOH 调节 pH 为 2.5。加入 0.05 g 催化剂和 0.2 mL 质量分数为 30% 的 H₂O₂ 溶液。每隔 5~20 min 取样, 催化结束后, 用外加磁场将催化剂分离, 然后在 80 °C 下干燥 6 h, 以备重复利用。运用 GC-MS 分析仪对反应的中间产物进行分析, 采用高效液相色谱仪 (HPLC) 检测苯酚含量变化。

HPLC 测定条件: 流动相选用甲醇和水, V(甲醇):V(水)=50:50, 停留时间为 15 min, 检测波长为 270 nm, 进液速度为 0.5 mL/min, 进液量为 20 μL; 苯酚的降解率 (η) 由式 (1) 计算得到:

$$\eta/\% = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: ρ₀ 为苯酚的初始质量浓度, g/L; ρ_t 为 t 时刻溶液中苯酚的质量浓度, g/L。

GC-MS 测试条件: 氮气作为载气 (体积分数 99.999%), 升温程序设定为 60 °C 保持 2 min 后, 以 20 °C/min 的速率升温至 300 °C, 继续保持 10 min。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 表征

Ca-MMT、硅柱撑蒙脱石 (SPC) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 的 XRD 谱图见图 1。图 1a 中, Ca-MMT 的主要特征峰分别为 $2\theta=17.70^\circ$ 、 19.80° 、 29.50° 、 35.30° 、 54.00° 、 61.88° , 对应 Ca-MMT 的 (003)、(100)、(005)、(006)、(210)、(010) 晶面 (JCPDS No.13-0135) [13]。从 SPC 的 XRD 谱图中可以看出, 其在 $2\theta=19.80^\circ$ 、 29.50° 、 35.30° 、 61.88° 处显示出与 Ca-MMT 相同的特征峰; $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 除保留了 Ca-MMT 的特征峰外, 在 $2\theta=43.20^\circ$ 和 56.90° 处出现对应 Fe_3O_4 的 (400)、(511) 晶面衍射峰 (JCPDS No.85-0691) [14], 表明 Fe_3O_4 和 SPC 成功复合在一起。在图 1b 中, Ca-MMT(001)晶面的衍射峰为 5.80° , 晶面间距 (d_{001}) 为 1.51 nm。Ca-MMT 改性后 SPC 衍射峰从 $2\theta=5.80^\circ$ 移动到 $2\theta=2.68^\circ$ 。根据布拉格方程可知 [15], 衍射角越小, 晶面间距越大, SPC 的晶面间距增大至 3.56 nm。而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 的衍射峰较 SPC 相比移动到 $2\theta=2.76^\circ$, 其晶面间距也相应减小至 3.30 nm, 表明可能部分 Fe_3O_4 被引入 Ca-MMT 层间, 大部分的 Fe_3O_4 颗粒仍分散在 SPC 外表面, 使得 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 晶面间距变小, 但是变化不大, 相比于 Ca-MMT 依然具有较大的晶面间距。

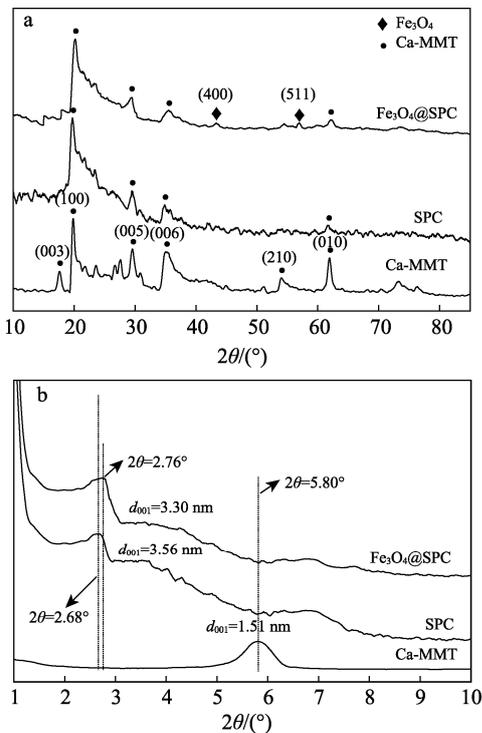


图 1 Ca-MMT、SPC 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 的广角 XRD 谱图 (a) 和小角 XRD 谱图 (b)
Fig. 1 Wide-angle (a) and low-angle (b) XRD patterns of Ca-MMT, SPC and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$

2.1.2 FTIR 表征

图 2 为 Ca-MMT、SPC 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 的 FTIR 谱图。对于 Ca-MMT, 3624 、 3447 cm^{-1} 处为 Ca-MMT 层间水分子的 O—H 伸缩振动吸收峰 [16], 1641 cm^{-1} 处为 Ca-MMT 层间水分子的 O—H 弯曲振动吸收峰 [13], 1030 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰 [12], 802 cm^{-1} 处为 Si—OH 的伸缩振动吸收峰, 518 和 464 cm^{-1} 处为 Si—O—Al 和 Si—O—Fe 的伸缩振动吸收峰; 对于 SPC, 3624 cm^{-1} 处吸收峰消失, 802 cm^{-1} 处吸收峰强度比 Ca-MMT 有所增强, 可能是柱撑后 Si 含量增多, 形成了 Si—OH 所致 [17]。与 Ca-MMT 和 SPC 相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 在 574 cm^{-1} 处出现了 Fe—O 的伸缩振动吸收峰 [18], 表明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 中形成了铁氧化物 [19]; 518 cm^{-1} 处的吸收峰消失但 464 cm^{-1} 处的吸收峰增强, 可能是 Al^{3+} 被 Fe^{3+} 部分取代形成了 Si—O—Fe 所致 [20]。

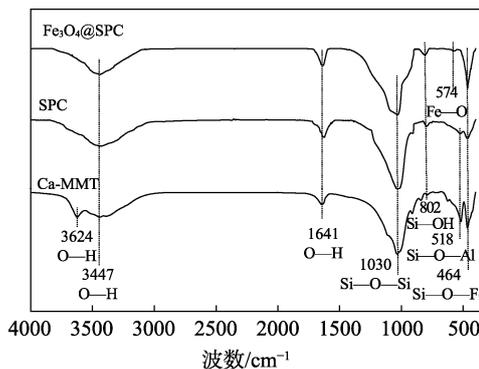


图 2 Ca-MMT、SPC 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of Ca-MMT, SPC and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$

2.1.3 BET 表征

图 3 为 Ca-MMT、SPC 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 的吸附-脱附曲线和孔径分布图。

由图 3 可知, 上述所有样品的吸附-脱附等温线均为 IV 型。从最可几孔径分布图 (图 3 插图) 可知, Ca-MMT 的孔径主要分布于 3.6 nm 左右, SPC 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 的孔径主要分布于 4.8 和 4.0 nm 左右, 表明所有样品均属于介孔材料。

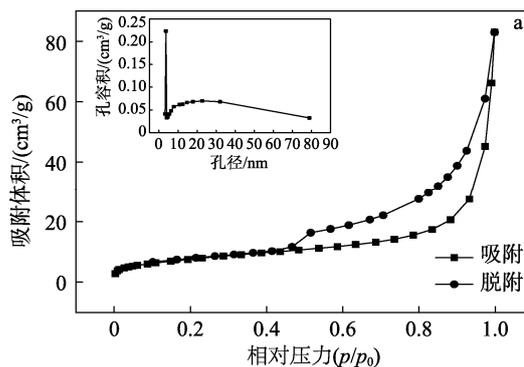


图 3 Ca-MMT、SPC 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$ 的吸附-脱附等温线及孔径分布图
Fig. 3 Adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of Ca-MMT, SPC and $\text{Fe}_3\text{O}_4@SPC$

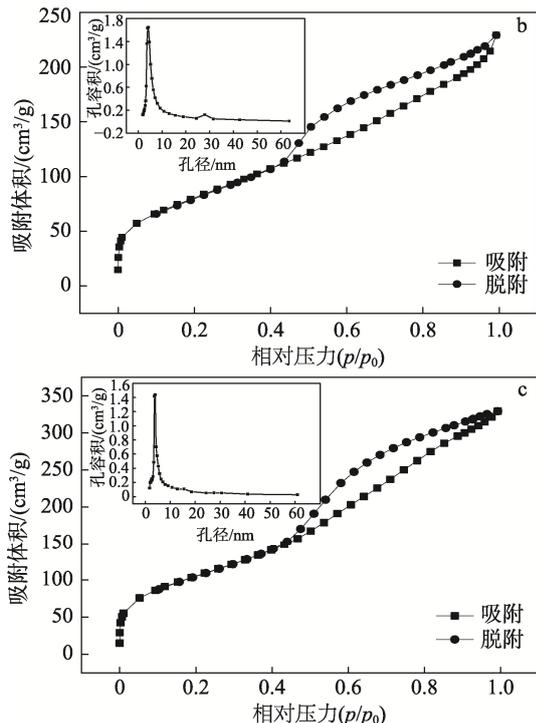


图 3 Ca-MMT (a)、SPC (b) 和 Fe₃O₄@SPC (c) 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线和孔径分布
Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of Ca-MMT (a), SPC (b) and Fe₃O₄@SPC (c)

表 1 为 Ca-MMT、SPC 和 Fe₃O₄@SPC 的 BET 比表面积和孔结构参数。由表 1 可知, Ca-MMT 比表面积为 23.59 m²/g, 与 Ca-MMT 相比, SPC 和 Fe₃O₄@SPC 比表面积分别增大为 384.78 和 297.11 m²/g, SPC 和 Fe₃O₄@SPC 的孔容由 Ca-MMT 的 0.13 cm³/g 增大为 0.52 和 0.37 cm³/g, 平均孔径从 Ca-MMT 的 12.60 nm 减小至 4.78 和 4.47 nm。表明由于 SiO₂ 插层到 Ca-MMT 中, 导致 SPC 孔容和比表面积变大, 孔径变小。Fe₃O₄@SPC 上 Fe₃O₄ 分散在 SPC 表面, 导致比表面积降低, 而对介孔结构影响较小。苯酚的分子直径为 0.69 nm^[21], Ca-MMT 的平均孔径为 12.60 nm, 使得苯酚在孔内的停留时间较短, 影响催化效果, SPC 和 Fe₃O₄@SPC 的平均孔径为 4.78 和 4.47 nm, 在允许苯酚在孔内扩散与吸附的同时, 也增加了苯酚在孔内的停留时间, 有利于类芬顿氧化反应的进行^[22]。

表 1 Ca-MMT、SPC 和 Fe₃O₄@SPC 的比表面积和孔结构参数
Table 1 Specific surface areas and pore structure parameters of Ca-MMT, SPC and Fe₃O₄@SPC

| 材料 | 比表面积/(m ² /g) | 孔容/(cm ³ /g) | 平均孔径/nm |
|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------|---------|
| Ca-MMT | 23.59 | 0.13 | 12.60 |
| SPC | 384.78 | 0.52 | 4.78 |
| Fe ₃ O ₄ @SPC | 297.11 | 0.37 | 4.47 |

2.1.4 SEM 表征

图 4 为 Ca-MMT、SPC 和 Fe₃O₄@SPC 的 SEM

图。图 4a、b 中, Ca-MMT 呈现明显的层状结构, 表面光滑平整, 没有明显的孔隙。经过柱撑之后的 SPC 材料存在明显层剥离现象, 片层之间存在形状不均匀的孔洞及孔隙结构(图 4c), 表明相比 Ca-MMT, SPC 具有更为发达的孔结构, 证明了 BET 的表征结果。由图 4d 可以看出, Fe₃O₄@SPC 具有与 SPC 相同的形貌结构, 片层之间存在形状不均匀的孔洞及孔隙结构, 更多的孔结构提供了更大的比表面积, 扩大 Fe₃O₄@SPC 与污染物的接触面积, 利于催化降解反应; 同时在图 4d 中可以观察到, Fe₃O₄ 颗粒成球状分散于 SPC 载体表面, 这与 XRD 结果一致。

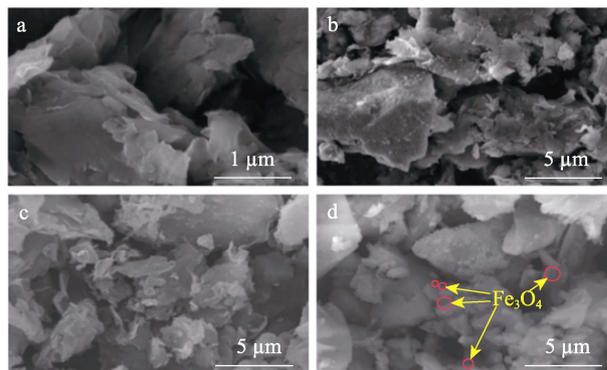


图 4 Ca-MMT (a、b)、SPC (c) 和 Fe₃O₄@SPC (d) 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of Ca-MMT (a, b), SPC (c) and Fe₃O₄@SPC (d)

2.1.5 TEM 表征

图 5 为 Fe₃O₄@SPC 的 TEM 图。图 5 中红色和黄色方框中的黑线代表 Ca-MMT 的板层结构, 黑线间的白色部分代表层与层之间的孔隙。通过观察发现, Fe₃O₄@SPC 孔隙较为均匀。如箭头所指, Fe₃O₄@SPC 的孔隙呈棱柱状结构^[23], 测量其层间距 (d) 为 3.30 nm, 这与 XRD 的结果相吻合, 并且观察到 Fe₃O₄ 成球形分布在 SPC 表面, 与 SEM 结果一致。



图 5 Fe₃O₄@SPC 的 TEM 图
Fig. 5 TEM image of Fe₃O₄@SPC

2.2 工艺优化

考察了添加 H₂O₂ 前后不同材料对苯酚的去除效果, 结果见图 6。

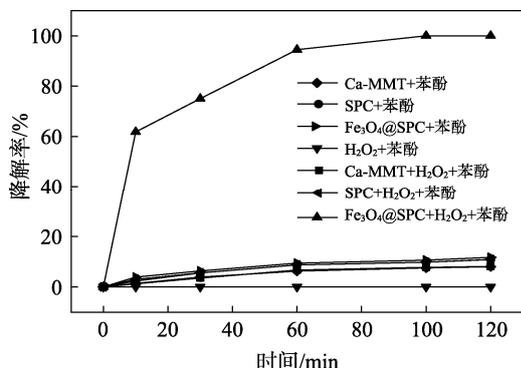


图 6 不同材料对苯酚的去除能力

Fig. 6 Removal capability of different materials for phenol

从图 6 可以看出, 在反应 120 min 未加入 H₂O₂ 时, Ca-MMT、SPC 和 Fe₃O₄@SPC 对苯酚的去除率分别为 7.96%、10.79% 和 11.67%。加入 H₂O₂ 后, Ca-MMT 和 SPC 对苯酚的去除率分别为 8.06% 和 10.87%, 因此, 认为 Ca-MMT 和 SPC 对苯酚去除是吸附所致, 且不加催化剂时, H₂O₂ 对苯酚没有催化效果。Fe₃O₄@SPC 在反应 120 min 时苯酚的降解率为 100%。这说明 Fe₃O₄ 是主要的催化活性组分, 催化降解能力远优于吸附作用。

配制 pH 为 2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、7.5、8.5 的溶液, 使用 Fe₃O₄@SPC 考察 pH 对苯酚降解率的影响, 结果见图 7。

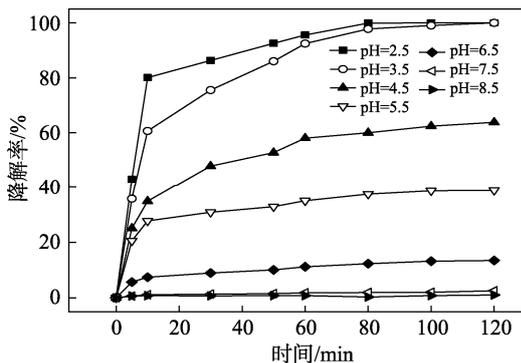


图 7 pH 对苯酚降解率的影响

Fig. 7 Effect of pH on degradation rate of phenol

由图 7 可知, 随着溶液 pH 升高, 苯酚的降解率逐渐降低。当降解反应进行到 120 min 后, 在 pH 为 2.5、3.5 时, 苯酚的去除率均可达 100%, 在 pH 为 4.5、5.5、6.5、7.5、8.5 时, 苯酚的降解率依次为 63.83%、38.80%、13.47%、2.54%、1.00%。这说明强酸环境 (pH ≤ 3.5) 有利于苯酚的氧化降解。具体原因可能是, 在高 pH 条件下, 活性自由基 (•OH)

的氧化能力较弱^[24], 且 H₂O₂ 不能稳定存在, 会加速分解为 H₂O 和 O₂ 而不是转化为 •OH, 这些都导致了苯酚降解率的降低^[25]。在 pH 为 2.5、3.5 时, 苯酚的去除率均可达 100%, 但在反应前 10 min 内, pH=2.5 时, 苯酚的去除率达到 80% 以上, 而 pH=3.5 时, 苯酚去除率仅为 60.71%。为了更有效地降解苯酚, 选取溶液的 pH=2.5 为宜。

确定降解苯酚溶液 pH 后, 添加质量浓度为 0.2、0.3、0.5、1.0、1.5 g/L 的催化剂, 考察催化剂质量浓度对苯酚去除率的影响, 结果见图 8。

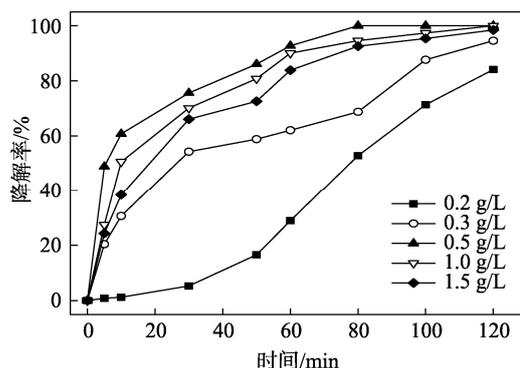


图 8 Fe₃O₄@SPC 质量浓度对苯酚降解率的影响

Fig. 8 Effect of Fe₃O₄@SPC mass concentration on degradation rate of phenol

由图 8 可知, 催化剂质量浓度在 0.2~0.5 g/L 时, 反应 120 min 后苯酚降解率从 84.07% 增加至 100%。这说明增加催化剂的质量浓度有利于增加催化剂与苯酚的接触面积和 •OH 的数量, 从而加快了苯酚的降解速率。当催化剂质量浓度在 0.5~1.5 g/L 时, 反应 80 min 后苯酚的去除率从 100% 递减至 92.54%。这可能是由于加入过量的催化剂消耗了一部分 •OH 所致^[26], 使苯酚的去除率降低。因此, 催化剂质量浓度以 0.5 g/L 为宜。

在 pH=2.5 和 Fe₃O₄@SPC 质量浓度为 0.5 g/L 的条件下, 考察了 H₂O₂ 的投加量对类芬顿体系降解苯酚反应的影响, 结果如图 9 所示。

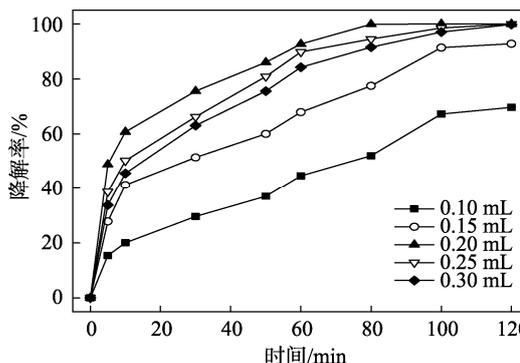


图 9 H₂O₂ 投加量对苯酚降解率的影响

Fig. 9 Effect of H₂O₂ dosage on degradation rate of phenol

由图 9 可见, 当 H₂O₂ 的投加量从 0.10 mL 增加到 0.20 mL 时, 在反应 80 min 时, Fe₃O₄@SPC 对苯酚的降解率由 52.00% 提高到 99.89%。原因可能是: 加入的 H₂O₂ 越多, 产生的·OH 越多, 反应活性分子碰撞的机会增加; 但当 H₂O₂ 的投加量提高至 0.25 和 0.30 mL 时, 在反应 80 min 时, 苯酚降解率分别下降至 94.52% 和 91.55%。原因可能是: 当 H₂O₂ 过量时, 会产生过氧化氢自由基 (·HO₂), 由于·HO₂ 的氧化性比·OH 低^[27], 导致苯酚降解率下降。因此, H₂O₂ 投加量以 0.20 mL 为宜。

2.3 猝灭实验

叔丁醇(TBA)是应用最为广泛的·OH 抑制剂^[28]。在苯酚溶液中加入不同浓度的 TBA, 通过猝灭反应过程产生的·OH, 以验证降解苯酚的主要活性物质为·OH, 结果如图 10 所示。

由图 10 可知, 当 TBA 的浓度为 0~20 mmol/L 时, 苯酚的降解率从 TBA 浓度为 0 时的 100% 递减至 TBA 浓度为 20 mmol/L 时的 9.67%。可能的原因是: TBA 与·OH 反应时, 生成高选择性或惰性的中间物质, 使得 TBA 对·OH 具有强抑制作用, 终止了·OH 氧化反应^[29]。TBA 在溶液中的浓度越大, 抑制作用越强。因此, 从 TBA 对·OH 强抑制作用角度可以推断出, 在 Fe₃O₄@SPC 非均相类芬顿催化氧化降解苯酚的体系中, ·OH 对苯酚氧化降解起到主要作用。

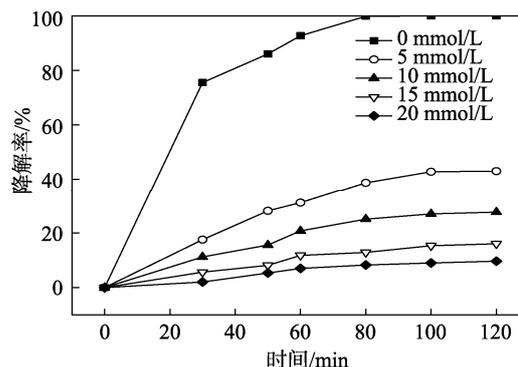


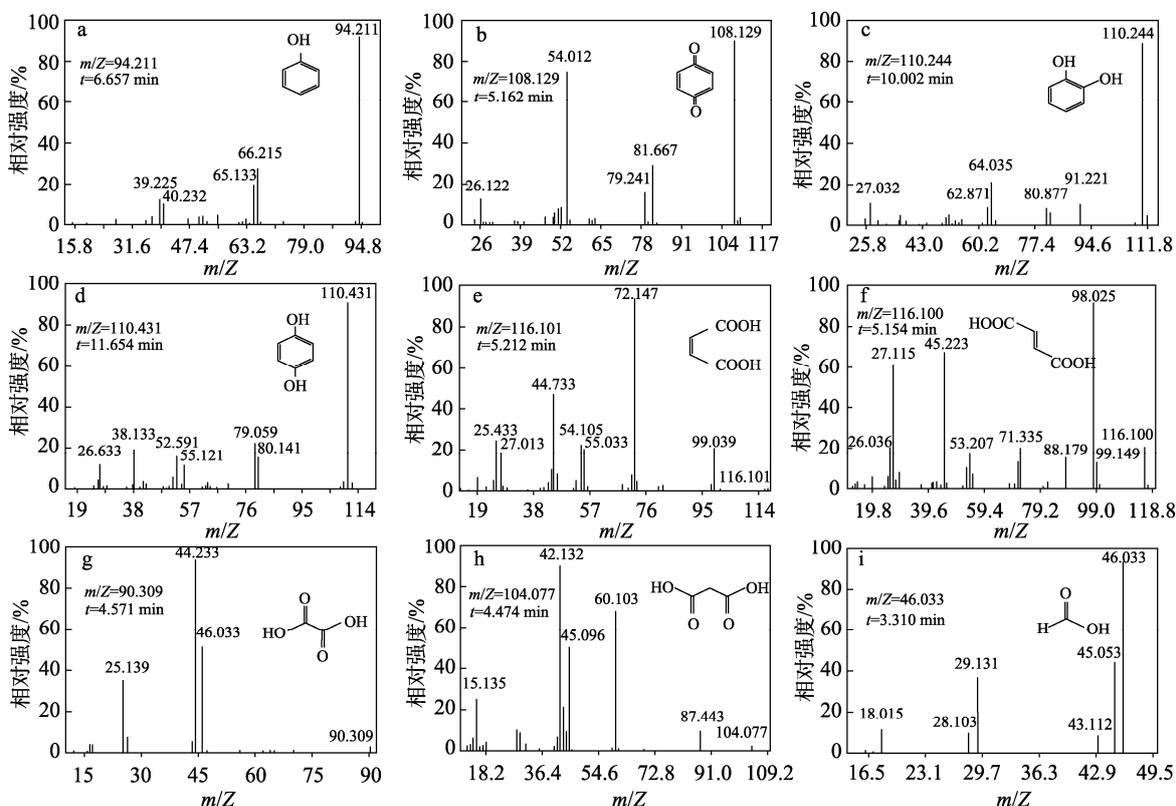
图 10 叔丁醇浓度对苯酚降解率的影响

Fig. 10 Effect of TBA concentration on removal of degradation rate of phenol

2.4 苯酚降解历程

为了推断出在非均相类芬顿氧化体系内 Fe₃O₄@SPC 对苯酚的降解历程, 以 GC-MS 对苯酚降解过程的中间产物进行分析, 取在 50 min 时的反应液进行 GC-MS 测试, 结果见图 11。

由图 11 可以发现, 苯酚降解过程中产生了对苯醌(图 11b)、邻苯二酚(图 11c)、对苯二酚(图 11d)、顺丁烯二酸(图 11e)、反丁烯二酸(图 11f)、草酸(图 11g)、丙二酸(图 11h)、甲酸(图 11i) 等中间产物。根据文献^[30], 推测了苯酚可能的降解路径, 如图 12 所示。



a—苯酚; b—对苯醌; c—邻苯二酚; d—对苯二酚; e—顺丁烯二酸; f—反丁烯二酸; g—草酸; h—丙二酸; i—甲酸

图 11 主要中间产物的质谱碎片离子图

Fig. 11 Mass spectrometry fragment ion diagrams of main intermediates

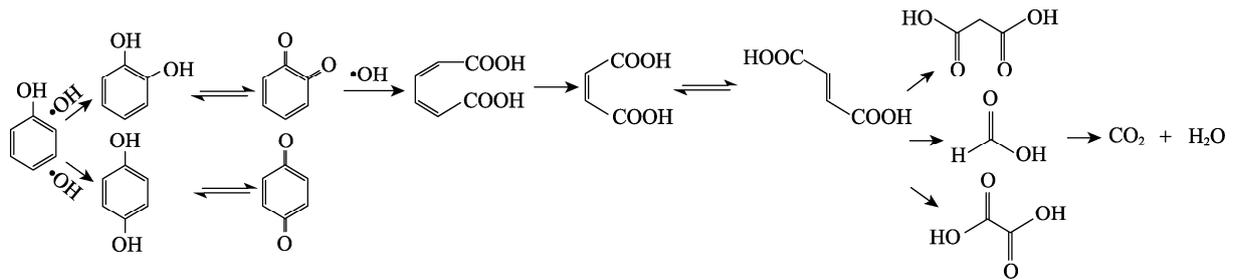


图 12 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$ 对苯酚的降解过程
Fig. 12 Degradation process of phenol by $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$

$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$ 对苯酚的氧化最初是 $\cdot\text{OH}$ 首先通过进攻苯酚的邻对位,主要生成邻苯二酚和对苯二酚这两种苯环的羟基化合物,邻苯二酚和对苯二酚会发生氧化脱氢而分别生成对苯醌和邻苯醌,邻苯二酚和邻苯醌以及对苯二酚和对苯醌分别在体系中处于氧化还原平衡状态。根据文献^[31]推测,邻苯二酚开环生成己二烯二酸。己二烯二酸进一步氧化生成顺丁烯二酸和反丁烯二酸。其中,顺丁烯二酸是环裂解的主要产物^[29];顺丁烯二酸和反丁烯二酸经脱羧反应后生成草酸、丙二酸和甲酸等部分小分子酸,最终氧化为水和二氧化碳。

2.5 催化剂重复利用性实验

在苯酚初始质量浓度为 0.1 g/L, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$ 质量浓度为 0.5 g/L, pH 为 2.5, H_2O_2 投加量 0.20 mL, 反应时间为 120 min 的条件下,对 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$ 的重复使用性进行了探究,结果见图 13。

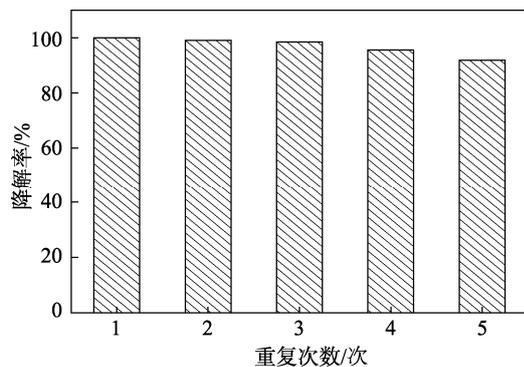


图 13 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$ 的重复使用性能
Fig. 13 Reuse performance of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$

由图 13 可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$ 经回收重复使用 5 次后,苯酚的降解率为 91.80%,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$ 具有较好的重复使用性。

3 结论

(1) 以钙基蒙脱石为原料,采用一步层间模板法合成了类芬顿催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$,通过 XRD、FTIR、BET、SEM 对材料的形貌、结构进行了表征。结果表明, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$ 晶面间距 (d_{001}) 为 3.30 nm,

介孔平均孔径为 4.47 nm, Fe_3O_4 颗粒主要分散在 SPC 的外表面。

(2) 在 pH 为 2.5,苯酚初始质量浓度为 0.1 g/L,催化剂质量浓度为 0.5 g/L, H_2O_2 投加量 0.2 mL 的条件下,反应 120 min 时,苯酚去除率为 100%。催化剂回收重复使用 5 次后苯酚去除率为 91.80%。

(3) 叔丁醇猝灭实验表明, $\cdot\text{OH}$ 在苯酚降解中占主导作用,结合 GC-MS 可知, $\cdot\text{OH}$ 攻击苯酚的邻对位,生成邻苯二酚和对苯二酚,邻苯二酚和对苯二酚由于氧化脱氢分别生成对苯醌和邻苯醌,邻苯二酚开环生成己二烯二酸,己二烯二酸进一步氧化生成顺丁烯二酸和反丁烯二酸,经脱羧反应生成部分小分子酸,最终分解为水和二氧化碳。

(4) 本文制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$ 材料,通过在钙基蒙脱石层间形成硅柱,使材料具有一定的稳定性和耐酸性;同时,在硅柱撑蒙脱石中引入铁源可一步得到 Fe_3O_4 磁性催化材料,使 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SPC}$ 在保持较高的催化活性下,又具有一定的磁性,可利用外加磁场实现回收再利用。这样既有效实现了资源的再利用,又保护了环境,是一种环境友好型催化剂。

参考文献:

- [1] LI H Y (李红艳), CHENG J C (程济慈), ZHANG F (张峰), *et al.* Preparation of rGO/TNTs composite photocatalyst and study on efficiency of phenol degradation[J]. Journal of Taiyuan University of Technology (太原理工大学学报), 2019, 50(5): 579-586.
- [2] ZHOU L, CAO H, DESCORME C, *et al.* Phenolic compounds removal by wet air oxidation based processes[J]. Frontiers of Environmental Science and Engineering, 2018, 12(1): 1-12.
- [3] LI X N (李晓楠), LI J H (李景华), SHI L W (石炜璐), *et al.* Hollow Fe_3O_4 -prussian blue nanocomposites for phenol removal via Fenton-like reaction[J]. Materials Review (材料导报), 2020, 34(13): 13017-13021.
- [4] CHENG A H (程爱华), ZHANG Y N (张燕妮). Degradation of phenol by Co/Fe layered double hydroxides activated sodium persulfate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(6): 1253-1258.
- [5] LIU J Y (刘俊逸), WU T (吴田), LI J (李杰), *et al.* Research progress on the deep purification of phenol-containing wastewater by advanced carbon materials[J]. Industrial Water Treatment (工业水处理), 2020, 40(1): 8-12, 17.
- [6] ZHUANG H F (庄海峰), YUAN X L (袁小利), HAN H J (韩洪军). Research and progress in the treatment technology of coal chemical wastewater[J]. Industrial Water Treatment (工业水处理), 2017, 37(1): 1-6.

- [7] POURAN S R, RAMAN A, WAN M. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 64(2): 24-35.
- [8] SUN Y (孙怡), YU L L (于利亮), HUANG H B (黄浩斌), *et al.* Research trend and practical development of advanced oxidation process on degradation of recalcitrant organic wastewater[J]. CIESC Journal (化工学报), 2017, 68(5): 1743-1756.
- [9] JI H Y (计宏益), LI M Y (李明玉), WENG C C (翁畅成). Preparation of ferroferric oxide by precursor method and its catalytic performance[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(3): 521-527.
- [10] LI Y (李阳), WANG F (王芬), YU L (于雷), *et al.* Catalytic Fenton oxidation process for phenol wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2017, 11(1): 267-272.
- [11] CHANG J L, MA J C, MA Q L, *et al.* Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄ activated montmorillonite nanocomposite[J]. Applied Clay Science, 2015, 119(1): 132-140.
- [12] MA J C (马建超), CHANG J L (常嘉丽), ZHANG D D (张朵朵), *et al.* Establishment and application of heterogeneous Fenton system of magnetic bentonite[J]. Journal of Taiyuan University of Technology (太原理工大学学报), 2015, 46(4): 399-404.
- [13] ZHENG X M, DOU J F, JING Y, *et al.* Removal of Cs⁺ from water and soil by ammonium-pillared montmorillonite/Fe₃O₄ composite[J]. Journal of Environmental Sciences, 2017, 56(6): 12-24.
- [14] CAO C H, XIAO L, CHEN C H, *et al.* *In situ* preparation of magnetic Fe₃O₄/chitosan nanoparticles via a novel reduction-precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye[J]. Powder Technology, 2014, 260: 90-97.
- [15] LIANG J K (梁敬魁). Powder diffraction method was used to determine the substance structure[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2003: 154-165.
- [16] MAO S, YU Y J, FAN G D, *et al.* The synthesis and characterization of monodispersed chitosan-coated Fe₃O₄ nanoparticles via a facile one-step solvothermal process for adsorption of bovine serum albumin[J]. Nanoscale Research Letters, 2014, 9(1): 296-304.
- [17] WANG X H, YANG L, ZHANG J P, *et al.* Preparation and characterization of chitosan-poly (vinyl alcohol)/bentonite nanocomposites for adsorption of Hg(II) ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 251: 404-412.
- [18] WANG J H, ZHENG S R, YUN S, *et al.* Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 349(1): 293-299.
- [19] PARK J Y, CHOI E S, BAEK M J, *et al.* Colloidal stability of amino acid coated magnetite nanoparticles in physiological fluid[J]. Materials Letters, 2009, 63(3/4): 379-381.
- [20] LIU X W (刘晓文), HUA Y L (华燕莉), HUANG X M (黄雪梅), *et al.* Preparation and catalytic property of Si pillared montmorillonite materials[J]. Materials Review (材料导报), 2013, 27(12): 71-74.
- [21] CHEN L Z (陈雷震). Study of selection and mechanism of adsorbents for treatment of phenol-containing wastewater[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals (石油炼制与化工), 2021, 52(9): 75-82.
- [22] MA J C, WANG H B, SUN M, *et al.* Highly selective amination of *o*- and *p*-alkyl phenols over Pd/Al₂O₃-BaO[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2012, 33(2): 387-392.
- [23] CHOY J, LEE S R, HAN Y S, *et al.* Solid-solid transformation mechanism for nanocrystalline sodalite from pillared clay[J]. Chemical Communications, 2003, (15): 1922-1923.
- [24] WANG J Y (王嘉瑜), PU S Y (蒲生彦), HOU G Q (侯国庆). Green synthesis of NZVI using plant extracts for treatment of hexavalent chromium in groundwater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报), 2020, 14(9): 2537-2547.
- [25] CEN K D (岑科达), YIN F C (殷福才), CHENG J P (程建萍), *et al.* Experimental study on sonochemical degradation of methyl orange in aqueous solution[J]. Journal of Hefei University of Technology (合肥工业大学学报), 2007, 30(1): 77-81.
- [26] HU X B, LIU B Z, DENG Y H, *et al.* Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 alpha-methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 107(3/4): 274-283.
- [27] ACISLI O, KHATAEE A, KARACA S, *et al.* Combination of ultrasonic and Fenton processes in the presence of magnetite nanostructures prepared by high energy planetary ball mill[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 34: 754-762.
- [28] DONG Y M, YANG H X, HE K, *et al.* Catalytic activity and stability of Y zeolite for phenol degradation in the presence of ozone[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 82(3/4): 163-168.
- [29] ZOU H (邹寒), WANG S T (王树涛), YOU H (尤宏), *et al.* Quinoline degradation and mechanism in catalytic wet peroxide oxidation system[J]. CIESC Journal (化工学报), 2014, 65(11): 4400-4405.
- [30] ZAZO J A, CASAS J A, MOHEDANO A F, *et al.* Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent[J]. Environmental Science and Technology, 2005, 39(23): 9295-9302.
- [31] JONES C W. Applications of hydrogen peroxide and derivatives[M]. Britain: Cambridge University Press, 1999: 232-233.

(上接第 1233 页)

- [17] WANG L, WU M, LIU H M. Emulsifying and physicochemical properties of soy hull hemicellulosesoy protein isolate conjugates[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 163: 181-190.
- [18] GUO Y K (郭扬凯), CHEN L L (陈丽丽), FENG J J (冯娇娇), *et al.* Study on the effect and mechanism of microwave heating on the functional properties of whey protein isolate[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2021, 42(18): 1-15.
- [19] HUANG C F (黄超凡), CHEN H J (陈虎剑), ZHENG K W (郑科旺), *et al.* Preparation and property of edible starch composite films[J]. Food Science and Technology (食品科技), 2019, 44(6): 92-96.
- [20] WANG Y M, LIU A J, YE R, *et al.* Transglutaminase-induced crosslinking of gelatin-calcium carbonate composite films[J]. Food Chemistry, 2015, 166: 414-422.
- [21] BARRETO P L M, PIRES A T N, SOLDI V. Thermal degradation of edible films based on milk proteins and gelatin in inert atmosphere[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 79(1): 147-152.
- [22] ALAVI F, EMAM-DJOMEH Z, YARMAND M S, *et al.* Cold gelation of curcumin loaded whey protein aggregates mixed with kappa-carrageenan: Impact of gel microstructure on the gastrointestinal fate of curcumin[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 85: 267-280.
- [23] LUO S H (罗舒菡). Preparation and characterization of whey protein-polyphenol complex and chitosan-polyphenol complex and their effect on *in vitro* digestion of emulsion oil[D]. Nanchang: Nanchang University (南昌大学), 2020.
- [24] SOTHORNVITA R, KROCHT J M. Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2001, 50(3): 149-155.
- [25] GHADETAJ A, ALMASI H, MEHRYAR L. Development and characterization of whey protein isolate active films containing nanoemulsions of *Grammosciadium ptrocarpum* Bioss. essential oil[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2018, 16: 31-40.
- [26] SOGUT E. Active whey protein isolate films including bergamot oil emulsion stabilized by nanocellulose[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2020, 23: 100430.
- [27] ZHANG T (张涛), SONG Y (宋尧), JIANG S J (姜淑娟), *et al.* Effect of tgase on performance of whey protein concentrate nanocrystalline cellulose composite film[J]. Science and Technology of Food Industry (食品工业科技), 2019, 40(22): 223-227.
- [28] WANG X M (王晓敏), LIU Z L (刘战丽), SUN Y (孙阳), *et al.* Preparation and properties of ternary blend films loaded with tea polyphenols[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(6): 1212-1219.
- [29] SUI S Y (隋思瑶), ZHANG N (张宁), WANG Y J (王亚静), *et al.* Process optimization of whey protein/chitosan edible film modified by ultrasound and microwave[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报), 2014, 30(10): 254-261.