

以磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 核壳结构复合材料为 Fenton 催化剂氧化去除水中 4- 氯酚

刘 杰,赵志伟,王 威,崔福义

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090)

摘 要:为了克服 MnO_2 难以固液分离的缺点,将磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 核壳结构复合材料作为非均相催化剂,应用于 Fenton 反应体系氧化去除水中的 4- 氯酚的实验中。在对材料结构性质进行表征的基础上,通过实验研究了磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 核壳结构复合材料的催化性能。结果表明,和单一的以 Fe_3O_4 或者 MnO_2 作为催化剂相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 核壳结构复合材料具有更高效的催化效率,75 min 内 4- 氯酚的去除率达到了 96.8%,而且通过外加磁场还能实现快速的固液分离。同时,催化剂投量、 H_2O_2 投量以及溶液 pH 的改变都会对 4- 氯酚的降解产生较大影响。

关键词:非均相催化剂;Fenton 反应;核壳结构;复合材料;4- 氯酚

中图分类号:TQ031.7

文献标识码:A

文章编号:1000-3770(2014)07-0020-004

作为自然产生的最强氧化剂, MnO_2 拥有最高的氧化电位^[1],其在土壤、水环境和海底沉积物中的物质转化方面发挥重要的作用^[2]。人工合成的 MnO_2 和自然界中的 MnO_2 具有相似的结构和性质。因此, MnO_2 作为氧化剂被广泛应用于水处理中,其能够氧化多种抗菌剂和激素类有机化合物^[3-5]。 MnO_2 还是一种优良的催化剂,能够在中性条件下催化 H_2O_2 分解氧化水中的污染物^[6-8]。此外,还能作为引发剂催化过硫酸氢根分解生成硫酸根自由基^[9]。但是,由于 MnO_2 视密度较低,在水中会形成超细颗粒,导致其使用后难以实现固液分离。

Fe_3O_4 具有灵敏的磁响应特性,而且其结构均一,化学性质稳定,是一种良好的催化剂和载体。我们在前期的研究中成功合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 核壳结构复合材料,能够高效的氧化-吸附去除水中的三价砷,同时通过外加磁场能够快速的实现固液分离^[10]。但是将 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 作为复合材料应用于非均相 Fenton 体系还没有学者报道过。在本文中,我们首次将 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 核壳结构复合材料作为 Fenton 催化剂用于去除水中的 4- 氯酚。考察了不同的初始条件对 4- 氯酚去除效能的影响,并分析了其催化机理。

1 实验部分

1.1 材料制备与表征

将 1.668 g 的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 1 g 的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶于 100 mL 水中,并加热至 80 °C,然后在搅拌下向溶液中滴加 6 mL 的 NaOH 溶液(2 mol/L),溶液中生成深绿色沉淀,5 min 后加入 10 mL 的 KMnO_4 溶液(0.1 mol/L),溶液中的沉淀由深绿色变为深褐色。在 80 °C 条件下持续搅拌 2 h 后静置冷却至室温,然后用超纯水和乙醇交替各洗 3 遍,真空条件下烘干至恒重。

催化材料的晶体结构用 XRD 衍射仪(Philip-X'Pert Pro)进行表征。材料的磁性能用振动式磁强计(YPC7-VSM-130)进行检测。

1.2 催化实验方法

实验在 250 mL 的锥形瓶中进行,吸附 12.5 mL 的 4- 氯酚储备液(质量浓度 200 mg/L)加入到 80 mL 的去离子水中,并用 0.1 mol/L 的 HCl 将溶液的 pH 调节至 5.0。然后将一定质量的超声分散好的催化剂加入到上述混合液中并稀释至 100 mL。最后将锥形瓶置于空气浴摇床中,30 °C 恒温条件下震荡反应。每隔一定的时间用一次性注射器吸取一定量的

收稿日期:2014-04-03

基金项目:国家自然科学基金青年项目(21304024),2012 年教育部博士新人奖项目

作者简介:刘 杰(1980-),男,博士,研究方向为纳米材料合成及其在水处理中的应用,电子邮件:ljzsh@126.com

联系作者:赵志伟,副教授,博士生导师,电子邮件:zhizw@163.com

反应溶液,用 0.22 μm 滤膜过滤后将 0.5 mL 的滤液加入含有 0.5 mL 乙醇的液相小瓶中进行 4- 氯酚的定量分析。4- 氯酚的浓度检测采用高效液相色谱仪 (Waters 2695)。

2 结果与讨论

2.1 材料的性质

从前期的结果得出,Fe₃O₄-MnO₂ 核壳结构复合材料以纳米盘的形式存在。复合材料的 XRD 显示所有的衍射峰均和 Fe₃O₄ 标准图谱相对应。这些实验结果说明在复合材料中只存在 Fe₃O₄ 的晶体结构,MnO₂ 是以无定形的形式存在^[10]。

Fe₃O₄-MnO₂ 核壳结构复合材料的磁滞回线如图 1 所示。通过计算得出 Fe₃O₄-MnO₂ 核壳结构复合材料的饱和磁化强度为 56.98 emu/g,从内附图中计算得知其矫顽力为 217.43 Oe,表现为铁磁性。实验结果表明 Fe₃O₄-MnO₂ 核壳结构复合材料具有灵敏的磁响应特性,能够通过小块磁铁即实现固液分离,是优良的水处理功能材料。

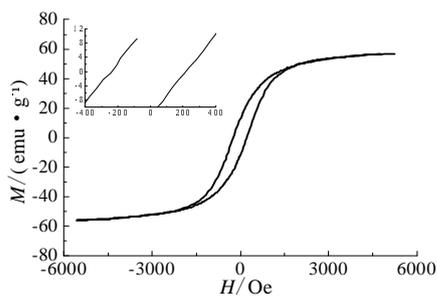


图 1 Fe₃O₄-MnO₂ 核壳结构复合材料的磁滞回线

Fig.1 Magnetic hysteresis loop of Fe₃O₄-MnO₂ core-shell nanoparticles

2.2 Fe₃O₄-MnO₂ 核壳结构复合材料的催化性能

在 pH 5.0, 催化剂投量 0.6 g/L, 双氧水投量 4 g/L 的条件下,考察了不同的反应体系中 4- 氯酚的降解效果,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,当单独投加 Fe₃O₄-MnO₂ 复合材料时,75 min 内溶液中的 4- 氯酚质量浓度基本没有变化,这说明 Fe₃O₄-MnO₂ 复合材料对 4- 氯酚没有吸附能力。当反应体系变为 MnO₂/H₂O₂ 时,4- 氯酚的质量浓度有所下降,75 min 后其质量浓度变为 16.7 mg/L,去除率为 33.2%。在 Fe₃O₄/H₂O₂ 反应体系中,4- 氯酚的去除效率较 MnO₂/H₂O₂ 体系有所提高,75 min 内的去除率达到了 44.2%。当 Fenton 催化剂改为 Fe₃O₄-MnO₂ 复合材料时,4- 氯酚的去除效率得到了大幅提升,反应到 75 min 时溶液中的 4- 氯酚质量浓度仅为

0.8 mg/L,去除率高达 96.8%。从以上结果可以看出,Fe₃O₄-MnO₂ 复合材料的催化效率高于 2 种材料作为单一催化剂的简单叠加,这说明 Fe₃O₄-MnO₂ 复合材料中 Fe₃O₄ 和 MnO₂ 之间存在协同催化效应,从而显著提升了 Fe₃O₄-MnO₂ 复合材料的催化效能。

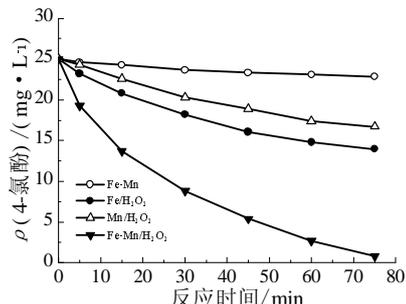


图 2 不同反应体系中 4- 氯酚的降解

Fig.2 Degradation of 4-chlorophenol in various system

2.3 Fe₃O₄-MnO₂/H₂O₂ 体系催化性能的影响因素

研究中,进一步考察了 Fe₃O₄-MnO₂/H₂O₂ 体系中催化剂投量、氧化剂投量和溶液初始 pH 等条件对 4- 氯酚去除效能的影响。

在催化剂投量影响实验中,H₂O₂ 的投量为 4 g/L,溶液初始 pH 5.0,对比了催化剂的投量分别为 0.2、0.4、0.6 和 0.8 g/L 4 种条件下 4- 氯酚的降解效果,结果如图 3 所示,由图 3 拟合计算所得动力学参数列于表 1。

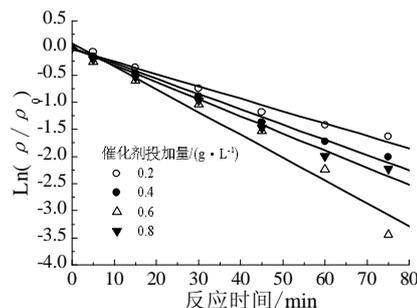


图 3 不同反应体系中 4- 氯酚的降解

Fig.3 Degradation of 4-chlorophenol in various system

表 1 不同催化剂投量下的反应速率常数

Tab.1 The reaction rate constant at various catalyst dosage

催化剂投量/(g·L ⁻¹)	k/(min ⁻¹)	R ²
0.2	0.022 8	0.986 3
0.4	0.027 4	0.994 2
0.6	0.042 1	0.992 9
0.8	0.030 5	0.966 4

从上述结果可以看出,当催化剂的投量为 0.2 g/L 时,4- 氯酚的降解速率常数为 0.022 8 min⁻¹,当投量提高到 0.6 g/L 时,其降解速率常数上升至 0.042 1 min⁻¹,而当投量提高至 0.8 g/L 时,降解速率

常数反而下降至 0.0305 min^{-1} ,这是因为当催化剂投量低于 0.6 g/L 时 ,反应体系中催化剂投量的提高会增加更多的催化活性点位 ,从而加快了 H_2O_2 的分解并生成羟基自由基 ,提高了 4- 氯酚的降解速率。而当进一步提高催化剂投量时 ,溶液中纳米颗粒之间的碰撞几率大大增加 ,使得纳米颗粒逐渐团聚 ,掩盖了部分活性点位^[11-13] ;另一方面固体颗粒的增加也影响了溶液中 H_2O_2 和 4- 氯酚的传质速率^[14] ,因此导致催化效率下降。

对于 Fenton 体系来说 , H_2O_2 的投量应适中 ,投量过小 ,难以完全降解污染物 ,投量过大 ,生成的羟基自由基会继续和 H_2O_2 反应 ,导致目标物的降解效率下降^[15]。实验中 ,考察了 H_2O_2 投量 2、3、4、5、6 g/L 5 种条件对 4- 氯酚去除效果的影响 ,结果如图 4 所示。由图 4 可知 ,当 H_2O_2 投量在 2~5 g/L 之间 , H_2O_2 投量的增加会提高 4- 氯酚的去除效率。当 H_2O_2 投量增加至 6 g/L 时 ,4- 氯酚的去除效率较 5 g/L 时有所下降 ,说明过量的 H_2O_2 变成了自由基淬灭剂 ,减少了羟基自由基和 4- 氯酚的反应 ,从而导致 4- 氯酚降解效率的降低。

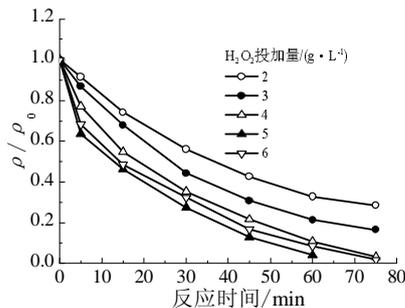


图 4 H_2O_2 投量对 4- 氯酚去除效率的影响

Fig.4 Effect of H_2O_2 dosage on the 4-chlorophenol removal

溶液的 pH 对 Fenton 反应体系的影响很大。实验中考察了溶液初始 pH 3.0、5.0 和 7.0 3 种条件下 4- 氯酚的降解 ,结果如图 5 所示。从 4- 氯酚质量浓度随时间的变化可以看出 ,溶液的初始 pH 3.0 时 ,4-

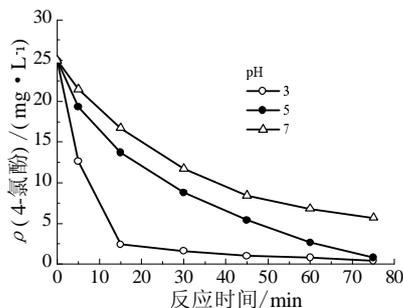


图 5 溶液 pH 对 4- 氯酚去除的影响

Fig.5 Effect of initial pH on the 4-chlorophenol removal

氯酚的降解速率最快 ,15 min 时去除率就达到了 90.4%。当溶液初始 pH 5.0 时 ,75 min 时 4- 氯酚的去除率为 96.8% ,pH 7.0 时为 77.2% ,可以看出 pH 越低对 4- 氯酚的降解越有利。但是低 pH 需要反复对溶液进行酸碱调节 ,不仅浪费药品 ,对溶液的稳定性影响也很大 ,而高 pH 条件下就可以减少溶液的调节幅度 ,更利于水体的净化。

3 结 论

将 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 复合材料作为非均相 Fenton 催化剂 ,用于催化氧化去除水中 4- 氯酚。实验结果表明 ,相比较于以单一的 Fe_3O_4 或者 MnO_2 复合作为催化剂的反应体系 , $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系具有更高效的催化性能 ,75 min 内 4- 氯酚的去除率达到了 96.8%。并且 ,通过外加磁场快速固液分离的特性决定了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 复合材料具有良好的应用前景。

反应体系中的催化剂投量和氧化剂投量均应适中 ,过大或者过小都会对 4- 氯酚的降解产生负面影响。溶液的 pH 对反应速率影响很大 ,pH 越低 ,4- 氯酚的降解速率越快 ,但是过低的 pH 需要对溶液体系反复进行 pH 调节 ,影响溶液的稳定性 ,并对后续处理工艺产生负面影响。

参考文献 :

- [1] Zhang H, Huang C. Oxidative transformation of triclosan and chlorophene by manganese oxides[J].*Environ Sci Technol.*,2003,37(11):2421-2430.
- [2] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. *Environmental organic chemistry*[M].2nd ed.New York:John Wiley & Sons,2002.
- [3] Gao J, Hedman C, Liu C, et al. Transformation of sulfamethazine by manganese oxide in aqueous solution [J].*Environ Sci Technol.*, 2012,46(5):2642-2651.
- [4] Forrez I, Carballa M, Verbeken K, et al. Diclofenac oxidation by biogenic manganese oxides [J].*Environ Sci Technol.*,2010,44(9):3449-3454.
- [5] Zhang H, Chen W, Huang C. Kinetic modeling of oxidation of antibacterial agents by manganese oxide [J].*Environ Sci Technol.*, 2008,42(15):5548-5554.
- [6] Zhang H C, Huang C H. Oxidative transformation of fluoroquinolone antibacterial agents and structurally related amines by manganese oxide[J].*Environ Sci Technol.*,2005,39(12):4474-4483.
- [7] Zhang W, Yang Z, Wang X, et al. Large-scale synthesis of $\beta\text{-MnO}_2$ nanorods and their rapid and efficient catalytic oxidation of methylene blue dye[J].*Catal Commun.*,2006,7:408-412.
- [8] Watts R J, Sarasa J, Loge F J, et al. Oxidative and reductive pathways in manganese-catalyzed Fenton's reactions [J].*J Environ Eng-ASCE.*,2005,131:158-164.

- [9] Saputra E, Muhammad S, Sun H, et al. Different crystallographic one-dimensional MnO₂ nanomaterials and their superior performance in catalytic phenol degradation [J]. Environ Sci Technol., 2013, 47(11): 5882-5887.
- [10] Zhao Z, Liu J, Cui F, et al. One pot synthesis of tunable Fe₃O₄-MnO₂ core-shell nanoplates and their applications for water purification [J]. J Mater Chem., 2012, 22: 9052-9057.
- [11] Xu L, Xu C, Zhao M R, et al. Oxidative removal of aqueous steroid estrogens by manganese oxides [J]. Water Res., 2008, 42: 5038-5044.
- [12] Dong Y M, Yang H X, He K, et al. β -MnO₂ nanowires: a novel ozonation catalyst for water treatment [J]. Appl Catal B, 2009, 85: 155-161.
- [13] Sui N, Duan Y, Jiao X, et al. Large-scale preparation and catalytic properties of one-dimensional α/β -MnO₂ nanostructures [J]. J Phys Chem C., 2009, 113: 8560-8565.
- [14] Cao G, Su L, Zhang X, et al. Hydrothermal synthesis and catalytic properties of α - and β -MnO₂ nanorods [J]. Mater Res Bull., 2010, 45: 425-428.
- [15] Xu L, Wang J. Fenton-like degradation of 2, 4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles [J]. Appl Catal B, 2012, 123-124 (0): 117-126.

OXIDATION OF 4-CHLOROPHENOL IN AQUEOUS SOLUTION USING Fe₃O₄-MnO₂ CORE-SHELL NANOCOMPOSITES AS HETEROGENEOUS FENTON-LIKE CATALYST

Liu Jie, Zhao Zhiwei, Wang Wei, Cui Fuyi

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: For overcoming the drawback of hardly separation from aqueous solution of MnO₂, Fe₃O₄-MnO₂ core-shell nanocomposites were used as heterogeneous Fenton-like catalyst for the 4-chlorophenol removal. On the basis of the catalyst characterization, the catalytic activity of the as-synthesized nanocomposites was studied. The results showed that Fe₃O₄-MnO₂ core-shell nanocomposites had enhanced catalytic capacity in comparison with the single Fe₃O₄ or MnO₂. The removal efficiency of 4-chlorophenol was up to 96.8% after 75 min. Moreover, the catalysts can be separated rapidly by means of the external magnetic field. Meanwhile, the catalyst dosage, H₂O₂ dosage and initial pH had great effect on the 4-chlorophenol removal.

Keywords: heterogeneous catalyst; Fenton reaction; core-shell structure; nanocomposites; 4-chlorophenol

(上接第 15 页)

THE DEVELOPMENT HISTORY AND AN ANALYSIS OF STATUS QUO OF DESALINATION AT HOME AND ABROAD

Zhu Shufei, Xue Libo, Xu Zidan

(Hangzhou Water Treatment Technology Development Center, Hangzhou 310012, China)

Abstract: Faced with increasingly severe global water crisis, desalination technology and related industries, as increase for fresh water resources and alternative technologies, emerge, and in recent years, are paid more attention and supported by more and more countries around the world. This thesis briefly introduces the development history of desalination, summarizes the development status of desalination at home and abroad, and illustrates some issues which need to be focused in the further development of domestic desalination projects and technologies.

Keywords: desalination; development status; desalination market

简讯

河南推产业集聚区 50 个污水处理厂建设

据悉,为助力河南省产业集聚区发展,河南省环保厅出台了推进产业集聚区建设 2014 年工作方案,提升河南省产业集聚区的环境支撑能力。2014 年,河南省环保厅重点推进产业集聚区 50 个在建污水处理厂建设,建成投产污水处理厂 35 个,新增污水处理能力 70 万吨。已获得“三河三湖”环保补助资金的产业集聚区污水处理厂,力争于今年年底前投产验收。

(姜禹)