



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202006053

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

程爱华, 雷昕钰. 聚铁硅盐掺杂羟基氧化铁类芬顿催化氧化苯酚[J]. 环境工程学报, 2021, 15(3): 817-825.

CHENG Aihua, LEI Xinyu. Fenton-like catalytic oxidation of phenol by polysilicate ferric doped iron oxyhydroxides[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(3): 817-825.

## 聚铁硅盐掺杂羟基氧化铁类芬顿催化氧化苯酚

程爱华\*, 雷昕钰

西安科技大学地质与环境学院, 西安 710054

第一作者: 程爱华(1977—), 女, 博士, 副教授。研究方向: 废水处理。E-mail: [cah\\_cheng@126.com](mailto:cah_cheng@126.com)

\*通信作者

**摘要** 为解决非均相类芬顿法催化剂分离回收困难的问题, 采用共沉淀法制备了催化剂聚铁硅盐掺杂羟基氧化铁 (PFSC-FeOOH)。利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 以及傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 等技术手段对催化剂进行了表征。以苯酚为目标污染物, 分别考察了催化剂用量、 $H_2O_2$  用量、反应温度、苯酚初始浓度和 pH 对 PFSC-FeOOH 催化  $H_2O_2$  去除苯酚效果的影响, 探究了可能的反应机理。结果表明: 在反应时间为 40 min、pH=4、 $H_2O_2$  投加量为  $297 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂 PFSC-FeOOH 投加量为  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度为室温 ( $25\pm 1$ )  $^\circ\text{C}$  的条件下, 苯酚降解率为 90.48%; 反应符合准一级反应动力学, 速率常数为  $0.0415 \text{ min}^{-1}$ ; 反应过程中羟基自由基 (-OH) 起主要作用, 苯酚的分子结构被氧化破坏; 反应后, 催化剂易于沉降分离, 沉降速度为  $0.1 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ 。以上研究结果可为实际有机废水的处理提供参考。

**关键词** 聚铁硅盐掺杂羟基氧化铁; 类芬顿; 催化; 过氧化氢; 苯酚

苯酚对环境和人体的危害不容忽视<sup>[1]</sup>。美国环保署 (EPA) 制定标准指出,  $3.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  苯酚即可对人体造成危害<sup>[2]</sup>。因此, 必须建立一种有效的方法处理含酚废水。Fenton 氧化法有着较为广泛的适用范围、反应条件不苛刻、设备简单且可与多种方法联用, 在水处理领域已得到了广泛的应用。传统的均相芬顿工艺中使用  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$  作为催化剂, 但为了防止溶液中的  $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$  沉淀, 溶液必须为酸性 (pH<3), 对设备造成一定的腐蚀, 而且随着反应的进行, 会产生大量铁泥。此外, 催化剂在反应过程中浓度不断降低且无法回收, 双氧水利用率低, 废水处理成本高, 这些不利因素限制了芬顿氧化法的实际应用。为克服以上缺点, 非均相类 Fenton 催化剂的研发成为了研究热点<sup>[3-7]</sup>。高聪等<sup>[8]</sup>利用 Cu 掺杂 MIL-88B-Fe 制备非均相类 Fenton 催化剂降解苯酚, 从而提高了 MIL-88B-Fe 的催化效率。LUO 等<sup>[9]</sup>以介孔 ZSM-5 分子筛为支撑体制备 FeCu 双金属催化剂, 其催化活性优于单组分催化剂, 且 Cu 和 Fe 之间的相互作用得到了加强。ZUBIR 等<sup>[10]</sup>采用共沉淀法制备  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -GO 复合材料催化双氧水降解偶氮染料, 由于 GO 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  之间的协同作用, 偶氮染料的降解率可达到 99%。

羟基氧化铁 (FeOOH) 有着较大的比表面积, 其表面含有大量的羟基基团, 具有很强的吸附和催化性能<sup>[11]</sup>。常洪铭等<sup>[12]</sup>采用水热法合成羟基氧化铁, 在不调节 pH 的情况下, 可以直接吸附矿山

收稿日期: 2020-06-08; 录用日期: 2020-10-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51278418)

废水中的铜、铁等重金属，且吸附性能优于普通吸附剂。张丽清等<sup>[13]</sup>采用自制的 FeOOH 催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 降解甲基橙，降解率达到 97%，且发现在降解过程中羟基自由基起到了重要的作用。但羟基氧化铁为粉末状，不易沉降，使用后难以回收。聚铁硅盐 (PFSC) 是一种新型复合絮凝剂<sup>[14]</sup>。将聚铁硅盐和羟基氧化铁结合可以制备聚铁硅盐掺杂羟基氧化铁 (PFSC-FeOOH)，由于羟基氧化铁紧紧得结合在硅酸盐上，故大大的提高了催化剂的沉降性能。聚铁硅盐掺杂羟基氧化铁催化臭氧去除有机污染物性能良好<sup>[15]</sup>，但作为类芬顿催化剂催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化有机物的研究还未见报道。

因此，本文采用共沉淀法制备了聚铁硅盐掺杂羟基氧化铁，用作类芬顿催化剂降解苯酚，利用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 以及傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 等技术手段对晶相结构、样品形貌及表面基团等物化性质进行了表征，并考察了反应时间、投加量、pH、初始浓度等因素对苯酚去除率的影响，探讨了可能的反应机理。本研究可为类芬顿催化剂的制备及其实际应用提供参考。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 药剂

硝酸铁 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)、硅酸钠 (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)、氢氧化钠 (NaOH)、苯酚 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)、盐酸 (HCl)、甲醇 (CH<sub>3</sub>OH) 及叔丁醇 (TBA) 均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。过氧化氢 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 纯度为 30%。实验使用的去离子水电阻为 18.0 MΩ。

### 1.2 催化剂制备

将 0.60 mol·L<sup>-1</sup> 的 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 溶液缓慢加入至 300 mL 0.20 mol·L<sup>-1</sup> Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液中，并以 200 r·min<sup>-1</sup> 的速度不断搅拌，将 pH 调节为 7，再将 1 mol·L<sup>-1</sup> NaOH 溶液逐滴加入混合液中，调节至 pH>12；静沉 15 min 后，在 60 °C 烘箱活化 24 h，用去离子水反复洗涤直至上清液的 pH 和电导率不再变化，置于 80 °C 的烘箱中干燥 48 h，所得固体经研磨后得到 PFSC-FeOOH。对照为不加 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>，其余步骤同上，最后制得 FeOOH。

### 1.3 催化剂的表征分析

采用丹东浩元仪器有限公司 XRD-2000 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析样品的晶相结构，Cu Kα 射线、管电压为 36 kV、管电流为 20 mA、步进角度为 0.02°；采用日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型电子扫描电镜 (SEM) 分析样品的表面形貌；采用德国布鲁克公司的 Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 分析样品表面基团。

### 1.4 降解实验

取 100 mL 苯酚模拟废水于锥形瓶中，加入一定量的催化剂与 30% 质量浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，在 25 °C 下恒温振荡，反应一定时间后，加入 0.50 mL 甲醇终止氧化反应，沉淀，取 0.50 mL 上清液置于 50 mL 比色管中，用超纯水定容至 50 mL，采用 4-氨基安替比林比色法测定苯酚浓度<sup>[16]</sup>。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

1) XRD 分析。图 1 为 FeOOH 及 PFSC-FeOOH 的 XRD 图谱。由图 1 可见，FeOOH 分别在 2θ=21.2°、33.2°、36.6°、53.2°、59.1°和 61.4°出现衍射峰，分别对应 FeOOH 的 (110)、(130)、(111)、(221)、(160) 和 (002) 晶面，其中强度最强的为 (110) 晶面，与标准 JCPDS 文件 (29-0713)<sup>[17-18]</sup> 一致，衍射峰尖锐清晰，这说明晶体

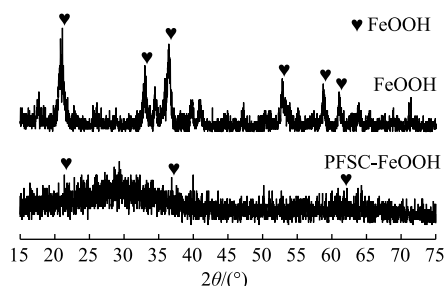


图 1 FeOOH 和 PFSC-FeOOH 的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of FeOOH and PFSC-FeOOH

结晶度较好、无杂质。PFSC-FeOOH 中出现 FeOOH 的衍射峰，由于聚铁硅盐 (PFSC) 为共聚物，衍射峰强度减弱，这说明成功合成了 PFSC-FeOOH。

2) SEM 分析。FeOOH 和 PFSC-FeOOH 的 SEM 表征结果如图 2 所示。由图 2(a) 可见，FeOOH 呈现针状晶体结构且形貌分布均一，直径细小，排列无规则，不易沉降；由图 2(b) 可见，聚铁硅盐将 FeOOH 包裹，形成的 PFSC-FeOOH 呈紧密的块状，该聚集体的主干部分是聚硅酸，铁及其水解产物被吸附、螯合在聚硅酸颗粒表面，与聚硅酸之间产生键合作用成枝杈部分，生成聚合态较大的颗粒，易于沉降。

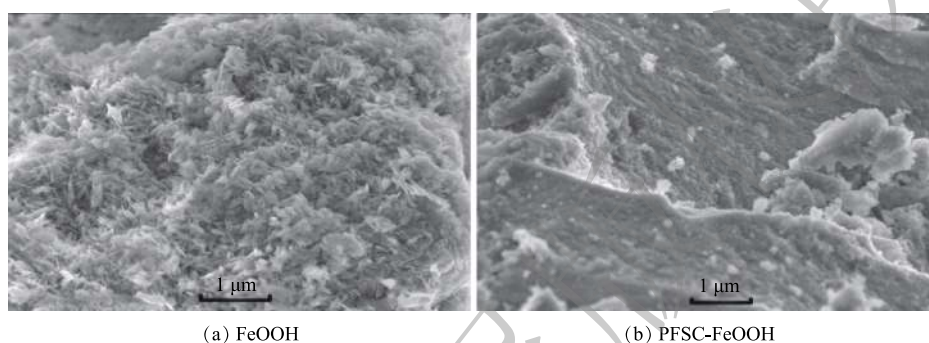


图 2 FeOOH 和 PFSC-FeOOH 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of FeOOH and PFSC-FeOOH

3) FTIR 分析。FeOOH 和 PFSC-FeOOH 的 FTIR 表征结果如图 3 所示。在 FeOOH 和 PFSC-FeOOH 的 FTIR 谱图中， $3000\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  和  $3000\sim 3600\text{ cm}^{-1}$  处有强宽峰，为表面羟基 ( $-\text{OH}$ ) 的伸缩振动吸收峰， $1350\text{ cm}^{-1}$  处的峰为羟基的面外弯曲吸收峰<sup>[19-21]</sup>，且 PFSC-FeOOH 的峰较 FeOOH 宽，说明 PFSC-FeOOH 的表面  $-\text{OH}$  密度更大。此外，由图 3 可见， $886$ 、 $790$  和  $623\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Fe}-\text{O}$  和  $\text{Fe}-\text{OH}-\text{Fe}$  的特征峰，峰型尖锐且对称<sup>[22-23]</sup>。在 PFSC-FeOOH 的 FTIR 谱图中， $940\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$  弯曲振动吸收峰，这说明 PFSC 和 FeOOH 通过  $\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}$  键结合。因此，FTIR 表征结果从结构上证实了 PFSC-FeOOH 中部分铁离子和水解络合铁离子可与共存的聚硅酸发生螯合反应，进而生成高分子聚合物。

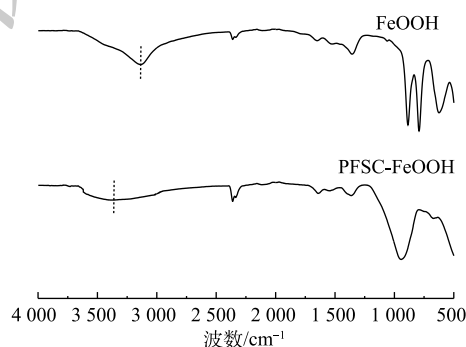


图 3 FeOOH 和 PFSC-FeOOH 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of FeOOH and PFSC-FeOOH

## 2.2 催化剂的活性评价

在催化剂投加量为  $3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $297\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、苯酚浓度为  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=4.0$ 、温度为  $25\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下，分别考察了单独  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化、单独催化剂和催化剂+ $\text{H}_2\text{O}_2$  对苯酚的去除效果，结果如图 4 所示。在仅加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  时，苯酚去除率在 40 min 时达到最高，为 47.47%。反应符合准一级反应动力学 ( $R^2=0.9667$ )，速率常数为  $0.012\text{ l min}^{-1}$ 。在仅加催化剂时，由于 FeOOH 和 PFSC-FeOOH 具有一定的吸附性能，吸附后苯酚的去除率分别为 19.62% 和 23.42%，PFSC-FeOOH 吸附性能好于 FeOOH。FeOOH 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化苯酚，苯酚的去除率随着反应的进行先增大后减小，在 10 min 时去除率达到最大，为 49.4%，这表明 FeOOH 可以催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化苯酚，但在 10 min 以后，苯酚的去除率略有下降。这是因为，随着反应的进行，中间产物吸附于 FeOOH 表面，降低了

FeOOH 的比表面积,且中间产物在转化过程中与苯酚会存在竞争关系,从而降低了去除率,此外,还可能与 FeOOH 表面的复杂配合反应有关。反应符合准一级反应动力学 ( $R^2=0.9874$ ),速率常数为  $0.0136 \text{ min}^{-1}$ 。PFSC-FeOOH 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解苯酚,苯酚的去除率随着反应的进行不断增大,在 40 min 时去除率达到了 90.48%,反应符合准一级反应动力学 ( $R^2=0.9916$ ),速率常数为  $0.0415 \text{ min}^{-1}$ 。与催化剂 FeOOH 相比,该反应体系反应速率快,苯酚降解效果好。

PFSC-FeOOH 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解苯酚效果较好,原因可能要是硅酸聚合是由相邻分子上羟基基团的脱水聚合形成具有硅氧键的聚合物,硅原子模型是四面体,硅酸分子可以向各个方向进行聚合,形成带支链的、环状的、网状的三维立体结构聚合物,最终形成硅酸凝胶,在其聚合过程中的某一时间引入铁离子后,由于其可与聚硅酸的链状、环状分子端的氢氧根进行络合和吸附,这阻断了聚硅酸的凝胶化,从而制得大分子聚合物,在掺杂羟基氧化铁后,增加了催化剂的比表面积,负载了更多的羟基,增加了羟基密度,强化了催化效果<sup>[24]</sup>。刘玥等<sup>[25]</sup>制得的聚铁硅盐掺杂羟基氧化铁比表面积为  $309.01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,相当于市售羟基氧化铁表面积的 3 倍,表面羟基密度为  $4.58 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,约为市售羟基氧化铁表面羟基密度的 4 倍。同时,在本实验中观察到 PFSC-FeOOH 的沉降性能明显好于 FeOOH,沉降速度为  $0.1 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ,这便于催化剂的回收利用。

### 2.3 反应条件的影响

1) pH 的影响。在催化剂投加量为  $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $297 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、苯酚浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下, pH 对苯酚的去除率的影响如图 5 所示。由图 5 可知:随着苯酚模拟废水 pH 的增大,苯酚的去除率呈先增大后减小的变化趋势,在 pH 为 4 时,苯酚的去除率达到最高 (90.91%);当  $\text{pH} < 4$  时,去除效率较低,这是由于强酸性条件下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  获得一个质子生成  $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ,这会增强  $\text{H}_2\text{O}_2$  的稳定性,不易产生  $\cdot\text{OH}$ ;当  $\text{pH} > 4$  时,随着 pH 的增大,铁物种会形成不溶的羟基络合物 ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})_3]^{3+}$ 和  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})_4]^{5+}$ )<sup>[26]</sup>,故无法催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{OH}$ <sup>[27]</sup>。因此,该反应的最佳 pH 为 4,这与李阳等<sup>[28]</sup>的研究结果一致。

2)  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量的影响。在催化剂投加量为  $3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、苯酚浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH 为 4.0、温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的投加量对苯酚去除率的影响如图 6 所示。由图 6 可知,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的增大,苯酚的去除率先增大再略有降低。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为  $297 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,苯酚的去除率高达 90.63%。这是由于随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量的增加,会产生更多的  $\cdot\text{OH}$ ,但是,过量的  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生的清除反应,如式 (1) 所示,可生成过氧化氢自由基 ( $\cdot\text{HO}_2$ ),该自由基氧化能力很低,导致苯酚去除率降低<sup>[29]</sup>。因此,确定最佳  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $297 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

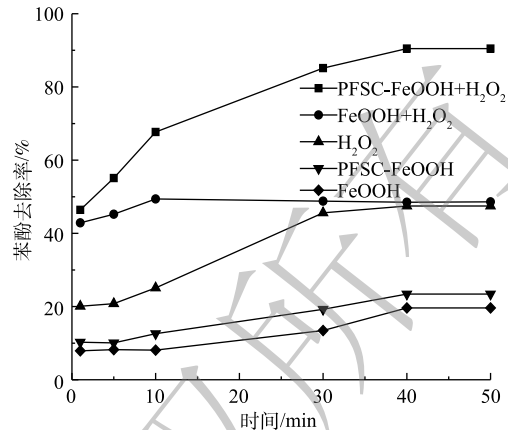


图 4 催化剂的活性评价

Fig. 4 Evaluation of catalyst activity

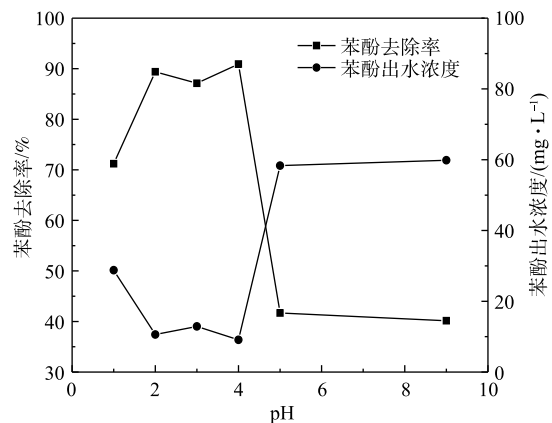
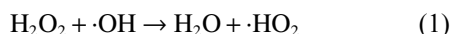


图 5 pH 对苯酚去除效果的影响

Fig. 5 Effect of pH on phenol removal



3) 催化剂投加量的影响。在  $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $297 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、苯酚浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 4.0、温度为  $25\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下，PFSC-FeOOH 的投加量对苯酚去除率的影响如图 7 所示。由图 7 可知，随着催化剂投加量的增加，苯酚的去除率随之增加，当 PFSC-FeOOH 的投加量为  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  时，苯酚去除效果最好，去除率达到 88.62%，之后逐渐下降。这是因为，在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量确定时，催化剂的投加量的增加会使  $\cdot\text{OH}$  增加。但过量的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\cdot\text{OH}$  之间会发生清除反应<sup>[30]</sup>(式(2))，形成  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{OH}^-$ ，导致生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀。因此，确定最佳催化剂投加量为  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



4) 苯酚初始浓度的影响。在催化剂投加量为  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $297 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 4.0、温度为  $25\text{ }^\circ\text{C}$  的条件下，苯酚初始浓度对苯酚的去除效果的影响如图 8 所示。由图 8 可知，随着苯酚浓度的增加，苯酚的去除量呈线性增长，而去除率呈不规则变化。在苯酚初始浓度为  $100\sim 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时，去除率基本不变，约为 85%。而随着苯酚浓度继续增加，去除率呈增长趋势。将该方法运用到高浓度苯酚废水的处理中效果更明显。

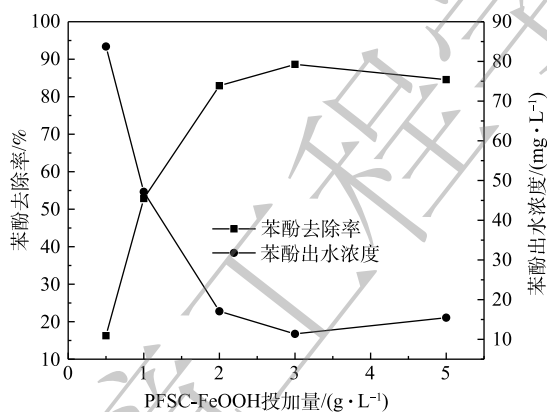


图 7 PFSC-FeOOH 投加量对苯酚去除的影响

Fig. 7 Effect of PFSC-FeOOH dosage on phenol removal

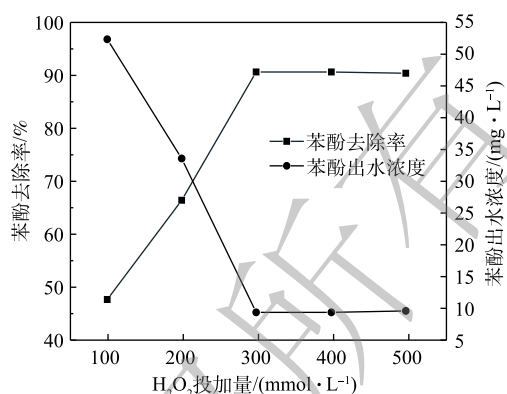


图 6 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对苯酚去除效果的影响

Fig. 6 Effect of hydrogen peroxide dosage on phenol removal

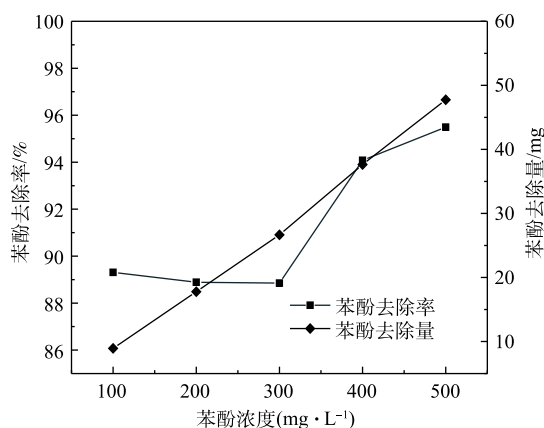


图 8 苯酚浓度对苯酚去除效果的影响

Fig. 8 Effect of phenol concentration on phenol removal

5) 温度的影响。在催化剂投加量为  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $297 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、苯酚浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 4.0 的条件下，反应温度对苯酚去除效果的影响如图 9 所示。由图 9 可知，随着反应温度的升高，苯酚的去除率先升高再降低， $25\text{ }^\circ\text{C}$  时去除效果最好。这表明随着反应温度的升高， $\cdot\text{OH}$  的活性增大，导致分子剧烈碰撞，有利于反应正向进行；当温度达到  $25\text{ }^\circ\text{C}$  后继续升温，会导致  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解成  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，丧失氧化性能，且该反应为放热反应，温度过高会减缓反应速率，从而降低苯酚的去除率，此结论与 TONY 等<sup>[31]</sup>的研究结果相符。

## 2.4 机理分析

1) 自由基淬灭实验。为了鉴定该反应体系中产生的自由基,采用叔丁醇(TBA)进行自由基的淬灭反应。在催化剂投加量为  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $297 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、苯酚浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 4.0、温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下,实验结果如图 10 所示。TBA 作为一种自由基淬灭剂,可与  $\cdot\text{OH}$  发生反应,通过生成惰性中间自由基以终止自由基链反应。由图 10 可知,加入 TBA 后苯酚的降解受到了明显的抑制,苯酚去除效果大幅减弱。这表明反应体系中起主要降解作用的物质确为  $\cdot\text{OH}$ ,此结果与高聪等<sup>[8]</sup>的研究结果一致。

2) 紫外谱图分析。PFSC-FeOOH 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化苯酚过程的紫外吸收光谱图如图 11 所示。由图 11 可知,苯酚原液的吸收峰在  $270 \text{ nm}$  附近,但在加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  和 PFSC-FeOOH 后,  $270 \text{ nm}$  处的峰强逐渐降低,  $230 \text{ nm}$  附近出峰,表明在苯酚降解过程中形成了新的中间体,且随着反应时间的增长,  $230 \text{ nm}$  处的峰强逐渐降低,这表明中间体也在降解。相关研究<sup>[32]</sup>表明,在类芬顿体系中苯酚会生成环化合物(对苯二酚,邻苯二酚,苯醌等),进一步降解为短链酸,主要是马来酸,甲酸,乙酸和草酸,最终可以降解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。由此可见,该反应通过破坏苯酚的分子结构进而对其进行降解。

## 3 结论

1) 采用共沉淀法制备了 PFSC-FeOOH 催化剂,具有良好的催化效果。相比 FeOOH,掺杂聚铁硅盐后,提高了 PFSC-FeOOH 的沉降性能,沉降速度为  $0.1 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ,便于催化剂的回收利用;同时,聚铁硅盐的掺杂也增大了催化剂的比表面积和羟基的密度,从而增强其催化效果。

2) 在 PFSC-FeOOH 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  降解苯酚的体系中,最佳反应条件是:反应时间为  $40 \text{ min}$ 、pH 为 4、反应温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量为  $297 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PFSC-FeOOH 投加量为  $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、苯酚的初始浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,在此条件下的苯酚去除率可达到  $90.48\%$ 。

3) PFSC-FeOOH 催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应符合准一级反应动力学,速率常数为  $0.0415 \text{ min}^{-1}$ 。在反应过程

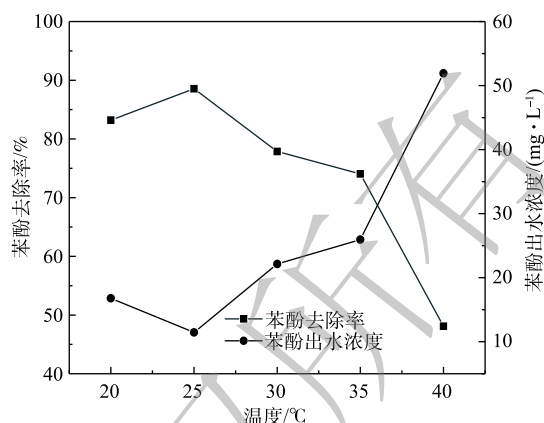


图 9 反应温度对苯酚去除效果的影响

Fig. 9 Effect of reaction temperature on phenol removal

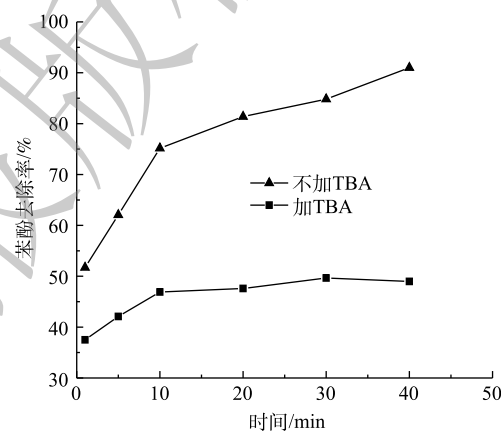


图 10 淬灭剂对苯酚去除效果的影响

Fig. 10 Effect of quencher on phenol removal

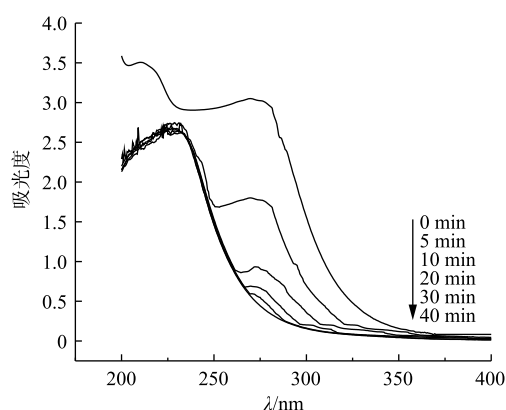


图 11 苯酚氧化降解的紫外吸收光谱图

Fig. 11 UV absorption spectra of phenol oxidative degradation

中产生的大量·OH，通过破坏苯酚的分子结构而对其进行降解。

## 参 考 文 献

- [1] LEAL T W, LOUREN L A, BRANDÍS L, et al. Low-cost iron-doped catalyst for phenol degradation by heterogeneous Fenton[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359(18): 96-103.
- [2] 董子萱, 廉新颖, 姜永海, 等. 水羟锰矿去除地下水中苯酚的影响因素及机理[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(8): 4481-4488.
- [3] WU H H, DOU X W, DENG D Y, et al. Decolourization of the azo dye orange G in aqueous solution via a heterogeneous Fenton-like reaction catalysed by goethite[J]. *Environmental Technology*, 2012, 33(14): 255-261.
- [4] 王成, 徐灿灿, 刘锐, 等. Fe<sup>0</sup>还原、芬顿氧化及其耦合技术去除染料厂剩余污泥中的AOX[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(9): 5227-5232.
- [5] KUMAR V, PANDEY N, DHARMADHIKARI S, et al. Degradation of mixed dye via heterogeneous Fenton process: Studies of calcination, toxicity evaluation and kinetics[J]. *Water Environment Research*, 2019, 92(2): 211-221.
- [6] 邓翠萍, 谢裕畴, 汪文思, 等. 磁性还原氧化石墨烯负载Fe<sup>0</sup>对罗丹明B的类芬顿降解[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(6): 3499-3506.
- [7] ENRIC B, SERGI G S. Benchmarking recent advances and innovative technology approaches of Fenton, photo-Fenton, electro-Fenton, and related processes: A review on the relevance of phenol as model molecule[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 237: 116337-116342.
- [8] 高聪, 全燮, 陈硕. Cu掺杂MIL-88B-Fe活化双氧水降解有机污染物性能研究[J]. *大连理工大学学报*, 2019, 59(1): 1-7.
- [9] LUO L, DAI C, ZHANG A, et al. A facile strategy for enhancing FeCu bimetallic promotion for catalytic phenol oxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(6): 3159-3165.
- [10] ZUBIR N A, YACOU C, MOTUZAS J, et al. The sacrificial role of graphene oxide in stabilising Fenton-like catalyst GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(45): 169-174.
- [11] 仇恩容. 羟基氧化铁复合物去除饮用水中铁锰试验研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2016.
- [12] 常洪铭, 易筱筠, 韦朝海. FeOOH对采矿废水中重金属的吸附[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(9): 4956-4960.
- [13] 张丽清, 刘志国, 周华锋, 等. 酸法制羟基氧化铁催化降解甲基橙研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2015, 46(2): 416-420.
- [14] WEI Y X, DING A M, DONG L, et al. Characterisation and coagulation performance of an inorganic coagulant: Poly-magnesium-silicate-chloride in treatment of simulated dyeing wastewater[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 470(4): 137-141.
- [15] 刘玥, 陈忠林, 杨磊, 等. 聚合硅酸铁催化臭氧氧化硝基氯苯的效能[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2010, 42(6): 914-918.
- [16] 中华人民共和国国家环境保护部. 水质挥发酚的测定4-氨基安替比林分光光度法: HJ 503-2009[S]. 2009-02-10.

- [17] 杨金梅, 吕建波, 李莞璐, 等. 壳聚糖载纳米羟基氧化铁对水中磷的吸附[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(5): 1286-1294.
- [18] OTTE K, SCHMAHL W W, PENTCHEVA R, et al. Study of arsenate adsorption on FeOOH surfaces: Evidence for competing binding mechanisms[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(30): 15571-15582.
- [19] 苗笑增, 戴慧旺, 陈建新, 等. 草酸根对 $\alpha$ -FeOOH多相UV-Fenton催化能力的增效实验[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1202-1211.
- [20] 许俊鸽, 李云琴, 黄华山, 等. 三维花状结构 $\alpha$ -FeOOH协同 $H_2O_2$ 可见光催化降解双氯芬酸钠[J]. *环境科学*, 2015, 36(6): 2122-2128.
- [21] ANTOINE T D, SAMUEL L, GEORGES L, et al. Non-thermal plasma synthesis of sea-urchin like  $\alpha$ -FeOOH for the catalytic oxidation of orange II in aqueous solution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176-177(10): 99-109.
- [22] QIAN X, REN M, ZHU Y, et al. Visible light assisted heterogeneous Fenton-like degradation of organic pollutant via  $\alpha$ -FeOOH/mesoporous carbon composites[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(7): 3993-4000.
- [23] 蒋胜韬, 祝建中, 管玉江, 等. Si-FeOOH/ $H_2O_2$ 类芬顿降解盐酸四环素废水的效能及其机理[J]. *化工学报*, 2015, 66(10): 4244-4251.
- [24] 王万林. 我国复合型无机高分子絮凝剂的研究及应用进展[J]. *工业水处理*, 2008, 28(4): 1-5.
- [25] 刘玥, 龚为进. 聚铁硅盐掺杂羟基氧化铁催化剂的制备方法及其应用201410099599.9[P]. 2014-07-23.
- [26] TANG B H, ZHAO J T, JIAO Y, et al. Cucurbit uril promoted Fenton oxidation by modulating the redox property of catalysts[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(94): 14127-14130.
- [27] LAIJU A R, SIVASANKAR T, NIDHEESH P V. Iron-loaded mangosteen as a heterogeneous Fenton catalyst for the treatment of landfill leachate[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(18): 10900-10907.
- [28] 李阳, 王芬, 于雷, 等. 催化芬顿氧化处理苯酚废水[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 267-272.
- [29] JI X X, WANG H F, HU P J. First principles study of Fenton reaction catalyzed by FeOCl: Reaction mechanism and location of active site[J]. *Rare Metals*, 2019, 38(8): 783-792.
- [30] DAI F, FAN X R, GUNNAR R S, et al. Experimental and density functional theoretical study of the effects of Fenton's reaction on the degradation of bisphenol A in a high voltage plasma reactor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 308(5): 419-429.
- [31] TONY M A, MANSOUR S A, TAYEB A M, et al. Use of a Fenton-like process based on nano-haematite to treat synthetic wastewater contaminated by phenol: Process investigation and statistical optimization[J]. *Arabian Journal for Science & Engineering*, 2018, 43(5): 2227-2235.
- [32] SARMENTO A P, BORGES A C, DEMATOS A T, et al. Phenol degradation by Fenton-like process[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(18): 18429-18438.

(责任编辑: 曲娜)



## Fenton-like catalytic oxidation of phenol by polysilicate ferric doped iron oxyhydroxides

CHENG Aihua\*, LEI Xinyu

College of Geology and Environment, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China

\*Corresponding author, E-mail: cah\_cheng@126.com

**Abstract** To solve the problem of difficulty in the separation and recycle of heterogeneous Fenton-like catalyst, polysilicate ferric doped iron oxyhydroxides (PFSC-FeOOH) was prepared by the co-precipitation method. The catalyst was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). Using phenol as the target pollutant, the effects of PFSC-FeOOH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosages, temperature, the initial concentration of phenol solution and pH on phenol removal by Fenton-like oxidation with PFSC-FeOOH catalyzing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were investigated, and the reaction mechanism was explored. The results showed that the phenol degradation efficiency was 90.48% at the reaction time of 40 min, pH of 3, the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage of 297 mmol·L<sup>-1</sup>, the catalyst PFSC-FeOOH dosage of 3 g·L<sup>-1</sup> and room temperature ((25±1) °C). The reaction process conforms to the Quasi-first order reaction, and the rate constant was 0.0415 min<sup>-1</sup>. The hydroxyl radical (·OH) played a major role in the reaction process, and the molecular structure of phenol was destroyed. After reaction, the catalytic was settled and separated easily with the sedimentation speed of 0.1 m·min<sup>-1</sup>. The Fenton-like oxidation with PFSC-FeOOH as catalyst can effectively treat phenol wastewater which provides some references for degradation of organic wastewater.

**Keywords** polysilicate ferric doped iron oxyhydroxides; Fenton-like; catalysis; hydrogen peroxide; phenol