

## Fe(III)改性膨润土光催化降解水溶液中的 4-氯苯酚

唐建军<sup>1</sup>, 袁辉洲<sup>1</sup>, 邓爱华<sup>1</sup>, 李荣先<sup>2</sup>

(1. 深圳职业技术学院 建筑与环境工程学院, 深圳 518055;

2. 深圳清华大学研究院, 深圳 518057)

**摘要:** 以 Fe(III)离子交换改性膨润土, 制得一种多相 Fenton 催化剂; 以 4-氯苯酚为模型污染物, 研究不同反应条件的影 响。结果表明, 复合催化剂主要含 SiO<sub>2</sub> 及  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两种晶型, Fe 是以高催化活性的  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形式存在。复合催化剂在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及紫外光的协同作用下, 经 60 min 反应后对 4-氯苯酚的降解率约 100%, TOC 去除率约 70%, 且其循环使用性能较好。在实际操作过程中, 控制溶液体系的 pH 值为 6 以及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 与 4-氯苯酚浓度比约 15 较为适宜; 在 4-氯苯酚的降解过程中, C—Cl 键持续断裂, Cl<sup>-</sup>被释放出来, 降解过程生成了一些不含氯的中间产物。

**关键词:** 膨润土; 多相光催化剂; 4-氯苯酚; 降解

中图分类号: O 643.3

文献标识码: A

## Photocatalytic degradation of 4-chloropheno by Fe(III) modified bentonite

TANG Jian-jun<sup>1</sup>, YUAN Hui-zhou<sup>1</sup>, DENG Ai-hua<sup>1</sup>, LI Rong-xian<sup>2</sup>

(1. School of Construction and Environmental Engineering, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China;

2. Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

**Abstract:** A heterogeneous Fenton catalyst Fe(III)-bentonite was prepared. Influences of experimental parameters were studied using 4-chlorophenol as model pollutant. The XRD pattern of heterogeneous Fenton catalyst shows absorption peaks corresponding to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> evidently, and iron element is in the form of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> that has high catalytic activity. The degradation ratio of 4-chlorophenol and TOC with photo and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> assisted can be as high as 100% and 70% after 60 min reaction, it is appropriate to control pH value and the ratio of [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[4-CP] to be 6 and 15, respectively. The broken of C—Cl bond starts simultaneous as the degradation of 4-chlorophenol, and the degradation process forms some intermediate without chlorine element.

**Key words:** bentonite; heterogeneous photocatalyst; 4-chloropheno; degradation

氯酚类化合物具有较高的毒性和较强的“三致”作用, 其化学稳定性好, 不易被分解或生物降解, 但很容易通过食物链在生物体内富集, 因此严重威胁着生态环境和人类健康。氯酚类物质的处理方法有生化法<sup>[1]</sup>、物理化学法<sup>[2]</sup>及高级氧化法<sup>[3]</sup>等, 最引人注目的是高级氧化法, 其中 Fenton<sup>[4]</sup>或 Photo-Fenton<sup>[5]</sup>反应作为高级氧化法中的一种, 因操作简单、反应快速已有

较多的报道。然而对于研究较为广泛的均相 Fenton 反应, 为获得高的反应效率, 要求溶液体系的 pH 值在 3 以下, 这使得在实际处理过程中往往需要人为调节 pH 值而费时费力, 另在污染物降解完毕还需进一步处理含 Fe 的泥浆, 从而制约 Fenton 反应的实用化<sup>[6]</sup>。

为此, 国内外学者研究了多种非均相 Fenton 催化剂, 如  $\gamma$ -FeOOH<sup>[7]</sup>、 $\alpha$ -FeOOH<sup>[8]</sup>、Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>[9]</sup>或 Nafion

基金项目: 深圳市科技计划资助项目(05kjd051)

收稿日期: 2007-01-17; 修订日期: 2007-07-06

通讯作者: 唐建军, 副教授, 博士; 电话: 0755-26731648; E-mail: tangjj7384@oa.szpt.net

膜<sup>[10]</sup>、沸石<sup>[11]</sup>、活性炭<sup>[12]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[13]</sup>、 $\text{SiO}_2$ <sup>[14]</sup>等负载型 Fenton 催化剂。这些研究大大拓宽了溶液体系的 pH 值范围,在一定程度上解决了均相 Fenton 反应的固有不足,但它们在 实际使用过程中还是存在一些不足,如载体价格昂贵、催化活性较低及循环使用性能差等。最近,李海洋等<sup>[15]</sup>报道了一种基于膨润土负载型的多相 Fenton 催化剂,并用于偶氮染料甲基橙的光催化降解,结果显示出较高的催化活性及良好的循环使用性能。

本文作者以价格低廉的国产膨润土为载体,研究离子交换改性法制备一种多相 Fenton 催化剂,并以 4-氯苯酚这种最具代表性的氯酚类物质作为模型污染物,考察各种反应条件对其降解的影响。

## 1 实验

### 1.1 催化剂的制备

将一定质量的国产钙基膨润土钠化改性<sup>[16]</sup>为钠基膨润土备用。准确称取 10 g 钠基膨润土于 500 mL 纯水中(Millipore 纯水机产,下同),室温下剧烈搅拌形成 A 液;配制 0.1 mol/L 的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (AR)溶液,剧烈搅拌下,将粉末状的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (AR)缓慢加入其中, $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的加入量为最终控制混合溶液  $n(\text{Na}^+):n(\text{Fe}^{3+})=1:1$ ,形成 B 液;剧烈搅拌 500 mL 的 A 液,以蠕动泵控制滴速约 2 mL/min 将 500 mL 的 B 液缓慢滴入其中,滴加完毕,再继续搅拌 3 h;将混合悬浊液置于 80 °C 的水浴中老化 72 h 后,用离心分离离子交换后的膨润土,并用纯水洗涤数次,再置于恒温干燥箱(控制温度 100 °C)烘 24 h;最后将干燥物研磨并过筛后,于电阻炉中(控制温度 400 °C)煅烧 10 h,即得复合催化剂。

### 1.2 光催化实验

实验装置为圆柱形套筒光反应器,光源是功率 11 W、主波长 254 nm 的紫外杀菌灯,以石英玻璃作保护套管。实验过程中,首先配制 200 mL 浓度 0.1 mmol/L 的 4-氯苯酚溶液(美国 Sigma 公司标准品),除特别说明外,初始 pH 值约 5.6;加入 100 mg 的催化剂,避光超声分散 30 min,取样分析暗态吸附后的 4-氯苯酚浓度;将分散后的悬浊液转移至光反应器中,加入定量的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,除特别说明外,其浓度为 1.5 mmol/L,再开启自来水循环冷却装置及紫外灯;间隔一定时间取样,水样经 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤后,用于各种分析测试。

### 1.3 分析与测试

粉体物相分析采用 PANalytical X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪,室温,  $\text{Cu K}\alpha$  源。用 Waters1525 型高效液相色谱仪分析 4-氯苯酚浓度,其中进样量 20  $\mu\text{L}$ ,流动相  $V(\text{乙腈}):V(\text{水})=35:65$ ,流速 1.0 mL/min;分离柱为 SYMMETRY C18,  $d4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ ,2487 高灵敏度双通道紫外检测器;  $\text{Cl}^-$  浓度分析采用 Dionex ICS-1500 型离子色谱仪,淋洗液为 9 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,流速 1.0 mL/min;总有机碳分析采用 Shimadzu TOC-VCPH 型 TOC 分析仪,高灵敏度 TC 催化剂,反应温度为 680 °C;铁离子浓度分析方法采用邻菲罗啉分光光度法,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度分析方法采用碘量法<sup>[17]</sup>。

## 2 结果及讨论

### 2.1 物相分析

图 1 所示为复合催化剂的 XRD 谱。由图可见,在  $2\theta$  为 20.8° 和 26.2° 处为  $\text{SiO}_2$  特征衍射峰, $2\theta$  为 33.1°、35.6° 和 54.0° 处则为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶型特征峰,说明复合催化剂主要含  $\text{SiO}_2$  及  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  两相,而 Fe 是以高催化活性  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的形式存在。

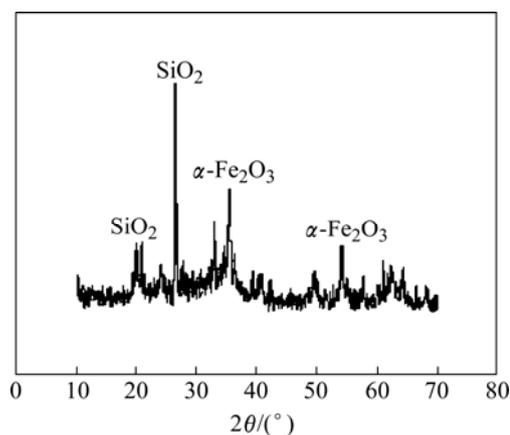


图 1 样品的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of sample

### 2.2 不同实验条件的影响

图 2 所示为不同实验条件对 4-氯苯酚降解的影响,其中阴影部分是表示暗态吸附时间段(下同,不再说明)。由图可以看出,复合催化剂对 4-氯苯酚有明显的吸附作用;单纯紫外线光解对 4-氯苯酚的降解率很小,反应 150 min 降解率仅 10%,但在复合催化剂的参与下,则降解率可达 35%,比有催化剂及  $\text{H}_2\text{O}_2$  但

无紫外光照的降解率(20%)明显要高,这与李海洋等<sup>[15]</sup>实验结果不一致。在他们的研究中,后一反应条件下的降解率要高一些。在催化剂、紫外线及  $H_2O_2$  共存条件下,反应 60 min 后复合催化剂对 4-氯苯酚的降解率已近 100%。实验结果表明,本研究所制备的多相 Fenton 催化剂在应用于 Photo-Fenton 反应时其催化活性是明显的。

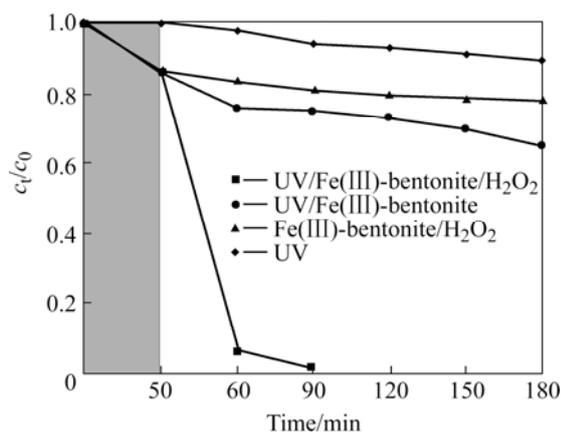


图 2 不同实验条件对 4-氯苯酚降解的影响

Fig.2 Effects of experimental parameters on degradation of 4-CP

### 2.3 反应条件的优化

图 3 所示为初始 pH 值对 4-氯苯酚降解的影响。本实验共研究了 3 种初始 pH 值下的 4-氯苯酚降解情况,即 3.0、6.0 和 8.0,在实验进行阶段不再调节 pH 值。由图可见,在初始 pH 值为 3 或 6 时,复合催化剂对 4-氯苯酚有明显的暗态吸附效果,而当 pH 值为 8 时,则基本无吸附效果;在 3 种初始 pH 值条件下,pH=3 时的降解效果最好,pH=6 时尽管在实验开始阶

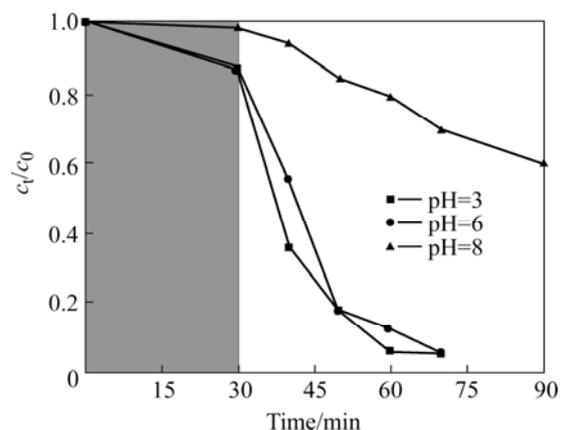


图 3 初始 pH 值对 4-氯苯酚降解的影响

Fig.3 Influence of pH on degradation of 4-CP

段比 pH=3 要差,但在反应进行一段时间后,也能达到 pH=3 时的降解效果,原因可能是由于在 4-氯苯酚的降解过程中生成了一些有机小分子弱酸,导致溶液体系 pH 值下降;初始 pH 值为 8 时的降解效果比较差,反应 60 min 后对 4-氯苯酚的降解率仅 40%。

在均相 Fenton 反应中,控制溶液体系的 pH 值在 3 以下有利于污染物的降解,一旦 pH 值较高,则将生成  $Fe(OH)_3$  沉淀而降低反应效率<sup>[18]</sup>。在本研究的非均相反应体系中,由于 Fe(III)是固载于膨润土中,不存在因 pH 值高而生成  $Fe(OH)_3$  沉淀问题,但固载的 Fe(III)是否溶出主要取决于溶液的 pH 值,尽管较低的 pH 值有利于 4-氯苯酚的降解,从实验结果来看,控制溶液体系的初始 pH 值在 6 左右是合适的。

图 4 所示为  $H_2O_2$  浓度对 4-氯苯酚降解的影响。可以看出,将  $H_2O_2$  浓度从 0.5 mmol/L 增大至 1.5 mmol/L,4-氯苯酚的降解率明显增大,而当将  $H_2O_2$  浓度从 1.5 mmol/L 再增大至 10 mmol/L 时,降解率不仅没有增大,反而明显下降了。由此说明,反应体系中的  $H_2O_2$  浓度应当适中,在较低浓度范围内时,增大其浓度可加快 4-氯苯酚的降解,但若浓度过高,由于  $H_2O_2$  本身又是羟基自由基( $\cdot OH$ )的捕获剂<sup>[15]</sup>,此时反而不利于 4-氯苯酚的降解。根据  $H_2O_2$  与 4-氯苯酚的化学方程式,它们的化学计量比是 13,即完全降解 0.1 mmol/L 的 4-氯苯酚理论上要求  $H_2O_2$  的浓度是 1.3 mmol/L。从图 4 所示实验结果来看,作者认为控制  $H_2O_2$  与 4-氯苯酚的初始浓度比在 15 左右较为适宜。

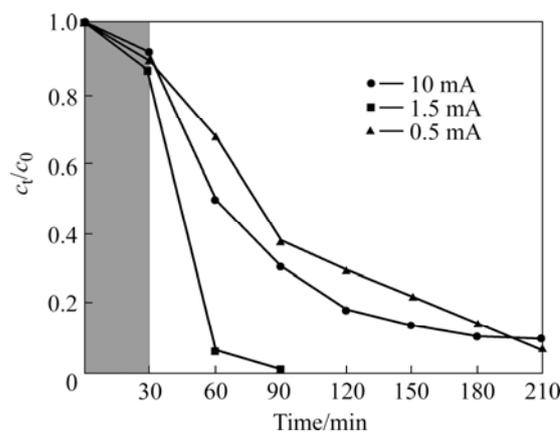


图 4  $H_2O_2$  浓度对 4-氯苯酚降解的影响

Fig.4 Influence of hydrogen peroxide concentration on degradation of 4-CP

### 2.4 重复使用性

图 5 所示为复合催化剂的重复性使用实验结果。实验是将每次使用过的催化剂经离心分离、去离子水

洗涤、恒温干燥(控制温度 100 °C)等处理,再用于考察其催化活性情况。由图可见,反应 60 min 后,第一次使用对 4-氯苯酚的降解率是 98.5%,第三次是 96.4%,第五次是 93.8%,即复合催化剂在多次使用后其催化活性有一定程度下降。实验同时发现,催化剂在使用过程中不同程度出现铁离子的溶出情况,第一次使用反应完毕溶液里的  $\text{Fe}^{3+}$  浓度是 0.45 mg/L,第三次是 0.34 mg/L,第五次是 0.32 mg/L,这说明复合催化剂中的活性组分  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  不断溶出是造成其循环使用性能下降的主要原因。

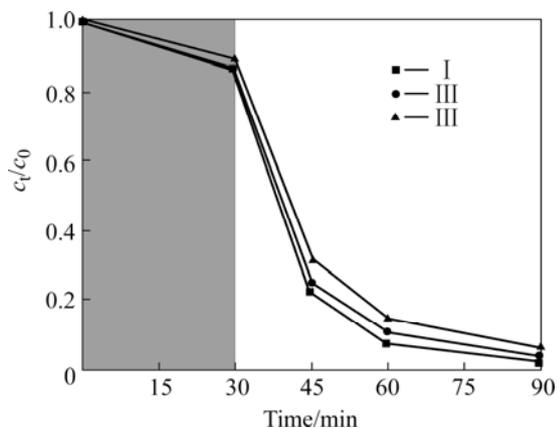


图5 Fe(III)改性膨润土重复性使用实验结果

Fig.5 Recycling experimental results of Fe(III) modified bentonite

## 2.5 降解过程分析

图6所示为溶液中的4-氯苯酚浓度、TOC浓度及 $\text{Cl}^-$ 浓度随反应时间变化关系。从图中可以看出,随着反应的进行,溶液中的4-氯苯酚及TOC浓度均不断减小,而 $\text{Cl}^-$ 浓度则不断增大;TOC浓度和4-氯苯酚浓度减小的趋势并不一致,如反应30 min后,4-氯苯酚的去除率约94%,而TOC的去除率仅35%,说明

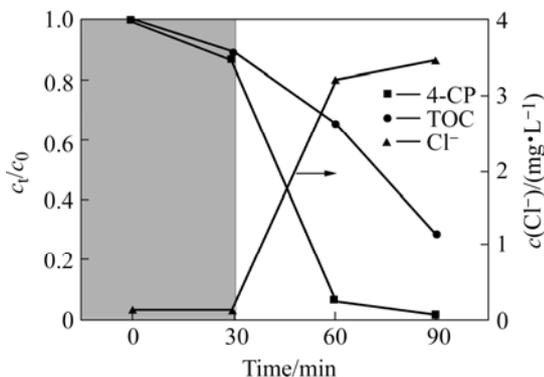


图6 4-氯苯酚、TOC及 $\text{Cl}^-$ 浓度随时间的变化

Fig.6 Changes of 4-CP, TOC and  $\text{Cl}^-$  concentrations vs time

在降解过程中应生成了一些中间产物;但 $\text{Cl}^-$ 浓度增大的趋势与4-氯苯酚浓度减小的趋势是一致的,实验结果也同时表明, $\text{Cl}^-$ 浓度增大的摩尔数与4-氯苯酚浓度减少的摩尔数基本相同。由此说明在4-氯苯酚的降解过程中,C—Cl键持续断裂,致使 $\text{Cl}^-$ 不断释放出来,降解过程生成了一些不含氯的中间产物。

## 3 结论

1) 以价格低廉的国产膨润土为载体,离子交换改性法制备了一种多相Fenton催化剂,复合催化剂对模型污染物4-氯苯酚有明显的吸附性能及催化活性。

2)  $\text{Fe(III)}$ 离子交换改性膨润土在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 及紫外光协同作用下,经60 min反应后,对4-氯苯酚的降解率近100%,TOC去除率约70%;在实际操作中,控制溶液体系的pH值为6以及 $\text{H}_2\text{O}_2$ 和4-氯苯酚的浓度比约15较为适宜。

3) 初步研究了催化剂的循环使用性能及4-氯苯酚的降解过程,表明在4-氯苯酚的降解过程中,C—Cl键持续断裂, $\text{Cl}^-$ 不断释放出来,降解过程生成了一些不含氯的中间产物。

## REFERENCES

- [1] 陈元彩, 陈竹, 蓝惠霞, 付时雨, 郭静. 微氧条件下固定化颗粒污泥的氯酚降解及菌群结构[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2006, 34(9): 1128-131.  
CHEN Yuan-cai, CHEN Zhu, LAN Hui-xia, FU Shi-yu, GUO Jing. Chlorophenol degradation and microorganism community structure of immobilized granular sludge under micro. aeration condition[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2006, 34(9): 1128-131.
- [2] 王海荣, 刘秉涛, 邵坚. 活性炭纤维处理苯酚废水的静态吸附性能研究[J]. 郑州大学学报(理学版), 2006, 38(1): 88-90.  
WANG Hai-rong, LIU Bing-tao, SHAO Jian. Adsorption performance of waste water containing phenol treated with activated carbon fibre[J]. Journal of Zhengzhou University(Natural Science Edition), 2006, 38(1): 88-90.
- [3] Lee B N, Lou J C, Yen P C. Catalytic wet oxidation of 2, 4-dichlorophenolic solutions: activity of the manganese-cerium composite catalyst and biodegradability of the effluent stream[J]. Water Environ Fed, 2002, 74(1): 28-32.
- [4] Barb W C, Baxendale J H, George P. Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide(I). The ferrous ion reaction[J]. Trans Faraday Soc, 1951, 47: 462-500.
- [5] Wu K Q, Xie Y D, Zhao J C. Photo-Fenton degradation of a dye

- under visible light irradiation[J]. *J Mol Catal*, 1999, 177: 77–84.
- [6] 钟萍, 林志芬, 刘正文, 孔令仁. Photo-Fenton 氧化法处理废水的原理及影响因素[J]. *生态科学*, 2004, 23(4): 362–364.  
ZHONG Ping, LIN Zhi-fen, LIU Zheng-wen, KONG Lin-ren. The mechanism and effects of wastewater treatment by photo-Fenton oxidation[J]. *Ecologic Science*, 2004, 23(4): 362–364.
- [7] Chou S, Huang C. Application of a supported iron oxyhydroxide catalyst in oxidation of benzoic acid by hydrogen peroxide[J]. *Chemosphere*, 1999, 38: 2719–2731.
- [8] Feng J, Hu X, Yue H Y. Discoloration and mineralization of Reactive Red HE-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction[J]. *Water Res*, 2003, 37: 3776–3784.
- [9] Valentine R L, Wang H C A. Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinolone by hydrogen peroxide[J]. *J Environ Eng*, 1998, 25: 31–38.
- [10] Fernandez J, Bandara J, Lopez A. Efficient photoassisted Fenton catalysis mediated by Fe ions on Nation membranes active in the abatement of nonbiodegradable azo dye[J]. *Chem Commun*, 1998(14): 1493–1494.
- [11] Mariana N, Carmen Z, Cezar C. Fe exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye procion marine H-EXL[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 50: 11–18.
- [12] 何蕊, 奚红霞, 张娇, 李鑫, 顾星, 李忠. 沸石和活性炭为载体的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  型催化剂催化氧化苯酚的比较[J]. 离子交换和吸附, 2003, 19(4): 289–296.  
HE Chun, XI Hong-xia, ZHANG Jiao, LI Xin, GU Xing, LI Zhong. Comparison of catalytic oxidation of phenol by  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  catalysts supported by permutite and activated carbon[J]. *Ion Exchange and Absorption*, 2003, 19(4): 289–296.
- [13] 李忠, 赵祯霞, 徐科峰, 奚红霞. 超声辐射制备  $\text{Fe}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂催化降解含酚废水[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2006, 34(3): 29–33.  
LI Zhong, ZHAO Zhen-xia, XU KE-feng, XI Hong-xia. Catalytic degradation of phenol-containing wastewater with  $\text{Fe}^{3+}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  prepared by ultrasonic radiation[J]. *Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition)*, 2006, 34(3): 29–33.
- [14] Ceti G, Perathoner P, Torre T. Catalytic wet oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts[J]. *Catal Today*, 2000, 55: 61–69.
- [15] 温丽华, 李益民, 刘颖, 李海洋. 含铁的柱撑膨润土光催化降解甲基橙[J]. 化学学报, 2005, 63(1): 55–59.  
WEN Li-hua, LI Yi-min, LIU Ying, LI Hai-yang. Photocatalytic degradation of methyl orange by Fe-containing pillared bentonites[J]. *Acta Chimica Sincica*, 2005, 63(1): 55–59.
- [16] 赵兵. 钠基膨润土的制备[J]. 分子科学学报, 2002, 18(1): 60–62.  
ZHAO Bing. The preparation of sodium group bentonite[J]. *Journal of Molecular Science*, 2002, 18(1): 60–62.
- [17] 潘勇军, 谢洪泉, 谭晓明, 刘丽, 郑成赋. 碘量滴定法测定过氧化氢溶液浓度的改进[J]. 理化检验—化学分册, 2003, 39(7): 404–405.  
PAN Yong-jun, XIE Hong-quan, TAN Xiao-ming, LIU Li, ZENG Cheng-fu. Modification of the iodometric determination of concentration of hydrogen peroxide solution[J]. *PTCA (Part B: Chemical analysis)*, 2003, 39(7): 404–405.
- [18] 张德莉, 黄应平, 罗光富, 刘德富, 马万红, 赵进才. Fenton 及 Photo-Fenton 反应研究进展[J]. 环境化学, 2006, 25(2): 121–127.  
ZHANG De-li, HUANG Ying-ping, LUO Guang-fu, LIU De-fu, MA Wan-hong, ZHAO Jin-cai. Research progress of Fenton and photo-Fenton reaction[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(2): 121–127.

(编辑 何学锋)