

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0514

邓景衡,文湘华,李佳喜.2014.碳纳米管负载纳米四氧化三铁多相类芬顿降解亚甲基蓝[J].环境科学学报,34(6):1436-1442

Deng J H, Wen X H, Li J X. 2014. Degradation of methylene blue by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe_3O_4 /carbon nanotube composites[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(6):1436-1442

碳纳米管负载纳米四氧化三铁多相类芬顿降解亚甲基蓝

邓景衡^{1,2}, 文湘华^{1,*}, 李佳喜^{1,3}

1. 环境模拟与污染控制国家重点实验室,清华大学环境学院,北京 100084

2. 长沙矿冶研究院,长沙 410012

3. 湖南省发展和改革委员会,长沙 410004

收稿日期:2013-09-21

修回日期:2013-11-11

录用日期:2013-11-11

摘要:在课题组前期研究的基础上,以碳纳米管(MWCNTs)为载体制备了 Fe_3O_4 /MWCNTs复合物并作为催化剂,以染料亚甲基蓝(MB)为降解对象,研究了该催化剂催化 H_2O_2 对亚甲基蓝溶液的降解特性及其影响因素,并考察了催化剂的重复使用效果,探讨了催化反应的机理.结果表明,在pH值3~8的范围内,催化反应体系都能有效降解MB,最佳pH值为3.5.随着催化剂投量的增加,MB的降解率明显提高,500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 催化剂剂量条件下,MB的降解率最高.随着 H_2O_2 初始浓度的增加,MB的降解率增加,10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时MB的降解率最高.溶液中共存的阴离子会降低MB的降解率.在最佳条件,即温度25 $^\circ\text{C}$ 、 H_2O_2 浓度10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、催化剂浓度500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的条件下,0.20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ MB在30 min内的降解率达到99.1%.催化剂重复使用后仍然具有较好的催化活性,说明 Fe_3O_4 在MWCNTs表面负载比较牢固,催化剂具有反复使用的能力.催化反应机理是催化剂催化 H_2O_2 产生羟基自由基,高活性的羟基自由基氧化MB.

关键词: Fe_3O_4 /MWCNTs;多相类Fenton;羟基自由基;亚甲基蓝

文章编号:0253-2468(2014)06-1436-07

中图分类号:X703

文献标识码:A

Degradation of methylene blue by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe_3O_4 /carbon nanotube composites

DENG Jingheng^{1,2}, WEN Xianghua^{1,*}, LI Jiayi^{1,3}

1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084

2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy, Changsha 410012

3. Development and Reform Commission of Hunan Province, Changsha 410004

Received 21 September 2013;

received in revised form 11 November 2013;

accepted 11 November 2013

Abstract: In order to enhance the catalytic activity of the heterogeneous Fenton-like reaction, the catalyst of Fe_3O_4 /MWCNTs composites was synthesized based upon previous findings of our research group. The Fe_3O_4 /MWCNTs was used as catalyst of the heterogeneous Fenton-like reaction to degrade methylene blue (MB) in aqueous solution. The influencing factors, possible mechanism of the reaction, and the reusability of the catalyst were investigated. The results showed that the MB was effectively degraded at pH 3~8. The maximum degradation was at pH 3.5. The removal efficiency of MB increased with the increase of the initial H_2O_2 concentration and reached maximum when the H_2O_2 concentration was 10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. The degradation efficiency of MB increased with the catalyst concentration and reached maximum when the catalyst concentration was 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The coexisted anions decreased the degradation efficiency of MB. Under the optimized conditions which were, 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ composite catalyst, pH = 3.5, 10.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ of H_2O_2 and 25 $^\circ\text{C}$, the degradation efficiency of MB (0.20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) reached 99.1% within 30 min reaction. Repeated uses of catalyst did not decrease

基金项目:国家自然科学基金(No. 20677033);环境模拟与污染控制国家重点实验室特别基金(No.08Z01ESPCT);中国博士后基金(No. 20090450379)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.20677033), the Special Fund of State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control (No.08Z01ESPCT) and the China Postdoctoral Science Foundation (No.20090450379)

作者简介:邓景衡(1969—),男,高级工程师(博士),E-mail: dengjingheng6@163.com; * 通讯作者(责任作者),E-mail: xhwen@tsinghua.edu.cn

Biography: DENG Jingheng (1969—), male, senior engineer (Ph.D.), E-mail: dengjingheng6@163.com; * **Corresponding author**, E-mail: xhwen@tsinghua.edu.cn

obviously the degradation efficiency of MB. The catalytic mechanism was that $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ could catalytically decompose H_2O_2 to produce hydroxyl free radical to oxidized MB.

Keywords: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$; heterogeneous Fenton-like oxidation; hydroxyl free radical; methylene blue

1 引言 (Introduction)

均相 Fenton 和类 Fenton 反应可有效降解水中的多种难降解有机污染,但也存在一定的不足 (Fernandez *et al.*, 1999; Feng *et al.*, 2004),尤其是出水中含有大量的铁离子,不仅造成水中色度增加,还产生了大量的铁泥渣,且催化剂不能重复使用.而多相 Fenton 和多相类 Fenton 能够克服以上缺点,近年来成为人们研究 Fenton 反应的热点.这些研究主要关注 2 类 Fenton 催化剂:一是铁、锰、铈等具有可变价态的金属氧化物;二是通过载体材料负载铁化合物,载体材料主要包括 Nafion 膜 (Parra *et al.*, 2004)、聚乙烯膜 (Dhananjeyan *et al.*, 2001)、树脂 (Cheng *et al.*, 2004; 赵超等, 2007; Zhao *et al.*, 2008)、多孔硅 (Martínez *et al.*, 2005)、粘土 (Chen *et al.*, 2006)、氧化铝 (Muthukumari *et al.*, 2009)、碳 (Ramirez *et al.*, 2007) 等.在这些多相 Fenton 和多相类 Fenton 反应中,有机污染物能够有效降解,催化剂可在较宽的 pH 值范围内重复使用,但仍存在催化活性较低等不足.纳米材料由于比表面积大、表面能高而表现更高的催化活性,而粒径均一、分散性的纳米颗粒催化活性和选择性更高.为了克服多相 Fenton 催化剂活性较低的缺点,近年来,纳米多相 Fenton 催化剂已引起了人们的极大兴趣,特别是磁性纳米四氧化三铁因价格相对便宜,有磁性容易分离而受到了特别关注.但纳米四氧化三铁存在磁偶极之间的相互作用,容易因团聚而导致活性降低.因此,研究与建立稳定化磁性纳米粒子的策略与方法具有十分重要的理论与实际意义.碳纳米管具有耐水性、中空管状结构、高比表面积、良好的化学稳定性、特殊的电子结构,是理想的催化剂载体材料 (Deng *et al.*, 2012).本课题组与其他一些研究均表明,碳纳米管作为载体,具有协同效应,能增强催化剂的活性 (Planeix *et al.*, 1994; Juan *et al.*, 2007; Deng *et al.*, 2012).

染料与印染废水因其含有残余染料、水量大、浓度变化大、种类多、污染组分复杂且色度、化学需氧量和生化需氧量均较高等特点,成为国内外难处理的工业废水之一.因此,本研究在课题组前期研究的基础上,利用溶剂热合成方法合成碳纳米管负载

纳米四氧化三铁复合物 ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$),以此作为催化剂,以染料亚甲基蓝 (MB) 为降解对象,研究该催化剂对亚甲基蓝溶液的催化降解特性及其影响因素,以期为该新型催化剂的应用奠定基础.

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 仪器及材料

仪器:不锈钢反应釜 (80 mL), DF-101S 焦热式恒温加热磁力搅拌器, SHB-III 循环式多用真空泵, 2XZ(S)-2 型旋片式真空干燥箱, PB-10 普及型玻璃膜电极 pH 测量计, KQ-250DE 型数控超声波清洗器, JES-FA200 波谱仪 (JEOL), UV-2401PC 紫外可见分光光度计 (日本, 岛津).

试剂:乙二醇、亚甲基蓝、30% 过氧化氢购自国药集团化学试剂有限公司, 乙酰丙酮铁购自 Alfa Aesar 公司,以上试剂均为分析纯试剂;多壁碳纳米管 (MWCNTs) (纯度 > 95%, 长度 10 ~ 20 μm , 外径 30 ~ 50 nm, 内径 5 ~ 12 μm , 比表面积 > 60 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 中国科学院成都有机化学有限公司);其它试剂均为分析纯试剂 (北京化学试剂公司生产).

2.2 试验方法

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 由实验室自制.合成具体步骤如下:称取 0.1 g 酸处理后的 MWCNTs、0.2 g 乙酰丙酮铁,并与乙二醇和水的混合溶剂混合,之后加入到不锈钢反应釜中,通入氮气排除氧气,封盖.然后将其放在油浴锅中,加热到 200 $^{\circ}\text{C}$,保温 30 min,再继续加热到 260 $^{\circ}\text{C}$,保温 30 min.反应完成后,从油浴锅中取出反应釜自然冷却至室温,加入乙醇洗涤 4 ~ 5 次,80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h 备用.

MB 降解试验:将一定量的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 催化剂加到 MB 溶液中,先搅拌 20 min,然后加入一定量的 H_2O_2 启动降解反应,每隔 5 min 取样,于 665 nm 波长处测定吸光度.分别考察溶液 pH、 H_2O_2 浓度、催化剂用量、反应温度、MB 溶液浓度等因素对降解率的影响,并按照公式 (1) 计算 MB 的降解率 D .

$$D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为 MB 初始浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), C_t 为 t 时刻的 MB 的浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).

MB 降解的 UV-Vis 光谱变化:MB 降解过程中

不同时刻的 UV-Vis 光谱变化采用 UV-2401PC 紫外可见分光光度计(日本,岛津)测量.

重复性试验:催化剂每次降解 MB 后利用磁铁收集,洗涤、干燥,再次用于降解试验.

2.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 样品的表征

采用 JSM-6301F 型扫描电镜(SEM)表征微观形貌,X-射线衍射采用 D/MAX-TTRIII 型衍射仪(日本).

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 表征

负载铁氧化物后 MWCNTs 的特征峰($2\theta = 26.0^\circ$)仍然存在.图 1 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 样品的 XRD 图.从图中可以看出,负载铁氧化物后 MWCNTs 的特征峰仍然存在,说明硝酸氧化处理后的 MWCNTs 的石墨结构没有被破坏;而在 $2\theta = 18.3^\circ, 30.1^\circ, 35.4^\circ, 37.2^\circ, 43.1^\circ, 53.3^\circ, 56.9^\circ$ 和 62.5° 处出现衍射峰,其分别归属于立方晶 Fe_3O_4 的(111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422)、(511)和(440)晶面的衍射(JCPDS 19-0629);乙酰丙酮铁被乙二醇和水的混合溶剂还原得到纳米 Fe_3O_4 .

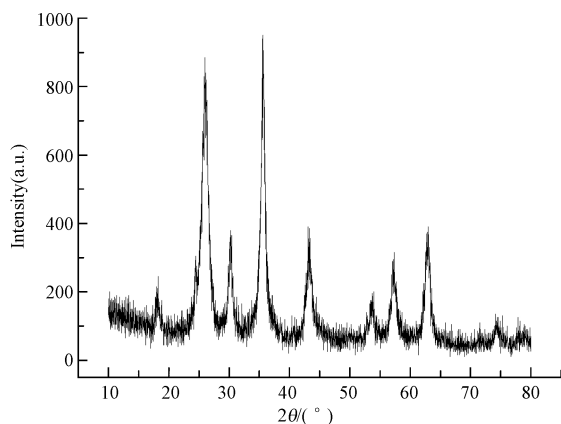


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 纳米复合物的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ compositions

图 2 为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 的 SEM 图.从图中可以看出, Fe_3O_4 纳米颗粒能够均匀地分散在碳纳米管上而没有团聚,说明碳纳米管载体能很好地分散具有磁性的 Fe_3O_4 ,增加纳米 Fe_3O_4 的比表面积,从而有利于增加 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 的催化活性.

3.2 影响 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 降解 MB 的因素

3.2.1 溶液 pH 的影响 研究发现,溶液 pH 会影响催化剂表面电荷特性、吸附行为和电子转移能力等(Kim *et al.*, 2012),从而影响其催化降解率.图 3 为

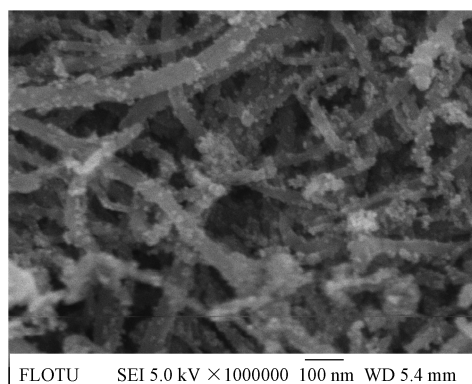


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 的 SEM 图

Fig.2 SEM image of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$

在催化剂剂量 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度 25°C 、反应时间 30 min 的条件下, $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MB 在不同 pH 值下的降解率.从图中可明显看到,pH 对 MB 的降解率有一定影响.当溶液 pH=3.0 时,MB 降解率为 98.9%;pH=3.5 时,MB 降解率为 99.1%;随溶液 pH 的进一步增加,MB 的降解率逐渐降低,但都维持在较高水平,如当溶液 pH=4.5 时,MB 的降解率为 87.2%,pH=8.0 时,MB 的降解率为 64.2%.据文献报道(Si *et al.*, 2010),在 pH 值高于 4 的情况下,纳米 Fe_3O_4 由于形成水合铁和水合亚铁配合物,其催化能力明显减弱. Fe_3O_4 通过 MWCNTs 负载以后,一方面,MWCNTs 充当快速电子转移通道,有利于增强 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 催化活性(Yu *et al.*, 2011);另一方面,载体 MWCNTs 表面电势发生了改变,对阳离子型的染料 MB 容易接近催化活性位.因此,即使溶液的 pH 为 8 的条件下,催化剂也展示较高的催化活性.

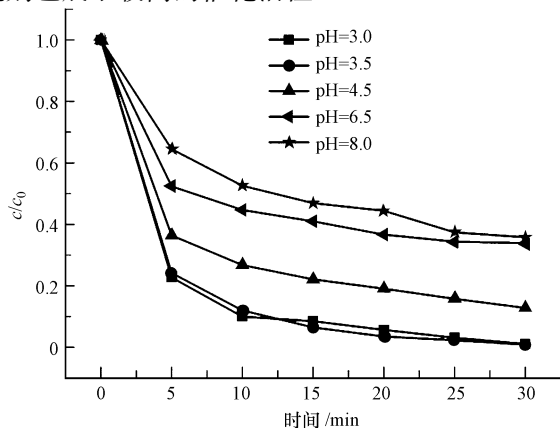


图 3 MB 降解率随不同 pH 值的变化关系

Fig.3 Variation of degradation efficiency of MB with different pH values

3.2.2 H_2O_2 浓度的影响 图 4 为催化剂投量 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应时间 30 min 、反应温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、溶液 $\text{pH}=3.5$ 的条件下, $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ MB 溶液的降解率随 H_2O_2 浓度变化的曲线. 从图中可以看出, H_2O_2 的浓度从 $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MB 的降解率从 74.3% 增加到 99.1% , 表明 MB 的降解率随着 H_2O_2 浓度的增大而增大; 当 H_2O_2 的浓度超过 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MB 的降解率不再增加反而略有下降, 但仍维持在较高的水平 (H_2O_2 浓度为 $12 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 降解率为 97.3%). 这可能是因为 H_2O_2 浓度较低时, 催化反应产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基的量随 H_2O_2 浓度的增加而增加; 但当 H_2O_2 的浓度高于临界值时, 由于产生的 $\cdot\text{OH}$ 能被过量的 H_2O_2 捕获生成氧化还原电位更低的过氧自由基 $\text{HO}_2\cdot$ (式 (2) ~ (4)), Buxton *et al.*, 1988), 反而减少了 $\cdot\text{OH}$ 自由基的数目. 虽然反应生成的 $\text{HO}_2\cdot$ 自由基 (氧化还原电位 1.7 V) 也是一种氧化自由基, 但它的氧化能力大大低于 $\cdot\text{OH}$ 自由基, 从而影响了 MB 的降解率. 因此, 在本实验条件下, 最佳的 H_2O_2 浓度为 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

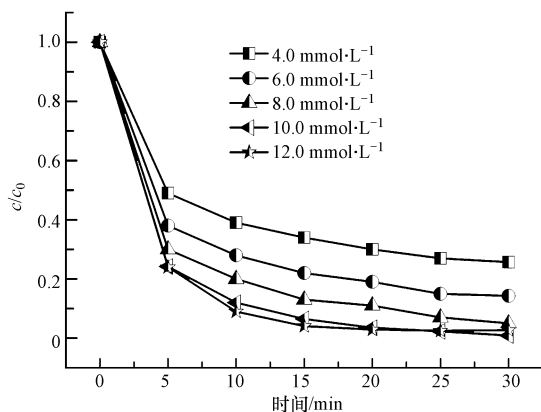
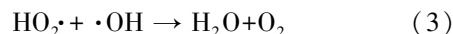
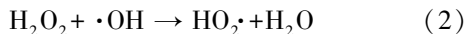


图 4 H_2O_2 浓度对 MB 降解率的影响

Fig.4 Effect of H_2O_2 dosages on the degradation of MB

3.2.3 催化剂用量的影响 图 5 为在 $\text{pH}=3.5$ 、 H_2O_2 浓度 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、反应温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 30 min 的条件下, $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ MB 降解率随不同催化剂用量的变化关系. 从图可以看出, 催化剂用量为 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MB 的降解率为 90.9% ; 催化剂用量为 $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MB 降解率上升到 93.7% ; 催化剂质量为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MB 降解率上升到 99.1% ; 表明 MB 的降解率随着催化剂用量的增加而提高. 但

再增加催化剂的用量 (大于 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), MB 的降解率变化不大甚至有所下降, 如催化剂用量为 $600 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MB 的降解率为 98.5% , 低于 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的降解率. 本实验确定的催化剂最佳用量为 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 一方面可能由于催化剂的用量增加, 催化活性位增加, 降解速度提高; 但另一方面由于催化剂的用量增加, 催化活性位也相应增加, 产生了大量的 $\cdot\text{OH}$, 而 $\cdot\text{OH}$ 自由基的寿命不足 1 ns , 且活性高, 来不及与溶液中的 MB 反应, $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 之间会很快发生反应而淬灭, 从而减少了反应体系中 $\cdot\text{OH}$ 的浓度, 这样反而不利于 MB 的降解. 其主要反应如下 (Lei *et al.*, 2007):

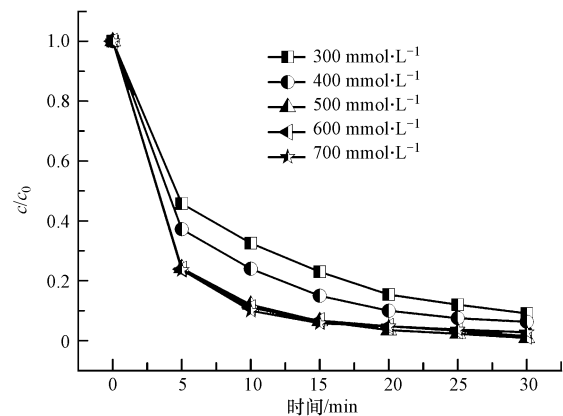
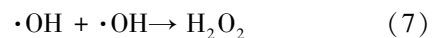
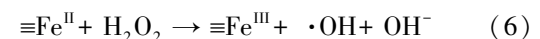
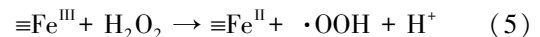


图 5 催化剂用量对 MB 降解率的影响

Fig.5 Effect of catalyst dosage on the degradation of MB

3.2.4 MB 浓度的影响 在催化剂用量 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 H_2O_2 浓度 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、溶液 $\text{pH}=3.5$ 、反应温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 30 min 的条件下, 研究了不同浓度 MB 的降解情况, 结果见图 6. 可见, 催化剂对于 $0.15 \sim 0.50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 染料均有较高的降解率, 随着降解时间的增加, MB 的降解率也不断增加. 但当 MB 浓度从 $0.15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加为 $0.50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MB 在 5 min 时的降解率从 79.0% 下降为 54.4% , 表明 MB 的降解率随着 MB 染料浓度的升高而下降. 这可能是因为, 在催化剂及 H_2O_2 一定的情况下, 可近似认为水溶液中产生的羟基自由基的量是一定的, 因此, 随着反应物总量的提高, 用于进攻发色基团的 $\cdot\text{OH}$ 自由基的量不足以完全打断 MB 染料的发色基团; 另一方面, 由于染料的脱色反应主要发生在催化剂表面区域, 随着染料浓度的升高, MB 占据的催化剂表面的活性位越多, 不利于催

剂催化活化H₂O₂,从而使得体系中羟基自由基的产率降低,导致MB降解率降低。

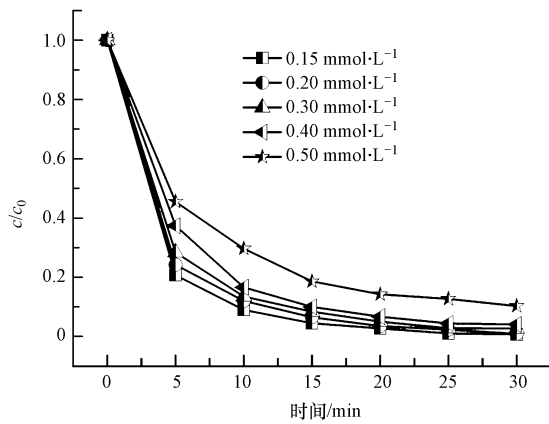


图6 初始浓度对MB降解率的影响

Fig.6 Effect of initial concentration of dye on the degradation of MB

3.2.5 反应温度的影响 一些研究表明,Fenton 反应温度是影响有机物降解的重要因素,一方面温度升高会增加产生·OH的速率,从而加快对有机物的降解;另一方面,升高温度也会加快H₂O₂自分解为氧气和水的速率(Wu *et al.*, 2010).为此,本文在催化剂用量 500 mg·L⁻¹、H₂O₂浓度 10 mmol·L⁻¹、MB 溶液浓度 0.2 mmol·L⁻¹、pH = 3.5、反应时间 30 min 的条件下,选择了 20~35 °C 的温度范围来研究反应温度对降解率的影响,结果见图 7.由图 7 可见,随着反应温度的增加,Fe₃O₄/MWCNTs 降解 MB 的降解率也不断地增加.反应 5 min 时,20 °C 条件下 MB 的降解率为 72.0%,而 35 °C 条件下 MB 的降解率增加到 91.05%.这说明反应温度对 MB 降解率的影响非常明显.Guedes 等(2003)采用 Fenton 试剂处理焦化废水,发现降解率最佳的温度为 30 °C.在本实验条件下,温度升高有利于 Fe₃O₄/MWCNTs 催化H₂O₂产

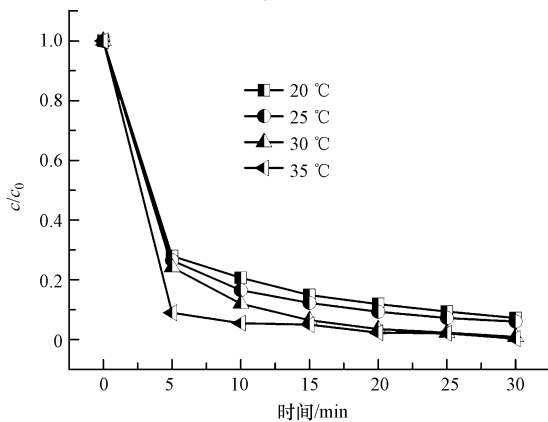


图7 温度对MB降解率的影响

Fig.7 Effect of temperature on the degradation of MB

生羟基自由基,从而加快MB的降解。

3.2.6 溶液中阴离子的影响 印染废水中普遍存在着许多无机阴离子,如Cl⁻、SO₄²⁻和CO₃²⁻等.由于羟基自由基具有无选择性,阴离子能俘获羟基自由基从而影响对染料的降解.为了研究无机阴离子对MB降解的影响,在MB中分别添加 5 mmol·L⁻¹的NaNO₃、NaCl、Na₂SO₄、Na₂CO₃,由于Na⁺对Fenton反应没有影响,因此,这些化合物对降解MB的影响可以归因于相应的无机阴离子。

图 8 为保持 MB 浓度 0.2 mmol·L⁻¹、pH = 3.5、反应温度 25 °C、H₂O₂和催化剂用量分别为 10 mmol·L⁻¹和 500 mg·L⁻¹的条件不变,分别添加 5 mmol·L⁻¹的 NaNO₃、NaCl、Na₂SO₄、Na₂CO₃,反应 30 min 后 MB 的降解率.从图中可以看出,加入 NO₃⁻和 Cl⁻后,MB 的降解效率分别为 94.3%和 93.2%,而不加 NO₃⁻和 Cl⁻的条件下,MB 的降解率为 99.1%,说明其它降解条件不变的情况下,加入 NO₃⁻和 Cl⁻后,MB 的降解率分别下降了 4.8%和 5.9%.而 SO₄²⁻和 CO₃²⁻对 MB 的降解影响相对较大,MB 的降解率分别为 85.6%和 81.6%,分别下降 13.5%和 17.3%.究其原因,主要是由于 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻和 CO₃²⁻都能与羟基自由基发生如式(8)~(11)所示的反应,可以消耗羟基自由基,同时产生相应的自由基.而对于氯离子来说,E₀(Cl·/Cl⁻) = 2.5 V,而对 CO₃²⁻来说,E₀(CO₃⁻/CO₃²⁻) = 1.85 V,可能形成的 CO₃⁻不足以氧化有机底物。

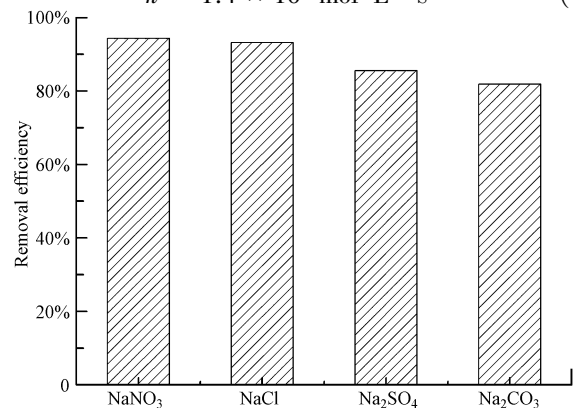
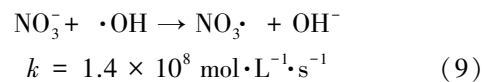
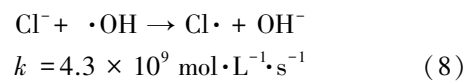
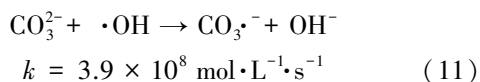
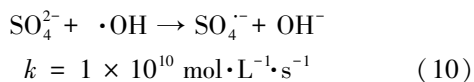


图8 加入NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻对MB降解的影响

Fig.8 Effect of NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ and CO₃²⁻ on the degradation of MB



3.3 MB 降解过程

亚甲基蓝为高共轭的阳离子染料,化学性质稳定很难被降解.图 9 显示了催化剂为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2O_2 为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, MB 为 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH 值为 3.5, 反应温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,降解过程中 MB 的 UV-Vis 光谱变化图.可见,MB 的紫外可见吸收光谱分别在 246、292、610、665 nm 处有 4 个特征吸收峰.随着反应的进行,亚甲基蓝在 246、292、610、665 nm 处的特征吸收峰强度逐渐减弱,但峰型和位置基本不变,当反应 30 min 后所有的特征峰都基本消失,同时也没有出现新的吸收峰.吸附剂表面的颜色消失,由蓝色恢复为原来颜色,说明 MB 的降解并不是被吸附而是由于 MB 发色基团被破坏发生降解.

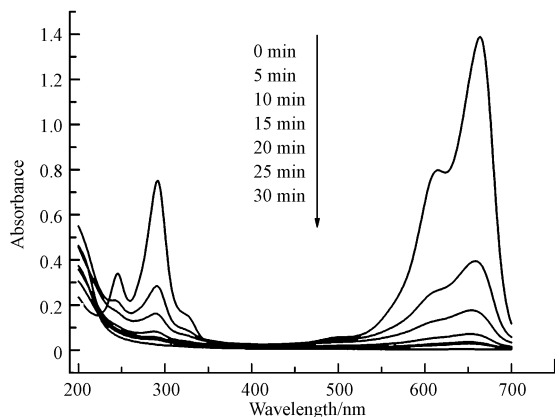


图 9 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 降解亚甲基蓝的 UV-Vis 图

Fig.9 The UV-Vis spectral changes of MB during the degradation process

3.4 催化剂重复使用对降解率的影响

采用固定化催化剂与多相催化体系的主要目的之一是便于反应后催化剂的回收与再利用.本研究合成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 是磁性催化剂,很容易利用磁性而分离.在溶液中催化剂质量 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、MB 浓度 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、pH = 3.5、 H_2O_2 浓度 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 30 min 的条件下,研究催化剂的重复使用情况,结果如图 10 所示.从图中可以看出,使用第 1 次时的降解率为 99.1%,到第 8 次时降解率仍达 80.9%,在重复使用 8 次后活性没有明显降低.说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 作为多相 Fenton-like 催化剂具有良好的重复使用效果.

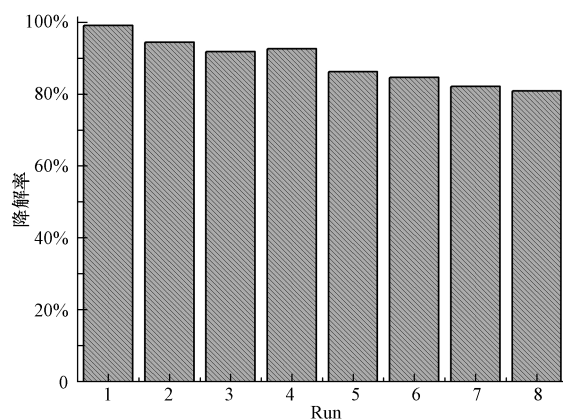


图 10 重复使用过程中催化降解 MB 的降解率

Fig.10 Degradation efficiency of MB catalyzed by recycled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$

3.5 催化机理

Fenton 反应的实质是能否产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基,测定 $\cdot\text{OH}$ 的方法一般可以通过电子自旋共振 (ESR) 仪直接测定.ESR 是测定短寿命自由基的一种非常有效的现代分析技术.将不饱和抗磁性物质(自旋捕捉剂) DMPO 加入到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 与 H_2O_2 体系中,生成寿命较长的自旋加合物而进行自由基的测定(式(2)).



图 11 显示了自旋捕获 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 加合物的 ESR 波谱.从图中可以看出,反应体系中不加 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 时,EPR 谱图没有信号出现;而有催化剂存在的条件下,EPR 谱图显示有 1 个四重峰,其强度 1:2:2:1,其明显的特征峰为 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 加合物的 ESR 波谱的特征信号峰.这说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 能活化 H_2O_2 产生羟基自由基 (Jiang *et al.*, 1993), 该

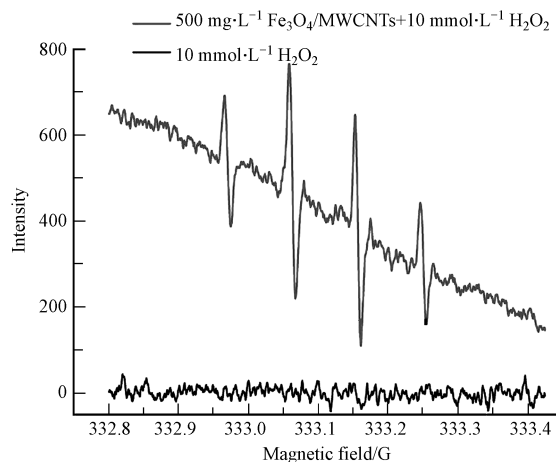


图 11 DMPO 捕获羟基自由基 ESR 谱图

Fig.11 DMPO spin-trapping ESR spectra of hydroxyl radicals

反应体系涉及到 $\cdot\text{OH}$ 自由基的产生和参与反应, $\cdot\text{OH}$ 为该体系催化反应的主要氧化中间体。

4 结论 (Conclusions)

1) 在 pH 值 3~8 的范围内, 以碳纳米管 (MWCNTs) 为载体制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 催化剂都能有效催化降解 MB, 最佳 pH 值为 3.5。

2) 过氧化氢的初始浓度越高, 反应速率越快, 但在本实验条件下, 达到 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, MB 降解率最高, 随着 H_2O_2 的增加, MB 降解率略有下降。

3) 当反应温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ 催化剂对 $0.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ MB 染料降解的最佳条件为: pH=3.5, 催化剂用量为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2O_2 浓度为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4) 催化剂重复使用后仍然具有较好的催化活性, 说明 Fe_3O_4 在 MWCNTs 表面负载比较牢固, 催化剂具有良好的反复使用性能。

责任作者简介: 文湘华, 女, 教授, 博士生导师, 主要从事水污染控制理论与技术、高效微生物及其酶、高效生物反应器、微生物群落结构等研究。E-mail: xhwen@tsinghua.edu.cn.

参考文献 (References):

- Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, *et al.* 1988. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in Aqueous Solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 17(2): 513-886
- Chen J X, Zhu L Z. 2006. Catalytic degradation of Orange II by UV-Fenton with hydroxyl-Fe-pillared bentonite in water [J]. *Chemosphere*, 65(7): 1249-1255
- Cheng M M, Ma W H, Li J, *et al.* 2004. Visible-light-assisted degradation of dye pollutants over Fe(III)-loaded resin in the presence of H_2O_2 at neutral pH values[J]. *Environmental Science & Technology*, 38(5): 1569-1575
- Deng J H, Wen X H, Wang Q L. 2012. Solvothermal in situ synthesis of Fe_3O_4 -multi-walled carbon nanotubes with enhanced heterogeneous Fenton-like activity [J]. *Materials Research Bulletin*, 47(11): 3369-3376
- Dhananjeyan M R, Mielczarski E, Thampi K R, *et al.* 2001. Photodynamics and surface characterization of TiO_2 and Fe_2O_3 photocatalysts immobilized on modified polyethylene films[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(48): 12046-12055
- Feng J, Hu X, Yue P L. 2004. Novel bentonite clay-based Fe-nanocomposite as a heterogeneous catalyst for photo-Fenton discoloration and mineralization of Orange II [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(1): 269-275
- Fernandez J, Bandara J, Lopez A, *et al.* 1999. Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo dye (Orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes[J]. *Langmuir*, 15(1): 185-192
- Guedes A M F M, Madeira L M P, Boaventura R A R, *et al.* 2003. Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis [J]. *Water Research*, 37(13): 3061-3069
- Jiang J J, Bank J F, Scholes C P. 1993. Subsecond time-resolved spin trapping followed by stopped-flow EPR of Fenton reaction products [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 115(11): 4742-4746
- Juan J C, Jiang Y J, Meng X J, *et al.* 2007. Supported zirconium sulfate on carbon nanotubes as water-tolerant solid acid catalyst [J]. *Materials Research Bulletin*, 42(7): 1278-1285
- Kim H J, Phenrat T, Tilton R D, *et al.* 2012. Effect of kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nanoparticles in heterogeneous porous media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 370(1): 1-10
- Lei L C, Hao X L, Zhang X W, *et al.* 2007. Wastewater treatment using a heterogeneous magnetite (Fe_3O_4) non-thermal plasma process[J]. *Plasma Processes and Polymers*, 4(4): 455-462
- Martínez F, Calleja G, Melero J A, *et al.* 2005. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst[J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 60(3/4): 181-190
- Muthukumari B, Selvam K, Muthuvel I, *et al.* 2009. Photoassisted hetero-Fenton mineralisation of azo dyes by Fe(II)- Al_2O_3 catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 153(1/3): 9-15
- Parra S, Nadtotechenko V, Albers P, *et al.* 2004. Discoloration of azo-dyes at biocompatible pH-values through an Fe-histidine complex immobilized on nafion via Fenton-like processes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(14): 4439-4448
- Planeix J M, Coustel N, Coq B, *et al.* 1994. Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 116(17): 7935-7936
- Ramirez J H, Maldonado-Hódar F J, Pérez-Cadenas A F, *et al.* 2007. Azo-dye orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts [J]. *Applied Catalysis (B: Environmental)*, 75(3/4): 312-323
- Si Y B, Fang G D, Zhou J, *et al.* 2010. Reductive transformation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by nanoscale and microscale Fe_3O_4 particles[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 45(3): 233-241
- Wu Y Y, Zhou S Q, Qin F H, *et al.* 2010. Modeling the oxidation kinetics of Fenton's process on the degradation of humic acid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1/3): 533-539
- Yang S J, He H P, Wu D Q, *et al.* 2009. Degradation of methylene blue by heterogeneous fenton reaction using titanomagnetite at neutral pH values: Process and affecting factors [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(22): 9915-9921
- Yu J G, Ma T T, Liu S W. 2011. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(8): 3491-3501
- 赵超, 姜利荣, 黄应平. 2007. Fenton 及 Photo-Fenton 非均相体系降解有机污染物的研究进展[J]. *分析科学学报*, 23(3): 355-360
- Zhao Y P, Hu J Y, Jin W. 2008. Transformation of oxidation products and reduction of estrogenic activity of 17β -estradiol by a heterogeneous photo-Fenton reaction [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(14): 5277-5284