

MOF(Fe) 材料用于光-芬顿 催化降解酸性大红 3R 废水

岳琳¹, 张迎², 徐东升², 李再兴^{1*}, 廉静¹, 罗晓¹

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北省污染防治生物技术实验室, 河北石家庄 050018;
2. 河北科技大学建筑工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要:利用水热法制备了新型金属有机骨架 MOF(Fe) 作为光-芬顿催化剂, 通过 XRD、TEM、FTIR 和 BET 对催化剂进行表征。利用光-芬顿体系下对酸性大红 3R (AR3R) 的催化降解效果来评价 MOF(Fe) 的催化活性, 考察了 AR3R 初始质量浓度、pH、MOF(Fe) 的质量以及 H₂O₂ 的用量对 AR3R 催化降解性能的影响。结果表明, 在可见光下, AR3R 初始质量浓度为 200 mg/L、pH 为 3.0、H₂O₂ 的用量为 0.4 mL、MOF(Fe) 的质量为 0.20 g 时, 经过 45 min 反应后 AR3R 降解率为 100%。通过捕获剂实验确定·OH、·O₂ 和 h⁺ 在反应体系中均起着重要作用。重复利用实验表明, MOF(Fe) 具有较高的稳定性。

关键词: MOF(Fe); 光-芬顿; AR3R 废水; 降解

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)09-0119-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.09.026

Degradation of acidic red 3R wastewater by a new photo-Fenton system using MOF(Fe) as catalyst

YUE Lin¹, ZHANG Ying², XU Dong-sheng², LI Zai-xing^{1*}, LIAN Jing¹, LUO Xiao¹

(1. Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;
2. School of Civil Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: A new metal-organic framework MOF(Fe), as a photo-Fenton catalyst, is prepared by hydrothermal method, and is characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FTIR) and specific surface area (BET). The catalytic activity of prepared MOF(Fe) is evaluated through catalytic degradation of acidic red 3R (AR3R) under photo-Fenton system. The effects of catalyst dosage, H₂O₂ amount and water quality conditions (initial concentration of AR3R and pH) are investigated for AR3R degradation. The results show that under visible light, the degradation rate of AR3R has reached 100% after 45 min of reaction when the initial concentration of AR3R is 200 mg·L⁻¹, the pH value is 3.0, the dosage amount of H₂O₂ is 0.4 mL, and the dosage of MOF(Fe) is 0.20 g. Further scavenging experimental results reveal that the hole, ·O₂ and the ·OH all play a crucial role in the reaction process. The reuse experiments verify that MOF(Fe) has a high stability.

Key words: MOF(Fe); photo-Fenton; AR3R wastewater; degradation

芬顿法是处理高浓度难降解工业有机废水的一种有效方法, 因其反应迅速、反应温度和压力条件温和等特点而成为当今国内外水处理研究领域的热点^[1]。但是传统的芬顿法具有 pH 适应范围窄、H₂O₂ 利用率低、后续除铁盐困难等缺点, 因此, 高效、无污染的新催化剂是改良芬顿法的重要研究方向之一^[2-3]。另外, 将光催化和芬顿催化相结合, 不仅能够提高光催化剂光致激发电子利用效率, 提高光催化效率, 还能够拓宽芬顿反应 pH 可适范围^[3]。在新型催化剂中, 金属有机骨架 (Metal-Organic Framework, MOFs) 材料逐渐发展起来, 其是由金属

离子和有机骨架通过配位键构筑的一类配位聚合物, 具有较高的孔径、较大的比表面积、可调谐的活性位点和可功能化的有机骨架等独特的理化性质^[4]。MOFs 最大的优点是合成步骤简单, 可以通过设计调谐不同的金属离子和有机骨架来合成具有不同理化性质的 MOFs 材料^[5]。但是传统的 MOFs 材料由于在水介质中不稳定从而限制了其在水体修复中的应用^[6]。因此, 笔者旨在制备新型高效、可回收利用的 MOF(Fe) 材料用于光-芬顿反应降解难降解有机污染物。在难降解的有机废水中, 偶氮类染料废水具有色度高、成分复杂、化学性质稳定等特

收稿日期: 2018-12-14; 修回日期: 2019-07-14

基金项目: 天津市水质科学与技术重点实验室开放研究基金资助项目 (TJKLAST-ZD-2016-02)

作者简介: 岳琳 (1980-), 女, 博士, 副教授, 主要从事水污染控制工程方向的研究, yuelintj@126.com; 李再兴 (1972-), 男, 博士, 教授, 主要从事水污染控制工程方向的研究, 通讯联系人, li_zaixing@163.com。

点,能够致癌、致畸、致突变,对人类身体健康和生态平衡造成极大破坏^[7]。

因此,笔者以 Fe^{3+} 为金属中心,对苯二甲酸为有机配体,利用水热法合成出了一种水稳定性较高的金属有机骨架 MOF(Fe) 催化剂,并与 H_2O_2 在模拟可见光的照射下催化降解 AR3R 染料废水。探究了 MOF(Fe) 为催化剂光-芬顿法降解 AR3R 的可行性,考察了 AR3R 初始质量浓度、初始 pH、MOF(Fe) 的质量和 H_2O_2 用量对 AR3R 去除率的影响,并通过添加捕获剂来探究该系统的降解机理。

1 材料与方法

1.1 实验材料

三氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、*N,N*-二甲基甲酰胺 ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、氢氧化钠 (NaOH),天津市永大化学试剂有限公司生产;AR3R,北斗化工有限公司生产;对苯二甲酸,山东西亚化学股份有限公司生产;去离子水,自制。所有试剂均为分析纯。

1.2 试验方法

1.2.1 MOF(Fe) 的制备

将 1.622 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.997 g 对苯二甲酸依次溶于 95 mL 的 *N,N*-二甲基甲酰胺中,持续搅拌直至得到黄色澄清溶液。将该澄清溶液转移到 100 mL 带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热合成釜中,150℃ 水热反应 10 h 后自然冷却到室温。混合物过滤得到砖红色的固体,用去离子水和无水乙醇交替离心洗涤 3 次后在 105℃ 下烘干研磨得到粉末状的 MOF(Fe) 材料。

1.2.2 MOF(Fe) 的表征

利用日本 JEOL 生产的 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜 (TEM) 对催化剂的形态结构进行表征,加速电压为 80~200 kV;利用日本 Rigaku 生产的 D/max-2500 型 X 射线衍射仪对样品进行测定,其中 X 射线源为 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,扫描范围为 5~100°;利用傅里叶红外吸收光谱 FT-IR 650 检测样品的晶型结构和组成;利用美国 Quantachrome 公司生产的 ASIQM000100-6 型比表面积及孔隙度分析仪器测试催化剂比表面积和孔结构,比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算,孔径大小及分布采用 Barrett-Joyner-Hallender (BJH) 脱附模型进行计算。

1.2.3 MOF(Fe) 光-芬顿催化性能评价

光-芬顿催化降解实验在光化学反应器 (GEL-LAB500) 中进行,光反应光源为加了紫外滤光片的氙灯 (波长 400~800 nm)。配制一定质量浓度的 AR3R 溶液 30 mL 加入石英玻璃管中,加入一定量吸附饱和后的催化剂和 H_2O_2 溶液,用 5% 的稀盐酸及 5% 的 NaOH 溶液调节体系的 pH。在光照条件下持续搅拌,每隔 15 min 取 2 mL 溶液,离心过滤,在 507 nm 的最大吸收波长下,通过 Vis-7220 型可见-紫外分光光度计测定水样吸光度,计算 AR3R 降解率 (η):

$$\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为 AR3R 的降解率; C_0 为 AR3R 的初始浓度; C_t 为 t 时刻 AR3R 的浓度。

1.3 催化剂的稳定性

在优化的催化条件下,将使用后的催化剂离心分离,60℃ 下干燥后进行重复循环使用,每次的反应时间为 120 min,测定 AR3R 的去除率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

MOF(Fe) 的表征结果如图 1 所示。

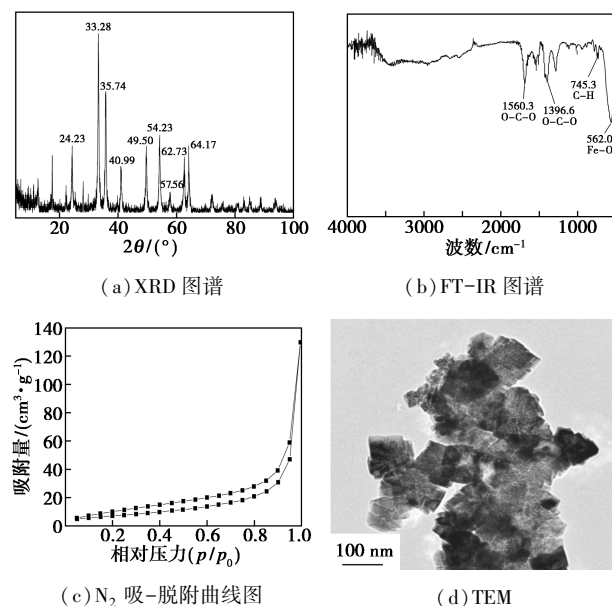


图 1 MOF(Fe) 的表征

由图 1(a) 可以看出,在 24.23、33.28、35.74、40.99、49.80、62.73° 和 64.17° 处出现 7 个明显的尖锐衍射峰,表明 MOF(Fe) 结晶状况良好,对应的晶面分别为 (012)、(104)、(110)、(113)、(024)、(214) 和 (300) (JCPDS, NO. 24-0072)。所对应的

铁相是 MOF(Fe) 中的三价铁。

由图 1(b) 可以看出, 562.0 cm^{-1} 处为 Fe—O 伸缩振动峰, 745.3 cm^{-1} 处为苯环上的 C—H 的伸缩振动峰, 1396.6 cm^{-1} 和 1560.3 cm^{-1} 处为 O—C—O 的伸缩振动峰。表明实验所制备的 MOFs 材料存在对苯二甲酸阴离子^[8]。

由图 1(c) 可以看出, 吸-脱附呈典型的 IV 型曲线, 表明催化剂存在介孔结构。MOF(Fe) 纳米颗粒的比表面积及孔容、孔径大小如表 1 所示。

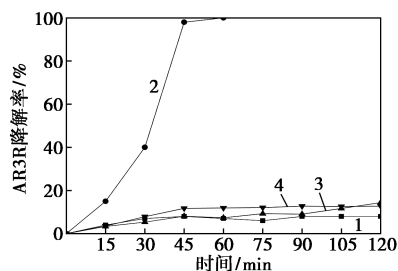
表 1 MOF(Fe) 的比表面积, 孔容和孔径

比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm
26.710	0.808	3.056

由图 1(d) 可以看出, MOF(Fe) 具有明显的有序的立方体结构, 其粒径在 200 nm 左右。

2.2 不同反应体系对照

光-芬顿体系中可能叠加了光照、 H_2O_2 、催化剂三者之间的交互作用^[9]。为了探索光-芬顿反应催化降解 AR3R 的作用效果, 对不同的反应体系进行了对照试验, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在光照+ H_2O_2 、光照+催化剂和催化剂+ H_2O_2 这 3 个反应体系中, 经过 120 min 反应后, AR3R 的去除率均不超过 15.0%。在光照+催化剂+ H_2O_2 反应体系中 AR3R 浓度衰减的速率显著增加, 仅经过 60 min 的反应 AR3R 的降解率就达到了 100%。表明光照、 H_2O_2 、催化剂三者体系的反应中缺一不可。这是因为在光照+催化剂+ H_2O_2 的反应体系中不但 MOF(Fe) 在可见光下光催化产生了活性基团, 而且 MOF(Fe) 诱导 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 两者的协同效应大大提高了对 AR3R 的氧化降解。由此充分证实了光催化与类芬顿体系的存在, 以及两者的协同作用可进一步提高体系对 AR3R 的降解效果。

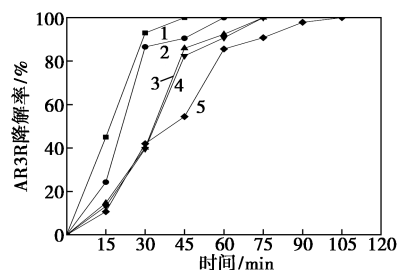


1—光照+ H_2O_2 ; 2—光照+ H_2O_2 +催化剂;
3— H_2O_2 +催化剂; 4—光照+催化剂

图 2 不同反应体系实验对照

2.3 AR3R 初始质量浓度的影响

AR3R 的初始质量浓度对降解率的影响如图 3 所示。由图 3 可以看出, 光-芬顿反应对 AR3R 的降解效果随着 AR3R 初始质量浓度的升高而降低。当 AR3R 的初始质量浓度为 200 mg/L 时, 反应 45 min 后降解率就达到了 100%。初始质量浓度逐渐增大到 600 mg/L 时, 反应 45 min 后降解率仅达到 54.5%。这是由于当 AR3R 质量浓度较高时, 溶液中的 AR3R 吸收了大量的光, 从而减少了 MOF(Fe) 对光的吸收。另外, 由于光穿透的掩蔽效应, 降解率随着光照强度的降低而降低^[10]。催化剂表面可吸附反应物的活性位数也是有限的, 随着初始质量浓度的提高, 吸附的 AR3R 分子数会随之增加, 从而减少了产生 $\cdot\text{OH}$ 的活性位点, 降低了 AR3R 分子与活性基团的碰撞和反应几率, 造成了 AR3R 去除效果的降低^[11]。



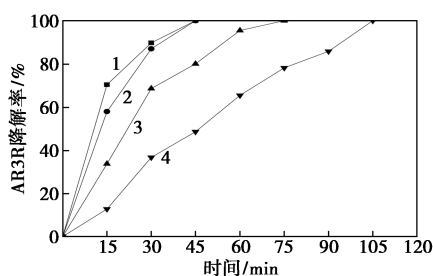
1—200 mg/L; 2—300 mg/L; 3—400 mg/L;
4—500 mg/L; 5—600 mg/L

图 3 不同 AR3R 初始质量浓度对 AR3R 降解率的影响

2.4 AR3R 初始 pH 的影响

溶液的 pH 决定了催化剂的表面电荷、有机污染物的状态以及 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 因此溶液 pH 变化对催化反应有很大影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 在光-芬顿反应体系中, AR3R 降解效果随着溶液初始 pH 的升高而下降。当 pH 为 3.0 时, 反应 45 min 后 AR3R 的降解率就达到了 100%, pH 继续升高, AR3R 的降解率逐渐降低。当 pH 升高到 9.0 时, 反应 45 min 后降解率仅达到 48.5%。这是因为 AR3R 是含有巯基的阴离子染料。而 MOF(Fe) 在酸性条件下表面带正电荷, 在碱性条件下表面带负电荷^[12]。在较低 pH 下由于静电相互作用的影响使得 AR3R 阴离子染料被吸附到 MOF(Fe) 的表面。随着 pH 的增加 MOF(Fe) 表面逐渐带负电荷, 静电相互作用逐渐减弱; 另外, 随着 pH 的增加, 溶液中的 OH^- 的浓度也随之增加, 使得 H_2O_2 更

容易被直接分解为 H_2O 和 O_2 , 不利于 $\cdot OH$ 的产生。使得 AR3R 的降解率降低^[13]。

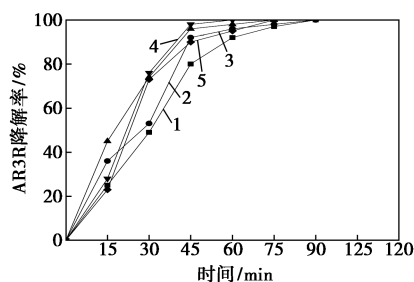


1—pH=3.0; 2—pH=5.0; 3—pH=7.0; 4—pH=9.0

图 4 pH 对 AR3R 降解率的影响

2.5 催化剂质量的影响

MOF(Fe) 质量对 AR3R 的降解实验结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着催化剂质量的逐渐增多, AR3R 的降解率出现先增加再降低的趋势。这是因为当 MOF(Fe) 质量低于 0.20 g 时, 随着 MOF(Fe) 质量的增加, 光-芬顿反应下产生的活性基团越多, 则氧化降解 AR3R 的效率越高^[14]。MOF(Fe) 质量为 0.20 g 时, 反应 45 min 后降解率达 100%; 而当 MOF(Fe) 质量大于 0.20 g 时, 其降解率却有所下降。这主要是因为当催化剂质量过多, 使得 MOF(Fe) 粉体分散不均匀, 极易聚集, 从而降低了 AR3R 分子与催化剂表面活性位点的接触, 使得光生电子-空穴对的数量以及 $\cdot OH$ 减少, 降解率随之下降^[15]。另外, 随着催化剂质量的逐渐增加, 溶液的浊度逐渐增加, 阻碍了其自身对可见光的吸收利用, 造成 AR3R 去除率的降低。



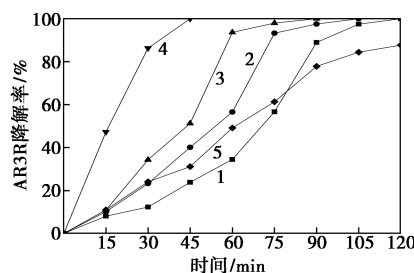
1—0.05 g; 2—0.10 g; 3—0.15 g; 4—0.20 g; 5—0.25 g

图 5 MOF(Fe) 质量对 AR3R 的降解率的影响

2.6 H_2O_2 浓度的影响

H_2O_2 是反应体系中 $\cdot OH$ 的重要来源, 因此 H_2O_2 用量直接影响到 $\cdot OH$ 产生量的多少。 H_2O_2 用量对 AR3R 降解率的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出, 当 H_2O_2 用量为 0.1 mL 时, 反应 45 min 后, 降解率只有 23.8%; 当 H_2O_2 用量增加到 0.4 mL 时,

反应 45 min 后降解率达到了 100%。这是因为随着 H_2O_2 用量的增加, 更多的 H_2O_2 吸附在催化剂表面, 进而产生了更多的 $\cdot OH$, 因此 AR3R 去除率明显提高^[16]。但当 H_2O_2 用量继续增加, AR3R 去除率反而降低。这是因为过多的 H_2O_2 可与目标污染物相竞争占据活性位点并与溶液中的 $\cdot OH$ 结合, 从而消耗掉一部分 $\cdot OH$, 生成氧化能力较低的 $\cdot H_2O$, 降低了 AR3R 的降解率^[17-18]。

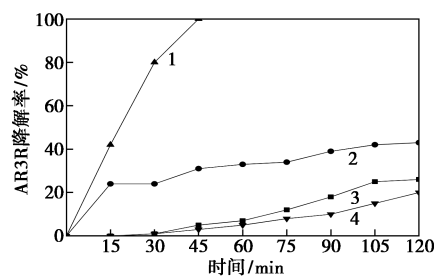


1—0.1 mL; 2—0.2 mL; 3—0.3 mL; 4—0.4 mL; 5—0.5 mL

图 6 H_2O_2 用量对 AR3R 降解率的影响

2.7 捕获剂实验分析

为了进一步研究体系的反应机理, 在 MOF(Fe) 作用的光-芬顿系统中, 分别加入异丙醇(IPA)、对苯醌(BNQ)和 KI, 分别捕获反应过程中产生的羟基自由基($\cdot OH$)、超氧自由基($\cdot O_2$)和空穴(h^+), 不同捕获剂对 MOF(Fe) 降解有机物性能的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出, 在添加 IPA 的光-芬顿体系里, 45 min 后降解率为 31.0%; 而在添加 BNQ 的反应体系中, 45 min 后 AR3R 的降解率仅为 5.0%; 添加 KI 的反应体系中 45 min 后 AR3R 的降解率仅为 3.1%。说明在整个反应体系中 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2$ 和 h^+ 均影响着有机污染物的降解, 其中 $\cdot O_2$ 和 h^+ 的作用较大。



1—不加捕获剂; 2—IPA; 3—BNQ; 4—KI

图 7 不同捕获剂对 MOF(Fe) 降解有机物性能的影响

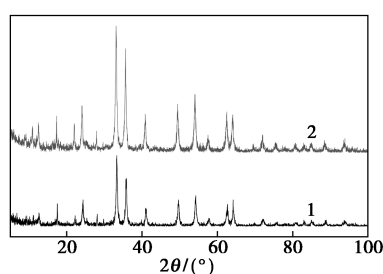
2.8 稳定性实验

将优化条件下制备的催化剂在相同的实验条件下进行连续重复实验, 对 AR3R 的降解情况如表 2

所示。由表2中可以看出,MOF(Fe)在循环实验中表现出良好的脱色性能,循环使用6次后,MOF(Fe)对AR3R溶液的降解率依旧保持在90%以上。反应前后MOF(Fe)的XRD谱图如图8所示。由图8可以看出,反应前后MOF(Fe)的结构没有发生明显的变化,表明催化剂在光-芬顿体系中具有较好的稳定性,可以回收后重复利用。

表2 重复利用

循环次数	1	2	3	4	5	6
降解率/%	100	99.8	99.5	98.1	95.3	90.5



1—反应前;2—反应后

图8 MOF(Fe)重复利用对AR3R降解率的影响

3 结论

MOF(Fe)在光-芬顿体系中具有良好催化效果,可见光、 H_2O_2 和MOF(Fe)的协同作用大大增强了AR3R的降解率,在 H_2O_2 用量为0.4 mL、MOF(Fe)质量为0.20 g、反应初始pH为3.0的实验条件下,AR3R具有更好的去除率,经过45 min反应后AR3R降解率为100%。通过捕获剂实验表明,在反应过程中产生的 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2$ 和 h^+ 均起重要的作用。而且催化剂具有很好的重复使用性能及稳定性,重复使用6次后AR3R去除率仍达到90%以上。说明MOF(Fe)在光-芬顿催化降解有机污染物废水方面有较大的应用潜力。

参考文献

[1] Férey G, Millange F, Morcrette M, *et al.* Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 46(18): 3259-3263.

[2] Liu W, Qian J, Wang K, *et al.* Magnetically separable Fe_3O_4 nanoparticles-decorated reduced graphene oxide nanocomposite for catalytic wet hydrogen peroxide oxidation[J]. *Journal of Inorganic & Organometallic Polymers & Materials*, 2013, 23(4): 907-916.

[3] 龚斌, 银玉容, 何其, 等. 纳米 $\alpha-Fe_2O_3/H_2O_2$ 异相 Fenton 催化降解酸性橙 7[J]. *精细化工*, 2016, 33(7): 825-831.

[4] Qiu J, Yi F, Zhang X, *et al.* Acid-promoted synthesis of UiO-66 for highly selective adsorption of anionic dyes: Adsorption performance and mechanisms[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 499: 151-158.

[5] McDonald T M, Lee W R, Mason J A, *et al.* Capture of carbon Dioxide from air and flue gas in the alkylamine-appended metal-organic framework mmen- $Mg_2(dobpdc)$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(16): 7056-7065.

[6] 姜秀榕, 林梦冰, 王怡承, 等. $\alpha-Fe_2O_3$ 催化剂的制备及其对偶氮染料刚果红的紫外光催化降解性能研究[J]. *井冈山大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(2): 33-37.

[7] 李兴发. 新型铁基双金属类芬顿催化剂的研制及在染料去除上的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.

[8] 谢建新, 陈文静, 吴云英, 等. MIL-53(Fe) 金属有机骨架材料对刚果红的高效吸附[J]. *工业水处理*, 2017, 37(1): 27-30.

[9] 郑思灿, 陈天虎, 刘海波, 等. 光助芬顿反应催化降解气体中甲苯[J]. *环境科学*, 2015, 36(10): 3590-3595.

[10] Zhou K, Hu X Y, Chen B Y, *et al.* Synthesized $TiO_2/ZSM-5$ composites used for the photocatalytic degradation of azo dye: Intermediates, reaction pathway, mechanism and bio-toxicity [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 383: 300-309.

[11] 俞幼萍, 高品, 刘保江, 等. 新型光-类芬顿催化剂纳米 $FeVO_4$ 的制备及其对盐酸四环素的降解性能[J]. *环境工程学报*, 2017, 11(1): 401-407.

[12] Zhou F, Yan C, Liang T, *et al.* Photocatalytic degradation of orange G using sepiolite- TiO_2 nanocomposites: Optimization of physico-chemical parameters and kinetics studies[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 183: 231-239.

[13] 付军, 余艳鸽, 赵昱东, 等. 模拟日光-非均相 Fenton 光催化降解喹啉[J]. *环境化学*, 2017, 36(05): 1072-1082.

[14] Nasirian M, Mehrvar M. Photocatalytic degradation of aqueous Methyl Orange using nitrogen-doped TiO_2 photocatalyst prepared by novel method of ultraviolet-assisted thermal synthesis[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 66(4): 81-93.

[15] Zhu P, Sheng N, Liu G, *et al.* Two Keggin polyoxometalate-based hybrid compounds with different helix; Syntheses, structure and catalytic activities[J]. *Polyhedron*, 2017, 131: 52-58.

[16] 李唯璐, 彭冠涵. 非均相 UV/Fenton 催化剂体系降解活性艳红染料废水的试验研究[J]. *辽宁化工*, 2018, (5): 385-387.

[17] Variava M F, Church T L, Harris A T. Magnetically recoverable Fe_xO_y -MWNT Fenton's catalysts that show enhanced activity at neutral pH[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, (123-124): 200-207.

[18] Hou L, Wang L, Royer S, *et al.* Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 302: 458-467. ■