玻璃纤维负载 Fe_3O_4 催化膜光芬顿降解四环素的研究

吴 奥[1,2],王裕民[1,2],董正洪[3],高海燕[1,2],赵永男[1,2*]
(1.天津市先进纤维与储能技术重点实验室,天津 300387; 2.天津工业大学材料科学与工程学院,天津 300387; 3.天津中材工程研究中心有限公司,天津 300400)

摘要:采用溶剂热法制备了玻璃纤维负载 Fe_3O_4 纳米颗粒膜(FOGF)非均相光芬顿催化剂,利用XRD、SEM、EDX、TEM等对材料结构和形貌进行表征;在模拟太阳光辐照下,考查了pH、H_2O_2 用量、四环素初始质量浓度、FOGF质量对光芬顿降解四环素(TC)的影响,并进行了准一级动力学模拟。结果表明,在pH为6、H_2O_2 用量为0.3 mL、FOGF质量为0.2 g、四环素初始质量浓度为20 mg/L时,反应120 min后四环素降解率达到99.5%,速率常数达 4.57×10^{-2} min^{-1}。FOGF在高pH时也表现出较高活性,pH为8时反应120 min后降解率为88%。FOGF表现出良好的稳定性,经过6次四环素降解循环反应,催化活性和降解效率均无明显衰减。自由基捕获实验证明,·OH自由基和空穴 h^+ 是主要降解活性物质。

关键词:废水;纳米结构;降解;Fe_3O_4 纳米颗粒膜;四环素;光芬顿
中图分类号:X787 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2022)12-0120-08
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.023

Glassfiber supported Fe_3O_4 catalyst film for photo-Fenton degradation of tetracycline

WU Ao[1,2], *WANG Yu-min*[1,2], *DONG Zheng-hong*[3], *GAO Hai-yan*[1,2], *ZHAO Yong-nan*[1,2*]
(1.Tianjin Key Laboratory of Advanced Fiber and Energy Storage Technology, Tianjin 300387, China; 2.School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3.Tianjin Sinoma Engineering Research Center Co., Ltd., Tianjin 300400, China)

Abstract: Glassfiber supported Fe_3O_4 nanoparticle film (FOGF) is prepared as a heterogeneous photo-Fenton catalyst by solvothermal method, and characterized by means of XRD, SEM, EDX, and TEM. Influences of pH, H_2O_2 concentration, initial tetracycline concentration, and FOGF dosage on photo-Fenton degradation of tetracycline are evaluated under the irradiation of simulated sunlight, and first-order kinetic simulations are systematically investigated too. It is found that the degradation rate of tetracycline reaches 99.5% after 120 min, with a rate constant of 4.57×10^{-2} min^{-1} when pH=7, the dosage of H_2O_2 is 0.3 mL, the dosage of FOGF is 0.2 g, the initial concentration of tetracycline is 20 $mg\cdot L^{-1}$. FOGF also exhibits a high catalytic activity at a high pH value. The degradation rate of tetracycline achieves 88% within 2 hours at pH=8. FOGF shows an excellent catalytic stability. After having experienced for six cycles of tetracycline degradation, its catalytic activity and degrading efficiency have not obvious decay. It is confirmed through radicals trapping experiments that ·OH radicals and holes are the main active substances for degradation.

Key words: wastewater; nanostructure; degradation; Fe_3O_4 nanoparticle film; tetracycline; photo-Fenton reaction

四环素(TC)作为抑制细菌感染和疾病控制的常用抗生素,广泛应用于农业、医药及人类健康等方面[1-2]。由于其化学性质稳定和传统水处理技术有限,在地表水、地下水、土壤中经常能检测到高浓度的TC残留物[3]。这些TC残留物会使微生物产生抗药性,导致抗生素耐药细菌的滋生和传播[4-5]。同时,生产和使用过程产生的TC残留物严重干扰水生植物的光合作用和野生生物的代谢作用,导致生态环境平衡受到破坏[6-7]。环境中的TC残留物进一步传播至食物链和饮用水,对人类健康构成巨大威胁[8]。常用处理TC残留物的方法有吸附法、膜过滤法、生物降解法、高级氧化法(AOPs)[9-11]。吸附法虽然操作简易但是耗材昂贵且不易再生[12],生物法虽然成本低但是降解过程非常缓慢[13],2种方法的降解效率都不高,且伴生废弃吸附剂和污泥等固废[14]。AOPs具有氧化能力强、反应速度快、效率高、选择性低等优点,已成为颇具前景的水处理替代策略[15-16]。作为一种经典的AOPs,芬顿反应对

收稿日期:2021-12-13;**修回日期**:2022-10-08
基金项目:国家自然科学基金(21703152);天津市自然科学基金(17JCQNJC06100,18JCTPJC61200,18JCYBJC89100,19YFZCGX00690);天津工业大学市级大学生创新创业训练计划资助项目(202210058102)
作者简介:吴奥(2001-),男,本科生,研究方向为环境纳米材料,1241665253@qq.com;赵永男(1970-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为环境与能源纳米材料,通讯联系人,zhaoyn@263.net。

大多数有机污染物具有快速高效降解的技术优势[17-18]。然而,经典的 Fenton 反应要求强酸性反应条件、高浓度 H_2O_2,且存在催化剂回收困难、铁氧化物固废等问题,限制了其应用推广[19-20]。近年来,非均相 Fenton 反应克服了铁浸出和强酸反应条件而得到了广泛地关注[21-22]。Fe_3O_4 由于 Fe^{2+} 含量高、成本低、生态友好、独特的磁性和可见光驱动活性等优点,被大量用作非均相光芬顿催化材料[23-25]。尽管如此,Fe_3O_4 仍存在光生电子空穴对复合率高、易团聚、所需 H_2O_2 浓度高、粉体难回收等缺点[23]。而玻璃纤维具有高比表面积、良好的化学稳定性、柔韧性和透光性[26],作为载体可以克服 Fe_3O_4 的不足。因此,笔者以玻璃纤维为载体,通过溶剂热法制备了玻璃纤维负载 Fe_3O_4 薄膜的非均相芬顿催化剂,研究了其光芬顿降解四环素的催化性能及反应机理。

1　材料和方法

1.1　实验试剂

乙二醇、盐酸,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;六水合氯化铁($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)、盐酸四环素、叔丁醇、对苯醌、乙二胺四乙酸二钠,上海阿拉丁试剂有限公司生产;过氧化氢、异丙醇、无水乙醇,天津市风船化学试剂科技有限公司生产;氢氧化钠,天津市北方天医化学试剂厂生产;玻璃纤维、去离子水均为市售。所有试剂均为分析纯。

1.2　实验仪器

光化学反应器(CEL-G07103),北京中教金源科技有限公司生产;X 射线衍射仪(D8-DISCOVER),德国 Bruker 公司生产,Cu-Kα 射线,$\lambda = 0.154\ 06$ nm;冷场发射扫描电子显微镜(HitachiS-4800),日本 HITACHI 公司生产;高分辨透射电子显微镜(JEM-2100F),日本电子株式会社生产;紫外-可见分光光度计(Evolution201)、X 射线光电子能谱仪(K-alpha),美国 ThemoFisher 科技公司生产;多功能水质分析仪(MI-100),天津众创科普科技有限公司生产。

1.3　材料制备

采用溶剂热法制备玻璃纤维负载 Fe_3O_4 催化膜。依次用异丙醇、4 mol/L 盐酸、去离子水和无水乙醇超声清洗玻璃纤维,室温下干燥备用。称取 5 mmol $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶于 40 mL 乙二醇中,室温搅拌得澄清溶液,再加入 15 mmol NaOH,快速搅拌 0.5 h。将清洁的玻璃纤维与混合液置于 100 mL 反应釜中,密封后在 180℃反应 8 h,然后自然冷却至室温,取出玻璃纤维并用去离子水和无水乙醇超声清洗多次,60℃干燥 12 h 得到催化剂,命名为 FOGF。

1.4　光芬顿降解 TC 实验

以 300 W 氙灯模拟日光光源,利用光化学反应器进行四环素的光芬顿催化降解反应。在室温下称取 0.2 g FOGF 放入 50 mL 四环素溶液(20 mg/L)中,加入 0.3 mL H_2O_2。用 0.1 mol/L HCl 或 0.1 mol/L NaOH 溶液调节溶液的初始 pH,在 300 W 氙灯的照射下反应 120 min。反应过程中,每 20 min 取 4 mL 反应液,立刻测量吸光度。无特殊说明,FOGF 加入质量均为 0.2 g。保持其他条件不变,考察不同参数 pH、FOGF 质量、H_2O_2 浓度、初始 TC 质量浓度下的降解反应。

1.5　分析方法

采用分光光度法测定降解率。不同反应阶段取样后在 357 nm 波长测量样品的吸光度,降解率(D)的计算式为:

$$A_t/A_0 = C_t/C_0 \tag{1}$$

$$D = (C_0 - C_t)/C_0 \times 100\% \tag{2}$$

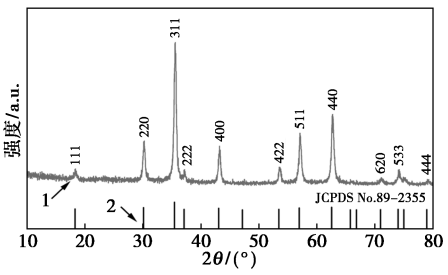
式中:D 为 t 时刻 TC 降解率;A_0 与 C_0 分别为初始吸光度值与浓度值;A_t 与 C_t 分别为 t 时刻的吸光度值与浓度值。

2　结果与讨论

2.1　FOGF 的表征

2.1.1　XRD 分析

利用 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,样品的衍射峰与反尖晶石结构 Fe_3O_4 的标准衍射峰(JCPDS No.89-2355)十分匹配,归属于 Fe_3O_4 的(111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440)和(533)晶面。样品具有较高的结晶度,宽化的衍射峰说明颗粒粒径较小。没有发现杂质的衍射,说明样品中只含有 Fe_3O_4 晶相。

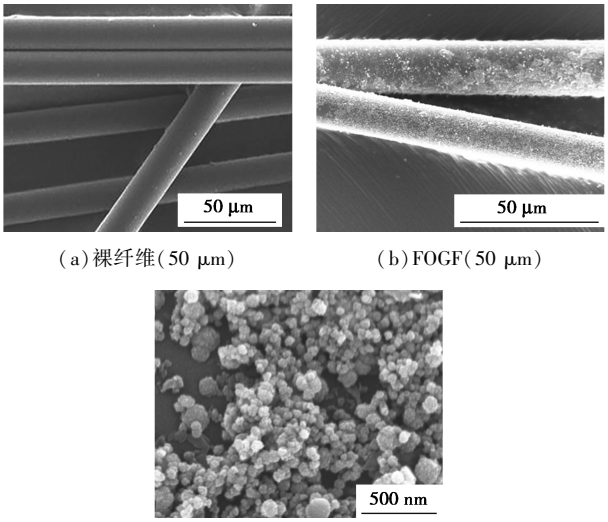


1—JCPDS No.89-2355;2—FOGF

图 1　FOGF 的 XRD 图

2.1.2 SEM 与 EDX 分析

裸纤维和 FOGF 的 SEM 图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,裸纤维表面光滑。从图 2(b)中可以看出,溶剂热反应后,玻璃纤维的表面较为均匀地负载了 Fe_3O_4 薄膜。从图 2(c)中可以看出,Fe_3O_4 薄膜由大量纳米颗粒堆积而成,颗粒之间存在大量缝隙,球形纳米粒子平均粒径为 104 nm。

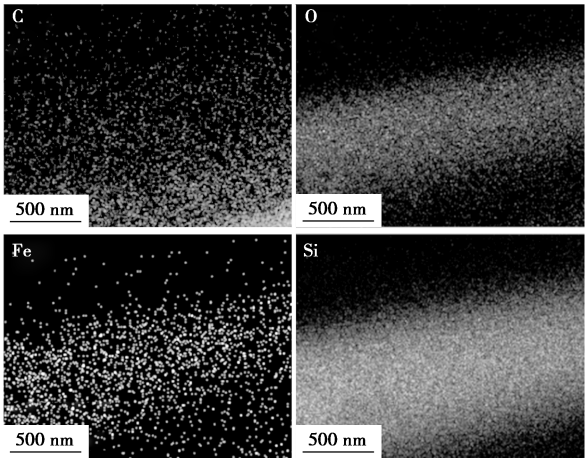


(a)裸纤维(50 μm) (b)FOGF(50 μm)

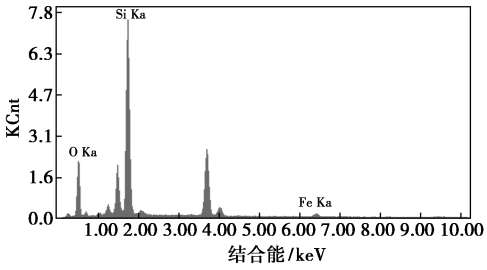
(c)FOGF(500 nm)

图 2 裸纤维和 FOGF 的 SEM 图

FOGF 的 EDX 图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,样品中存在 C、O、Fe、Si 4 种元素,C 元素源于导电碳胶带,Si 元素源于玻璃纤维基底,Fe 元素源自玻璃纤维表面负载的 Fe_3O_4 薄膜。



(a)FOGF 的 EDX 面扫图

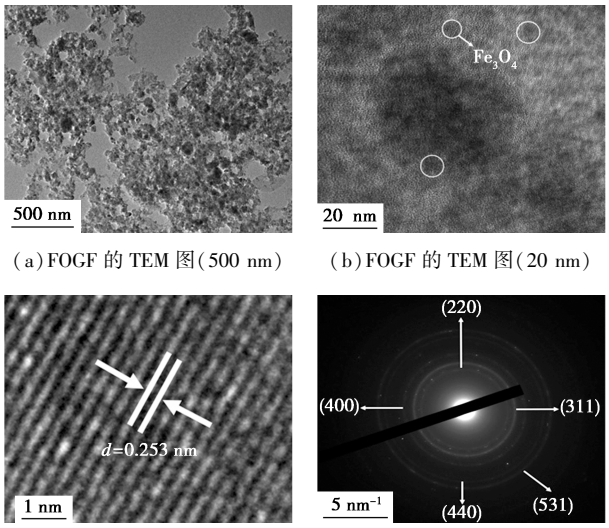


(b)FOGF 的 EDX 元素统计图

图 3 FOGF 的 EDX 图

2.1.3 TEM 分析

FOGF 的 TEM 图、HRTEM 图和 SAED 图如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,FOGF 中的 Fe_3O_4 薄膜由大量纳米颗粒组成。从图 4(b)中可以看出,纳米颗粒为二次颗粒,由大量纳米晶组成,纳米晶平均粒径为 6 nm。小尺寸的纳米球形颗粒具有高比表面积,催化过程可以暴露更多的活性位点。从图 4(c)中可以看出,HRTEM 图像显示了清晰的晶格条纹,表明 Fe_3O_4 纳米颗粒具有较高的结晶度,晶面间距为 0.253 nm,归属于 Fe_3O_4 的(331)晶面。从图 4(d)中可以看出,SAED 图显示了多晶衍射环,进一步说明纳米颗粒为二次颗粒,多晶衍射环可归属于 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(440)、(430)和(531)晶面。



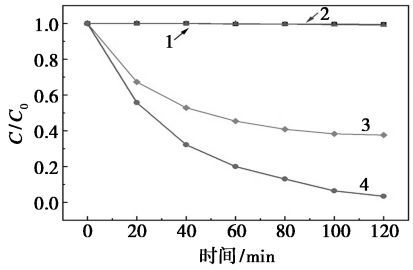
(a)FOGF 的 TEM 图(500 nm) (b)FOGF 的 TEM 图(20 nm)

(c)FOGF 的 HRTEM 图(1 nm) (d)FOGF 的 SAED 图

图 4 FOGF 的 TEM 图、HRTEM 图和 SAED 图

2.2 FOGF 对 TC 的光芬顿催化降解性能研究

不同条件下四环素的降解率-时间曲线如图 5 所示。初始 TC 质量浓度为 20 mg/L、pH = 7、H_2O_2 加入量为 0.3 mL。由图 5 可知,暗环境下,只添加 FOGF 以及 FOGF 与 H_2O_2 共存情况下,TC 质量浓度均无明显变化。光照条件下,只添加 FOGF 导致 TC 在 120 min 内降解率为 63.3%。FOGF 与 H_2O_2 共存情况下,光照 120 min 后四环素降解率达到 96.7%。结果表明,FOGF 对 TC 无明显吸附作用,但是可作为光催化剂降解 TC,但是降解速率较低。作为光芬顿催化剂,FOGF 加速了 H_2O_2 的光分解产生·OH,提高了氧化降解 TC 的反应效率。



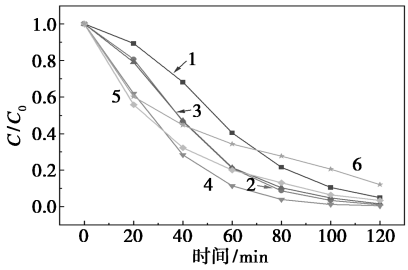
1—黑暗/FOGF;2—黑暗/FOGF/H_2O_2;3—光照/FOGF;
4—光照/FOGF/H_2O_2

图 5　不同条件下 TC 的降解率-时间曲线

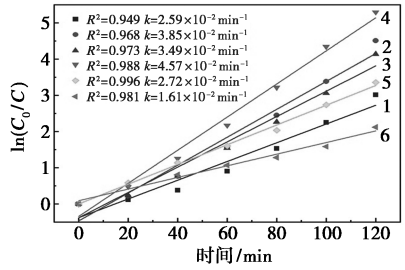
2.3　pH 对 FOGF 催化降解性能的影响

pH 是 Fenton 反应的重要参数之一。传统 Fenton 反应以 Fe^{2+}为催化剂,要求 pH 为 2~4 的强酸性条件,pH 过低,H^+对·OH 的清除作用增强,导致 Fenton 法的氧化能力降低[27-28]。由于 Fe^{2+}的稳定性与 pH 密切相关,当 pH>4 时,Fe^{2+}将被快速氧化为 Fe^{3+},并发生水解形成沉淀,导致 Fe^{2+}的催化能力降低。因此,传统 Fenton 工艺在高或低 pH 下均难以有效降解有机污染物[29-30]。虽然受催化剂的组成和结构、有机污染物的种类和浓度等因素的影响,反应体系的 pH 有所差异,但是各种改进型 Fenton 反应降解有机污染物均要求较苛刻的酸性条件[31-32]。而 FOGF 催化降解四环素的反应却表现出宽泛的 pH 相容性。

pH 对光芬顿降解四环素的影响如图 6 所示,初始 TC 质量浓度为 20 mg/L,H_2O_2 用量为 0.3 mL,FOGF 质量为 0.2 g。从图 6 中可以看出,pH 为 4~6 时的降解率高达 99.5%,pH=3 和 pH=7 时的降解率均高于 95%,说明在酸性和中性条件下,pH 对 FOGF 催化光芬顿降解四环素无显著影响。在 pH=8 的弱碱性条件下,TC 的降解率仍达到 88%。为了进一步量化 FOGF 催化氧化 TC 降解率变化,采用准一级动力学模型拟合,该动力学模型可表示为 $\ln(C_0/C_t)=kt+y$,其中 y 为常数,t 为反应时间(min),k 为表观速率常数,C_0 和 C_t 为 t 为 0 和 t 时的 TC 质量浓度。拟合数据如表 1 所示,所有相关系数 R^2 均大于 0.95,表明 TC 的降解反应遵循准一级动力学模型,且不受 pH 的影响。结果还表明,pH 为 6 时,光催化活性最高;pH 为 8 时,光催化活性最低。pH=8 的弱碱性条件会加速过氧化氢的分解,导致形成的强氧化性的羟基自由基的数量减少[33],表面 Fe^{2+}也易于被氧化为 Fe^{3+}及水解,降低催化剂的催化活性。所有 pH 条件下,溶液中均未出现颗粒或絮状沉淀物,说明 Fe_3O_4 纳米颗粒牢固地附着于玻璃纤维的表面,反应过程中也未发生 Fe^{3+}水解形成碱式铁氧化物沉淀,避免了传统 Fenton 反应的铁氧化物污泥的问题。中性和弱碱性条件下的高 TC 降解率可减少传统 Fenton 法的预酸化和后中和过程,简化 TC 光氧化降解工艺。



(a)降解率-时间曲线



(b)准一级动力学拟合曲线

1—pH=3;2—pH=4;3—pH=5;4—pH=6;5—pH=7;6—pH=8

图 6　不同初始 pH 下 TC 的降解率-时间曲线和准一级动力学拟合曲线

表 1　不同 pH 的 TC 降解的反应速率常数

pH	$K/(min^{-1})$	R^2
3	2.59×10^{-2}	0.950
4	3.85×10^{-2}	0.968
5	3.49×10^{-2}	0.973
6	4.57×10^{-2}	0.988
7	2.72×10^{-2}	0.996
8	1.61×10^{-2}	0.981

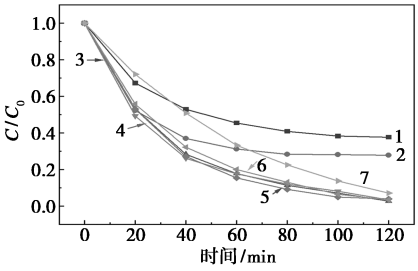
2.4　H_2O_2 用量对 FOGF 催化降解性能的影响

H_2O_2 用量对 FOGF 催化降解 TC 的影响如图 7 所示,初始 TC 质量浓度为 20 mg/L,pH=7,FOGF 质量为 0.2 g。由图 7 中可以看出,无 H_2O_2 时,在光催化的作用下,四环素降解率为 63.3%;当 H_2O_2 从 0.01 mL 增大到 1 mL,在光催化的作用下,溶液中生成的·OH 不断增多,四环素降解率从 72.2%增加到 96.5%。表观速率常数 k 也从 9.54×10^{-3} min^{-1}增加到 2.58×10^{-2} min^{-1}。H_2O_2 用量在 0.05~0.3 mL 时,TC 降解率和表观速率常数只有略微变化,这是因为在一定的 H_2O_2 用量下,·OH 和 H_2O_2 之间的反

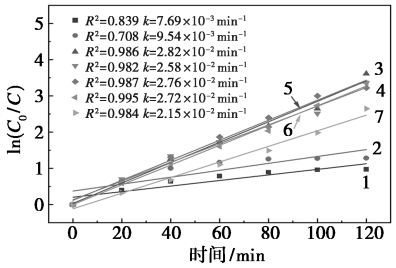
应速率常数恒定($k = 2.7\times10^{7}$ $M^{-1}\cdot s^{-1}$)[34]。当 H_2O_2 用量增大至 1 mL 时,表观速率常数虽然略微增大至 2.15×10^{-2} min^{-1},而 TC 降解率反而降低至 92.9%。这是因为 H_2O_2 用量高于临界值时,会发生·OH 清除反应,导致大量·OH 与 H_2O_2 反应而被消耗,并生成中间产物 HO_2·,中间产物 HO_2·的氧化活性低于·OH,由此导致四环素的降解率降低。反应方程式如下[35]:

$$H_2O_2 + \cdot OH \longrightarrow HO_2\cdot + H_2O \quad (3)$$

$$HO_2\cdot + \cdot OH \longrightarrow H_2O + O_2 \quad (4)$$



(a)降解率-时间曲线



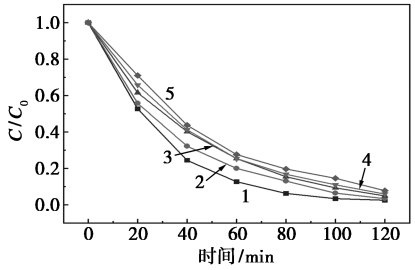
(b)准一级动力学拟合曲线

1—0 mL;2—0.01 mL;3—0.05 mL;4—0.1 mL;
5—0.2 mL;6—0.3 mL;7—1 mL

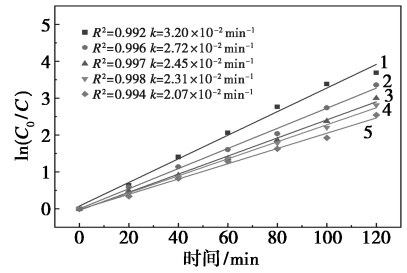
图 7 不同 H_2O_2 用量下 TC 降解率-时间曲线和准一级动力学拟合曲线(b)

2.5 初始四环素质量浓度对 FOGF 催化降解性能的影响

在 pH=7、FOGF 质量为 0.2 g 和 H_2O_2 用量为 0.3 mL 的条件下,考察了 TC 质量浓度对 FOGF 的催化降解性能,结果如图 8 所示。从图 8(a)中可以看出,初始 TC 质量浓度为 10 mg/L 时,TC 降解率最大,120 min 的降解率达到 97.5%。随着 TC 质量浓度的增大,降解率逐渐降低,初始质量浓度为 50 mg/L 的降解率降低至 92.1%。从图 8(b)中可以看出,随着 TC 初始质量浓度由 10 mg/L 增大到 50 mg/L,表观速率常数从 3.2×10^{-3} min^{-1} 降低至 2.07×10^{-3} min^{-1},这是由于随着 TC 质量浓度的增大,大量的 TC 分子会吸附在催化剂表面,占据表面的光催化活性位点,降低了催化剂表面与 H_2O_2 的接触几率,使·OH 的浓度减小,四环素的降解速率降低[33,36]。但是,由于 FOGF 上的催化膜为纳米颗粒堆积而成,存在大量孔隙,有助于颗粒表面与溶液间的物质交换,增大 TC 初始质量浓度对催化降解率的影响较小。



(a)降解率-时间曲线



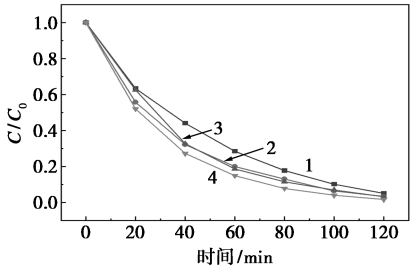
(b)准一级动力学拟合曲线

1—10 mg/L;2—20 mg/L;3—30 mg/L;4—40 mg/L;5—50 mg/L

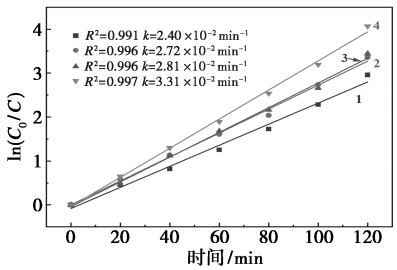
图 8 不同初始 TC 质量浓度下降解率-时间曲线和准一级动力学拟合曲线

2.6 FOGF 质量对 FOGF 催化降解性能的影响

在初始 TC 质量浓度为 20 mg/L、pH=7、H_2O_2 用量为 0.3 mL,考察了 FOGF 质量对 TC 的催化降解性能,结果如图 9 所示。从图 9(a)中可以看出,添加 0.1 g FOGF 时,四环素的降解率为 96.3%。随着催化剂质量的增大,0.2、0.3、0.5 g 的四环素的降解率逐渐提高至 96.5%、96.8%和 98.3%。从图 9(b)中可以看出,表观速率常数随着催化剂质量的增大逐渐由 2.40×10^{-2} min^{-1} 提高至 2.72×10^{-2}、2.81×10^{-2}、3.31×10^{-2} min^{-1}。这是由于 FOGF 质量的增大会显著提高 Fe^{2+}/Fe^{3+} 活性位点数量,TC 降解速率也会随之增加。



(a)降解率-时间曲线



(b)准一级动力学拟合曲线

1—0.1 g;2—0.2 g;3—0.3 g;4—0.5 g

图 9　不同 FOGF 质量下 TC 降解率-时间曲线和准一级动力学拟合曲线

2.7　FOGF 催化降解机理研究

FOGF 催化降解 TC 存在光催化和光芬顿氧化协同过程,为了明确反应机理,采用叔丁醇 TBA(·OH 捕获剂)、对苯醌 BQ(·O_2^-捕获剂)、EDTA-2Na(h^+捕获剂)进行了自由基捕获实验,结果如图 10 所示,由图 10(a)中可以看出,在不加入捕获剂时,TC 降解率为 99.5%;添加 BQ 的 TC 降解率为 96.7%,说明反应过程只产生极少量的·O_2^-参与氧化反应;添加 EDTA-2Na 的 TC 降解率达到 88.7%,说明光生空穴 h^+的光催化氧化发挥了重要作用;添加 TBA 的 TC 降解率为 81.2%,但是反应初期的降解率变化减缓,这是由于光催化导致 TBA 被同时降解,随着反应时间的延长,捕获剂 TBA 的减少使·OH 的浓度增大,反应后期的降解率变化增速。TBA 和 EDTA-2Na 共存下,TC 的降解率显著降低至 49.9%,进一步证实了光生空穴 h^+和·OH 同时被捕获,避免了 TBA 被光生空穴氧化降解,显著抑制了 TC 的氧化降解。3 种捕获剂共存时,TC 降解率仅为 24.5%。结果表明,FOGF 催化降解 TC 为·O_2^-、光生空穴 h^+和·OH 的多机制反应过程,·O_2^-自由基的作用较弱,主要的氧化物种为光生空穴 h^+与·OH 自由基,即光催化和光芬顿协同作用机制。由此得出 FOGF 催化降解 TC 的反应机制为[37]:

$$PC + h\nu \longrightarrow h^+ + e^- \quad (PC:photocatalyst) \tag{5}$$

$$H_2O + h^+ \longrightarrow \cdot OH + H^+ \tag{6}$$

$$H_2O_2 + h^+ \longrightarrow \cdot O_2^- + 2H^+ \tag{7}$$

$$O_2 + e^- \longrightarrow \cdot O_2^- \tag{8}$$

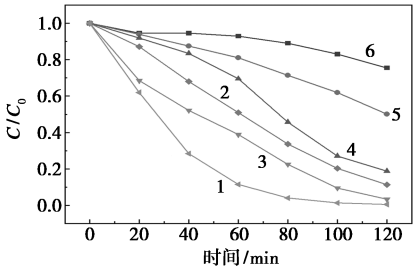
$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^- \tag{9}$$

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+ \tag{10}$$

$$HO_2\cdot + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \tag{11}$$

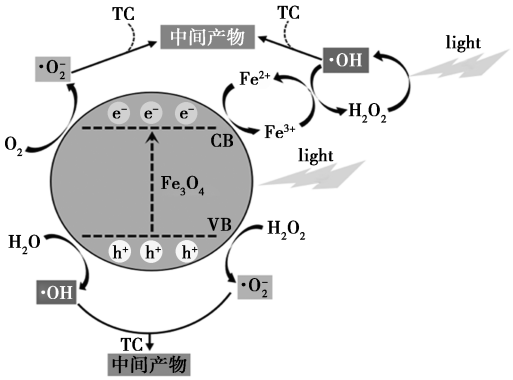
$$\cdot O_2^- + \cdot OH + h^+ + TC \longrightarrow \cdots CO_2 + H_2O \tag{12}$$

FOGF 在光照下产生光生电子 e^-和空穴 h^+,空穴会与 FOGF 表面的 H_2O 和 H_2O_2 反应生成·OH 自由基和·O_2^-自由基。同时,Fe_3O_4 中的 Fe^{2+}与 H_2O_2 发生类芬顿反应生成·OH 自由基。产生的 Fe^{3+}又能够继续与 H_2O_2 和 HO_2·自由基反应生成 Fe^{2+}和 O_2,产生的光电子 e^-又能将最后 O_2 还原成·O_2^-自由基。最终 TC 在空穴和·O_2^-、·OH 自由基的共同作用下被降解。



1—空白;2—EDTA;3—BQ;4—TBA;5—TBA/EDTA;6—TBA/BQ/EDTA

(a)TC 降解率-时间曲线

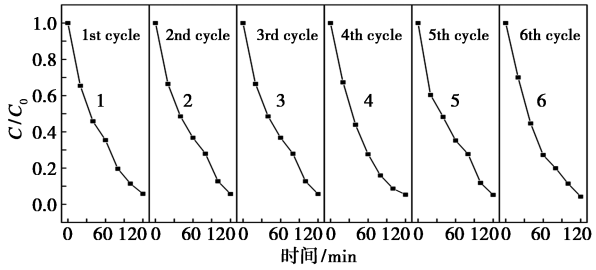


(b)催化机理图

图 10　不同捕获剂存在下 TC 降解率-时间曲线和催化机理图

2.8　FOGF 稳定性研究

催化寿命和稳定性是评价非均相催化剂的重要参数。用同一组纤维催化剂,以 120 min 为 1 个反应周期,在 pH=7、FOGF 质量为 0.2 g、H_2O_2 用量为 0.3 mL 的条件下,对 20 mg/L 四环素溶液进行多次催化降解反应。每次反应后将催化膜洗净烘干,然后在相同条件下对新配置的 TC 溶液进行降解,通过每次反应的降解率评价催化剂的催化稳定性,结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出,经过 6 次循环反应,FOGF 的光催化性能无明显衰减,四环素降解率维持在 94.2%以上,表现出良好的催化稳定性。反应过程中,溶液中均未见明显的颗粒物或絮状沉淀,进一步证明了 FOGF 上 Fe_3O_4 纳米颗粒的附着牢固性,且有效避免传统 Fenton 反应形成铁氧化物污泥的问题。



1—第 1 次;2—第 2 次;3—第 3 次;4—第 4 次;
5—第 5 次;6—第 6 次

图 11 FOGF 长周期催化活性图

3 结论

采用溶剂热法制备了玻璃纤维负载 Fe_3O_4 薄膜光芬顿催化剂,考察了其对降解四环素的催化性能,结果表明:

(1)Fe_3O_4 薄膜由多晶 Fe_3O_4 球形纳米颗粒堆积而成,纳米晶的平均粒径为 6 nm,分布较均匀。

(2)在 pH=7、催化剂质量为 0.2 g 和 H_2O_2 用量为 0.3 mL 的条件下,20 mg/L 的四环素溶液在 120 min 的降解率达 96.7%。不同于传统芬顿反应的强酸性条件,该催化膜在 pH=8 的弱碱性条件下仍表现出较高的催化活性,四环素的降解效率仍达到 88%。光生空穴 h^+ 与·OH 自由基在反应中是主要活性物质。

(3)该催化膜具有良好的催化稳定性,对四环素溶液进行 6 次降解后,催化剂的催化降解率无明显衰减。

(4)FOGF 催化剂不但可避免传统 Fenton 氧化的强酸性环境导致的酸污染问题,而且解决了铁氧化物污泥固废的问题。

参考文献

[1] 叶林静,安小英,姜韵婕,等.ZnO/CdS 复合光催化剂的制备及降解四环素类抗生素[J].化工进展,2015,34(11):3944-3950.

[2] Ahmadi M, Ramezani Motlagh H, Jaafarzadeh N, *et al*. Enhanced photocatalytic degradation of tetracycline and real pharmaceutical wastewater using MWCNT/TiO_2 nano-composite[J].Journal of Environmental Management,2017,186:55-63.

[3] Yu X N,Lu Z Y,Wu D,*et al*.Heteropolyacid-chitosan/TiO_2 composites for the degradation of tetracycline hydrochloride solution [J].Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis,2014,111(1):347-360.

[4] Yu J,Liu D F,Li K X.Influence of tetracycline on tetracycline-resistant heterotrophs and tet genes in activated sludge process[J].Current Microbiology,2015,70:415-422.

[5] Matos M,Pereira Ma,Parpot P,*et al*.Influence of tetracycline on the microbial community composition and activity of nitrifying biofilms[J].Chemosphere,2014,117:295-302.

[6] Sun H Y,Shi X,Mao J D,*et al*.Tetracycline sorption to coal and soil humic acids:An examination of humic structural heterogeneity [J].Environmental Toxicology and Chemistry,2010,29:1934-1942.

[7] Olusegun S J,Mohallemn D S.Comparative adsorption mechanism of doxycycline and Congo red using synthesized kaolinite supported $CoFe_2O_4$ nanoparticles [J].Environmental Pollution,2020,260:114019.

[8] Michael I,Rizzo L,Mcadrdell Cs,*et al*.Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment:A review[J].Water Research,2013,47(3):957-995.

[9] Wang N N,Zheng T,Zheng G S,*et al*.A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2016,4(1):762-787.

[10] Martins A C,Pezoti O,Cazetta A L,*et al*.Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells:Kinetic and equilibrium studies[J].Chemical Engineering Journal,2015,260:291-299.

[11] Ahmed M B,Zhou J L,Ngo H H,*et al*.Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater:Progress and challenges [J].Science of the Total Environment,2015,532:112-126.

[12] Ahmed M J.Adsorption of quinolone,tetracycline,and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons:Review[J].Environmental Toxicology and Pharmacology,2017,50:1-10.

[13] 曹丽丽,蒋善庆,凌泽玉,等.水热合成 Ag^+ 掺杂 $SrTiO_3$ 可见光催化降解四环素性能和机制[J].化工进展,2018,37(11):4500-4508.

[14] Zheng X G,Fu W D,Kang F Y,*et al*.Enhanced photo-Fenton degradation of tetracycline using TiO_2-coated α-Fe_2O_3 core-shell heterojunction[J].Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2018,68:14-23.

[15] Davididou K,Monteagudo J M,Chatzisymeon E,*et al*.Degradation and mineralization of antipyrine by UV-A LED photo-Fenton reaction intensified by ferrioxalate with addition of persulfate[J].Separation and Purification Technology,2017,172:227-235.

[16] Fiorenza R,Balsamo S A,Brundo M V,*et al*.CeO_2 for water remediation:Comparison of various advanced oxidation processes[J].Catalysts,2020,10(4):446.

[17] Rosalesa E,Meijide J,Taveres T,*et al*.Grapefruit peelings as a promising biosorbent for the removal of leather dyes and hexavalent chromium[J].Process Safety and Environmental Protection,2016,101:61-71.

[18] Lan H,Wang A,Liu R,*et al*.Heterogeneous photo-Fenton degradation of acid red B over Fe_2O_3 supported on activated carbon fiber [J].Journal of Hazardous Materials,2015,285:167-172.

[19] Qian X,Ren M,Zhu Y,*et al*.Visible light assisted heterogeneous fenton-like degradation of organic pollutant via α-FeOOH/mesoporous carbon composites[J].Environmental Science and Technology,2017,51(7):3993-4000.

[20] Liu Y Y,Zhao Y P,Jin W,*et al*.Enhanced catalytic degradation of methylene blue by alpha-Fe_2O_3/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions [J].Applied Catalysis B:Environmental,2017,206:642-652.

[21] Luo W,Zhu L,Wang N,*et al*.Efficient removal of organic pollutants

with magnetic Nanoscaled $BiFeO_3$ as a reusable heterogeneous fenton-like catalyst[J].Environmental Science and Technology,2010,44(5):1786-1791.

[22] Wang Y, Lin X, Shao Z, *et al*. Comparison of Fenton, UV-Fenton and nano-Fe_3O_4 catalyzed UV-Fenton in degradation of phloroglucinol under neutral and alkaline conditions: Role of complexation of Fe^{3+} with hydroxyl group in phloroglucinol [J]. Chemical Engineering Journal,2017,313:938-945.

[23] 高倩,张吉林,洪广言,等.不同形貌的 Fe_3O_4 微-纳米粒子的溶剂热合成[J].高等学校化学学报,2011,32(3):552-559.

[24] Zhang X,He M,Liu J H,*et al*.Fe_3O_4@C nanoparticles as high-performance Fenton-like catalyst for dye decoloration[J].Chinese Science Bulletin,2014,59(27):3406-3412.

[25] 邓景衡,文湘华,李佳喜.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,2014,34(6):1436-1442.

[26] Ren C,Peng H,Huang W,*et al*.Speciation of inorganic As(Ⅴ)/As(Ⅲ) in water and soil by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J].Fresenius Environmental Bulletin,2011,20(4):1069-1074.

[27] Hodaifa G,Rodriguez S,Gimenez J A,*et al*.Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction[J].Chemical Engineering Journal,2011,173(2):503-510.

[28] Hodaifag, Ochando-Pulido, Rodrigue-Vives, *et al*. Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process[J]. Chemical Engineering Journal, 2013,220:117-124.

[29] Edet U A,Ifflebuegu A O.Kinetics,isotherms,and thermodynamic modeling of the adsorption of phosphates from model wastewater using recycled brick waste[J].Processes,2020,8(6):665.

[30] Fan X Q,Hao H Y,Wang Y C,*et al*.Fenton-like degradation of nalidixic acid with Fe^{3+}/H_2O_2[J].Environmental Science and Pollution Research,2013,20(6):3649-3656.

[31] Wang Q,Tian S L,Ning P.Degradation mechanism of methylene blue in a heterogeneous fenton-like reaction catalyzed by ferrocene [J].Industrial and Engineering Chemistry Research,2014,53(2):643-649.

[32] Zhang X M,Ran X W,Xu Z R,*et al*.Epidemiological characteristics of lower extremity arterial disease in Chinese diabetes patients at high risk: A prospective, multicenter, cross-sectional study [J]. Journal of Diabetes and Its Complications,2018,32(2):150-156.

[33] 杨婷婷,陈星,陈长斌.$CeO_2/g-C_3N_4$ 光催化-芬顿高效降解盐酸强力霉素[J].环境工程学报,2021,15(8):2576-2587.

[34] Buxton G V,Greenstock C L,Helman W P,*et al*.Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution[J].Journal of Physical Chemical Reference Data,1988,17:513-886.

[35] Herney-Ramirez J, Vicente M A, Madeira L M. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010,98(1/2):10-26.

[36] Hadjiltaief H B,Zina M B,Galvez Maria Elena,*et al*.Influence of operational parametersin the heterogeneous photofenton discoloration of wastewaters in the presence of an ironpillared clay [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52(47):16656-16665.

[37] Georgi A,Schierz A,Trommler U,*et al*.Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range[J].Applied Catalysis B:Environmental,2007,72(1/2):26-36.■

(上接第 119 页)

[8] Lai C Y,Groth A,Gray S,*et al*.Nanocomposites for improved physical durability of porous PVDF membranes [J]. Membranes (Basel),2015,4:55-78.

[9] 李根,李国宇,李培礼,等.纳米 SiO_2 的表面改性及 SiO_2/WEPN 复合材料的制备与性能研究[J].现代化工,2021,41(9):173-177.

[10] Bet-moushoul E,Mansourpanah Y,Farhadi K,*et al*.TiO_2 nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes[J].Chemical Engineering Journal,2016,283:29-46.

[11] Yadav S,Jaiswar G.Review on undoped/doped TiO_2 nanomaterial; synthesis and photocatalytic and antimicrobial activity[J].Journal of the Chinese Chemical Society,2017,64:103-116.

[12] Li W,Sun X,Wen C,*et al*.Preparation and characterization of poly (vinylidene fluoride)/TiO_2 hybrid membranes[J].Frontiers of Environmental Science & Engineering,2012,7:492-502.

[13] Zhang J,Wang Z,Wang Q,*et al*.Comparison of antifouling behaviours of modified PVDF membranes by TiO_2 sols with different nanoparticle size:Implications of casting solution stability[J].Journal of Membrane Science,2017,525:378-386.

[14] 陈熙,马永迪,翟笑影,等.Ag-PA/PVDF 复合膜制备及其催化性能[J].天津工业大学学报,2021,40(5):11-16.

[15] Zhao Y,Yu W,Li R,*et al*.Electric field endowing the conductive polyvinylidene fluoride (PVDF)-graphene oxide (GO)-nickel (Ni) membrane with high-efficient performance for dye wastewater treatment[J].Applied Surface Science,2019,483:1006-1016.

[16] 王慧雅.TiO_2/GO/PVDF 改性复合膜的制备及抗污染性能研究[J].膜科学与技术,2021,41(1):80-88.

[17] 党在清,吕东亮.纳米 TiO_2 对 PVA/St 复合膜性能的影响[J].塑料科技,2021,10:51-54.

[18] Hamzah N,Leo C P,Ooi B S.Superhydrophobic PVDF/TiO_2-SiO_2 membrane with hierarchical roughness in membrane distillation for water recovery from phenolic rich solution containing surfactant[J].Chinese Journal of Polymer Science,2019,37:609-616.

[19] Xu R, Li Y, Feng S, *et al*. Enhanced performance of planar perovskite solar cells using Ce-doped TiO_2 as electron transport layer[J].Journal of Membrane Science,2020,55:5681-5689.

[20] Qamaruddin M,Khan I,Ajumobi O O,*et al*.Sulfur doped ceria-titania (S-$CeTiO_{4-x}$) nanocomposites for enhanced solar-driven water splitting[J].Solar Energy,2019,188:890-897.

[21] Gionco C, Paganini M C, Agnoli S, *et al*. Structural and spectroscopic characterization of CeO_2-TiO_2 mixed oxides [J]. Journal of Materials Chemistry A,2013,36:10918-10926.■