

非均相 Photo-Fenton 反应中负载型光催化剂研究进展

刘杨先, 张 军, 盛昌栋, 张永春, 赵 亮
(东南大学能源与环境学院, 江苏 南京 210096)

摘要:与 Fenton、类 Fenton、UV/H₂O₂ 以及均相 Photo-Fenton 体系相比,非均相 Photo-Fenton 反应体系具有反应效率高、有效 pH 范围宽广以及催化剂可再生利用等优势,是一项极具发展潜力的新型高级氧化工艺。非均相 Photo-Fenton 反应体系的关键问题是催化剂问题。着重介绍了近几年来有关非均相 Photo-Fenton 体系中负载型光催化剂的研究发展概况,对目前光催化剂存在的一些问题以及未来发展方向进行了总结与展望。

关键词:Photo-Fenton; 非均相; 催化剂; 光催化

中图分类号:TK16

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)04-0026-05

Research progress in supported catalysts in heterogeneous photo-Fenton reaction

LIU Yang-xian, ZHANG Jun, SHENG Chang-dong, ZHANG Yong-chun, ZHAO Liang

(School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Compared with Fenton, Like-Fenton, UV/H₂O₂ and homogeneous Photo-Fenton reaction system, the heterogeneous Photo-Fenton reaction system shows a big potential because of its advantages such as high reaction efficiency, a wide range of pH and renewable catalyst. The key problem of heterogeneous Photo-Fenton reaction system is the catalyst. In this paper, some new research progress in preparation and application of supported catalysts in heterogeneous Photo-Fenton reaction system are introduced in detail in recent years. At last, some problems which exist presently are put forward, and the prospect about Photo-catalyst is made.

Key words: Photo-Fenton; heterogeneous; catalyst; photocatalysis

Fenton 及 Photo-Fenton 反应因氧化能力强、工艺简单而在化工、能源及环保等领域^[1-2]获得广泛的研究与应用。但均相 Fenton 及 Photo-Fenton 反应也存在诸多不足^[3]:①H₂O₂ 利用率低,成本相对较高;②须在 pH = 3.0 左右的酸性介质中进行,pH 有效窗口窄;③反应中铁离子易形成铁泥,使得催化剂的分离与回收难度增大。为了弥补 Fenton 试剂的不足,人们开始研究非均相 Photo-Fenton 试剂,即通过向溶液中投加具有光催化活性的金属氧化物或者制备廉价载体负载金属离子构成固定型可再生催化剂,形成非均相 Photo-Fenton 体系。由于非均相 Photo-Fenton 体系具有氧化效率高、H₂O₂ 消耗量低、有效 pH 范围宽和催化剂可再生利用等优势,近年来已经成为相关领域的研究热门之一。固体催化剂按照催化剂活性成分的存在形式一般可分为非负载型固体催化剂和负载型固体催化剂,在非均相 Photo-Fenton 领域,前者一般主要包括半导体金属

氧化物以及过渡金属氧化物,后者主要通过各种有机或者无机载体,通过不同催化剂制备工艺将活性成分负载于载体之上,构成负载型催化剂。考虑到负载型催化剂具有易于回收利用等优势,本文主要针对非均相 Photo-Fenton 反应中负载型光催化剂的制备及其应用情况进行了全面介绍。

1 氧化铝作为载体

氧化铝是一种常见的催化剂载体,由于它具有比表面积大、吸附性好等特点,在工业中获得广泛应用。Muthuvel 等^[4]用浸渍法制备了 Fe³⁺-Al₂O₃ 负载型催化剂,在 UV/H₂O₂ 参与下降解酸性紫 7 模拟溶液,结果表明 Fe³⁺-Al₂O₃ 负载型催化剂具有较高的活性。由于实验紫外光波长为 300~400 nm,因此该催化剂可以利用太阳能进行光催化。Muthukumari 等^[5]也采用浸渍法将 Fe²⁺ 负载于 Al₂O₃ 上,用 Photo-Fenton 降解染料直接红 23 和活性橙 4,

收稿日期:2009-12-30

基金项目:国家自然科学基金国际合作项目(50721140649)

作者简介:刘杨先(1984-),男,博士生,主要研究方向为环境催化,liuyangxian1984@163.com;张军(1963-),男,教授,博士生导师,研究方向为燃煤污染控制、生物质能可再生利用,通讯联系人,junzhang@seu.edu.cn。

结果表明,污染物降解效率随着催化剂负载量以及 H_2O_2 投加量的增加而增加,酸性条件有助于光催化过程。催化剂经再生后活性略有下降,原因是 Fe^{2+} 有一定的溶出,但活性仍然较高。Muthuvel 等^[6]用浸渍法制备 $\text{Fe}^{3+}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂并用 ICP-AES、FT-IR 和 SEM-EDX 等手段进行表征,研究其在太阳能照射下降解酸性紫 7 溶液。结果发现, $\text{Fe}^{3+}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 在太阳光下比在紫外光下具有更高的效率,这可能与染料在可见光下的光敏化作用有关。催化剂经过使用后活性有所下降,但 3 次循环以后基本保持恒定,稳定性良好。

2 硅胶作为载体

SiO_2 也是一种常用的催化剂载体,作为各种玻璃的主要成分,具有良好的透光性,在半导体光催化领域已经获得广泛的研究与应用。在非均相 Photo-Fenton 体系中,溶液中透光率低是制约整个光化学领域发展的关键因素之一,用透光率很高的 SiO_2 材料作为载体,既可以提高光催化活性,又不影响溶液的光传递效率,可能获得令人满意的结果。Liu 等^[7]以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 与 FeSO_4 混合溶液为前驱体,以 SiO_2 载体,采用浸渍法制备了 $\text{Fe}^{3+}-\text{SiO}_2$ 光催化剂,并研究 Photo-Fenton 降解聚丙烯酰胺模拟溶液。结果显示, $\text{Fe}^{3+}-\text{SiO}_2$ 具有很高的活性,催化剂的活性与前驱体中 Fe/OH^- 的摩尔比密切相关,对反应溶液测定发现, Fe^{3+} 溶出量很低,证明该催化剂具有良好的稳定性。Lam 等^[8]则通过光掺杂联合金属有机化学气相沉积法制备 $\text{Fe}^{3+}/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 催化剂,即首先通过金属有机化学气相沉积法制备 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 载体,然后再用光掺杂法将 Fe^{3+} 掺杂到载体上。通过 ICP-OES、XRD、XPS 以及 BET 等手段对催化剂进行表征,结果显示,铁元素主要以 Fe^{3+} 式分散在载体表面,掺杂前后的载体结构基本没有发生变化。降解性能实验表明,在实验条件下,橙黄 II 可实现 100% 的脱色率与 80% 的矿化率。

3 碳基材料作为载体

碳基载体由于比表面积大、化学稳定性良好以及优良的热导性和强吸附性而常被用作催化剂或者催化剂载体。将催化剂负载于碳基载体上后,催化剂的活性和稳定性均会有显著提高。因而对新型碳基催化剂的研究一直是热点问题。

Hernández 等^[9]用电泳沉积法制备 TiO_2 -活性炭(AC)负载型光催化剂,通过 BET、XRD、XPS 以及

UV-Vis-DRS 等手段进行表征后发现, TiO_2 在 AC 表面形成薄膜光催化层,通过 Photo-Fenton 降解偶氮染料橙黄 II 实验表明,相同条件下 TiO_2/AC 降解效率是 TiO_2 的 3 倍以上。笔者认为 TiO_2 经 AC 负载后,催化剂与载体之间发生了相互作用使得电子局部能级的出现及禁带变窄,导致吸收光谱出现红移,从而增加了 TiO_2 光催化活性。

活性碳纤维(ACF)具有发达的孔结构和大比表面积,是目前研究较多的碳基载体之一。Liu 等^[10]制备 Fe^0/TiO_2 -ACF 负载型光催化剂,他们首先将 ACF 在甲醇溶液中浸泡一段时间以去除夹杂的有机成分,然后通过溶胶-凝胶法制得 Fe^0/TiO_2 -ACF。以 2,4-二氯苯酚为降解对象,考察了其催化活性,结果显示, Fe^0/TiO_2 -ACF 的活性远高于 Fe^0/TiO_2 ,原因是 ACF 首先将有机物吸附到催化剂表面,然后进行降解,由于对反应中间体的吸附能力较强,使 Fe^0/TiO_2 -ACF 的 TOC 降解效率要远高于 Fe^0/TiO_2 ,且降解更为彻底。

碳纳米管(CNFs)具有优良的热导性、化学稳定性和大的表面积,近年来已有不少研究人员在碳纳米管上负载各种催化剂活性成分用于水处理。Zhang 等^[11]用 CNFs 负载针状 Cu_2O 纳米粒子制备出 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$,然后利用太阳能构成 Photo-Fenton 体系降解有机污染物。结果表明, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CNFs}$ 能长期保持较高的光催化活性。Wang 等^[12]采用凝胶-共沉淀法,用多壁碳纳米管(MWCNTs)负载 TiO_2 制备出 $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ 负载型光催化剂,并利用 XRD、FTIR、SEM、TEM、TG-DTA 和 UV-Vis 吸收光谱进行表征,然后在 UV/ H_2O_2 存在时降解对硝基苯,取得了令人满意的结果。

4 分子筛作为载体

分子筛是沸石的一种,具有良好的吸附性和阳离子交换性,是最常用的载体之一。何锋等^[13]分别利用分子筛-13X、硅胶和氧化铝作为载体,采用浸渍法制备 3 种负载型催化剂, Fe^{2+} -分子筛-13X、 Fe^{2+} -硅胶和 Fe^{2+} -氧化铝,然后引入紫外光降解苯酚。结果表明,分子筛 Fe^{2+} -分子筛-13X 催化效果要优于 Fe^{2+} -硅胶和 Fe^{2+} -氧化铝,且 COD 去除率与均相 Photo-Fenton 相当,但 pH 有效窗口却比均相 Photo-Fenton 有显著改善。Enriquez 等^[14]以沸石分子筛(NaY)为载体,通过离子交换法制备了 $\text{Fe}^{3+}/\text{NaY}$ 分子筛,然后分别用紫外光或太阳能构成的 Photo-Fenton 体系降解 2,4-二甲苯胺。结果

表明,紫外光或太阳能体系均有良好的催化能力,两者对污染物的降解机理非常相似,且太阳能更具有经济性。Tekbas 等^[15]也通过离子交换法制备了 Fe^{3+} -沸石分子筛,在高压汞灯下降解活性橙 16 以考察其催化活性。结果表明,60 min 内可实现 90% 脱色率。催化剂经过 3 次重复利用后仍然保持高活性。Kusić 等^[16]通过离子交换法制备出 Fe-ZSM5 型催化剂,并分别用 Fe-ZSM5/ H_2O_2 和 UV/FeZSM5/ H_2O_2 降解苯酚模拟溶液。结果显示,UV/FeZSM5/ H_2O_2 氧化能力要强于 Fe-ZSM5/ H_2O_2 ,60 min 内,UV/FeZSM5/ H_2O_2 与 Fe-ZSM5/ H_2O_2 均能完全降解苯酚,UV/FeZSM5/ H_2O_2 能够实现 86% 的矿化率,而 Fe-ZSM5/ H_2O_2 仅能实现 43% 的矿化率。对反应后的溶液检测发现,溶液中几乎检测不到铁离子。

介孔分子筛(SBA-15)是一种孔径介于微孔与大孔之间的具有巨大表面积和三维孔道结构的新型载体材料,近年来获得广泛关注。Pariante 等^[17]利用 SBA-15 作为载体,通过离子交换法制备出 Fe_2O_3 -SBA-15 催化剂,通过 UVA/Fenton 体系降解苯甲酸以考察催化剂活性,结果显示了很高的催化活性。Segura 等^[18]通过共缩聚法制备了 Fe_2O_3 -SBA-15 型催化剂,在超声波和紫外光联合作用下考察了对苯酚的降解效果。结果表明,US/UV 联合降解效果要好于单独降解,这可能与超声微射流清洗催化剂表面活性中心有关。而 Molina 等^[19]以 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,通过共缩聚法在 SBA-15 载体上负载铁元素,表征结果表明,载体上的铁元素主要以 Fe_2O_3 形式存在,通过降解酚醛考察了光催化活性,240 min 内可实现 80% 的矿化率,且溶液铁离子溶出量很低。Xia 等^[20]则以经盐酸预处理的 SBA-15 作为载体,利用共缩聚法负载钴元素制备 Co-SBA-15 催化剂,并且利用太阳能作为光源构成 Photo-Fenton 降解含氮染料(MV 和 MC)。结果表明,相同条件下,光/Co-SBA-15 降解效率为 61%,而光/SBA-15 仅为 5%。

Noorjahan 等^[21]则以 HY 型分子筛为载体,通过浸渍制备了 Fe(III)-HY 光催化剂,通过降解苯酚溶液考察催化剂活性。结果表明,UV/Fe(III)-HY/ H_2O_2 在 60 min 内即可实现 100% 降解,而均相 Photo-Fenton、UV/Fe(III)-HY、Fe(III)-HY/ H_2O_2 和 UV 的降解效率分别为 50%、21%、19% 和 6%,显示出 Fe(III)-HY 优越的光催化活性,此外 UV/Fe(III)-HY/ H_2O_2 还具有宽广的有效 pH 范围、催

化剂可再生利用等优点。郑展望等^[22]用浸渍法制备了负载在 Na-Y 分子筛上的 Fe-Cu-Mn-Y 复合光催化剂催化氧化 4BS 染料废水,并和 UV/Fe-Y/ H_2O_2 体系做了对比。结果表明,UV/Fe-Cu-Mn-Y/ H_2O_2 体系对 4BS 染料的去除速率和对 COD 的去除速率均高于 UV/Fe-Y/ H_2O_2 体系。20 min 内,4BS 的去除率达到 93.7%,与均相 UV/Fenton 体系不同。非均相 UV/Fe-Cu-Mn-Y/ H_2O_2 体系在碱性条件下(pH = 10.5)仍可高效去除 COD,该研究者由此推断催化剂中多种金属之间存在复杂的催化协同效应。

5 土基材料作为载体

黏土是一种含水铝硅酸盐产物,在自然界储量丰富,同时有较好的吸附性和离子交换性,来源广泛,具有很高的经济应用价值。Feng 等^[23]以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为先驱体,以辉石黏土为载体,通过浸渍法制备了 2 种复合纳米催化剂(20 ~ 200 nm) Fe-B 和 Fe-Lap-RD, XRD 显示 Fe-B 的主要成分为 SiO_2 和 Fe_2O_3 ,而 Fe-Lap-RD 的主要成分为 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ 。并考察了 2 种催化剂对橙黄 II 的降解能力,结果表明优化条件下 Fe-B 能够实现 100% 脱色率和矿化率,而 Fe-Lap-RD 能够实现 100% 脱色率与 90% 矿化率,说明 2 种催化剂均具有很高的催化活性。尤其在 pH 为 6.6 的中性条件下,2 种催化剂仍能保持较高的活性和低溶出量,显示出良好的稳定性和宽 pH 窗口。Bobu 等^[24]也用类似的方法制备了 Fe-Lap-RD 催化剂,ICP-AES 显示 Fe 负载比为 30.9% (质量分数),UV/Fe-Lap-RD/ H_2O_2 在 30 min 内可完全降解环丙沙星,矿化率可达到 57%,且在 pH > 7.0 时仍能保持相当高的活性。Iurascu 等^[25]着重考察了热处理工序对 Fe-Lap-RD 催化活性的影响,实验分别对照研究了在 UV/ H_2O_2 组合下降解橙黄 II,在 250、350、450、550℃ 温度下煅烧的 Fe-Lap-RD 催化剂的催化活性,结果显示经过 350℃ 煅烧的催化剂活性最高,可见,煅烧温度差异对催化活性影响很大。Feng 等^[26]则对比了 Fe-Lap-RD、Fe-B 和 FeOOH 3 种光催化剂降解高浓度橙黄 II 的活性,结果也显示 Fe-Lap-RD 的活性高于另外两者,180 min 可实现 100% 脱色率,300 min 可实现 98% 的矿化率,反应后溶液中几乎检测不到铁离子。Sum 等^[27]用锂皂石为载体材料,以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体,通过离子交换合成了柱撑锂皂石-Fe 的纳米复合材料,

在紫外光照射下发生 Photo-Fenton 反应,结果表明,酸性黑 1 全部被矿化,反应过程中只有微量的铁溶出。

膨润土是以蒙脱石为主要成分的一类层状硅酸盐黏土矿物质,其内部层与层之间约有 1 nm 的层间隙,利用黏土较强的离子交换特性及其结构特性可以对铁离子进行负载,并制备出廉价高效催化剂。Chen 等^[28]在 N_2 气氛下,以 Na_2CO_3 与 $Fe(NO_3)_3$ 混合溶液为前驱体,通过阳离子交换、干燥后制备出羟基铁柱撑膨润土催化剂(H-Fe-P-B)。通过 Photo-Fenton 降解酸性嫩黄 G 考察催化剂活性,结果表明,120 min 内 50 mg/L 的酸性嫩黄 G 可实现 100% 的脱色率和 65% 的矿化率,显示出很高的催化活性,铁离子的溶出量低于 1 $\mu\text{g/g}$,且有效 pH 处于 3.0~9.0,比均相 Photo-Fenton 具有多方面的优势。Chen 等^[29]用同样方法制备了 H-Fe-P-B 催化剂,然后用其降解橙黄 II,120 min 可实现 100% 的脱色率和 60% 的矿化率,有效 pH 处于 3.0~9.5,而 UV/ H_2O_2 仅能达到 83% 与 2%,且 pH 仅在酸性条件下才有效。可以看出,H-Fe-P-B 是一种具有良好应用前景的光催化剂。Chen 等^[30]用以上方法,以 3 种不同的化合物作为活性成分,制备了 3 种铁柱撑膨润土催化剂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P-B}$ 、H-Fe-P-B 和 $\alpha\text{-FeOOH-P-B}$,以考察同一载体负载不同活性成分时催化活性的差异,降解橙黄 II 的结果显示, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P-B}$ 的脱色率大于 H-Fe-P-B 和 $\alpha\text{-FeOOH-P-B}$, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-P-B}$ 的矿化率大于 H-Fe-P-B 且远远大于 $\alpha\text{-FeOOH-P-B}$ 。

Li^[31]以膨润土为载体,制备出 Fe-B 以及新颖的 Fe-Al 双金属柱催化剂(Fe-Al-B),在 UV/ H_2O_2 联合下降解偶氮染料 X-3B,BET 显示两者均具有大比较面积(分别为 114.6 m^2/g 和 194.2 m^2/g)。实验表明,优化条件下,Fe-B 以及 Fe-Al-B 的活性均高于均相 UV/Fenton 体系,100 min 内均可实现 98% 的脱色率和 68% 的矿化率,但 Fe-B 离子脱附量却是 Fe-Al-B 的 4~5 倍。由此可见,多种金属之间的协同作用不仅有助于催化剂活性的提高,对抑制催化剂溶出也有显著效果。

6 有机材料作为载体

阳离子交换树脂可以通过离子交换法对铁离子进行固定化制备异相催化剂,Chen 等^[32]利用强酸性阳离子树脂制得了 $Fe^{3+}/\text{树脂}(Fe-R)$ 催化剂,在可见光照射下降解有机染料,非均相 Photo-Fenton

体系在底物不存在的情况下 H_2O_2 不发生分解,对 H_2O_2 具有很高的利用率,而且反应可在中性甚至碱性介质中进行。Lv 等^[33]分别利用阳离子交换树脂(R-C)、阴离子交换树脂(R-A)和两性交换树脂(R-AM)交换 Fe^{3+} 后制备成 3 种负载型催化剂 $Fe^{3+}\text{-R-C}$ 、 $Fe^{3+}\text{-R-A}$ 和 $Fe^{3+}\text{-R-AM}$,并在可见光($\lambda > 450\text{ nm}$)/ H_2O_2 体系下降解不同污染物考察光催化剂活性。结果发现, $Fe^{3+}\text{-R-C}$ 降解阳离子类染料时要比 $Fe^{3+}\text{-R-A}$ 强烈得多,相反, $Fe^{3+}\text{-R-A}$ 阴离子染料又比 $Fe^{3+}\text{-R-C}$ 强烈得多, $Fe^{3+}\text{-R-AM}$ 则对阴、阳类染料均有较好的降解效果。由此可见,这种树脂类载体对目标污染物具有强烈的选择性。但这种树脂在作为载体时,在光照一段时间后容易出现老化现象,作为载体的可行性还有待考究。

Liu 等^[34]以原胶纤维(CF)为载体,通过与 $Fe_2(SO_4)_3$ 进行离子交换,并在搅拌过程中不断用 H_2SO_4 与 Na_2CO_3 对溶液进行调节,最后经干燥得到 $Fe^{3+}\text{-CF}$ 新型光催化剂,在 UVA/ H_2O_2 体系下对孔雀绿(MG)进行降解。结果表明,30 min 可实现 100% 的脱色率,120 min 可实现 55% 的矿化率,但经过 7 次循环利用后,脱色率与矿化率分别下降为 32.65% 与 18.5%,可见尽管这种催化剂的活性较高,但催化剂的稳定性问题是有待解决。Zhao 等^[35]则以离子交换树脂为载体,并通过适当的热处理工序,制备出 $\alpha\text{-FeOOH/R}$ 光催化剂,Photo-Fenton 降解雌二醇光催化结果表明,与 Fe^{3+} 相比 $\alpha\text{-FeOOH}$ 具有更好的稳定性,几乎无溶出现象发生。

7 总结与展望

(1)通过综述可以看出,通过同时负载多种催化成分,构成复合型光催化剂,是一种可能提高光催化性能,同时抑制离子溶出的有效手段;黏土材料储量丰富,且作为载体时先输出了很高的光催化活性,是一类颇有应用价值的光催化载体材料。

(2)有机材料作为载体虽然具有选择性优势,但这类载体在长期光照下很容易老化,而且当负载的活性成分以金属离子形式分散于载体之上时容易发生溶出现象,多次使用后催化剂活性一般会有较大程度的下降,因此能否有效解决以上不足是一个关键问题。通过改性处理将金属离子转化为固体氧化物催化剂,可以有效抑制催化剂的溶出问题,值得借鉴。

(3)非均相 Photo-Fenton 反应目前的工作主要集中在催化剂制备方面,而催化机理以及动力学过

程方面的研究还相当薄弱,以后需要加强该方面的研究力度。

参考文献

- [1] Zhao B X, Mele G, Pio I, *et al.* Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 9: 121 - 135.
- [2] Ni Y L. Photoassisted degradation of endocrindisruptors over CuO_x-FeOOH with H₂O₂ at neutral Ph[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 87: 30 - 36.
- [3] Zhang Y, Dou X, Liu M J, *et al.* Decolorization of reactive brilliant red X-3B by heterogeneous photo-Fenton reaction using an Fe-Ce bimetal catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2007, 126: 387 - 393.
- [4] Muthuvel I. Photoassisted Fenton mineralisation of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe(III)-Al₂O₃ catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8: 981 - 986.
- [5] Muthukumari B, Selvam K, Muthuvel I, *et al.* Photoassisted heterogeneous Fenton mineralisation of azo dyes by Fe(II)-Al₂O₃ catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 153: 9 - 15.
- [6] Muthuvel I, Swaminathan M. Highly solar active Fe(III) immobilised alumina for the degradation of Acid Violet 7[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, 92: 857 - 863.
- [7] Liu T, You H, Chen Q W. Heterogeneous photo-Fenton degradation of polyacrylamide in aqueous solution over Fe(III)-SiO₂ catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162: 860 - 865.
- [8] Lam F L-Y, Hu X J A. combined technique of photo-doping and MOCVD for the development of heterogeneous photo-Fenton catalyst[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 67: 233 - 237.
- [9] Hernández J M P, Manflquez J, Vong Y M, *et al.* Photocatalytic properties of nano-structured TiO₂-carbon films obtained by means of electrophoretic deposition[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147: 588 - 593.
- [10] Liu L F, Chen F. Stable photocatalytic activity of immobilized FeO/TiO₂/ACF on composite membrane in degradation of 2,4-dichlorophenol[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 70: 173 - 178.
- [11] Zhang L S, Li J L, Chen Z G. Preparation of Fenton reagent with H₂O₂ generated by solar light-illuminated nano-Cu₂O/MWNTs composites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 299: 292 - 297.
- [12] Wang H, Wang H L. Solar photocatalytic degradation of 2,6-dinitro-*p*-cresol (DNPC) using multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)-TiO₂ composite photocatalysts[J]. *Chemosphere*, 2009, 8: 1105 - 1111.
- [13] 何锋, 雷乐成. UV-Fenton 处理难降解废水的研究[M]. 杭州: 浙江大学, 2002.
- [14] Enriquez M R, Shahin N. Optimization of the heterogeneous Fenton-oxidation of the model pollutant 2,4-xylydine using the optimal experimental design methodology[J]. *Solar Energy*, 2004, 77: 491 - 501.
- [15] Tekbas M, Yatmaz H C, Nihal B, *et al.* Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 115: 594 - 602.
- [16] Kusic H, Koprivanac N. Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant minimization: UV irradiation assistance[J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 65 - 73.
- [17] Pariente M I, Martínez F, Melero J A, *et al.* Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 85: 24 - 32.
- [18] Segura Y, Molina R, Martínez F, *et al.* Integrated heterogeneous sono-photo Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16: 417 - 424.
- [19] Molina M F. Heterogeneous photo-Fenton degradation of phenolic aqueous solutions over iron-containing SBA-15 catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 60: 181 - 190.
- [20] Xia F, Qu E, Wang L. Photocatalytic degradation of dyes over cobalt doped mesoporous SBA-15 under sunlight[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76: 76 - 81.
- [21] Noorjahan M, Kumari V D, Subrahmanyam M, *et al.* Immobilized Fe(III)-HY: An efficient and stable photo-Fenton catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 65: 424 - 432.
- [22] 郑展望, 雷乐成, 张珍, 等. 非均相 UV/Fe-Cu-Mn-ZSM-5/H₂O₂ 反应催化降解 4BS 染料废水[J]. *环境科学学报*, 2004, 6: 1032 - 1038.
- [23] Feng J, Hu X J, Yue P L, *et al.* Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst[J]. *Water Research*, 2006, 40: 641 - 646.
- [24] Bobu M, Yediler A, Siminiceanu I, *et al.* Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83: 15 - 23.
- [25] Iurascu B, Siminiceanu I, Vione D. Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite[J]. *Water Research*, 2009, 43: 1313 - 1322.
- [26] Feng J Y, Hu X J, Yue P L, *et al.* Photo Fenton degradation of high concentration Orange II (2 mM) using catalysts containing Fe: A comparative study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2009, 67: 213 - 217.
- [27] Sum O S N, Feng J Y. Pillaredlaponite clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous catalysts for photo-Fenton degradation of acid black 1[J]. *Chemical Engineering Science*, 2004, 59: 5269 - 5275.
- [28] Chen J X, Zhu L Z. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite[J]. *Catalysis Today*, 2007, 126: 463 - 470.
- [29] Chen J X, Zhu L Z. Catalytic degradation of Orange II by UV-Fenton with hydroxyl-Fe-pillared bentonite in water[J]. *Chemosphere*, 2006, 65: 1249 - 1255.

有机物吸附能力有限;表面活性剂等有机柱化剂可以增强黏土与有机物的作用,但易使表面积减小^[11]。为此,研究者通常对无机柱撑黏土进行有机改性,或同时使用有机与无机柱化剂来增强其对有机物的吸附能力及稳定性。常用的方法是使用表面活性剂、偶联剂等进行表面活化,这些物质通过和 PILC 内表面的羟基反应接枝到层间结构中,从而增加 PILC 的有机碳含量,优化其表面和孔隙性质^[12-13]。这些改性不但可以提高 PILC 对有机物的吸附容量,还使 PILC 能够抵抗共存无机离子的影响,在水中的沉降性能也要好于普通有机膨润土^[14-15]。

2 柱撑黏土对水中芳香类有机污染物的吸附

2.1 对苯系物的吸附

Guil 等^[16]考察了 Al-PILC 对包括甲苯、三甲苯等在内的一系列分子质量与结构差别较大的有机物的吸附性能,发现 Al-PILC 对三甲苯吸附容量最大,且能够很快达到吸附平衡。Mahboub 等^[17]则通过预吸附胺制备出了具有一定介孔结构的 PILC,用于甲苯以及三甲苯等的吸附,也取得了较好的效果;对 PILC 结构与吸附性能的关系的研究发现,微孔结构有利于小分子的吸附,而介孔结构则对大分子有机物有较高的吸附能力。

有机柱撑黏土用于苯系物质的吸附较为普遍,经表面活性剂等柱撑后,黏土对硝基苯的吸附能力能够得到大幅提升,如用十六烷基三甲基溴化铵(HDTMA)柱撑之后,膨润土对氯苯的吸附量则增加了 4 倍^[18]。有研究表明,表面活性剂的负载形式对有机膨润土的吸附性能具有重要影响:以分子形式吸附到膨润土层间的长碳链表面活性剂,因其阳离子头基对离子的强水合作用,破坏了有机膨润土层间烷基链团簇的紧密堆积和疏水相互作用,从而降低有机膨润土对硝基苯的吸附能力;而以双碳链

表面活性剂双-十八烷基三甲铵(DODMA)合成的有机膨润土则因减少了分子形式表面活性剂的负载,对硝基苯的吸附性能明显优于单碳链表面活性剂十八烷基三甲铵(OTMA)合成的有机膨润土^[10]。

2.2 对酚类物质的吸附

用于吸附高生物毒性的酚类物质是 PILC 最主要的用途之一。Danis 等^[19]对比了 Al 柱撑蒙脱石(Al-PILC)以及介孔铝磷酸盐(AAP)材料对水中多氯酚(2,4-DCP、2,4,6-TCP、PCP)的吸附:虽然 2 种吸附材料具有相同的比表面积,但 PILC 对氯酚的吸附性能远胜于磷酸铝;且随着取代氯原子的增加,PILC 对多氯酚的饱和吸附容量也增大。HDTMA-PILC 吸附酚类物质的研究则发现吸附剂结构中的假有机层可以提升其吸附选择性^[5]。

一般认为,有机柱化剂通过增大黏土的孔径及层间距、使黏土表面由亲水性转化为亲油性来促进 PILC 对酚类的吸附^[20]。Zhou 等^[21]使用 HDTMA 柱撑蒙脱石对对硝基酚进行吸附处理时发现,随着浓度的增加,HDTMA⁺离子在蒙脱石层间的分布发生改变,对对硝基酚的吸附容量也随之增大。

实验证明,柱撑黏土对苯酚的吸附能力不仅依赖于表面积,还取决于 PILC 的微孔结构和表面组分^[22],使用有机柱化剂对无机柱撑黏土改性可通过改变 PILC 的表面组分来提高其吸附苯酚的能力。Jiang 等^[11]分别采用 Al、Fe、Fe/Al(2:1)、HDTMA、Fe/HDTMA、Al/HDTMA 以及 Fe/Al/HDTMA 对蒙脱石进行柱撑改性后用于酚的吸附,结果表明:HDTMA、Al/HDTMA 柱撑黏土对酚的吸附能力突出,Fe/Al/HDTMA、Fe/HDTMA 柱撑黏土对酚的吸附能力削弱,而 Al、Fe、Fe/Al(2:1)等金属柱撑黏土则对酚几乎没有吸附能力。进一步研究发现,有机/无机复合柱撑可以在重金属离子(如 Cu²⁺)共存条件下保持对酚的吸附^[23]。相对于无机或有机单独柱撑黏土,改性柱撑黏土针对酚类物质的应用更多。

(上接第 30 页)

[30] Chen J X, Zhu L Z. Comparative study of catalytic activity of different Fe-pillared bentonites in the presence of UV light and H₂O₂ [J]. Separation and Purification Technology, 2009, 67: 282 - 288.

[31] Li Y M. Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, B132: 196 - 201.

[32] Chen M M, Ma W, Huang Y, et al. Visible-light-assisted degradation of dye pollutants over Fe(III)-Loaded resin in the presence of H₂O₂ at neutral pH values [J]. Environ Sci Technol, 2004, 38: 1569 - 1575.

[33] Lv X J, Xu Y M. Photo-assisted degradation of anionic and cationic dyes over iron(III)-loaded resin in the presence of hydrogen peroxide [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2005, 173: 121 - 127.

[34] Liu X H, Tang R, He Q, et al. Fe(III)-loaded collagen fiber as a heterogeneous catalyst for the photo-assisted decomposition of Malachite Green [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 28: 126 - 134.

[35] Zhao Y P. Photo-Fenton degradation of 17β-estradiol in presence of α-FeOOH and H₂O₂ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78: 250 - 258. ■