

树脂负载 α -FeOOH 异相光 Fenton 降解水中己烷雌酚*

杨 波 胡晓斌 陈泓哲 杨绍贵 孙 成** 王 磊

(污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京大学环境学院, 南京, 210046)

摘 要 以 Amberlite200 树脂为载体, 在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 体系中恒温水解制备了负载型催化剂 α -FeOOH/Resin, 以己烷雌酚 (HEX) 为目标化合物, 研究了 α -FeOOH/Resin 的异相 Fenton 催化性能. 结果表明, α -FeOOH/Resin 异相 Fenton 反应能够有效降解水中的 HEX, 紫外光和 H_2O_2 的协同作用很大程度地提高了降解效率; pH 值的降低或初始 H_2O_2 浓度的提高, 均能增加 HEX 的降解速率; 在中性条件下, HEX 的光 Fenton 降解过程中, 溶出的铁元素对降解贡献不大, 异相 Fenton 反应起主导作用; 催化剂重复使用后仍具有较好的催化活性和机械强度, 说明铁在其表面负载牢固, 催化剂具有一定的实用性.

关键词 己烷雌酚, α -FeOOH/Resin, 异相 Fenton.

环境内分泌干扰物是近年来全球关注的热点之一, 它们可导致人类和动物的内分泌系统、免疫系统、神经系统出现各种各样的异常现象, 引起生物体生殖能力下降以及后代的成活率与健康水平下降等问题^[1-2]. 与天然内分泌干扰物相比, 人工合成品大多具有更持久的活性, 可导致更大的危害^[3]. 己烷雌酚 (HEX) 是一种人工合成的非甾体雌激素物质, 能产生与天然雌二醇相同的药理与治疗作用. 有报道称, HEX 进入雄性生物体后会对生殖系统产生不良影响^[4], 因此在废水处理与饮用水净化过程中有必要去除或降低 HEX 的浓度. 虽然目前对水环境中 HEX 的检测分析研究颇多, 但对其氧化降解的研究尚鲜见报道.

α -FeOOH (针铁矿) 是一种常见的铁矿物, 在自然界中广泛存在, 其物理化学性质稳定, 用其取代铁离子作为 Fenton 催化剂具有很多优势. He 等以 α -FeOOH 作催化剂, 进行了偶氮染料的异相光 Fenton 降解研究, 结果证实了 α -FeOOH 是一种优良的异相光 Fenton 催化剂^[5]. 但 α -FeOOH 颗粒存在分离困难、处理成本高、二次污染等问题, 限制了其应用. 将铁氧化物负载到载体上, 可以在一定程度上解决上述问题. Zhao 等以树脂为载体, 将 FeCl_3 -尿素体系缓慢水解得到的 α -FeOOH 负载在其表面, 制备出负载型催化剂, 并用于水中的雌二醇的处理, 结果表明树脂负载 α -FeOOH 很好地解决了 α -FeOOH 颗粒回收困难等问题, 具有巨大的应用潜力^[6]. 有研究报道称, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 体系在一定条件下可较快地形成 α -FeOOH^[7].

本文以 Amberlite200 树脂为载体, 在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 体系中制备了负载型催化剂 α -FeOOH/Resin, 对水中的 HEX 进行降解研究. 文中探讨了溶液的 pH 值、初始 H_2O_2 浓度、均相反应、重复使用等因素对光催化降解效果的影响, 从而证明本文所制备的催化剂具有良好的光催化活性和稳定性, 为新型负载型催化剂的制备和水中雌激素的降解提供实验依据.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备与表征

将树脂先用 4% 的 NaOH 溶液浸泡 5 h, 然后用蒸馏水洗至中性, 再用 5% 的盐酸浸泡 5 h, 最后用蒸馏水清洗, 直至 pH 值约为 6. 上述过程重复 3 次, 以除去树脂中的杂质并对其进行活化.

取 100 mL 0.2 mol·L⁻¹ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液置于锥形瓶中, 用硝酸调节 pH 值至 2.0 左右, 向其中加入 2 g 干燥的预处理后的树脂, 水浴加热使反应温度保持在 60 °C, 并机械搅拌. 反应 12 h 后, 将树脂滤出,

2011 年 10 月 8 日收稿.

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2008ZX07421-002) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: envidean@nju.edu.cn

分别用蒸馏水和乙醇洗涤 3 次,干燥,即得负载型催化剂 α -FeOOH/Resin.

用 X 射线衍射仪(XRD)对树脂表面的负载物进行物相鉴定(瑞士 ARL 公司 X 射线衍射仪,型号 X'TRA);并用 X 射线电子能谱仪(XPS)对树脂上铁价态进行测定(日本 Ulvac-Phi 公司,型号 PHI 5000 VersaProbe).

1.2 HEX 的光降解实验

光降解反应装置由 1 台带聚四氟乙烯搅拌桨的机械搅拌器(50 W)、1 个 500 mL 的烧杯和两个 15 W 的黑光灯组成,光源与烧杯口的距离为 5 cm. 在反应装置中加入 200 mL HEX 水溶液(初始浓度为 $2.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),催化剂 α -FeOOH/Resin($1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), H_2O_2 ($8.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),用 HCl 和 NaOH 溶液调节反应溶液的初始 pH. 搅拌器的转速控制在 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,反应温度为 20°C ,反应开始后,每隔一定的时间取样 2 mL,离心分离后测定 HEX 浓度.

HEX 的浓度测定采用高效液相色谱(Agilent 1200, USA),C18 反相柱(Zorbax Eclipse XDB-C18 $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$, Agilent, USA),流动相: $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 水溶液:乙腈 = 40:60 (V/V),流速为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,紫外检测器波长 230 nm,进样体积为 $20 \mu\text{L}$. 根据标准曲线,确定 HEX 的浓度. 以公式 $\eta = C_i/C_0$ 计算溶液中 HEX 的剩余比例.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

催化剂的 XRD 图谱如图 1 所示,图谱中在 21.7° 、 34.2° 和 36.7° 出现特征衍射峰,表明树脂表面负载的是 α -FeOOH,晶型较完整,结晶度高.

2.2 不同条件下 HEX 的降解

在几种不同的条件下进行了 HEX 降解实验, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 8.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.6$, $[\alpha\text{-FeOOH/Resin}] = 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,紫外光源为两个 15 W 的黑光灯(主要波长为 365 nm). 结果如图 2,在紫外照射下, α -FeOOH/Resin 和 H_2O_2 体系对 HEX 的降解效果最佳,4 h 后降解率超过 90%,若体系缺少 H_2O_2 或紫外时,降解率分别为 25% 和 23%;无催化剂存在的情况下,紫外和 H_2O_2 体系对目标物只有微弱的降解,10% 左右;仅有紫外照射下,HEX 的降解率不足 10%.

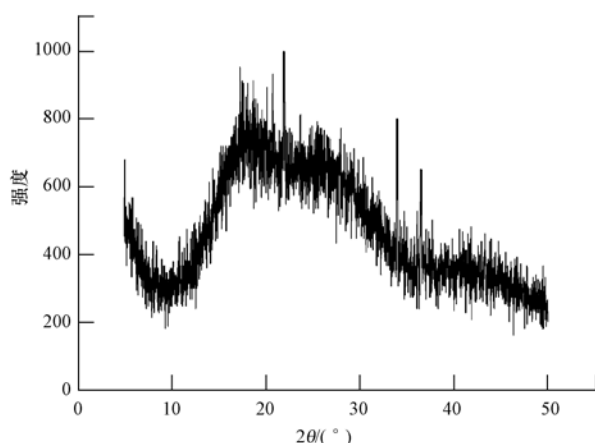


图 1 α -FeOOH/Resin 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of α -FeOOH/Resin catalyst

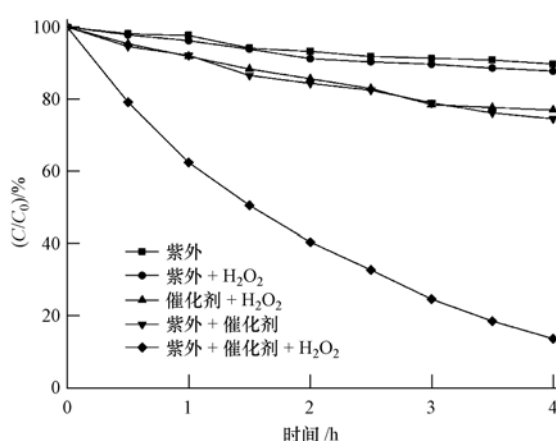


图 2 不同条件下 HEX 的降解

$[\text{HEX}]_0 = 2.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\alpha\text{-FeOOH/Resin}] = 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 2 The degradation of HEX under different conditions

不同条件下 HEX 的降解结果表明,暗反应条件下,催化剂和 H_2O_2 的 Fenton 反应速率较慢,然而在紫外光作用下, α -FeOOH/Resin 的催化活性大大提高了,亦即紫外光线、催化剂和过氧化氢三者具有协同效应.

2.3 pH 值的影响

在 pH 3.0—11.0 的范围内,研究了体系 pH 值变化对 HEX 降解的影响,结果如图 3 所示. 在 pH = 3.0 时,降解效率最高,随着 pH 值的升高,HEX 的降解速率递减. Harber-Weiss 循环反应指出了 Fenton 体系中降解反应发生的关键是 $\cdot\text{OH}$ 的产生,而 pH 值对 $\cdot\text{OH}$ 的产生有较大影响,pH 值的升高,会限制 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[3].

HEX 的降解速率随 pH 降低而增大的规律可能也与 α -FeOOH 零电荷点(PZC)有关. α -FeOOH 的 PZC 在 pH = 8 左右^[8],因此 pH 小于 8 时, α -FeOOH/Resin 的表面带正电荷,这有利于对 HEX 的吸附降解;而当 pH 值大于 8 时, α -FeOOH/Resin 的表面带负电,尤其是 pH > 10.5,HEX 在水中大部分电离为负离子(HEX 的 $\text{p}K_{\text{a}1} = 7.43$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 10.47$), α -FeOOH/Resin 的表面与 HEX 将会形成排斥,不利于 HEX 在其表面的吸附降解. 此外,催化剂上的 α -FeOOH 在水中部分以 $\equiv\text{Fe}-\text{OH}_2^+$ 、 $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ 、 $\equiv\text{Fe}-\text{O}^-$ 等形式存在(FeOOH 的 $\text{p}K_{\text{a}1} = 5.3$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 8.8$),它们的分布由 pH 决定,不同形态的 FeOOH 与 HEX、 H_2O_2 的结合能力不同,同时这种结合能力受 pH 影响^[9],体系 pH 值的降低有利于 α -FeOOH/Resin 与 HEX、 H_2O_2 的结合,从而提高降解率.

2.4 初始 H_2O_2 浓度的影响

选取了 0 、 0.89×10^{-3} 、 8.9×10^{-3} 、 17.8×10^{-3} 、 $26.7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 这 5 个初始 H_2O_2 浓度,考察了初始 H_2O_2 浓度对 HEX 降解的影响,结果如图 4 所示,随着 H_2O_2 浓度的提高,HEX 降解速率显著提高. H_2O_2 浓度达到 $26.7 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,HEX 能在 2 h 内被完全降解.

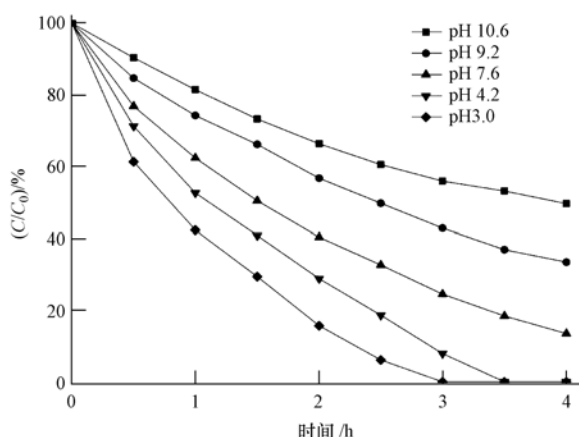


图 3 pH 对 HEX 降解的影响

$[\text{HEX}]_0 = 2.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\alpha\text{-FeOOH/Resin}] = 1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 8.9 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Fig. 3 The effect of pH on degradation of HEX

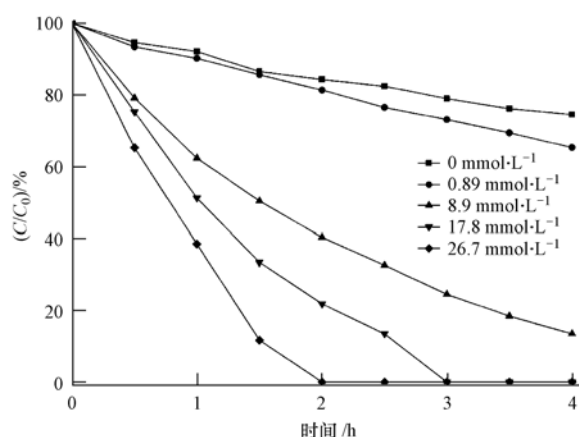
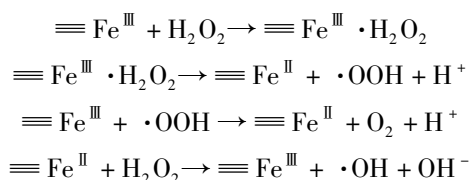


图 4 初始 H_2O_2 浓度对 HEX 降解的影响

$[\text{HEX}]_0 = 2.03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\alpha\text{-FeOOH/Resin}] = 1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, pH = 7.6

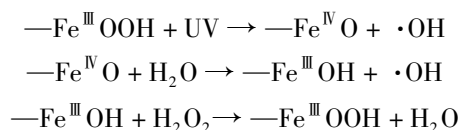
Fig. 4 The effect of initial H_2O_2 concentration on degradation of HEX

Fenton 体系的高催化活性是因为体系能够产生氧化能力极强的自由基 $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 含量的提高对 $\cdot\text{OH}$ 产生有直接推动作用. 体系中 $\cdot\text{OH}$ 产生途径可能有以下几种: (1) H_2O_2 在 α -FeOOH/Resin 表面直接分解生成 $\cdot\text{OH}$ ^[10]; (2) 部分能量较高的紫外(波长小于 365 nm)引发 H_2O_2 光解, 产生 $\cdot\text{OH}$ ^[11]; (3) H_2O_2 首先与催化剂表面的 Fe(III) 活性位点形成复合物, 在紫外光照下发生一些列反应产生 $\cdot\text{OH}$ ^[12]:



催化剂表面的 α -FeOOH 在紫外激发下生成了 $\cdot\text{OH}$ 以及高活性的铁氧化物($-\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$), $-\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}$ 再与

H_2O 、 H_2O_2 作用进一步产生 $\cdot\text{OH}$, 铁形态也回到初始态^[5]:



另外,对于在紫外光条件下 Fenton 反应速率的大幅提高,一种解释是在紫外光作用下 HEX 本身被激发成为自由基,尽管这种自由基并不能导致 HEX 的直接分解,但却能加快与 $\cdot\text{OH}$ 的结合。

2.5 均相 Fenton 的影响

Sulzberger 等^[13]提出,在异相 Fenton 体系中,针铁矿通过光化学还原溶解产生了 $\text{Fe}(\text{II})$ 进入水相, $\text{Fe}(\text{II})$ 的生成速率决定了体系中有机的降解动力学. 本实验在一定的条件下 ($\text{pH} = 7.6$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 8.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\alpha\text{-FeOOH/Resin}] = 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$), 降解反应 4 h 后,测得体系中溶出的铁浓度为 $0.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 以 Fe^{2+} ($0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、 Fe^{3+} ($0.30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别代替 $\alpha\text{-FeOOH/Resin}$ 作催化剂,在同样条件下对 HEX 进行降解,结果如图 5 所示,4 h 后,HEX 降解率分别为 22% 和 24%,因此,溶出的铁对 HEX 的降解贡献不大,起主导作用的是异相 Fenton 反应。

对反应前后的催化剂分别进行了电子能谱分析(XPS),结果如图 6,无论是反应前还是反应后,催化剂的表面都存在着两种氧化态的 Fe,即 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,反应前 Fe^{3+} 为主要形态,占总量的 75%,而反应后 Fe^{3+} 所占的比重有所下降,为 54%. 这个结果说明了有机物降解的过程中,催化剂表面的 Fe 元素发生了氧化还原反应,也进一步证实了 Fenton 反应主要发生在催化剂的表面,催化反应过程是异相过程。

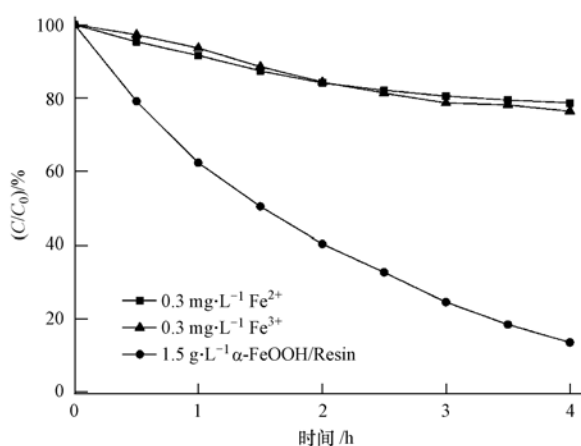


图 5 HEX 的均相与非均相催化降解

$[\text{HEX}]_0 = 2.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 8.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 7.6$

Fig. 5 Comparison between homogeneous and heterogeneous catalytic degradation of HEX

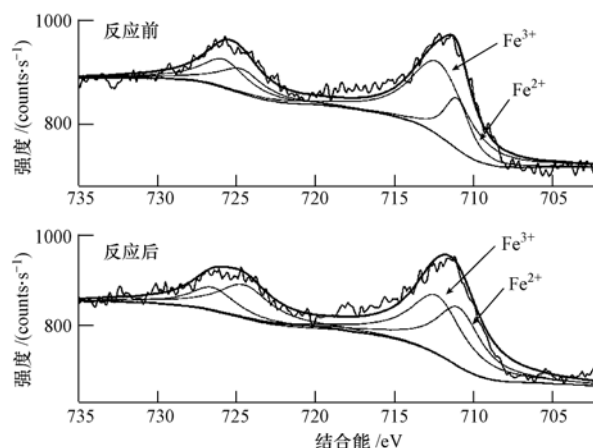


图 6 反应前与反应后 $\alpha\text{-FeOOH/Resin}$ 的 XPS 图谱 (Fe 2p Line)

Fig. 6 XPS spectra of $\alpha\text{-FeOOH/Resin}$ before and after degradation of HEX (Fe 2p Line)

2.6 催化剂的稳定性

在一次光催化实验后,通过滤纸过滤回收溶液中的催化剂,回收后真空干燥用于下一次实验. 催化剂的催化活性变化如图 7 所示,催化剂在第 5 次使用时,反应 4 h 后对水中的 HEX 降解率为 82.4%,与第 1 次相比没有明显的下降;载体的机械强度变化如图 8 所示,在重复使用 5 次后,其机械强度仅有微弱的下降,不影响回收利用;每次重复实验后均测定了溶液中铁的含量,以考察催化剂的铁流失量,结果显示溶液中铁浓度极低,催化剂第 1 次使用时,测得溶液中铁含量为 $0.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,第 2 次为 $0.19 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,第 3 次为 $0.11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,第 4、5 次低于检测限,均采用国标法。

重复实验结果表明了催化剂表面铁流失量很低,铁负载牢固,催化剂机械强度及催化活性稳定。

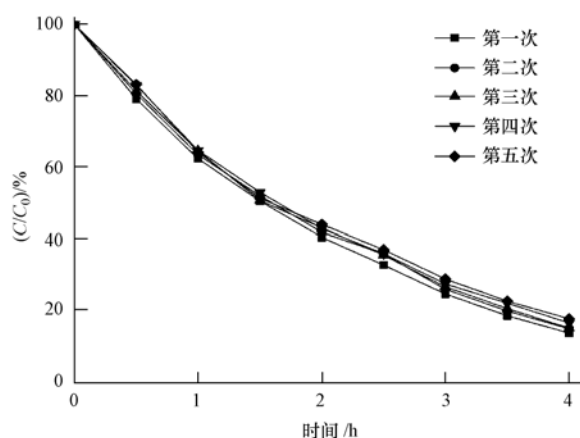


图7 催化剂重复使用对 HEX 降解的影响

$[\text{HEX}]_0 = 2.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\alpha\text{-FeOOH/Resin}] = 1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $\text{pH} = 7.6$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 8.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig.7 The effect of reuse of catalyst on degradation of HEX

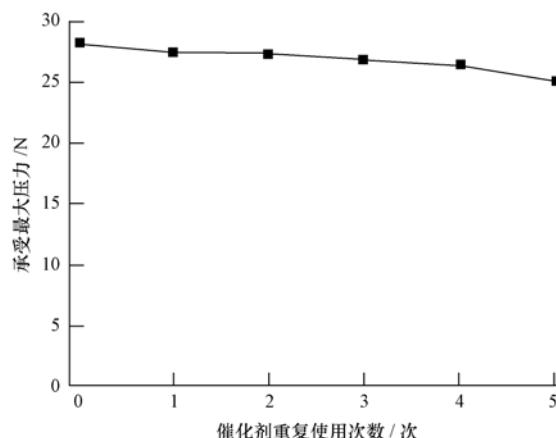


图8 重复使用对催化剂机械强度的影响

Fig.8 The effect of reuse on mechanical strength of catalyst

3 结论

α -FeOOH/Resin 是一种理想的异相 Fenton 催化剂,能够有效降解水中 HEX;用树脂作载体能够降低 α -FeOOH 的晶粒度,提高其暴露面积和活性,同时便于催化剂的回收和循环利用。紫外和 H_2O_2 的协同作用大大促进了降解效率;pH 值的降低或 H_2O_2 浓度的提高,均能提高 HEX 的降解速率;在 HEX 的降解过程中,溶出的铁对降解贡献不大,异相 Fenton 反应起主导作用;催化剂重复使用后,其表面的铁流失量极低,催化活性和机械强度几乎不变,表明此催化剂具有良好的稳定性,且有一定的实用价值。

参 考 文 献

- [1] Colborn T, Saal F S V, Soto A M. Developmental effects of endocrine-disrupting chemicals in wildlife and humans[J]. Environmental Health Perspectives, 1993, 101(5):378-384
- [2] Daston G P, Cook J C, Kavlock R J. Uncertainties for endocrine disruptors: our view on progress[J]. Toxicological Sciences, 2003, 74(2):245-252
- [3] Hu X B, Liu B Z, Deng Y H, et al. Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe_3O_4 /MWCNTs in aqueous solution[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 107(3-4):274-283
- [4] 刘先利,刘彬,邓南圣,等. 环境内分泌干扰物研究进展[J]. 上海环境科学,2003, 22(1):57-63
- [5] He J, Ma W H, He J J, et al. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha\text{-FeOOH}$ [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(3):211-220
- [6] Zhao Y P, Hu J Y. Photo-Fenton degradation of 17 β -estradiol in presence of $\alpha\text{-FeOOH}$ and H_2O_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 78(3-4):250-258
- [7] Rieke P C, Marsh B D, Wood L L, et al. Aqueous solution deposition kinetics of iron oxyhydroxide on sulfonic acid terminated self-assembled monolayers [J]. Langmuir, 1995, 11(1):318-326
- [8] Xue Y, Traina S J. Oxidation kinetics of Co(II)-EDTA in aqueous and semi-aqueous goethite suspensions[J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(6):1975-1981
- [9] Chou S S, Huang C P. Decomposition of hydrogen peroxide in a catalytic fluidized-bed reactor[J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 185(2):237-245
- [10] Lin S S, Guroi M D. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism, and implications [J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(10):1417-1423
- [11] Beata T, Antoni W M, Michio I, et al. The kinetics of phenol decomposition under UV irradiation with and without H_2O_2 on TiO_2 , Fe— TiO_2 and Fe—C— TiO_2 photocatalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 63(3-4):215-221
- [12] Luo W, Zhu L H, Wang N, et al. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO_3 as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5):1786-1791

- [13] Mazellier P, Sulzberger B. Degradation in irradiated heterogeneous iron/oxalate systems: The rate-determining step[J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(16):3314-3320

Heterogeneous photo-Fenton degradation of hexestrol in water over α -FeOOH-loaded resin

YANG Po HU Xiaobin CHEN Hongzhe YANG Shaogui SUN Cheng* WANG Lei

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing, 210046, China)

ABSTRACT

A supported catalyst α -FeOOH/Resin was prepared by the hydrolysis method in $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ - HNO_3 solution at constant temperature with Amberlite200 resin as the support. The catalytic capability of the prepared catalyst was investigated by using hexestrol (HEX) as the target compound in Fenton reaction. The results indicated that HEX was removed efficiently. The synergetic action of UV light and H_2O_2 remarkably enhanced the degradation of HEX. The degradation rate increased with the decrease of pH and the increase of initial H_2O_2 concentration. In neutral solutions, the dissolved Fe in aqueous phase leaking from the catalyst made a small contribution to the degradation of HEX, so the heterogeneous reaction was dominant in the degradation of HEX. The steady catalytic activity and good mechanic stability in reuse showed Fe was immobilized tightly on the resin and the catalyst had practical applicability.

Keywords: hexestrol, α -FeOOH/Resin, heterogeneous.