

# 聚苯乙烯纳米零价铁复合材料的制备 及催化性能研究

陈嘉豪<sup>1</sup>, 王旭增<sup>1</sup>, 吴 伟<sup>2</sup>, 杨维本<sup>1</sup>

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏 南京 210023)

(2. 江苏环保产业技术研究院股份公司, 江苏 南京 210036)

**[摘要]** 通过冷冻聚苯乙烯负载铁盐后还原的方法, 制备了多孔聚苯乙烯(PS)负载纳米零价铁(nZVI)复合材料(nZVI/PS), 利用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和氮气吸附解吸实验对样品进行表征; 通过构建 nZVI/PS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 非均相芬顿体系, 考察了对苯酚、1-萘酚、4-硝基苯酚以及 4-氯苯酚等酚类污染物的催化降解性能, 探究了 pH、催化剂用量、污染物浓度、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对污染物脱除性能的影响。实验结果表明, nZVI/PS 的比表面积更大、反应活性位点丰富且分散均匀, pH 适应范围广; 当 pH=4, 酚类化合物初始浓度为 100 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量 2 mmol/L, 投加量 0.5 g/L 时, 酚类污染物降解效率在 180 min 内几乎可达到 100%, 降解过程符合伪一级反应动力学。新型催化材料可重复使用。

**[关键词]** 聚苯乙烯小球, 纳米零价铁, 催化降解, 酚类污染物

**[中图分类号]** O643/X703 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2020)03-0054-09

## Preparation and Research on Catalytic Properties of Polystyrene/Nano Zero-valent Iron Composites

Chen Jiahao<sup>1</sup>, Wang Xuzeng<sup>1</sup>, Wu Wei<sup>2</sup>, Yang Weiben<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

(2. Jiangsu Academy of Environmental Industry and Technology Corp., Nanjing 210036, China)

**Abstract:** Porous polystyrene-supported nanosized zero-valent iron (nZVI/PS) composite was developed by assembling nZVI to polystyrene beads. The nZVI/PS was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and N<sub>2</sub> adsorption/desorption isothermal experiments. Phenol, 1-naphthol, 4-nitrophenol, and 4-chlorophenol were chosen as target pollutants. The catalytic performance of nZVI/PS was investigated on the basis of various parameters, including initial pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration, catalyst dosage, and initial concentration of phenolic pollutants. Combined with the physical-chemical characterization, nZVI/PS has a larger specific surface area, well-dispersed reactive sites and is highly efficient and stable in degradation process with wide working pH range. The results showed that it could effectively degrade phenolic compounds, with almost 100% removal efficiency within 180 min, under the reaction condition of pH 4.0, 100 mg/L phenolic compound, 2 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, and 0.5 g/L catalyst. The degradation process can sufficiently be described by a pseudo-first-order kinetic model. Furthermore, nZVI/PS exhibited a good stability and reusability.

**Key words:** polystyrene beads, nanoscale zero-valent iron, catalytic degradation, phenolic compounds

从工业废水中去除酚类化合物备受关注, 当前的去除技术还有很大提升空间。芬顿氧化技术, 用于酚类污染物的去除时具有氧化性强、去除效率高、操作简单以及环境友好等特点<sup>[1]</sup>。但传统的芬顿反应体系的有效 pH 范围窄, 易产生大量铁泥沉淀<sup>[2-3]</sup>。纳米零价铁(nZVI)具有粒径小、反应活性高、对环境友好等优点, 在芬顿体系中具有还原性也可通过氧化作用释放 Fe<sup>2+</sup>, 激活 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生羟基自由基用以降解去除酚类污染物<sup>[4-5]</sup>, 但 nZVI 颗粒粒径小、易团聚导致其反应活性降低, 且操作困难不易回收。

收稿日期: 2020-03-01.

基金项目: 国家自然科学基金项目(52070100).

通讯作者: 杨维本, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 高分子材料在水污染控制与资源化领域的应用. E-mail: yangwb007@njnu.edu.cn

为克服芬顿氧化技术的应用瓶颈,可将 nZVI 负载在载体上. 其中多孔聚苯乙烯(PS)树脂因比表面积高、结构可控、性质可调节等特点可能成为 nZVI 负载的优良载体<sup>[6-8]</sup>. 本文制备一种新型芬顿球形催化剂(nZVI/PS),将 nZVI 负载于具有均一介孔孔道的聚苯乙烯微球中,通过空间限制调节 nZVI 的易团聚问题,提升 nZVI 的分散活性和反应活性. 本文考察了 nZVI/PS 微球对苯酚、1-萘酚、4-硝基苯酚以及 4-氯苯酚等 4 种酚类污染物的去除性能;采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和氮气吸附-脱附测定对催化剂进行了表征,探究了溶液 pH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量、nZVI 负载量、污染物初始浓度等对降解过程的影响,并对复合材料循环使用性能进行了评估.

## 1 实验方法

### 1.1 实验试剂与仪器

主要实验试剂:无水氯化铁(AR),5,5-二甲基-1-吡咯啉 N-氧化物(DMPO)(>97%),N,N-二甲基甲酰胺(AR),过氧化氢(AR),硼氢化钠(AR),甲醇(AR),无水乙醇(AR),纳米铁粉(99.9%),聚苯乙烯(挤出级,MW=104.14 kDa),苯酚(AR),对硝基苯酚(AR),对氯苯酚(AR),萘酚(AR),实验中用水为去离子水.

主要实验仪器:多功能振荡器(江苏太仓实验设备厂,DHZ-D),紫外分光光度计(上海美普达仪器公司,UV3100-PC),液相色谱仪(安捷伦科技有限公司,Agilent 1200LC),电子顺磁共振仪(德国 Bruker 公司,EMX-8/2.7C),X 射线粉末衍射(XRD)(日本理学公司,D/max-rc),场发射扫描(FE-SEM)(日本 JEOL 公司,HITACHI S4800),比表面及孔隙率分析仪(美国 Micromeritics 公司,ASAP 2020 型分析仪)

### 1.2 催化剂的制备

将 4.0 g 聚苯乙烯颗粒溶解于 16.0 g DMF 溶剂中,40 ℃ 磁力搅拌 24 h,得到 20% 的聚苯乙烯溶液;随后使溶液温度急剧降低,凝固成固态,并保持 24 h 使其物理结构稳定;将得到的聚苯乙烯微球经保温箱保温置换,冷冻干燥,去除孔道内部溶剂分子,在 50 ℃ 条件下真空干燥 72 h,以确保溶剂分子完全去除. 得到具有均一孔道的介孔聚苯乙烯小球. 将 2g 聚苯乙烯球浸渍于 50 mL 浓度为 3 mmol/L 的氯化铁溶液中,磁力搅拌 24 h,使氯化铁充分分散至微球之中,将微球捞出,冰水浴磁力搅拌条件下缓慢投加至 100 mL 浓度为 0.2 mol/L 的硼氢化钠溶液中. 30 min 后,将微球滤出,使用去离子水、甲醇清洗 3 次,放入真空烘箱 60 ℃ 烘干 24 h,得到催化材料 nZVI/PS,随后密封并储存在干燥器中备用.

### 1.3 材料表征

X 射线粉末衍射(XRD)测量采用日本 D/max-rc 型 X 射线粉末衍射仪进行(Cu 靶 K $\alpha$  线)测量,管电压为 45 kV,管电流为 40 mA. 场发射扫描(FE-SEM)用日本 HITACHI S4800 扫描电子显微镜测量. 氮气吸附-脱附实验采用美国 Micromeritics ASAP 2020 型比表面及孔隙率分析仪进行.

### 1.4 酚类污染物的降解

选用苯酚,1-萘酚,4-硝基苯酚,4-氯苯酚为目标降解物. 具体实验步骤如下:所有实验均在黑暗环境中于 25 ℃、200 r/min 多功能振荡器中进行. 在 4 个 150 mL 锥形瓶中分别放入 100 mL 浓度 100 ppm 的酚类化合物溶液(苯酚、1-萘酚、4-硝基苯酚以及 4-氯苯酚),将所需量的 nZVI/PS 添加到锥形瓶中,通过 0.1 mol/L HCl 或 0.1 mol/L NaOH 将 pH 值调节至所需值. 在催化反应之前将悬浮液磁力搅拌 30 min 确保材料的吸附-解吸平衡(平衡时测得对苯酚,1-萘酚,4-硝基苯酚,4-氯苯酚的去除率分别为 1.12%,0.91%,0.98%,0.99%);随后,将已知浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加到溶液中引发芬顿反应. 反应过程中分时间点取样,通过 0.22  $\mu$ m 聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤,随后立即用过量的纯正丁醇终止芬顿反应的进行. 使用紫外可见光谱法测定样品中酚溶液的浓度<sup>[9]</sup>,为了减少动态实验误差,每次性能试验数据都进行了 3 次平行重复实验并选取误差最小的数据作为最终实验数据,其降解效率根据式(1)计算:

$$\text{降解率}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中, $C_0$  和  $C_t$  分别为溶液中酚类化合物的初始及时间  $t$  的浓度(mg/L).

对于后续的循环实验,通过过滤回收 nZVI/PS 微球,用适量的超纯水冲洗,再用 NaCl 质量浓度为 0.2% 的 100 mL 乙醇-水混合溶液(质量比乙醇:水=30:70)对微球进行脱附处理,之后按照合成方案对微

球进行再生,并加入上述酚类溶液中,如此重复若干次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征分析

负载前后 PS 小球的 XRD 图谱如图 1 所示,由 JCPDF 卡片可知,聚苯乙烯在  $2\theta$  为  $20^\circ$  时出现馒头峰<sup>[10]</sup>,负载前后均在  $20^\circ$  出现此峰,证实了 PS 在新制备的 nZVI/PS 中存在。相较于聚苯乙烯微球的 X 射线衍射谱图,复合材料中出现了  $2\theta$  为  $44.8^\circ$  的新峰,经与相关文献对比及 MDI Jade5.0 软件分析<sup>[11]</sup>,新峰与零价铁(nZVI)的特征峰相吻合且衍射峰明显,负载的零价铁结晶程度好。这表明纳米零价铁已通过浸渍-还原法成功地负载到聚苯乙烯微球中,得到了新型催化剂 nZVI/PS 微球。

选用场发射扫描电子显微镜对样品进行表面微观结构形貌观察,如图 2 所示,通过 SEM 图像对所制备样品的结构和形态进行研究。图 2(a)可知,通过快速冷冻法制备的聚苯乙烯小球具有均一孔道,孔径大概在 40 nm 左右,且内部结构中的孔道表面光滑。图 2(b)中 nZVI/PS 微球仍然保持了与负载前介孔 PS 微球相似的形态但孔道略微变小,表面变得粗糙,有明显的沉积痕迹,表明了 nZVI 已经均匀分布在 PS 微球孔道上。nZVI/PS 丰富的纳米级孔腔和孔通道可以为催化过程中分子扩散提供有利途径,这可以提高催化降解效率。另外,孔道中 nZVI 的存在还可以诱导对  $H_2O_2$  的区域选择性,促进活性位点与  $H_2O_2$  之间的相互作用,提高  $H_2O_2$  利用率,促进酚类污染物的降解去除<sup>[12]</sup>。

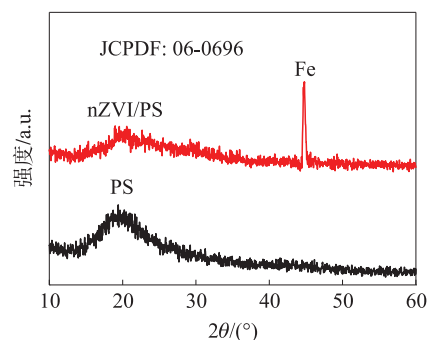


图 1 PS 球及 nZVI/PS 复合材料的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of PS and nZVI/PS

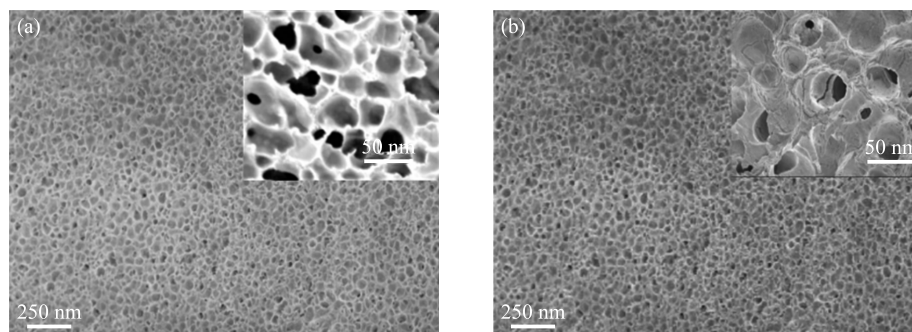


图 2 PS(a)球及 nZVI/PS(b)复合材料的扫描电镜图

Fig. 2 SEM images of PS(a) and nZVI/PS(b)

通过  $N_2$  吸附-解吸实验评估样品的孔结构和孔径分布(图 3),两种样品的吸附等温线如图 3(a)和(b)所示,PS 微球和负载后 nZVI/PS 微球的吸附等温线类型为 IV 型且带有 H1 型回滞环,吸附等温线上有饱和吸附平台,反映孔径分布较均匀,表明两个样品均存在均一的介孔孔道结构<sup>[13]</sup>。PS 和 nZVI/PS 微球的 BET 比表面积分别为  $194 \text{ m}^2/\text{g}$  和  $133 \text{ m}^2/\text{g}$ 。两种样品在接近饱和和压力( $p/p_0 > 0.97$ )时分别显示  $764 \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$ (PS)和  $428 \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1}$ (nZVI/PS)的最大吸附能力,表明互连开放的介孔结构允许  $N_2$  迅速扩散到其内部区域,有助于芬顿反应过程分子的扩散。基于 Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模型的两个样品的孔径分布如图 3(c),MesoPS 和 nZVI/PS 都具有较高的介孔率,平均孔径分别为 40 nm、22 nm 等与 SEM 一致。高的 nZVI/PS 孔隙率将使反应活性位点分散性更好,与污染物更容易接触,有利于提升复合材料的催化性能<sup>[14]</sup>。

### 2.2 催化剂的催化降解性能分析

#### 2.2.1 溶液的初始 pH

图 4 分别为不同 pH 对苯酚、1-萘酚、4-硝基苯酚以及 4-氯苯酚的降解效率影响。由图可知,pH 对 4 种酚类化合物影响总体趋势一致,即在酸性条件下,降解效率明显优于中性及碱性条件。这是由于酸性

条件下,溶液中大量的  $H^+$  可以与零价铁反应产生  $Fe^{2+}$ , 增进芬顿反应进行. 而中性及碱性条件下,  $Fe^{2+}$  则更趋向于形成  $Fe(OH)_2$  络合物, 芬顿反应效率下降, 影响酚类化合物去除<sup>[15]</sup>. 此外, nZVI/PS 在中性 pH 下表现出良好的催化性能, 表明 nZVI/PS 可在较宽的初始 pH 范围工作.

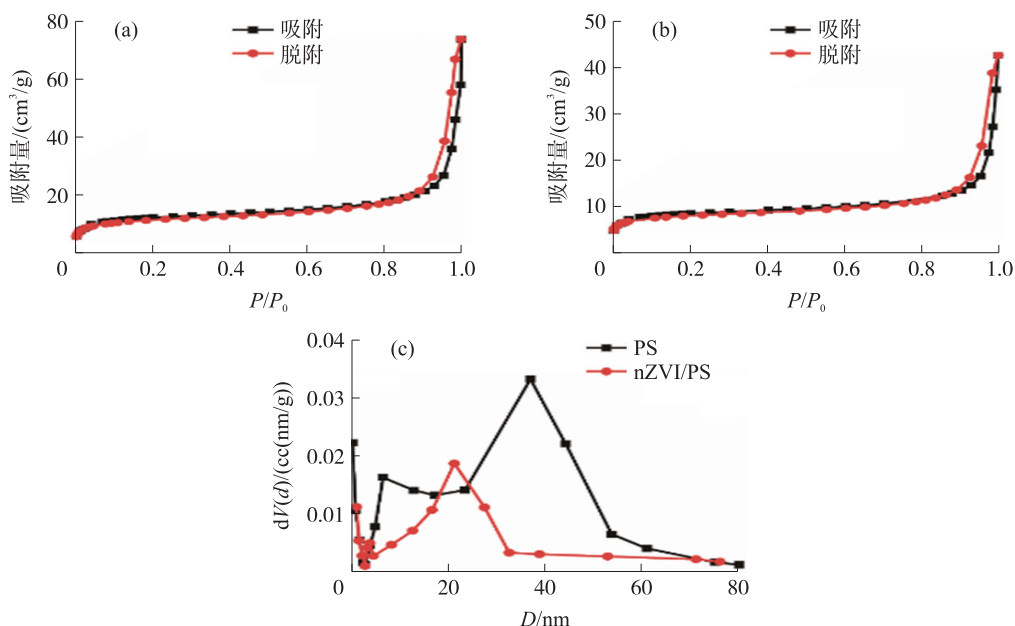
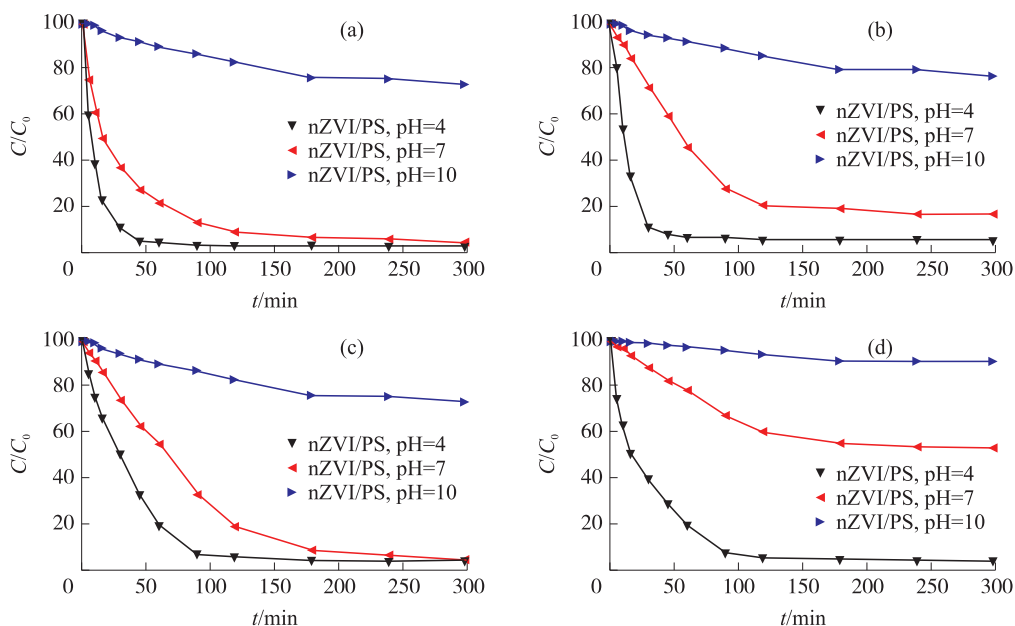


图3  $N_2$  吸附-脱附等温线(a) PS 和(b) nZVI/PS, 孔径分布图(c)

Fig. 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of (a) PS and (b) nZVI/PS at 77 K, and the pore size distribution of (c) MesoPS and nZVI/PS based on the BJH model



反应条件: 酚类化合物浓度 = 100 mg/L,  $[nZVI/PS] = 0.5$  g/L,  $H_2O_2$  浓度 = 2 mmol/L

图4 不同 pH 值对苯酚(a)、1-萘酚(b)、4-硝基苯酚(c)及 4-氯苯酚(d)降解的影响

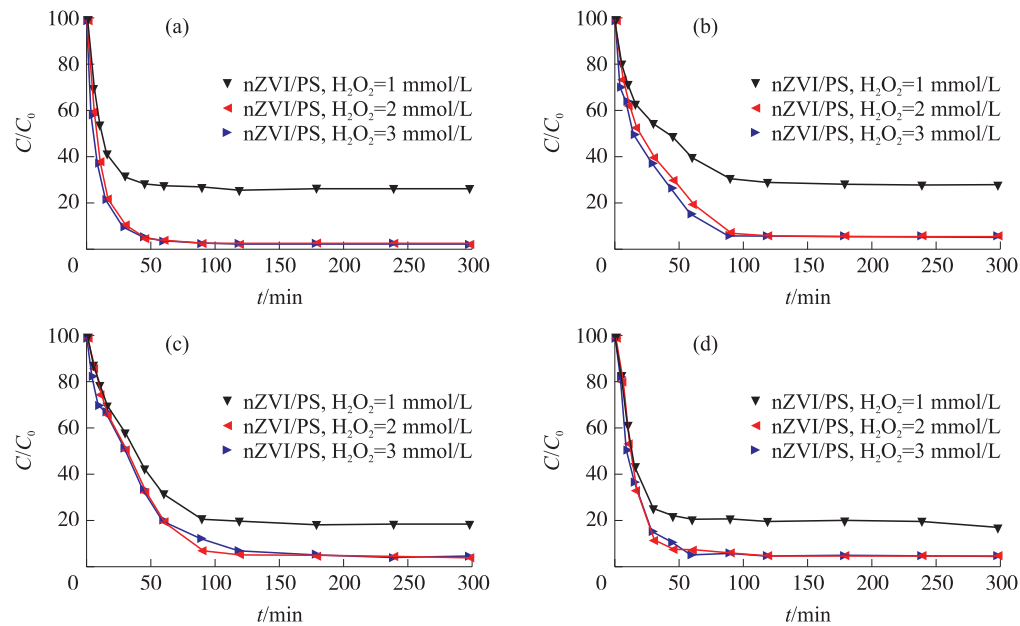
Fig. 4 The degradation of phenol (a), 1-naphthol (b), 4-nitrophenol (c) and 4-chlorophenol (d) under different pH

### 2.2.2 $H_2O_2$ 加入量

过氧化氢是体系中产生羟基自由基的主体, 是降解污染物的主要推动力. 由图 5 可知, 随着过氧化氢用量的增加, 4 种酚类化合物降解效率分别由 72.8%、78.6%、81.4% 和 67.7% 可提升至最佳 99.3%、98.1%、98.8% 以及 97.9%. 在实验范围内, 4 种酚类化合物的去除效率均随过氧化氢用量的增加而提高, 且降解速率也有明显提升. 这是由于过氧化氢用量的增加, 导致体系中羟基自由基的生成速率得以提升, 且这一过



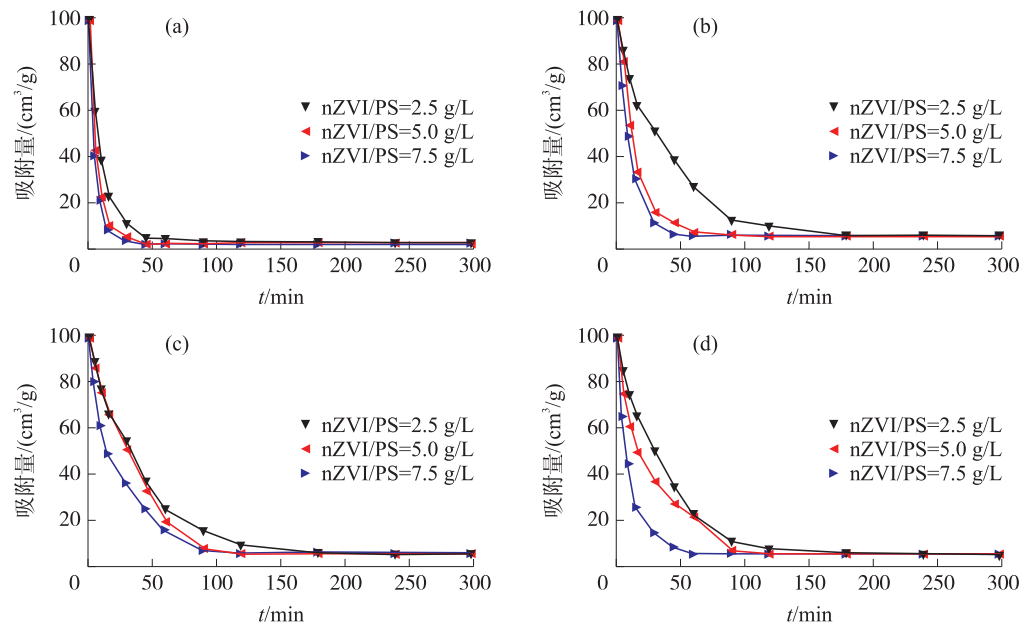
程是污染物降解的控速步. 所产生的羟基自由基与目标污染物反应,提升降解效率<sup>[16-17]</sup>.



反应条件: pH=4, 酚类化合物浓度=100 mg/L, [nZVI/PS]=0.5 g/L  
图 5 过氧化氢用量对苯酚(a)、1-萘酚(b)、4-硝基苯酚(c)及 4-氯苯酚(d)降解的影响  
Fig. 5 The degradation of phenol (a) , 1-naphthol (b) , 4-nitrophenol (c) and 4-chlorophenol (d) with different dosage of hydrogen peroxide

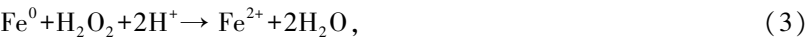
2.2.3 催化剂用量

图 6 是催化剂用量对 4 种酚类化合物降解影响图. 从图知,当催化剂用量从 0.5 g/L 提升到 1.0 g/L 时,体系处理污染物速率不仅提高,降解效率也有明显提升,而用量进一步增加至 1.5 g/L 时,降解效率提升并不明显. 催化剂用量的增加,导致体系中零价铁含量的增加,从而增加更多的催化活性位点,提高污染物的降解效率. 加入体系中的零价铁还会与体系中溶解氧反应(式 2~4),增加了羟基自由基的产生途径. 当零价铁用量足够大时,其所能产生的羟基自由基的速率达到峰值,由此可知,催化剂的用量存在一



反应条件: pH=4, 酚类化合物浓度=100 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度=2 mmol/L  
图 6 催化剂用量对苯酚(a)、1-萘酚(b)、4-硝基苯酚(c)及 4-氯苯酚(d)降解的影响  
Fig. 6 The degradation of phenol (a) , 1-naphthol (b) , 4-nitrophenol (c) and 4-chlorophenol (d) with different dosage of catalyst

个最佳值,其不仅能提高污染物降解效率,还能节约处理成本<sup>[18]</sup>.



2.2.4 酚类污染物的初始浓度

图 7 所示为酚类化合物浓度对其降解效率的影响. 当溶液初始浓度越低,污染物降解率越高. 4 种酚类化合物的降解规律也与文献中结果一致. 即:降解效率随溶液初始浓度的增大而降低<sup>[19]</sup>. 初始浓度对降解过程的影响,主要是由于当酚类化合物浓度升高时,待反应的分子数增加,而体系中所能处理的分子数是相同的,其平均降解效果相应有所下降. 因此,初始浓度的升高使得 4 种酚类化合物降解效率有所下降,但是在 100 mg/L 以下时,均能达到良好的降解效果.

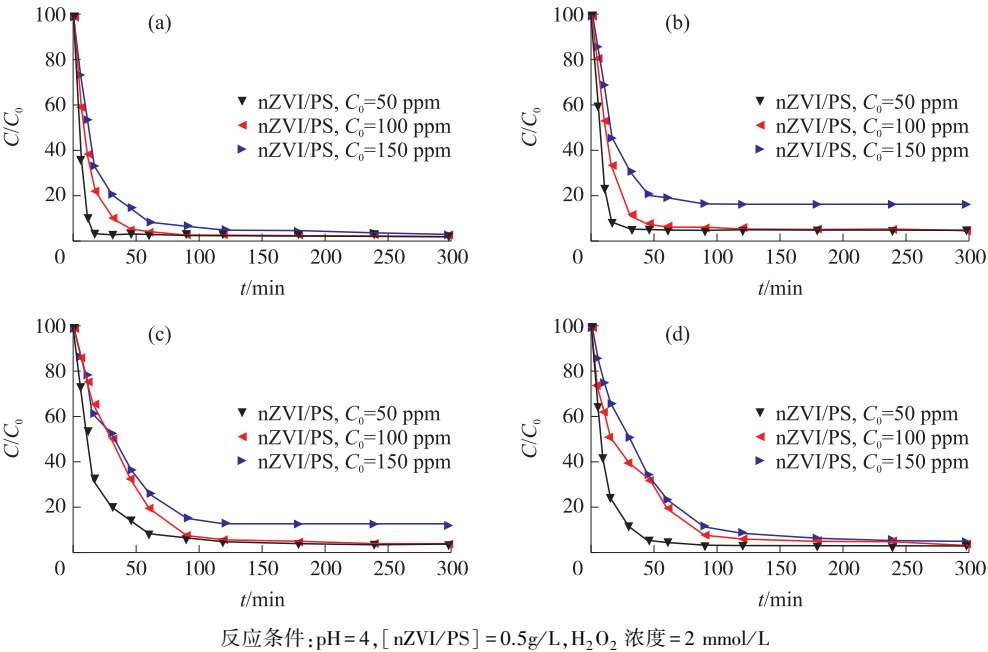


图 7 溶液初始浓度对苯酚(a)、1-萘酚(b)、4-硝基苯酚(c)及 4-氯苯酚(d)降解的影响  
Fig. 7 The degradation of phenol (a), 1-naphthol (b), 4-nitrophenol (c) and 4-chlorophenol (d) in different concentration of solutions

酚类化合物在负载型纳米零价铁上的降解被认为是一种固-液相之间的反应. 因此,可以使用伪一级动力学对实验数据进行拟合. 其模型为式(5)<sup>[20]</sup>:

$$-\ln(C_t/C_0) = K_{\text{obs}} t, \tag{5}$$

式中,  $C_t$  与  $C_0$  (mg/L) 为  $t$  时酚类化合物的浓度以及初始浓度,  $K_{\text{obs}}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 为伪一级动力学速率常数.  $-\ln(C_t/C_0)$  与  $t$  之间呈线性关系. 以  $-\ln(C_t/C_0)$  为纵坐标,  $t$  为横坐标, 对 4 种酚类化合物的降解进行伪一级动力学拟合. 拟合结果如图 8 所示, 实验数据可以很好地拟合伪一级动力学模型, 相关常数见表 1.

表 1 nZVI/PS 去除苯酚、1-萘酚、4-硝基苯酚、4-氯酚的伪一阶动力学模型参数

Target Pollutant	Catalyst	$K_{\text{obs}}$	$R^2$
phenol	Fe	0.020 6	0.932 1
	nZVI/PS	0.069 4	0.907 1
1-naphthol	Fe	0.024 1	0.946 3
	nZVI/PS	0.041 3	0.909 2
4-nitrophenol	Fe	0.016 6	0.989 2
	ZVI/PS	0.028 4	0.921 6
4-chlorophenol	Fe	0.021 4	0.974 5
	nZVI/PS	0.029 1	0.961 2

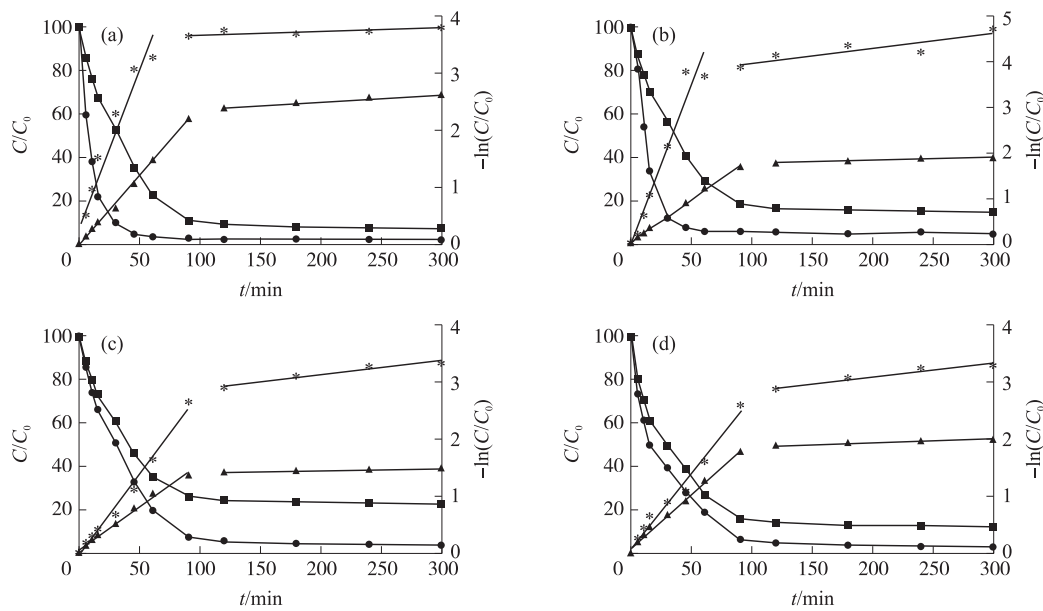


图 8 苯酚(a)、1-萘酚(b)、4-硝基苯酚(c)及 4-氯苯酚(d)降解的伪一级动力学拟合

Fig. 8 Linear fitting pseudo-first-order model of phenol (a), 1-naphthol (b), 4-nitrophenol (c) and 4-chlorophenol (d)

对比 4 种酚类化合物,复合材料相较于纳米铁粉,在相同实验条件下,反应速率有明显提升,尤其是对苯酚及 1-萘酚,反应速率分别提升了 3.5 倍及 2 倍左右.这是由于,nZVI/PS 催化材料相比于纳米铁粉,拥有更大比表面积促进分子传质,限域于介孔孔道的丰富活性位点不仅降低了纳米零价铁的自身团聚,保障了纳米零价铁的反应活性,而且诱导  $\text{H}_2\text{O}_2$  的区域选择性,提高了  $\text{H}_2\text{O}_2$  利用率,产生更多羟基自由基促进了酚类污染物的降解去除.

2.3 不同反应体系对酚类污染物降解效果比较

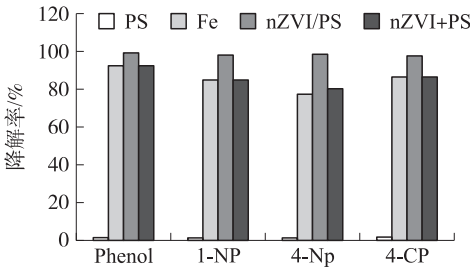
图 9 为在相同实验条件下对单一 PS 微球、单一纳米铁粉、PS 微球与铁粉混合体系以及负载型 nZVI/PS 材料的降解性能对比.由图可知,单独存在 PS 微球时,4 种酚类化合物的去除率均小于 2.3%,这表明在没有催化剂的情况下,PS 本身几乎不会对酚类化合物进行降解,其微小的去除率可归结于 PS 微球的吸附能力.当单独存在纳米铁粉时,去除效率有所提升,这是由于铁粉可以与  $\text{H}_2\text{O}_2$  构成芬顿反应体系.与单独的纳米铁粉相比,聚苯乙烯微球对酚类化合物具有一定的吸附作用使混合铁粉与 PS 体系的去除效率有略微提高.但在 nZVI/PS 反应体系中,酚类化合物的去除效率接近 100%,充分反应了 nZVI/PS 高效的催化性能.

2.4 催化机理探究

为了确定 nZVI/PS 非均相催化过程中酚类化合物降解的反应氧化物质,进行了羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )淬灭的对比实验.将正丁醇用作羟基自由基清除剂.如图 10 可知,在最优实验条件下,加入正丁醇的降解率从大约 100%降低到 12%.进一步证实了中,酚类化合物的去除效率主要是由羟基自由基引起的(式(6)~(9)):



使用 5,5-二甲基-1-吡咯啉 N-氧化物(DMPO)作为自由基捕获剂,通过电子顺磁共振(EPR)检测了



反应条件:pH=4,酚类化合物浓度=100 mg/L,投加量=0.5 g/L,  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度=2 mmol/L

图 9 苯酚、1-萘酚、4-硝基苯酚及 4-氯苯酚在不同条件下的降解  
Fig. 9 The degradation of phenol, 1-naphthol, 4-nitrophenol and 4-chlorophenol with different methods

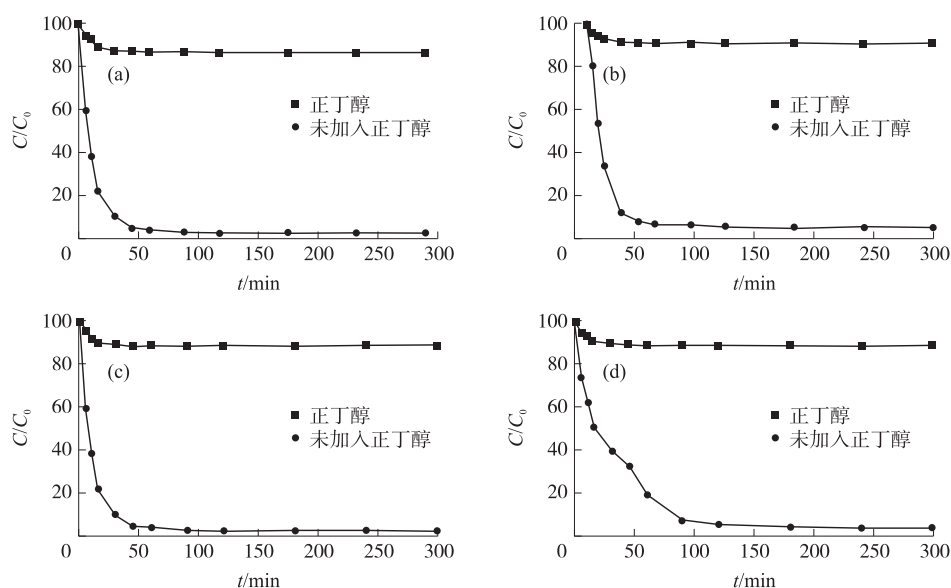


图 10 正丁醇清除剂对降解苯酚(a)、1-萘酚(b)、4-硝基苯酚(c)、4-氯酚(d)的影响

Fig. 10 Effect of n-butanol scavenger on the degradation phenol (a), 1-naphthol (b), 4-nitrophenol (c) and 4-chlorophenol (d)

不同催化剂悬浮液中的反应自由基类型. 如图 11 所示,在最佳反应条件反应 3 min 时,nZVI、nZVI/PS 和 nZVI/PS/酚类化合物的 EPR 谱图均出现了 DMPO-HO·典型的特征峰(强度比为 1:2:2:1);结果表明,nZVI 和 nZVI/PS 可以催化  $H_2O_2$  生成羟基自由基. 在对照实验中,PS 与  $H_2O_2$  的悬浮液中未观察到特征峰,没有明显的信号归因于活性自由基. 这表明羟基自由基仅在芬顿反应中产生. 在 nZVI/PS 反应体系中,信号强度明显增加. 以苯酚,萘酚,4-CP 和 4-NP 为目标污染物的 nZVI/PS 反应体系比单独使用 nZVI/PS 体系更高,这说明 nZVI/PS/酚类化合物体系具有更高的催化活性,这是由于酚类污染物的降解也促进了  $H_2O_2$  在体系中产生更多的羟基自由基.

羟基自由基( $\cdot OH$ )淬灭对比实验和 EPR 分析的结果证实,羟基自由基是 nZVI/PS 降解反应中的主要活性氧自由基,nZVI/PS 与酚类化合物之间的相互作用也促进了  $H_2O_2$  的高效利用.

## 2.5 催化剂的稳定性和可回收性

通过将使用后的小球过滤回收,经混合溶液多次清洗后,重新应用到对 4 种酚类污染物的降解过程中. 实验发现,由于复合材料中所负载的零价铁在非均相芬顿的反应过程中有所损失,在两次循环后,苯酚、1-萘酚、4-硝基苯酚以及 4-氯苯酚的降解效率分别由 99.3%、98.1%、98.8%、97.9%下降至最低的 67.2%、64.8%、65.4%、62.4%. 经过将聚苯乙烯小球按制备方式重新负载纳米零价铁循环再生处理后,复合材料对 4 种酚类化合物的降解效率虽相较首次使用时有所下降,但依旧保持在 90% 以上. 这说明,nZVI/PS 小球的重复利用性能良好,可通过重新负载零价铁的方式,多次循环使用.

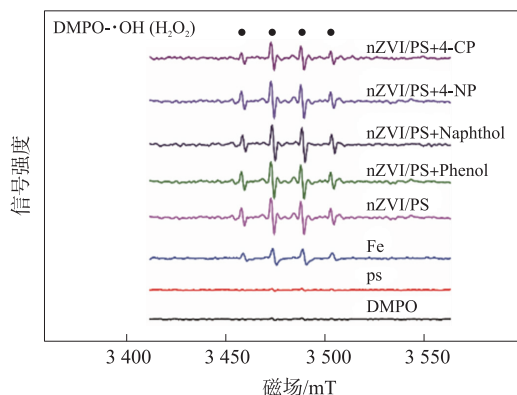


图 11 EPR 谱图

Fig. 11 EPR spectra

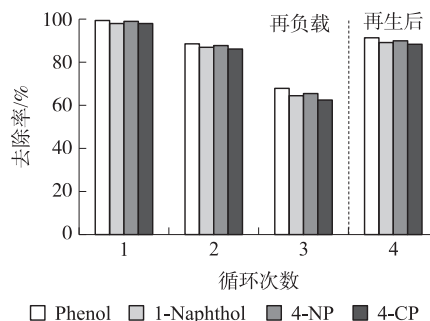


图 12 nZVI/PS 在苯酚,1-萘酚,4-硝基苯酚和 4-氯苯酚降解中的回收和再利用

Fig. 12 Recycling of nZVI/PS in the degradation of phenol, 1-naphthol, 4-nitrophenol and 4-chlorophenol



### 3 结论

以浸渍-还原法将 nZVI 负载于闪冻法得到的 nZVI/PS 微球,有效解决了纳米零价铁在水体修复中易聚集、效率低、操作困难等缺陷;当 pH=4,酚类化合物初始浓度在 100 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量 2 mmol/L 的情况下,复合材料零价铁投加量只需 0.5 g/L,苯酚、1-萘酚、4-硝基苯酚以及 4-氯苯酚的降解效率分别可在 180 min 达到 99.3%、98.1%、98.8%以及 97.9%,显著提高了零价铁对酚类化合物的降解速率. 在 nZVI/PS/ $\text{H}_2\text{O}_2$  非均相芬顿反应过程中,孔道中的 nZVI 可诱导  $\text{H}_2\text{O}_2$  的区域选择性,促进酚类化合物与  $\text{H}_2\text{O}_2$  的相互作用并产生更多的羟基自由基用于污染物的降解去除. nZVI/PS 微球所具有的良好机械强度、化学稳定性、易操作、易回收等特性也更加有利于其在去除水体中酚类污染物的应用. 新型催化材料 pH 适用性广,在中性水质条件下,也能对酚类化合物表现出较为优秀的降解性能. 在多次循环使用后, nZVI/PS 微球结构稳定,降解性能良好.

#### [参考文献]

- [1] WANG Y X, SUN H Q, DUAN X G, et al. A new magnetic nano zero-valent iron encapsulated in carbon spheres for oxidative degradation of phenol[J]. Applied catalysis B: environmental, 2015, 172/173: 73–81.
- [2] XU S Q, ZHU H X, CAO W R, et al. Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -g- $\text{C}_3\text{N}_4$  and Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C-dots with dual-reaction centres for simultaneous enhancement of Fenton-like catalytic activity and selective  $\text{H}_2\text{O}_2$  conversion to hydroxyl radicals[J]. Applied catalysis B: environmental, 2018, 234: 223–233.
- [3] 江勇, 杨英, 唐跃武, 等. 壳聚糖包被纳米铁催化降解罗丹明 B 研究[J]. 水处理技术, 2018, 44(11): 59–65.
- [4] 汪琼, 张政, 陈宗华, 等.  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{TiO}_2$  异质结对盐酸四环素的光催化降解效果评价[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2017, 40(2): 155–160.
- [5] BARNDK H, BLANCO L, HERMOSILLA D, et al. Heterogeneous photo-Fenton processes using zero valent iron microspheres for the treatment of wastewaters contaminated with 1,4-dioxane[J]. Chemical engineering journal, 2016, 284: 112–121.
- [6] 周涛, 陆晓华, 李耀中. 4-CP 在零价铁/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中的降解研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(7): 60–63.
- [7] LOFRANO G, CAROTENUTO M, LIBRALATO G, et al. Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: an overview[J]. Water research, 2016, 92: 22–37.
- [8] JIANG Z M, LÜ L, ZHANG W M, et al. Nitrate reduction using nanosized zero-valent iron supported by polystyrene resins: role of surface functional groups[J]. Water research, 2011, 45: 2191–2198.
- [9] LIU H B, XU J L, LI Y J, et al. Aggregate nanostructures of organic molecular materials[J]. Accounts of chemical research, 2010, 43: 1496–1508.
- [10] JIANG Z Y, WANG L Z, LEI J Y, et al. Photo-Fenton degradation of phenol by  $\text{CdS}/\text{rGO}/\text{Fe}^{2+}$  at natural pH with in situ-generated  $\text{H}_2\text{O}_2$ [J]. Applied catalysis B: environmental, 2019, 241: 367–374.
- [11] 付东东, 张琼洁, 范正权, 等. 微米级聚苯乙烯对铜的吸附特性[J]. 中国环境科学, 2019, 39(11): 4769–4775.
- [12] 张杰, 杨忠林, 黄鹤勇, 等. 氧化石墨烯固定  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  光催化降解染料罗丹明的机理研究[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2018, 41(3): 65–69.
- [13] TANG J T, WANG J L. Metal organic framework with coordinatively unsaturated sites as efficient Fenton-like catalyst for enhanced degradation of sulfamethazine[J]. Environment science and technology, 2018, 52: 5367–5377.
- [14] MA J Q, YANG Q F, WEN Y Z, et al. Fe-g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /graphitized mesoporous carbon composite as an effective Fenton-like catalyst in a wide pH range[J]. Applied catalysis B: environmental, 2017, 201: 232–240.
- [15] WANG J, LIU C, LI J S, et al. In-situ incorporation of iron-copper bimetallic particles in electrospun carbon nanofibers as an efficient Fenton catalyst[J]. Applied catalysis B: environmental, 2017, 207: 316–325.
- [16] 李瑛, 肖阳, 李筱琴, 等. 纳米零价铁及其双金属体系对菲的降解研究[J]. 环境科学学报, 2015, 35(2): 499–507.
- [17] SUN Y, YANG Z X, TIAN P F. Oxidative degradation of nitrobenzene by a Fenton-like reaction with Fe-Cu bimetallic catalysts[J]. Applied catalysis B: environmental, 2019, 244: 1–10.
- [18] LI X Q, XIAO B, WU M, et al. In-situ generation of multi-homogeneous/heterogeneous Fe-based Fenton catalysts toward rapid degradation of organic pollutants at near neutral pH[J]. Chemosphere, 2020: 245: 125663.
- [19] 俞恬, 张巍, 贾楠, 等. 负载纳米零价铁复合材料去除 COCs 的研究进展[J]. 环境科学与技术, 2016, 39(1): 44–52.
- [20] 张剑桥, 迟惠中, 宋阳, 等.  $\text{Ce}^{3+}$  与  $\text{Cu}^{2+}$  协同强化芬顿体系氧化苯酚的效能与机制研究[J]. 环境科学, 2016, 37(8): 3067–3072.

[责任编辑:顾晓天]