

# Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O 的制备及其类芬顿性能研究

葛伊柠<sup>1</sup>, 姜承志<sup>1</sup>, 刘彦祺<sup>1</sup>, 王新颢<sup>2</sup>

(1. 沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159; 2. 惠州仲恺粤丰环保电力有限公司, 广东 惠州 516000)

**摘要:** 为提高 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 在类芬顿反应体系中对污染物的去除效果, 基于类芬顿催化氧化技术, 制备了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合材料作为非均相类芬顿催化剂, 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 共同构成以亚甲基蓝模拟废水为目标物的类芬顿催化氧化体系。对比分析不同实验条件下 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合材料的类芬顿活性, 并通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜等对材料进行表征。实验结果表明: 当 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的复合配比(质量比)为 2:1 时制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O, 且其投加量为 40 mg、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量为 0.5 mL 时, 对浓度为 6 mg/L 的废水溶液中亚甲基蓝的去除率达到 84.27%, 类芬顿活性较好; 类芬顿反应中起主要活性作用的是·OH。

**关键词:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O; 类芬顿; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 亚甲基蓝

中图分类号: X703

文献标志码: A DOI:10.3969/j.issn.1003-1251.2024.04.010

## Preparation and Fenton-like Properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O

GE Yining<sup>1</sup>, JIANG Chengzhi<sup>1</sup>, LIU Yanqi<sup>1</sup>, WANG Xinhao<sup>2</sup>

(1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China;

2. Huizhou Zhongkai Yuefeng Environmental Protection Electric Power Co., Ltd., Huizhou 516000, China)

**Abstract:** In order to improve the removal efficiency of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in Fenton-like reaction system, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O composite was prepared as heterogeneous Fenton-like catalyst based on Fenton-like catalytic oxidation technology, and together with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a Fenton-like catalytic oxidation system with methylene blue as the target was formed. The Fenton-like activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O composites under different experimental conditions was compared and analyzed, and the materials were characterized by X-ray diffractometer and scanning electron microscope. The experimental results show that when the compound ratio of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O is 2:1, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O is prepared, and its dosage is 40 mg, and the dosage of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is 0.5 mL, the removal rate of methylene blue in wastewater solution with concentration of 6 mg/L reaches 84.27%, and the Fenton-like activity is good. The main active component in Fenton-like reaction is ·OH.

**Key words:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O; Fenton-like; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; methylene blue

高级氧化技术是通过反应产生一系列具有强氧化性的活性基团, 如羟基自由基(·OH)<sup>[1]</sup>、硫酸根自由基(SO<sub>4</sub>·)<sup>[2]</sup>、高价铁<sup>[3]</sup>等, 这些基团可以快速且高效地降解水中的持久性有机污染物。芬

顿反应是二价铁(Fe<sup>2+</sup>)与过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)反应产生·OH, 以此降解污染物的一种方法, 该方法降解速率快, 但由于反应会生成铁泥, 在实际应用中有一定局限性<sup>[4-5]</sup>。相较之下, 类芬顿反应是在

芬顿反应中使用不同的过渡金属离子,以促进 $\cdot\text{OH}$ 的形成,进而增强氧化剂的氧化效果,提高有机物的降解效率,适用范围更广,应用性更强<sup>[6]</sup>。

作为尖晶石型非均相类芬顿催化材料,四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )具有催化活性较高、绿色无毒、价廉易得等优点,但以纯相 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 为催化剂存在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 利用率低、pH适用范围窄、活性位点少等问题,影响其在实际水处理工艺中的应用。通过改性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 或优化类芬顿反应体系,使 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 基材料具有更高的催化活性,是当今国内外学者的研究重点。Song等<sup>[7]</sup>利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒在氧化石墨烯(GO)上原位共沉淀合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ ,其催化性能优异,可有效净化低浓度亚甲基蓝废水,当催化剂用量为2.92 mg/L时,对亚甲基蓝的降解率接近100%。

氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )具有半导体性质、光催化性能、稳定性、可控合成和生物相容性等特点和优势,在多个领域具有广泛的应用潜力<sup>[8-9]</sup>。目前已有研究者将其用于类芬顿体系,郭昕等<sup>[10]</sup>利用液相沉淀法制备了 $\text{Cu}_2\text{O}@ \text{HP-}\beta\text{-CD}$ ,通过多种手段对其结构进行表征,并研究了其对亚甲基蓝的类芬顿催化降解性能,去除率可达到96.1%。

本文以制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 作为基础原料,采用水热法复合 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,制得磁性类芬顿催化剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ ,并在此材料基础上建立以亚甲基蓝模拟废水为目标物的类芬顿催化氧化体系。通过催化降解实验对比分析反应物复合配比、催化剂投加量、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量等因素对 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ 材料类芬顿活性的影响,并进行自由基淬灭实验,探讨氧化机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

#### 1.1.1 实验主要试剂

过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%),沈阳东兴试剂厂;盐酸,国药集团化学试剂有限公司;聚乙二醇2000,天津福晨化学试剂有限公司;无水乙酸钠,天津市富宇精细化工有限公司;氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、乙二醇、六水合氯化铁( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、二水合氯化铜( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、叔丁醇(TBA)、亚甲基蓝,天津市大茂化学试剂厂。以上试剂均为分析纯。

#### 1.1.2 实验主要仪器设备

DJ-1C型增力电动搅拌器、HH-2数显恒温水浴锅,国华电器有限公司;78-1型磁力搅拌器,郑

州博科仪器设备有限公司;101-0BS电热鼓风恒温干燥箱,上海力辰邦西仪器科技有限公司;FA1004电子天平,北京赛多利斯科学仪器有限公司;GJ-3S型数显高速搅拌机,青岛兄弟石油机械厂;SHZ-D循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限责任公司;721可见分光光度计,上海菁华科技仪器有限公司;D/MAX-260 X射线衍射仪,日本Rigaku公司;Gemini 300扫描电子显微镜,德国Zeiss公司;Frontier傅里叶变换红外光谱仪,珀金埃尔默(上海)仪器有限公司;ASAP2460比表面积及孔径分析仪,麦克默瑞提克(上海)仪器有限公司;LakeShore7404振动样品磁强计,美国LakeShore公司。

### 1.2 材料制备

#### 1.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 制备

称取1.5 g  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体,置于250 mL烧杯中,向烧杯中添加40 mL乙二醇,在磁力搅拌器中以转速300 r/min搅拌10 min,得到黄色清澈溶液;向溶液中添加3 g乙酸钠、1 g聚乙二醇2000,以转速800 r/min搅拌30 min;将混合液转入100 mL聚四氟乙烯反应釜中,将反应釜放入烘箱中,200 °C下放置10 h,使其充分反应,自然冷却;用30 mL蒸馏水和30 mL乙醇进行3次交替清洗,并真空干燥12 h,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 颗粒。

#### 1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ 制备

称取0.2 g  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和0.1 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,置于烧杯中,加入10 mL去离子水,超声30 min,在500 r/min机械搅拌下,以0.5 mL/s速度加入5 mL浓度为1 mol/L的 $\text{NaOH}$ 溶液,30 mL乙二醇和30 mL去离子水,得到75 mL混合溶液。将混合溶液转入100 mL内衬聚四氟乙烯的反应釜中,将反应釜置于烘箱中,并在160 °C下反应10 h,自然冷却至室温;用30 mL蒸馏水和30 mL乙醇交替洗涤固体3次,真空干燥,得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ 。

### 1.3 材料的表征与类芬顿性能分析

#### 1.3.1 材料的表征

使用X射线衍射仪(XRD),在扫描角度 $5^\circ \sim 90^\circ$ 范围内分析催化材料的物相、晶体结构等。将测得的催化剂特征衍射峰与标准卡片进行比对,确定材料的物相组成。

通过扫描电子显微镜(SEM)对催化剂的粒径、形貌特征进行分析;通过能谱仪(EDS)对催化剂的元素分布进行分析。

利用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 在波数 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup> 的中红外测定范围内对催化剂分子结构进行分析和鉴定。

采用多站扩展式全自动比表面及孔径分析仪进行催化剂的比表面积及孔径分析。催化剂比表面积通过 BET 线性回归方程得到,孔径分布由 BJH 方法测定<sup>[11]</sup>。

使用振动样品磁强计 (VSM) 测定催化剂在室温、± 10 000 Oe 磁场强度下的磁滞回线,分析催化剂的磁性。

### 1.3.2 材料的类芬顿性能分析

准确量取 100 mL 浓度为 6 mg/L 的亚甲基蓝溶液置于烧杯中,调节溶液 pH 为 5,加入一定量的催化剂;将烧杯置于磁力搅拌器上,进行混合搅拌,吸附 10 min,使亚甲基蓝溶液和催化剂之间达到吸附-脱附平衡;测定此时亚甲基蓝溶液吸光度值,作为类芬顿反应前的初始值;滴加一定量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为氧化剂,进行亚甲基蓝的类芬顿氧化反应。

类芬顿反应过程持续 120 min,每间隔 20 min 取样一次,取上清液并用 0.22 μm 的微孔滤膜过滤,用分光光度计测定其在 664 nm 处的吸光度。根据标准曲线的拟合方程计算亚甲基蓝溶液浓度,进一步按照式(1)计算亚甲基蓝的去除率。

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

式中:η 为亚甲基蓝的去除率,%;C<sub>0</sub> 为亚甲基蓝溶液的初始浓度,mg/L;C<sub>t</sub> 为亚甲基蓝溶液在吸附时间为 t 时的浓度,mg/L。

### 1.3.3 自由基淬灭实验

向类芬顿反应体系中加入一定量的 TBA,测定 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O 的催化降解效果,与添加 TBA 之前的数据对比,以此推断主要活性自由基。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的表征分析

#### 2.1.1 XRD 分析

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 复合配比(质量比)取为 2:1,水热时间为 10 h,水热温度分别取为 120、140、160、180、200 °C,制得 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O,测试得到其 XRD 图谱,如图 1 所示。

由图 1 可知:在衍射角为 30.095°、35.422°、37.052°、43.052°、53.391°、56.942° 和 62.515° 处的衍射峰归属于磁铁矿 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,分别对应于立方

晶系(等轴晶系)磁铁矿 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 晶面指数为 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(422) 和 (511) 的晶面(PDF#19-0629);衍射角为 29.554°、36.418°、42.297°、52.454° 和 61.344° 处的衍射峰归属于 Cu<sub>2</sub>O,分别对应于晶面指数为 (110)、(111)、(211)、(200) 和 (220) 的晶面(PDF#05-0667)。

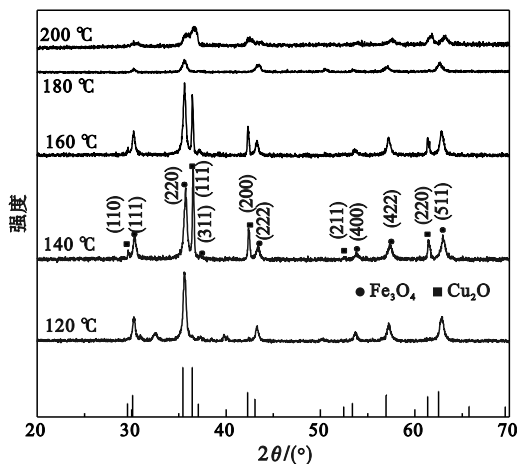


图 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O

当水热温度为 120 °C 时,图中未出现 Cu<sub>2</sub>O 的最高特征峰,说明温度较低时 Cu<sub>2</sub>O 未完全生成;当温度超过 180 °C 时,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 的特征峰强度均显著减小,说明温度过高时 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 的内部结构可能会受到破坏。其余温度时,XRD 没有检测到除预期峰之外的其他特征峰,且 XRD 衍射峰与 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Cu<sub>2</sub>O 的特征峰高度匹配,证明实验制备的材料为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O;衍射峰强烈而尖锐,说明实验制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O 具有较高的结晶度。

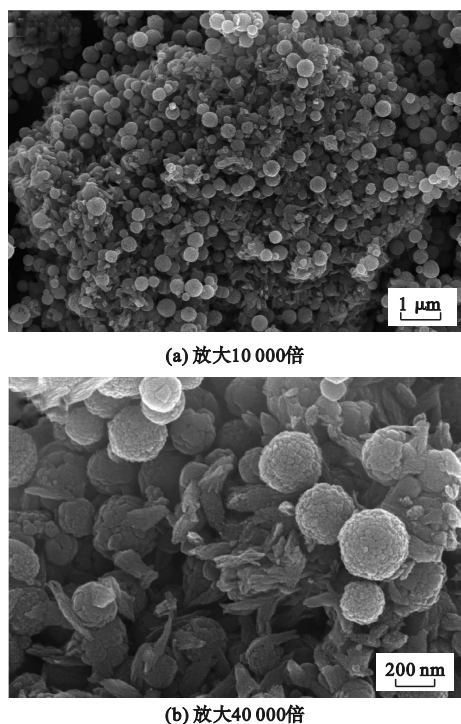
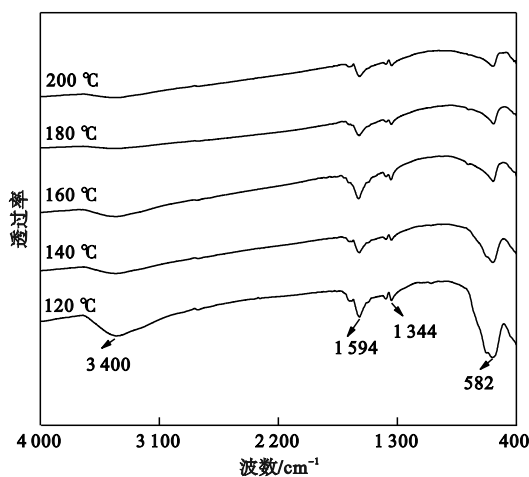
#### 2.1.2 SEM 分析

按照 1.2 中水热法实验条件制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O 材料,采用 SEM 对其进行形貌分析,不同放大倍数下的 SEM 图像如图 2 所示。

由图 2 可见,水热法制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合度较好。在图像中可观察到清晰的球形 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 颗粒,Cu<sub>2</sub>O 为不规则片状结构,两种颗粒相互附着。

#### 2.1.3 FTIR 分析

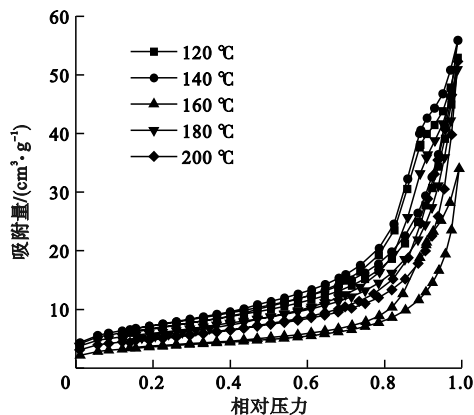
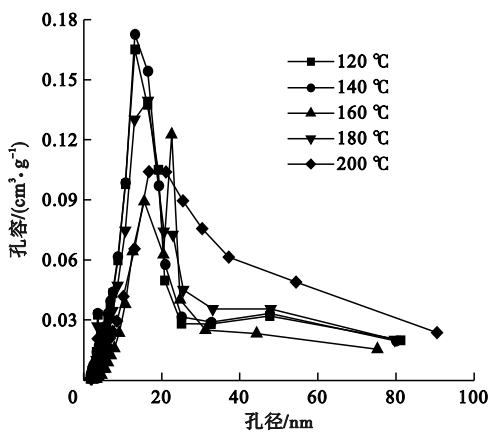
在水热温度分别为 120、140、160、180、200 °C 下制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合材料,将其与充分干燥的溴化钾以质量比 1:100 混合,并于玛瑙研钵中充分研磨后压片,测试得到不同水热温度下制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合材料的 FTIR 图谱,如图 3 所示。

图2  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  的 SEM 图像Fig.2 SEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ 图3  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  的 FTIR 图谱Fig.3 FTIR spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ 

由图3可见,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  样品谱线在波数 582、1 344、1 594 和 3 400  $\text{cm}^{-1}$  处有较强特征峰。对比标准红外光谱可知: 波数 582  $\text{cm}^{-1}$  处较强特征峰归属于  $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ 、 $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$  和  $\text{Cu}-\text{O}$  键的拉伸振动峰; 1 344  $\text{cm}^{-1}$  和 1 594  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰归属于催化剂表面  $-\text{OH}$  的弯曲振动峰; 3 400  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰归属于水分子  $\text{O}-\text{H}$  键的伸缩振动峰, 表明样品含有吸附的水, 随着水热温度升高, 该峰逐渐变小, 说明温度越高, 吸附水量越少。综上, 说明测试样品为  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ 。

#### 2.1.4 BET 和 BJH 分析

采用全自动比表面积及孔径分析仪对制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  样品进行分析, 得到不同水热温度下  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  的  $\text{N}_2$  吸-脱附曲线如图4所示, 孔径分布如图5所示, 材料的比表面积和孔结构参数如表1所示。

图4  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  的  $\text{N}_2$  吸-脱附曲线Fig.4  $\text{N}_2$  adsorption-desorption curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ 图5  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  的孔径分布Fig.5 Pore size distribution of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ 

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)对吸附等温线的分类<sup>[11]</sup>, 图4中样品的吸附等温线符合IV型吸附等温线特征, 说明样品中存在介孔; 根据IUPAC对回滞环的分类<sup>[11]</sup>, 本文制备的所有样品均具有回滞环, 且属于H3型回滞环; 等温线有明显的饱和吸附平台, 表明孔结构较为规整。

由图5可知, 水热温度为120、140、160和180  $^{\circ}\text{C}$  时制备的样品孔径大小主要分布在0~40 nm之间, 水热温度为200  $^{\circ}\text{C}$  时制备的样品孔径分布较其他四个样品更为分散, 主要分布在0~50 nm之间。

表1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O的比表面积和孔结构参数  
Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O

水热温度/℃	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm	空隙容积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
120	24.065 2	9.600 63	0.057 760
140	25.843 0	9.489 90	0.061 312
160	26.300 3	10.134 46	0.067 921
180	20.799 2	10.129 26	0.052 878
200	17.770 0	10.108 44	0.044 907

由表1可知,水热温度为160℃时制备的样品比表面积及平均孔径最大,分别为26.300 3 m<sup>2</sup>/g和10.134 46 nm。比表面积及孔径越大,单位面积可吸附的亚甲基蓝越多,类芬顿效果越好<sup>[12]</sup>。

### 2.1.5 VSM分析

按照1.2中水热法实验条件制备Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O材料,采用VSM对Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O进行分析,结果如图6所示。由图6可知:随着外加磁场强度的增加,两种磁性材料的磁化强度也随之迅速增加;Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O材料的饱和磁化强度为53.99 emu/g, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的饱和磁化强度为76.26 emu/g;Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O材料没有出现剩磁及矫顽力,故Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O材料具有超顺磁特性。由于非磁性材料Cu<sub>2</sub>O的复合,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O材料的饱和磁化强度弱于纯Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,但仍大于16.3 emu/g,可利用Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O的磁性将其与亚甲基蓝溶液进行固液分离。

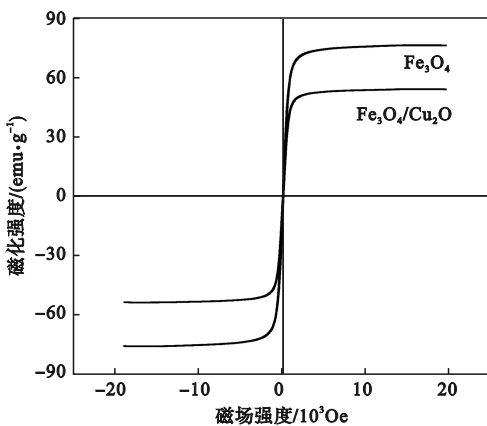


图6 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O的磁滞回线

Fig. 6 Hysteresis loop of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O

## 2.2 反应物复合配比对类芬顿性能的影响

将反应物Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O按质量比(简称为Fe/Cu)分别为2:1、3:2、1:1、2:3、1:2进

行复合,水热时间为10 h,水热温度为160℃,制备Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O,并用于催化降解亚甲基蓝,研究反应物的复合配比对亚甲基蓝去除率的影响(以100 mL亚甲基蓝溶液为基准),结果如图7所示。

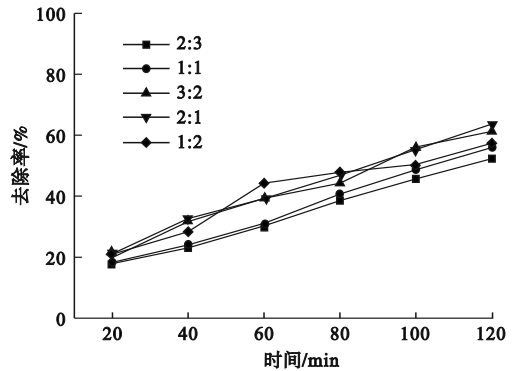


图7 Fe/Cu对去除率的影响

Fig. 7 Effect of Fe/Cu on removal rate

由图7可知:随着Fe/Cu增加,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的含量逐渐增大,催化剂对亚甲基蓝的去除率呈先升高后降低的趋势;在Fe/Cu为2:1时,催化剂对亚甲基蓝的去除效果最佳,此时去除率为63.65%。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Cu<sub>2</sub>O在类芬顿反应中都会与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>反应,生成·OH,Cu<sub>2</sub>O的加入会使生成·OH的速率增大,从而加快类芬顿反应速率,但Cu<sub>2</sub>O的量过大会使H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解速率过快,·OH发生猝灭反应,不利于亚甲基蓝的降解<sup>[13]</sup>。

## 2.3 降解条件对类芬顿性能的影响

### 2.3.1 催化剂投加量的影响

采用水热法(Fe/Cu为2:1,水热温度160℃,水热时间10 h)制备催化剂,投加量分别取为20、30、40、50、60 mg(以100 mL亚甲基蓝溶液为基准),通过类芬顿实验得到催化剂投加量对亚甲基蓝去除效果的影响,如图8所示。

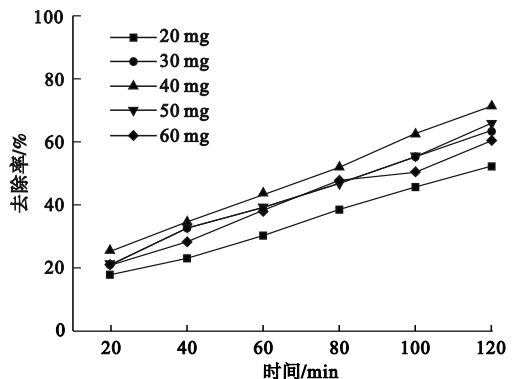


图8 催化剂投加量对去除率的影响

Fig. 8 Effect of catalyst dosage on removal rate

由图8可知:随着Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Cu<sub>2</sub>O投加量逐渐增

多,亚甲基蓝去除率呈先升高后趋于平稳的趋势;当催化剂的投加量为 40 mg 时,亚甲基蓝去除率最高,此时去除率为 71.35%。随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  投加量逐渐增加, $\text{Fe}^{2+}$  含量增加, $\cdot\text{OH}$  也会随之增加,有利于类芬顿反应的进行,去除率升高; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  投加量过多时, $\text{Fe}^{2+}$  相对过量,过多的  $\text{Fe}^{2+}$  会被  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,产生一定量的铁泥,使体系氧化能力降低,但此时废水中大部分有机物已被降解,去除率变化较平稳<sup>[14]</sup>。

### 2.3.2 $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量的影响

$\text{H}_2\text{O}_2$  用量分别取为 0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 mL(以 100 mL 亚甲基蓝溶液为基准),类芬顿反应 120 min,得到  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量对亚甲基蓝去除效果的影响,如图 9 所示。

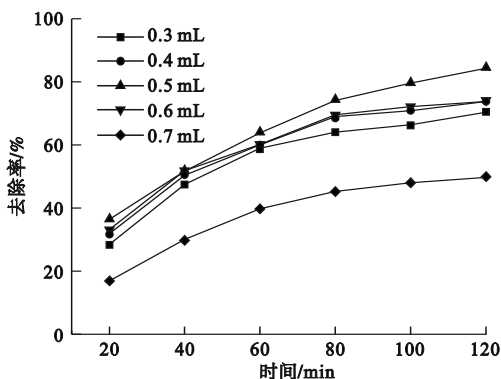


图 9  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量对去除率的影响

Fig. 9 Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosage on removal rate

由图 9 可知,随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量增加,亚甲基蓝去除率呈先升高后降低的趋势。随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量增加,类芬顿反应顺利进行, $\cdot\text{OH}$  含量增加,去除率升高;当  $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 0.5 mL 时,亚甲基蓝去除率最高,此时去除率为 84.27%。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  过量时,可能会成为  $\cdot\text{OH}$  的捕获剂,使得  $\cdot\text{OH}$  含量降低,不利于类芬顿反应的进行,故去除率反而降低<sup>[14]</sup>。

### 2.4 自由基淬灭实验分析

TBA 投加量分别为 0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 mL,亚甲基蓝溶液浓度为 6 mg/L,溶液体积为 100 mL,初始 pH 为 5,催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  投加量为 40 mg, $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 0.5 mL。测试得到亚甲基蓝降解效果随 TBA 投加量的变化,如图 10 所示。

由图 10 可知,投加 TBA 后,亚甲基蓝的去除率开始明显下降。随着 TBA 投加量的增加,亚甲基蓝去除率由投加前的 84.27% 迅速下降到 27.8% (TBA 投加量为 0.1 mL),去除率降低了

56.47 个百分点,说明该类芬顿反应体系中存在  $\cdot\text{OH}$ ,且  $\cdot\text{OH}$  为主要活性自由基。因此, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料参与的类芬顿反应中, $\cdot\text{OH}$  是催化降解反应中起主要氧化作用的活性自由基。

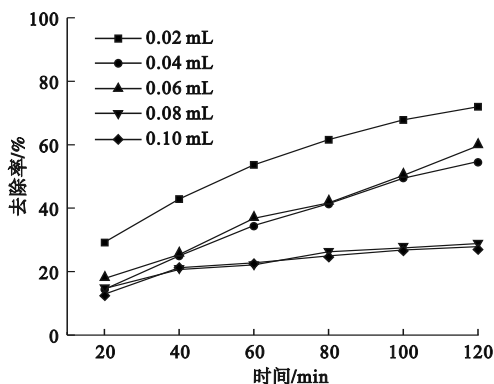


图 10 TBA 用量对去除率的影响

Fig. 10 Effect of TBA dosage on removal rate

## 3 结论

以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为原料,通过水热法制得催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$ ,对制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  复合材料进行了多种表征分析,并通过单因素实验分析了反应物复合配比及催化降解条件对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  类芬顿性能的影响。

催化降解实验结果表明,反应物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  复合配比为 2:1 时制备催化剂,且催化剂投加量为 40 mg、 $\text{H}_2\text{O}_2$  用量为 0.5 mL 时, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  对浓度为 6 mg/L 的亚甲基蓝溶液催化降解 120 min,去除率达到 84.27%,类芬顿性能较好。自由基淬灭实验结果表明, $\cdot\text{OH}$  是在催化降解反应中起主要氧化作用的活性自由基。

### 参考文献 (References):

- [1] SCARIA J, NIDHEESH P V. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes[J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2022, 36: 100830.
- [2] HOLKAR C R, JADHAV A J, PINJARI D V, et al. A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 182: 351 - 366.
- [3] RODRIGO M A, OTURAN N, OTURAN M A. Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water: a review[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(17): 8720 - 8745.
- [4] GAĞOL M, PRZYJAZNY A, BOCZKAJ G. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 338: 599 - 627.