

Preparation of Photo-Fenton Film for Degradation of Methyl Orange Wastewater

Wei Jiang Shu Su

Gezhouba Group Testing Co., Ltd., Yichang, Hubei, 443000, China

Abstract

The paper deposits the photocatalytic material Prussian blue and the photothermal conversion material polypyrrole on non-woven fabric to prepare a floatable composite film material. When exposed to light, the composite film can simultaneously undergo photothermal conversion to drive water evaporation and catalyze the degradation of pollutants in water. By coupling photothermal conversion and photo-Fenton reaction, organic pollutants in water can be degraded to obtain clean water. The results showed that the photo-Fenton performance and photothermal conversion performance of Prussian blue/polypyrrole/non-woven fabric (PB/PPy/Fa) composite films are gradually enhanced with the increasing deposition amount of Prussian blue and polypyrrole. When 15mg of Prussian blue and 48 μ L of polypyrrole were deposited successively on non-woven fabric, the degradation rate of methyl orange by the composite film was 98.4% within 120min, and the catalytic performance remained stable even after 5 cycles. This photo-Fenton composite film provides an efficient and feasible solution for solar-driven catalytic water purification.

Keywords

photo-Fenton; wastewater treatment; catalytic degradation; water purification

光芬顿薄膜的制备及降解甲基橙废水研究

江伟 苏姝

葛洲坝集团试验检测有限公司, 中国·湖北 宜昌 443000

摘 要

论文将光芬顿反应材料普鲁士蓝与光热转换材料聚吡咯沉积在无纺布上, 制备一种可漂浮的复合薄膜材料。施加光照时, 复合薄膜可以同时进行光热转换驱动水蒸发和催化降解水中污染物。通过耦合太阳能光热转换和光芬顿反应, 降解水中的有机污染物, 获得清洁水。结果表明, 随着普鲁士蓝和聚吡咯沉积量的逐渐增大, 普鲁士蓝/聚吡咯/无纺布复合薄膜的光芬顿性能与太阳能光热转换界面蒸发性能均逐渐增强, 当在无纺布上先后沉积普鲁士蓝15mg、聚吡咯48 μ L时, 复合薄膜在120min内对甲基橙的降解率为98.4%, 且5次循环仍保持催化性能稳定。这种光芬顿复合薄膜为太阳能催化净水技术的研究提供了一种高效的可行方案, 具有很好的应用前景。

关键词

光芬顿; 废水处理; 催化降解; 净水

1 引言

由于人口持续增长、工业快速发展和水体污染, 全球淡水短缺问题日益凸显。各种海水淡化和污水处理技术例如反渗透和膜蒸馏等被开发用于淡水生产, 然而这些技术大多存在资本投入密集, 以及依赖并消耗大量化石能源的缺点^[1]。近年来, 太阳能界面蒸发技术由于环境友好和投资成本低等特点^[2], 被视为最具发展前景的淡水生产技术之一。相较于传统的底部加热和整体加热模式, 界面加热将蒸发器固定在空气—水界面处, 减小热损失, 从而提高光—蒸汽转换效率。

【作者简介】江伟 (1982–), 男, 中国湖北宜都人, 本科, 工程师, 注册安全工程师, 从事环境影响评价、环境监测、新能源及碳排放研究。

然而当水体被难以生物降解的有毒有机物污染时, 光热蒸发将导致有机物在母液中富集或进入蒸馏水, 给环境和健康带来危害。例如, 甲基橙 (MO) 作为一种常见的偶氮类染料被广泛用于纺织、造纸、印染、制药和食品工业, 近年来在各种环境基质中被频繁检测到, 对生态安全造成严重威胁。

值得注意的是, 甲基橙这类有机污染物在光照下很容易挥发, 可能与水蒸气混合, 造成水环境二次污染甚至富集。因此, 水中挥发性有机污染物的处理是太阳能净水中的致命问题, 但目前关于挥发性有机污染物处理的研究进展有限^[3,4]。近年来, 太阳能界面蒸发和光催化技术的结合受到广泛关注, 其中光热材料吸收长波光进行光热蒸发, 半导体光催化剂吸收短波光进行污染物的降解。然而, 光热材料和光催化剂通常是两种独立的材料, 导致蒸发器设计复杂且不利于太阳能高效利用。另一种新兴的策略是将太阳能界

面蒸发和光芬顿催化结合^[5,6]。光芬顿催化可以通过活性氧化还原反应去除废水中的大部分有机污染物。光热材料产生的局部热量和催化剂活性位点协同的加速了过氧化氢在铁离子催化作用下的活化以产生羟基自由基降解污染物。然而,常用的光芬顿催化剂存在易团聚的问题^[7,8],目前界面蒸发中催化剂暴露的活性位点数量有限,不利于高效催化。

论文设计了一种光芬顿催化与界面蒸发于一体的光热催化薄膜。采用无纺布作为薄膜基底,利用超声波空化效应沉积普鲁士蓝(PB)纳米粒子,再采用界面聚合法沉积聚吡咯(PPy),制备出光热催化薄膜 PB/PPy/Fa。PB 作为光芬顿催化剂负载到无纺布上,可以有效防止催化剂颗粒团聚,更易回收;并且催化剂薄膜可以将光能转化为热能,对废水进行界面加热,进一步提升芬顿催化降解效果。

2 实验部分

2.1 试剂

普鲁士蓝、无水氯化铁、无水乙醇购于阿拉丁试剂有限公司;吡咯和甲基橙购于麦克林生化科技有限公司;过氧化氢购于西陇科学有限公司。实验所用试剂均为分析纯,实验用水均为去离子水。

2.2 光芬顿薄膜制备

将无纺布剪成直径 2.5cm 的圆片,放入无水乙醇,超声清洗 10min,烘干。将其放入 250mL、0.8g/L 的普鲁士蓝分散液中,利用超声波空化效应(超声波频率 60kHz)在无纺布上沉积普鲁士蓝粒子。随后浸泡在吡咯的水分散液中,20min 后,均匀滴加 0.01mol/L 的 FeCl₃ 溶液。放入烘箱 30℃ 恒温反应 12h,用水与乙醇清洗后烘干,得到普鲁士蓝/聚吡咯/无纺布薄膜,命名为 PB/PPy/Fa。空白无纺布(Non-woven Fabrics)样品简称为 Fa。

2.3 甲基橙降解实验

通过搭建的光芬顿催化装置进行降解性能测试,采用低温恒温反应浴与双层石英套杯调控反应体系温度,氙灯光源模拟不同强度的太阳光。利用甲基橙(MO)溶液来模拟有机污染废水。测试过程中,将制备好的光热催化薄膜置于污染物溶液中,加入过氧化氢溶液,每间隔 15min 取 2mL 反应余液,利用紫外-可见光-近红外分光光度计(UV-vis-NIR)测量吸光度,绘制浓度-吸光度曲线,并计算复合薄膜样品对甲基橙的降解率,计算公式如下:

$$\text{Degradation efficiency of MO}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中, C_0 为 MO 初始浓度; C_t 为处理时间 t (min) 后 MO 溶液的浓度。

3 结果与讨论

3.1 薄膜形貌分析

图 1(a、b) 为普鲁士蓝/聚吡咯/无纺布薄膜样品的扫描电镜(SEM)图,无纺布纤维直径十几微米,上面黏

附有大量的颗粒,呈珍珠链状分布,形成较多孔隙结构。对样品进行 mapping 分析,见图 1(c),显示无纺布纤维上有 C、N、Fe 元素存在,元素分布均匀。

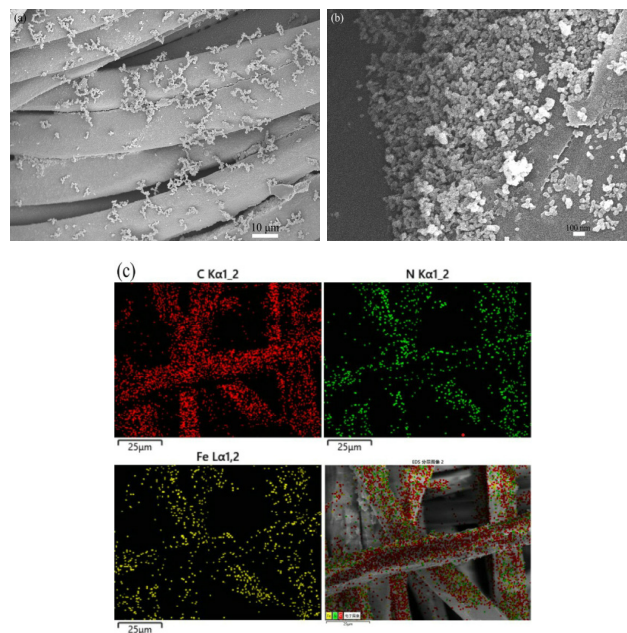


图 1 普鲁士蓝/聚吡咯/无纺布薄膜样品的 SEM 和 mapping 图

3.2 薄膜成分分析

样品的 X 射线衍射(XRD)图谱如图 2 所示,从上往下依次表示纯聚吡咯(PPy)、空白无纺布(Fa)和普鲁士蓝/聚吡咯/无纺布薄膜(PB/PPy/Fa)。与普鲁士蓝的标准卡片(Prussian blue#00-052-1970)对比可以发现,在无纺布上先后沉积普鲁士蓝和聚吡咯后,PB/PPy/Fa 复合薄膜显示出 2θ 在 17.5° 、 24.8° 、 35.3° 以及 39.6° 处的衍射峰,分别对应于普鲁士蓝的(200)、(220)、(400)及(420)晶面^[9]。后沉积的聚吡咯(PPy)并没有完全覆盖先沉积的普鲁士蓝(PB)颗粒,不会影响复合薄膜的催化性能。结合 SEM 结果,表明成功制备了普鲁士蓝/聚吡咯/无纺布薄膜,沉积在无纺布上的普鲁士蓝提供亚铁离子与过氧化氢发生光芬顿反应降解有机污染物,同时聚吡咯吸收太阳光进行光热转换,提高光芬顿反应的温度。

图 3 从下到上分别为普鲁士蓝(PB)、无纺布(Fa)、聚吡咯(PPy)、普鲁士蓝/聚吡咯/无纺布(PB/PPy/Fa)在 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ 区域的傅里叶变换红外(FTIR)吸收光谱图。在实验中所采用的基材无纺布主要成分为聚丙烯,可以看到无纺布(Fa)的图谱中出现明显的聚丙烯的特征峰。聚丙烯的结构中含有甲基($-\text{CH}_3$),在 2975cm^{-1} 左右的峰对应 $-\text{CH}_3$ 的不对称伸缩振动,在 1378cm^{-1} 左右的峰对应 $-\text{CH}_3$ 弯曲振动, 1157cm^{-1} 、 972cm^{-1} 附近的峰对应 $-\text{CH}_3$ 摇摆振动。普鲁士蓝(PB)和普鲁士蓝/聚吡咯/无纺布(PB/PPy/Fa)图谱中, $2500\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 处的吸收带属于 $\text{C} \equiv \text{N}$ 官能团,表明普鲁士蓝成功沉积在无纺布上。对比聚吡咯(PPy)与普鲁

士蓝 / 聚吡咯 / 无纺布 (PB/PPy/Fa) 图谱, 发现复合薄膜样品在 1590 cm^{-1} 和 1505 cm^{-1} 处存在吡咯环的 C-C 骨架振动峰, 在 1171 cm^{-1} 附近为吡咯环的呼吸振动峰, 1032 cm^{-1} 左右为吡咯环的变形振动峰, 917 cm^{-1} 左右为吡咯环的 C-H 面外振动峰。所以从红外吸收光谱可以证明已经在无纺布上成功沉积了普鲁士蓝和聚吡咯。

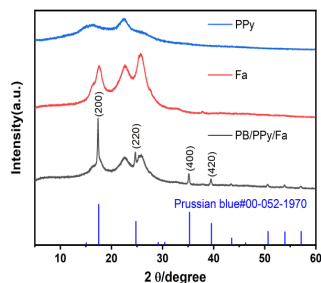


图 2 聚吡咯、无纺布和普鲁士蓝 / 聚吡咯 / 无纺布薄膜样品的 XRD 图谱

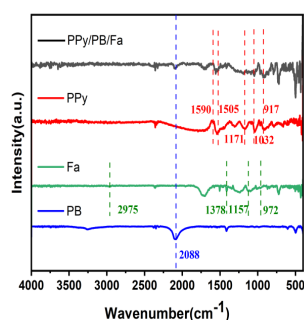


图 3 普鲁士蓝 / 聚吡咯 / 无纺布薄膜、聚吡咯、无纺布和普鲁士蓝样品的红外光谱

3.3 薄膜样品表面温度变化

利用红外成像仪来观测样品表面温度变化情况, 以此研究复合薄膜的光热转换性能。设置空白组无纺布与普鲁士蓝 / 聚吡咯 / 无纺布复合薄膜样品进行对比, 采用氙灯光源照射模拟一个太阳光强 1 kW/m^2 , 每隔 20min 进行一次温度测量, 所得结果如图 4 所示。从横向来看, 空白无纺布与复合薄膜样品的表面温度都随着光照时间的增加而升高, 空白无纺布的温度变化范围为 $24.2^\circ\text{C} \sim 34.1^\circ\text{C}$, 复合样品温度变化范围为 $24.6^\circ\text{C} \sim 45.0^\circ\text{C}$ 。复合薄膜样品表面温度最高可达 45.0°C , 比空白组无纺布高 10.9°C 。从纵向来看, 可以看到在相同光照条件下, 复合薄膜样品的表面温度在 20min 内升温 19.2°C , 而空白无纺布仅升温 9.3°C 。这是由于聚吡咯具有优异的光热转换性能, 复合薄膜在光照下快速升温, 将同时促进界面水蒸发和光芬顿催化反应。

3.4 薄膜样品的光芬顿催化性能

使用氙灯作为模拟太阳光源, 以甲基橙 (MO) 溶液模拟有机污染物废水, 对样品进行光芬顿催化性能研究, 利用紫外 UV-vis-NIR 测量甲基橙溶液反应过程的吸光度, 并绘制甲基橙的降解率随时间变化的曲线。

首先, 需要拟合 MO 污染物浓度标准曲线。分别配制 2 mg/L 、 4 mg/L 、 6 mg/L 、 8 mg/L 及 10 mg/L 的甲基橙溶液, 利用 UV-vis-NIR 测量的吸光度 A 为纵坐标, 甲基橙溶液浓度 C 为横坐标, 将所得数据进行线性拟合, 如图 5 所示, 吸光度与 MO 浓度具有良好的线性关系, 经拟合确定回归方程为: $y=0.04284x+0.0044$ ($R^2=0.9999$)。

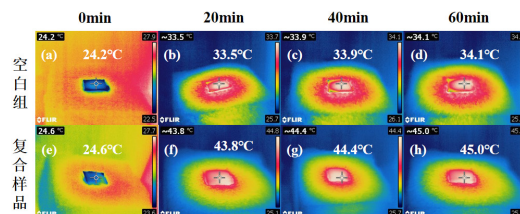


图 4 在一个太阳光强下, 空白组无纺布 (a~d) 与普鲁士蓝 / 聚吡咯 / 无纺布复合薄膜 (e~h) 的红外图像

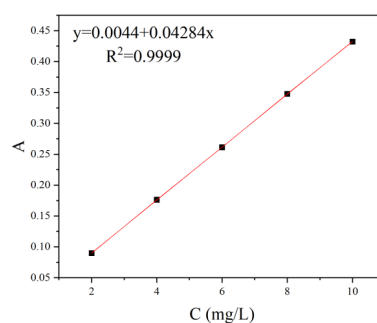


图 5 甲基橙 (MO) 浓度标准曲线

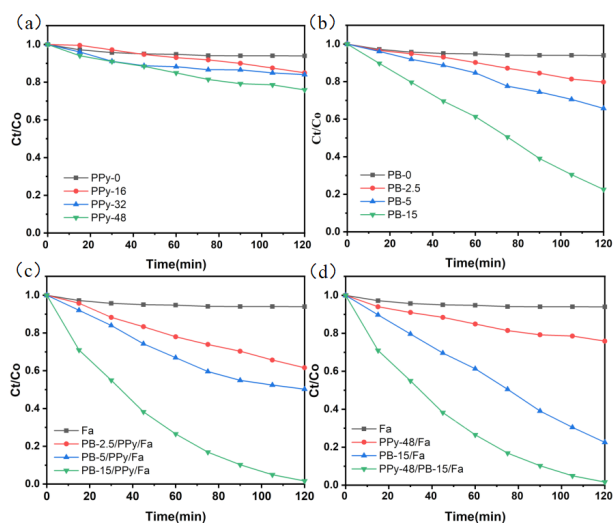
然后对不同的复合薄膜样品进行光芬顿催化性能研究。实验反应初始 pH 值为 5, H_2O_2 添加量为 1.12 g/L , MO 模拟污染物溶液为 100 mL 、 10 mg/L 。为了进一步量化光芬顿薄膜催化氧化 MO 降解率变化, 采用准一级动力学模型拟合^[10], 该动力学模型可表示为 $\ln(C_0/C_t)=-kt$, 其中 t 为反应时间 (min), k 为表观速率常数, C_0 和 C_t 为 t 为 0 和 t 时的 MO 质量浓度。

从图 6 (a) 中可以看出, 单独在无纺布上沉积聚吡咯 (PPy) 时, 随着聚吡咯沉积量的增加, 复合薄膜样品对甲基橙的降解效果有所加强。但聚吡咯主要是吸光提升薄膜温度, 所以降解能力非常有限, 沉积 $48\text{ }\mu\text{L}$ 聚吡咯的复合薄膜 (PPy-48) 在 120min 内对甲基橙的降解率仅为 24%, 对应的表观速率常数为 $2.22 \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ 。

图 6 (b) 为单独在无纺布上沉积普鲁士蓝 (PB) 时的 MO 降解率曲线。随着普鲁士蓝沉积量的增加, 复合薄膜降解效果显著增强。当普鲁士蓝的沉积量为 15 mg 时 (PB-15), 120min 内复合薄膜样品对甲基橙的降解率达到了 77%, 对应的 k 提升到 $1.22 \times 10^{-2}\text{ min}^{-1}$ 。

图 6 (c) 表明, 在无纺布上沉积普鲁士蓝后再沉积 $48\text{ }\mu\text{L}$ 聚吡咯, 两者的协同作用进一步增强了复合薄膜的光芬顿催化降解性能, 而且复合薄膜样品的降解能力随着普鲁士蓝沉积量的增加而增强。图 6 (d) 对比可以看出, 降

解性能最好的样品为在无织物上先后沉积 15mg 普鲁士蓝和 48 μL 聚吡咯的复合薄膜 (PPy-48/PB-15/Fa), 在 120min 内对甲基橙的降解率为 98.4%, 对应的表观速率常数为 $3.19 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$, 远优于单独沉积等量的聚吡咯或普鲁士蓝的复合薄膜样品。



(a) 不同沉积量的聚吡咯; (b) 不同沉积量的普鲁士蓝; (c) 不同沉积量的普鲁士蓝与固定量的聚吡咯复合薄膜; (d) 单独沉积与复合沉积对比

图 6 不同复合薄膜对甲基橙的降解率曲线

传统的粉末催化剂在处理水中污染物后难以回收循环利用^[11], 论文采用无纺布负载催化剂形成复合薄膜, 便于回收。图 7 是催化剂稳定性测试。采用 PPy-48/PB-15/Fa 复合薄膜催化剂, 以 120min 为 1 个反应周期, 在 pH=5、 H_2O_2 添加量为 1.12g/L 的条件下, 对 20mg/L 甲基橙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 MO 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 7 所示。经过 5 次循环反应, PPy-48/PB-15/Fa 复合薄膜的光芬顿催化性能无明显衰减, 甲基橙降解率维持在 87% 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, 有效避免传统芬顿反应形成铁泥的问题^[12]。

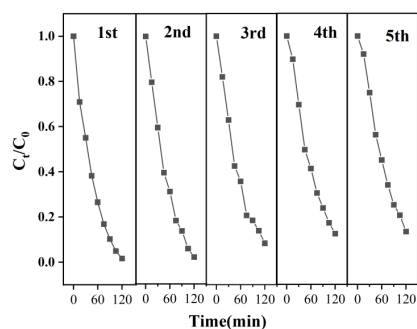


图 7 复合薄膜对甲基橙降解的循环试验

4 结论

① PB/PPy/Fa 薄膜对甲基橙模拟污染物具备良好的光芬顿降解能力, 无纺布上先后沉积 15mg 普鲁士蓝和 48 μL 聚吡咯得到的复合薄膜降解性能最好。

② 在 pH=5, H_2O_2 的添加量 1.12g/L 的条件下, 光芬顿复合薄膜对 100mL、10mg/L 的 MO 溶液的降解率达 98.4%, 表观速率常数为 $3.19 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Gao Z, Yang H, Li J, et al. Simultaneous evaporation and decontamination of water on a novel membrane under simulated solar light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 267: 118695.
- [2] 苗蕾, 邓梓阳, 周建华, 等. 新型太阳能蒸汽系统及光热材料研究进展[J]. *现代技术陶瓷*, 2019, 40(4): 235-255.
- [3] 丁明亮, 杨鑫, 曾志刚, 等. 聚合物基压电催化材料在水体污染物处理中的研究进展[J]. *广东化工*, 2024, 51(7): 98-100.
- [4] 李翠翠. 芬顿氧化技术处理难降解有机废水的研究进展[J]. *广东化工*, 2019, 46(10): 97-99.
- [5] GOU Y, CHEN P, YANG L, et al. Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: a review [J]. *Chemosphere*, 2021, 270: 129481.
- [6] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R, RAMESH S T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review[J]. *Environmental Science Pollution Research*, 2013, 20: 2099-2132.
- [7] 袁浩, 孙鑫海, 李瑞广, 等. 碳点/铁酸镍复合光催化剂的宽光谱芬顿降解四环素研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2024, 37(2): 69-79.
- [8] LIU Z, CHEN J, ZHU J, et al. The catalytic process of poly-silicate-ferric (PSF) and generation mechanism of hydroxyl radical based on photo-Fenton system[J]. *Water Science Technology*, 2020, 81(4): 709-719.
- [9] PARK E, HUR J. Three-dimensionally interconnected porous PDMS decorated with poly(dopamine) and Prussian blue for floatable, flexible, and recyclable photo-Fenton catalyst activated by solar light [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 545: 148990.
- [10] 张扬, 庄礼旋, 黄莉梅, 等. 柠檬酸辅助 $\text{FeOOH}/\text{CeO}_2$ 强化光芬顿降解罗丹明B[J]. *广东化工*, 2023, 50(21): 45-48.
- [11] LIU R, XU Y, CHEN B. Self-assembled nano- $\text{FeO}(\text{OH})$ /reduced graphene oxide aerogel as a reusable catalyst for photo-Fenton degradation of phenolic organics[J]. *Environmental Science Technology*, 2018, 52(12): 7043-7052.
- [12] 艾建平, 李萌, 胡丽玲, 等. EDTA 离子活化磁性 MFe_2O_4 (M=Co, Zn)/还原氧化石墨烯光芬顿催化体系研究[J]. *陶瓷学报*, 2022, 43(6): 1068-1079.