



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201912147

中图分类号 X703

文献标识码 A

宋思扬, 吴丹, 赵焕新, 等. Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备及其在非均相光芬顿反应中的催化性能[J]. 环境工程学报, 2020, 14(12): 3262-3269.

SONG Siyang, WU Dan, ZHAO Huanxin, et al. Fabrication of Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite and its catalytic performance on heterogeneous photo-Fenton[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2020, 14(12): 3262-3269.

## Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备及其在非均相光芬顿反应中的催化性能

宋思扬<sup>1</sup>, 吴丹<sup>1</sup>, 赵焕新<sup>1,\*</sup>, 曹宇<sup>1</sup>, 王欣<sup>1</sup>, 赵宇<sup>2</sup>

1. 沈阳化工大学环境与安全工程学院, 沈阳 110142

2. 抚顺市环境科学研究院, 抚顺 113006

第一作者: 宋思扬(1995—), 女, 硕士研究生。研究方向: 环境催化材料。E-mail: [songsiyang991@163.com](mailto:songsiyang991@163.com)

\*通信作者: 赵焕新(1985—), 男, 博士, 副教授。研究方向: 环境催化材料。E-mail: [zhaohuanxin@syuct.edu.cn](mailto:zhaohuanxin@syuct.edu.cn)

**摘要** 通过化学浴沉淀法制备了 Co 掺杂的 FeOOH 与石墨相氮化碳复合材料 (Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 作为非均相光芬顿催化剂, 以罗丹明 B(RhB) 为目标污染物, 分别考察了 Co 掺杂量、pH、温度、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度、催化剂剂量等因素对光催化效率的影响。在最佳反应条件下, Co-FeOOH、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对 RhB 的去除率分别为 23.7%、59.6% 和 91.5%。通过阿伦尼乌斯方程计算得到反应的活化能为 12.8 kJ·mol<sup>-1</sup>, 通过自由基捕获实验证实·OH 与 h<sup>+</sup> 均为起主要作用的活性物种。Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 经过 5 次循环使用后, 对 RhB 的去除率没有明显下降, 说明其具有良好的稳定性。最后, 以天然日光作为驱动光源, 考察了催化剂对高浓度染料废水的处理性能, 反应 6 h 后, 废水的脱色率达到 100%, COD 去除率为 43.9%, 延长反应时间至 10 h, COD 的去除率达到 81.6%。在非均相光芬顿反应中引进了可见光, 在提高降解反应速率的同时降低了催化反应发生的成本, 本研究结果可为非均相光芬顿体系的实际应用提供实验基础。

**关键词** 非均相光芬顿; 太阳光; Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

印染废水具有水量大、有机污染物负荷高、可生化性差等特点<sup>[1-2]</sup>。目前, 国内外处理印染废水的方法主要有物理法<sup>[3-4]</sup>、生物法<sup>[5-6]</sup>和高级氧化法 (advanced oxidation processes, AOPs)<sup>[7-8]</sup>等。作为 AOPs 之一的非均相光芬顿 (Fenton) 技术, 因其具有 pH 适用范围广、不产生铁泥、较高的 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 循环效率等优势, 从而得到了广泛的关注<sup>[9-11]</sup>。然而, 非均相光 Fenton 技术仍然面临催化效率低、催化剂稳定性差、需要紫外光介入等问题。因此, 开发高效、稳定、能以可见光或天然日光作为驱动光源的非均相光 Fenton 技术具有重要的意义。

针铁矿 ( $\alpha$ -FeOOH) 作为一种天然矿物, 因化学性质稳定、环境友好、低毒、廉价等优势而被广泛应用于光 Fenton/类光 Fenton 中<sup>[12-14]</sup>。最近的研究<sup>[15-16]</sup>表明, Cu、Ni 等金属元素掺杂可以进一步提高 FeOOH 的催化效率。相比于 Cu、Ni, Co 不仅能够分解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生·OH, 而且多价态的 Co 以及 Co(III)/Co(II) 和 Fe(III)/Fe(II) 之间的标准电势, 有利于 Co 与 Fe 之间形成协同作用, 进而提高催

收稿日期: 2019-12-25; 录用日期: 2020-04-04

基金项目: 辽宁省教育厅一般项目 (LQ2019015); 大连理工大学工业生态与环境工程教育部重点实验室开放基金 (KLIEEE-19-08)

化效率和催化剂的稳定性。然而, 较低的 Fe(III)/Fe(II) 循环效率及必要的紫外光诱导仍然是亟待解决的问题。石墨相氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 是一种不含金属元素的可见光催化剂<sup>[17-18]</sup>。将 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 FeOOH 复合, 利用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 被可见光激发产生的光生电子 (e<sup>-</sup>) 可以有效促进 Fe(III)/Fe(II) 的还原, 从而提高催化效率<sup>[19-21]</sup>。

综上所述, 本研究拟通过化学浴沉淀法制备 Co 掺杂的 FeOOH 与 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合催化剂 (Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 并构建可见光驱动的非均相光芬顿反应体系。在该体系中, 利用可见光激发 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 产生光生 e<sup>-</sup> 和空穴 (h<sup>+</sup>), 光生 e<sup>-</sup> 从 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 迁移至 Co-FeOOH, 一方面促进 Fe(III)/Fe(II) 和 Co(III)/Co(II) 的循环, 加速催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生 ·OH, 另一方面, 光生 e<sup>-</sup> 和 h<sup>+</sup> 的有效分离强化了 h<sup>+</sup> 的直接氧化作用, 从而使催化效率得到提高。本研究考察了各影响因素对该体系催化效率的影响规律, 优化了反应参数; 在最佳反应条件下, 考察了 Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系在天然日光辐照下对高浓度染料废水脱色及化学需氧量 (COD) 的去除性能。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的制备

采用热聚合三聚氰胺法<sup>[22]</sup>制备了 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。将 500 mg 的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 溶于 40 mL 乙醇中, 加入 1 mmol FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和一定量 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Co 分别占 Fe 的物质的量的 0%、10%、15%、20%、30%, 并表示为 XCo-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 搅拌 10 min, 再加入 3 mmol NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, 持续搅拌 8 h。将所得的悬浊液离心, 用无水乙醇洗涤数次, 在 40 °C 下干燥, 即得到 Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品。Co-FeOOH 采用相同的制备方法, 但反应体系中不加入 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

### 1.2 光芬顿实验

称取 0.1 g Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 加入 100 mL 浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup> 的 RhB 溶液中, 在暗态下搅拌 30 min, 达到吸附-解吸平衡, 然后加入 2 mmol 浓度为 30% 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 在可见光照射下开始反应 (500 W 氙灯, 用 400 nm 滤光片滤掉光源中的紫外光部分)。每间隔 15 min 取样, 经离心后取上清液测试溶液的吸光度。反应后体系中残留的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 通过硫酸氧钛/硫酸-紫外分光光度法检测。

### 1.3 天然日光驱动 Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系处理高浓度染料废水实验

配制 1 L 浓度为 800 mg·L<sup>-1</sup> 的 RhB, 将其放置在太阳光下 (平均辐照强度为 800 W·m<sup>-2</sup>), 加入 1.0 g 催化剂, 2.0 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (摩尔比 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:RhB 约为 12.5:1), 每间隔 1 h 取样, 使用 MnO<sub>2</sub> 分解掉残余的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 后, 采用重铬酸钾法 (GB 11914-1989) 测定染料废水中的 COD。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 催化剂的表征

由 XRD 图谱 (图 1) 可见, 在 2θ=12.8° 和 27.2° 处有 2 个明显的衍射峰, 分别归属于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的 (100) 和 (002) 面<sup>[23]</sup>。对于 20Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料, 在 2θ=50.0° 和 71.1° 处出现 FeOOH 的特征峰 (JCPDS NO.290-713)。而在图谱中没有出现 Co 或其氧化物的衍射峰, 这可能是由于 Co 在样品中含量较少, 以高度分散的状态存在或者其与 Fe 形成非晶态结构的复合氧化物所导致<sup>[13]</sup>。

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 20Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的扫描电子显微镜 (SEM) 分析结果见图 2。由图 2(a) 可以

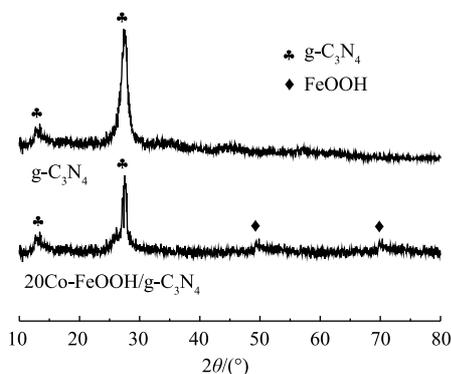
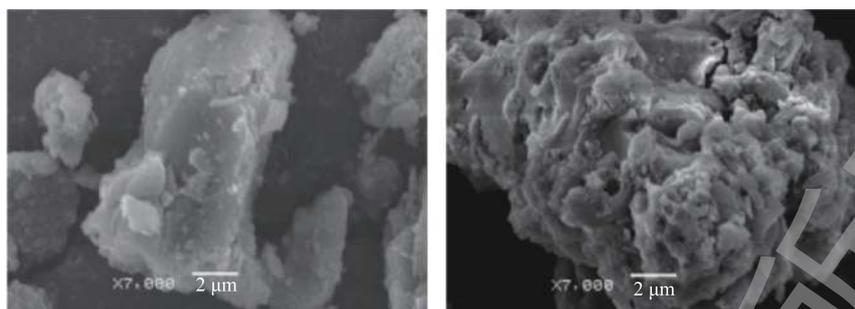


图 1 20Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of 20Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

(a)  $g-C_3N_4$ 的SEM图(b)  $20Co-FeOOH/g-C_3N_4$ 的SEM图图2  $g-C_3N_4$ 和 $20Co-FeOOH/g-C_3N_4$ 的SEM图Fig. 2 SEM images of  $g-C_3N_4$  and  $20Co-FeOOH/g-C_3N_4$ 

看出,  $g-C_3N_4$  样品呈现出不规则的块状结构。和  $g-C_3N_4$  相比,  $Co-FeOOH/g-C_3N_4$  复合催化剂表面粗糙, 化学浴沉淀过程生成的颗粒状  $Co-FeOOH$  均匀附着在  $g-C_3N_4$  表面。

## 2.2 $Co-FeOOH/g-C_3N_4$ 的光 Fenton 催化性能

不同反应体系下催化处理 RhB 的结果如图 3 所示。由图 3 可见, 在可见光/ $H_2O_2$  催化体系中, RhB 转化率不足 10%, 这表明可见光无法激发  $H_2O_2$  产生自由基。在可见光/催化剂/ $H_2O_2$  体系中, RhB 转化率显著提高,  $20Co-FeOOH$ 、 $g-C_3N_4$ 、 $20Co-FeOOH + g-C_3N_4$  机械混合和  $20Co-FeOOH/g-C_3N_4$  复合催化剂对 RhB 的转化率分别为 23.7%、59.6%、60.0% 和 91.5%, 这表明复合催化剂具有最高的催化活性, 且  $20Co-FeOOH$  与  $g-C_3N_4$  之间复合后相比于简单的机械混合产生了耦合作用。对于  $20Co-FeOOH/g-C_3N_4$  复合催化剂, 在可见光催化、 $H_2O_2$  催化氧化和可见光/ $H_2O_2$  光 Fenton 作用下, RhB 的转化率分别为 35.6%、38.9% 和 91.5%。光 Fenton 体系下的去除率远高于两者单独作用之和。进一步对反应进行动力学拟合, 发现反应过程符合准一级动力学方程(式(1))。

$$kt = -\ln(C/C_0) \quad (1)$$

式中:  $k$  为一级动力学常数,  $min^{-1}$ ;  $t$  为反应时间,  $min$ ;  $C_0$  为 RhB 溶液的初始浓度,  $mol \cdot L^{-1}$ ;  $C$  为 RhB 溶液反应  $t$  时间后的浓度,  $mol \cdot L^{-1}$ 。可见光催化、 $H_2O_2$  催化氧化和光 Fenton 作用下的动力学常数分别为 0.004 7、0.004 9 和 0.027 2  $min^{-1}$ 。RhB 的去除率和动力学常数计算结果表明, 光 Fenton 作用下,  $20Co-FeOOH$  与  $g-C_3N_4$  之间产生了显著的协同效应。这种协同效应的产生是由于在复合催化剂中,  $g-C_3N_4$  在可见光激发下, 产生光生  $e^-$  和  $h^+$ ,  $e^-$  从  $g-C_3N_4$  迁移到  $Co-FeOOH$  表面。这一过程不仅加速了  $Fe(III)/Fe(II)$  和  $Co(III)/Co(II)$  的还原过程, 提高了对  $H_2O_2$  的催化效率, 而且促进了  $e^-$  与  $h^+$  的分离, 提高了  $h^+$  对 RhB 的直接氧化效率, 从而产生协同效应, 使光 Fenton 体系对 RhB 的处理效率显著提高, 表现出去除率及动力学常数均大于光催化与  $H_2O_2$  催化氧化两者之和的现象。

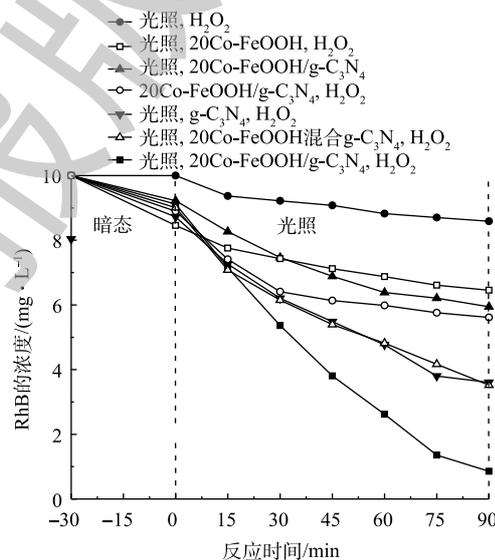


图3 不同反应体系对 RhB 的转化

Fig. 3 RhB transformation in different systems

在复合催化剂中, Co 的掺杂量会影响体系对 RhB 的去除效果, 结果如图 4 所示。复合催化剂中当 Co 的掺杂量为 0%、10%、15%、20% 和 30% 时, 反应 90 min 后, RhB 的转化率分别为 51.16%、52.87%、77.64%、91.45% 和 66.02%。结果表明, 在掺杂 Co 后, 催化剂的催化活性得到提高, 这主要归于以下 3 点原因: 1) Co<sup>2+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 均能够活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生 ·OH; 2) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的导带电位为 -1.12 V(vs NHE) 低于 Fe(III)/Fe(II) (0.77 V) 和 Co(III)/Co(II) (1.82 V), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 导带产生的光生 e<sup>-</sup> 可以分别还原 Co(III)、Fe(III) 为 Co(II)、Fe(II), 加速 Fe(III)/Fe(II) 和 Co(III)/Co(II) 的循环过程; 3) Co(III) 可以氧化 Fe(II) 为 Fe(III), 减少反应过程中过量的 Fe(II) 对 ·OH 的消耗 (Fe<sup>2+</sup>+·OH→Fe<sup>3+</sup>+OH<sup>-</sup>), 因此, Co 掺杂能够提高催化活性。然而对于 Fenton 反应, Fe 的活性大于 Co, 在催化剂中金属总量不变的情况下, Co 的含量增加可使得 Fe 的含量会相对减少, 导致 Fe 可提供的活性位点减少, 使催化剂整体活性下降。综上所述, 本研究确定 Co 的最佳掺杂量为 20%。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度是影响 RhB 去除效果的因素之一, 实验结果如图 5 所示。由图 5 可知, 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的浓度为 10、20、30 和 40 mmol·L<sup>-1</sup> 时, RhB 的转化率分别为 61.5%、91.4%、93.1% 和 94.4%。这表明 RhB 的转化率随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度的升高而提高, 但当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度大于 20 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 继续增加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对 RhB 转化率提高并不明显。这是因为过量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 会与 ·OH 发生淬灭反应 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+·OH→H<sub>2</sub>O+·O<sub>2</sub>H, ·OH+·O<sub>2</sub>H→H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>), 从而影响反应体系的降解效果。此外, 通过测试反应后 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 残留量, 计算出 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的利用率。当浓度为 10、20、30 和 40 mmol·L<sup>-1</sup> 时, 其利用率分别为 67%、42%、27% 和 14%。这表明随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 剂量的增加, 其利用率逐步下降。考虑光 Fenton 过程的经济性, 在后续实验中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加量均为 20 mmol·L<sup>-1</sup>。

pH 对催化反应的影响情况如图 6 所示。由图 6 可知, 酸性条件下的处理效率优于碱性条件。在酸性条件下, 反应 90 min 后, RhB 的转化率达到 96%, 中性条件下 RhB 的转化率能达到 91.5%。与传统的 Fenton 方法相比 (pH 仅为 2~4), 该体系拓宽了反应的 pH 适用范围。

反应温度对 RhB 去除效果的影响如图 7 所示。结果表明, 随着反应温度的升高, 反应速

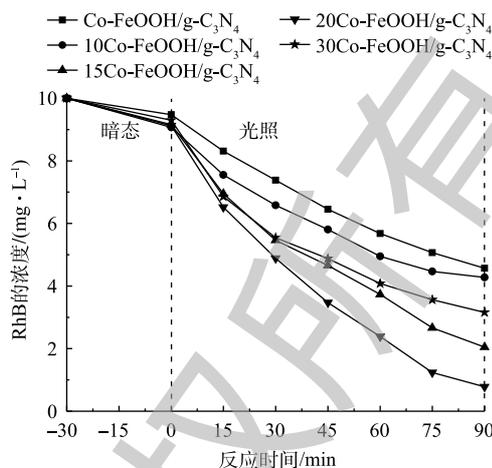


图 4 Co 的掺杂量对 RhB 转化的影响

Fig. 4 Effect of Co dosage on transformation of RhB

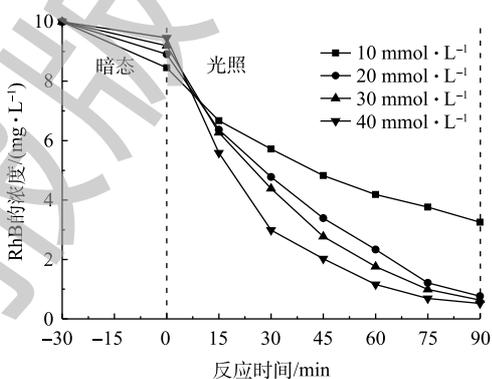


图 5 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对 RhB 转化率的影响

Fig. 5 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on transformation of RhB

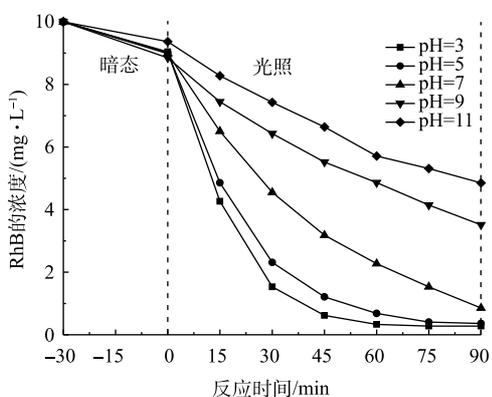


图 6 pH 对 RhB 转化率的影响

Fig. 6 Effect of pH on transformation of RhB

率加快。根据一级动力学方程,可计算 20、30、40、50 °C 下的动力学常数,分别为 0.027 2、0.032 3、0.038 4、0.043 8 min<sup>-1</sup>。根据阿伦尼乌斯方程(式(2)),计算出反应活化能  $E_a$  为 12.8 kJ·mol<sup>-1</sup>,远低于断裂 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分子中 O—O 键形成·OH 所需的键能(126.6 kJ·mol<sup>-1</sup>)<sup>[24]</sup>,这表明光 Fenton 体系大幅降低了反应所需的活化能,从而有利于提高反应速率。

$$\ln k = -(E_a/RT) + \ln A \quad (2)$$

式中:  $R$  为常数,取值 8.314 J·(mol·K)<sup>-1</sup>;  $T$  为热力学温度, K;  $\ln A$  为截距。

催化剂的投加量在对 RhB 的处理中也起到了重要作用,结果如图 8 所示。当催化剂的投加量由 0.5 g·L<sup>-1</sup> 增加至 1.5 g·L<sup>-1</sup> 时,反应速率随之提高。这是因为增加催化剂的投加量能够提供更多的活性位点,进而加速分解 RhB。但是,当催化剂投加量进一步增加至 2.0 g·L<sup>-1</sup> 时, RhB 的转化率有轻微降低。这是由于粉体催化剂投加量过大,降低了溶液的透光性,影响了催化剂的光吸收,导致 RhB 转化率下降。因此,确定催化剂的最佳投加量为 1.0 g·L<sup>-1</sup>。

为进一步确定光 Fenton 过程中的主要活性物种,本研究进行了自由基捕获实验。分别以叔丁醇(TBA)、三乙醇胺(TEOA)、对苯醌(BQ)和 L-组氨酸分别作为·OH、h<sup>+</sup>、超氧自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)和单线态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)的捕获剂,实验结果如图 9 所示。在反应过程中加入 TBA 后, RhB 的转化率由 91.5% 降至 33.1%,说明光 Fenton 体系中·OH 对 RhB 转化起到主要作用。·OH 一部分来源于 Fe、Co 诱导的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解,一部分是光生 e<sup>-</sup> 与 O<sub>2</sub> 分子反应经过·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 最终形成的(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 价带位置决定光生 h<sup>+</sup> 无法直接氧化 H<sub>2</sub>O 产生·OH)。在反应体系中加入 BQ 后, RhB 的转化率由 91.5% 降至 67.1%,这说明转化 RhB 的·OH 大部分来源于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 少部分来自于光生 e<sup>-</sup> 还原 O<sub>2</sub>。在反应中加入 TEOA 后, RhB 的转化率降低至 18.6%,说明光生 h<sup>+</sup> 的直接氧化作用也是 RhB 转化的重要原因。此外, L-组氨酸对反应体系几乎没有影响,这说明<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 不是反应过程中起主要作用的活性物种。

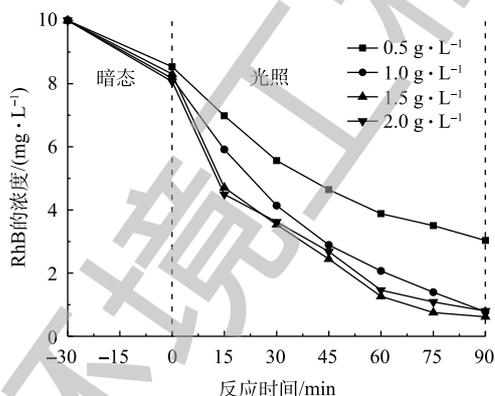
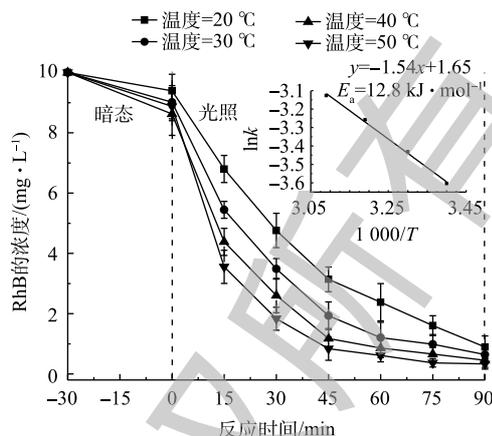


图 8 催化剂投加量对 RhB 转化率的影响

Fig. 8 Effect of catalyst dosage on transformation of RhB

### 2.3 催化剂稳定性评价

通过 5 次循环实验考察了催化剂的稳定性,结果如图 10 所示。催化剂在 5 次的连续反应中对 RhB 的去除率分别为 91.5%、90.5%、89.0%、88.6% 和 87.2%,证明催化剂具有良好的稳定性。通



注:插图为反应活化能拟合曲线。

图 7 反应温度对 RhB 转化的影响

Fig. 7 Effect of temperature on transformation of RhB

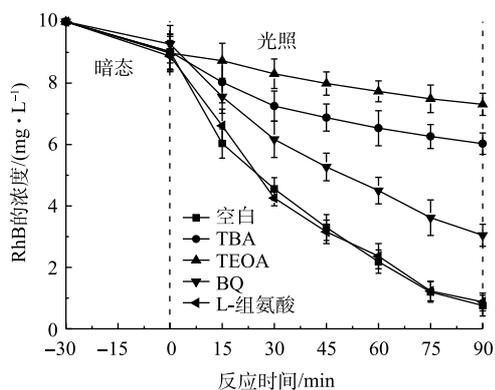


图 9 自由基捕获实验

Fig. 9 Radical trapping experiments

过原子吸收光谱测定反应后溶液中铁离子的浓度为  $0.9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 仅占催化剂总铁量的 0.36%, 溶出的铁离子浓度低于欧盟和美国规定的最高排放标准 ( $2.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>[25]</sup>。反应后溶液中 Co 离子浓度未检出, 说明反应过程中金属离子的溶出量较低, 不会造成二次污染。

#### 2.4 太阳光驱动光 Fenton 处理高浓度染料废水

实际染料废水普遍具有高浓度、高色度的特点, 不利于光线在水体中的传播。此外, 光 Fenton 体系中的人造光源能耗较高, 这些因素严重制约了光 Fenton 技术在实际中的应用。为了考察 20Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合催化剂的实用性, 本研究构建了以天然日光驱动的光 Fenton 体系, 考察了催化剂对高浓度 ( $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 染料废水的处理性能, 结果如图 11 和图 12 所示。在天然日光的照射下, 该体系 6 h 可使废水脱色率达到 100%, 此时废水的 COD 由初始的  $651.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  降低至  $365.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , COD 去除率达到 43.9%。继续延长反应时间至 10 h 时, 废水的 COD 的去除率可进一步达到 81.6%。上述结果表明, 在反应过程中,  $\cdot\text{OH}$  和光生  $\text{h}^+$  首先破坏了染料分子的发色基团导致脱色, 然后再进一步将染料分子分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等无机物, 使 COD 得到去除。

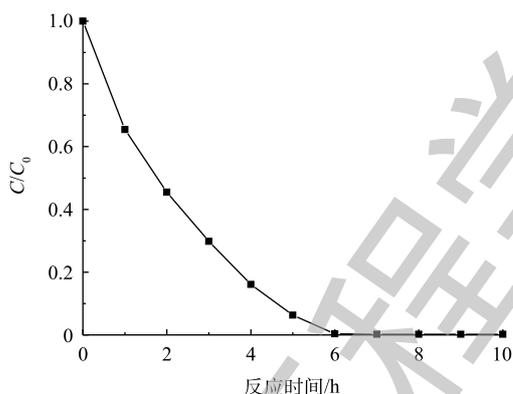


图 11 太阳光辐照下 RhB 的脱色率

Fig. 11 Decolorization rate of RhB under solar light irradiation

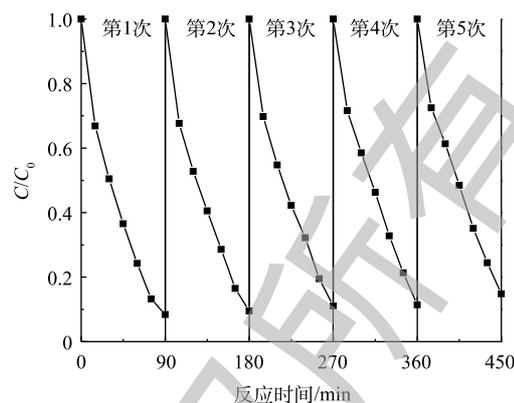


图 10 催化剂稳定性实验

Fig. 10 Experiment on catalyst stability

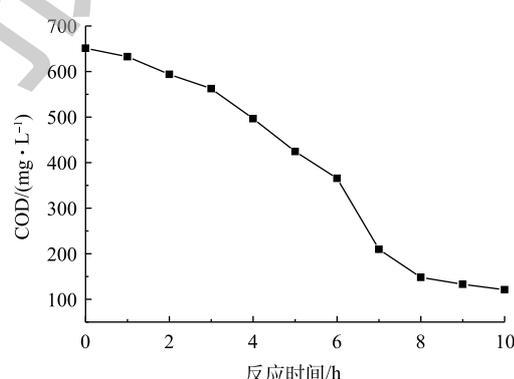


图 12 太阳光辐照下 RhB 的 COD 变化

Fig. 12 COD change of RhB under solar light irradiation

### 3 结论

1) 由可见光/20Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 构成的光 Fenton 体系, 对 RhB 的处理效果最好, 最佳反应条件下的去除率可达 91.5%。催化剂具有良好的稳定性。

2) 20Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合催化剂良好的催化性能主要归因于 20Co-FeOOH 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之间的协同作用。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 受到可见光激发产生 e<sup>-</sup> 和 h<sup>+</sup>, 其中 e<sup>-</sup> 转移至 20Co-FeOOH 表面, 提高 Fe(III)/Fe(II) 和 Co(III)/Co(II) 的循环率。同时也降低了 e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> 的复合率, 从而提高了复合催化剂的催化效率。

3) 在天然日光驱动下, 20Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合催化剂对高浓度染料废水的脱色率可达 100%, COD 去除率可达 81.6%, 具有一定的实用性。

### 参考文献

[1] 戴日成, 张统, 郭茜, 等. 印染废水水质特征及处理技术综述[J]. 给水排水, 2000, 26(10): 33-37.

- [2] 王彤凝, 祖格, 杨林, 等. 国内外印染废水研究进展[J]. *环境保护与循环经济*, 2015, 35(4): 28-31.
- [3] 陈梦瑶, 王莹茹, 曾伟, 等. 吸附-絮凝法处理亚甲基蓝染料废水的研究[J]. *工业安全与环保*, 2017, 43(1): 24-28.
- [4] LI R Y, ZHANG L B, WANG P. Rational design of nanomaterials for water treatment[J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 17167-17194.
- [5] 温猛, 刘景明, 郭永福, 等. 改良型A/O生物膜法处理印染废水的应用研究[J]. *工业水处理*, 2015, 35(7): 50-54.
- [6] 金一中, 魏岩岩, 陈小平. 水解酸化-SBR工艺处理印染废水的研究[J]. *中国环境科学*, 2004, 24(4): 489-491.
- [7] 赵菁, 张改, 马爱洁, 等. 高级氧化法处理模拟印染废水的研究[J]. *工业水处理*, 2015, 35(3): 37-39.
- [8] 张静, 杨忆新, 马军, 等.  $\text{CoO}_x\text{-TiO}_2$ 催化臭氧氧化草酸的研究[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(6): 1457-1462.
- [9] MINELLA M, MARCHETTI G, LAURENTIIS E D, et al. Photo-Fenton oxidation of phenol with magnetite as iron source[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154-155(5): 102-109.
- [10] KLAMERTH N, MALATO S, AGUERA A, et al. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison[J]. *Water Research*, 2013, 47(2): 833-840.
- [11] KIM S, VOGELPOHL A. Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2015, 21(2): 187-191.
- [12] 苗笑增, 蒋柏泉, 龚娴. 草酸根对 $\alpha\text{-FeOOH}$ 多相UV-Fenton催化能力的增效实验[J]. *环境科学*, 2018, 39(3): 1202-1211.
- [13] CAO Y, SHEN L, HU X, et al. Low temperature desulfurization on Co-doped  $\alpha\text{-FeOOH}$ : Tailoring the phase composition and creating the defects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 124-130.
- [14] MIAO X, DAI H, CHEN J, et al. The enhanced method of hydroxyl radical generation in the heterogeneous UV-Fenton system with  $\alpha\text{-FeOOH}$  as catalyst[J]. *Separation & Purification Technology*, 2018, 200: 36-43.
- [15] XU J, LI Y, YUAN B, et al. Large scale preparation of Cu-doped  $\alpha\text{-FeOOH}$  nanoflowers and their photo-Fenton-like catalytic degradation of diclofenac sodium[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 291: 174-183.
- [16] ROCHA T D S, NASCIMENTO E S, SILVA A C D, et al. Enhanced photocatalytic hydrogen generation from water by  $\text{Ni(OH)}_2$  loaded on Ni-doped  $\delta\text{-FeOOH}$  nanoparticles obtained by one-step synthesis[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(43): 20308-20314.
- [17] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of g- $\text{C}_3\text{N}_4$  fabricated by directly heating melamine[J]. *Langmuir*, 2009, 25(17): 10397-10401.
- [18] WANG X, MAEDA K, CHEN X, et al. Polymer semiconductors for artificial photosynthesis: hydrogen evolution by mesoporous graphitic carbon nitride with visible light[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(5): 1680-1681.
- [19] HE D, CHEN Y, SITU Y, et al. Synthesis of ternary g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\gamma\text{-FeOOH}$  photocatalyst: An integrated heterogeneous Fenton-like system for effectively degradation of azo dye methyl orange under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 862-872.
- [20] ZHANG G, WU Z, LIU H, et al. Photoactuation healing of  $\alpha\text{-FeOOH}@g\text{-C}_3\text{N}_4$  catalyst for efficient and stable activation of persulfate[J]. *Small*, 2017, 13(41): 1702225.
- [21] YANG H, ZHANG S, CAO R. Constructing the novel ultrafine amorphous iron oxyhydroxide/g- $\text{C}_3\text{N}_4$  nanosheets heterojunctions for highly improved photocatalytic performance[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 8686.
- [22] MAMBA G, MISHRA A K. Graphitic carbon nitride(g- $\text{C}_3\text{N}_4$ ) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light

driven photocatalysts for environmental pollution remediation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198: 347-377.

[23] LI S, DONG G, HAILILI R, et al. Effective photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production under visible light irradiation at g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, modulated by carbon vacancies[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 190(8): 26-35.

[24] 戴竹青, 王密华, 贾韧刃, 等. 微波/过氧化氢降解水中甲基红[J]. *石油化工高等学校学报*, 2014, 27(6): 11-15.

[25] YANG X J, XU X M, XU J, et al. Iron oxychloride (FeOCl): An efficient Fenton-like catalyst for producing hydroxyl radicals in degradation of organic contaminants[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(43): 16058-16061.

(本文编辑: 曲娜, 郑晓梅, 张利田)

## Fabrication of Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite and its catalytic performance on heterogeneous photo-Fenton

SONG Siyang<sup>1</sup>, WU Dan<sup>1</sup>, ZHAO Huanxin<sup>1,\*</sup>, CAO Yu<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>1</sup>, ZHAO Yu<sup>2</sup>

1. College of Environmental and Safety Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China

2. Fushun Research Institute of Environmental Science, Fushun 113006, China

\*Corresponding author, E-mail: zhaohuanxin@syuct.edu.cn

**Abstract** In this study, a kind of heterogeneous photo-Fenton catalyst: Co-doped FeOOH and graphitic carbon nitride composite (Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), was prepared through the chemical bath precipitation method. Rhodamine B (RhB) was chosen as the target to investigate the effects of the operational conditions such as Co dosage in composite, pH, temperature, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and catalyst dosage on the light catalytic efficiency. Under the optimal conditions, the removal rates of RhB by Co-FeOOH, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were 23.7%, 59.6% and 91.5%, respectively. The calculated activation energy of the reaction was 12.8 kJ·mol<sup>-1</sup> through the Arrhenius equation. The radical trapping experiments confirmed that both ·OH and h<sup>+</sup> were active species in the reaction process. After 5 cycles of Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> regeneration-recycling, the removal rate of RhB did not decreased significantly, indicating its good stability. Finally, a simulative dye wastewater with high concentration was treated by the composite catalyst under natural solar light irradiation. Six hours later, the decolorization rate and COD removal rate from wastewater reached 100% and 43.9%, respectively. When the reaction time was extended to 10 h, the COD removal rate reached 81.6%. In this study, visible light was introduced into the heterogeneous Fenton reaction, which increased the degradation reaction rate and reduced the cost of the catalytic reaction, it provides an experimental basis for the practical application of the heterogeneous Fenton system.

**Keywords** heterogeneous photo-Fenton; solar light; Co-FeOOH/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>