



文章栏目: 水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202102024

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

李永琦, 张弓, 肖峰, 等. 天然矿石催化非均相芬顿反应降解苯酚[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2265-2273.

LI Yongqi, ZHANG Gong, XIAO Feng, et al. Application of natural ore catalyzed heterogeneous Fenton reaction to degradation of phenol [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2265-2273.

## 天然矿石催化非均相芬顿反应降解苯酚

李永琦<sup>1,2</sup>, 张弓<sup>2,\*</sup>, 肖峰<sup>1</sup>, 龙国庆<sup>3</sup>, 张世浪<sup>3</sup>, 杨永飞<sup>3</sup>

1. 华北电力大学水利与水电工程学院, 北京 102206

2. 清华大学环境学院, 北京 100084

3. 中国能源建设集团广东省电力设计研究院有限公司, 广州 510663

第一作者: 李永琦(1996—), 男, 硕士研究生。研究方向: 电化学高级氧化技术与原理。E-mail: liyongqi8023@163.com

\*通信作者: 张弓(1987—), 男, 助理研究员。研究方向: 电化学高级氧化技术与原理。E-mail: gongzhang@tsinghua.edu.cn

**摘要** 针对常用异相 Fenton 催化剂制备成本高且催化材料难处理等关键问题, 通过对天然矿石进行简单物理球磨处理, 开发了一种具有高效催化活化过氧化氢能力的异相催化剂并进行了苯酚降解实验。结果表明, 天然矿石可有效活化过氧化氢产生羟基自由基, 且效率与球磨时间呈正相关。以 12 h 球磨样品为例, 在 pH 为 3 的条件下, 5 min 内对苯酚的去除可达 99% 以上, 矿化率达 66%; 淬灭实验进一步证实了·OH 在苯酚降解中的关键作用。对比反应前后矿石表面 X 射线光电子能谱 (XPS) 可发现, 反应后 Fe(II) 含量降低并伴有 Cu(II) 的出现, 因而证实了 Cu(I) 和 Fe(II) 是发挥催化性能的活性成分。

**关键词** 天然矿石; 苯酚废水; 芬顿反应

传统的非均相芬顿催化剂材料多以铜基或铁基掺杂其他金属元素合成, 因而存在工艺复杂、合成成本高、失活催化剂作为固体废弃物难以处理等问题。然而, 自然界中的天然矿物本身具有低成本易处理的优点, 故本研究以天然矿石作为异相芬顿催化剂来解决芬顿工艺现阶段存在的问题。天然矿物主要形成于火山喷发和地震等地壳运动, 已被证明具有优异的催化性能<sup>[1-3]</sup>, 并在生产应用过程中扮演重要作用。例如, 黄铜矿和赤铁矿已被证明在催化降解有机污染物和染料分子中有较高的活性<sup>[4-7]</sup>; 天然磁黄铁矿活化过氧硫酸盐可用于高效降解二丁基二硫代磷酸铵<sup>[8]</sup>; 天然磁性闪锌矿和黑钨矿曾作为可见光光催化剂在有机物降解和病原微生物灭活方面展现出优异的效果<sup>[9-10]</sup>。因此, 开发和研究天然矿石作为异相芬顿催化剂活化过氧化氢降解废水中的有机污染物具有重要的应用价值。

本研究选取中国河南省矿区的一种天然辉铜矿, 利用特定的物理化学手段对天然矿石进行了改良优化, 从而实现天然矿石内部活性物质的有效暴露, 进而获得更高效的催化效果<sup>[11]</sup>, 故以此物质作为一种非均相芬顿催化剂使用。鉴于含苯酚及其衍生物废水较强的水生态毒性, 我国已将其列为重点解决的有害废水之一<sup>[12-14]</sup>, 因此, 以苯酚为目标污染物来评价天然矿石催化剂活性具有重要意义。相比于传统经过复杂工序合成的非均相芬顿催化剂<sup>[15]</sup>, 利用物理改性的天然矿石具有

收稿日期: 2021-02-04; 录用日期: 2021-05-26

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金 (22022606)

经济高效、处理工艺简单、产量丰富和易再生等优势,为非均相芬顿催化氧化的拓展应用开辟了新思路。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验试剂和材料

苯酚( $C_6H_5OH$ )、甲醇( $CH_3OH$ )、氯化钠( $NaCl$ )购于阿拉丁、无水硫酸钠( $Na_2SO_4$ )购于阿拉丁、硝酸钠( $NaNO_3$ )购于阿拉丁、无水乙醇( $C_2H_5OH$ ),以上为分析纯试剂,硫酸( $H_2SO_4$ )、硝酸( $HNO_3$ )、30%过氧化氢( $H_2O_2$ ),DMPO(5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide, >97%)。

研究所用矿石取自中国河南省某矿区。首先将矿石简单物理破碎,再经行星式球磨机在 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 下球磨得到矿石粉末。取 $0.5\text{ g}$ 矿石粉末均匀分散于 $10\text{ mL}$ 现配制的王水中,室温下以 $450\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌反应 $12\text{ h}$ 。所得反应液经 $100$ 倍稀释后用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤去除杂质最后利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES, Agilent Technologies 5110VDV, USA)检测溶液中金属元素的含量。经计算,实验所用矿石中铁、铜和钼的元素含量分别为 $2.66\%$ 、 $1.44\%$ 和 $0.04\%$ 。

### 1.2 降解实验

在 $200\text{ mL}$ 的烧杯中,改性后的矿石粉末被均匀分散于 $100\text{ mL}$ 质量浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模拟苯酚废水中,然后加入过氧化氢以开始反应。在预设的时间间隔内利用注射器取 $1.5\text{ mL}$ 反应液并用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜过滤,最后加入 $1\text{ mL}$ 甲醇以淬灭自由基,终止反应进行。以上实验未经特殊说明,实验条件均保持不变且重复 $3$ 次。

### 1.3 仪器分析及方法

反应后溶液中苯酚浓度和总有机碳浓度分别采用高效液相色谱(Waters, Alliance e2695, USA)和总有机碳分析仪(Shimadzu, TOC-L, Japan)测定,色谱柱为C18柱,色谱柱温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,流动相为水:甲醇( $40\%:60\%$ ),流速为 $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,检测波长为 $270\text{ nm}$ <sup>[16]</sup>。

利用高分辨蔡司场发射扫描电子显微镜(GEMINISEM 500)和X射线能谱分析(EDS)观察矿石形貌进行表征分析,采用max-2500 X射线衍射仪(XRD)通过Cu-K $\alpha$ 辐射,在 $40\text{ kV}$ 和 $40\text{ mA}$ 的操作条件下对矿石表面的晶形结构进行分析。采用赛默氏公司Al-K $\alpha$ 源的250XI能谱仪进行X射线光电子能谱(XPS)分析不同球磨时间和反应前后矿石表面元素变化。

以5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为羟基自由基的捕获剂,并利用X波段电子自旋共振(ESR)谱仪(JEOL, JES FA-200)进行自由基检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化材料表征分析

图1(a)为天然矿石在不同球磨时间下的XRD谱图,对比标准卡片(JCPDS 99-0088)可知,(100)、(011)、(110)、(102)、(111)、(200)、(201)、(112)、(122)、(121)和(031)主要为二氧化硅衍射峰,其中(100)和(011)晶面的衍射峰最强。此外,图1(a)中还有一些其他金属硅酸盐的晶面峰。通过比较不同球磨时间样品XRD谱图可知,球磨时间对矿石表面物相没有显著影响。这是由于天然矿石中Fe和Cu等金属元素含量较少,其化合物的特征衍射峰易被 $SiO_2$ 掩盖导致。图1(b)为天然矿石表面微观形貌图,可以看出,天然矿石呈现不规则形状,表面光滑,分布较为分散;由EDS光谱元素映射结果可知,催化剂表面含有较为明显的Fe、Mo和Cu元素映射,证明矿石表面有铁、铜和钼金属元素存在。综上所述,催化剂中主要成分为二氧化硅和少量的金属元素,因此,在其作为异相芬顿催化剂失活后方便处理,不会带来二次污染。

为了进一步研究矿石表面的化学组成,对催化剂材料做了XPS光谱表征分析。根据以往文献报道结果<sup>[17-18]</sup>,在Fe2p轨道的XPS能谱中, $715.0\text{ eV}$ 和 $727.4\text{ eV}$ 的峰对应于Fe(III)的 $Fe2p_{1/2}$ 和

Fe $2p_{3/2}$  轨道, 911.3 eV 和 924.1 eV 的峰分别归属于 Fe(II) 的  $2p_{1/2}$  和  $2p_{3/2}$  轨道。在 Cu $2p$  轨道的 XPS 能谱中, 932.0 eV 和 952.0 eV 可以与 Cu(I) 的  $2p_{1/2}$  轨道的结合能相匹配<sup>[19]</sup>。如图 2 所示, 随着球磨时间的增加, Fe $2p$  和 Cu $2p$  峰值也随之增加, 这表明球磨处理有利于提高矿石催化剂表面 Fe 和 Cu 元素的暴露量, 进而增加了催化剂的活性位点。

## 2.2 催化降解效果分析

1) 催化剂的加工条件对降解效果的影响。如图 1(f)~图 1(h) 所示, 在表征和矿石的粉碎过程中发现, 随着球磨时间的延长, 矿石粉末的颜色由灰色逐渐加深至黑色, 并伴随着 Cu(I) 含量的提高。为了进一步探究球磨时间对矿石催化剂催化性能的影响, 利用不同球磨时间下的矿石催化剂进行了苯酚的降解实验。如图 3(a) 所示, 球磨 1、6 和 12 h 的矿石催化剂对苯酚均有显著的降解效果, 可分别在 40、10 和 5 min 内去除 99% 以上的苯酚。此外, 不同球磨时间的矿石催化降解速度有明显差异, 苯酚的降解速度随着球磨时间的延长而逐渐加快。

2) 反应条件对降解效果的影响。为探究溶液 pH 对矿石催化降解苯酚效果的影响, 分别在 pH 为 3、4、5 和 6.5 的条件下进行了苯酚降解实验。如图 3 所示, 在 pH 为 3 和 4 下苯酚降解速度较快, 经过 40 min 反应, 溶液中苯酚的剩余量不足 1%; 当 pH 为 5 和 6.5 时, 降解速度缓慢, 说明在此条件下矿石的催化活性降低, 不利于  $\cdot\text{OH}$  的生成<sup>[20]</sup>。

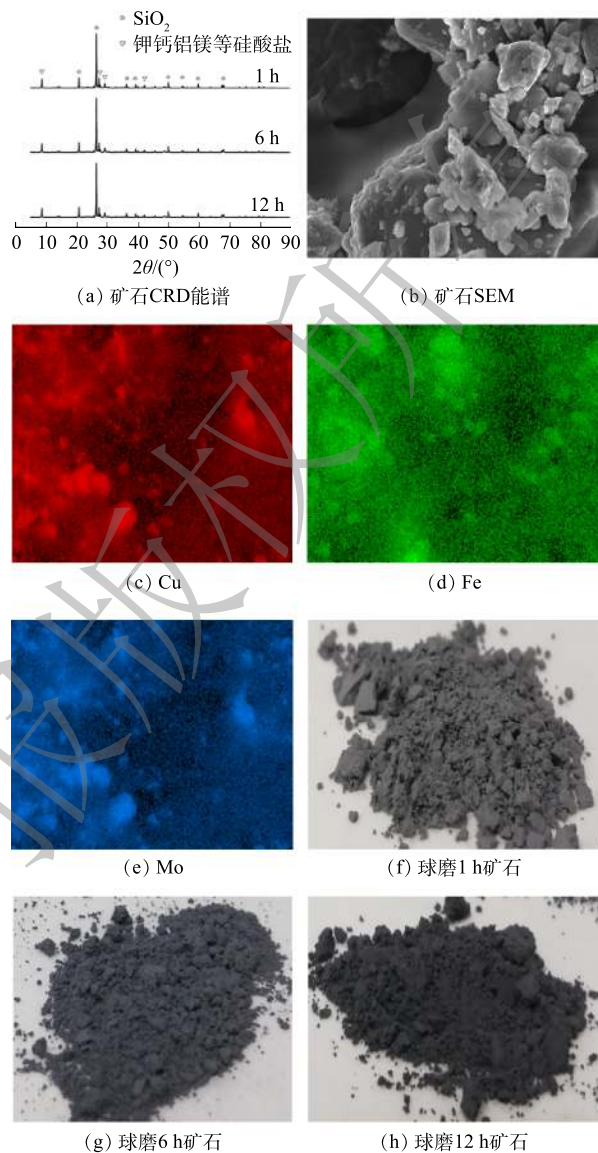


图 1 矿石的表征分析

Fig. 1 Characterization analysis of ore

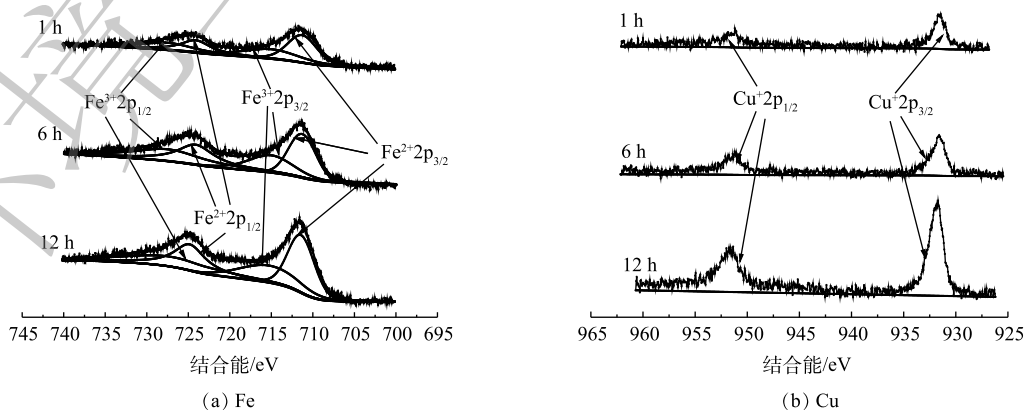


图 2 不同球磨时间矿石的 XPS 能谱

Fig. 2 XPS of ore at different ball grinding times

为了进一步探究天然矿石催化剂对有机污染物的矿化情况,检测了降解后苯酚废水中的TOC含量。如图4所示,反应40 min后,当反应体系中仅有矿石催化剂或过氧化氢时,溶液中的TOC含量没有明显下降,表明单独的矿石催化剂或过氧化氢对苯酚几乎没有矿化。然而,当催化剂和过氧化氢同时存在时,同苯酚降解实验的结果一致,球磨12 h的催化剂降解效果最好,TOC的剩余质量浓度为 $23.97 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,矿化率可达66%。

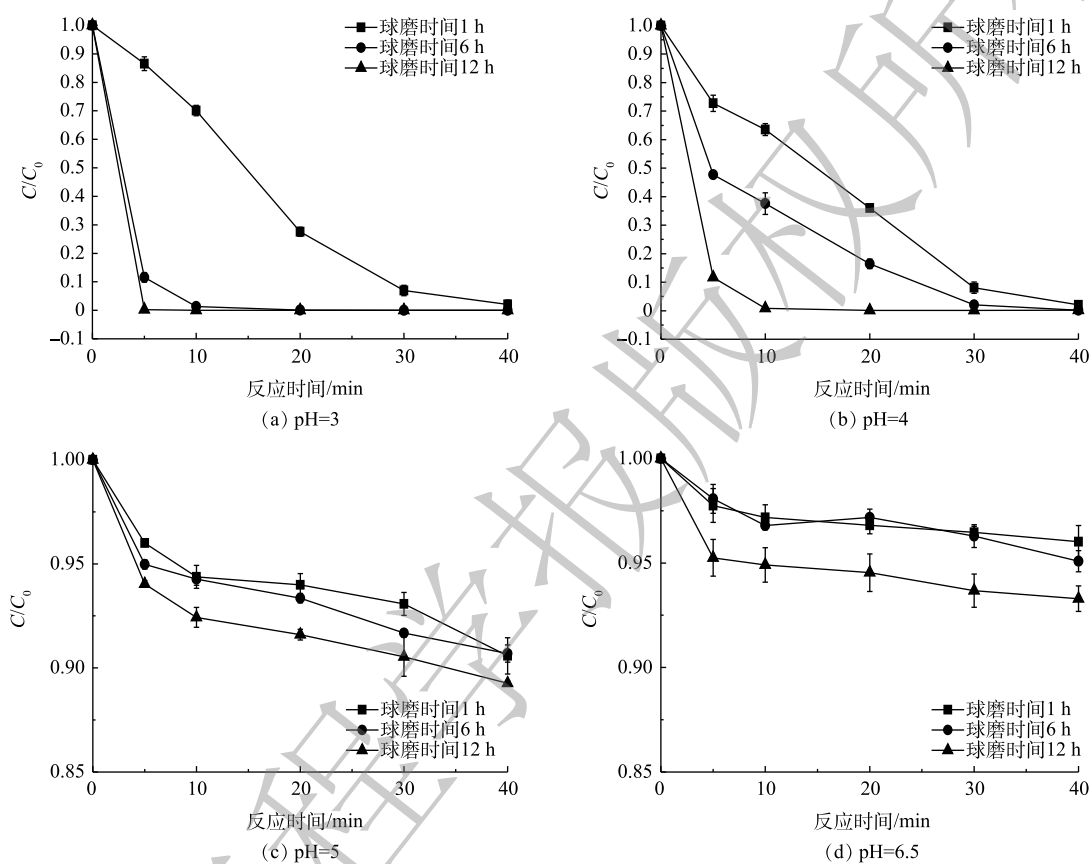


图3 pH对不同球磨时间矿石去除苯酚的影响

Fig. 3 Effect of pH on phenol removal from ore with different ball milling time

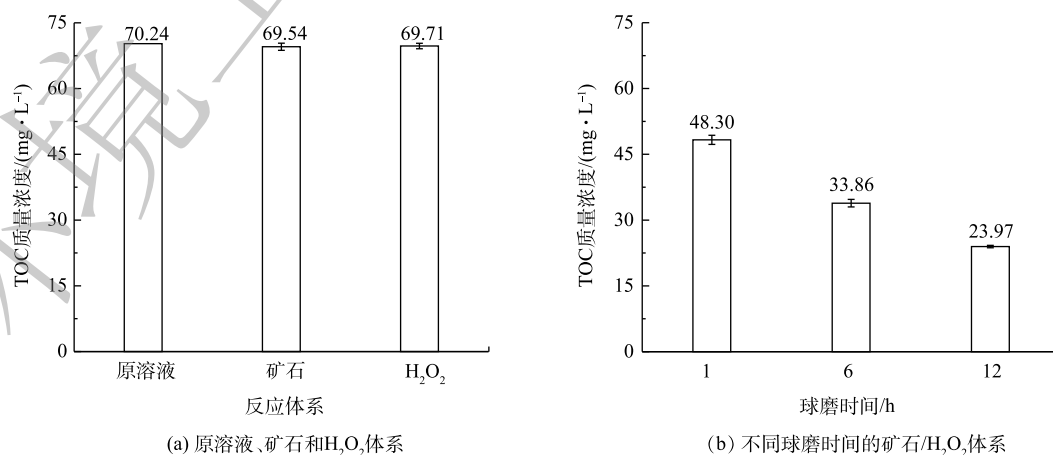


图4 不同体系对苯酚降解的TOC去除结果

Fig. 4 TOC removal results during phenol degradation by different systems



3) 过氧化氢及催化剂投加量对催化降解效果的影响。催化剂浓度的增加可以为过氧化氢的活化提供更多的活性位点<sup>[20]</sup>, 从而可显著促进活性自由基的产生, 而活性自由基是降解有机污染物的关键, 故优化催化剂和过氧化氢的投加量有利于节省废水处理成本。因此, 研究矿石催化剂的投加量和过氧化氢初始浓度对苯酚降解的影响具有重要意义。如图 5(a) 所示, 当催化剂用量由  $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  增加到  $1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 苯酚去除率达到 95% 所需的时间由 40 min 缩短到 10 min; 继续提高用量由  $1.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $2.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 苯酚的降解速度没有明显地提升, 这是由于受到了溶液中过氧化氢浓度影响, 抑制了  $\cdot\text{OH}$  的生成速度。

图 5(b) 反映了在过氧化氢在 0.05%~0.2% 时, 过氧化氢投加量对苯酚去除率的影响。与催化剂加入量的影响趋势相似, 增加过氧化氢浓度可显著提高苯酚去除率。当过氧化氢投加量为 0.05% 时, 30 min 苯酚的去除达到 99% 以上; 当过氧化氢投加量到 0.1%、0.15%、0.2% 时, 对苯酚的去除率分别为 99%(20 min)、97%(10 min)、99%(5 min)。根据以上结果, 可确定  $1.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  铜钼矿和 0.1% 过氧化氢投加量为最优条件, 该实验条件既能提高经济效益又能保证较高的降解效果。

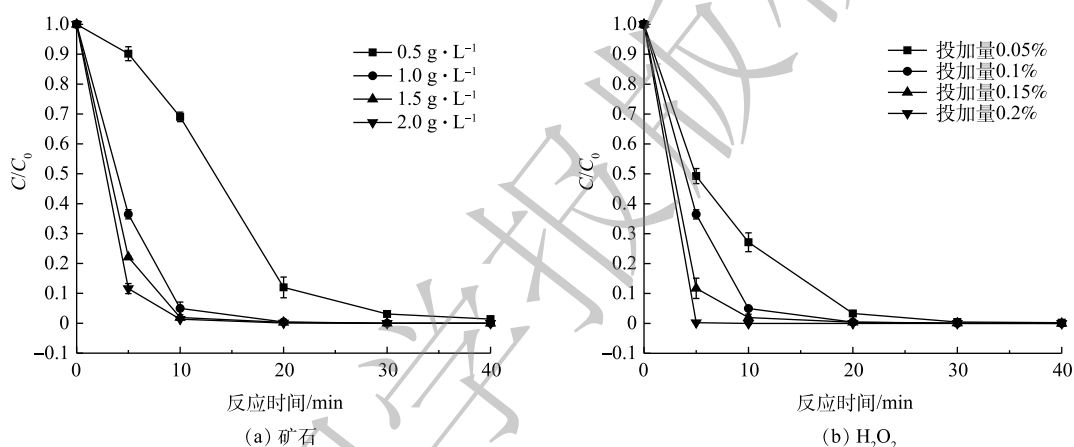


图 5 矿石和过氧化氢投加量对苯酚降解的影响

Fig. 5 Effects of ore hydrogen peroxide dosages on phenol degradation

4) 对实际高盐模拟废水的处理效果。在实际工业废水处理中, 高盐废水的处理是芬顿工艺的一大难题。针对这一问题, 探究了常规阴离子对催化剂催化能力的影响。图 6 为在 pH 为 3 时, 不同浓度的氯离子、硫酸根离子和硝酸根离子对苯酚去除率影响。虽然硫酸根离子和硝酸根离子投加量不断增加, 但苯酚的降解速度没有发生明显变化, 这表明硫酸根离子和硝酸根离子不会影响矿石催化剂的催化效果。此外, 如图 6(c) 所示, 随着氯离子浓度的提高, 苯酚降解速度逐渐减

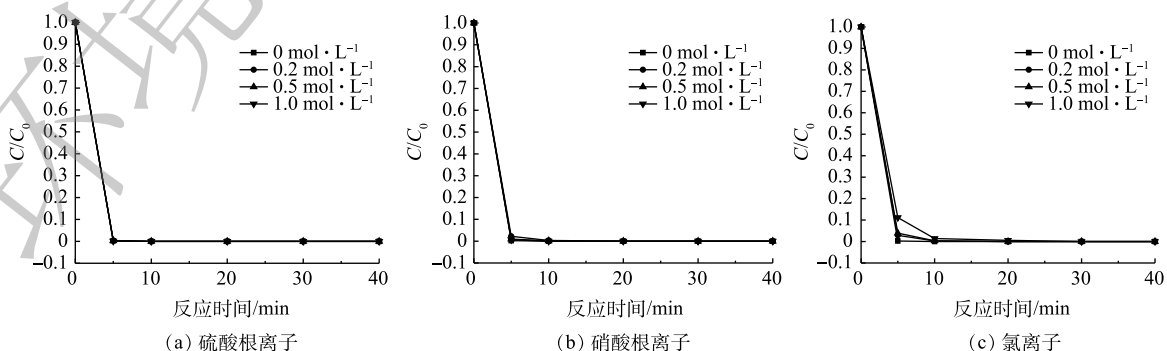


图 6 不同阴离子对苯酚降解的影响

Fig. 6 Effects of different anions on degradation of phenol

缓。这是由于氯离子在溶液中会同有机物分子竞争·OH, 对·OH有一定的淬灭作用<sup>[21]</sup>。但经过 10 min 的反应, 苯酚的去除率依然可以达到 99% 以上。综合以上结果可以判断, 此矿石催化剂可用于处理高盐有机废水。

5) 反应稳定性分析。为了考察天然矿石催化效果的稳定性, 在相同条件下进行了 4 次重复使用回收实验。每次反应 40 min 后, 通过离心分离的方式回收使用过的矿石催化剂, 并用去离子水反复清洗 3 次以备下次使用。如图 7 所示, 重复使用 4 次后, 反应 40 min 后苯酚的去除率仍能达到 99%, 说明矿石催化剂具有良好的稳定性。但随着使用次数的进一步增加, 苯酚去除率逐渐降低。其原因主要有 2 点: 首先, 每次使用时, 催化剂活性位点上的 Cu(I) 和 Fe(II) 在催化过氧化氢的过程中被氧化成 Cu(II) 和 Fe(III); 其次, 在清洗过程中, 催化剂表面活性物质流失和表面结构变化也会影响对苯酚的催化降解效果<sup>[22]</sup>。

### 2.3 机理分析

为了探究此天然矿石作为非均相芬顿催化剂催化过氧化氢降解有机污染物的机理, 对不同球磨时间和使用前后的矿石进行了 XPS 光谱分析对比。由图 8 可知, 通过对比使用前后的 Fe2p 轨道 XPS 能谱, 可发现 Fe(II) 和 Fe(III) 的比例从 1:0.71 下降到 1:1.16。这表明在发生催化反应时, Fe(II) 失去电子被氧化为 Fe(III), 导致样品中 Fe(III) 含量增高, 证明 Fe(II) 是天然矿石中发挥催化效果的活性成分之一。此外, 通过对比使用前后矿石 Cu2p 轨道 XPS 能谱, 可发现使用后的矿石 XPS 能谱中出现了 933.7 eV 和 954.9 eV 峰, 说明催化过程中存在 Cu(II)。XPS 能谱在 943.5 eV 和 962.9 eV 处的强卫星峰也表明, 催化剂表面生成了 Cu(II)<sup>[23]</sup>。因此, Cu(I) 也是催化剂中的催化活性物质之一。这与以往文献中报道的人工合成铜基和铁基催化剂活化过氧化氢有优异催化效果的结论一致<sup>[24-25]</sup>, Cu(I) 和 Fe(II) 在活化过氧化氢的过程中失去电子被氧化为 Cu(II) 和 Fe(III)。因此, 本实验结果可证明 Cu(I) 和 Fe(II) 是天然矿石上发挥催化效果的活性物质。

在 100 mL 体系中分别加入 0.1 mol 和 1.5 mol 甲醇。如图 9 所示, 甲醇能有效抑制苯酚的降解, 甲醇加量越大, 抑制效果越明显。这是由于甲醇的竞争作用, 大量活性自由基氧化降解甲

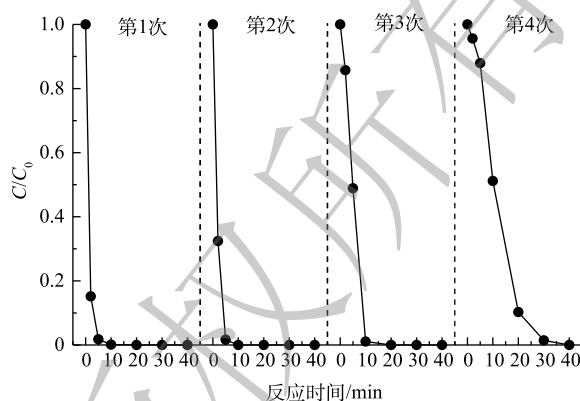


图 7 天然矿石降解苯酚重复利用实验

Fig. 7 Phenol degradation and reuse of nature ore

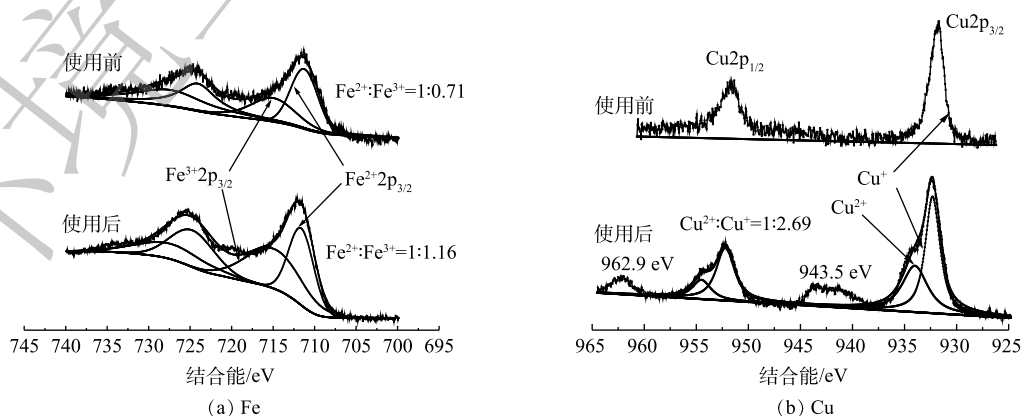


图 8 反应前后矿石的 XPS 能谱

Fig. 8 XPS of ore before and after the reaction

醇,阻隔了活性自由基与苯酚的接触和氧化。上述结果也证明矿石催化剂活化过氧化氢过程中有大量活性自由基生成。

为了进一步鉴定降解过程中生成的自由基,以DMPO为捕获剂,通过电子自旋共振能谱(ESR)对活性种进行了鉴定。图10为单独催化剂吸附、单独过氧化氢氧化和在两者协同氧化条件下的ESR谱图。当溶液中只有矿石催化剂或过氧化氢时,仅有非常微弱的·OH信号峰出现。这是由于矿石中活性位点与水溶解氧反应会产生少量的过氧化氢,过氧化氢分解产生微量·OH所导致的<sup>[26]</sup>。当催化剂与过氧化氢共同存在时,溶液中出现强度比为1:2:2:1的信号峰,这与·OH的信号峰一致<sup>[27-28]</sup>。以上结果表明,矿石催化剂与过氧化氢体系中可产生大量的·OH,证明反应中生成的活性物质为·OH。

### 3 结论

1) 消解实验、SEM-EDS和XPS光谱均能证明天然矿石中有低价态的Cu、Fe等金属元素,球磨时间越长,矿石表面铜元素和铁元素含量越高,表明经过物理化学改性后天然矿石可作为高效的非均相芬顿催化剂使用,并且矿石中主要物质为SiO<sub>2</sub>,失活后方便处理,不会带来二次污染。

2) 天然矿石作为异相芬顿催化剂活化过氧化氢降解苯酚废水的效果显著。高盐条件对其降解效果的影响较弱,可实际应用于高盐有机废水的处理。此外,经过优化,确定过氧化氢和矿石催化剂的投加量分别为1 g·L<sup>-1</sup>和0.1%,该配比可大幅降低实际应用的成本。

3) 反应后矿石表面有Cu(II)出现,Fe(II)和Fe(III)的比例从1:0.71下降到1:1.16,证明Cu(I)和Fe(II)是天然矿石中发挥催化效果的活性物质。加入甲醇会抑制苯酚的降解,说明·OH是苯酚降解过程中的主要活性自由基,ESR结果进一步证明了反应中·OH的存在。

### 参考文献

- [1] CLEAVES H J, MICHALKOVA SCOTT A, HILL F C, et al. Mineral-organic interfacial processes: Potential roles in the origins of life[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(16): 5502-5525.
- [2] LE FORMAL F, GUIJARRO N, BOURE W S, et al. A Gibeon meteorite yields a high-performance water oxidation electrocatalyst[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(11): 3448-3455.
- [3] VORLICEK T P, HELZ G R. Catalysis by mineral surfaces: Implications for Mo geochemistry in anoxic environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(21): 3679-3692.
- [4] HUANG X, ZHU T, DUAN W, et al. Comparative studies on catalytic mechanisms for natural chalcopyrite-induced Fenton oxidation: Effect of chalcopyrite type[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120998.

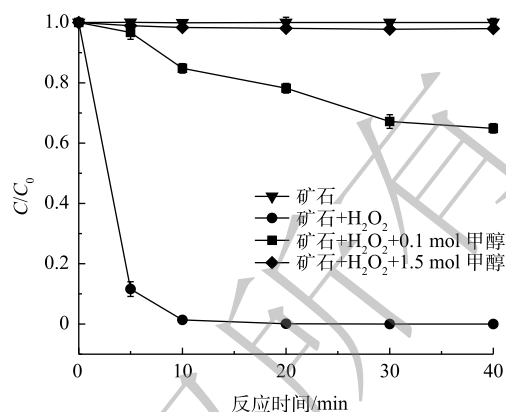


图9 甲醇作为淬灭剂对苯酚降解的影响  
Fig. 9 Effects of methanol as a quencher on phenol degradation

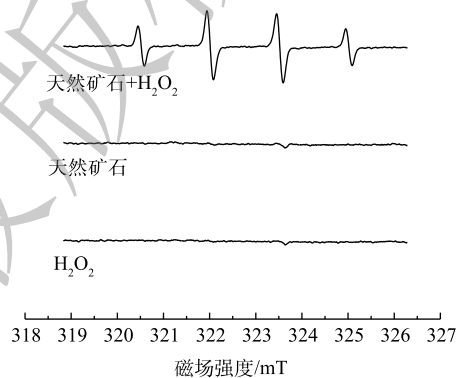


图10 不同体系下的ESR光谱  
Fig. 10 EPR spectras in different systems

- [5] ZHAO H, HUANG X, WANG J, et al. Comparison of bioleaching and dissolution process of p-type and n-type chalcopyrite[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 109: 153-161.
- [6] HUANG X, HOU X, ZHAO J, et al. Hematite facet confined ferrous ions as highly efficient Fenton catalysts to degrade organic contaminants by lowering H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition energetic span[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 127-137.
- [7] WANG H, CHEN T, CHEN D, et al. Sulfurized oolitic hematite as a heterogeneous Fenton-like catalyst for tetracycline antibiotic degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118203.
- [8] WU B, DENG S, WANG H, et al. Insight into the degradation of ammonium dibutyl dithiophosphate by natural pyrrhotite-activated peroxydisulfate: Activation mechanisms, DFT studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126105.
- [9] XIA D, NG T W, AN T, et al. A recyclable mineral catalyst for visible-light-driven photocatalytic inactivation of bacteria: Natural magnetic sphalerite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(19): 11166-11173.
- [10] LI L, LI Y, LI Y, et al. Natural wolframite as a novel visible-light photocatalyst towards organics degradation and bacterial inactivation[J]. *Catalysis Today*, 2020, 358: 177-183.
- [11] KONDRAT S A, SMITH P J, WELLS P, et al. Stable amorphous georgeite as a precursor to a high-activity catalyst[J]. *Nature*, 2016, 531(7592): 83-97.
- [12] 李阳, 王芬, 于雷, 等. 催化芬顿氧化处理苯酚废水[J]. *环境工程报*, 2017, 11(1): 267-272.
- [13] MARJANI A, ZARE M H, SADEGHI M H, et al. Synthesis of alginate-coated magnetic nanocatalyst containing high-performance integrated enzyme for phenol removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 9(1): 104884.
- [14] ZHANG C, CHENG F, ZHAO H, et al. Enhanced phenol degradation under different shock-stress in LAC/AS system: The combination effects of LAC toxicity mitigation and microbial community shift[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 40: 101824.
- [15] MUNOZ M, DE PEDRO Z M, CASAS J A, et al. Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176-177: 249-265.
- [16] 田皓中, 孙娟, 李浩永, 等. 磺胺类制药废水中苯系物的快速同步检测[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(2): 328-332.
- [17] ZHU Y, ZHU R, XI Y, et al. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 255: 117739.
- [18] ZHANG X, DING Y, TANG H, et al. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO<sub>2</sub> microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: Efficiency, stability and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 251-262.
- [19] SAHOO S, PAZHAMALAI P, MARIAPPAN V K, et al. Hydrothermally synthesized chalcopyrite platelets as an electrode material for symmetric supercapacitors[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(7): 1492-1502.
- [20] DA SILVEIRA SALLA J, DOTTO G L, HOTZA D, et al. Enhanced catalytic performance of CuFeS<sub>2</sub> chalcogenide prepared by microwave-assisted route for photo-Fenton oxidation of emerging pollutant in water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104077.
- [21] YADAV D K, POSPISIL P. Role of chloride ion in hydroxyl radical production in photosystem II under heat stress: Electron paramagnetic resonance spin-trapping study[J]. *Journal of Bioenergetics and Biomembranes*, 2012, 44(3): 365-372.
- [22] SHEN K, CUI Y, ZHANG D, et al. Biomimetic preparation of MoS<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> MNPs as heterogeneous catalysts for the degradation of methylene blue[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104125.
- [23] HOU C, CHEN Q, WANG C J, et al. Self-supported cedarlike semimetallic Cu<sub>3</sub>P nanoarrays as a 3D high-performance Janus



- electrode for both oxygen and hydrogen evolution under basic conditions[J]. *ACS Applied Mater Interfaces*, 2016, 8(35): 23037-23048.
- [24] LI J, PHAM A N, DAI R, et al. Recent advances in Cu-Fenton systems for the treatment of industrial wastewaters: Role of Cu complexes and Cu composites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122261.
- [25] NGUYEN T B, DONG C-D, HUANG C P, et al. Fe-Cu bimetallic catalyst for the degradation of hazardous organic chemicals exemplified by methylene blue in Fenton-like reaction[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104139.
- [26] KAUR J, SCHOONEN M A. Non-linear hydroxyl radical formation rate in dispersions containing mixtures of pyrite and chalcopyrite particles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 206: 364-378.
- [27] REBELO S L H, MONIZ T, MEDFORTH C J, et al. EPR spin trapping studies of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activation in metaloporphyrin catalyzed oxygenation reactions: Insights on the biomimetic mechanism[J]. *Molecular Catalysis*, 2019, 475: 110500.
- [28] YAN G, CHEN J, HUA Z. Roles of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and OH radical in bactericidal action of immobilized TiO<sub>2</sub> thin-film reactor: An ESR study[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, 207: 153-159.

(责任编辑：曲娜)

## Application of natural ore catalyzed heterogeneous Fenton reaction to degradation of phenol

LI Yongqi<sup>1,2</sup>, ZHANG Gong<sup>2\*</sup>, XIAO Feng<sup>1</sup>, LONG Gouqing<sup>3</sup>, ZHANG Shilang<sup>3</sup>, YANG Yongfei<sup>3</sup>

1. College of Water Conservancy and Hydropower Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China

2. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

3. China Energy Construction Group Guangdong Electric Power Design and Research Institute, Guangzhou 510663, China

\*Corresponding author, E-mail: gongzhang@tsinghua.edu.cn

**Abstract** The high cost of heterogeneous activators fabrication and their difficult treatment restrict the practical application of Fenton-like process. By physical ball grinding treatment of natural ores, this study developed a sophisticated approach for preparation of heterogeneous activators toward efficient hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) activation. According to the result of electron spin resonance (ESR), the natural ores powders could effectively activate the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to produce hydroxyl radicals, which exhibited a positive relationship to ball grinding time. At pH=3, the degradation and mineralization efficiencies toward phenol reached 99% and 66% within 5 min, respectively. The key role of ·OH radical in phenol degradation was further confirmed by quenching experiments. In the combination of the results of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the contents of Cu(I) and Fe(II) decreased remarkably after Fenton-like reaction, which confirmed that the low valance of Cu and Fe should be the active sites in the natural activator.

**Keywords** nature ore; phenol wastewater; Fenton reaction