

棒状 FeMoO_4 材料的制备及其活化性能

姚淑华, 陈雪静, 王海博*

(沈阳化工大学 辽宁省工业排放重金属处理与资源化技术工程研究中心, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用水热法合成了棒状 FeMoO_4 , 通过 XRD、Raman 光谱、SEM 对其结构和形貌进行了表征, 研究了其对 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的活化性能。以苯酚为目标污染物, 考察了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度、苯酚溶液初始质量浓度、溶液初始 pH 和反应温度对苯酚降解率的影响, 初步探究了体系中起主要作用的自由基种类。结果表明, pH 在 2.00~11.00 内, FeMoO_4 活化的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对苯酚表现出良好的降解性能, 铁离子最大溶出量为 1.663 mg/L。最佳降解条件为: 溶液初始 pH 3.00, 反应温度 30 °C, FeMoO_4 质量浓度 0.4 g/L, $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) : n(\text{苯酚}) = 25 : 1$, 6 h 内苯酚降解率达 97.20%; 非均相 FeMoO_4 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系降解苯酚符合一级反应动力学, 反应活化能为 53.49 kJ/mol; 自由基淬灭实验结果表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是降解苯酚的主要氧化剂。

关键词: FeMoO_4 ; 过硫酸盐; 苯酚; 降解; 废水处理

中图分类号: TQ138.1; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2020) 05-1032-06

Preparation and activation properties of rod-shaped FeMoO_4 materials

YAO Shuhua, CHEN Xuejing, WANG Haibo*

(Liaoning Engineering Research Center for Treatment and Recycling of Industrially Discharged Heavy Metals, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China)

Abstract: Rod-shaped FeMoO_4 was synthesized by hydrothermal method using $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as raw materials. And its structure and morphology were characterized by using XRD, Raman spectrum and SEM. The performance of FeMoO_4 activated sodium persulfate was studied. With phenol as the target pollutant, the effects of concentration of sodium persulfate, initial concentration of phenol solution, initial pH of phenol solution, and reaction temperature on the degradation rate of phenol were investigated. The types of free radicals that played a major role in the system were initially explored. The results showed that FeMoO_4 activated sodium persulfate showed good performance in the degradation of phenol between pH=2.00 and pH=11.00, and the maximum dissolution of iron ion was 1.663 mg/L. The optimum degradation conditions were obtained as follows: initial pH of the solution 3.00, reaction temperature 30 °C, mass concentration of FeMoO_4 0.4 g/L, $n(\text{sodium persulfate}) : n(\text{phenol}) = 25 : 1$. Under these conditions, the phenol degradation rate was 97.20% in 6 h. The degradation process of phenol by heterogeneous FeMoO_4 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ system accorded with the first order kinetics. The calculated activation energy was 53.49 kJ/mol. The results of the free radical quenching experiment indicated that $\text{SO}_4^{\cdot-}$ was the primary oxidant for the degradation of phenol.

Key words: FeMoO_4 ; persulfate; phenol; degradation; wastewater treatment

近年来, 随着中国工业化和城市化进程的快速发展, 环境问题越来越严重, 水中有机污染物问题引起人们的广泛关注, 其中苯酚以其高毒性和低生物降解性被列为重点污染物^[1-2]。基于硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) 的高级氧化技术是一种备受人们关注的新

型水处理技术^[3-6]。过硫酸盐是一种强氧化剂, 但在常温和没有活化剂的条件下, 其生成自由基的速率缓慢, 可以通过紫外线辐射、碱、热、微波和过渡金属离子等均相体系的活化使其产生强氧化性自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)^[7-8], 其中过渡金属离子活化过硫酸盐条

收稿日期: 2019-12-01; 定用日期: 2020-02-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20191127

基金项目: 国家重点研发计划专项项目 (2017YFD0800301); 国家自然科学基金面上项目 (41373127); 辽宁省教育厅科研项目 (LQ2017012)

作者简介: 姚淑华 (1967—), 女, 教授。联系人: 王海博 (1987—), 女, 讲师, E-mail: wanghaibo@syuct.edu.cn。

件温和, 无需外加光和热, 但金属离子不易回收, 容易造成二次污染, 解决该问题的关键是开发能够高效活化过硫酸盐的非均相材料。LU 等^[9]研究了 Fe₂(MoO₄)₃ 在非均相体系中活化过硫酸盐降解罗丹明 B (RhB), 但是 Fe₂(MoO₄)₃ 是基于三价铁的物质, 而二价铁相对于三价铁能够更好地活化过硫酸盐^[10], 所以, 将材料中的三价铁替换成二价铁, 也就是用钼酸亚铁替换钼酸铁, 能解决钼酸铁活化效率较低的问题。

目前, 用钼酸亚铁活化过硫酸盐降解苯酚的研究较少, 本文尝试采用水热法来制备棒状 FeMoO₄, 在非均相体系中用于活化 Na₂S₂O₈ 降解苯酚, 考察 Na₂S₂O₈ 浓度、苯酚初始质量浓度、溶液初始 pH、反应温度等对有机污染物苯酚降解的影响, 确定最佳降解条件, 分析体系中反应的自由基, 以期能在实际废水处理中得到应用。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

苯酚、铁氰化钾, AR, 天津博迪化工股份有限公司; Na₂S₂O₈, AR, 天津恒兴化学试剂制造有限公司; Na₂MoO₄ · 2H₂O, AR, 天津化学试剂四厂; FeSO₄ · 7H₂O、NH₃ · H₂O、乙醇 (EtOH)、叔丁醇 (TBA)、4-氨基安替比林, AR, 天津市大茂化学试剂厂; H₂SO₄、NaOH、NH₄Cl, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 实验用水为去离子水。

D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker AXS 公司, 采用 Cu K_α 射线, 工作电压为 40 kV, 工作电流 30 mA, 扫描范围 10.0°~42.5° (2θ); Quanta™250 型电子扫描电镜, 美国 FEI 公司, 样品喷金, 电压为 20 kV; DXR 显微拉曼光谱仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司, 能量为 2.0 eV, 采样时间 3 min, 扫描范围是 100~1500 cm⁻¹; AA-6880 型原子吸收光谱仪, 日本 Shimadzu 公司; UV/V-1800 紫外/可见分光光度计, 上海美谱达仪器有限公司。

1.2 棒状 FeMoO₄ 材料的制备

称取 FeSO₄ · 7H₂O (0.834 g, 3 mmol) 和 Na₂MoO₄ · 2H₂O (0.726 g, 3 mmol) 分别溶于 30 mL 去离子水中, 充分搅拌、溶解后, 将完全溶解的 FeSO₄ 溶液倒入 Na₂MoO₄ 溶液中, 搅拌 10 min, 转入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 升温至 180 °C 反应 24 h 后, 将悬浊物在 5000 r/min 的转速下离心 10 min, 沉淀物用去离子水洗涤 5 次至洗涤液无色, 在 60 °C 真空干燥箱中烘干 12 h 得到红棕色固体粉末 FeMoO₄。

1.3 活化性能测试

批次实验中, 在锥形瓶中倒入 400 mL 一定质

量浓度的苯酚溶液, 加入一定量的 Na₂S₂O₈ 固体和活化剂 FeMoO₄, 在一定温度下, 以 200 r/min 的转速在双层气浴振荡器中振荡, 用 H₂SO₄ (0.1 mmol/L) 和 NaOH (0.1 mmol/L) 调节苯酚溶液 pH。在规定时间内取样, 经 0.22 μm 滤膜过滤后的滤液用 4-氨基安替比林法显色, 用紫外分光光度计 (λ_{max} = 510 nm) 测其吸光度, 根据标准工作曲线确定苯酚剩余浓度, 从而根据式 (1) 计算苯酚降解率:

$$\eta / \% = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

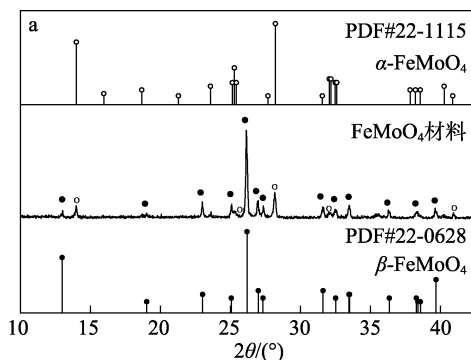
式中: η 为苯酚降解率, %; ρ₀ 和 ρ 分别是苯酚初始质量浓度和任意时刻苯酚的质量浓度, mg/L。

为探究反应过程中产生哪些自由基以及哪些自由基占主导位置, 在温度为 30 °C, pH 为 6.90, FeMoO₄ 质量浓度为 0.4 g/L, 苯酚初始质量浓度为 25 mg/L, n(Na₂S₂O₈) : n(苯酚) = 25 : 1 的条件下, 分别向体系中加入 11.59 mL 叔丁醇和 7.03 mL 乙醇作为自由基清除剂, 通过研究苯酚降解效果确定体系中起主要氧化作用的自由基。

2 结果与讨论

2.1 FeMoO₄ 材料表征

图 1 是水热法合成 FeMoO₄ 的 XRD (a)、SEM (b) 和 Raman (c) 图。由图 1a 可知, 合成材料的衍射峰大部分归属于 β-FeMoO₄, 其余峰归属于 α-FeMoO₄, 2θ 为 26.14° 处峰强且尖锐, 表明 FeMoO₄ 在这个方向有良好的结晶性和择优取向性^[11]; 由图 1b 可知, FeMoO₄ 大部分是长度约为 5 μm 的棒状结构, 少部分为颗粒状结构^[12]; 由图 1c 可见, 材料在 932 cm⁻¹ 处的强吸收峰是源于 MoO₄ 四面体中 Mo—O 键的对称伸缩振动, 815 和 884 cm⁻¹ 为 Mo—O 键的非对称伸缩振动峰, 357 cm⁻¹ 为面外弯曲振动峰^[13-15]。综上所述, 合成材料由 α 和 β 两种晶型的 FeMoO₄ 组成, 且以 β-FeMoO₄ 为主。



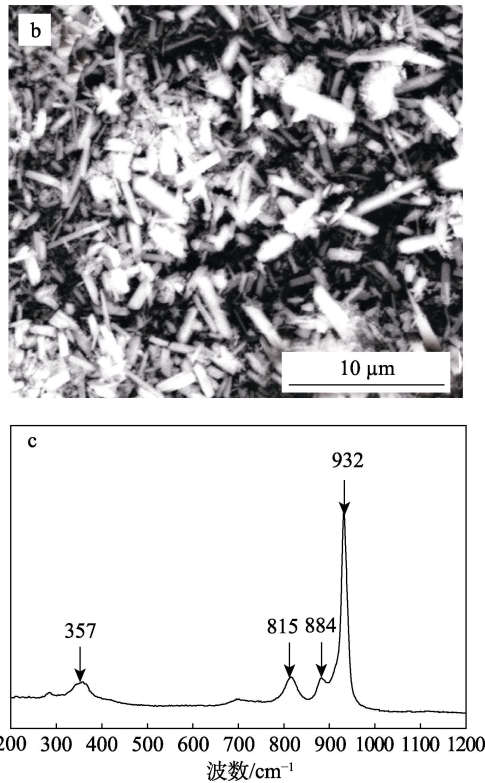


图 1 FeMoO₄ 的 XRD 图 (a)、SEM 图 (b)、Raman 光谱图 (c)

Fig. 1 XRD pattern (a), SEM image (b) and Raman spectrum (c) of FeMoO₄

2.2 FeMoO₄ 材料对苯酚降解效果的影响

在苯酚初始质量浓度 25 mg/L、 $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) : n(\text{苯酚})=25 : 1$ 、温度 30°C、溶液初始 pH6.90 条件下, 研究活化剂为 FeMoO₄、FeSO₄、Na₂MoO₄ (浓度=1.85 mmol/L) 对过硫酸钠的活化作用, 为了突出活化剂的影响, 同时设立了 Na₂S₂O₈ 和 FeMoO₄ 的空白对照, 实验结果如图 2 所示。

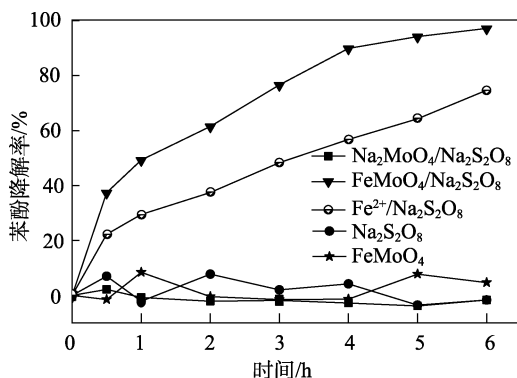


图 2 反应体系对苯酚降解效果的影响

Fig. 2 Effect of reaction system on the phenol degradation

由图 2 可知, 6 h 内, 在仅有 Na₂S₂O₈ 的体系和 Na₂MoO₄/Na₂S₂O₈ (“/”表示 Na₂MoO₄ 和 Na₂S₂O₈ 同时加入, 下同) 体系中, 苯酚几乎没有被降解, 不加 Na₂S₂O₈ 只有 FeMoO₄ 的体系和 FeSO₄/Na₂S₂O₈

体系中苯酚降解率分别为 4.66%、74.68%, 而 FeMoO₄/Na₂S₂O₈ 体系苯酚降解率高达 97.20%, 结果表明, 在非均相体系中, FeMoO₄ 活化的过硫酸盐对苯酚表现出良好的降解性能, 与 Na₂MoO₄/Na₂S₂O₈ 体系和 FeSO₄/Na₂S₂O₈ 体系的实验结果对比表明, 活化剂 FeMoO₄ 中 Fe²⁺ 和 MoO₄²⁻ 对过硫酸盐的活化存在协同作用, 这与之前报道的结果一致^[16]。

在其他条件不变的情况下, 研究 FeMoO₄ 质量浓度对苯酚降解效果的影响, 结果如图 3 所示。用动力学模型对图 3 中数据进行拟合, 其结果更好地符合一级反应动力学模型, 表 1 为 FeMoO₄ 质量浓度对苯酚降解率及一级动力学常数的影响。

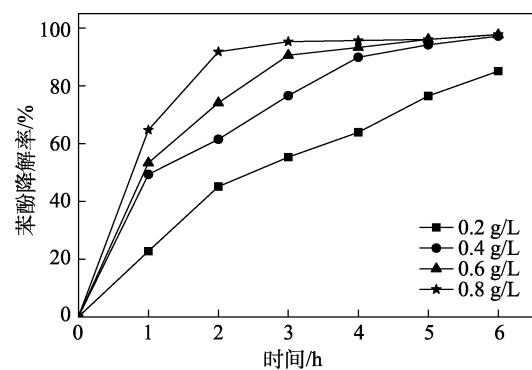


图 3 FeMoO₄ 质量浓度对苯酚降解效果的影响

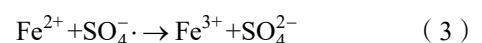
Fig. 3 Effect of mass concentration of FeMoO₄ on the phenol degradation

表 1 FeMoO₄ 质量浓度对苯酚降解率及一级动力学常数的影响

Table 1 Effect of FeMoO₄ mass concentration on the phenol degradation rate and first-order kinetic constant

FeMoO ₄ 质量浓度/(g/L)	苯酚降解率/%	k/h^{-1}	R^2
0.2	85.10	0.30400	0.98237
0.4	97.20	0.58575	0.98705
0.6	97.70	0.65880	0.98440
0.8	97.80	0.65980	0.84770

由表 1 可见, 苯酚的降解率及速率常数 k 随 FeMoO₄ 质量浓度增加而增大。因为 FeMoO₄ 质量浓度增加可以提供更多的活化位点来活化过硫酸盐, 使之产生更多的 SO₄^{•-} 降解苯酚, 如式 (2) 所示。FeMoO₄ 质量浓度从 0.4 g/L 增加到 0.8 g/L 时, 苯酚降解率略微增加, 是由于过量的 FeMoO₄ 与 SO₄^{•-} 反应淬灭了过多的自由基, 如式 (3) 所示^[17]。从经济角度考虑, 0.4 g/L 的 FeMoO₄ 是降解苯酚的最佳质量浓度。



2.3 Na₂S₂O₈ 用量及苯酚初始质量浓度对苯酚降解效果的影响

在苯酚初始质量浓度 25 mg/L、FeMoO₄ 质量浓度 0.4 g/L、温度 30 °C、溶液初始 pH=6.90 条件下, 研究 Na₂S₂O₈ 用量对苯酚降解效果的影响, 结果如图 4 所示。Na₂S₂O₈ 用量对苯酚降解率及一级动力学常数的影响见表 2。

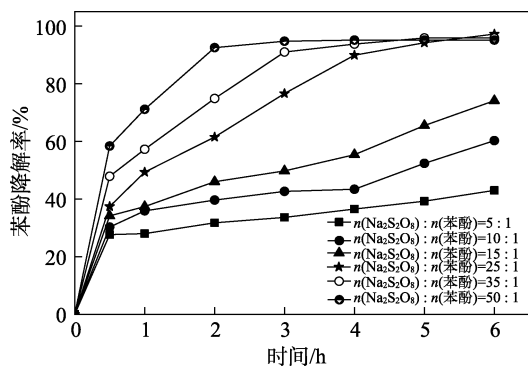


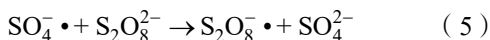
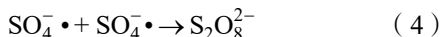
图 4 Na₂S₂O₈ 用量对苯酚降解效果的影响

Fig. 4 Effect of sodium persulfate dosage on the phenol degradation

表 2 Na₂S₂O₈ 用量对苯酚降解率及一级动力学常数的影响
Table 2 Effect of sodium persulfate concentration on the phenol degradation rate and first-order kinetic constant

$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) : n(\text{苯酚})$	苯酚降解率/%	k/h^{-1}	R^2
5 : 1	43.00	0.06616	0.72179
10 : 1	60.26	0.11374	0.83864
15 : 1	74.12	0.18185	0.92594
25 : 1	97.20	0.56962	0.98453
35 : 1	95.87	0.63450	0.97750
50 : 1	95.13	0.76640	0.89060

由表 2 可见, Na₂S₂O₈ 与苯酚物质的量比在 5 : 1~25 : 1 之间时, 随着 Na₂S₂O₈ 量的增多, 体系产生的 SO₄^{•-}增多, 导致苯酚降解率升高, 此时 Na₂S₂O₈ 量为控制反应的主要因素。当比值从 25 : 1 增加到 50 : 1 时, 高浓度的 Na₂S₂O₈ 产生过量的 SO₄^{•-}, SO₄^{•-} 发生自身消除反应, 如式 (4) 所示, 或与 S₂O₈²⁻ 发生反应如式 (5) 所示^[18], 最终导致苯酚的降解率降低。反应最佳条件为 Na₂S₂O₈ 与苯酚物质的量比为 25 : 1, 降解率为 97.20%, 速率常数为 0.56962 h⁻¹。



在 FeMoO₄ 质量浓度 0.4 g/L、Na₂S₂O₈ 质量浓度 1.58 g/L、 $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) : n(\text{苯酚})=25 : 1$ 、温度 30 °C、溶液初始 pH=6.90 条件下, 考察苯酚初始质量浓度对其降解效果的影响, 结果见图 5, 表 3 为苯酚初始质量浓度对其降解率及一级动力学常数的影响。

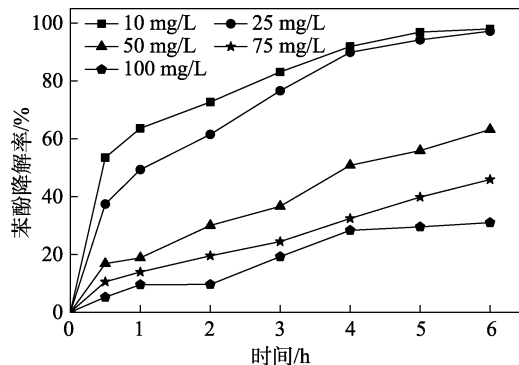


图 5 苯酚初始质量浓度对其降解效果的影响

Fig. 5 Effect of initial phenol concentration on the phenol degradation

表 3 苯酚初始质量浓度对其降解率及一级动力学常数的影响
Table 3 Effect of initial phenol concentration on the phenol degradation rate and first-order kinetic constant

苯酚初始质量浓度/(mg/L)	苯酚降解率/%	k/h^{-1}	R^2
10	98.00	0.61469	0.97724
25	97.20	0.56962	0.98453
50	63.20	0.15773	0.98703
75	45.90	0.09458	0.98549
100	31.00	0.06532	0.95218

由表 3 可见, 当苯酚初始质量浓度为 10 和 25 mg/L 时降解率分别为 98.00%和 97.20%。降解率和反应速率常数随苯酚初始质量浓度的升高而略有降低; 当初始质量浓度增加到 100 mg/L 时, 苯酚降解率降低至 31.00%, 反应速率常数下降到 0.06532 h⁻¹。因为苯酚初始质量浓度越高, $n(\text{SO}_4^{\bullet-}) : n(\text{苯酚})$ 越低, 体系中没有足够的 SO₄^{•-}降解苯酚。

2.4 pH 对苯酚降解效果的影响

pH 在废水处理过程中是非常重要的影响因素^[19], 在其他条件不变的情况下, 改变苯酚溶液初始 pH, 考察其对降解效果的影响, 结果见图 6, 表 4 为苯酚溶液初始 pH 对铁溶出量、苯酚降解率及一级动力学常数的影响。

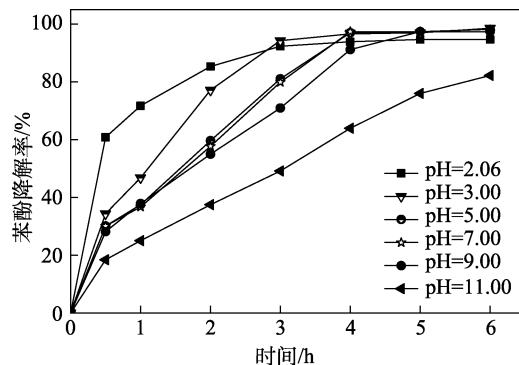


图 6 苯酚溶液初始 pH 对其降解效果的影响

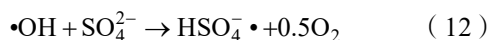
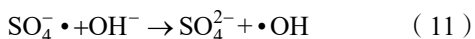
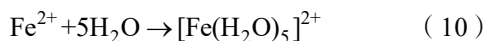
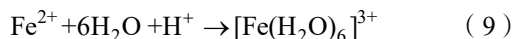
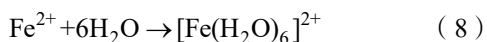
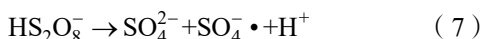
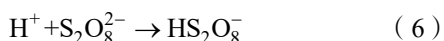
Fig. 6 Effect of initial pH of phenol solution on the phenol degradation

表 4 苯酚溶液初始 pH 对铁溶出量、苯酚降解率及一级动力学常数的影响

Table 4 Effect of initial pH of phenol solution on the dissolution amount of Fe, phenol degradation rate and first-order kinetic constant

苯酚初始 溶液 pH	总铁离子溶 出量/(mg/L)	苯酚降 解率/%	k/h^{-1}	R^2
2.06	1.663	94.66	0.55520	0.90380
3.00	1.030	98.55	0.73108	0.96571
5.00	0.856	98.16	0.73468	0.94885
7.00	0.202	97.38	0.70620	0.91504
9.00	0.417	97.38	0.65713	0.94818
11.00	0.513	82.21	0.27829	0.98238

当 pH<3.00 时, 苯酚降解率降低至 94.66%; 当 pH≥3.00 时, 随着 pH 的增加, 苯酚降解率由 98.55% 降到 82.21%。结果表明, 降解苯酚最佳 pH 为 3.00, 6 h 后苯酚降解率达 98.55%。在酸性条件下, H⁺ 促进 S₂O₈²⁻ 分解成 SO₄^{•-}, 如式 (6)~(7) [20], 反应速率增加; 但在强酸条件下, Fe²⁺ 在溶液中易形成 [Fe(H₂O)₆]²⁺、[Fe(H₂O)₆]³⁺、[Fe(H₂O)₅]²⁺ 等, 如式 (8)~(10) 所示 [21], 导致与过硫酸盐反应的 Fe²⁺ 减少, 产生的 SO₄^{•-} 量减少, 最终使苯酚降解率降低 [22]。在碱性条件下, 降解率降低, 一个原因是 SO₄^{•-} 和 OH⁻ 反应生成 •OH 和 SO₄²⁻, 转化成 HSO₄⁻, 如式 (11)~(12) 所示 [23]; 另外, 生成的 Fe³⁺ 在活化剂表面生成氢氧化物 FeOH²⁺/Fe(OH)₂⁺ [24-25] 阻碍 Fe²⁺ 活化过硫酸盐, 导致苯酚降解率降低。依据国标 GB11911—89 [26], 用原子吸收光谱法测定了溶液中总铁溶出量, 整个 pH 范围内 FeMoO₄ 活化剂的总铁离子溶出量在 0.202~1.663 mg/L (约为 FeMoO₄ 中总铁质量的 0.193%~1.603%)。综上所述, pH 在 2.00~11.00 范围内, 苯酚的降解率均高于 82.21% 且铁溶出量低, 说明 FeMoO₄ 结构较稳定且在较广的 pH 范围内能够很好地活化过硫酸盐高效降解苯酚。



2.5 反应温度对苯酚降解效果的影响

在苯酚初始质量浓度 25 mg/L、FeMoO₄ 质量浓度 0.4 g/L、 $n(Na_2S_2O_8) : n(\text{苯酚}) = 25 : 1$ 、溶液初始 pH=6.90 条件下, 改变反应温度, 进行苯酚降解实验, 图 7 为反应温度对 FeMoO₄ 活化 Na₂S₂O₈ 体系降

解苯酚效果的影响。

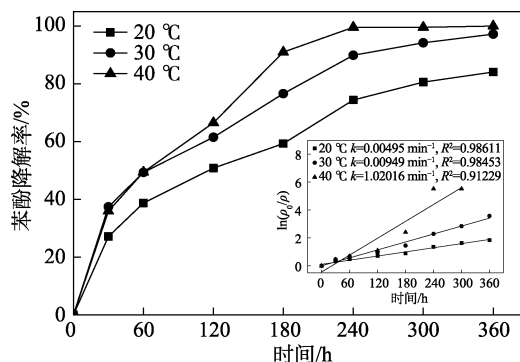


图 7 反应温度对苯酚降解效果的影响 (插图是在不同温度下苯酚的降解动力学拟合图)

Fig. 7 Effect of reaction temperature on the phenol degradation (the inset is the fitting diagram of phenol degradation kinetics at different temperatures)

由图 7 可见, 苯酚降解率随着温度的升高而升高, 温度越高产生的自由基越多, 降解效果越好。温度由 20 °C 升高到 30 °C 时苯酚降解率增加了 13.10%, 而由 30 °C 升高到 40 °C 时, 苯酚降解率只增加了 2.80%, 综合考虑选择 30 °C 为反应的最佳温度。图 7 内插图为在不同温度下苯酚的降解动力学拟合图, 将反应速率常数 k 与温度 T 带入式 (13), 得出线性方程 $\ln k = -6438.2766 \times (1/T) + 16.6300$, ($R^2=0.99626$), 经计算 E_a 为 53.49 kJ/mol。

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (13)$$

式中: E_a 为活化能, kJ/mol; R 为理想气体摩尔常数, 8.314 J/(mol·K); k 为反应速率常数, min⁻¹; A 为指前因子, min⁻¹; T 为热力学温度, K。

2.6 FeMoO₄ 活化 Na₂S₂O₈ 体系中主要自由基种类的鉴定

为了深入探究 FeMoO₄ 活化 Na₂S₂O₈ 体系降解苯酚过程的机制, 有必要探究在该过程中起主要作用的自由基种类。FeMoO₄ 活化过硫酸盐可以产生 SO₄^{•-}, SO₄^{•-} 可以与 OH⁻ 反应生成 •OH, 乙醇主要是 SO₄^{•-} 和 •OH 的清除剂, 而叔丁醇是 •OH 的清除剂 [27], 使用含 R—OH 的乙醇和不含 R—OH 的叔丁醇作为自由基清除剂进行淬灭实验。图 8 为叔丁醇和乙醇对 FeMoO₄ 活化 Na₂S₂O₈ 体系降解苯酚的影响, 从图可以看出, 反应液中添加叔丁醇苯酚降解率为 91.76%, 略低于没有添加任何清除剂的对照实验, 而添加相同摩尔数的乙醇苯酚的降解率仅有 36.84%。结果表明, 在该体系中 SO₄^{•-} 和 •OH 同时存在, 但是对实验起主导作用的是 SO₄^{•-}, 这与相关文献描述一致 [28]。

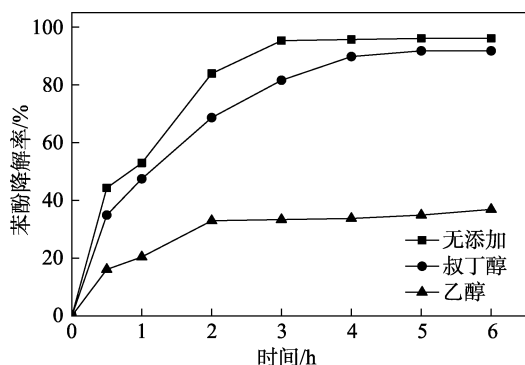


图 8 叔丁醇和乙醇对苯酚降解效果的影响

Fig. 8 Effect of TBA and EtOH on the phenol degradation

3 结论

用水热法制备的 FeMoO₄ 活化剂是以 β 晶型为主, 长度约为 5 μm 的棒状结构, 能在 pH 较广范围内高效活化过硫酸盐降解苯酚。在 pH=3.00、反应温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 、FeMoO₄ 的质量浓度为 0.4 g/L、 $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) : n(\text{苯酚})=25 : 1$ 时, 6 h 内对质量浓度为 25 mg/L 的苯酚降解率达 97.20%。适量增加 FeMoO₄ 质量浓度和过硫酸盐浓度能提高降解率和反应速率, 但增加苯酚初始质量浓度得到相反的结果。降解反应符合一级动力学模型, 活化能 E_a 为 53.49 kJ/mol。在 FeMoO₄ 活化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 同时存在, 但起主要作用的是 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。溶液中铁离子的溶出量占 FeMoO₄ 中总铁质量的 0.193%~1.603%, 表明活化剂在反应体系中比较稳定。

参考文献:

[1] CHEN Y, YAN J C, OUYANG D, *et al.* Heterogeneously catalyzed persulfate by CuMgFe layered double oxide for the degradation of phenol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 538: 19-26.

[2] WU Xiang (吴香), XU Longjun (徐龙君), LIU Chenglun (刘成伦). Preparation and properties of BiVO₄-MnO₂ composite photocatalysts [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(9): 1916-1922.

[3] JAWAD A, LANG J, LIAO Z W, *et al.* Activation of persulfate by CuOx@Co-LDH: A novel heterogeneous system for contaminant degradation with broad pH window and controlled leaching[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 548-559.

[4] HU P D, LONG M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103-117.

[5] FANG G D, DIONYSIOU D D, WANG Y, *et al.* Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: Effects of chloride ion and reaction kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 227: 394-401.

[6] YANG S Y, WANG P, YANG X, *et al.* Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxydisulfate and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179: 552-558.

[7] DIAO Z H, XU X R, CHEN H, *et al.* Simultaneous removal of Cr(VI) and phenol by persulfate activated with bentonite-supported nanoscale zero-valent iron: Reactivity and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 316: 186-193.

[8] IKE I A, LINDEN K G, ORBELL J D, *et al.* Critical review of the science and sustainability of persulfate advanced oxidation

processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 651-669.

[9] LU Y S, WANG Z, XU Y F, *et al.* Fe₂(MoO₄)₃ as a novel heterogeneous catalyst to activate persulfate for rhodamine B degradation[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2015, 57(17): 7898-7909.

[10] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 54(3): 155-163.

[11] JU Z C, ZHANG E, ZHAO Y L, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of FeMoO₄ nanocubes as an anode material for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance[J]. *Small*, 2015, 11(36): 4753-4761.

[12] CUI J X, WANG W S, ZHEN L, *et al.* Formation of FeMoO₄ hollow microspheres via a chemical conversion-induced Ostwald ripening process[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(20): 7025-7030.

[13] BOUCHERIT N, HUGOT-LE GOFF A, JOIRET S. Raman studies of corrosion films grown on Fe and Fe-6Mo in pitting conditions[J]. *Corrosion Science*, 1991, 32(5/6): 497-507.

[14] XU Q, JIA G Q, ZHANG J, *et al.* Surface phase composition of iron molybdate catalysts studied by UV Raman spectroscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(25): 9387-9393.

[15] WU L B, WU L H, YANG W M, *et al.* Study of the local structure and oxidation state of iron in complex oxide catalysts for propylene ammoxidation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(8): 2512-2519.

[16] WANG Zhan (王展). Process and mechanism of organic pollutant degradation in Fe(III)/persulfate system[D]. Shanghai: Shanghai University (上海大学), 2015.

[17] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705-3712.

[18] YAN J C, HAN L, GAO W G, *et al.* Biochar supported nanoscale zerovalent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 269-274.

[19] RAHMANI A R, REZAEI-VAHIDIAN H, ALMASI H, *et al.* Modeling and optimization of ciprofloxacin degradation by hybridized potassium persulfate/zero valent-zinc/ultrasonic process[J]. *Environmental Processes*, 2017, 4(3): 563-572.

[20] LIANG C J, WANG Z S, BRUELLE C J. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures[J]. *Chemosphere*, 2007, 66(1): 106-113.

[21] MASOMBOON N, RATANATAMSKUL C, LU M C. Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline in the Fenton process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(22): 8629-8634.

[22] RAO Y F, QU L, YANG H S, *et al.* Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 268: 23-32.

[23] RAHMANI A R, POORMOHAMMADI A, ZAMANI F, *et al.* Activated persulfate by chelating agent Fe-complex for in situ degradation of phenol: Intermediate identification and optimization study[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(9): 5501-5519.

[24] ZHANG Y Q, TRAN H P, DU X D, *et al.* Efficient pyrite activating persulfate process for degradation of *p*-chloroaniline in aqueous systems: A mechanistic study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 308: 1112-1119.

[25] XIA D H, YIN R, SUN J L, *et al.* Natural magnetic pyrrhotite as a high-efficient persulfate activator for micropollutants degradation: Radicals identification and toxicity evaluation[J]. *Journal of hazardous materials*, 2017, 340: 435-444.

[26] Standardization Administration of the People's Republic of China (国家标准化管理委员会). Water quality-determination of iron and manganese-flame atomic absorption spectrometric method: GB 11911-89[S]. Beijing: Standards Press of China (中国标准出版社), 1989: 1-3.

[27] OH W D, DONG Z L, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169-201.

[28] HAN D H, WAN J Q, MA Y W, *et al.* Enhanced decolorization of Orange G in a Fe(II)-EDDS activated persulfate process by accelerating the regeneration of ferrous iron with hydroxylamine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256: 316-323.