

# 微波法制备 Fe - PAN 催化剂及可见光降解 PNP

苏荣军<sup>1</sup>, 梁爽<sup>1</sup>, 夏至<sup>1</sup>, 邓圣<sup>2</sup>, 张广山<sup>2</sup>, 王鹏<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076; 2. 哈尔滨工业大学环境学院 城市水资源与水环境国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150090)

**摘要:** 利用微波辅助对聚丙烯腈纤维(PAN)进行偕胺肟改性,再与  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  反应制备铁配 PAN 光催化材料(Fe - PAN),并采用 SEM/EDS、FT - IR 和 UV - VIS 方法表征改性前后材料的特性。同时,在可见光下将 Fe - PAN 作为非均相 Fenton 催化剂氧化降解对硝基苯酚(PNP),分析  $\text{Fe}^{3+}$  含量、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度、催化剂投加量、初始 PNP 浓度和 pH 值对降解效果的影响。结果表明,偕胺肟基团与  $\text{Fe}^{3+}$  发生了配位反应;增加催化剂中  $\text{Fe}^{3+}$  含量、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度和催化剂投加量会促进 PNP 的氧化降解,而增大初始 PNP 浓度则增加 PNP 的降解难度;相较于碱性介质,Fe - PAN 在酸性介质中具有更高的催化活性。此外,Fe - PAN 催化剂还可以使 PNP 发生一定程度的矿化,且具有较好的稳定性、重复使用和再生性能。

**关键词:** 改性 PAN 纤维; 微波辅助; 可见光; 对硝基苯酚

**中图分类号:** TU992.3    **文献标识码:** C    **文章编号:** 1000 - 4602(2018)23 - 0085 - 06

## Preparation of Fe-PAN Catalyst by Microwave and Its Degradation of PNP under Visible Light Irradiation

SU Rong-jun<sup>1</sup>, LIANG Shuang<sup>1</sup>, XIA Zhi<sup>1</sup>, DENG Sheng<sup>2</sup>, ZHANG Guang-shan<sup>2</sup>, WANG Peng<sup>2</sup>

(1. School of Food Science and Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China;  
2. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

**Abstract:** The amidoxime modification of polyacrylonitrile (PAN) fiber was carried out by microwave assistance, which was then reacted with  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  to prepare iron with PAN photocatalytic material (Fe-PAN). Then, the properties of the materials before and after modification were characterized by using SEM/EDS, FT-IR and UV-VIS techniques. Meanwhile, Fe-PAN was used as heterogeneous Fenton catalyst to oxidize and degrade *p*-nitrophenol (PNP) in visible light, and the effects of  $\text{Fe}^{3+}$  content,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, catalyst addition, initial PNP concentration and pH value on degradation performance were analyzed. The results showed that the amidoxime group coordinated with  $\text{Fe}^{3+}$ . Increasing  $\text{Fe}^{3+}$  concentration in the catalyst,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration and catalyst dosage promoted the oxidative degradation rate of PNP. However, increasing the initial PNP concentration was adverse to the degradation of

**基金项目:** 国家自然科学基金面上资助项目(51678185); 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室开放基金资助项目(QA201610 - 01); 中国博士后科学基金第九批特别资助项目(2016T90304); 黑龙江省自然科学基金面上资助项目(B2015024、B2015025); 哈尔滨商业大学校级科研项目(18XN078)

**通信作者:** 张广山 E-mail:gszhanghit@gmail.com

PNP. Moreover, a higher catalytic activity of Fe-PAN catalyst was found in acidic medium compared with alkaline medium. In addition, the Fe-PAN catalyst could also mineralize the PNP to a certain extent, which had good stability, reuse and regeneration performance.

**Key words:** modified PAN fiber; microwave assistance; visible light; PNP

对硝基苯酚(PNP)是化工、染料、医药及农药等生产废水中常见的持久性有毒污染物,其对肝、肾会造成损伤,因此治理 PNP 污染是科研人员关注的热点之一<sup>[1]</sup>。目前,对该类废水的处理方法主要有物理法、化学法和生物法<sup>[2]</sup>,其中化学法因具有反应速度快、氧化能力强、反应无选择性等优点而被广泛应用。

近年来,研究者将光催化技术与 Fenton 法相结合用于污水处理,取得了较好的效果<sup>[3]</sup>。但传统的均相 Fenton 法存在 pH 值适应范围窄、易造成二次污染等缺点,而非均相 Fenton 法能克服上述缺点,因而更多地应用于难降解污染物的去除。常用的负载材料包括分子筛、粘土、碳材料<sup>[4]</sup>等,其中聚丙烯腈纤维(PAN)来源广泛、价格低廉、化学稳定性强,分子中的氰基可以与多种试剂发生螯合反应<sup>[5]</sup>,是最适合改性的材料之一。同时,改性后的 PAN 融合纤维亲水性好、比表面积大,能与多种金属离子发生配位反应且机械强度不会明显降低。

因此,笔者采用微波辅助法对 PAN 纤维进行偕胺肟改性,然后与硝酸铁反应,制备了铁配聚丙烯腈纤维光催化材料,分析了其对 PNP 的催化降解效果,这对于研究非均相 Fenton 体系催化剂以及扩展纤维材料的应用具有重要意义。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 材料与仪器

聚丙烯腈纤维来源于北京融耐尔工程材料有限公司。主要仪器包括:COOLPEX - E 型微波反应仪,T6 型紫外可见分光光度计,BL - GHX - V 光化学反应仪。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 微波辅助方法

试验利用文献[6]中的微波技术改性 PAN 纤维制备催化剂。

偕胺肟改性 PAN 纤维(AO - PAN)的制备:称量 2.0 g PAN 纤维浸入 100 mL 浓度为 40 g/L 的盐酸羟胺水溶液中,调节 pH 值至 7 后放入微波反应器内,在 105 °C 条件下搅拌 7 min,取出纤维,冲洗、

干燥。

铁配 PAN 纤维光催化剂(Fe - PAN)的制备:将 0.25 g 的 AO - PAN 与 150 mL 的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液混合后加入三口烧瓶中,在微波反应器内(温度为 50 °C)分别搅拌 10、20、40、60 min,取出纤维,冲洗、干燥。

#### 1.2.2 传统加热制备方法

Fe - PAN 的制备:按照文献[7]中的方法制得 AO - PAN,与  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液混合后,在 50 °C 下搅拌 6 h,取出纤维,冲洗、干燥。

### 1.3 光催化降解

光催化反应均在光催化反应系统中进行,详见文献[8]。试验中没有特殊注明时,一般是将 250 mL 的 PNP 溶液(10 mg/L)加入反应器中,调节 pH 值为 5 后加入 0.25 g 催化剂。在磁力搅拌器上避光搅拌 30 min,以使催化剂表面达到吸附平衡。然后开启光源,加入 3 mmol/L 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,每隔 30 min 取样一次,测定样品的吸光度。

### 1.4 Fe - PAN 催化剂的脱附及再生

脱附:称取 0.10 g Fe - PAN 置于 100 mL 硝酸溶液(2.0 mol/L)中,在室温下搅拌约 6 h。溶液从棕褐色变为淡黄色,说明其中的  $\text{Fe}^{3+}$  已经完全从催化剂中脱附。

再生:取出使用后的催化剂,用蒸馏水多次洗涤干净。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Fe - PAN 的结构表征

#### 2.1.1 表面形貌分析

图 1 为改性前后 PAN 纤维的 SEM 形貌照片。可以看出,未改性的 PAN 纤维表面比较光滑且其上沟痕较浅,而改性后的纤维(AO - PAN)表面沟痕变深且更粗糙,并有少许颗粒物,Fe - PAN 的形貌介于二者之间,表面形貌没有明显变化,没有严重的裂痕或降解现象,有利于重复利用。

Fe - PAN 的 EDS 图谱表明存在铁元素,这是由于  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$  与改性后的偕胺肟纤维发生了配位反应。

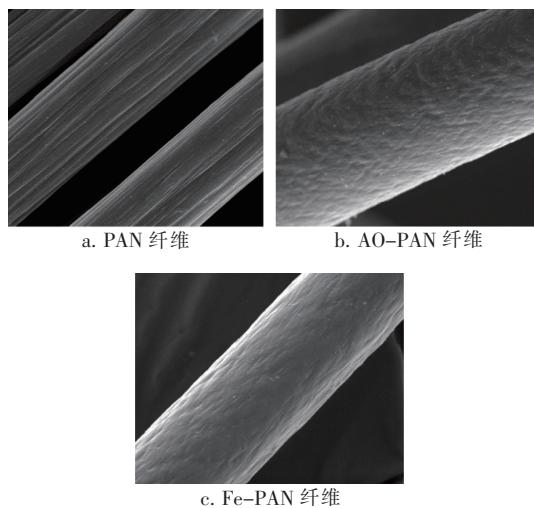


图1 PAN纤维改性前后SEM照片

Fig. 1 SEM images of PAN fiber before and after modification

### 2.1.2 红外光谱(FT-IR)分析

图2为改性前后纤维的FT-IR光谱。可以看出,PAN在 $2\text{243 cm}^{-1}$ 处有明显的吸收峰,说明存在氰基。AO-PAN在 $2\text{243 cm}^{-1}$ 处的峰强度显著降低,说明纤维中的部分氰基与盐酸羟胺发生了反应,同时在 $3\text{500}\sim3\text{000}$ 、 $1\text{647}$ 和 $919\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新吸收峰,分别是N—H和O—H、C=N、N—O的伸缩振动吸收峰<sup>[9]</sup>,说明纤维表面成功接枝了偕胺肟基团。Fe-PAN在 $3\text{500}\sim3\text{000}$ 、 $1\text{647}$ 和 $919\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰的强度相对下降,且位置均向短波数偏移,这可能是由于N—H和O—H中的氮和氧原子都将各自的孤对电子转移到 $\text{Fe}^{3+}$ 的空轨道上,产生N→Fe和O→Fe配位键,导致N—H和O—H之间的极性增加,使其红外吸收峰向低波数移动。Fe-PAN在 $824\text{ cm}^{-1}$ 处出现较高强度的吸收峰,这是 $\text{Fe}^{3+}$ 与氮或氧成键后的吸收峰,进一步说明了偕胺肟基团中的—NH<sub>2</sub>和—OH与溶液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 发生了配位反应。

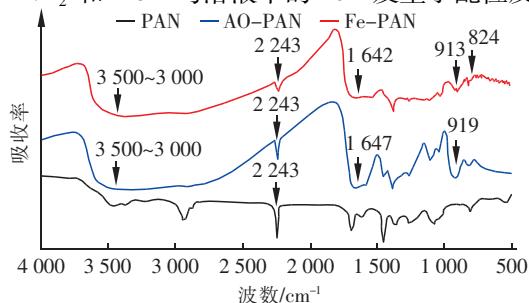


图2 改性前后PAN纤维的FT-IR光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of PAN fiber before and after modification

### 2.1.3 紫外-可见光光谱(UV-VIS)分析

图3为改性前后纤维的UV-VIS光谱。可以看出,PAN和AO-PAN在 $400\text{ nm}$ 以下均有较强的吸收峰,这是由于其上的氰基吸收紫外光造成的。当AO-PAN与 $\text{Fe}^{3+}$ 发生配位反应后,其吸收峰出现较大幅度移动,在 $607\text{ nm}$ 处出现强烈的吸收峰,证明Fe-PAN催化剂将光谱响应范围拓展到了可见光区,所以Fe-PAN催化剂在可见光照射下具有良好的催化活性。

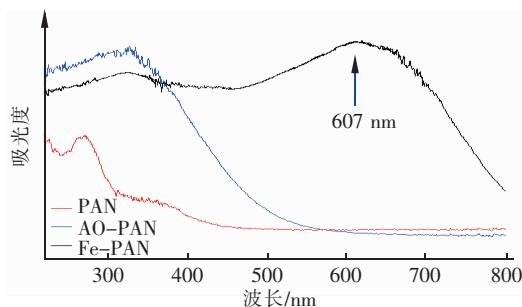


图3 改性前后PAN纤维的UV-VIS光谱

Fig. 3 UV-VIS spectra of PAN fiber before and after modification

### 2.1.4 负载量分析

#### ① AO-PAN的增重率

由于是将纤维中氰基转化成偕胺肟基团,偕胺肟基团变大,相对分子质量增加,宏观表现为纤维质量的增加。因此,纤维的增重率可作为改性纤维定量分析的依据。重复制备3次,结果表明AO-PAN纤维的平均增重率为( $43.5\pm3\%$ )%。

#### ② Fe-PAN中的 $\text{Fe}^{3+}$ 含量

采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定脱附液中的 $\text{Fe}^{3+}$ 含量,结果表明 $\text{Fe}^{3+}$ 含量最高时占催化剂质量的6.93%,与文献[9]中制备的催化剂相比, $\text{Fe}^{3+}$ 含量较高。

### 2.2 不同催化剂制备方法对去除PNP的影响

试验结果表明,采用微波辅助法与传统加热法制备的Fe-PAN催化剂都能有效去除PNP,但微波辅助法制备的催化剂处理效果更好,且微波作用时间短,能直接作用于材料的分子上,材料受热均匀,没有热量损失,因此能够显著提高化学反应速率,是一种高效、节能、环保的方法。所以,采用微波辅助法制备Fe-PAN催化剂更好。

### 2.3 不同处理方法对PNP去除率的影响

对比Fe-PAN、光照/Fe-PAN、光照/ $\text{H}_2\text{O}_2$ 、光

照/Fe-PAN/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不同体系对PNP的去除效果。结果表明,单独使用Fe-PAN催化剂对PNP的去除率仅约为14%,这是由于催化剂对PNP的吸附作用有限<sup>[7]</sup>。光照/Fe-PAN法对PNP的去除率约为20%,这是由于表面未羟基化的催化剂在光辐射条件下产生的·OH有限,且反应速率较低,因此去除率较低。光照/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法对PNP的去除率约为40%,说明H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的氧化能力并不太强,在光照作用下对PNP的氧化作用十分有限。采用Fe-PAN作为非均相Fenton催化剂,在光催化下对PNP进行降解,去除率高达90%左右,说明Fe-PAN对PNP的降解具有明显的催化作用。

## 2.4 光催化反应条件的优化

### 2.4.1 Fe<sup>3+</sup>含量对PNP去除率的影响

图4为Fe-PAN催化剂中的Fe<sup>3+</sup>含量对PNP去除率的影响。

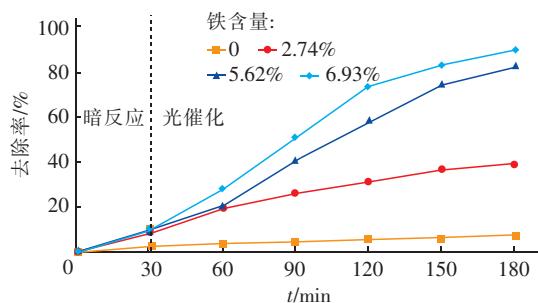
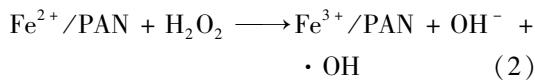
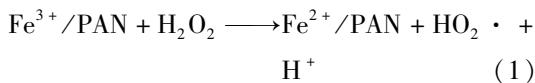


图4 Fe-PAN催化剂中Fe<sup>3+</sup>含量对PNP去除率的影响

Fig. 4 Effect of Fe<sup>3+</sup> concentration of Fe-PAN catalyst on removal rate of PNP

由图4可知,Fe-PAN催化剂中铁含量越高,对PNP的去除率越大。当铁含量为零时,180 min后对PNP的去除率仅约为10%,这是由于PAN纤维对PNP的吸附作用有限。当铁含量为6.93%时,反应180 min后对PNP的去除率为90.15%,这是由于纤维表面的催化活性中心随铁含量的增加而增多,促进了Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>之间的催化循环反应,能够使体系中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分子分解成强氧化性的·OH,以达到氧化降解PNP的目的,详见式(1)、(2)。



### 2.4.2 pH值对PNP去除率的影响

图5为pH值对PNP去除率的影响。可知,随

着pH值的增加,体系对PNP的去除率逐渐降低,说明Fe-PAN催化剂在酸性环境下具有更好的催化活性,这与一般非均相Fenton体系所得结论相似<sup>[10]</sup>。分析原因,在酸性条件下,Fe<sup>3+</sup>不易水解为水合离子,增大了体系中·OH的利用率,有利于PNP的降解。此外,在酸性环境中,H<sup>+</sup>对·OH有着强烈的捕捉作用,因此在酸性条件下有利于·OH的产生,促进了溶液中有机物的氧化降解。而在碱性条件下,Fe<sup>3+</sup>容易发生水解,抑制了催化剂的活性,并且H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在碱性溶液中容易发生分解,减少了·OH的生成,不利于去除PNP。当溶液pH值为3和5时,对PNP的去除效果相差不大,去除率均可达到90%以上,由于pH值为5时与实际水体的pH值较为接近,因此确定试验最佳pH值为5。

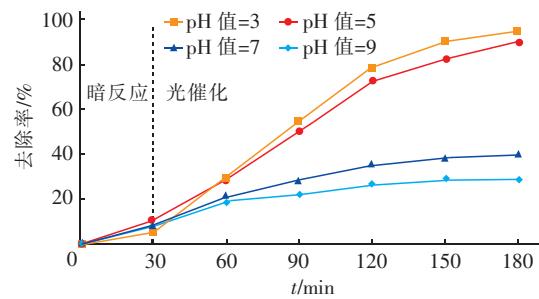


图5 pH值对PNP去除率的影响

Fig. 5 Effect of pH on removal rate of PNP

### 2.4.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度对PNP去除率的影响

在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度分别为1、2、3、4 mmol/L条件下,考察了对PNP的去除率。结果表明,随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度的增加,体系对PNP的去除率逐渐增大。但当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度达到3 mmol/L后,继续增加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度对PNP的去除率影响不大,这是由于溶液中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度过高时,过量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>导致体系中的副反应增多,还会捕捉体系中的·OH,影响了对PNP的降解效果。所以,最佳H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度确定为3 mmol/L。

### 2.4.4 Fe-PAN催化剂投量对PNP去除率的影响

在Fe-PAN催化剂投加量分别为0.5、0.75、1、1.25 g/L条件下,分析催化剂投加量对PNP去除率的影响。结果表明,随着催化剂用量的增加,体系对PNP的去除率逐渐增大,这与文献[7]的结果相似。这是由于当催化剂投加量较小时,可提供的表面活性位点较少,使PNP无法充分降解;增加催化剂的用量后,不仅在体系中引入了更多的表面活性位点,而且增大了催化剂与有机物分子之间的接触面积,

促进了对 PNP 的降解效果。当 Fe-PAN 催化剂投加量为 1 g/L 时,PNP 去除率约为 90%,继续增加催化剂投加量,对 PNP 的去除率增加不明显,因此确定最佳催化剂投加量为 1 g/L。

#### 2.4.5 PNP 初始浓度对 PNP 去除率的影响

分析不同 PNP 初始浓度(5、10、50、100 mg/L)对 PNP 降解效果的影响。试验结果表明,随着 PNP 初始浓度的增加,体系对 PNP 的去除率逐渐降低。在 PNP 初始浓度为 5 mg/L 条件下,150 min 时对 PNP 的去除率已接近 100%;而在 PNP 初始浓度增加至 100 mg/L 后,180 min 时对 PNP 的去除率只有 15% 左右。这是由于 PNP 初始浓度过高时,反应过程中的中间产物增多,这些产物也可能与 ·OH 发生反应。同时,催化剂表面可提供的活性位点有限,随着 PNP 初始浓度的增加,有限的催化剂无法提供足够的反应位点,使得 PNP 去除率下降。

#### 2.4.6 矿化过程

PNP 降解过程中,TOC 去除率( $R_T$ )反映了 PNP 矿化的程度,即转化为无机物的情况。图 6 所示为 Fe-PAN 催化剂中  $\text{Fe}^{3+}$  含量对  $R_T$  的影响。可以看出,在光催化降解 PNP 的开始阶段(0~60 min),由于生成了中间产物,对 TOC 的去除率增加不明显。随着时间的延长,反应体系中对硝基苯酚及其光催化降解的中间产物逐步降解矿化,对 TOC 的去除率明显增加,这与上述对 PNP 降解效果的分析结果一致。同时,铁含量越大,体系对 TOC 的去除率越高。这是由于铁含量较高时,催化剂的活性中心较多,使反应体系能够产生较多的 ·OH,强化了对 TOC 的去除效果。

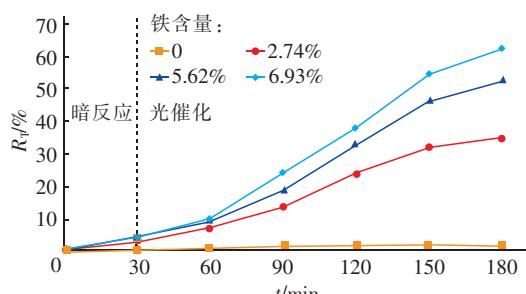


图 6  $\text{Fe}^{3+}$  含量对  $R_T$  的影响

Fig. 6 Effect of  $\text{Fe}^{3+}$  concentration on TOC removal rate

普遍认为,在光催化/Fenton 降解过程中,·OH 对有机物的氧化作用是降解有机物的主要原因。按此推测,在光催化/Fenton 降解对硝基苯酚过程中,

·OH 是主要的氧化剂,能引发降解反应。4-硝基邻苯二酚是降解过程中的一种主要中间产物,其形成推断是 ·OH 攻击对硝基苯酚的苯环,由于硝基强烈的推电子能力和 ·OH 的亲电性,更容易在苯环的 2 号位发生加成反应,从而生成 4-硝基邻苯二酚。由于 ·OH 的亲电能力,容易进攻苯环上的硝基取代基,硝基在 ·OH 的攻击下,脱离苯环,使得对硝基苯酚发生脱硝反应,产生了对苯二酚,同时伴随着产生了硝基自由基,形成的对苯二酚再进一步氧化成对苯醌。在 ·OH 的作用下,对苯醌氧化开环,最后降解成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,还伴随生成了小分子有机酸,如草酸、甲酸和乙酸<sup>[11]</sup>。

#### 2.5 Fe-PAN 催化剂的稳定性

随着 Fe-PAN 催化剂使用次数的增加,体系对 PNP 的去除率相应降低(见图 7)。分析原因,随着 Fe-PAN 催化剂使用次数的增加,催化剂活性中心吸附了反应副产物、杂质等物质造成活性位点失活,导致催化作用降低。Fe-PAN 催化剂在循环使用 5 次后,对 PNP 的去除率为 80%,说明催化剂稳定性良好。采用 ICP-OES 检测了  $\text{Fe}^{3+}$  的溶出量, $\text{Fe}^{3+}$  在前两个周期的溶出量较大,可能是由于反应中部分未稳定负载到催化剂表面的  $\text{Fe}^{3+}$  进入溶液中,随着使用循环次数的增加,溶出量趋于稳定,也说明了 Fe-PAN 催化剂具有良好的稳定性。

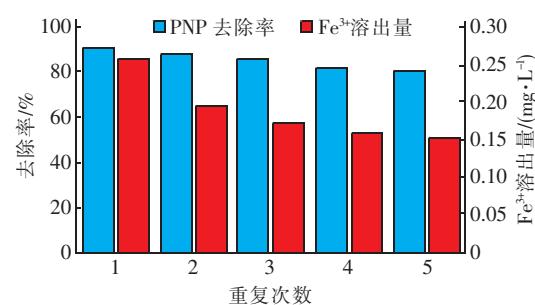


图 7 催化剂重复利用降解 PNP 及  $\text{Fe}^{3+}$  的溶出量

Fig. 7 Catalyst reutilization in degradation process and dissolution of  $\text{Fe}^{3+}$

### 3 结论

① 用偕胺肟改性 PAN 纤维与  $\text{Fe}^{3+}$  制备 Fe-PAN,采用 SEM/EDS、FT-IR 和 UV-VIS 对改性前后的 PAN 纤维进行表征,结果表明偕胺肟基团与  $\text{Fe}^{3+}$  发生了配位反应。

② 在溶液 pH 值为 5、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 3 mmol/L、Fe-PAN 催化剂(铁含量为 6.93%)投量为 1 g/L、

PNP 初始浓度为 10 mg/L 的条件下, Fe - PAN 催化剂表现出良好的催化活性, 反应 3 h 后对 PNP 的去除率达到 90%。此外, Fe - PAN 催化剂还可以使溶液中的 PNP 发生一定程度的矿化, Fe - PAN 中铁含量的增加会提高 PNP 的矿化率。

③ Fe - PAN 催化剂经过再生并重复使用 5 次后, 对 PNP 的去除率仍可达到 80%, 且仅有少量的  $\text{Fe}^{3+}$  溶出, 说明 Fe - PAN 催化剂具有良好的稳定性、重复使用和再生性能。

### 参考文献:

- [ 1 ] Li J, Liu Q, Ji Q Q, et al. Degradation of *p*-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by  $\text{Fe}^0$ -PM-PS system through response surface methodology (RSM) [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 200:633 - 646.
- [ 2 ] Chang Y, Lv X Q, Zha F, et al. Sorption of *p*-nitrophenol by anion - cation modified palygorskite [J]. J Hazard Mater, 2009, 68(2/3):826 - 831.
- [ 3 ] 陶庭先,牛武,王洁,等. Cu/AOCF 类 Fenton 催化剂的制备及光催化性能 [J]. 环境科学学报, 2017, 37(3):988 - 993.  
Tao Tingxian, Niu Wu, Wang Jie, et al. Preparation and photocatalysis of CuO/AOCF Fenton-like catalyst [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37(3):988 - 993 (in Chinese).
- [ 4 ] Han Z B, Guo J, Li W.  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  supported on amidoximated PAN fiber as effective catalyst for the photodegradation of organic dye under visible light irradiation [J]. Chem Eng J, 2013, 228:36 - 44.
- [ 5 ] 周丹,王春晖,赵永红. Fe/AC 非均相 Fenton 体系降解 BPA [J]. 环境工程学报, 2014, 8(12):5284 - 5288.  
Zhou Dan, Wang Chunhui, Zhao Yonghong. Degradation of BPA by heterogeneous Fenton-like action using active carbon-Fe[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2014, 8(12):5284 - 5288 (in Chinese).
- [ 6 ] 王鹏,郑彤,张广山. 环境微波化学技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2014.  
Wang Peng, Zheng Tong, Zhang Guangshan. Environmental Microwave Chemical Technology [M]. Beijing: Science Press, 2014 (in Chinese).
- [ 7 ] 董永春,杜芳,马汉晓,等. 铁改性聚丙烯腈纤维光催化剂的制备及其对活性红 MS 的降解 [J]. 过程工程学报, 2008, 8(2):359 - 365.
- Dong Yongchun, Du Fang, Ma Hanxiao, et al. Preparation of a Fe-modified polyacrylonitrile fibrous photocatalyst and its application in degradation of reactive red MS [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(2):359 - 365 (in Chinese).
- [ 8 ] Xue Y N, Su R J, Zhang G S, et al. Visible light responsive Fe - ZnS/nickel foam photocatalyst with enhanced photocatalytic activity and stability [J]. RSC Adv, 2016, 6:93370 - 93373.
- [ 9 ] Han Z B, Dong Y C, Dong S M. Copper - iron bimetal modified PAN fiber complexes as novel heterogeneous Fenton catalysts for degradation of organic dye under visible light irradiation [J]. J Hazard Mater, 2011, 189(1/2):241 - 248.
- [ 10 ] 韩振邦,李伟. 改性 PAN 纤维负载  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  的制备及其光催化性能 [J]. 天津工业大学学报, 2012, 31(6):6 - 9.  
Han Zhenbang, Li Wei. Preparation of modified PAN fiber supported  $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$  catalyst and its photocatalytic performance [J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2012, 31(6):6 - 9 (in Chinese).
- [ 11 ] 黄卫红,杨丹,阮介兵,等. 光催化与 Fenton 试剂对硝基苯酚降解的研究 [J]. 环境科学与技术, 2010, 33(12):71 - 75.  
Huang Weihong, Yang Dan, Ruan Jiebing, et al. Photocatalysis coupled with Fenton reagent for degrading *p*-nitrophenol [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(12):71 - 75 (in Chinese).



**作者简介:**苏荣军(1967 - ), 男, 河南三门峡人, 硕士, 教授, 博导, 主要从事水体污染控制技术研究工作。

**E-mail:**765806356@qq.com

**收稿日期:**2018 - 10 - 10