文章编号: 1004-0609(2007)11-1898-06

## 光 Fenton 反应的 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂超声制备及性能表征

张亚平<sup>1,2</sup>,韦朝海<sup>1</sup>,吴超飞<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学 环境科学与工程学院,广州 510640;
 2. 集美大学 环境工程研究所,厦门 361021)

摘 要:采用超声浸渍法和普通浸渍法制备具有相同铁负载量的 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,以解决光 Fenton 反应过程 中催化剂活性低的问题。通过扫描电镜(SEM)、氢程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)、紫外可见漫反射(DRS)、比表面积分析 (BET)及 XPS 等手段分别表征催化剂的表面形貌、还原性能、光吸收特性、比表面积特性及活性组分铁的价态和 表面分布,利用媒介黄的光 Fenton 脱色反应考察催化剂的活性和稳定性。结果表明:超声浸渍 20 min 使活性组 分 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分散均匀,有效抑制 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的长大,增加催化剂对光的吸收;比表面积从 221.3 增大到 247.8 m<sup>2</sup>/g, 改善了催化剂的微孔结构;催化剂表面铁含量从 0.24%提高到 0.38%,提高了催化剂的催化活性。在 pH6.0 条件 下,60 min 内可使 200 mg/L 媒介黄完全脱色。

**关键词:**水处理;高级氧化;光 Fenton 反应;非均相催化剂;超声 **中图分类号:** X 703 **文献标识码:** A

# Ultrasonic preparation and characterization of CeO<sub>2</sub> doped with Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in photo-Fenton reaction

ZHANG Ya-ping<sup>1, 2</sup>, WEI Chao-hai<sup>1</sup>, WU Chao-fei<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
 2. Institute of Environmental Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts possessing the same iron load amount were prepared with and without ultrsonic assitant during the impregnation step to solve the problem of low activity of catalyst in the process of photo-Fenton reaction. The surface morphology, reduction property, optical absorption characteristic, BET surface area and valency of Fe and surface distribution of catalysts were characterized through SEM, H<sub>2</sub>-TPR, DRS, BET and XPS analysis respectively. Activity and stability of catalysts were estimated by utilizing photo-Fenton decoloration reaction of medium yellow (MY10). The results show that catalyst prepared by ultrasonic treatment for 20 min causes activated component Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to be highly dispersed. The growth of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles is inhibited and the optical absorption increases. BET surface area increases from 221.3 to 247.8 m<sup>2</sup>/g and micropore structure is improved. The Fe content in catalyst surface increases from 0.24% to 0.38% and the catalytic activity of catalyst is improved. This catalyst can cause discoloring of MY10 under the condition of pH 6.0 in 60 min.

Key words: water treatment; advanced oxidation; photo-Fenton reaction; heterogeneous catalyst; ultrasonic

光 Fenton 反应降解有毒/难降解有机废水的研究 因处理过程绿色化及 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生产成本降低而得到深入 开展<sup>[1-2]</sup>。对于均相光 Fenton 反应,由于铁离子分离

困难和要求体系 pH<3,限制了其工程应用。瑞士的 Kiwi 课题组将铁离子先后负载到 Nafion 膜<sup>[3-4]</sup>、碳纤 维<sup>[5]</sup>、石英纤维<sup>[6]</sup>上,并成功地降解了酸性橙 II,但选

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20277010);集美大学科研基金资助项目(C60649)

收稿日期: 2007-03-26; 修订日期: 2007-09-17

通讯作者: 韦朝海, 教授, 博士; 电话: 020-39380588; E-mail: Cechwei@scut.edu.cn

用的载体比较昂贵。Bossmann 等<sup>[7]</sup>采用Y型分子筛作 为载体制备了催化剂光 Fenton 处理 PVA,发现催化活 性较低。根据目前的研究报道,通过载体效应来改善 催化剂的活性和稳定性仍不能解决催化剂活性低和铁 离子溶出的问题,因此,考虑通过加入助剂来提高负 载型催化剂的活性与稳定性<sup>[8]</sup>,并使该助剂具有加速 铁离子的电子转移和通过镶嵌、键合作用使铁离子稳 定存在的作用。根据上述构想,张亚平等<sup>[9]</sup>采用浸渍 法制备铈掺杂 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,在稳定性方面取得了 显著提高,为最大限度地提高催化剂的催化活性,需 要同一些催化剂的制备方法结合起来。目前,利用超 声浸渍法制备催化剂是国内外一个比较活跃的研究领 域。Bianchi 等<sup>[10]</sup>研究发现施加超声辐射制备的 Pd/C 型催化剂, Pd 在活性炭上的分布比普通浸渍制备的催 化剂分布更均匀,有利于有机反应进行; Zhyznevskiy 等[11]在研究乙苯制备苯乙烯的脱氢反应中,发现利用 超声辐射法制备的催化剂可以提高催化活性和选择 性;郭建光等<sup>[12-13]</sup>利用超声浸渍法制备了CuO/y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuO-CeO<sub>2</sub>/y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,发现超声使催化剂的活性组分 粒度减小,负载量增大。

基于超声波在催化剂制备过程中的优点,本文作 者试图在超声场下将硝酸铁和硝酸铈溶液浸渍负载在 活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上,然后经过干燥、焙烧得到 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,通过媒介黄的光 Fenton 反应考察催化剂活性, 并利用扫描电镜(SEM)、氢程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)、 紫外-可见漫反射(DRS)、X 射线光电子能谱(XPS)及 比表面积分析(BET)等手段探讨催化剂性质改变的作 用机理。

## 1 实验

## 1.1 实验材料

媒介黄废水采用化学纯媒介黄(MY10)染料配制, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 和 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 为分析纯,产自广东 汕头光华化工厂;活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为化学纯,产自上海国 药集团,比表面积 175 m<sup>2</sup>/g。

## 1.2 催化剂制备

采用江苏昆山超声仪器有限公司生产的型号为 KQ3200DE的超声波清洗器,超声频率 40 kHz。制备 过程为:将 250~355 µm 氧化铝颗粒浸入 0.05 mol/L Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和 0.001 mol/L Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>的混合溶液,在超声 容器中进行超声处理,分别超声处理 10、20、30、60 min,然后过滤,110 ℃烘干,550 ℃焙烧 4 h 后得到 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。样品记为 FeCeO-US10、FeCeO-US20、FeCeO-US30、FeCeO-US60,与同样条件下普通浸渍法(FeCeO-ADS)得到的催化剂(含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量 4%以载体为准)比较<sup>[9]</sup>。

## 1.3 催化剂表征

采用天津大学生产的 TP5000 多功能吸附仪进行 催化剂 H<sub>2</sub>-TPR,催化剂装载量 50 mg,升温速度 10 ℃/min,最高温度 840 ℃,还原气氛中 H<sub>2</sub>为 5%, 其余为氮气。采用日立 U-3010 紫外可见分光光度计 进行 DRS 分析。采用 Philips XL-30 观察催化剂表面 各组分分布情况。催化剂比表面积、孔容和孔径分布 通过 ASAP 2010 快速比表面积和孔径分布分析仪利用 高纯 N<sub>2</sub> 吸附-解吸特性测得。X 射线光电子能谱(XPS) 采用英国 kratos 公司 Axis ultra 型多功能电子能谱仪测 定。

#### 1.4 光 Fenton 反应

媒介黄光 Fenton 反应脱色实验在光催化流化床中 进行,每次取3000 mL浓度为200 mg/L的废水,加 入3g催化剂,680 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,调节 pH,开启紫外灯(11 WUV<sub>254</sub>)并开始记时,按时间间隔取样。媒介黄的浓 度通过分光光度计在355 nm 处测定。溶液中的 Fe<sub>total</sub> 和 Ce<sup>3+</sup>通过原子吸收光谱测定。

## 2 结果与讨论

## 2.1 催化剂表征

2.1.1 扫描电镜分析

不同超声浸渍时间催化剂表面 SEM 像如图 1 所示。从图 1 可以看出,对比普通浸渍法,合适的超声时间对改善催化剂表面是有效果的,超声 10 min 时催化剂表面活性组分比普通浸渍分布相对均匀,活性组分颗粒有所变小;随着超声时间延长到 20 min,催化剂活性组分颗粒进一步减小,分布更加均匀。但当超声时间为 30 min 时,出现团聚现象。产生上述结果的原因是由于在超声波存在时,浸渍溶液中产生超声空化效应,这种空化作用产生的冲击波在催化剂表面和孔内形成巨大的压力,使固体表面受到很大的机械作用,从而促进孔内气体的外逸和活性组分的快速涌进,形成细颗粒的活性组分分布,颗粒的比表面积自由能增加。随着超声时间延长,活性组分出现聚集,颗粒变大同时无规则。



#### 图1 不同催化剂的 SEM 像

Fig.1 SEM micrographs of different catalysts: (a) FeCeO-ADS; (b) FeCeO-US10; (c) FeCeO-US20; (d) FeCeO-US30

#### 2.1.2 氢程序升温还原

采用 2 种方法制备的催化剂 FeCeO-US20 和 FeCeO-ADS 的氢程序升温还原结果见图 2。由图 2 可 见,FeCeO-ADS 具有 3 个还原峰,对应 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> →FeO→Fe 的还原步骤,超声浸渍改变了铁的还原步 骤,遵循 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>→Fe 的顺序,FeO 在还原过程 中不能形成清晰的还原峰;同时 FeCeO-US20 对应的 两个还原峰温有一定程度的降低,高温峰从 684 ℃ 降低到 603 ℃,低温峰从 408 ℃降低到 396 ℃。



**图 2** 2 种催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图

 $\label{eq:Fig.2} Fig.2 \quad H_2\mbox{-}TPR \mbox{ profiles of two kinds of catalysts}$ 

原因在于超声浸渍法制备的催化剂具有较小的粒径、 较大的比表面积和较多的缺陷,有利于还原反应进行, 使还原峰温降低。

2.1.3 紫外-可见漫反射光谱

超声浸渍和普通浸渍制备的催化剂紫外-可见漫 反射光谱分析结果见图 3。由图可以看出,超声对催 化剂制备有一定影响,超声时间从 10 min 增加到 20 min,可以看到催化剂在可见光区的吸光性能增加,





Fig.3 UV-vis diffuse reflection spectra of catalysts

这是由于活性组分铁粒度减小造成的;随着超声时间的继续延长,可见光区的吸光性能降低,这是由于活性组分颗粒团聚,颗粒增大的结果;时间继续延长到60 min时,发现280 nm 处铁特征峰降低,原因在于浸渍于载体上的铁发生脱落,铁含量降低。因此,超声时间存在一个最佳时间,时间太长造成催化剂的局部脱落和颗粒聚集,时间太短,催化剂不能达到最大负载量。

#### 2.1.4 催化剂的 XPS 表面元素分析

催化性能与颗粒表面活性组分的化学价态和含量 有密切关系,利用 XPS 分别对催化剂 FeCeO-US20 和 FeCeO-ADS 进行表面元素扫描分析,催化剂全谱和 Fe 2p XPS 谱分别如图 4 和 5 所示,元素含量结果如 表 1 所列。在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表层并未检测到 Ce,原因可能在 于 Ce 被表面的 Fe<sup>3+</sup>覆盖。FeCeO-ADS 中 Fe 2p<sub>3/2</sub> 峰 位于 710.9 eV 处,对应于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而 FeCeO-US20 中 Fe 2p<sub>3/2</sub> 峰位于 710.8 eV 处,同样对应于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[14-16]</sup>, 这说明超声未改变活性组分 Fe 的化学态。从表 1 可 以看出,2 种方法制备的催化剂其表面元素含量非常 接近,不同之处在于 Fe 的含量,FeCeO-US20 催化剂 表面上 Fe 含量远大于 FeCeO-ADS,这与李忠等<sup>[17]</sup>的 实验结果相一致。这是因为超声浸渍过程中空化效应

#### 表1 催化剂的元素含量分析

Table 1Elementary content analysis of catalyst (mole<br/>fraction, %)

Sample	С	0	Al	Fe	Fe/Al
FeCeO-US20	6.14	54.78	38.70	0.38	0.0098
FeCeO-ADS	5.82	55.02	38.92	0.24	0.0062



图 4 2 种催化剂的 XPS 全谱

Fig.4 Survey XPS spectra of two kinds of catalysts



图 5 2 种催化剂的 Fe 2p XPS 谱 Fig.5 Fe 2p XPS spectra of two kinds of catalysts

产生的高压和高温可使液体中产生强大的冲击波或高速射流,并以特殊的能量形式加速 Fe<sup>3+</sup>在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面的吸附平衡,更高效地利用载体的比表面积,使金属离子在相同的载体上达到最大量的吸附平衡,从而提高 Fe<sup>3+</sup>在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面的含量。

#### 2.1.5 BET 测试

图 6 和 7 所示为催化剂 FeCeO-US20 和 FeCeO-ADS 的 N<sub>2</sub>吸附一脱附曲线和孔径分布曲线。从图 6 可以看出,2种催化剂的 N2吸附一脱附曲线很相似, 都属于Ⅳ型吸附—脱附等温线,存在滞后环,存在口 小肚大的墨水瓶结构孔,不同之处在于 FeCeO-US20 催化剂的 N<sub>2</sub>吸附量增大,对应的催化剂的比表面积增 大。从图 7 可以看出, FeCeO-US20 和 FeCeO-ADS 的孔径分布无明显差异,孔径分布比较均匀,超声催 化剂孔容有轻微增加,催化剂 FeCeO-US20 和 FeCeO-ADS 比表面积、总孔容和平均孔径测试结果见 表 2。普通浸渍过程中,微孔出现堵塞,超声浸渍过 程中, 空化作用产生大量非稳态的微小气泡并迅速外 逸,促进浸渍溶液快速向孔内扩散,进入载体较深的 表层孔道,不存在微孔堵塞问题,空化作用使活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>骨架内的杂质清除,使得平均孔径增大,有利于 铁的吸附:同时活性组分粒度变小,分散均匀。

表2 2种催化剂的 BET 测试结果

 Table 2
 Results of BET analysis for two kinds of catalysts

Sample	BET surface area/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	Total pore volume/( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	Average pore size/nm
FeCeO-ADS	221.3	0.36	5.2
FeCeO-US20	247.8	0.43	5.9



图 6 催化剂低温 N<sub>2</sub>吸附—脱附曲线

Fig.6  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of two kinds of catalysts



图7 催化剂孔径分布曲线

Fig.7 Pore size distribution curves of catalysts

### 2.2 媒介黄废水的光Fenton脱色

2.2.1 催化剂作用下的媒介黄脱色

为比较不同催化剂的催化效果,进行了非均相光 Fenton 媒介黄脱色反应,结果见图8。由图可见, pH=6.0时,在非均相光Fenton体系中,采用FeCeO-ADS 催化剂,90 min时媒介黄脱色率达到94%;采用 FeCeO-US10催化剂,反应60 min即可使脱色率达到 98%;采用FeCeO-US20催化剂,反应45 min可使脱色 率达到98%;而采用FeCeO-US30催化剂时,90 min时 媒介黄脱色率达到92%,与FeCeO-ADS相比,有一定 程度的降低;采用FeCeO-US60催化剂时,90 min时媒 介黄脱色率达到72%;适当时间的超声有助于提高催 化剂催化活性,这与前面的SEM、H<sub>2</sub>-TPR、DRS、BET、 XPS测试手段所得出的结论是一致的。比较几种催化 剂作用下氧化体系,可以得到几种催化剂对媒介黄催 化 脱 色 能 力 顺 序 为 FeCeO-US20 > FeCeO-US10 > FeCeO-ADS>FeCeO-US30>FeCeO-US60。

## 2.2.2 催化剂中铁的溶出

为研究超声对催化剂中活性组分铁溶出的影响, 在初始pH3.0时,测试了催化剂FeCeO-US20和 FeCeO-ADS 首次使用时溶液中铁离子浓度,结果见 图9。在90 min内,FeCeO-ADS体系中,溶液Fe<sub>total</sub>浓 度为0.11 mg/L,铁的溶出量和总铁相比为0.40%, FeCeO-US20催化剂铁的溶出量同样为总铁的0.40%, 在120 min时,由于载体的吸附作用,2个体系中溶液 中的Fe<sub>total</sub>浓度有所降低。2个体系相比,铁的溶出性 能无明显差异,说明超声并没有改善活性组分铁与载 体的作用。





Fig.8 Discoloration of MY 10 under different kinds of catalysts



图9 2种氧化体系溶液中 Fetotal 浓度变化

**Fig.9** Fe concentration in solutions as function of time under two kinds of oxidation systems

## 3 结论

XPS 分析表明,超声浸渍催化剂表面 Fe<sup>3+</sup>含量远 大于普通浸渍法,BET、SEM、H<sub>2</sub>-TPR、DRS 表明 超声浸渍使催化剂比表面积增大,活性组分粒度减小, 分布更加均匀。由于超声空化效应导致的催化剂的一 系列变化,提高活泼自由基的产生速率,使催化剂的 活性和稳定性持续更长时间。

#### REFERENCES

 韦朝海,陈传好,王 刚,任 源,吴超飞,吴海珍. Fenton 试剂催化氧化降解硝基苯废水的特性[J].环境科学,2001, 22(5):60-64.

WEI Chao-hai, CHEN Chuan-hao, WANG Gang, REN Yuan, WU Chao-fei, WU Hai-zhen. Characteristics of nitrobenzene containing wastewater catalytic oxidation degradation by Fenton reagent[J]. Environmental Science, 2001, 22(5): 60–64.

- [2] Moraes J, Quina F H, Nascimento C A O. Treatment of saline wastewater contaminated with hydrocarbons by the photo-Fenton process[J]. Environmental Science and Technology, 2004, 38(7): 1183–1187.
- [3] Parra S, Nadtotechenko V, Albers P, Kiwi J. Discoloration of Azo-dyes at biocompatible pH-values through an Fe-Histidine complex immobilized on Nafion via fenton-like processes[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(14): 4439–4448.
- [4] Dhananjeyan M R, Kiwi J, Albers P, Enea O. Photoassisted immobilized Fenton degradation up to pH8 of azo dye orange II mediated by Fe<sup>3+</sup> /Nafion/Glass Fibers[J]. Helvetica Chimica Acta, 2001, 84(11): 3433–3445.
- [5] Yuranova T, Enea O, Mielczrski E, Mielczarski J, Albers P, Kiwi J. Fenton immobilized photo-assisted catalysis through a Fe/C structred fabric[J]. Applied Catalysis B, 2004, 49(1): 39–50.
- [6] Bozzi A, Yuranova T, Mielczarski E, Mielczarski J, Buffat P A, Lais P, Kiwi J. Superior biodegradability mediated by immobilized Fe-fabrics of wastewaters compared to Fenton homogeneous reactions[J]. Applied Catalysis B, 2003, 42(3): 289–303.
- [7] Bossmann S H, Oliveros E, Gob S, Kantor M, Goppert, Lei L, Yue P L, Braun A M. Degradation of polyvinyl alcohol(PVA) by homogeneous and heterogeneous photocatalysis applied to the photochemically enhanced fenton reaction[J]. Water Science and Technology, 2001,44(5): 257–262.
- [8] 雷 波, 徐悦华, 郭来秋, 罗海燕. Ce-TiO<sub>2</sub>//硅藻土的制备、表 征及光催化活性[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 795-799.
   LEI Bo, XU Yue-hua, GUO Lai-qiu, LUO Hai-yan. Preparation, characterization and photocatalytic activity of

Ce-TiO<sub>2</sub>/Kieselguhr[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(5): 795–799.

[9] 张亚平,韦朝海,吴超飞,钱 湛.光 Fenton 反应的 Ce-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂制备及性能表征[J].中国环境科学,2006, 26(3): 320-323.

ZHANG Ya-ping, WEI Chao-hai, WU Chao-fei, QIAN Zhan. Preparation and characterization of CeO<sub>2</sub> doped with Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in photo-Fenton reaction[J]. China Environmental Science, 2006, 26(3): 320–323.

- [10] Bianchi C L, Gotti E, Toscano L, Ragaini. Preparation of Pd/C catalysts via ultrasound: A study of the metal distribution[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 1997, 4(4): 317–320.
- [11] Zhyznevskiy V M, Tsybukh R D, Gumenetskiy V V. Physico-chemical and catalytic properties of  $Fe_2BiMo_2O_X$ catalyst ultrasound treated and promoted with  $Al_2O_3$  in the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene[J]. Applied Catalysis A, 2002, 238(1): 19–28.
- [12] 郭建光,李 忠,奚红霞,何 莼. 超声场下制备催化燃烧
  VOCs 的 CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(3): 368-373.
  GUO Jian-guang, LI Zhong, XI Hong-xia, HE Chun. Preparation of CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with ultrasonic treatment for catalytic combustion of VOCs[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2006, 20(3): 368-373.
- [13] 郭建光,李忠,奚红霞,夏启斌.超声浸渍法对CuO/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化燃烧挥发性有机化合物性能的影响[J].化工学报,2006,57(4):815-820.
  GUO Jian-guang, LI Zhong, XI Hong-xia, XIA Qi-bin. Effect of preparation by ultrasound-assisted impregnation on properties of CuO/CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for catalytic combustion of VOCs[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(4): 815-820.
- [14] Noorjahan M, Durgakumari V, Subrahmanyam M, Panda L. Immobilized Fe(III)-HY: An efficient and stable photo-Fenton catalyst[J]. Applied Catalysis B, 2005, 57(4): 291–298.
- [15] Fernandez J, Bandara J, Lopez A, Albers P, Kiwi J. Efficient photoassisted Fenton catalysis mediated by Fe ions on Nafion membranes active in the abatement of non-biodegradable azo dye[J]. Chemical Communications, 1998, 998(14): 1493–1494.
- [16] Sabhi S, Kiwi J. Degradation of 2,4-Dichlorophenol by immobilized iron catalysts[J]. Water Research, 2001, 35(8): 1994–2002.
- [17] 李 忠,赵祯霞,徐科峰,奚红霞.超声辐射制备Fe<sup>3+</sup>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化降解含酚废水[J].华南理工大学学报(自然科学 版),2006,34(3):29-33.

LI Zhong, ZHAO Zhen-xia, XU Ke-feng, XI Hong-xia. Catalytic degradation of phenol containing wastewater with  $Fe^{3+}/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared by ultrasonic radiation[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2006, 34(3): 29–33.