

改性高岭土基非均相 Fenton 催化剂降解 罗丹明 B 染料废水的研究

王 炫^{1,2} 陈俊涛^{1,2*} 陆银平¹ 段光相¹ 陈 林¹

(1.河南理工大学化学化工学院,焦作 454000;2.煤炭安全生产河南省协同创新中心,焦作 454000)

摘 要 以焙烧、酸浸改性后的高岭土作为非均相芬顿(Fenton)催化剂的载体,采用共沉淀法制得高岭土-三氧化二铁(Fe_2O_3)/二氧化锰(MnO_2)非均相 Fenton 催化剂,并于高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 、紫外光、过氧化氢(H_2O_2)的反应体系中高效降解罗丹明 B(RhB)染料废水。利用 X 射线荧光光谱分析(XRF)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析仪(EDS)以及 X 射线光电子能谱(XPS)对催化剂的结构和化学组成进行了表征。研究表明:在高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 用量为 0.1g/L,反应温度 25℃, H_2O_2 用量为 10.0mmol/L,溶液初始 pH=3.0, RhB 初始浓度为 90.0mg/L,反应 30min 条件下, RhB 的脱色率达到 99.12%,运用一级动力学方程对反应过程进行拟合, $R^2=0.99$,速率常数为 0.159min^{-1} 。

关键词 高岭土,降解,非均相 Fenton,催化剂,废水

Research of modified kaolin based heterogeneous Fenton catalyst degrading rhodamine B dye in wastewater

Wang Xuan^{1,2} Chen Juntao^{1,2} Lu Yinping¹ Duan Guangxiang¹ Chen Lin¹

(1.Chemistry and Chemical Engineering School, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000;
2.Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety, Henan Province, Jiaozuo 454000)

Abstract Kaolin was modified by roasting and acid leaching, and the modified kaolin was used as a supporter of heterogeneous Fenton catalyst. The kaolin- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ heterogeneous Fenton catalyst was prepared by coprecipitation method, and rhodamine B(RhB) dye in wastewater was degraded efficiently in the reaction system of kaolin- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$, UV and H_2O_2 . The chemical composition and structural characterization of catalyst was analyzed by X-ray fluorescence spectrometry (XRF), X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that the decolorization rate of RhB was 99.12% under agitation after 30min treatment with dosage of kaolin- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 0.1g/L, reaction temperature 25℃, dosage of H_2O_2 10.0mmol/L, pH of 3.0 and initial concentration of RhB 90.0mg/L. The first-order kinetic equation was used to fit the reaction process and the rate constant was 0.159min^{-1} , $R^2=0.99$.

Key words kaolin, degradation, heterogeneous Fenton, catalyst, wastewater

芬顿(Fenton)技术是一种高级氧化技术,近年来常被用于有机染料废水的处理过程,并取得了良好的效果^[1]。然而,均相 Fenton 技术常被诟病于反应溶液 pH 呈酸性、催化剂无法回收以及容易造成二次污染等缺陷^[2]。而非均相 Fenton 技术能够较好地克服以上问题,所以受到更多研究者的青睐^[3-5]。此外,研究还发现光照和金属掺杂等条件能与 Fenton 体系产生协同作用^[6-7],使其降解污染物

的能力大幅度提高。所以,非均相 Fenton 技术无疑是今后研究的重点。

本研究将高岭土改性处理后负载三氧化二铁(Fe_2O_3)和二氧化锰(MnO_2),制得一种新型非均相 Fenton 催化剂,并在紫外光照射下加入过氧化氢(H_2O_2),高效降解罗丹明 B(RhB)染料废水。高岭土是一种含水铝硅酸盐的黏土矿物,主要应用于陶瓷、橡胶和建材等领域^[8],此外由于其具有较大的比

基金项目:国家自然科学基金(51604097);河南理工大学博士基金(B2013-011)

作者简介:王炫(1992-),男,硕士,主要研究方向为矿物材料深加工及矿产资源综合利用。

联系人:陈俊涛(1971-),男,博士,副教授,主要从事矿物加工及矿物材料方向的研究。

表面积和一定的阳离子交换性,也广泛应用于环保领域。但高岭土的层间距只有 0.72nm,分散性较差,无法发生晶格取代等现象,所以在实际应用过程中往往需要进行改性处理。本研究利用焙烧、酸浸等方法对高岭土进行处理,祛除其表面有机质,使孔道疏通,有效增大其比表面积和分散性^[9]。研究结果证明高岭土是一种优良的非均相 Fenton 载体。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

高岭土,山西省采集;叔丁醇(分析纯),上海麦克林生化科技有限公司;过氧化氢(30%,分析纯),洛阳市化学试剂厂;RhB,天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钠(NaOH,分析纯),天津市大陆化学试剂厂;硫酸、盐酸,均为分析纯,烟台市双双化学有限公司。

马弗炉(JD-2.5-10P 型),江苏江东精密仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型),邦西仪器科技有限公司;电子天平(BS224S 型),北京赛多利斯仪器系统有限公司;低速台式离心机(DT5-2 型),北京时代北利离心机有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9245A 型),上海一恒科学仪器有限公司;碘钨灯(250W 型),上海季光特种照明电器厂;X 射线荧光光谱分析仪(XRF,XRF-1800 型),日本岛津公司;X 射线衍射分析仪(XRD,Smart Lab 型),日本岛津公司;扫描电子显微镜(SEM,Merlin Compact 型),德国 Carl Zeiss NTS GmbH 公司;扫描能谱仪(EDS,JSM-5600LV 型),日本 JEOL 公司;X 射线能谱分析仪(XPS,K-Alpha 型),美国赛默飞公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,TU-1810SPC 型),北京普析通用仪器有限责任公司。

1.2 催化剂的制备

称取高岭土原土,采用马弗炉(JD-2.5-10P 型,江苏江东精密仪器有限公司)850℃焙烧 3h,然后将一定量焙烧后的高岭土与盐酸(浓度为 15%)混合,采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,邦西仪器科技有限公司)搅拌均匀,液固配合比为 3:1,100℃水浴条件下反应 5h 后稀释、过滤、干燥,即制得改性高岭土。

称取 1.0g 改性高岭土与 25mL 硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液(浓度为 0.04mol/L)和 25mL 硝酸锰 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液(浓度为 0.02mol/L)在烧杯中混合均匀,采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,邦西仪器

科技有限公司)60℃恒温水浴搅拌 15min,然后逐滴加入 50mL NaOH(浓度为 0.06mol/L),继续采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,邦西仪器科技有限公司)60℃水浴条件下搅拌 4h 后静置老化 24h,采用低速台式离心机(DT5-2 型,北京时代北利离心机有限公司)超纯水反复离心、漂洗至滤液 pH 呈中性;采用电热鼓风干燥箱(DHG-9245A 型,上海一恒科学仪器有限公司)将滤液烘干,采用马弗炉(JD-2.5-10P 型,江苏江东精密仪器有限公司)450℃焙烧 2h,即制得高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 催化剂。

1.3 样品的测试

采用 X 射线荧光光谱分析仪(XRF,XRF-1800 型,日本岛津公司)对样品的化学物质进行分析。采用 X 射线衍射分析仪(XRD,Smart Lab 型,日本岛津公司)对高岭土的分子结构及结晶程度进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM,Merlin Compact 型,德国 Carl Zeiss NTS GmbH 公司)对样品的形貌进行观察。采用扫描能谱仪(EDS,JSM-5600LV 型,日本 JEOL 公司)对样品化学物质进行测试。采用 X 射线能谱分析仪(XPS,K-Alpha 型,美国赛默飞公司)对高岭土的化学物质组成进行测试。采用紫外-可见分光光度计(UV-Vis,TU-1810SPC 型,北京普析通用仪器有限责任公司)对样品的吸光度进行测试。

在 25℃、250W 紫外光照射条件下,将 100mL 浓度为 90.0mg/L 的 RhB 溶液加入光反应装置中,加入 0.01g 高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 催化剂,用 H_2SO_4 和 NaOH 调节溶液 pH;无光条件下采用集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型,邦西仪器科技有限公司)磁力搅拌 15min,使催化剂在溶液中分散均匀并达到物理吸附平衡^[10],然后加入 10.0mmol/L 的 H_2O_2 ,同时开启光源;以此作为反应的起始点,每隔 10min 取样、离心,取上清液测其吸光度,然后将其转化为浓度并计算脱色率(D),见式(1)。

$$D = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, D 为脱色率,%; C_0 为 RhB 的初始浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻 RhB 溶液的浓度,mg/L。

2 结果与讨论

2.1 XRF 分析

高岭土的化学物质组成见表 1。从表 1 可知,高岭土的主要成分为二氧化硅(SiO_2)和氧化铝

(Al_2O_3), 含量分别为 55.34% 和 41.63%。此外, 还含有二氧化钛(TiO_2)、氧化铁(Fe_2O_3)及氧化钙(CaO)等其他盐类, 含量相对较少。

表 1 高岭土的化学物质组成

化学组分	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3
含量 ^① /%	55.34	41.63	1.12	0.65
化学组分	CaO	K_2O	BaO	其他
含量 ^① /%	0.45	0.26	0.10	0.45

注: ①含量为%, 质量分数, 下同。

2.2 XRD 分析

高岭土的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出, 高岭土原土中的主要成分是高岭石, 高岭石是一种由范德华键紧密结合在一起的层状结构, 高温煅烧会使其结构发生变化, 粒径也会变得均匀; $2\theta = 12.3^\circ$ 、 19.85° 、 20.35° 、 21.24° 以及 25.1° 处的衍射峰分别对应高岭石的(001)、(020)、(110)、(111)以及(002)晶面, (001)和(020)衍射峰清晰明锐, 而(020)、(110)和(111)峰清晰分开, 此外在 $2\theta = 35^\circ \sim 40^\circ$ 之间可以明显地看到高岭石“三指峰”, 以上现象说明高岭土原土中高岭石有较好的结晶度^[11]。

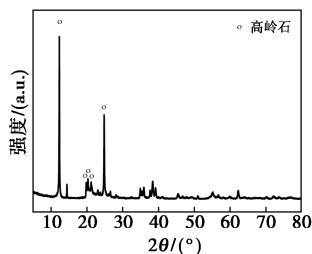


图 1 高岭土的 XRD 谱图

2.3 SEM 分析

高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 的 SEM 图见图 2。从图可以看出, 高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 的表面负载 Fe_2O_3 和 MnO_2 后, 布满了细小的颗粒, 说明 Fe_2O_3 和 MnO_2 成功负载于高岭土表面。

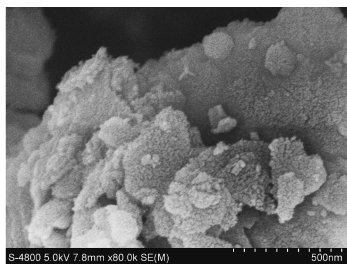


图 2 高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 的 SEM 图

2.4 EDS 分析

高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 的 EDS 谱图见图 3。从

图可以看出, 高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 的表面有 Fe、Mn、Mg、Si、Be 和 Ga 等元素的存在, 说明 Fe_2O_3 和 MnO_2 成功负载于高岭土表面。

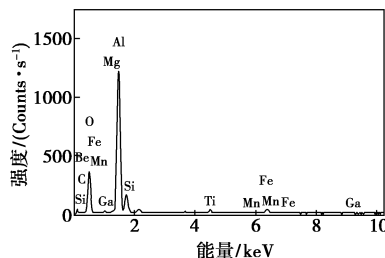


图 3 高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 的 EDS 谱图

2.5 XPS 分析

高岭土、改性高岭土和高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 的 XPS 谱图见图 4。从图可以看出, 高岭土表面主要含有 Si、O、Al 和 C 元素, 未见 Fe、Mn 元素的特征峰, 而在高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 表面除了 Si、O、Al 和 C 元素外还可以明显地看到 Fe 元素和 Mn 元素的存在, Fe $2p_{1/2}$ 和 Fe $2p_{3/2}$ 的结合能分别为 724.59eV 和 711.81eV, 与 Fe_2O_3 中 Fe $2p_{1/2}$ 和 Fe $2p_{3/2}$ 的标准图谱基本吻合^[12], 此外在 718eV 附近还可以明显地看到 Fe^{3+} 的伴峰, 以上结果均说明 Fe 元素是以 Fe_2O_3 的形式负载于高岭土表面; 而 Mn $2p_{1/2}$ 和 Mn $2p_{3/2}$ 的结合能分别为 653.95eV 和 642.21eV, 与 MnO_2 中 Mn $2p_{1/2}$ 和 Mn $2p_{3/2}$ 的标准图谱基本吻合, 说明高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 中的 Mn 元素是以 +4 价的形式存在。

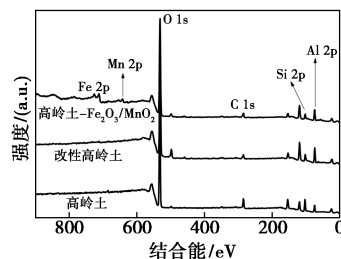


图 4 高岭土、改性高岭土和高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 的 XPS 能谱图

2.6 不同体系对 RhB 脱色效果的分析

在高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 用量为 0.1g/L, 反应温度 25°C , H_2O_2 用量为 10.0mmol/L, 溶液初始 pH=3.0 以及 RhB 初始浓度为 90.0mg/L 的条件下, 分别以高岭土原土、改性高岭土、高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$ 、高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ 以及高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ + 紫外光为主要反应条件进行 RhB 脱色效果的对比, 结果见图 5。从图可以看出, 在高岭土原土、改性高岭土、高岭土- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}_2$

MnO₂ 以及高岭土-Fe₂O₃/MnO₂ + H₂O₂ 的体系中,反应 30min 后 RhB 的脱色率均未超过 13%;而高岭土-Fe₂O₃/MnO₂ + H₂O₂ + 紫外光的体系中 RhB 的脱色率达到 99.12%,说明 RhB 脱色是在高岭土-Fe₂O₃/MnO₂、H₂O₂ 以及紫外光照射等条件共同作用下产生的。

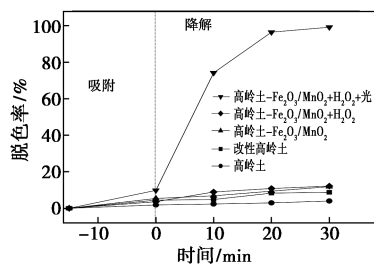


图 5 不同体系对 RhB 脱色率的影响

采用一级动力学方程对降解过程进行了拟合。在高岭土-Fe₂O₃/MnO₂ + H₂O₂ + 紫外光的条件下,与一级动力学方程对降解过程的拟合度很高,计算结果: $R^2=0.99$,速率常数为 0.159min^{-1} ,说明该反应过程符合一级动力学方程。

3 结论

以焙烧、酸浸提纯后的高岭土为载体制备高岭土-Fe₂O₃/MnO₂ 非均相 Fenton 催化剂,并在高岭土-Fe₂O₃/MnO₂ + H₂O₂ + 紫外光的组合条件下高效降解 RhB 染料废水,在高岭土-Fe₂O₃/MnO₂ 用量为 0.1g/L,反应温度 25℃,H₂O₂ 用量为 10.0mmol/L,溶液初始 pH=3.0,RhB 初始浓度为 90.0mg/L,反应 30min 条件下,RhB 的脱色率达到 99.12%,具有较好的降解性能。

参考文献

[1] 李双菊,毕彩丰,范玉华,等.宽 pH 范围的类 Fenton 纤维催化剂降解罗丹明 B 的研究[J].化工新型材料,2017,45(2):168-

170.

- [2] Pilli S,More T T,Yan S,et al.Fenton pre-treatment of secondary sludge to enhance anaerobic digestion:energy balance and greenhouse gas emissions[J].Chemical Engineering Journal,2016,283(1):285-292.
- [3] Liu Y,Zhang G,Fang S,et al.Degradation of aniline by heterogeneous Fenton's reaction using a Ni-Fe oxalate complex catalyst[J].Journal of Environmental Management,2016,182(1):367-373.
- [4] Liu Y,Yu Z,Hou Y,et al.Highly efficient Pd-Fe/Ni foam as heterogeneous Fenton catalysts for the three-dimensional electrode system[J].Catalysis Communications,2016,86(5):63-66.
- [5] 袁建军,杨柳,郑经堂,等.新型非均相炭基 Fenton 催化剂可见光降解甲基橙的研究[J].化工新型材料,2014,42(7):163-165.
- [6] Guo S,Zhang G,Wang J.Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-kaolin as heterogeneous catalyst:characterization,process optimization and mechanism[J].Journal of Colloid & Interface Science,2014,433(11):1-8.
- [7] Wang N,Zheng T,Zhang G,et al.A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J].Journal of Environmental Chemical Engineering,2015,4(1):762-787.
- [8] 陆银平,邢学玲,刘钦甫.不同产地煤系高岭土的矿物学特征及插层复合物的制备[J].岩石矿物学杂志,2014,33(3):561-566.
- [9] 陆银平,刘钦甫,张玉德,等.改性纳米高岭土的制备及特性研究[J].矿物岩石,2008,28(4):43-46.
- [10] 梁欢.硅藻土基非均相 Fenton 催化材料的制备及其降解染料废水的研究[D].武汉:中国地质大学,2015.
- [11] 王继全.Fe₂O₃/高岭土复合催化剂的制备及其在异相可见光 Fenton 体系中的应用[D].武汉:武汉理工大学,2013.
- [12] Herney-Ramirez J,Vicente M A,Madeira L M.Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review[J].Applied Catalysis B Environmental,2010,98(1/2):10-26.

收稿日期:2017-07-07

修稿日期:2018-08-11

(上接第 207 页)

[2] 党睿,马向荣,白艳霞,等.Ni²⁺-Al³⁺-CNO⁻-CO₃²⁻-LDHs 层状材料的制备及其热分解性能研究[J].化工新型材料,2017,45(5):167-172.

[3] Wang Q,O'Hare D.Large-scale synthesis of highly dispersed layered double hydroxide powders containing delaminated single layer nanosheets[J].Chem Commun,2013,49(56):6301-6303.

[4] Yun L,Yang Z,Yu Z,et al.Synthesis of four-angle star-like CoAl-MMO/BiVO₄ p-n heterojunction and its application in photocatalytic desulfurization[J].RSC Adv,2017(41):25455-25460.

- [5] Zhu Y,Ren J,Yang X,et al.Interface engineering of 3D BiVO₄/Fe-based layered double hydroxide core/shell nanostructures for boosting photoelectrochemical water oxidation[J].J Mater Chem A,2017,5(20):9952-9959.
- [6] Ma X R,Liu Z H.Effect of sodium citrate amount on morphology and anion exchange property of Co²⁺-Ni²⁺-Fe³⁺-CO₃²⁻ LDHs[J].J Inorg Mater,2014,29(12):1306-1312.
- [7] Everaert M,Warrinnier R,Baken S,et al.Phosphate-exchanged Mg-Al layered double hydroxides:a new slow release phosphate fertilizer[J].ACS Sustainable Chem Eng,2016,8(4):4280-4287.

收稿日期:2017-07-24

修稿日期:2018-08-25