

螯合树脂原位制备载铁炭基催化剂 活化过硫酸盐降解染料 X-3B 的研究

冉雪梅^{1,3}, 刘 瑶², 黄张根³, 曾泽泉^{3*}, 王建成¹

(1. 太原理工大学, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024;

2. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051;

3. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001)

摘要:采用吸附铁的螯合树脂原位制备炭基催化剂,用于活化过硫酸盐(PS)降解偶氮染料 X-3B。通过比表面积分析、扫描电镜和 X 射线衍射等分析手段对其表面性质等进行表征,考察了不同活化制备温度和操作条件对 X-3B 脱除率的影响。结果表明,800℃原位制备的炭基催化剂具有最优的活化 PS 性能,催化剂质量浓度为 0.05 g/L、PS 质量浓度为 5.4 g/L、染料初始质量浓度为 100 mg/L、体系初始 pH 为 5、温度为 298 K 时,反应 60 min 可将 X-3B 完全降解。自由基猝灭实验表明,该降解反应中的主要活性物质为硫酸根自由基(SO₄^{·-})。

关键词:过硫酸盐;炭基催化剂;染料废水;X-3B

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)02-0196-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.02.041

In-situ preparation of iron-loading carbon-based catalyst from chelate resin and its application in persulfate activation for X-3B degradation

RAN Xue-mei^{1,3}, LIU Yao², HUANG Zhang-gen³, ZENG Ze-quan^{3*}, WANG Jian-cheng¹

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. School of Environment and Safety Engineering,

North University of China, Taiyuan 030051, China; 3. State Key Laboratory of Coal Conversion,

Institute of Coal Chemistry of Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Chelate resin that has adsorbed iron is used as raw material to prepare in-situ iron-loading activated carbon catalyst that is used to activate persulfate (PS) for degrading X-3B azo dye. The surface properties of the catalyst are analyzed by specific surface area analyzer (BET), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Furthermore, the degradation characteristics of X-3B under different activation temperature and operating conditions are investigated separately. It is shown that the carbon-based catalysts prepared in-situ at 800℃ has the best activation ability to PS. X-3B can be completely degraded under the conditions that the catalyst dosage is 0.05 g·L⁻¹, PS dosage is 5.4 g·L⁻¹, the initial concentration of X-3B is 100 mg·L⁻¹, the initial pH of the system is 5, the temperature is at 298 K, and the reaction lasts for 60 min. The free radical quenching experiment indicates that sulfate radical (SO₄^{·-}) is the main active substance in the degradation reaction.

Key words: persulfate; carbon-based catalyst; dye wastewater; X-3B

我国印染纺织业的发展极大地提升了染料废水的处理难度,传统的生物降解法和物理脱除法很难将色度高、COD 高、生化性差和污染物复杂的染料废水处理并达到排放标准^[1-2],因此需结合化学法深度处理染料废水以达到排放标准。

活化过硫酸盐(PS)技术具有氧化速度快、氧化彻底、适用 pH 范围宽和氧化剂易于存储运输等优点,产生的硫酸根自由基(SO₄^{·-}, $E = 2.6 \text{ V}$)具有极强的氧化性,可以无选择性地将近大部分有机物氧化降解为小分子有机物甚至直接矿化为无机物小分子,从而达到彻底降解污染物的目的^[3]。常见的 PS

活化技术有热活化法^[3-4]、光活化法^[5-7]、活性炭活化法^[8-10]和过渡金属活化法^[11-12]。热活化法能耗高、运行成本高;光活化法的能源利用率低、活化效率低;活性炭易于分离,但是单独使用时活化效果并不明显;Fe²⁺活化法易造成二次污染,对体系 pH 要求严格。为解决此问题,研究者采用非均相铁催化剂活化过硫酸盐。Oh^[13]对比 Fe²⁺和 Fe⁰对二硝基酚(DNT)的降解实验结果显示,只有同时加入 Fe⁰和 PS 时,DNT 才会被完全降解,当用 Fe²⁺取代 Fe⁰时,仅有不到 20%的 DNT 会被降解,而且降解反应很快就终结,说明 Fe⁰作为活化剂比 Fe²⁺更有效、更

收稿日期:2019-04-30;修回日期:2019-12-10

作者简介:冉雪梅(1990-),女,硕士研究生,研究方向为废水处理,305589843@qq.com;曾泽泉(1986-),男,博士,副研究员,主要从事污水处理、烟气净化及炭基催化材料的研究,通讯联系人,zengzequan@qq.com

持久,更适合于环境中的应用。Fang等^[14]研究了磁性纳米粒子 Fe_3O_4 对PS的活化,实验结果表明,在中性环境下,磁性纳米粒子对PS有很好的活化效果,体系对三氯联苯有很好的降解效率。

笔者采用氨基螯合树脂吸附 Fe^{2+} ,模拟吸附处理金属废水后废弃树脂,原位制备负载铁的非均相炭基催化剂,探究其催化活化PS氧化降解模拟偶氮染料X-3B性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

主要试剂:活性艳红X-3B(质量分数>98%)、氨基螯合树脂(LSC-100);过硫酸钾、七水硫酸亚铁、甲醇、叔丁醇、苯酚,均为分析纯。

主要仪器:JEOL公司生产的JSM-7500F型扫描电镜仪;美国麦克生产的ASAP2020型比表面积分析仪;德国布鲁克生产的Bruker D8型X射线衍射分析仪;安捷伦生产的720型电感耦合等离子体发射光谱仪;LC-UV100型紫外-可见分光光度计。

1.2 催化剂的制备与表征

将10 g干燥树脂与4.14 g七水硫酸亚铁加水并室温搅拌24 h,用去离子水洗去未吸附金属,干燥后在惰性气氛中先经600℃炭化,之后分别经600、700℃和800℃用KOH活化(KOH与炭化料质量比为3:1),水洗干燥后分别得Fe-AC-600、Fe-AC-700、Fe-AC-800三种催化剂,备用。对上述催化剂进行比表面积(BET)、扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)表征。

1.3 实验方法

吸附实验:取模拟染料X-3B,加入一定量的催化剂,初始吸光度为 A_0 ,每隔一定反应时间的吸光度为 A_t 。

降解实验:取模拟染料X-3B,加入一定量的过硫酸盐和催化剂,初始吸光度为 A_0 ,每隔一定反应时间的吸光度为 A_t 。

反应条件为:X-3B的质量浓度为100 mg/L,投加催化剂质量浓度为0.05 g/L,PS的质量浓度为5.4 g/L,不调节pH,在230 r/min的恒温(25℃)摇床震荡箱中进行震荡,在 $\lambda = 537 \text{ nm}$ 的条件下用紫外分光光度法测定X-3B的吸光度。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

Fe-AC-600、Fe-AC-700、Fe-AC-800的表征

结果如表1所示。由表1可以看出,随着活化温度的升高,催化剂的比表面积逐渐增大,总孔体积变大,煅烧温度越高,Fe质量分数越大,金属氧化物的附着性越好,这是由于炭被进一步活化烧蚀,而Fe等灰分保留下来,从而相对提高了Fe的质量分数。催化剂的SEM图如图1所示。由图1可以看出,催化剂表面的活化程度随煅烧温度的升高而增大。X射线衍射分析结果如图2所示。由图2可以看出,催化剂均在 $2\theta = 30.1、35.5、43.1、56.9$ 和 62.7° 附近出现磁性铁 Fe_3O_4 (标准卡号19-0629)强衍射峰,在 $2\theta = 44.6^\circ$ 出现了 Fe^0 (标准卡号06-0669)的衍射峰。 Fe_3O_4 和 Fe^0 是过硫酸盐的有效活化剂,高比表面积和孔体积更有利于物质的传递和吸附作用,同时也能暴露更多活性位点,更有利于催化性能的提高。

表1 催化剂的比表面积、孔径分布及Fe质量分数对比

催化剂	Fe-AC-600	Fe-AC-700	Fe-AC-800
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	1023.72	1241.99	1457.86
总孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.705	0.826	1.118
最可几孔径/nm	1.580	1.403	0.926
微孔体积/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0.292	0.206	0.392
Fe质量分数/%	28.10	30.89	37.58

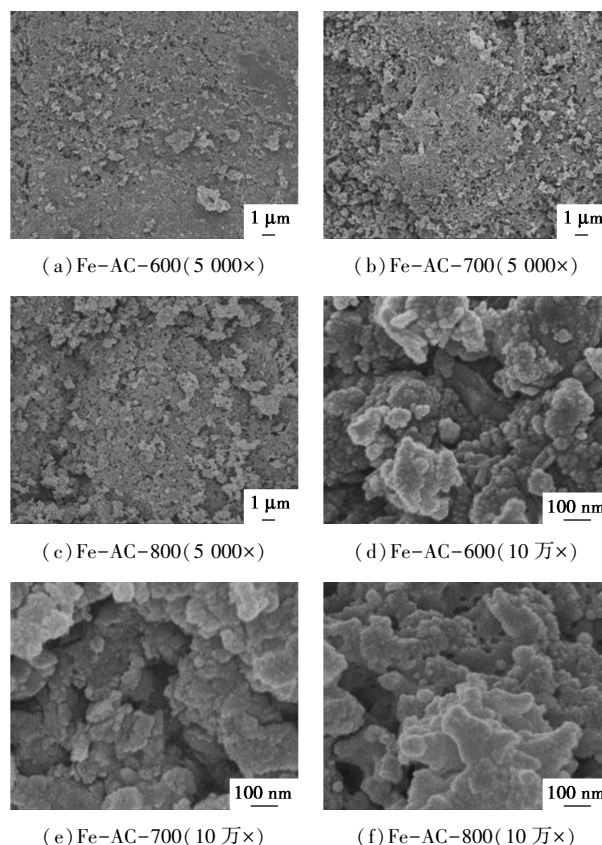
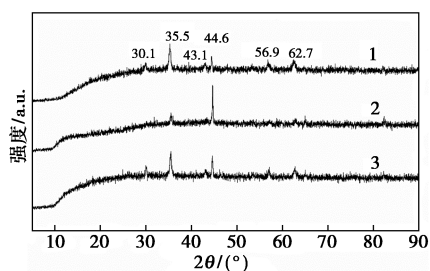


图1 催化剂的SEM分析图

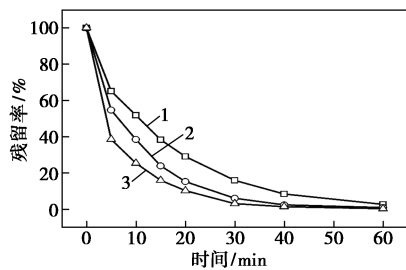


1—Fe-AC-600;2—Fe-AC-700;3—Fe-AC-800

图 2 催化剂的 XRD 分析图

2.2 不同活化温度下催化剂的脱除效果

当催化剂的质量浓度为 0.1 g/L 时,不同活化温度制得的炭基催化剂对 X-3B 降解实验结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,反应 15 min, X-3B 的脱除率分别为 38.5%、75.9%和 84.1%,说明催化剂对 PS 有良好的催化效果。提高活化温度有利于催化剂对 X-3B 的脱除效率的提高,其中 Fe-AC-800 具有最优的 PS 活化效率。表 1 中的数据也表明其具有最高的比表面积的同时具有最高的铁质量分数,其丰富的孔道结构能暴露出更多的活性位点,有利于催化反应的进行。据此,后续的反应条件考察时催化剂均选用 Fe-AC-800。



1—Fe-AC-600;2—Fe-AC-700;3—Fe-AC-800

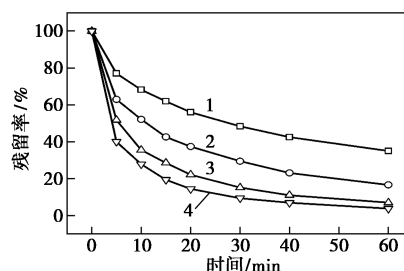
图 3 催化剂对 X-3B 的降解效果

2.3 反应条件对脱除效果的影响

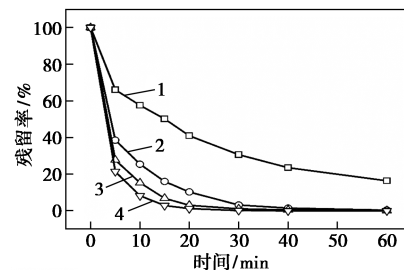
2.3.1 催化剂质量浓度对脱除效果的影响

不投加 PS 时,催化剂质量浓度(0.05、0.10、0.15 g/L 和 0.20 g/L)对体系脱除 X-3B 的影响如图 4(a) 所示;投加 PS 时,催化剂质量浓度(0.05、0.10、0.15 g/L 和 0.20 g/L)对体系脱除 X-3B 的影响如图 4(b) 所示。

从图 4 可以看出,当催化剂质量浓度为 0.05、0.10、0.15 g/L 和 0.20 g/L 时,30 min 内催化剂对 X-3B 的吸附率分别为 51.6%、70.3%、85.0%和 90.9%,对 X-3B 的降解率分别为 69.4%、96.4%、98.5%和 99.0%。当催化剂的质量浓度增大,体系对 X-3B 的降解率和脱除速率明显提升。这是因为



(a) 未投加 PS



(b) 投加 PS

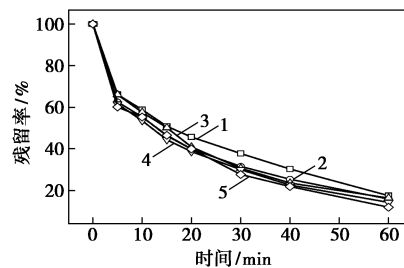
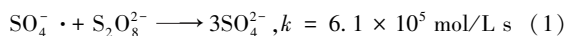
1—0.05 g/L;2—0.10 g/L;3—0.15 g/L;4—0.20 g/L

图 4 催化剂质量浓度对降解 X-3B 的影响

一方面随着催化剂质量浓度的增加,对染料的吸附能力增强;另一方面催化剂质量浓度增加提供了更多的催化活性位点,活化产生更多的活性自由基,从而显著提高了降解速率。

2.3.2 过硫酸盐质量浓度对脱除效果的影响

PS 的质量浓度对 X-3B 脱除效率的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出,当 PS 质量浓度从 2.7 g/L 增加至 5.4 g/L 时,X-3B 降解率显著增加;但当 PS 质量浓度大于 5.4 g/L 时,进一步增加 PS 质量浓度,其脱除率几乎不变。这是因为当 PS 质量浓度较小时,增加 PS 质量浓度能显著增加氧化剂浓度,从而提高反应速率。而当 PS 质量浓度过大时,过量的 PS 会与有机物竞争硫酸根自由基^[15],如式(1)所示,消耗了活性自由基,因此对活性艳红 X-3B 的去除率没有明显的影响。

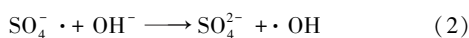


1—2.7 g/L;2—4.0 g/L;3—5.4 g/L;4—6.0 g/L;5—8.1 g/L

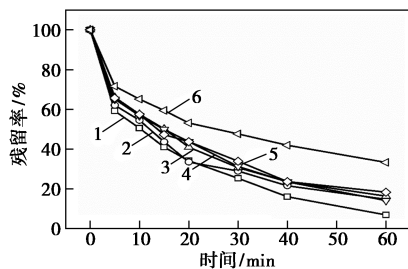
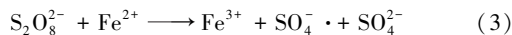
图 5 PS 初始质量浓度对降解 X-3B 的影响

2.3.3 体系初始 pH 对脱除效果的影响

染料溶液初始 pH(2、4、5、8、10 和 11) 对 X-3B 的去除率如图 6 所示。从图 6 可以看出,30 min 内 X-3B 的降解率分别为 75.3%、71.2%、70.7%、68.5%、66.1% 和 54.2%。表明 X-3B 的去除率随 pH 的增大而逐渐减小, pH = 2 时去除率最高, 60 min 达到 93.5%; pH = 11 时去除率最低, 60 min 为 66.6%。这是因为酸性条件有利于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的产生, 有利于降解 X-3B; 碱性条件下, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 OH^- 容易发生如式(2)所示的反应, 生成的 $\cdot\text{OH}$ 氧化还原电位低于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 因此对 X-3B 的降解率降低^[16]。



同时,在酸性条件下有部分负载的铁成为铁离子,从而进一步通过均相催化反应提高了反应速率,反应如式(3)。总体来看,溶液 pH 对降解率的影响较小,说明该体系能有效处理不同 pH 的废水,具有较强废水适应性能。

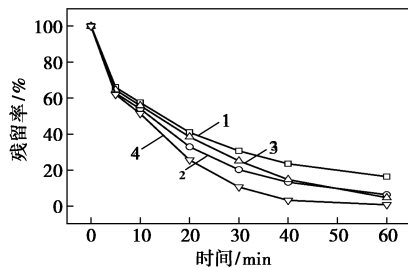


1—pH=2; 2—pH=4; 3—pH=5; 4—pH=8; 5—pH=10; 6—pH=11

图 6 pH 对降解 X-3B 的影响

2.3.4 反应温度对脱除效果的影响

不同温度(25、35、45℃ 和 55℃) 下催化剂对 X-3B 的脱除率如图 7 所示。从图 7 中可以看出,体系温度分别为 25、35、45℃ 和 55℃ 时,30 min 内, X-3B 的降解率分别为 69.5%、74.5%、79.8% 和 89.5%。随着反应温度的升高, X-3B 的降解率也提高,这是因为温度升高,一方面可以加快催化剂对 PS 的活



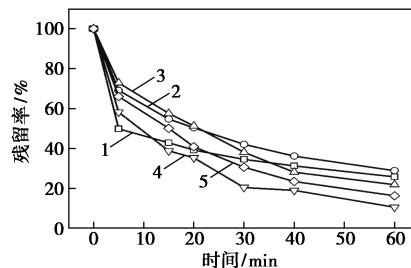
1—25℃; 2—35℃; 3—45℃; 4—55℃

图 7 温度对降解 X-3B 的影响

化速率,产生更多的活性自由基;另一方面加快了活性自由基与 X-3B 的反应速率,加快了对 X-3B 的降解。

2.3.5 阴离子对脱除效果的影响

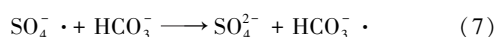
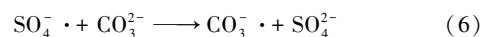
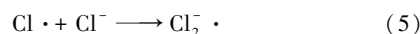
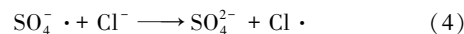
在印染废水中通常残留大量的无机盐,选取碳酸钠、碳酸氢钠、硫酸钠和氯化钠 4 种无机盐,考察不同无机盐阴离子对于染料降解的影响,结果如图 8 所示。



1— Na_2CO_3 ; 2— NaHCO_3 ; 3— Na_2SO_4 ; 4— NaCl ; 5—未加无机盐

图 8 阴离子对降解 X-3B 的影响

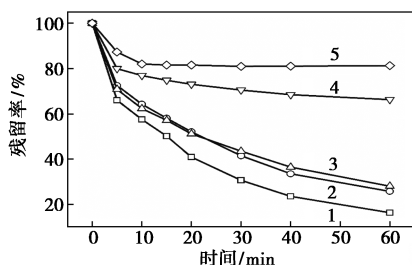
从图 8 中可以看出,不同无机盐阴离子对降解率影响不同, Cl^- 虽然可通过式(4)、式(5)转化为同样氧化能力较弱的 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{Cl}_2\cdot$, 但二者与富电子基团如酚类有很强的反应性^[17], 因此对反应有微弱的促进作用; 其他 3 种阴离子对 X-3B 的脱除率均有一定的抑制作用, HCO_3^- 的抑制作用最大, 其次是 SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} , 这是因为 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 一方面增加了溶液的碱度^[18], 不利于降解反应; 另一方面会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 发生如式(6)、式(7)的反应, 生成电势更低的自由基^[19]; 根据能斯特方程可知, SO_4^{2-} 的存在会使 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化还原电位降低, 从而对反应起到抑制作用^[20]。



2.4 自由基猝灭实验

叔丁醇可作为 $\text{OH}\cdot$ 的清除剂, 甲醇和苯酚可作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{OH}\cdot$ 的清除剂^[21], 但是苯酚与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的反应速率比 MA 更高, 理论上对自由基的抑制作用更强。叔丁醇、甲醇和苯酚的自由基捕获实验结果如图 9 所示。从图 9 可以看出, 当叔丁醇、甲醇与反应物的摩尔比为 1 000:1 时, 60 min 内体系对 X-3B 的降解率分别为 74.4%、71.59%, 当苯酚与反应物的摩尔比为 100:1 和 1 000:1 时, 60 min 时 X-3B 的降解率分别为 33.75%、18.41%, 甲醇和叔丁醇的抑制

作用不明显,说明体系中参与反应的 $\text{OH}\cdot$ 很少,而苯酚的加入可急剧抑制反应的进行,说明体系中参与反应的主要活性自由基为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。



1—无清除剂;2—叔丁醇(1 000:1);3—甲醇(1 000:1);
4—苯酚(1 000:1);5—苯酚(100:1)

图 9 自由基清除剂对 X-3B 降解率的影响

3 结论

(1) 催化剂表面主要成分为磁性 Fe_3O_4 和 Fe^0 , 同时 800°C 活化制得的负载金属炭基催化剂金属质量分数最高且比表面积最大,可暴露出更多的活性位点,具有最高的 X-3B 的脱除性能。

(2) 在催化剂质量浓度为 0.05 g/L 、过硫酸盐质量浓度为 5.4 g/L 、染料初始质量浓度为 100 mg/L 、体系初始 pH 为 5、温度为 298 K 时,反应 60 min 可将 X-3B 完全降解。表明采用废弃螯合树脂制备 PS 活化炭基催化剂具有很好的应用前景。

(3) 催化剂对染料 X-3B 的脱除包括吸附脱除和氧化降解脱除,吸附脱除主要依靠其表面丰富的微孔孔道结构,自由基猝灭实验表明,催化剂通过催化活化过硫酸盐产生的高氧化性的硫酸根子自由基实现对 X-3B 的氧化降解。

参考文献

- [1] 戴日成,张统,郭茜,等.印染废水水质特征及处理技术综述[J].给水排水,2000,26(10):33-37.
- [2] 蒋志国,王连军,于文敦,等.染料工业废水的治理方法[J].污染防治技术,2000(2):107-109.
- [3] Matzek L W, Carter K E. Activated persulfate for organic chemical degradation: A review[J]. Chemosphere, 2016, 151: 178-188.
- [4] Yong Q Z, Xiao Z D, Wei L H. Temperature effect on the kinetics of persulfate oxidation of p-chloroaniline [J]. Chinese Chemical Letters, 2011, 22(3): 358-361.
- [5] Hori H, Yamamoto A, Hayakawa E, et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(7): 2383-2388.
- [6] Yang Y, Ji Y, Yang P, et al. UV-activated persulfate oxidation of the insensitive munitions compound 2,4-dinitroanisole in water: Kinetics, products, and influence of natural photoinducers [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 360: 188-195.
- [7] Gu X, Lu S, Qiu Z, et al. Photodegradation performance of 1,1,1-trichloroethane in aqueous solution: In the presence and absence of persulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 215-216: 29-35.
- [8] 杨鑫,杨世迎,邵雪停,等.活性炭催化过氧化物高级氧化技术降解水中有机污染物[J].化学进展,2010,22(10):2071-2078.
- [9] Song X, Wang C, Liu M, et al. Advanced treatment of biologically treated coking wastewater by persulfate oxidation with magnetic activated carbon composite as a catalyst [J]. Water Sci Technol, 2018, 77(7-8): 1891-1898.
- [10] Yang S, Yang X, Shao X, et al. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature [J]. J Hazard Mater, 2011, 186(1): 659-666.
- [11] Oh S Y, Kim H W, Park J M, et al. Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe^{2+} , and zero-valent iron [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(1): 346-351.
- [12] Jiang X, Wu Y, Wang P, et al. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by persulfate activated with ferrous ion [J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2013, 20(7): 4947-4953.
- [13] Oh S Y, Kang S G, Chiu P C. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron [J]. Science of the Total Environment, 2010, 408(16): 3464-3468.
- [14] Fang G D, Dionysiou D D, Al-Abed S R, et al. Superoxide radical driving the activation of persulfate by magnetite nanoparticles: Implications for the degradation of PCBs [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2013, 129(6): 325-332.
- [15] Liu Y, He X, Fu Y, et al. Kinetics and mechanism investigation on the destruction of oxytetracycline by UV-254 nm activation of persulfate [J]. J Hazard Mater, 2016, 305: 229-239.
- [16] Liang C, Bruell, Clifford J, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple [J]. Chemosphere, 2004, 55(9): 1213-1223.
- [17] Anipsitakis G P, Dionysiou D D, Gonzalez M A. Cobalt-mediated activation of peroxydisulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds: implications of chloride ions [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(3): 1000-1007.
- [18] Romero A, Santos A, Vicente F, et al. Diuron abatement using activated persulfate: Effect of pH, $\text{Fe}(\text{II})$ and oxidant dosage [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(1): 257-265.
- [19] Lee H J, Lee H, Lee C. Degradation of diclofenac and carbamazepine by the copper (II)-catalyzed dark and photo-assisted Fenton-like systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 245(6): 258-264.
- [20] Wu X, Gu X, Lu S, et al. Strong enhancement of trichloroethylene degradation in ferrous ion activated persulfate system by promoting ferric and ferrous ion cycles with hydroxylamine [J]. Separation and Purification Technology, 2015, 147: 186-193.
- [21] Yang S, Yang X, Shao X, et al. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1): 659-666. ■