

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2014.01.010

铁柱撑膨润土联合 Fenton 反应 Fe 离子溶出量的影响因素

王喜全, 杜海娟, 宫小康

(辽宁科技大学化学工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要:通过简单的离子交换方法制取得铁柱撑膨润土,并利用透射电镜对原土、钠化土及铁柱撑膨润土进行研究,以酸性大红 3R 为目标污染物,考察 pH 值、焙烧温度、焙烧时间及反应时间对铁柱撑膨润土联合 Fenton 反应过程 Fe 离子溶出量的影响情况。结果表明,在其他条件相同的情况下,溶液酸性越强,Fe 离子溶出量越大,在焙烧实验中,Fe 离子溶出量由焙烧时间和焙烧温度共同决定。在一定反应时间内,Fe 离子溶出量随反应时间延长呈先增大后减小趋势,并研究了铁柱撑膨润土表面酸性及比表面积与酸性大红 3R 色度去除率的关系。

关键词:Fenton 反应; 铁柱撑膨润土; 透射电镜; Fe 离子溶出量

中图分类号:X78

文献标志码:A

文章编号:1004-6933(2014)01-0048-05

Factors influencing iron leaching amount by Fe-pillared bentonite combined with Fenton reaction

WANG Xiquan, DU Haijuan, GONG Xiaokang

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology, Liaoning 114051, China)

Abstract: Fe-pillared bentonite was successfully obtained through a simple cation exchange reaction. Natural soil, Na-bentonite, and Fe-pillared bentonite were studied using a transmission electron microscope (TEM). The effects of pH value, calcination temperature, calcination time, and different reaction times on the iron leaching amount by Fe-pillared bentonite combined with Fenton reaction were investigated. The results show that, with other conditions being the same, the lower the pH value of the solution was, the more the iron leached. In the calcination process, the iron leaching amount was determined by calcination time and calcination temperature. Over a certain range of reaction time, with the extension of the reaction time, the iron leaching amount increased first and then decreased. The relationships between the color removal rate of acid red 3R, and the surface area and surface acidity of Fe-pillared bentonite were investigated.

Key words: Fenton reaction; Fe-pillared bentonite; transmission electron microscope; iron leaching amount

研究表明,铁柱撑膨润土联合 Fenton 反应过程中 Fe 离子溶出量的多少对降解有机物的反应有至关重要影响。Fe 离子溶出量过少,造成处理效果偏低;而 Fe 离子溶出量过多,不仅会使铁柱撑膨润土结构坍塌,比表面积大大减少,并且会使出水色度变大、COD 浓度升高^[1-3]。本文研究不同反应条件对铁柱撑膨润土联合 Fenton 反应过程中 Fe 离子溶出量的影响,以及铁柱撑膨润土比表面积和其表面酸性对染料脱色效果的影响。同时对铁柱撑改性膨润

土的循环利用及其催化稳定性进行了分析。

1 试验部分

1.1 材料、试剂与仪器

主要材料及试剂:天然蒙脱石黏土;氢氧化钠,天津欧博凯化工有限公司生产;无水碳酸钠,沈阳试剂厂生产;硫酸,鞍山市瑞隆精细化工有限公司生产;六水合三氯化铁离子,国药集团化学试剂有限公司生产;焦磷酸钠,沈阳市华东试剂厂生产;七水合

硫酸亚铁离子,北京北化精细化学品有限责任公司生产;30%过氧化氢,沈阳市新化试剂厂生产;酸性大红 3R,天津生产。以上试剂除硫酸(优级纯)、酸性大红 3R(工业纯)外均为分析纯。

主要仪器设备:7230G 可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司生产;HZS-H 水浴振荡器,哈尔滨市东联电子技术开发有限公司生产;TGL-160G 台式离心机,上海安亭科学仪器厂生产;HH-4 数显恒温水浴锅,国华电器有限公司生产;101-1 型电热鼓风干燥箱,上海阳光实验仪器有限公司生产;ES120-4 电子天平,沈阳龙腾电子称量仪器有限公司生产;pHS-25 型 pH 计,上海精密科学仪器有限公司生产。

1.2 样品制备

1.2.1 蒙脱石的提纯

于 1000 mL 烧杯中取原土 70 g 制成($w=10\%$)矿浆,加入原土($w=0.5\%$)的焦磷酸钠强力搅拌 1 h,静置 5 h,弃去杂质沉淀物,将剩余矿浆在 362 K 下烘干后研磨,过 80 目筛,得到提纯膨润土。加入分散剂焦磷酸钠的作用是提高了黏土颗粒的分散性,使碎屑矿物快速沉淀^[4]。

1.2.2 钠化

取上述提纯土制成质量分数为 5% 的矿浆,加入提纯土($w=4\%$)无水碳酸钠,强力搅拌均匀后,于 348 K 恒温水浴锅中钠化 24 h,利用注射器除去上清液,将所得矿浆在 362 K 下烘干研磨 80 目筛后得钠化膨润土^[4]。

1.2.3 铁柱撑膨润土的制备

称取钠基膨润土配置成矿浆悬浮液($w=2\%$),在磁力搅拌器上边搅拌边加热。待温度升至 338 K 时,将铁柱撑试剂逐滴滴加到膨润土矿浆中,滴加完成后继续加热搅拌 2 h。将交换后的浆液置于 343 K 水浴中陈化 24 h。陈化结束后,弃去上清液,加适量的蒸馏水洗涤,充分搅拌后静置,待膨润土充分沉降后再弃去上清液,再加适量的蒸馏水洗涤,反复操作 3~5 次。然后真空抽滤,抽滤时用蒸馏水反复洗涤至用硝酸银检验无白色沉淀产生为止。置于烘箱中于 353 K 干燥、研磨即得铁柱撑膨润土。

2 结果与讨论

2.1 各因素对 Fe 离子溶出量的影响

2.1.1 pH 值对 Fe 离子溶出量的影响

在酸性大红 3R 质量浓度为 1000 mg/L、铁柱撑膨润土投加量为 0.5 g、双氧水滴加量为 0.4 mL 的条件下,pH 值和 Fe 离子溶出量的关系如图 1 所示。可以看到 pH 值越小溶出 Fe 离子量越多,但 pH 过低会使膨润土的骨架结构塌陷,比表面积和孔体积

减小,导致脱色率降低,酸度范围以 pH 值保持在 2~3 最为合适^[4]。同时对反应过程中 pH 值的变化情况进行了初步探究,样品 1~5 为表面酸性不同的铁柱撑膨润土,试验对反应开始,反应 1 h 后及反应 2 h 后的 pH 值进行了测量,所得结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,反应开始时 pH 值最高,其次为反应 2 h 的 pH 值,反应 1 h 的 pH 值最低。

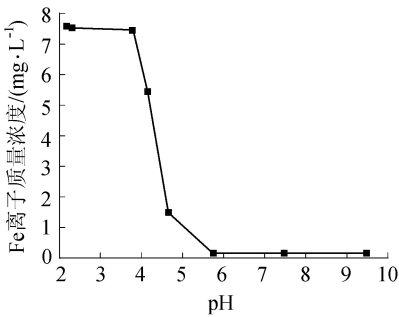


图 1 pH 值对 Fe 离子溶出量的影响

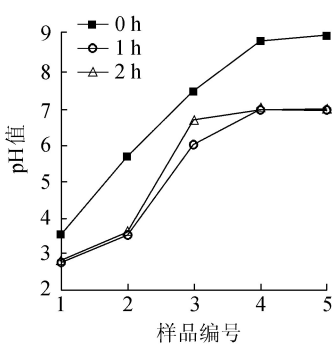


图 2 各样品在不同反应时间的 pH 值

2.1.2 反应时间对 Fe 离子溶出量的影响

在酸性大红 3R 质量浓度为 1000 mg/L、铁柱撑膨润土投加量为 0.5 g、双氧水滴加量为 0.4 mL 的条件下,不同反应时间时取样得到 Fe 离子溶出量的影响(图 3)。

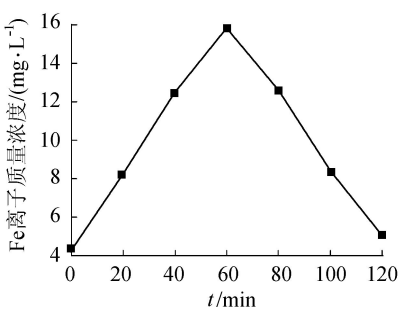


图 3 反应时间对 Fe 离子溶出量的影响

从图 3 可以看出,反应体系中 Fe 离子溶出量随时间变化趋势为先增大后减小,反应时间为 60 min 时达到最大。随着反应时间的进行,溶出的 Fe 离子大部分又被膨润土吸附到活性位上,使得溶液中 Fe 离子含量降低。

结合图 1~3 可以初步推出:①铁柱撑膨润土表

面的 Fe 离子与加入反应体系中的双氧水反应产生亚 Fe 离子和羟基自由基。羟基自由吸附到膨润土表面,与到达膨润土表面的染料分子反应,使得染料分子发生降解,生成小分子中间产物如羧酸、醇、醛等化合物^[5-9],使得溶液的 pH 值有所减小。②随着反应的进行,溶液中有机物被完全矿化,使得溶液 pH 值有所增大,溶出的 Fe 离子被吸附到膨润土上与膨润土层间的化学键键合使得溶液中 Fe 离子含量下降。

2.1.3 焙烧温度对 Fe 离子溶出量的影响

将 4 份定量铁柱撑膨润土分别在 523 K、573 K、623 K、673 K、723 K、773 K 下改性处理 1 h,在相同条件下焙烧温度对 Fe 离子溶出量的影响如图 4 所示。

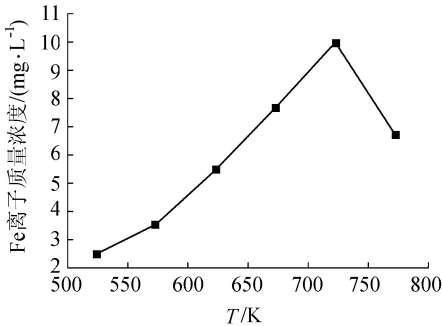


图 4 焙烧温度对 Fe 离子溶出量的影响

由图 5 可以看出焙烧温度不同,Fe 离子溶出量也不同,且在酸性到碱性范围内,温度为 723 K 时的 Fe 离子溶出量多于 573 K 的溶出量,这是由于前者较后者结构更疏松多孔,有利于 Fe 离子的溶出。而温度为 973 K 时的焙烧膨润土在酸性范围内 Fe 离子溶出量多于 723 K 时的溶出量,碱性范围内 Fe 离子溶出量少于 723 K 的溶出量,这是由于当焙烧温度达到 973 K 时在酸性条件下金属离子的溶出能力显著提高的缘故。在以上温度下,可以看到当 pH ≥ 7 时,Fe 离子溶出量都很低,这与姜桂兰等^[4]研究结果一致。在碱性条件下,973 K 时的 Fe 离子溶出量最低,这是由于铁柱撑膨润土的结构破坏,阳离子缩合到结构骨架上,不易溶出的缘故^[4]。

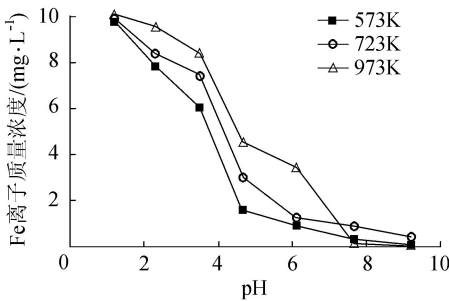


图 5 pH 值对不同焙烧温度时 Fe 离子溶出量的影响

2.1.4 焙烧时间对 Fe 离子溶出量的影响

分别取 613 K 焙烧 20 min、40 min、60 min、

80 min、100 min、120 min 及 140 min 的铁柱撑膨润土 7 等份,在酸性大红 3R 质量浓度为 1 000 mg/L、铁柱撑膨润土投加量为 0.5 g、双氧水滴加量为 0.4 mL 的条件下,焙烧时间对 Fe 离子溶出量的影响如图 6 所示。在相同条件下,测得 723 K 焙烧 60 min 的 Fe 离子质量浓度为 9.88 mg/L。

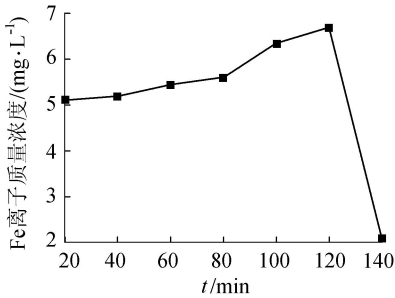


图 6 焙烧时间对 Fe 离子溶出量的影响

由图 4 及图 6 知道,Fe 离子溶出量由焙烧温度和焙烧时间共同决定,由试验结果得到当焙烧温度为 723 K,焙烧时间为 1 h 时 Fe 离子吸光度最大,色度去除率最高,pH 值最低^[3],说明在以上试验条件下,铁柱撑膨润土的结构得到较好程度的活化。

2.2 Fe 离子溶出量与色度去除率的关系

在酸性大红 3R 质量浓度为 1 000 mg/L、铁柱撑膨润土投加量为 0.5 g、双氧水滴加量为 0.4 mL 的条件下,Fe 离子溶出量与色度去除率的关系如图 7 所示。其中色度去除率为按照式(1)计算所得结果:

$$E_t = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: E_t 为处理时间在 t 时刻时,含染料水样的脱色率; A_0 是原溶液的吸光度; A_t 是处理时间在 t 时刻时模拟水样的吸光度。

从图 7 可以看出,当 Fe 离子质量浓度小于 9.88 mg/L 时,色度去除率随 Fe 离子溶出量的增大而升高,当 Fe 离子质量浓度大于 9.88 mg/L 时,色度去除率反而有减小趋势。溶出 Fe 离子量的增多有利于产生更多的羟基自由基使得溶液的色度去除率升高,而当 Fe 离子溶出量进一步增多时,由于 Fe

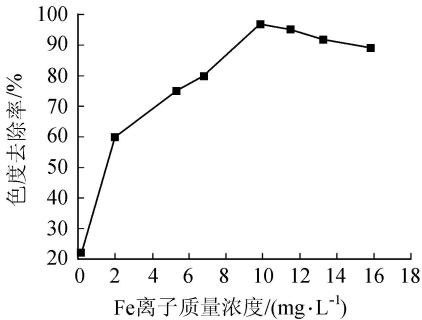


图 7 Fe 离子溶出量对色度去除率的影响

离子在溶液中本身所具有的颜色,反而会使溶液色度去除率降低。在酸性大红 3R 质量浓度为 1 000 mg/L、613 K 焙烧铁柱撑膨润土投加量为 0.5 g、双氧水滴加量为 0.4 mL 的条件下,得到焙烧时间对 Fe 离子溶出量的影响如图 8 所示,根据图 6、图 8 图形相同的走势,进而可看到色度去除率与 Fe 离子溶出量的紧密关系。

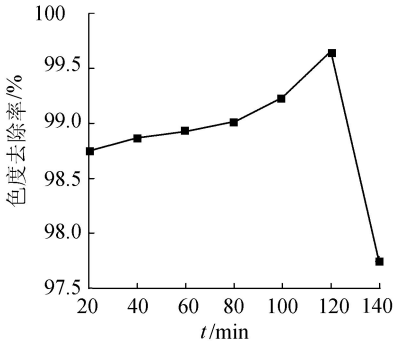
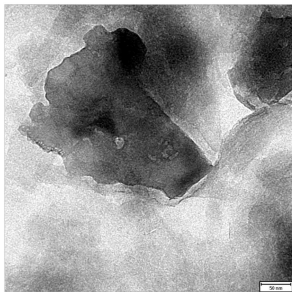


图 8 焙烧时间对色度去除率的影响

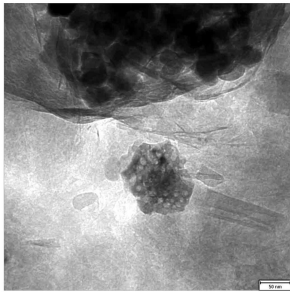
3 铁柱撑膨润土的表征

3.1 改性前后膨润土的透射电镜分析

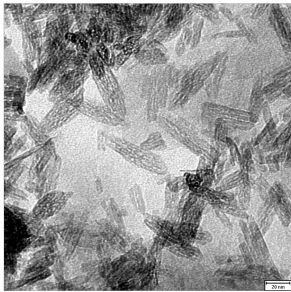
扫描参数:加速电压 200 kV,LaB6 灯丝;点分辨率:0.235 nm;晶格分辨率:0.14 nm;样品处理:将样品研磨后烘干,取少量样品置于盛有乙醇的样品池中,在超声波清洗机中超声 10 min。扫描结果见图 9,依次为原土,钠化土和铁柱撑膨润土的透射电镜图。



(a) 原土



(b) 钠化土



(c) 铁柱撑膨润土

图 9 3 种材料的透视电镜图

通过对原土、钠化土、铁柱撑膨润土进行电镜微观透视比较发现,从图 9(a)看到膨润土原土中的蒙脱石晶体呈片状结构,分散性差,颗粒较大,空隙少。由图 9(b)可以看出,钠化后蒙脱石晶体具有一定的

空隙,但空隙较小。且分散性和原土差不多,晶体结构不明显。由图 9(c)可以看出,通过铁柱撑改性后的膨润土明显与原土和钠化土不同,分散性很好,晶体结构很明显,单个晶体呈长条梭形,在电镜透视下可以明显地看到上面密集的空隙。说明改性后的铁柱撑膨润土单位质量微孔结构数目变多,孔隙率变大,这种结构使得铁柱撑膨润土具备很好的吸附性能^[10]。Chen 等^[11]研究了阳离子交换树脂负载 Fe 离子作为多相催化剂的机理,认为染料被分解主要是羟基自由基的作用,而这些羟基自由基来自固-液界面发生 Fenton 反应产生的,这就是说催化剂可以使吸附在其表面的燃料分子直接被来自催化剂表面的羟基自由基分解,与液体中的燃料相比减少了传质部分,而比表面积越大,吸附的燃料也就越多,从而燃料分子被分解的速度也就越快。

3.2 铁柱撑膨润土表面酸性分析

将铁柱撑膨润土及一系列不同焙烧温度的铁柱撑膨润土配制成相同浓度的悬浊液,测得其初始 pH 值,并探究初始 pH 值与酸性大红 3R 色度去除率的关系,如图 10 所示。从图 10 可看到,悬浊液 pH 值越小,溶液色度去除率越大,这是因为表面酸性越强,表面羟基数越多,活性中心也就越多,因而催化活性也就越高,较强的表面酸性使得催化剂在降解和矿化染料的过程中对溶液酸碱性的缓冲能力争强^[12]。

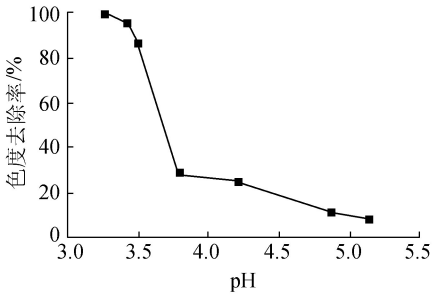


图 10 初始 pH 值对酸性大红 3R 色度去除率的影响

4 结 语

通过研究不同反应条件对 Fe 离子溶出的影响,以及 Fe 离子溶出量对染料降解的影响,试验结果表明:①pH 值越低,Fe 离子溶出越多;②随着反应时间的进行,Fe 离子溶出量随时间有先增大后减小的趋势;③色度去除率随催化剂比表面积的增大和表面酸性的增强而升高,但单一的铁柱撑膨润土在取得理想降解效果的同时会造成 Fe 离子的大量流失,而影响催化剂寿命的稳定性。

为了解决 Fenton 反应过程中催化剂寿命稳定性和大量 Fe 离子的流失问题,其他金属的引入成为近年来的热点,这是因为其他合适金属的引入不仅

为催化剂提供新的活性位,同时还可以与铁元素起到协同作用,可以同时降低污染物种类和残留量,这也为双金属及多金属共柱撑膨润土的进一步研究提供了可能。

参考文献:

[1] LU M C, CHEN J N, HUANG H H. Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide[J]. Chemos Phere, 2002, 46 (1): 131-136.

[2] MAZELLIER P, SULZBERGER B. Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: the rate-determining step [J]. Environ Sci Technol, 2001, 35 (16): 3314-3320.

[3] 陈传好,谢波,任源,等. Fenton 试剂处理废水中各影响因素的作用机制[J]. 环境科学,2000,21 (3): 93-96. (CHEN Chuanhao, XIE Bo, REN Yuan, et al. The mechanisms of affecting factors in treating wastewater by Fenton reagent [J]. Environmental Science, 2000, 21 (3): 93-96. (in Chinese))

[4] 姜桂兰,张培萍. 膨润土加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005:131-167.

[5] 毛艳萍,陶颖,申哲民,等. Fenton 氧化降解机理研究[J]. 环境科学技术, 2009, 32 (10): 67-70. (MAO Yanping, TAO Ying, SHEN Zheming, et al. Degradation mechanism of reactive brilliant red X-3B by Fenton process[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 32 (10): 67-70. (in Chinese))

[6] 林蔚,李晓生,何惠,等. 膨润土改性与印染废水脱色研究[J]. 齐齐哈尔大学学报:自然科学版,2010, 26 (3): 39-44. (LIN Wei, LI Xiaosheng, HE Hui, et al. The study of bentonite modification and decolorization for dyeing wastewater [J]. Journal of Qiqihar University: Natural Science Edition, 2010, 26 (3): 39-44. (in Chinese))

[7] 李昱昊,毛立群,张顺利,等. 活性艳红 X-3B 水溶液的光催化脱色及矿化过程研究[J]. 感光科学与光化学, 2004, 22 (5): 383-390. (LI Yuhao, MAO Liqun, ZHANG Shunli, et al. Studies on photocatalytic decoloration and degradation processes of reactive brilliant red X-3B aqueous solution [J]. Photographic Science and Photochemistry, 2004, 22 (5): 383-390. (in Chinese))

[8] 雷阳明,申哲民,余晴春,等. 酸性红 B 染料的阴极氧化降解机理研究[J]. 环境科学,2005,26 (5): 115-119. (LEI Yangming, SHEN Zhemin, YU Qingchun, et al. Degradation mechanism of acid red B by cathodic oxidation [J]. Environmental Science, 2005, 26 (5): 115-119. (in Chinese))

[9] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced Oxidation processes for organic contaminant destruction

based on the Fenton reaction and related chemistry [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36 (1): 1-84.

[10] 翟永清,丁士文,姚子华,等. CaO₂ 对可溶性染料废水的脱色处理[J]. 河北大学学报:自然科学版,2003, 23 (4): 381-384. (ZHAI Yongqing, DING Shiwen, YAO Zihua, et al. Decoloring treatment of water-soluble dye wastewater using CaO₂ [J]. Journal of Hebei University: Natural Science Edition, 2003, 23 (4): 381-384. (in Chinese))

[11] CHEN R, PIGNATELLO J J. Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds [J]. Environ Sci Technol, 1997, 31 (8): 2399-2406.

[12] 高剑,吴棱,梁诗景,等. 铁钛双金属共柱撑膨润土光催化-Fenton 降解苯酚[J]. 催化学报,2010,31 (3): 317-321. (GAO Jian, WU Leng, LIANG Shijing, et al. Photocatalysis-Fenton degradation of phenol over Fe-Ti pillared bentonite [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31 (3): 317-321. (in Chinese))

(收稿日期:2013 - 03 - 27 编辑:高渭文)

· 简讯 ·

2014 年我国将启动实施一批重大水利项目

为保障国家水安全,加强水利在经济社会发展中的基础性、战略性支撑作用,2014 年,我国将加快建设一批具有辐射带动作用的重大骨干水利工程,并积极推进深化改革,破解制约水利发展的体制机制障碍。

当前,我国防汛抗旱减灾和水资源配置体系尚不完善,经济转型升级、新型城镇化建设等对水利提出新要求。2014 年要在加快在建工程建设进度的同时,启动实施一批重大水利项目,建好“大动脉”。要大力推进引汉济渭、引江济淮、滇中引水等重大引调水及河湖水系连通工程前期工作,促进工程早开工,开展南水北调东、中线后续工程论证及西线前期工作。以西南地区为重点加快大中型水库建设。继续加强大江大河大湖治理,加快西江大藤峡、淮河出山店、黄河古贤等控制性枢纽工程前期工作,启动实施黑龙江、松花江、嫩江干流防洪工程建设,强化重要蓄滞洪区、重要海堤建设。

同时,要强化农村水利建设,解决好农田灌溉和农村用水“最后一公里”问题,疏通“毛细血管”。以大中型灌区改造为重点,以节水农业为途径,加快发展区域规模化高效节水灌溉。加快推进城镇供水管网向农村延伸和规模化供水,2014 年再解决 6 000 万农村人口饮水安全问题。

(本刊编辑部转摘自 <http://www.hwcc.gov.cn>)