

Preparation of Mesoporous Sulfur Modified Iron Oxide and Research for Dyestuff Wastewater Degradation

Chen Zhang, Zhihua Liu, Xinjun Feng, Yibin Guo

College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai
Email: 18633240310@163.com

Received: Feb. 2nd, 2019; accepted: Feb. 21st, 2019; published: Feb. 28th, 2019

Abstract

As one of the important industrial enterprises discharge water, dyestuff wastewater can usually lower the capacity of the water and owns high biological toxicity with serious mutagenesis, carcinogenesis and teratogenesis effect. In this research, a new type of mesoporous iron oxide catalyst was prepared by coprecipitation, and used to degrade of methylene blue which achieved efficient effect. The structure and appearance of the material were characterized by means of XRD, SEM and TEM, and the results showed that the material was modified by sulfur successfully. In the best proportion of catalyst and hydrogen peroxide experiments, it was found that under 0.06 g catalyst and 0.6 mL hydrogen peroxide condition, 80 mg/L methylene blue solution can be 99% degraded. The experimental results showed that the synthesis of mesoporous sulfur modified iron oxide could be as a promising catalyst material to catalyze hydrogen peroxide efficiently to generate hydroxyl free radicals for the degradation of dye molecules.

Keywords

Mesoporous Ferric Oxide, Sulfur Modification, Methylene Blue, Catalysis, Degradation

介孔硫改性氧化铁的制备及其对染料废水降解的研究

张 晨, 刘智华, 冯新军, 郭毅斌

上海工程技术大学, 化学化工学院, 上海
Email: 18633240310@163.com

收稿日期: 2019年2月2日; 录用日期: 2019年2月21日; 发布日期: 2019年2月28日

文章引用: 张晨, 刘智华, 冯新军, 郭毅斌. 介孔硫改性氧化铁的制备及其对染料废水降解的研究[J]. 环境保护前沿, 2019, 9(1): 85-90. DOI: 10.12677/aep.2019.91014

摘要

目前染料废水作为我国染料工业企业排放污水中一种重要水体,通常能降低水体的透明度,并且生物毒性较大,伴随着严重的“三致”作用。本研究利用共沉淀法制备一种新型介孔氧化铁催化剂,实现了其对人工模拟染料废水-亚甲基蓝的高效降解。利用XRD、SEM及TEM等仪器对该材料的结构及外貌形态进行了表征,结果表明该材料成功的实现了硫改性。在催化剂与过氧化氢的最佳比例实验中发现0.06 g的催化剂和0.6 mL的过氧化氢的作用下,能在10 min时将浓度为80 mg/L的亚甲基蓝99%降解。上述实验表明,合成的介孔硫改性氧化铁可以很好的催化过氧化氢生成羟基自由基,进而有效的降解染料分子,是一种很有前景的催化剂材料。

关键词

介孔氧化铁, 硫改性, 亚甲基蓝, 催化, 降解

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

众所周知,在工农业的生产过程中会产生许多生物难以降解的有机污染物。我国作为纺织大国,随着纺织与染料行业的高速发展,染料废水也成为了造成水环境污染主要来源之一[1]。我国目前每年会产生九十万吨的染料,占全球质量的60%,而这些染料的10%~20%会残留在所用的水中,然后随着废水排放到环境中造成污染[2]。但它们在环境中存留时间长、危害大、生化性差,又由于色度高会吸收光线不利于水生植物光合作用,常规的处理方法都不能对其有效去除。所以寻找高效经济的处理技术来处理这类废水是必要的。高级氧化处理工艺具有氧化效果好、无二次污染的优点,因此常用来处理高浓度有机废水。芬顿法是采用羟基自由基氧化降解有机污染物质[3]。

在传统的Fenton工艺中,芬顿试剂是由 H_2O_2 和 Fe^{2+} 混合得到的一种强氧化剂,对染料溶液处理效果明显,但 Fe^{2+} 在空气中易被氧化,不易被保存并且过程中会产生大量的铁泥[4][5]。通常采用含铁盐作为催化剂来激活 H_2O_2 。尽管这些均相Fenton反应过程简单有效,但它们仍然存在所需运行pH值低(通常为3~4)和催化剂难分离的问题,并且产生了氢氧化物污泥。

为了解决这些问题,我们采用介孔氧化铁作为催化剂改进均相芬顿从而形成非均相芬顿技术。非均相芬顿技术以固相催化剂来促进 H_2O_2 分解产生具有强氧化性的羟基自由基,保持了传统芬顿的强氧化特性,并且无需调节pH值,而且可以降低废水处理的成本,属于氧化法的一种。本课题采用一种介孔铁基材料,制备出一种对染料工业废水具有高效降解作用的催化剂,无需调节pH,在保持该材料高效催化降解性能的基础上,尽可能降低染料工业企业的污水处理成本[6][7]。

2. 实验内容

2.1. 实验药品

过氧化氢(H_2O_2 , $\geq 30\%$)产于国药集团化学试剂有限公司。硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, AR, 99%)产于杭州高精精细化工有限公司。硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, AR, 99%)产于上海凌峰化学试剂有限公司。草酸

($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$, AR, 99%)产于杭州高精精细化工有限公司。

2.2. 实验过程

介孔氧化铁材料的合成

采用无模板合成法(Template-free method), 结合水热法原理, 将硫酸亚铁与硫代硫酸钠溶解于去离子水中。在一定的压力和温度的情况下, 将该溶液滴加至草酸溶液中, 并通过冰浴降温方法使其降温后干燥, 经过高温煅烧, 制得所需铁基催化材料。

将 0.02 mol 草酸加入 50 mL 水中, 并用数显恒温水浴锅加热到 50 摄氏度。然后将 0.01 mol 硫代硫酸钠和 0.02 mol 硫酸亚铁一起加入到 50 mL 水中。在搅拌的情况下滴加加入到 50 摄氏度的草酸溶液中, 充分搅拌后冰水降温, 再用循环水式真空泵抽滤, 用水淋洗固体, 再将固体放入到真空干燥箱中, 70 摄氏度真空干燥。将所得固体放入到马弗炉中加热 300 摄氏度灼烧, 灼烧后将所得固体研磨后备用。

3. 实验结果与讨论

3.1. 特征分析

图 1 为介孔硫改性氧化铁的 SEM、TEM 及 XRD 的图谱。其中, SEM 介孔氧化铁样品呈无定形态, 粒径约为 60~80 nm, 分散性较好。TEM 粒子具有丰富的空隙和裂缝, 以及较大的表面积, 表面较平滑。颗粒团聚造成介孔。

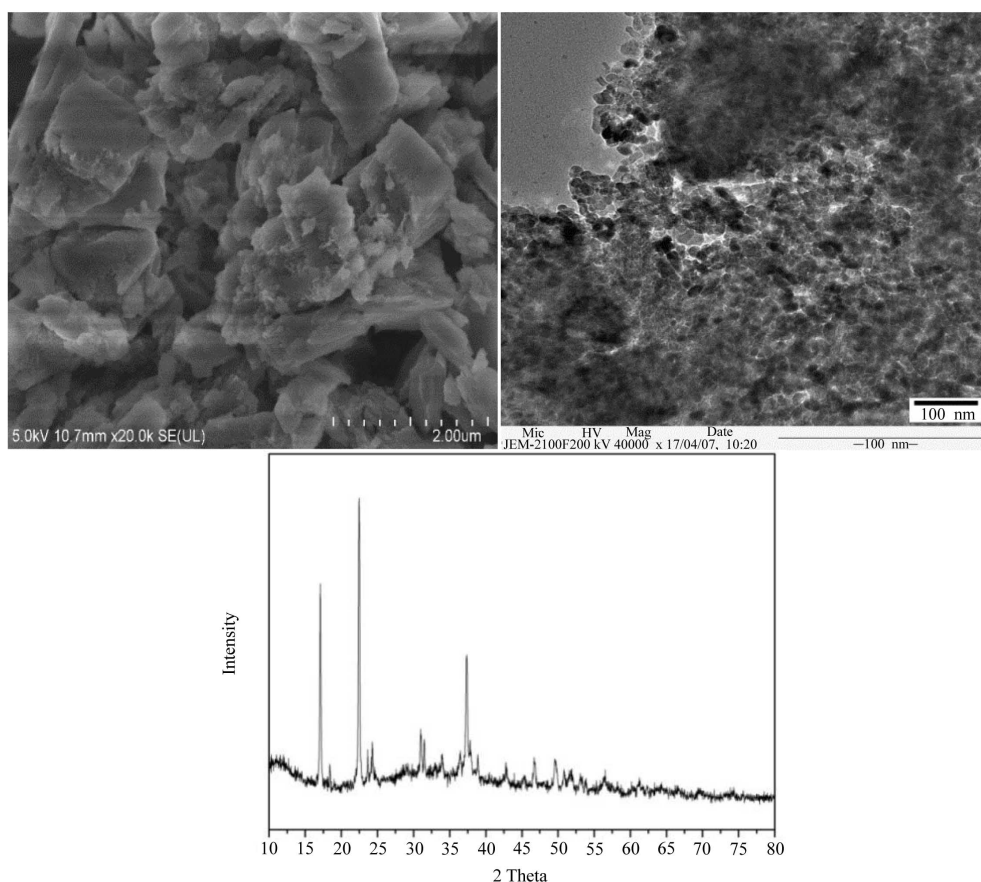


Figure 1. SEM, TEM and XRD spectrograms of samples
图 1. 样品的 SEM、TEM 及 XRD 图谱

3.2. 过氧化氢投加量的影响

图 2 展示了在催化剂投加量为 0.06 g, 室温的条件下, 改变过氧化氢的投加量, 研究过氧化氢投加量对 80 mg/L 亚甲基蓝染料废水的降解效果影响。

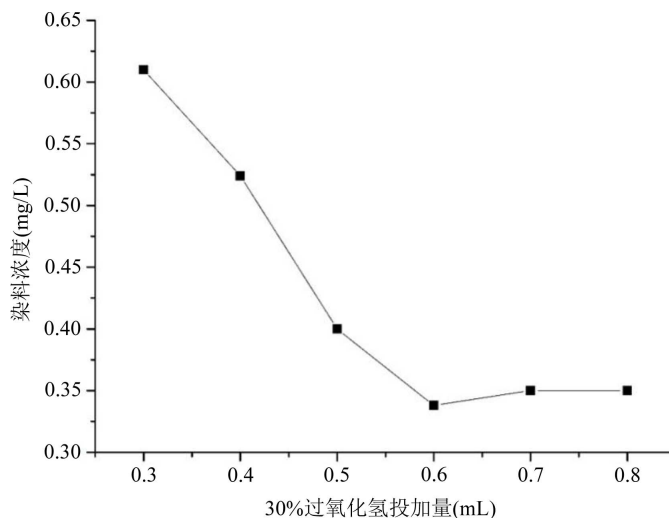
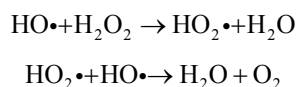


Figure 2. The effect of H₂O₂ dosage on the degradation
图 2. 过氧化氢投加量对降解效果的影响

过氧化氢的投加量从 0.4 mL 到 0.6 mL 时, 处理效果更好, 但是当过氧化氢投加量超过 0.6 mL 时, 处理后亚甲基蓝溶液浓度反而升高, 这是因为过量的过氧化氢, 会因自身副反应, 消除一部分羟基自由基和过氧化氢自身, 反应方程如下:



这些副反应让过氧化氢产生无效的分解, 因此导致对亚甲基蓝的降解效果变差。根据图 2 所示, 可以确定过氧化氢的最佳投加量为 0.6 mL。

3.3. 催化剂投加量的影响

图 3 为在 30%过氧化氢投加量为 0.6 mL 的条件下, 改变催化剂介孔氧化铁的投加量, 对 80 mg/L 的亚甲基蓝溶液的催化降解效果的影响。

在降解过程中, 不添加催化剂, 仅加入 30%过氧化氢溶液反应 1 h, 只有少量的染料分子被降解, 这意味着过氧化氢在常温常压下分解速率十分缓慢。加入催化剂介孔硫改性氧化铁后, 去除率可达到 99.00%, 且随着催化剂的投加量增多, 染料的降解效果越好, 因此可以证明催化剂的加入可以明显提高过氧化氢的分解速率, 提高氧化效率。当催化剂的投加量达到 0.06 g 时, 反应后的亚甲基蓝浓度达到最低仅为 0.19 mg/L, 若继续增加催化剂的投加量, 亚甲基蓝的浓度降低的量并不明显, 反倒少量升高。综合考虑下, 0.06 g 为最佳催化剂投加量, 即可节约成本, 也可以达到最佳处理效果。

3.4. 反应时间的影响

图 4 为在催化剂的投加量为 0.06 g, 过氧化氢投加量为 0.6 mL 的情况下, 不同的反应时间对浓度 80 mg/L 亚甲基蓝的影响。

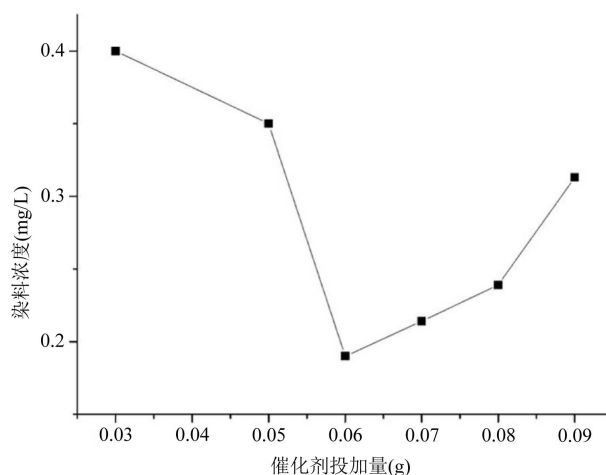


Figure 3. The effect of catalyst dosage on the degradation
图 3. 催化剂投加量对降解效果的影响

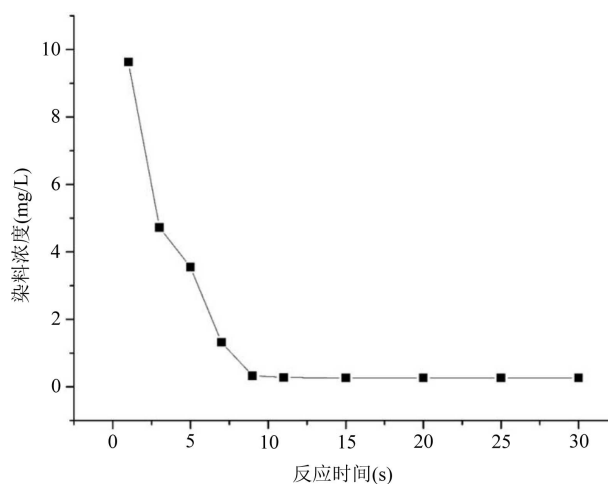


Figure 4. The effect of the reaction time on the degradation
图 4. 反应时间对降解效果的影响

由图 4 可知, 过氧化氢在不加催化剂的情况下, 对亚甲基蓝的降解过程十分缓慢, 反应进行到 5 min 时, 对亚甲基蓝的去除率, 仅可达到 17.09%, 这表示在不添加催化剂的情况下, 过氧化氢自然分解产生的羟基自由基十分稀少, 催化剂介孔氧化铁吸附的亚甲基蓝的量也很少, 最佳情况也仅仅只能吸附 25.22% 的亚甲基蓝。而投加催化剂可以很快速的分解过氧化氢, 使过氧化氢快速的生成大量的羟基自由基, 从而氧化降解掉亚甲基蓝, 反应在 30 min 时去除率就可以达到 99.90%。

结果表明, 此铁基催化剂对染料的降解效果非常好, 且催化剂最适量为 0.06 g, 过氧化氢投加量为 0.6 mL, 并且最佳反应时间到 12 min。

4. 结论

该实验利用 XRD、SEM 及 TEM 等仪器表征了该材料的结构及外貌形态, 表明该材料成功地制备出介孔结构。在催化剂与过氧化氢的最佳比例实验中, 发现在 0.06 g 催化剂和 0.6 mL 的过氧化氢的共同作用下, 在 10 min 时能将 80 mg/L 的亚甲基蓝废水基本完全降解, 降解率为 99.00%, 上述实验表明, 合成的介孔硫改性氧化铁可以很好的催化过氧化氢生成羟基自由基, 进而有效的降解染料分子。

致 谢

感谢学校基金和项目的支持，感谢导师及所有帮助过我们实验的老师学长们！

参考文献

- [1] 袁海源. 纺织染整废水的再生利用研究与回用水水质标准的制定[D]: [硕士学位论文]. 上海: 东华大学, 2008.
- [2] 伍家卫, 陈淑芬, 甘黎明, 等. 电芬顿氧化法处理染料废水的研究进展[J]. 毛纺科技, 2015, 43(11): 35-38.
- [3] 张建昆, 赵昌爽. 芬顿氧化技术在废水处理中的进展研究[J]. 环境科学与管理, 2014, 39(5): 83-87.
- [4] 王利平, 蔡华, 陈毅忠, 等. Fenton 试剂深度处理印染废水的研究[J]. 中国给水排水, 2010(7): 90-92.
- [5] 史红香, 胡晓敏. Fenton 试剂氧化处理印染废水的实验研究[J]. 辽宁化工, 2006(4): 203-210.
- [6] Lee, J.-M., Kim, J.-H., Chang, Y.-Y., *et al.* (2009) Steel Dust Catalysis for Fenton-Like Oxidation of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins. *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 222-230. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.081>
- [7] Zhu, J.Y., Shen, J.M., Chen, Z.L., *et al.* (2012) Removal of Para-Chloronitrobenzene in Water by FeOOH/H₂O₂. *CIEESC Journal*, **63**, 272-278.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2164-5485, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: aep@hanspub.org