

# 微波改性沸石 类芬顿技术的脱色效果

张瑛洁<sup>1</sup>, 马 军<sup>1</sup>, 柳旭升<sup>1</sup>, 宋 磊<sup>2</sup>, 赵 吉<sup>1</sup>, 吴培瑛<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090 2 东北电力大学  
化学工程学院, 吉林 吉林 132012)

**摘要:** 采用微波法对天然沸石进行改性并负载铁, 制备了改性沸石负载铁催化剂, 在  $H_2O_2$  存在的条件下考察了微波改性沸石 类芬顿技术对水中孔雀石绿 (MG) 的脱色效果。结果表明, 微波改性沸石的载铁量比未改性的和浸煮法改性的分别提高了 37% 和 9%, 对 MG 的脱色率分别提高了 32% 和 13%; 随着温度的升高, 对 MG 的脱色效果增强; 当过氧化氢浓度为 40 mmol/L 时, 对 MG 的脱色效果最好; 羟基自由基是 MG 脱色反应的主要氧化活性物种; 催化剂在高温 (70 °C) 下使用时会有少量铁溶出, 但再生后处理效果即可得到恢复。

**关键词:** 微波改性沸石; 铁; 过氧化氢; 类芬顿; 孔雀石绿; 脱色

**中图分类号:** X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2009)13-0083-03

## Decolorization Effect of Zeolite Modified by Microwave and Fenton-like Technology

ZHANG Ying-jie, MA Jun, LIU Xu-sheng, SONG Lei, ZHAO Ji, WU Pei-ying

(1. School of Municipal and Environmental Engineering Harbin Institute of Technology Harbin 150090 China 2 School of Chemical Engineering Northeast Dianli University Jilin 132012 China)

**Abstract** The natural zeolite was modified by microwave and Fe(III) was loaded to prepare a modified zeolite catalyst. The decolorization effect of malachite green (MG) by zeolite modified by microwave and Fenton-like technology in the presence of  $H_2O_2$  was investigated. The results show that the Fe(III) loading on the zeolite modified by microwave rises by 37% and 9%, the decolorization rate of MG rises by 32% and 13% respectively in comparison with that of natural zeolite and that of natural zeolite modified by boiled  $Na_2SO_4$  solution. The decolorization rate of MG is increased with the increase of temperature. The optimal decolorization rate of MG is achieved at the concentration of  $H_2O_2$  40 mmol/L. The hydroxyl radical is the reactive intermediate in this system. Small parts of iron on the zeolite will dissolve when the catalysts are used at high temperature (70 °C), but the catalytic ability can be recovered by the regeneration.

**Key words:** zeolite modified by microwave; Fe;  $H_2O_2$ ; Fenton-like; malachite green; decolorization

印染废水因其成分复杂、污染物浓度高、色度大、毒性强、可生化性差等特点, 一直是工业废水处理

基金项目: 教育部科技创新重大项目培育基金资助项目 (705013); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (2002AA601140)

理的难点。目前,已有文献报道利用离子交换树脂(膜)负载铁(或铁络合物)的多相类芬顿氧化技术处理染料废水<sup>[1,2]</sup>,但在长期使用过程中,树脂会因其机械强度的下降而发生破碎。沸石是一种无机聚合物,由于具有价格低廉、吸附和离子交换性能好等优点,沸石负载铁或铁络合物的多相类芬顿氧化技术引起了研究者的广泛关注<sup>[3]</sup>。但由于天然沸石的内部孔道狭小,对铁的交换容量低,为提高铁的负载量,需对沸石进行改性处理。目前通常采用回流浸煮法对沸石进行改性,但该方法耗时、耗能。为此,笔者探讨了微波改性沸石负载铁的方法,并考察了微波改性沸石类芬顿技术对孔雀石绿(MG)的脱色效能及稳定性。

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

所用天然斜发沸石来自辽宁北票,呈浅绿色,密度为  $0.9 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ ,主要化学成分包括  $\text{SiO}_2$  (66.45%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (12.30%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1.49%),  $\text{TiO}_2$  (0.19%),  $\text{CaO}$  (3.97%),  $\text{MgO}$  (0.92%),  $\text{K}_2\text{O}$  (1.54%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (1.02%)。沸石经破碎后研磨筛分,取粒径为 20~40 目的用于试验。

试剂:草酸钛钾(二水)、孔雀石绿(草酸盐)、30%的过氧化氢、草酸钠、硝酸铁、无水硫酸钠,均为分析纯;MG溶液用蒸馏水配制。

仪器:酸度计、全谱直读等离子发射光谱仪(ICP)、双光束紫外可见分光光度计、变功率微波炉、电子恒温水浴锅、电子顺磁共振波谱仪(EPR)。

### 1.2 改性沸石负载铁催化剂的制备

分别采用微波法和浸煮法对沸石进行改性。①微波法改性:称取 2.00 g 沸石放入 100 mL 的锥形瓶中,加入 50 mL 不同浓度的硫酸钠溶液,然后放入变功率微波炉内于 89 W 下加热一段时间,取出冷却至室温,用去离子水洗涤多次后于室温下晾干。②浸煮法改性:称取 2.00 g 沸石放入 100 mL 的磨口锥形瓶中,加入 50 mL 不同浓度的硫酸钠溶液,装水冷凝管放在电炉上加热 2 h 后,取出沸石冷却至室温,用去离子水洗涤多次后于室温下晾干。

将干燥的改性沸石放入 100 mL 的锥形瓶中,加入 50 mL 浓度为 1 mol/L 的硝酸铁溶液,放入振荡器中于 120 r/min 和室温下离子交换 24 h 后取出,用蒸馏水洗涤多次后于室温下干燥,即得到改性沸石负载铁催化剂。

## 1.3 试验方法

向装有催化剂的锥形瓶中加入 30 mL 一定浓度的 MG 溶液,放入一定温度的电子恒温水浴锅中,然后加入 1 mL 一定浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液,开始反应并计时,每间隔一段时间取样 1 mL 分析对 MG 的脱色效果和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解情况。

MG 浓度用紫外可见分光光度计测定; $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度采用钛盐分光光度法测定<sup>[4]</sup>;铁离子浓度用等离子发射光谱仪测定;羟基自由基用电子顺磁共振波谱仪测定,自由基捕获剂为 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMFO)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同改性方法的比较

取不同改性方法下制得的改性沸石负载铁催化剂各 0.25 g 在反应温度为 70 °C、 $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 40 mmol/L 的条件下,处理 30 mL 0.1 mmol/L 的 MG 溶液,反应时间为 20 min。结果表明,对于微波改性法,在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液为 0.5 mol/L 微波加热时间为 15 min 的条件下制得的改性沸石负载铁催化剂对 MG 的脱色效果最好,为 76%;对于浸煮改性法,在饱和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中浸煮 2 h 时制得的改性沸石负载铁催化剂对 MG 的脱色效果最好;微波改性沸石负载铁催化剂(最优条件下制得,下同)对 MG 的脱色率比浸煮改性沸石负载铁催化剂(最优条件下制得,下同)的提高了 32%,比未改性的提高了 13%。另外发现,微波改性沸石负载铁催化剂对过氧化氢的分解效果最好,对过氧化氢的分解率比浸煮法的提高了 12%,比未改性的提高了 20%。

用 25 mL 3 mol/L 的 HCl 溶液浸渍 0.1 g 的催化剂 72 h 后,用 ICP 测定不同改性方法下铁的负载量。结果表明,微波改性沸石的载铁量为 0.906%,浸煮改性沸石的载铁量为 0.833%,天然沸石的载铁量为 0.659%。由此可知,微波改性大大提高了沸石对铁的负载量,比改性前的提高了 37%,比浸煮改性法的提高了 9%。

### 2.2 微波改性沸石负载铁处理 MG 的影响因素

#### 2.2.1 温度

采用 0.25 g 微波改性沸石负载铁催化剂处理 30 mL 0.1 mmol/L 的 MG 溶液,在不加过氧化氢溶液和加入 40 mmol/L 过氧化氢溶液两种条件下,考察不同温度对催化剂处理 MG 溶液的影响,结果如图 1 所示。

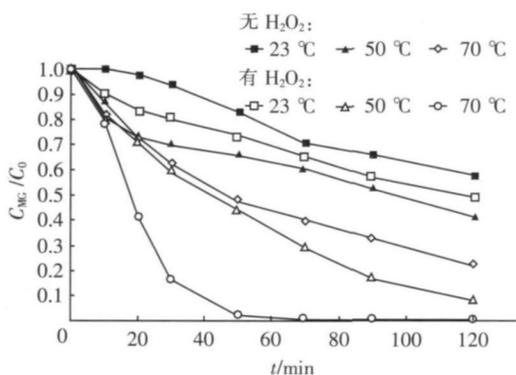


图1 温度对MG处理效果的影响

Fig. 1 Effect of temperature on removal of MG

由图1可以看出,在不加过氧化氢溶液的条件下,在不同温度下催化剂对MG均有吸附作用,且随温度的升高则对MG的吸附脱色率逐渐增大,这可能是由于高温使MG在催化剂表面发生了聚合,从而使吸附增强。具体表现为沸石表面变成深蓝色,与未吸附前的浅绿色有明显区别。在加入过氧化氢溶液的条件下,随着温度的升高,对MG的脱色效果明显提高,且催化剂表面仍保持未吸附前的浅绿色。这说明被吸附的MG已经被氧化降解,且氧化效果明显,当温度为70 °C时,反应50 min后MG就基本被完全氧化。

### 2.2.2 过氧化氢浓度

采用0.25 g微波改性沸石负载铁催化剂处理30 mL 0.1 mmol/L的MG溶液,在反应温度为70 °C的条件下考察了不同过氧化氢浓度对MG脱色效果的影响。结果表明,在一定的浓度范围内,过氧化氢的初始浓度越高,则对MG的脱色速率越快;当过氧化氢浓度>40 mmol/L时,脱色速率反而减小。这可能是由于过量的过氧化氢会捕获反应中的羟基自由基,从而使脱色速率下降。由此确定,当过氧化氢浓度为40 mmol/L时,对MG的脱色效果最好。

### 2.3 羟基自由基的检测

为了进一步验证反应中的氧化活性物种,用电子顺磁共振波谱仪对体系中的 $\cdot\text{OH}$ 进行了直接表征。结果表明,体系中存在非常明显的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 特征峰,说明体系中存在 $\cdot\text{OH}$ 。

### 2.4 催化剂的稳定性

采用0.25 g微波改性沸石负载铁催化剂处理30 mL 0.1 mmol/L的MG溶液,在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度为40

mmol/L,反应温度为70 °C的条件下,考察了催化剂的重复使用次数对MG处理效果的影响。结果表明,随着重复使用次数的增加,对MG的脱色率逐渐下降。原因是在高温条件(70 °C)下,负载的铁会出现溶出现象。反应温度降低则负载的铁的溶出率也下降。重新负载铁后,催化剂的催化活性又得到恢复。

### 3 结论

① 微波改性沸石的载铁量比未改性的和浸煮法改性的分别提高了37%和9%,对MG溶液的脱色率分别提高了32%和13%。最佳微波改性条件为:用0.5 mol/L的 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液微波改性15 min。

② 采用静态试验得到微波改性沸石负载铁催化剂处理MG溶液的最优条件:MG溶液为0.1 mmol/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液为40 mmol/L,反应温度为70 °C,催化剂为0.25 g。随着温度的升高,催化剂对MG溶液的脱色效果增强;过氧化氢浓度为40 mmol/L时,对MG溶液的脱色效果最好。EPR检测结果表明羟基自由基是MG脱色反应的主要氧化活性物种。催化剂在高温(70 °C)下使用时会有少量铁溶出,但再生后处理效果即可得到恢复。

### 参考文献:

- [1] 高冠道,陈金龙,费正皓,等. 超高交联树脂催化剂对水溶液中孔雀绿的催化降解研究[J]. 高分子学报, 2006(1): 113-117.
- [2] Parra S, Nádortchenko V, Albers P, et al. Discoloration of azo dyes at biocompatible pH-values through an Fe-histidine complex immobilized on nafion via Fenton-like processes[J]. J Phys Chem B 2004 108(14): 4439-4448.
- [3] Kusic H, Koprivanac N, Selanec J. Fe-exchanged zeolite as the effective heterogeneous Fenton-type catalyst for the organic pollutant mineralization: UV irradiation assistance[J]. Chemosphere 2006 65(1): 65-73.
- [4] 张瑛洁,马军,张亮,等. 钛盐分光光度法测定酸性染料体系中的过氧化氢[J]. 工业水处理, 2008, 28(11): 72-74.

电话: 13159663815

E-mail: zhangyingjie163@163.com

收稿日期: 2009-02-16