

Fe-Beta 分子筛类 Fenton 降解罗丹明 B 染料废水

司慧萍¹, 张思权¹, 朱浩², 沈峥¹

(1. 同济大学 新农村发展研究院, 上海 200092; 2. 中国农村技术开发中心, 北京 100045)

摘要: 考察了类 Fenton 体系中初始 pH 值、H₂O₂ 投加量、Fe-Beta 分子筛投加量、温度、无机盐离子浓度等因素对罗丹明 B 溶液脱色率的影响, 并对 Fe-Beta 分子筛的回用进行研究。结果表明, 对 100 mL 的 100 mg·L⁻¹ 罗丹明 B 溶液, 初始 pH 值为 3.0, H₂O₂ 投加量为 0.4 mL, Fe-Beta 分子筛投加量为 30 mg, 在 70 °C 下反应 2 h 后罗丹明 B 溶液的脱色率可达 95%; Fe-Beta 分子筛经 5 次回用后罗丹明 B 溶液脱色率仍维持在 80% 以上。最后用实际染料废水进行了验证。对 30 mL 原水, H₂O₂ 投加量为 10% (体积比), Fe-Beta 分子筛投加量为 80 mg, 200 °C 下反应 2 h 后罗丹明 B 溶液脱色率可达 96%。

关键词: 罗丹明 B; 染料废水; Fe-Beta 分子筛; 类 Fenton 降解

中图分类号: X703

文献标志码: A

Fenton-like Degradation of Rhodamine B Dyeing Wastewater with Fe-Beta Zeolite

SI Huiping¹, ZHANG Siqian¹, ZHU Hao², SHEN Zheng¹

(1. Institute of New Rural Development, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Chinese Center of Rural Technology Development, Beijing 100045, China)

Abstract: The effects of initial pH, H₂O₂ dosage, Fe-Beta zeolite dosage, temperature and inorganic salt ion concentration on the decolorization rate of Rhodamine B solution in Fenton-like system and the reuse of the Fe-Beta zeolite were discussed. The results show that for the degradation of 100 mL of 100 mg·L⁻¹ Rhodamine B solution, with the initial pH 3.0, H₂O₂ dosage 0.4 mL and Fe-Beta zeolite dosage 30 mg, after 2 h reaction at 70 °C, the degradation rate can reach 95%. The recycling rate was high as the degradation rate remained above 80% after 5 times of reuse. Finally, the catalytic degradation of actual dyeing wastewater was investigated. For 30 mL original solution, with H₂O₂ dosage 10% (volume ratio) and Fe-

Beta zeolite dosage 80 mg, after 2 h reaction at 200 °C, the decolorization rate can reach 96%.

Key words: Rhodamine B; dyeing wastewater; Fe-Beta zeolite; Fenton-like degradation

Fenton 法是染料废水降解工艺中应用最广泛的一种高级氧化技术 (AOPs)。由于体系中 Fe²⁺ 和 H₂O₂ 能在酸性条件下生成具有强氧化性的羟基自由基 (·OH), 因此可以有效降解染料废水中成分复杂的有机污染物^[1-2]。传统 Fenton 法受限于狭窄的 pH 值范围, 需要消耗大量 H₂O₂ 以产生 ·OH, 由此生成的大量含铁污泥可能产生二次污染^[3]。研究表明, 利用固体催化剂代替 Fe²⁺/Fe³⁺ 催化 H₂O₂ 而产生 ·OH, 可以有效解决上述 Fenton 法存在的问题, 减少设备的腐蚀并实现催化剂的重复利用, 因此这种非均相类 Fenton 技术成为了研究热点^[4]。

非均相类 Fenton 反应过程中, 由于在催化剂的表面存在固-液两相传质, 因此选取比表面积大且化学性质稳定的催化剂能显著提高催化效果^[5-6]。Beta 分子筛作为一种常见的非均相催化材料, 因其具有独特的三维十二元环孔道结构, 使其具备了酸催化特性及结构选择性。催化裂化催化剂中加入少量 Beta 分子筛或改性 Beta 分子筛, 可以显著提高催化剂的水热稳定性以及抗积炭及耐磨等特性^[7-9]。在 Beta 分子筛的改性方面, Wolf 等^[10] 以固态离子交换方式制备 Sn-Beta 分子筛, 合成时间短, 操作简易, 随后又通过类似的方法合成了 Ti-Beta 和 Zr-Beta 分子筛。孙宝盛^[11] 通过液相离子交换法和浸渍法制备出 Fe-Beta 分子筛, 用来催化分解一氧化二氮 (N₂O)。刘海燕^[12] 利用过渡金属 (Fe、Cu) 改性 Beta 分子筛, 使其具有良好的选择性催化还原 (SCR) 反应活性与抗水热老化性能。朱永军^[13] 以无模板剂法

收稿日期: 2019-06-03

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFD1100503); 国家自然科学基金 (21676205, 21978224)

第一作者: 司慧萍 (1974—), 女, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为设施农业环境。E-mail: sihuiping@tongji.edu.cn

通信作者: 沈 峥 (1978—), 男, 研究员, 工学博士, 主要研究方向为废水资源化。E-mail: shenzheng@tongji.edu.cn



论文
拓展
介绍

合成的Beta分子筛(物质的量之比 $n_{Si}:n_{Al}=9$)作为载体,通过无水条件下铁改性,构建了具有优异低温 NH_3 -SCR脱硝性能的Fe-Beta-9催化剂。Wu等^[14]通过酸预处理使Beta分子筛微孔孔道扩大,采用液相离子交换法负载金属铁得到Fe-Beta分子筛,以Fe负载量增加来提高分子筛催化消除 N_2O 的活性。基于以上研究,合成了基于Beta分子筛载体的 Fe^{2+}/Fe^{3+} 型催化剂(Fe-Beta),并探讨其在类Fenton体系中对罗丹明B的催化性能与反应机理,最后用实际染料废水进行了验证。

1 实验部分

1.1 实验试剂及装置

实验使用的过氧化氢(质量分数30%, H_2O_2)、乙酸亚铁($C_4H_6FeO_4$)、罗丹明B($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$)、盐酸(质量分数37%, HCl)、氢氧化钠($NaOH$)由上海国药集团化学试剂有限公司提供;Beta分子筛($n_{Si}:n_{Al}=25$)由南开大学催化剂厂提供;pH计型号为PHSJ-4A,上海雷磁仪器有限公司生产;紫外可见分光光度计型号为UV2600,上海一恒科学仪器有限公司生产;实验用水为去离子水。

实验染料废水取自河北武强县某染料工厂的废水,水样指标如表1所示。

表1 染料厂废水样品指标

Tab.1 Indicators of wastewater samples from dye factories

pH值	化学需氧量 COD/($mg \cdot L^{-1}$)	总有机碳 TOC	色度	总氮 TN
1.23	17 271	7 160	625 000	685

1.2 实验方法

1.2.1 Fe-Beta分子筛的制备

将Beta分子筛置于盛有浓硝酸的三口圆底烧瓶(1 g Beta分子筛投加浓硝酸20 mL),烧瓶置于80℃油浴锅中,以200 $r \cdot min^{-1}$ 搅拌速率冷凝回流脱铝20 h。将脱铝后的固液混合物通过高速离心机分离(3 000 $r \cdot min^{-1}$, 20 min),再将用去离子水多次洗涤离心后的固体组分清洗至pH显中性,最后将清洗后的固体在150℃下烘干,获得脱铝Beta分子筛(记为deAl-Beta分子筛)^[15]。以deAl-Beta分子筛为载体,采用固体离子交换法^[10],按Fe负载量为10%(质量分数)将乙酸亚铁与deAl-Beta分子筛混合后于研钵中研磨30 min,研磨后的样品在管式炉中于550℃条件下焙烧6 h后自然冷却至室温,经过300目筛网筛

分,制成Fe-Beta分子筛。

1.2.2 Fe-Beta分子筛的表征

采用X射线衍射仪(XRD)来表征样品晶相结构,辐射源为Cu靶,仪器扫描速率为 $2^\circ \cdot min^{-1}$,扫描角度为 $10^\circ \sim 70^\circ$ 。材料样品显微结构采用Philips XL 30型Philips XL 30扫描电子显微镜(SEM)表征。催化剂比表面积通过氮气吸附/脱附仪(Micromeritics ASAP 2020)测试。催化剂测试前在300℃、氮气流条件下脱气过夜。比表面积通过比表面积计算获得^[16]。

1.2.3 Fe-Beta分子筛在类Fenton体系中的催化实验

Fe-Beta分子筛与 H_2O_2 可构成非均相的类Fenton体系,通过降解罗丹明B来考察Fe-Beta分子筛的催化降解性能。在70℃下,取100 $mg \cdot L^{-1}$ 的罗丹明B溶液100 mL于锥形瓶中,用盐酸或氢氧化钠调节初始pH值,加入一定量的 H_2O_2 和Fe-Beta分子筛后开始搅拌并计时,在一定时间间隔下取样,用紫外可见分光光度计在波长 $\lambda=552$ nm下测定溶液的吸光度,直至溶液接近无色,即认为反应结束。所有实验数据均基于3次实验的平均值,所有实验的相对误差始终小于10%。根据罗丹明B标准曲线来换算浓度 c ,剩余色素率和脱色率计算式如下所示:

$$\omega = \frac{c}{c_0} \times 100\%$$

$$\psi = 1 - \omega = \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \times 100\%$$

式中: c_0 为初始浓度; c 为反应测得浓度。

1.2.4 实际染料废水降解体系

根据国标法测出原水色度,并将原水分别稀释250、500、1 000倍后取样,然后进行全波长扫描。各取30 mL原水分别置于50 mL反应釜中,为减少实验误差,每组设置1个平行样。考虑到实际染料废水的COD很高,实际罗丹明B浓度远高于模拟废水浓度,为提高反应速率,选择反应温度为200℃,反应时间为2 h。加入不同体积的 H_2O_2 ,考虑铁离子浓度不宜过高,Fe-Beta分子筛可加80 mg。反应后离心,取上清液,并采用紫外可见分光光度计对反应溶液进行全波长扫描,扫描波长范围为200~800 nm。溶液组分分析采用Finnigan Voyager-EI 70eV气相色谱(GC)/质谱(MS)联用仪,色谱柱为HP-Wax石英毛细管色谱柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm),以氦气为载气,体积流量为1 mL $\cdot min^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD分析

利用XRD分别对Beta、deAl-Beta、10%负载量Fe-Beta(记10%Fe-Beta)和20%负载量Fe-Beta(记20%Fe-Beta)分子筛进行晶型分析。XRD图谱如图1所示。

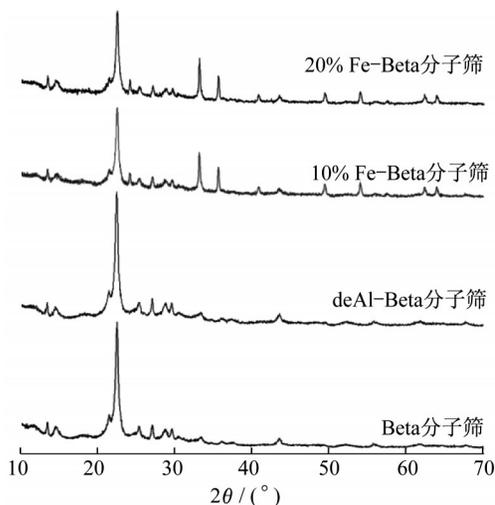


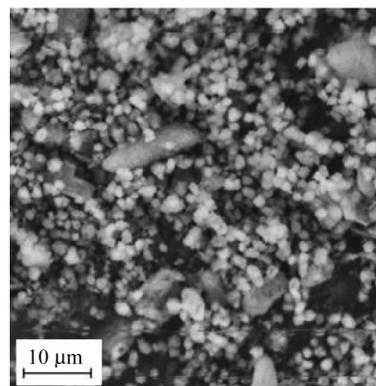
图1 XRD图谱
Fig.1 XRD spectra

由图1可知,4种Beta分子筛的主峰位置明显且统一,在 22.4° 左右,可判断为Beta分子筛的特征衍射峰。该特征衍射峰的出现说明水热老化过程没有破坏样品结构,并且使样品结晶度增强,Beta分子筛具有很好的水热稳定性。负载Fe之后Beta分子筛的峰比负载前的峰低,这表明负载Fe的Beta分子筛孔道受到了一定程度的阻塞。图1中Fe-Beta分子筛的 FeO_x 峰明显,主要在 33.1° 和 35.9° ^[17]左右,说明Fe在Beta分子筛中以离子形态存在,或者生成的 FeO_x 弥散分布于分子筛表面,未达到检测限($<3\text{ nm}$)。比较图1中10% Fe-Beta与20% Fe-Beta分子筛的衍射峰,位置基本一致且峰高相近,但随着负载量增加,合成的催化剂颜色加深,表明 Fe_2O_3 增多。在负载量比较的预实验中,初始pH值为3.0,初始罗丹明B质量浓度为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Fe-Beta分子筛投加量为30 mg, H_2O_2 投加量为0.4 mL,反应温度为 70°C ,反应时间为2 h,对Fe负载量在0、5%、10%、15%、20%下罗丹明B溶液脱色率进行了探究。Fe负载量5%时脱色率为65%,Fe负载量10%时脱色率达到95%,而10%之后更高的Fe负载量,实际催化效果增加并不明显,因此综合考虑成

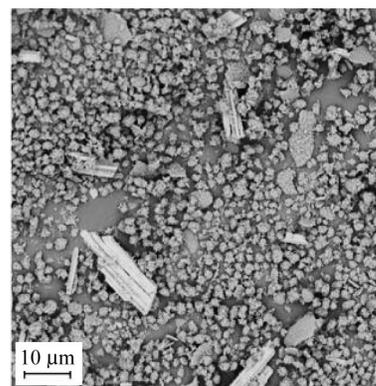
本与脱色效果,选择Fe负载量10%进行实验。

2.1.2 SEM分析

SEM图谱如图2所示。负载前后分子筛基本都呈球状颗粒,表面紧密,颗粒与颗粒之间可能为独立结构。负载前的deAl-Beta分子筛包面更光滑,颗粒间更紧凑,说明样品晶化非常完全,并且是单一个体;经过铁离子改性后10%Fe-Beta分子筛颗粒之间疏松,表面不光滑。



a deAl-Beta分子筛



b 10% Fe-Beta分子筛

图2 SEM图谱

Fig.2 SEM spectra

2.1.3 比表面积分析

为进一步研究催化剂结构,表2列出了分子筛负载前后的比表面积、孔容和孔径。当催化剂负载Fe后,比表面积、孔容、孔径均略微下降,表明作为负载物的Fe离子键合在载体的孔道中。随着Fe含量的增多,比表面积和孔容减小,这可能是由于Fe的加入阻塞了分子筛的孔道,从而表现出较小的比表面积和孔容。孔径变化不大,这说明Beta分子筛的孔道结构没有塌陷,保持了原有的催化剂结构。

2.2 催化降解反应影响因素与动力学分析

2.2.1 反应温度对催化效果的影响

伪一级动力学方程如下所示:

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt + b$$

式中: k 为反应速率常数; t 为反应时间; b 为常数。

考察反应温度对催化效果的影响。实验条件为:初始pH值3.0,初始罗丹明B溶液质量浓度100 mg·L⁻¹,Fe-Beta分子筛投加量30 mg(其中Fe³⁺的浓度0.504 mmol·L⁻¹),H₂O₂投加量0.4 mL,反应温度20、30、50、70、90℃。

按照实验方法,分别在5、20、45、60、90、120 min时取样测吸光度,根据罗丹明B标准曲线算得浓度 c 。以 c/c_0 为纵坐标作图,如图3a所示。化学反应一般随着温度升高反应速率加快,适当提高反应温度

表2 不同Beta分子筛的理化特性

Tab.2 Physicochemical properties of different Beta-zeolites

分子筛	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/nm
Beta	509	0.39	9.64
deAl-Beta	576	0.50	10.12
10% Fe-Beta	490	0.44	9.83
20% Fe-Beta	477	0.42	9.78

可以提高Fenton法对罗丹明B溶液的脱色率。60 min内脱色率与时间成正相关,70℃与90℃下反应时间在2 h时的脱色率达到95%。为了减少能源消耗,最优温度选在70℃较合理。

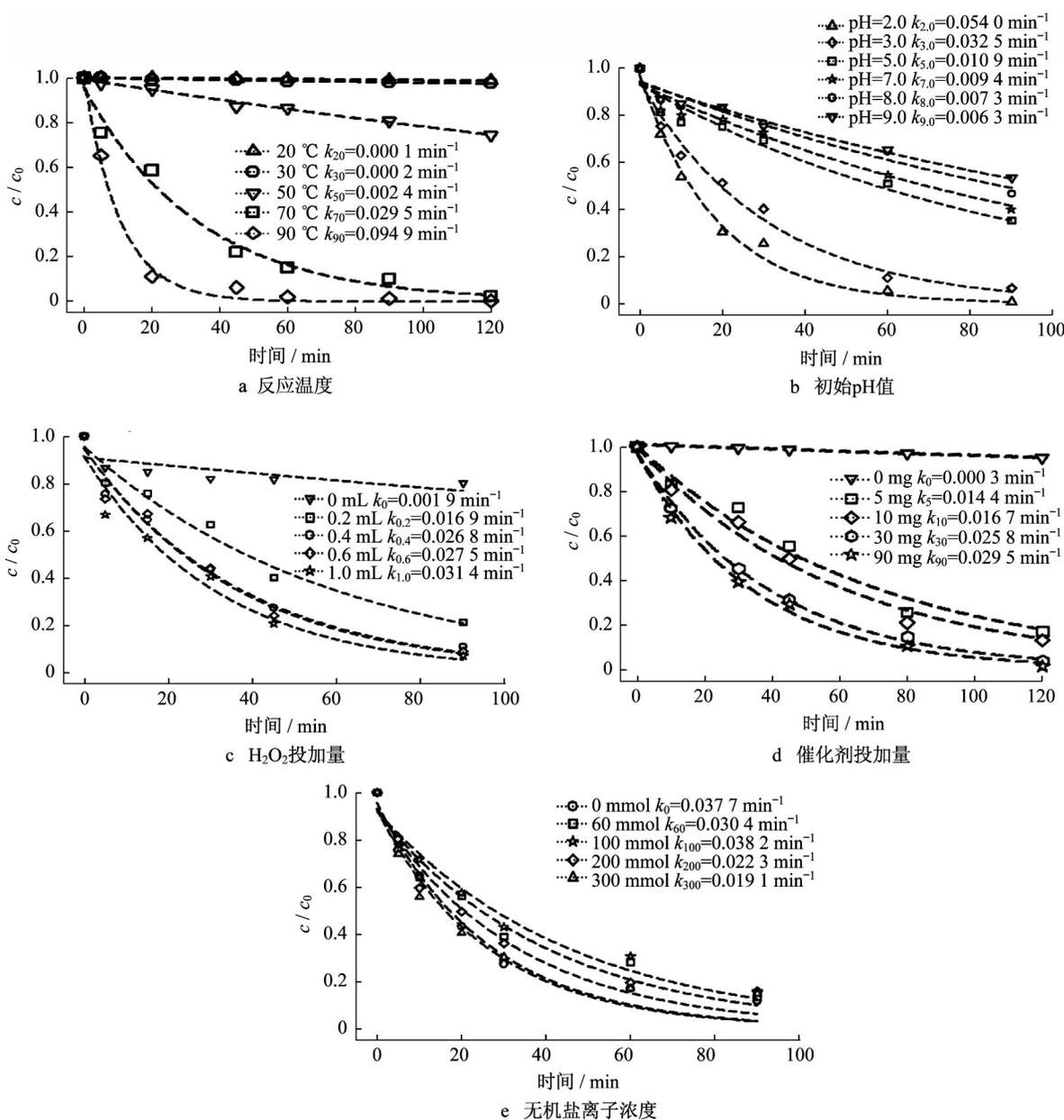


图3 各因素对罗丹明B溶液脱色效果的影响

Fig.3 Effect of each factor on decolorization of Rhodamine B solution

2.2.2 初始pH值对催化效果的影响

考察初始pH值对催化效果的影响。实验条件为:初始罗丹明B溶液质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe-Beta分子筛投加量 30 mg (其中 Fe^{3+} 的浓度 $0.504 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), H_2O_2 投加量 0.4 mL , 反应温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 初始pH值 $2.0, 3.0, 5.0, 7.0, 8.0, 9.0$ 。按照实验方法, 分别在 $5, 10, 20, 30, 60, 90 \text{ min}$ 取样测吸光度, 根据罗丹明B标准曲线算得浓度 c 。以 c/c_0 为纵坐标作图, 如图3b所示。

当pH值为 2.0 时, 罗丹明B溶液的脱色率最高; 当pH值大于 3.0 时, 随着pH值的增加, 脱色率也明显下降。由Fenton反应机理可知, Fenton试剂生成氧化能力很强的 $\cdot\text{OH}$ 时可发生以下反应^[18-19]:



$c(\cdot\text{OH})$ 与 $c(\text{OH}^-)/c(\text{Fe}^{3+})$ 成反比, 罗丹明B溶液的pH值过高将抑制 $\cdot\text{OH}$ 的生成, 而且 H_2O_2 在碱性条件下很容易分解, 从而导致脱色率降低。适宜的溶液初始pH值为 $2.0 \sim 6.0$, 考虑到经济成本, 选择pH值 3.0 作为最优条件。

2.2.3 H_2O_2 投加量对催化效果的影响

考察 H_2O_2 投加量对催化效果的影响。实验条件为: 初始pH值 3.0 , 初始罗丹明B溶液质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe-Beta分子筛投加量 30 mg (Fe^{3+} 的浓度 $0.504 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 反应温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, H_2O_2 投加量 $0, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0 \text{ mL}$ 。按照实验方法, 分别在 $5, 15, 30, 45, 90 \text{ min}$ 取样测吸光度, 根据罗丹明B标准曲线算得浓度 c 。以 c/c_0 为纵坐标作图, 如图3c所示。

在 H_2O_2 投加量为 $0 \sim 0.4 \text{ mL}$ 时, 罗丹明B溶液的脱色率随着 H_2O_2 投加量的增加有所提高, 在 H_2O_2 投加量为 $0.6, 1.0 \text{ mL}$ 时脱色率与 0.4 mL 时脱色率接近。原因可能是由于过多的 H_2O_2 与 $\cdot\text{OH}$ 反应, 而 $\text{HO}_2\cdot$ 比 $\cdot\text{OH}$ 的氧化电势低^[20], 导致脱色率降低。因此, 最优 H_2O_2 的投加量选 0.4 mL 。

2.2.4 催化剂投加量对催化效果的影响

考察 Fe-Beta 分子筛投加量对催化效果的影响。实验条件为: 初始pH值 3.0 , 初始罗丹明B溶液质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe-Beta分子筛投加量 $0, 5, 10, 30, 90 \text{ mg}$, H_2O_2 投加量 0.4 mL , 反应温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 。按照实验方法, 分别在 $10, 30, 45, 80, 120 \text{ min}$ 取样测吸光度, 根据罗丹明B标准曲线算得浓度 c 。以 c/c_0 为纵坐标作图, 如图3d所示。

催化剂越多降解速度越快, 相同时间内催化剂投加量越多脱色率越高。在没有催化剂时罗丹明B部分降解, 但降解速度较慢, 原因可能是在可见光照射条件下 H_2O_2 会对少量罗丹明B氧化降解^[21]。当催化剂投加量为 $30, 90 \text{ mg}$ 时, 与投加量为 $5, 10 \text{ mg}$ 时相比, 反应速度较快, 120 min 时脱色率达到 95% 以上, 30 mg 的降解速度接近 90 mg 时的降解速度。考虑到成本, 催化剂投加量取 30 mg 。

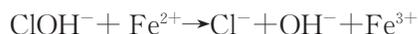
2.2.5 无机盐离子浓度对催化效果的影响

考察无机盐离子浓度对催化效果的影响。实验条件为: 初始pH值 3.0 , 初始罗丹明B溶液质量浓度 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe-Beta分子筛投加量 30 mg (其中 Fe^{3+} 的浓度 $0.504 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), H_2O_2 投加量 0.4 mL , 反应温度 $70 \text{ }^\circ\text{C}$, 无机盐 NaCl 投加量 $0, 60, 100, 200, 300 \text{ mmol}$ 。按照实验方法, 分别在 $5, 10, 20, 30, 60, 90 \text{ min}$ 取样测吸光度。根据罗丹明B标准曲线算得浓度 c 。以 c/c_0 为纵坐标作图, 如图3e所示。

当 Cl^- 浓度为 $0 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应几乎不受影响; 当 Cl^- 浓度为 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应有一定的影响; 随着 Cl^- 浓度增加, 反应速率降低。这是因为 Cl^- 在水溶液中反应生成 HOCl 。HOCl 作为一种强氧化剂, 能够氧化降解罗丹明B分子, Cl_2 和 HOCl 的生成反应^[22]如下所示:



Cl^- 浓度较高时, Cl^- 作为控制 $\cdot\text{OH}$ 扩散的捕捉剂, ClOH^- 逐渐减少, 同时 $\cdot\text{OH}$ 与 Cl^- 发生副反应, 因此降低了罗丹明B的降解效率。反应式如下所示:



此外, Fe^{3+} 和 Cl^- 通过进一步反应, 可以形成具有不同稳定性的复合离子, 但化学平衡常数 K 相对较小。因此, 对整个反应过程的影响不大。

综上所述, 一定浓度范围内的 Cl^- 不会影响类Fenton反应, 但是 Cl^- 浓度较高时, 由于副反应的发生, 会降低体系的氧化能力。因此, 适宜的 Cl^- 浓度范围不超过 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2.6 各因素的影响程度分析

各因素对罗丹明B溶液降解反应速率的影响程度如图4所示。由图4可知, 各因素中温度对反应速率影响最大, 其次是初始pH值, 而无机盐离子浓度的影响最小。各因素对反应速率的影响大小依次为反应温度 $>$ 初始pH值 $>$ H_2O_2 投加量 $>$ 催化剂投加

量>无机盐离子浓度,并且在不同反应体系中,罗丹明B降解均符合伪一级动力学。根据这一结论,在实际运用中,首先应该通过寻找适宜的反应温度和初始pH值来最大化提高催化剂的催化降解性能。

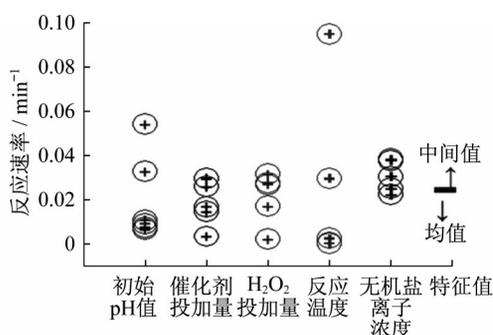


图4 各因素对反应速率的影响程度

Fig.4 Impact of each factor on reaction rate

2.3 罗丹明B溶液反应后的TOC测试

色度的去除并不能完全反映罗丹明B溶液的降解情况,TOC去除率能够很直接地反映有机物总量,因此通过TOC去除率来确定罗丹明B溶液的降解程度。实验条件为:初始pH值3.0, H₂O₂投加量0.4 mL, Fe-Beta分子筛投加量30 mg(其中Fe³⁺的浓度0.504 mmol·L⁻¹),反应温度70 °C。TOC去除率如图5所示。

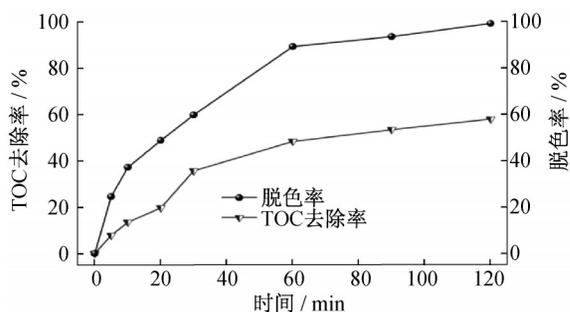


图5 罗丹明B溶液的TOC去除率与脱色率

Fig.5 Degradation rate and TOC removal rate of Rhodamine B solution

由图5可知,在最优条件下,随着反应时间的增加,TOC的去除率逐渐增大,但罗丹明B溶液的脱色率远大于TOC的去除率,反应120 min时罗丹明B溶液的脱色率达到99%,而TOC的去除率为57.9%。这说明罗丹明B没有完全被降解而是被氧化成了其他物质,因此在反应产物气相色谱-质谱(GC-MS)分析的基础上进一步探究降解机理^[23]。

2.4 降解机理分析

罗丹明B溶液的脱色率最高可达99%,处理过

程中最首要的脱色问题已得到解决。为了分析罗丹明B的降解机理,同时为该废水的后续处理提供方向,又对催化反应的中间产物(反应1 h)及最终产物(反应2 h)进行了检测,得到的降解中间产物和最终产物如表3所示,√和×表示有、无该产物。

表3 罗丹明B降解的中间产物与最终产物

Tab.3 Intermediates and final products of Rhodamine B degradation

产物名称	中间产物	最终产物	结构式	保留时间/min
丙酸	√	×	<chem>CCC(=O)O</chem>	5.85
乙二酸	√	×	<chem>OC(=O)C(=O)O</chem>	5.85
丙二酸	√	×	<chem>OC(=O)CC(=O)O</chem>	6.78
羟基丁二酸	√	×	<chem>OC(=O)C(O)CC(=O)O</chem>	7.98
顺丁烯二酸	√	×	<chem>OC(=O)/C=C/C(=O)O</chem>	7.47
2,5-二羟基苯甲酸	√	×	<chem>OC(=O)c1cc(O)cc(O)c1</chem>	7.25
邻苯二甲酸	√	×	<chem>OC(=O)c1ccccc1C(=O)O</chem>	10.14
苯甲酸	√	√	<chem>OC(=O)c1ccccc1</chem>	7.64
丁二酸	√	√	<chem>OC(=O)CCC(=O)O</chem>	8.84
反丁烯二酸	√	√	<chem>OC(=O)/C=C\C(=O)O</chem>	8.47
丙三醇	×	√	<chem>OC(O)CO</chem>	8.26
羟基乙酸	×	√	<chem>OC(O)C(=O)O</chem>	6.99

从表3可以看出,催化降解之后,罗丹明B大多被转化成了羧酸类物质,经过类Fenton降解之后所得产物的组分基本相同(见图6),产物的分析结果与Yu等^[24]和Wang等^[25]的研究类似。

在类Fenton氧化处理罗丹明B的过程中,目前认为存在2种反应途径。第1种为脱乙基过程^[24],罗丹明B首先吸附在催化剂材料上,接着逐步脱除4个乙基;第2种为染料生色基团的破坏^[26],即催化材料

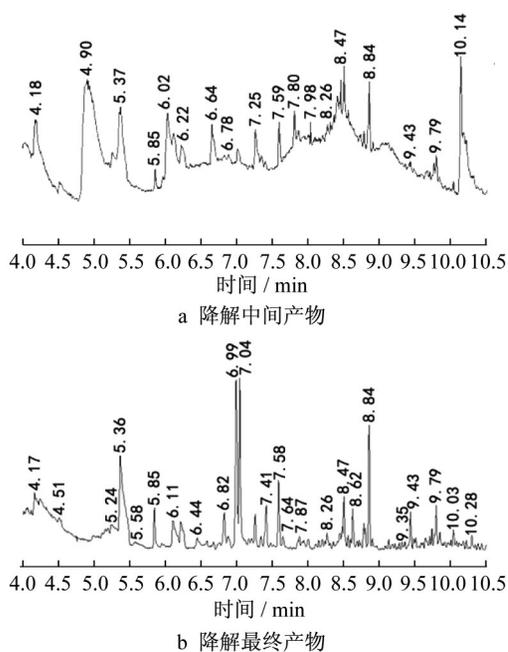


图6 GC-MS分析
Fig.6 GC-MS analysis

受激发产生的 $\cdot\text{OH}$ 直接攻击罗丹明B的共轭结构, 从而使其迅速脱色到一定程度。2种情况可能同时发生, 但是考虑到材料的脱色较为迅速, 降解过程中很可能是生色基团苯氨基、羰基键破坏占主导作用。首先, $\cdot\text{OH}$ 攻击罗丹明B结构中杂环的两侧乙基, 使其逐步脱离苯环, 导致染料结构分解, 杂环断裂, 生成顺丁烯二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、苯甲酸及对羟基苯甲酸等一些初级降解产物; 然后, $\cdot\text{OH}$ 会继续攻击其中的某些产物使其开环降解, 裂解为不同的直链羧酸类, 这些物质经过进一步降解生成小分子物质如乙二酸、丁二酸和丙三醇等; 最后, 经过一系列反应后逐步矿化为二氧化碳和水。具体的反应路径如图7所示, 类似于微电解Fenton氧化法降解染料废水的路径^[27]。

2.5 催化剂的 reuse

在考察Fe-Beta分子筛降解罗丹明B实验中, 在确定的最优反应条件(初始pH值3.0, H_2O_2 投加量0.4 mL, Fe-Beta分子筛投加量30 mg(其中 Fe^{3+} 的浓度 $0.504 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), 反应温度 70°C , 反应时间2 h)下, 将每次反应后的催化剂离心分离, 放入烘箱中低温烘干后再次进行降解实验, 结果如图8所示。相同实验进行了2次, 得到2组实验结果。催化剂重复使用第2次时, 脱色率依然和第1次近似, 达到95%以上, 重复使用第5次时, 脱色率仍在80%以上。

在使用Fe-Beta分子筛降解罗丹明B时脱色率有很少量的下降, 可能是由于负载的Fe在使用过程中有

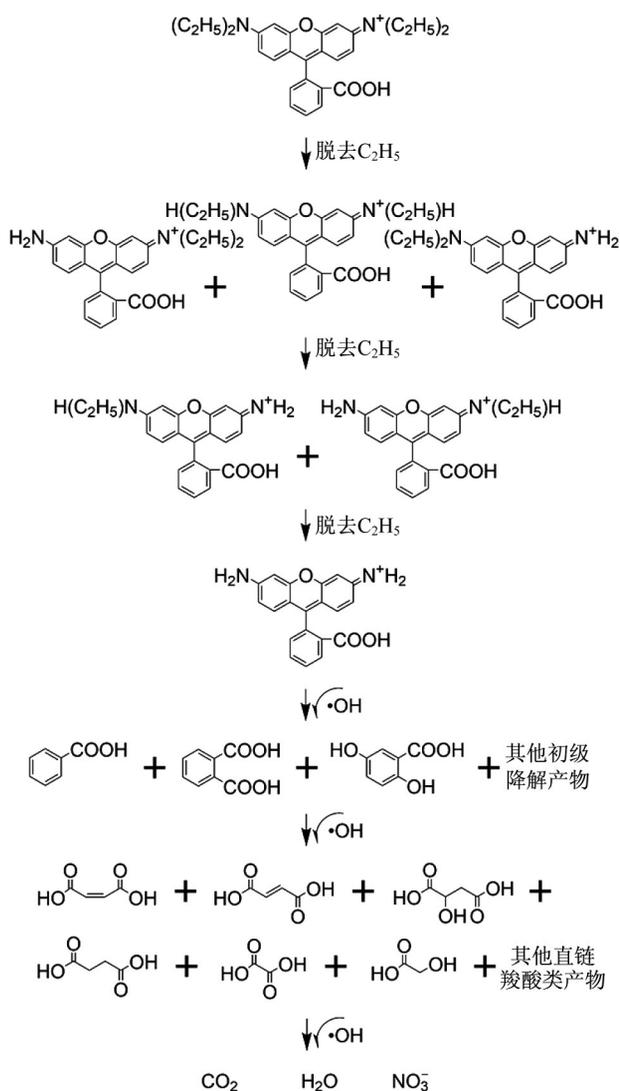


图7 罗丹明B降解可能途径

Fig.7 Possible reaction pathway for Rhodamine B degradation

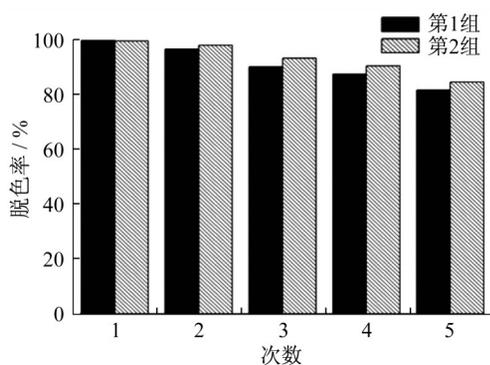


图8 催化剂重复利用率
Fig.8 Catalyst reuse efficiency

很小部分的流失或催化剂回收时有很少量的损失。

综上, Fe-Beta分子筛的重复利用率很高, 具有良好的稳定性。

3 实际染料废水催化降解

为了考察工业化的应用前景,进行了Fe-Beta分子筛催化降解罗丹明B实际染料废水的研究。反应前后指标与反应条件如表4所示。投加量为10% (体积比,下同)H₂O₂的COD去除效果与同条件下投

加量为20%H₂O₂的COD去除率近似,因此选择投加量10%H₂O₂反应条件更为经济。前3组实验只加入了H₂O₂,而第4组实验则另加入了80 mg的Fe-Beta分子筛。从表4可以看出,第4组的COD去除率为66.62%,脱色率平均达到96.00%,催化降解效果非常显著。

表4 不同实验条件下COD去除率和脱色率

Tab.4 COD removal rate and degradation rate of Rhodamine B under different conditions

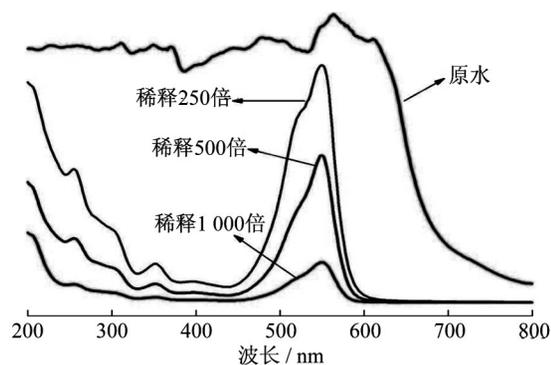
水样(反应条件)	pH值	COD/(mg·L ⁻¹)	TOC	色度	TN	COD去除率/%	脱色率/%
原水	1.23	8 241	5 160	62 500	685		
原水(5%H ₂ O ₂)	1.08	4 070	2 650	18 000	587	41.71	71.20
原水(10%H ₂ O ₂)	1.06	3 683	2 869	10 250	639	55.31	83.60
原水(20%H ₂ O ₂)	1.26	3 146	2 170	7 250	636	61.80	88.84
原水(10%H ₂ O ₂ 、80 mg的Fe-Beta分子筛)	1.18	2 780	1 809	2 500	627	66.62	96.00

原水和分别稀释了250、500、1 000倍的样品的紫外可见吸收光谱如图9a所示。因为有过多其他物质的干扰,原水吸收峰较为复杂,稀释相应倍数后特征峰为552 nm左右,可见与模拟废水中的物质基本统一,主要为罗丹明B。

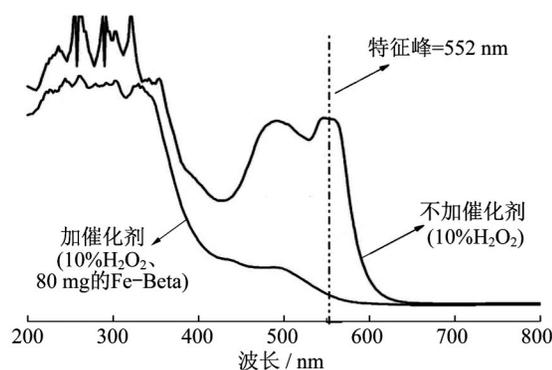
稀释250倍溶液加催化剂(10%H₂O₂、80 mg的Fe-Beta分子筛)与不加催化剂(10%H₂O₂)反应后的紫外可见吸收光谱如图9b所示。在200~350 nm处的吸收峰是由于罗丹明B存在共轭结构,如苯环结构,加入催化剂后,许多共轭结构被催化降解,罗丹明B特征峰(552 nm)几乎消失。体系中的强氧化活性组分,如H₂O₂和·OH,通过攻击罗丹明B的共轭结构,使罗丹明B的4个环开环,从而降解为无毒无害的小分子物质,这说明对罗丹明B的降解效果十分明显。不加催化剂的溶液在552 nm处仍然有吸收峰,表明降解效果较差。

稀释250倍溶液反应前后的紫外吸收可见光谱如图9c所示。为了便于分析,取稀释250倍的废水溶液吸收图谱。从机理方面分析,552 nm处的吸收峰主要是由电子从n非键轨道跃迁到π*反键轨道造成的^[28]。

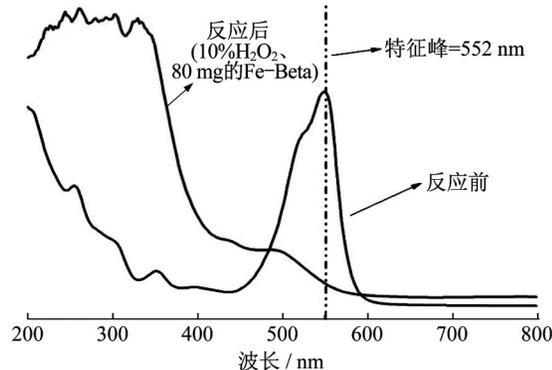
在反应120 min后,2个主要区域的特征峰基本消失并且没有新的峰出现,这表明催化降解反应过程中产生的氧化活性物质,如·OH和高价铁等,已经将染料废水中的显色基团和共轭基团的不饱和键破坏^[29],使得染料废水中的大分子结构分解,从而无法产生相应的电子跃迁,最终导致废水中2个主要的特征峰基本消失^[30],因此该催化剂有着较好的催化效果。



a 原水及稀释后溶液



b 加催化剂与不加催化剂反应后溶液(稀释250倍)



c 原水反应前后溶液(稀释250倍)

图9 紫外可见吸收光谱

Fig.9 UV-visible absorption spectra

4 结论

(1)综合考虑技术可行性及经济合理性,对于100 mL的 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 罗丹明B溶液的降解实验,影响因素的最佳选择为:初始pH值3.0, H_2O_2 投加量0.4 mL,催化剂投加量30 mg(其中 Fe^{3+} 的浓度为 $0.504\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),反应温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(2)各因素对反应的影响程度大小顺序为:反应温度>初始pH值> H_2O_2 投加量>催化剂投加量>无机盐离子浓度。在不同的反应温度、初始pH值、 H_2O_2 投加量、催化剂投加量、无机盐离子浓度的反应体系中,罗丹明B降解符合伪一级动力学。

(3)Fe-Beta分子筛在降解罗丹明B的实验中体现出很高的重复使用性,经5次回用后脱色率仍维持在80%以上,具有良好的稳定性。

(4)在实际染料废水的催化降解反应中,针对30 mL原水样, H_2O_2 投加量为10%,Fe-Beta分子筛投加量为80 mg,在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应2 h后,脱色率可达96%,这说明Fe-Beta分子筛对实际染料废水具有较好的催化降解效果。

参考文献:

- [1] 陈晓燕,何秉宇,张雯. 印染废水处理研究进展[J]. 纺织导报, 2018(3):60.
CHEN Xiaoyan, HE Bingyu, ZHANG Wen. Research progress on the treatment of printing and dyeing wastewater[J]. China Textile Leader, 2018(3):60.
- [2] 刘路. 纺织印染废水处理技术研究现状及进展[J]. 上海工程技术大学学报, 2017, 31(2):174.
LIU Lu. Research state and progress of textile printing and dyeing wastewater treatment technologies [J]. Journal of Shanghai University of Engineering Science, 2017, 31(2):174.
- [3] 施帅帅,王欲晓,庄严,等. Fenton试剂处理工业废水研究进展[J]. 广州化工, 2017, 45(10):20.
SHI Shuashuai, WANG Yuxiao, ZHUANG Yan, *et al.* Research progress on industrial wastewater by Fenton reagent [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(10):20.
- [4] 陈斐. 印染废水的Fenton及类Fenton处理技术[J]. 印染, 2016, 42(15):51.
CHEN Fei. Dyeing wastewater treatment with homogeneous and heterogeneous Fenton technologies [J]. Dyeing & Finishing, 2016, 42(15):51.
- [5] KASIRI M B, ALEBOYEH H, ALEBOYEH A. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84(1):9.
- [6] CHEN J, ZHU L. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite[J]. Catalysis Today, 2007, 126(3/4):463.
- [7] 张燕婷. H-beta分子筛催化剂上丙烷选择性催化还原氮氧化物的研究[D]. 杭州:浙江大学, 2008.
ZHANG Yanting. Study on catalytic reduction of NO_x by propane over the H-beta based catalysts [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.
- [8] 王宝宇,崔晓燕,沈健. H-beta分子筛催化合成丙烯酸正丁酯[J]. 化学工业与工程, 2010, 27(5):402.
WANG Baoyu, CUI Xiaoyan, SHEN Jian. Synthesis of N-butyl acrylate catalyzed by H-beta zeolite[J]. Chemical Industry and Engineering, 2010, 27(5):402.
- [9] DONG W, SHEN Z, PENG B, *et al.* Selective chemical conversion of sugars in aqueous solutions without alkali to lactic acid over a Zn-Sn-Beta Lewis acid-base catalyst[J]. Scientific Reports, 2016, 6:26713.
- [10] WOLF P, HAMMOND C, CONRAD S, *et al.* Post-synthetic preparation of Sn-, Ti- and Zr-beta: a facile route to water tolerant, highly active Lewis acidic zeolites[J]. Dalton Transactions, 2014, 43(11):4514.
- [11] 孙宝盛. 工业粒度Fe-beta分子筛催化分解 N_2O 的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2013.
SUN Baosheng. The investigation of N_2O decomposition over commercial size Fe-beta catalyst [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [12] 刘海燕. 过渡金属(Fe, Cu)改性Beta分子筛催化剂在 NH_3 -SCR反应中的应用研究[D]. 天津:天津大学, 2014.
LIU Haiyan. The study on the activity of transition metal (Fe, Cu) modified Beta catalysts in NH_3 -SCR reaction[D]. Tianjin: Tianjin University, 2014.
- [13] 朱永军. 铁改性Beta分子筛催化 NH_3 选择还原 NO_x 反应的研究[D]. 大连:大连理工大学, 2016.
ZHU Yongjun. Selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 catalyzed by iron modified Beta zeolite [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [14] WU M, WANG H, ZHONG L, *et al.* Effects of acid pretreatment on Fe-ZSM-5 and Fe-beta catalysts for N_2O decomposition [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 37(6):898.
- [15] HAMMOND C, CONRAD S, HERMANS I. Simple and scalable preparation of highly active Lewis acidic Sn-beta [J]. Angewandte Chemie, 2012, 51(47):11736.
- [16] GU M, ZHENG S, LONG Y, *et al.* The effect of catalytic structure-modification on hydrogenolysis of glycerol into 1, 3-propanediol over platinum nanoparticles and ordered mesoporous alumina assembled catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(46):13572.
- [17] 孙宝盛,陈健,陈标华,等. Fe-beta催化分解 N_2O 的高温稳定性及其再生性能[J]. 石油化工, 2013, 42(8):916.
SUN Baosheng, CHEN Jian, CHEN Biaohua, *et al.* High temperature stability and regeneration of Fe-modified beta molecular sieve catalyst for decomposition of N_2O [J].

- Petrochemical Technology, 2013, 42(8):916.
- [18] 王成美,漆旭,谢建军,等. Fenton氧化处理杨木活性染料染色废水工艺研究[J]. 广西大学学报:自然科学版, 2017, 42(2):675.
WANG Chengmei, QI Xu, XIE Jianjun, *et al.* Treatment of populus dyeing waste water by Fenton oxidation[J]. Journal of Guangxi University: Natural Science Edition, 2017, 42(2):675.
- [19] 田志茗,赵银秋,邓启刚. 非均相类芬顿催化剂Fe/SBA-15的制备及其催化性能的研究[J]. 石油化工, 2014, 43(2):205.
TIAN Zhiming, ZHAO Yinqiu, DENG Qigang. Preparation and catalytic property of heterogeneous Fenton-like Fe/SBA-15 catalyst[J]. Petrochemical Technology, 2014, 43(2):205.
- [20] 李唯璐,彭冠涵. 非均相UV/Fenton催化剂体系降解活性艳红染料废水的试验研究[J]. 辽宁化工, 2018, 47(5):385.
LI Weilu, PENG Guanhan. Experimental study on degradation of reactive red X-3B dye wastewater by heterogeneous UV/Fenton catalyst system[J]. Liaoning Chemical Industry, 2018, 47(5):385.
- [21] 孙育平,马瑜静,孙杰,等. 可见光照下过氧化氢氧化降解罗丹明B[J]. 中南民族大学学报:自然科学版, 2007(1):13.
SUN Yuping, MA Yujing, SUN Jie, *et al.* Oxidative degradation of Rhodamine B by hydrogen peroxide under visible light irradiation [J]. Journal of South-Central University for Nationalities: Natural Science Edition, 2007(1):13.
- [22] 何文妍. 新型电芬顿法在苯酚及甲基橙废水中的应用研究[D]. 西安:陕西师范大学, 2013.
HE Wenyan. The new type of Fenton method in application of phenol and methyl orange wastewater [D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2013.
- [23] 王银娜. 分散染料废水絮凝脱色作用及机理的初步研究[D]. 南京:南京理工大学, 2014.
WANG Yinna. Preliminary study on flocculation decolorization effect and mechanism of disperse dye wastewater [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [24] YU K, YANG S, HE H, *et al.* Visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B over NaBiO₃: pathways and mechanism [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2009, 113(37):10024.
- [25] WANG Z, MA W, CHEN C, *et al.* Light-assisted decomposition of dyes over iron-bearing soil clays in the presence of H₂O₂ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 168(2/3):1246.
- [26] PÉREZ-ESTRADA L A, AGÜERA A, HERNANDO M D, *et al.* Photodegradation of malachite green under natural sunlight irradiation: kinetic and toxicity of the transformation products[J]. Chemosphere, 2008, 70(11):2068.
- [27] 邢剑南. 微电解-Fenton氧化法处理染料废水及其降解历程的研究[D]. 鞍山:辽宁科技大学, 2012.
XING Jiannan. Study on treatment of dye wastewater by combined process using micro-electrolysis and Fenton oxidation of the reaction mechanism [D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2012.
- [28] 黎朝. MOFs/H₂O₂反应体系降解罗丹明B的试验研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2013.
LI Chao. The research on the degradation of Rhodamine B by MOFs/H₂O₂ system [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
- [29] HOU M F, LIAO L, ZHANG W D, *et al.* Degradation of Rhodamine B by Fe(0)-based Fenton process with H₂O₂ [J]. Chemosphere, 2011, 83(9):1279.
- [30] GAZI S, RAJAKUMAR A, SINGH N D P. Photodegradation of organic dyes in the presence of [Fe(III)-Salen]Cl complex and H₂O₂ under visible light irradiation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 183(1/2/3):894.