

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017091802

苏扬帆, 李梦娟, 葛明桥. Fe、Mn、Cu 及其复合负载 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒的制备、表征和催化降解 PVA 性能[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1272-1281.

SU Yangfan, LI Mengjuan, GE Mingqiao. Preparation, characterization and catalytic performance of Fe, Mn, Cu and complex metallic oxides supported on γ -Al₂O₃[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1272-1281.

Fe、Mn、Cu 及其复合负载 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒的 制备、表征和催化降解 PVA 性能*

苏扬帆¹ 李梦娟^{1,2} 葛明桥^{1,2**}

(1. 江南大学纺织服装学院, 无锡, 214122; 2. 生态纺织教育部重点实验室, 江南大学, 无锡, 214122)

摘要 采用浸渍-煅烧法制备了 Fe、Mn、Cu 及其复合负载的 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒, 采用了 SEM-EDS、BET 以及 XRD 等方法对制备得到的 Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃、Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃、Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃ 以及 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒进行了表征. 结果表明, 通过浸渍-煅烧法得到的四种纳米颗粒催化剂均可以和双氧水形成非均相类 Fenton 反应体系, 产生大量羟基自由基, 从而有效降解 PVA 大分子, 降低废水中的 PVA 浓度. 另外还通过 Box-Behnken Design 响应面分析法分别确定了 Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃、Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃、Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃ 以及 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒催化双氧水降解处理 PVA 的最佳工艺参数. 利用 GPC 和 GC-MS 分析进一步表征 PVA 在不同催化剂条件下得到的降解产物后, 分析结果表明: Fe、Mn、Cu 复合负载的 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒催化双氧水降解 PVA 的催化效果相对较好. 当 PVA 初始反应浓度为 1%, 反应温度为 60℃, 催化剂投加量为 0.5 g·L⁻¹, 双氧水投加量为 60 mL·L⁻¹ 时, PVA 的浓度下降率可以达到 95% 以上, 降解产物粘均分子量达到 1395, 分子量下降率达到 99%, 降解小分子产物主要包括丁酮、苯甲醛、己醛以及乙酸等不饱和小分子.

关键词 Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃, Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃, Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃, Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃, 聚乙烯醇, BBD 响应面分析, 催化降解, 纳米颗粒.

Preparation, characterization and catalytic performance of Fe, Mn, Cu and complex metallic oxides supported on γ -Al₂O₃

SU Yangfan¹ LI Mengjuan^{1,2} GE Mingqiao^{1,2**}

(1. College of Textile & Clothing, Jiangnan University, Wuxi, 214122, China;

2. Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, 214122, China)

Abstract: Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃, Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃, Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃ and Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ nano particles were prepared by a wet impregnation-calcination method and characterized by SEM-EDS, BET and XRD. Results revealed that the prepared Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃, Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃, Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃ and Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ nano particles rapidly reacted with H₂O₂ and produced large quantity of hydroxyl radicals. With the oxidation by hydroxyl radicals in heterogeneous Fenton-like process, PVA macromolecules in solution was effectively degraded and hence removed in aqueous solution. The Box-Behnken response surface analysis method was employed to investigate the

2017 年 9 月 18 日收稿 (Received: September 18, 2017).

* 国家高技术研究发展计划 (2016YFB0302901-3) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (JUSRP51723B) 资助.

Supported by the National High-tech R&D Program of China (2016YFB0302901-3) and the Fundamental Research Funds for the Central University (JUSRP51723B).

** 通讯联系人, Tel: 13915269201, E-mail: gemq@pub.wx.jsinfo.net

Corresponding author, Tel: 13915269201, E-mail: gemq@pub.wx.jsinfo.net

optimum degradation parameters of PVA using $Mn_xO_y/\gamma-Al_2O_3$, $Cu_xO_y/\gamma-Al_2O_3$, $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ and $Fe_xCu_yMn_zO_w/\gamma-Al_2O_3$ particles. Gel permeation chromatography (GPC) and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) were also used to further identify the products of PVA under different catalyst conditions. It demonstrated that the catalytic performance of $Fe_xCu_yMn_zO_w/\gamma-Al_2O_3$ particles was better than other three catalysts. The PVA removal efficiency was above 95% while the reaction temperature was 60 °C, initial concentration of PVA was 1%, H₂O₂ dosage was 60 min · L⁻¹ and $Fe_xCu_yMn_zO_w/\gamma-Al_2O_3$ dosage was 0.5 g · L⁻¹ respectively. Besides, the GPC detection also confirmed that PVA was effectively oxidized with a decreasing rate of about 99%, for the molecular weight from 100773 to 1395. Based on GC-MS analysis, it turned out that the degradation products of PVA mainly included several unsaturated compounds of lower molecular weight, such as butanone, benzaldehyde, hexanal and acetic acid, etc.

Keywords: $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$, $Mn_xO_y/\gamma-Al_2O_3$, $Cu_xO_y/\gamma-Al_2O_3$, $Fe_xCu_yMn_zO_w/\gamma-Al_2O_3$, polyvinyl alcohol, BBD analysis, catalytic degradation, nano particles.

人工合成的水溶性高分子聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, 简称 PVA) 可作为聚合助剂、浆料、涂料以及涂层和粘合剂等用于化工、纺织服装、造纸、建筑、木材加工等领域^[1,3]. 此外, PVA 相较其他人造纤维具有一定可降解性, 具有良好的阻隔性和耐酸碱性. 因此 PVA 高性能纤维还可用于一次性医疗和核电站工作服的生产. 而纺织服装行业中生产和使用水溶性 PVA 产品以及一次性 PVA 工作服的过程中排放的 PVA 纺织服装废水以及 PVA 废弃面料, 若未经处理直接进入自然界, 则会对环境造成严重隐患^[4,5]. 若在水相条件下对 PVA 污染物进行高级氧化法预处理, 可提高其生化性, 也可以为后续 PVA 污染的处理提高效率.

传统的 Fenton 法或类 Fenton 法处理有机废水的时候, 往往存在潜在金属离子二次污染以及金属离子催化剂不易回收等缺点^[6]. 而将过渡金属 (如铁、铜、锰、钴等) 负载到 Al₂O₃、沸石等载体上, 使载体固定支撑金属活性组分, 不仅可以增大催化剂活性组分的比表面积, 进一步提高催化剂的催化效率, 还可以大大加强催化剂的重复使用性能, 降低生产成本, 扩大催化剂的应用范围^[7-9].

目前 γ -Al₂O₃ 已经用于非均相催化剂制备的催化剂载体中, γ -Al₂O₃ 晶型稳定, 制备简单, 本身疏松多孔, 粒径均一, 是使用最广泛的催化剂载体之一^[10]. 而粒径尺寸在纳米级别的 γ -Al₂O₃ 颗粒不仅对金属活性组分有良好的负载性, 还具有良好的分散性和热稳定性以及较高的比表面积^[11]. 以纳米 γ -Al₂O₃ 颗粒为载体的复合金属催化剂不仅可以用于燃煤废气、甲醛等气体污染物的催化氧化处理, 还可以形成非均相类 Fenton 系统有效氧化降解各类有机污染废水^[12-15].

本文采用浸渍-煅烧法分别制备得到了 $Mn_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ 、 $Cu_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ 、 $Fe_xO_y/\gamma-Al_2O_3$ 以及 $Fe_xCu_yMn_zO_w/\gamma-Al_2O_3$ 纳米颗粒, 并通过 SEM-EDS、BET、XRD 等方法表征了 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒在负载不同金属元素前后物理化学性能的变化. 通过 Box-Behnken 响应面分析法、高效凝胶渗透色谱 (GPC) 以及气相色谱-质谱 (GC-MS) 对上述 4 种纳米颗粒催化剂催化双氧水降解 PVA 的催化效果进行进一步比较, 得到了不同催化剂处理初始浓度为 1% 的 PVA 废弃面料废水时的最佳降解工艺参数.

1 实验部分 (Experimental section)

1.1 实验材料与仪器

本次试验所用到的实验材料如下: 针织 PVA 面料 (聚合度 1750, 醇解度 99%, 由福建永安市宝华林实业发展有限公司提供), 粒径为 20 nm 的 γ 相纳米氧化铝颗粒 (γ -Al₂O₃), 购于上海维塔化学试剂有限公司, 其余实验所需化学试剂均购于国药集团化学试剂有限公司, 包括一水合硫酸锰 (MnSO₄·H₂O), 五水合硫酸铜 (CuSO₄·5H₂O), 无水硫酸铁 (Fe₂(SO₄)₃), 分析纯, 硼酸 (分析纯), 碘 (分析纯), 碘化钾 (分析纯), 浓盐酸 (分析纯).

测试表征仪器包括: Quanta F250 型场发射扫描电镜 (美国 FEI 公司); GENESIS 能谱仪 (EDAX 公

司);UV-2600 型分光光度计(岛津公司);粉晶 X 射线衍射仪(德国布鲁克 D8 Advance);Waters 600 高效液相色谱仪(美国 Waters 公司)以及气质联用仪器 Trace MS(美国 Finnigan 公司)。

1.2 Fe、Mn、Cu 及其复合金属元素负载 γ -Al₂O₃纳米颗粒的制备

准确称取 5 g γ -Al₂O₃粉末,分别加入到 250 mL 的摩尔质量浓度为 0.25 mol·L⁻¹的 MnSO₄、CuSO₄以及 0.125 mol·L⁻¹的 Fe₂(SO₄)₃溶液中,在室温下磁力搅拌 24 h。随后用 0.45 μ m 的微孔滤膜过滤上述混合溶液,并用去离子水洗涤 3 次过滤得到固体物质。最后将固体物质置于真空烘箱中,110 $^{\circ}$ C 真空干燥 2 h。将干燥得到的干燥块状物体用玛瑙研钵研磨成粉末之后,在马弗炉中煅烧,升温速率为 10 $^{\circ}$ C·min⁻¹,燃烧温度为 450 $^{\circ}$ C,煅烧时间 3 h,随后自然冷却至 50 $^{\circ}$ C。最后得到分别呈淡黄色、淡灰色以及淡橙色的 Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃、Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃以及 Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃纳米颗粒。

另外准确称取 5 g γ -Al₂O₃粉末,加入到 500 mL 的 Fe₂(SO₄)₃、CuSO₄和 MnSO₄混合溶液中室温搅拌 24 h,混合溶液中各金属摩尔量比例为 1:1:1,各金属离子浓度为 0.25 mol·L⁻¹。经过同样浸渍-煅烧过程得到外观呈橙色的粉末状的 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃纳米颗粒。

1.3 Fe、Mn、Cu 及其复合金属元素负载 γ -Al₂O₃纳米颗粒的表征

用 X 射线衍射仪分别对 γ -Al₂O₃纳米颗粒和 4 种金属元素负载 γ -Al₂O₃纳米颗粒进行 XRD 表征,测试电压 40 kV,电流 40 mA,步长 0.02 $^{\circ}$,扫描速度 0.1 s,扫描角度从 10 $^{\circ}$ —90 $^{\circ}$ 。称取质量约 0.15 g 的样品粉末,经过 80 $^{\circ}$ C 预处理 10 h 之后,在液氮(-198.850 $^{\circ}$ C)条件下测定样品的 N₂吸脱附等温曲线、比表面积、孔容以及孔径, γ -Al₂O₃纳米颗粒在负载不同金属元素前后的比表面积、孔容和孔径分别采用 BET 和 BJH 方法计算。对金属元素负载前后的 γ -Al₂O₃纳米颗粒进行超声制样,并在其表面喷以金粉,在 5.00 kV 加速电压下放大两万倍,通过扫描电子显微镜观察 γ -Al₂O₃纳米颗粒微观形貌变化,并利用 GENESIS 能谱仪检测样品表面的元素组成。

1.4 Box- Behnken Design (BBD) 响应面分析法优化分析降解 PVA

取 1 g PVA 面料于 100 mL 的去离子水中,加热至 90 $^{\circ}$ C,搅拌至完全溶解后,将溶液自然冷却至室温,利用 0.05 mol·L⁻¹的稀盐酸调节 PVA 溶液的 pH 值至 3,根据 Box- Behnken Design 响应面分析法设计的实验表投加一定量催化剂和双氧水,采用 Finley 法^[16]对反应时间终点 PVA 的浓度进行测量,以反应时间终点 120 min 时 PVA 的浓度下降率为响应值,分别对 4 种纳米颗粒催化剂非均相类 Fenton 法催化双氧水降解 PVA 性能进行比较。

1.5 四种纳米颗粒催化双氧水降解 PVA 的降解产物分析

根据对 Fe、Mn、Cu 及其复合金属元素负载 γ -Al₂O₃纳米颗粒降解 PVA 的 BBD 分析结果,采用凝胶渗透色谱(GPC 分析)和气质液质联用色谱表征(GC-MS)进一步比较 4 种纳米颗粒在最佳试验工艺参数下对 PVA 降解的催化能力。将反应终点的样品溶液离心后取上清液,分别用 GPC 和 GC-MS 分析各样品经氧化降解所得降解产物的粘均分子量以及降解产物成分。本次 GPC 分析中所用的色谱柱为 Ultrahydrogel Lincar(300 \times 7.8 mm),流动相为 0.1 mol·L⁻¹的硝酸钠,流速为 0.9 mL·min⁻¹,柱温为 45 $^{\circ}$ C。GC-MS 的测试中色谱柱为 PEG-20M(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m),载气为氦气,流速为 0.80 mL·min⁻¹,进样口温度为 250 $^{\circ}$ C,柱温为二阶程序升温,样品预处理方式为顶空固相微萃取,萃取头选用 100 μ m PDMS 萃取头。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 Fe、Mn、Cu 及其复合金属元素负载 γ -Al₂O₃纳米颗粒的表征

2.1.1 Fe、Mn、Cu 及其复合金属元素负载 γ -Al₂O₃纳米颗粒的 SEM-EDS 表征分析

原始 γ -Al₂O₃纳米颗粒和各金属元素负载后的 γ -Al₂O₃纳米颗粒经超声制样后,在其表面喷以金粉,在放大倍数为两万倍的情况下观察得到的微观形貌图分别如图 1 所示。

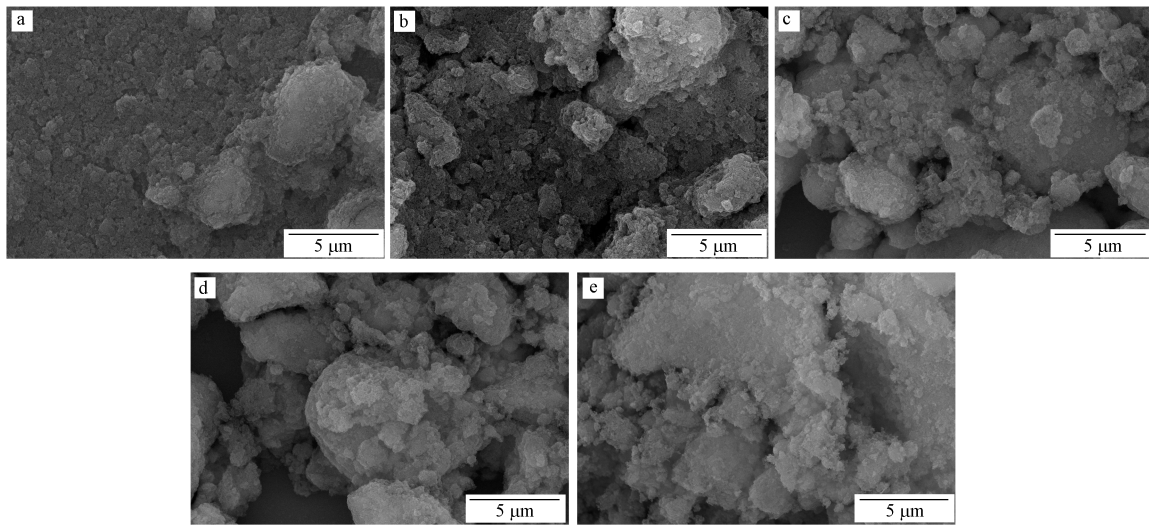


图 1 原始 γ -Al₂O₃ (a), Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃ (b), Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃ (c), Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃ (d) 以及 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ (e) 纳米颗粒的微观形貌图

Fig.1 SEM images of (a) γ -Al₂O₃ and Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃ (b), Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃ (c), Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃ (d), Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ (e)

由图 1 可以看出,原始 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒的表面相对平整,具有致密的小孔.而经过金属元素负载之后的各类 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒表面则显得粗糙不平.这是各金属活性氧化物在 γ -Al₂O₃ 表面形成了一定堆积和固化^[17],从而使其表面相对于负载前更粗糙,孔隙分布杂乱不均,大小不一.此外,比较图 1(b) 至图 1(e) 可以看到,不同金属元素负载之后得到的纳米颗粒催化剂表面形貌也不尽相同.其中铁、锰、铜等 3 种金属元素复合负载之后得到的 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒表面形貌相比于其他 3 种单一金属元素负载得到的纳米颗粒而言,其表面形貌与原始 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒更接近.这可能是因为铁、锰、铜等 3 种金属原子在煅烧形成活性氧化物过程中发生相互交联,从而抑制彼此形成明显的氧化物晶相,使 3 种金属氧化物的分散性得到提高^[18].从而使复合负载在 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒表面的催化活性物质相比于其他 3 种单一金属元素负载得到的纳米颗粒分布更加均匀,有利于后期催化性能的有效发挥.另外虽然超声制样的方法已经尽可能地减少了纳米颗粒的团聚,但是本次表征得到的 SEM 图片中还是存在纳米颗粒的团聚,且由图 1 可以看到纳米颗粒的团聚体的尺寸在微米级别.但后续非均相类 Fenton 反应过程中,上述纳米颗粒催化剂投入到 PVA 水溶液中,在不断磁力搅拌下充分分散,故 SEM 表征时的团聚不会明显催化使用时的催化效果.

结合 EDS 的测试结果,如表 1 所示,可以得出各金属元素在 γ -Al₂O₃ 上面的有效负载.本实验中浸渍-煅烧法得到的 Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒中铁元素含量为 1.37%, Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒中锰元素含量为 1.13%, Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒中铜元素含量为 6.24%, 而 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒中铁、锰、铜元素含量分别为 5.37%, 1.56% 以及 2.08%.

表 1 原始 γ -Al₂O₃, Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃, Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃, Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃ 以及 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒表面的元素组成

Table 1 The surface elemental composition of γ -Al₂O₃, Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃, Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃, Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃ and Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃

样品 Sample	γ -Al ₂ O ₃	Fe _x O _y / γ -Al ₂ O ₃ 质量比 Weight/%	Mn _x O _y / γ -Al ₂ O ₃ 质量比 Weight/%	Cu _x O _y / γ -Al ₂ O ₃ 质量比 Weight/%	Fe _x Cu _y Mn _z O _w / γ -Al ₂ O ₃ 质量比 Weight/%
O	40.35	38.88	40.97	41.39	40.38
Al	59.65	59.75	57.90	52.37	50.61
Fe	—	1.37	—	—	5.37
Mn	—	—	1.13	—	1.56
Cu	—	—	—	6.24	2.08

2.1.2 Fe、Mn、Cu 及其复合金属元素负载 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒的 BET 表征分析

采用 BET 和 BJH 方法计算 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒在负载不同金属元素前后的比表面积、孔容以及孔径数值变化结果如表 2 所示。

表 2 原始 γ -Al₂O₃、Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃、Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃、Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃以及 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒 BET 比表面积、孔容以及孔径数值

Table 2 BET specific surface area, pore volume and pore size distribution of γ -Al₂O₃ particles, Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃, Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃, Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃ and Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃

样品 Sample	BET 比表面积 BET surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容 Pore Volume/ (m ³ ·g ⁻¹)	孔径尺寸 Pore size/nm
γ -Al ₂ O ₃	146.925	1.201	19.75
Fe _x O _y / γ -Al ₂ O ₃	143.651	0.905	19.45
Mn _x O _y / γ -Al ₂ O ₃	129.987	1.016	13.44
Cu _x O _y / γ -Al ₂ O ₃	139.480	0.989	15.52
Fe _x Cu _y Mn _z O _w / γ -Al ₂ O ₃	143.521	0.908	13.25

由表 2 可以看到,相比于负载各金属元素之后, γ -Al₂O₃ 纳米颗粒的比表面积稍有下降,但 Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃、Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃、Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃以及 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒依旧存在较大的比表面积,这也就保证了纳米颗粒催化剂在后续催化反应的高效进行.此外, γ -Al₂O₃ 纳米颗粒孔容和孔径尺寸的下降可能是因为金属活性氧化物在 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒存在团聚堆积.总体来看,金属元素负载后, γ -Al₂O₃ 纳米颗粒的比表面积,孔容以及孔径尺寸变化均不明显,表明了 Fe、Mn、Cu 等金属元素是比较均匀地分散在 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒表面.此外 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒的孔径尺寸和孔容的下降相比于其他 3 种单一金属负载得到的纳米颗粒较为明显,说明其纳米颗粒内部有更多的微孔被铁、锰、铜等 3 种活性金属氧化物填充^[19].

2.1.3 Fe、Mn、Cu 及其复合金属元素负载 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒的 XRD 表征分析

将各金属元素负载前后的 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒经粉晶 X 射线衍射仪做 XRD 分析,观察 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒经浸渍-煅烧法负载各金属元素前后的晶型特征,如图 2 所示。

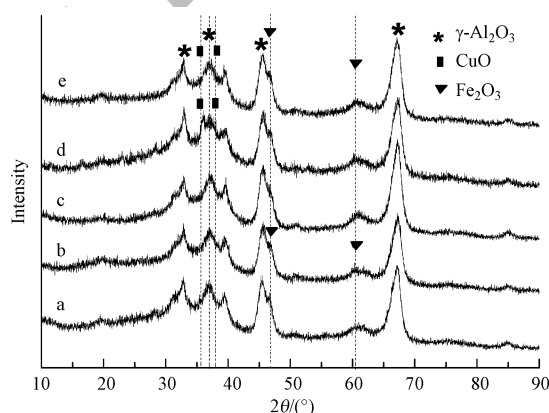


图 2 原始 γ -Al₂O₃ (a)、Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃ (b)、Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃ (c)、Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃ (d) 以及 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ (e) 纳米颗粒 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of (a) γ -Al₂O₃ and Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃ (b), Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃ (c), Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃ (d), Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ (e)

由图 2 可知,各金属元素负载前后 γ -Al₂O₃ 对应特征峰依旧存在,分别是 $2\theta = 33^\circ$ 、 37° 、 46° 以及 67° ^[20],表明各金属元素的负载对 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒的晶型并没有产生明显破坏,浸渍和煅烧的过程对 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒也没有造成影响.此外,图 2 曲线 c 中,Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃ 并未出现明显的 Mn₂O₃ 或 MnO₂ 特征峰.另外根据图 2,还可以看到曲线 d 和曲线 e 在 $2\theta = 39.93^\circ$ 和 35.49° 附近出现了 CuO 的两个主衍

射峰^[20], 曲线 b 和曲线 d 在 $2\theta=47^\circ$ 以及 60° 附近则出现了 Fe₂O₃ 的特征峰^[21], 但上述几个金属元素特征峰的强度均较弱。

综合 2.1.1 以及 2.1.2 部分对 4 种纳米颗粒催化剂的表面形貌、元素负载情况以及 BET 的观测结果, 本节中 Fe、Mn、Cu 等金属元素特征峰在 XRD 图谱中强度较弱的原因可能是金属离子在浸渍搅拌过程中已经被 γ -Al₂O₃ 均匀吸附, 从而使经高温煅烧生成的金属元素也较均匀地负载在 γ -Al₂O₃ 上面, 还有可能是因为负载在 γ -Al₂O₃ 上面的金属元素含量过少, 导致 XRD 不能很好地检测到其特征衍射峰^[22]; 还有可能是金属原子已经嵌入了 γ -Al₂O₃ 晶体的晶格中^[20]。

2.2 Fe、Mn、Cu 及其复合金属元素负载 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒催化双氧水降解 PVA

2.2.1 各金属元素负载 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒催化双氧水降解 PVA 的 BBD 分析和比较

采用“Design Expert 7.0”设计包括反应温度, 催化剂投加量以及双氧水投加量在内的 3 个因素 3 水平共 17 组响应面分析实验, 以 120 min 反应时间终点时刻 PVA 的浓度下降率作为考察指标和响应值。利用 Box- Behnken Design 响应面分析法分别比较 4 种不同金属元素负载的 γ -Al₂O₃ 纳米颗粒催化剂催化降解 PVA 的效果, 实验变量和编码制转换表以及实验结果见表 3 和表 4。

表 3 实验变量和编码制数值转换表

Table 3 Independent factors and coded levels

因素 Factor	水平 Levels		
编码水平 Coded level	-1	0	1
反应温度 Reaction temperature/ $^\circ\text{C}$	40	60	80
双氧水投加量 H ₂ O ₂ dosage/(mL·L ⁻¹)	60	80	120
催化剂投加量 Catalyst dosage/(g·L ⁻¹)	0.5	1	1.5

表 4 Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃、Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃、Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃ 以及 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒催化双氧水降解 PVA 的 Box- Behnken 实验设计和结果

Table 4 Box-Behnken design and result of PVA degradation by Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃, Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃, Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃ and Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃

编号 Run	反应温度 Reaction temperature/ $^\circ\text{C}$	双氧水投加量 H ₂ O ₂ dosage/(mL·L ⁻¹)	催化剂投加量 Catalyst dosage/(g·L ⁻¹)	Fe _x O _y /	Mn _x O _y /	Cu _x O _y /	Fe _x Cu _y Mn _z O _w /
				γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃
PVA 浓度下降率 Removal ratio of PVA/%							
1	60	180	0.5	98.87	6.68	98.32	99.78
2	60	60	1.5	94.24	9.93	79.23	99.56
3	40	120	0.5	29.09	7.78	8.87	79.48
4	60	120	1.0	98.91	20.93	96.04	99.85
5	60	120	1.0	97.40	9.86	95.04	99.84
6	60	180	1.5	99.16	41.13	98.72	99.84
7	80	120	1.5	99.81	82.27	98.92	99.88
8	40	120	1.5	44.72	6.67	17.55	90.36
9	60	120	1.0	91.29	12.44	99.30	99.63
10	60	60	0.5	61.26	11.24	99.30	99.36
11	80	120	0.5	99.84	88.04	99.67	99.89
12	40	60	1.0	26.25	6.76	9.18	26.87
13	60	120	1.0	98.31	16.31	93.00	99.72
14	60	120	1.0	98.86	20.13	99.47	99.71
15	40	180	1.0	38.30	17.01	25.59	90.41
16	80	180	1.0	99.83	92.16	99.83	99.86
17	80	60	1.0	99.75	87.60	99.51	99.91

根据表 4 的实验结果, Box- Behnken Design 响应面分析法可以分别得到四种纳米颗粒催化双氧水降解 PVA 的二次多项回归方程, 如下所示。

$\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

$$Y_1 = -96.96 + 32.61X_1 + 6.83X_2 + 6.11X_{31} - 2.99X_1X_2 - 3.92X_1X_{31} + 8.17X_2X_{31} - 25.47X_1^2 - 5.45X_2^2 - 3.12X_{31}^2$$

$$(R^2 = 0.9854)$$

$\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

$$Y_2 = 33.26 + 18.86X_1 - 18.61X_2 - 1.08X_{32} - 19.20X_1X_2 + 14.82X_1X_{32} + 22.45X_2X_{32} - 1.71X_1^2 - 0.51X_2^2 - 1.34X_{32}^2$$

$$(R^2 = 0.9925)$$

$\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

$$Y_3 = 96.57 + 42.09X_1 + 4.41X_2 - 1.47X_{33} - 4.02X_1X_2 - 2.36X_1X_{33} + 5.12X_2X_{33} - 37.84X_1^2 - 0.20X_2^2 - 2.48X_{33}^2$$

$$(R^2 = 0.9936)$$

$\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:

$$Y_4 = 90.87 + 34.48X_1 + 5.47X_2 + 2.86X_{34} - 1.69X_1X_2 - 4.99X_1X_{34} + 17.56X_2X_{34} - 12.89X_1^2 - 16.31X_2^2 - 9.14X_{34}^2$$

$$(R^2 = 0.9929)$$

上述公式中, X_1 和 X_2 分别表示反应温度和投加量, X_{31} , X_{32} , X_{33} 以及 X_{34} 分别表示本实验制备得到的 4 种纳米颗粒催化剂的投加量。

上述 4 个拟合回归方程的置信度均在 0.98 以上, 由此可以说明方程的因变量与全体自变量间线性关系显著, 模型拟合程度较好, 即反应温度、双氧水投加量及四种纳米颗粒催化剂投加量和 PVA 去除率的确存在明显影响。3 个影响因素对 PVA 去除的影响大小依次为: 反应温度 > 双氧水 > 催化剂投加量, 双氧水和催化剂也对 PVA 的去除还存在交互影响影响。通过“Design Expert 7.0”设计软件的计算还得到了 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、以及 $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒催化双氧水降解 PVA 的最佳工艺参数分别如表 5 所示。

表 5 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒催化双氧水降解 PVA 的最优工艺值

Table 5 Optimization of PVA degradation by $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

催化剂种类 Catalyst type	反应温度 Reaction temperature/°C	双氧水投加量 H_2O_2 dosage/ ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	催化剂投加量 Catalyst dosage/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
$\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	62.67	128.00	1.10
$\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	78.98	110.00	0.97
$\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	63.63	65.60	1.10
$\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	62.57	59.80	0.47

2.2.2 各金属元素负载 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒催化双氧水降解 PVA 的降解产物比较

为了进一步比较 4 种催化剂的催化能力, 在相对简化后的优化实验条件下对 120 min 反应时间终点的溶液样品进行 GPC 分析, 实验参数和实验如表 6 和图 3 所示。

表 6 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒催化降解 PVA 的比较实验

Table 6 Comparison experiment of PVA degradation by $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

催化剂种类 Catalyst type	反应温度 Reaction temperature/°C	双氧水投加量 H_2O_2 dosage/ ($\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$)	催化剂投加量 Catalyst dosage/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	PVA 浓度下降率 Removal ratio of PVA/%
$\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	60	120	1.0	98.2
$\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	80	120	1.0	98.7
$\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	60	60	1.0	99.9
$\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	60	60	0.5	99.6

由表 6 和图 3 可以看到, 在反应时间终点 120 min 时, 不同催化剂催化降解 PVA 浓度下除率均在 98 % 以

上,但不同催化剂催化降解 PVA 得到的降解产物粘均分子量出现了明显差异.其中 Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃、Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃、以及 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒催化条件下的 PVA 降解彻底度相对于 Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃ 催化条件下的 PVA 降解彻底度较高,降解产物粘均分子量低至 2000 以下.另外由于双氧水投加量以及催化剂投加量相对较多,Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃ 催化降解 PVA 得到的降解产物粘均分子量最低可达到 734,分子量下降率高达 99%.而 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 纳米颗粒在反应温度 60 °C,双氧水投加量为 60 mL·L⁻¹,催化剂 0.5 g·L⁻¹ 的条件下,其降解产物粘均分子量就已低至 1395.

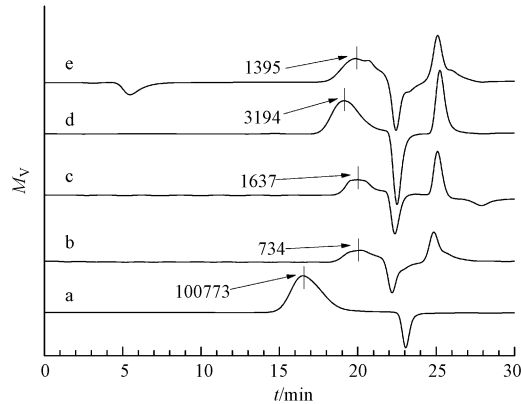


图3 原始 PVA 面料溶液(a)、Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃(b)、Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃(c)、Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃(d)以及 Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃(e) 纳米颗粒催化降解 PVA 得到的降解产物 GPC 分析

Fig.3 GPC spectra of PVA samples before and after catalytic degradation by Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃(b), Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃(c), Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃(d), Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃(e) separately

另外再取反应时间终点的溶液样品做 GC-MS 表征,得到样品经不同催化剂催化降解之后的 GC-MS 色谱图,将离子流图谱和计算机谱库中的标准谱图进行对比分析,进一步确认 PVA 降解过程中碳链断裂后产生的小分子物质种类及其相对含量,如表 7 所示.

表7 原始 PVA 及经 Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃、Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃、Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃、Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ 催化降解产物 GCMS 分析

Table 7 GC-MS analysis of PVA samples before and after catalytic degradation by Fe_xO_y/ γ -Al₂O₃, Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃, Cu_xO_y/ γ -Al₂O₃, Fe_xCu_yMn_zO_w/ γ -Al₂O₃ respectively

原始 PVA		Fe _x O _y / γ -Al ₂ O ₃		Mn _x O _y / γ -Al ₂ O ₃		Cu _x O _y / γ -Al ₂ O ₃		Fe _x Cu _y Mn _z O _w / γ -Al ₂ O ₃	
相对含量 Area/%	成分 Compound	相对含量 Area/%	成分 Compound	相对含 量 Area/%	成分 Compound	相对含量 Area/%	成分 Compound	相对含量 Area/%	成分 Compound
25.5	正己醇	65.3	丙酮	39.02	2-丙酮	37.53	丙酮	75.28	2-丁酮
7.51	正丁醇	8.18	2-丁酮	17.6	乙酰丙酮	17.73	2-丁酮	6.56	苯甲醛
5.94	正庚醇	6.38	氯代异丁烷	13.38	乙酸	15.91	氯代仲丁烷	5.08	正己醛
5.89	甲基硅 (二醇)二 乙酸酯	5.71	苯甲醛	10.76	甲酸	11.05	苯甲醛	4.62	乙酸
5.7	正辛醇	4.43	乙酸	3.91	4-戊烯酸	7.08	正十八醛	4.1	十二醛
5.58	1-壬醇	3.61	正辛醛	1.77	5-酮基己腈	4.56	乙酸	3.5	正癸烯
5.57	正十八烷	1.69	甲酸	1.51	苯甲醛	2.66	N-三甲基硅 基乙酰胺	0.86	2-壬烯-1-醇
4.71	1-癸醇	1.58	十二醛	1.38	正丁烷	1.83	十二烷二酸	—	—
4.51	1,3-二 氧戊环	1.34	三氯乙酸	1.09	乙酸	1.65	丁酸	—	—
4.05	十二醇	1.24	异丁烷	0.94	1-己烯	—	—	—	—
3.72	六甲基环 三硅氧烷	0.54	油酸丁酯	0.92	香桃木醛	—	—	—	—
3.49	3-庚酮	—	—	0.54	苯甲醇	—	—	—	—
2.82	壬酸	—	—	0.48	甲苯	—	—	—	—
2.04	肟	—	—	0.48	1-辛烯	—	—	—	—

续表7

原始 PVA		$\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		$\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
相对含量 Area/%	成分 Compound	相对含量 Area/%	成分 Compound	相对含 量 Area/%	成分 Compound	相对含量 Area/%	成分 Compound	相对含量 Area/%	成分 Compound
1.91	苯酚	—	—	—	—	—	—	—	—
1.76	己酸	—	—	—	—	—	—	—	—
1.18	癸醛	—	—	—	—	—	—	—	—
0.93	辛酸	—	—	—	—	—	—	—	—
0.9	十九烷醇	—	—	—	—	—	—	—	—
0.75	十一醇	—	—	—	—	—	—	—	—

由表 7 可以看到,原始 PVA 溶液用 GC-MS 法检索出的物质主要为饱和醇类、饱和的长链脂肪烃,还有少许不饱和脂肪酸和芳环物质,这是 PVA 面料生产过程中添加的生产助剂所致.而经过 4 种催化剂催化条件下的非均相类 Fenton 反应处理之后,样品溶液中有机的种类明显减少,主要以饱和或不饱和的短碳链醛、酮、羧酸类物质为主.这表明在非均相类 Fenton 氧化作用下,PVA 大分子被羟基自由基攻击,碳链发生断裂,被降解成结构较简单、可生化性较好的小分子物质,特别是一些小分子醛、酮或羧酸类物质的增多,使 PVA 的生物可降解性大为增强^[1].

另外不同催化剂的催化氧化效果也不一样.从表 7 中可以看到,相比于 $\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的催化氧化效果相对较好,非均相类 Fenton 氧化的不饱和和小分子种类较少;另外经过 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒催化降解之后的降解产物中,不饱和和小分子酮类物质含量均在 65 % 以上,而 $\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒催化降解之后得到的不饱和和小分子酮类物质含量较低,在 55 % 左右.这也再次证明了 GPC 分析得到的结论,即 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的催化能力较好,可以提高 PVA 的降解彻底度,即进一步降低降解产物分子量,提高不饱和和小分子含量,为后续生化处理提高效率.

3 结论 (Conclusion)

本文采用浸渍-煅烧法分别制备得到了 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒,通过 XRD、SE M-EDS 以及 BET 等表征方法证实了 Fe、Mn、Cu 等元素均以其氧化物的形式在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上面形成了负载.负载过程中对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒本身的比表面积、孔容、孔径以及晶型等特性均未造成明显的破坏.同时金属活性氧化物的负载会使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的表面变得相对粗糙.通过 Box- Behnken Design 响应面分析法、GPC 和 GC-MS 表征比较了四种催化剂催化双氧水降解 PVA 的催化能力.实验证明本实验制备得到的 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒的催化氧化效果相对较好,其降解产物的粘均分子量均在 1500 以下,且降解产物小分子中不饱和和酮类物质含量在 65 % 以上.此外 $\text{Fe}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_w/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒在其投加量和双氧水投加量均较少的情况下,催化效果就和 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 接近.

参考文献 (References)

- [1] MORI Y, HONDA T, LU R, et al. Ultraviolet degradation of poly(vinyl alcohol) used in restoration of historical and cultural properties[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2015, 114: 30-36.
- [2] MOULAY S. Review: Poly(vinyl alcohol) Functionalizations and Applications[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2015, 54(12): 1289-1319.
- [3] LI G, ZHU W, CHAI X, et al. Partial oxidation of polyvinyl alcohol using a commercially available DSA anode[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 31: 55-60.
- [4] BEHERA S K, KIM J H, GUO X, et al. Adsorption equilibrium and kinetics of polyvinyl alcohol from aqueous solution on powdered activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(3): 1207-1214.
- [5] BAJPAI A K, VISHWAKARMA N. Adsorption of poly(vinyl alcohol) onto Fuller's earth surfaces[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2003, 220(1-3): 117-130.
- [6] WANG N N, ZHENG T, ZHANG G S, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. *Journal of*

- Environmental Chemical Engineering, 2015, 4(1): 762-787.
- [7] 宋雅然,魏燕富,刘冬,等. 纳米氧化铝/氧化锰-硅藻土复合物对磷酸根阴离子的吸附[J]. 环境化学,2017,36(10):2265-2273.
SONG Y R, WEI Y F, LIU D, et al. Adsorption of phosphate anion by nanosized aluminum oxide/manganese oxide-diatomite nanocomposites[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(10): 2265-2273 (in Chinese).
- [8] FAROOQ M, RAMLI A, NAEEM A, et al. Effect of different metal oxides on the catalytic activity of γ -Al₂O₃-MgO supported bifunctional heterogeneous catalyst in biodiesel production from WCO[J]. Rsc Advances, 2015, 6(2): 872-881.
- [9] 戴越. 改性载体 MnO_x/ γ -Al₂O₃ 负载不同金属元素催化剂的制备、表征及性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2012: 6-10.
DAI Y. Preparation, characterization and catalytic performance of different metallic oxides supported on MnO_x/ γ -Al₂O₃ [D]. Nanjing: Nanjing University, 2012: 6-10 (in Chinese).
- [10] DÜVEL A, ROMANOVA E, SHARIFI M, et al. Mechanically induced phase transformation of γ -Al₂O₃ into α -Al₂O₃. Access to structurally disordered γ -Al₂O₃ with a controllable amount of pentacoordinated Al sites[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(46): 22770-22780.
- [11] 杨铮铮,黎云祥,廖运文,等. PpT /SiO₂-Al₂O₃ 抗硫型柴油车尾气净化氧化催化剂的制备及性能[J]. 环境化学,2016,35(8): 1682-1689.
YANG Z Z, LI Y X, LIAO Y W, et al. Preparation and properties of the Pt /SiO₂-Al₂O₃ sulfur resistance diesel oxidation catalyst[J]. Environmental Chemistry,2016,35(8): 1682-1689 (in Chinese).
- [12] 龙丽萍,赵建国,杨利娟,等. 常温下 MnO₂-Al₂O₃ 催化剂催化臭氧氧化甲苯反应[J]. 催化学报, 2011, 32(6): 904-916.
LONG L P, ZHAO J G, YANG L X, et al. Room temperature catalytic ozonation of Toluene over MnO₂/Al₂O₃ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 32(6): 2011, 904-916(in Chinese).
- [13] FORUTAN H R, KARIMI E, HAFIZI A, et al. Expert representation chemical looping reforming: A comparative study of Fe, Fe₂O₃, Co and Cu as oxygen carriers supported on Al₂O₃ [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 21(1): 900-911.
- [14] WANG P Y, SU S, XIANG J, et al. Catalytic oxidation of Hg, by CuO-MnO₂-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃, catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 225:68-75.
- [15] ZHANG J J, ZHANG X H, WANG Y F. Degradation of phenol by a heterogeneous photo-Fenton process using Fe/Cu/Al catalysts [J]. RSC Advances, 2016, 6: 13168-13176.
- [16] FINLEY J H. Spectrophotometric determination of polyvinyl alcohol in paper coatings [J]. Analytical Chemistry, 1961, 33(13): 1925-1927.
- [17] SU Y F, LI Y Y, LI M J, et al. Adsorption and catalytic oxidation of poly(vinyl alcohol) textile by Mn_xO_y/ γ -Al₂O₃ nanoparticle catalyst [J]. Textile Research Journal, 2017(2): 004051751772511.
- [18] WANG X B, WU S G, ZOU W X, et al. Fe-Mn/Al₂O₃ catalyst for low temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2016, 8(37): 1314-1323.
- [19] 彭小圣,林赫,上官文峰,等. 煅烧温度对钙钛矿复合金属氧化物的结构及其同时催化去除 NO_x 和碳烟的影响[J]. 功能材料, 2006, 37(10):1677-1680.
PENG X S, LIN H, SAHNGUAN W F, et al. Effect of calcination temperature on the structure and catalytic properties of perovskite mixed-oxide for simultaneous removal of NO_x and soot[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(10):1677-1680 (in Chinese).
- [20] 徐丹,张丽丽,柳丽芬. Cu-Al₂O₃ 中骨架铜类芬顿催化去除水中有机污染物[J]. 环境科学, 2017, 38(3):1054-1060.
XU D, ZHANG L Li, LIU L F. Fenton-like catalytic removal of organic pollutants in water by framework Cu in Cu-Al₂O₃ [J]. Environmental Science, 2017,38(3):1054-1060(in Chinese).
- [21] 张永利,韦朝海,史册,等. Cu-Fe-Ru-La/ γ -Al₂O₃ 湿式氧化催化剂的制备、表征及机理[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(7): 1457-1469.
ZHANG Y L, WEI C H, SHI C, et al. Preparation, characterization and mechanism of Cu-Fe-Ru-La/ γ -Al₂O₃ catalysts for wastewater wet oxidation[J]. Journal of Synthetic Crystal, 2013, 42(7):1457-1469 (in Chinese).
- [22] 何贞泉,田森林,张秋林,等. 前驱体对 Cu/Al₂O₃ 的 HCN 催化水解性能的影响[J]. 环境工程学报, 2016, 9(10): 5044-5050.
HE Z Q, TIAN S L, ZHANG Q L, et al. Influence of precursors on catalytic hydrolysis performance of Cu/Al₂O₃ catalyst toward HCN [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2016,9(10): 5044-5050(in Chinese).

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017092401

蔡亭伟, 丁颖, 徐丽慧. 三维石墨烯材料在污水处理中的研究进展[J]. 环境化学, 2018, 37(6): 1282-1292.

CAI Tingwei, DING Ying, XU Lihui. Development of 3D graphene material in wastewater treatment[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(6): 1282-1292.

三维石墨烯材料在污水处理中的研究进展

蔡亭伟 丁颖* 徐丽慧

(上海工程技术大学 服装学院, 上海, 201620)

摘 要 随着生态环境的日益恶化, 水体污染越来越引起人们的关注. 吸附法是去除水体污染简单环保的有效方法. 由二维石墨烯相互搭建构筑而成的多孔柔软三维石墨烯材料, 具有高表面积、丰富的官能团以及快速的电子转移能力, 对多种水体污染物都具有一定的吸附性能. 文章对三维石墨烯材料对染料、金属离子、油类等多种水体污染物的吸附性能进行了综述.

关键词 三维石墨烯, 吸附, 染料, 重金属离子, 污水处理.

Development of 3D graphene material in wastewater treatment

CAI Tingwei DING Ying* XU Lihui

(College of Fashion and Textiles, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai, 201620, China)

Abstract: Elimination of water pollutants is drawing increasing attention as the ecosystem keeps deteriorating. Adsorption is a simple but effective method in removing pollutants from water. Recently, 3-Dimensional graphene based materials (3DGM) have been developed as the next generation adsorbents in both water and wastewater treatments. 3DGM, a collective structure of groups of mutually connected 2-dimensional graphene, is an ideal material in controlling water pollution due to its high surface area, well-defined porous structure and high surface electron mobility. In this paper, we reviewed the performances of 3DGM in adsorbing different water pollutants (e.g. dyes, metal ion, oils, etc.) in terms of the structure properties.

Keywords: 3D graphene material (3DGM), adsorption, dyes, heavy metals, wastewater treatment.

随着国民经济发展, 工业废水、生活污水和其他废弃物进入江河湖海造成水质恶化, 从而破坏生态环境危害人体健康. 常见的污水处理方法有物理法、化学法和生物法, 其中物理吸附以其节能和绿色的特点成为污水处理中最方便和环保的方法^[1]. 传统的物理吸附剂有: 活性炭、活化煤、焦炭、煤渣、树脂、木屑等, 但是存在吸附容量小、消耗量大和吸附循环次数少等问题^[2]. 三维石墨烯 (3DGM) 是由氧化石墨烯 (GO) 薄片相互搭接、堆垛形成的宏观网络聚集态, 其网络结构由一系列孔径尺寸介于几纳米与数百微米之间的微纳米级大孔、中孔、微孔连通而成, 3DGM 不但保留了石墨烯优良的物理化学性质, 其三维的结构还赋予了石墨烯高比表面积 (SSA)、丰富的官能团以及快速的电子转移能力^[3-4]. 高 SSA 保证其与污染物充分接触, 丰富的多孔结构有利于污染物扩散至 3D 结构内部, 优异的弹性保证了其循环稳定性, 这些优异性能使得 3DGM 成为高效循环吸附污染物的理想材料^[5].

2017 年 9 月 24 日收稿 (Received: September 24, 2017).

* 通讯联系人, Tel: 021-67874104, E-mail: tingying@sues.edu.cn

Corresponding author, Tel: 021-67874104, E-mail: tingying@sues.edu.cn