

钴铁镍三元水滑石催化 PMS 降解水中刚果红

施周^{1,2,*}, 曾寒轩^{1,2}, 邓林^{1,2}

1. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082
2. 湖南大学建筑安全与节能教育部重点实验室, 长沙 410082

摘 要 采用化学共沉淀法制备由过渡金属钴、铁、镍组成的磁性三元水滑石 CoFeNi-LDH, 催化过硫酸氢钾 (PMS) 产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 自由基, 降解水中偶氮染料刚果红 (CR), 系统地考察了初始 pH、催化剂投加量、PMS 投加量对降解 CR 的影响。实验结果表明: 在 $\text{pH} = 4.0 \sim 10.0$ 范围内, CoFeNi-LDH/PMS 催化体系对 CR 的降解速率均较高; 随着 CoFeNi-LDH 和 PMS 投加量的增加, CR 的降解速率也逐渐加快。3 次循环再生实验后, CoFeNi-LDH 对 CR 的降解率在 20 min 内依然保持在 88% 左右。实验结果表明, 这种新型磁性三元水滑石不仅具有高效的催化效果而且易于从水中分离, 在有机染料废水的处理方面, 有着良好的前景。

关键词 水滑石; 磁性; 催化; 过硫酸氢钾; 刚果红

中图分类号 X524 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2017)09-4903-07 DOI 10.12030/j.cjee.201611067

Degradation of congo red in water by catalyzing PMS using ternary CoFeNi-hydrotalcite

SHI Zhou^{1,2,*}, ZENG Hanxuan^{1,2}, DENG Lin^{1,2}

1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China
2. Key Laboratory of Building Safety and Energy Efficiency, Ministry of Education, Hunan University, Changsha 410082, China

Abstract A magnetic layered double hydroxide (LDH) synthesized by coprecipitation method was used to activate peroxymonosulfate (PMS) to generate sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\cdot -}$) for the degradation of congo red (CR). Effects of initial pH, catalyst dosage and PMS dosage were discussed systematically in this study. Experiments results showed that CoFeNi-LDH/PMS system exhibited a high degradation efficiency for CR within a wide range of solution pH from 4.0 to 10.0. The degradation rate of CR increased rapidly with the increase of PMS dosage or catalyst dosage. After three cyclic utilization of CoFeNi-LDH, the degradation rate of CR degraded by CoFeNi-LDH/PMS system still remained 88% within 20 min. Above results indicated that the novel catalyst have a bright prospects in dyes treatment not only because of its efficient catalytic effect but also the characteristic of easily separated from water.

Key words layered double hydroxide; magnetic; catalytic; peroxymonosulfate; congo red

染料被广泛应用于造纸、电镀、纺织和印染等行业。调查研究表明全世界每年有超过 70 万 t 染料废水产生, 其中有 5% ~ 10% 的染料废水未经任何处理直接排入自然水体中^[1-2]。由于染料具有复杂及稳定的化学结构、强毒性, 难以被生物直接降解, 因此对水生生物及人体健康产生了严重的危害^[3-4]。随着工业的发展, 染料污染已经成为亟待解决的环境问题。刚果红 (CR) 是一种常见的联苯胺类直接偶氮染料, 对环境危害极大, 在厌氧条件下, CR 会转化成毒性更大的芳香胺类物质, 直接毒害水生生物^[5]。目前, 常用于处理染料废水的方法主要有物理吸附法^[6]、化学絮凝法^[7]、膜分离法^[8]等, 上述方法虽取得了一定的效果, 但存在处理时间长、深度处理困难等问题, 难以应用于工程实际。

高级氧化 (advanced oxidation process, AOP) 是一种利用强氧化性自由基降解水中有有机物的高效工艺,

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目 (2012BAJ24B03)

收稿日期: 2016-11-10; **录用日期:** 2017-03-10

第一作者: 施周 (1961—), 男, 博士, 教授, 研究方向: 水质净化与污水污染控制。E-mail: zhous61@163.com

* 通信作者

具有处理效率高、速度快、无二次污染、反应条件温和等优点,已被大量应用于水处理领域,成为有机污染水处理研究的热点。目前常见的高级氧化技术主要有紫外光催化、电解催化、臭氧氧化和 Fenton 法等^[9]。过硫酸氢钾(PMS)因其分子结构的高度不对称性,使得其很容易被过渡金属激发并产生大量硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$)。自金属 Co 首次被用于催化过硫酸氢钾复合盐产生强氧化性自由基后,国内外众多学者对过渡金属/PMS 体系进行了大量深入的研究^[10-12]。

水滑石作为一种环境友好的黏土材料,其特殊的层状结构以及板层金属离子和层间阴离子可变性赋予了它极大的潜能,现已被广泛应用于水处理领域^[13]。本研究通过共沉淀法制备出晶相单一的钴铁镍三元水滑石(CoFeNi-LDH),用于催化 PMS 产生强氧化性自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$)降解水中 CR;系统地考察了溶液初始 pH、 CoFeNi-LDH 投加量、PMS 投加量、催化剂再生次数对 CR 降解速率的影响;研究了 CoFeNi-LDH /PMS 催化体系对 CR 降解的机理。

1 材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

原料及试剂:过硫酸氢钾(PMS,纯度 $\geq 47\%$)购于阿拉丁药剂公司,刚果红(CR,分析纯)购于天津光复精细化工, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 等均为分析纯,购于上海国药集团有限公司。实验中所用水均为双重蒸馏水。

主要仪器:恒温水浴锅(DZKW-S-8,北京永光明医疗仪器厂)、pH 计(868 型,北京奥立龙仪器有限公司)、水浴恒温振荡器(THZ-82,北京中兴伟业仪器有限公司)、紫外可见分光光度计(U-3900,日本 HITACHI)。

1.2 CoFeNi-LDH 的制备

本研究采用双滴共沉淀法制备 CoFeNi-LDH 。首先,准确称取 14.275 89 g 六水氯化钴,2.376 9 g 六水氯化镍,8.108 7 g 六水氯化铁溶于 100 mL 水中($n_{\text{Co}}:n_{\text{Fe}}:n_{\text{Ni}}=6:3:1$),命名为溶液 A;称取 8 g 氢氧化钠溶于 100 mL 水中(浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),命名为溶液 B;量取 150 mL 水置于 60 °C 水浴锅中,命名为 C。在机械搅拌器剧烈搅拌下,同时缓慢滴加溶液 A 和溶液 B 于 C 中并保持 $\text{pH}=10.5$,所得溶液置于 60 °C 水浴锅中恒温晶化 24 h。将所得沉淀物洗涤至上清液为中性,而后将产物置于鼓风干燥箱中,60 °C 干燥至恒重,研磨过筛,即得 CoFeNi-LDH 。

1.3 CoFeNi-LDH 对 CR 的降解实验

将一定量的催化剂投入一系列浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、体积为 50 mL 的 CR 溶液中,随后加入一定浓度现配的 PMS,将其置于恒温振荡箱中振荡(25 °C),分别在不同时间段取样,经磁性分离后置于事先准备好的装有硫代硫酸钠的离心管中(浓度 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,体积 100 μL),采用紫外/可见分光光度法测定(HITACHI,U-3900,日本)溶液中剩余 CR 浓度($\lambda=497 \text{ nm}$)。

1.4 CoFeNi-LDH 的表征

为考察本研究中所制备材料的物理化学性能,采用 SEM、XRD、FTIR 等表征手段对材料进行测试。表征仪器:傅里叶变换红外光谱仪(Nexus-470 型,美国 Thermo Nicolet 公司);扫描电镜(JSM-6700F 型,日本 JEOL 公司);X-射线衍射仪(D8/ADVANCE 型,德国 BRUKER 公司);振动样品磁强计(MPMS-XL-7,美国 Quantum Design 公司)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

为考察本研究制备的催化剂表面的官能团,采用 FTIR 对催化剂 CoFeNi-LDH 进行表征,结果如图 1 所示。可知本研究制备的三元水滑石在 3 420、1 620、1 350 cm^{-1} 处有 3 个强吸收峰,分别是由羟基($-\text{OH}$)中氢键的伸缩振动、 H_2O 分子中氢键的弯曲振动、合成水滑石过程中的 CO_3^{2-} 离子引起,这一测试结果与文献[6]报道的 LDH 的 FTIR 谱图一致。

图 2 为 CoFeNi-LDH 的 SEM 图和 XRD 谱图。从图 2 (a) 中可以看出,三元水滑石 CoFeNi-LDH 具有水滑石典型的层板状结构,表面粗糙。图 2 (b) 结果表明:CoFeNi-LDH 在衍射角 2θ 为 11.4° 、 22.4° 、 34.6° 、 35.8° 、 60.6° 、 63.2° 处,分别存在以下衍射峰:(003) 峰、(006) 峰、(012) 峰、(311) 峰、(110) 峰、(113) 峰,这几个特征衍射峰与文献报道的水滑石的衍射峰^[6]一致。XRD 测试结果表明,本研究制备的材料为水滑石,且 CoFeNi-LDH 的结晶度较好。

CoFeNi-LDH 的磁滞回线如图 3 所示。可知,随着外部磁场强度的增加,CoFeNi-LDH 的磁化强度逐渐增大直至饱和和磁化状态,且 CoFeNi-LDH 的饱和磁化强度为 $1.84 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图 3 中的插图可知,CoFeNi-LDH 在外加磁场的作用下,极易从水中分离。

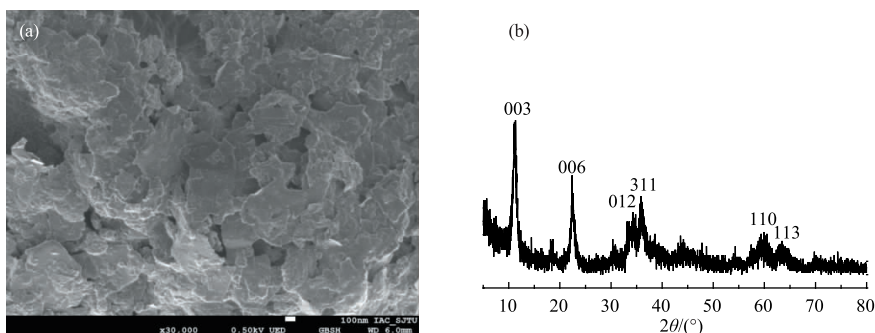


图 2 CoFeNi-LDH 的 SEM 图(a)和 XRD 谱图(b)

Fig. 2 SEM images(a) and XRD patterns(b) of CoFeNi-LDH

为考察催化剂的元素组成,采用能量色散 X 射线光谱(EDX)对催化反应前、后 CoFeNi-LDH 的元素变化进行表征,结果如表 1 所示。由表 1 可知,采用本研究的方法制备的 CoFeNi-LDH 中元素 Co、Fe、Ni 的摩尔比 $n_{\text{Co}}:n_{\text{Fe}}:n_{\text{Ni}} = 6.48:3.47:1.19$,该测试结果表明水滑石中的 3 种重金属基本按照设计摩尔比(6:3:1)共沉淀。EDX 的测试结果还表明 CoFeNi-LDH 中各元素的含量在催化刚果红反应前后并无太大变化,由此可见,这种新型催化剂化学性质稳定,不会对水体造成二次污染。

2.2 降解 CR 影响因素分析

图 4 所示为不同体系中 CR ($100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 50 mL) 的降解情况。可知,在单独投加 PMS 或 CoFeNi-LDH 的体系中,CR 的去除率很低,可排除 CoFeNi-LDH 对 CR 的吸附作用;而在 CoFeNi-LDH/PMS 催化体系中(PMS 和 CoFeNi-LDH 的投量分别为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),随着时间的延长,溶液中 CR 的降解速率很快,体系在 10 min 内达到降解平衡,此时的降解率高达 95%。

2.2.1 初始 pH 值的影响

溶液 pH 值对催化体系中污染物的降解具有较大的影响。为考察 pH 值对 CoFeNi-LDH/PMS 催化体系降解 CR 的影响,实验中配制浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,体积为 50 mL 的 CR 溶液若干,调节 pH 分别为 4.0、6.0、7.0、9.0、10.0,催化剂和 PMS 的投加量分别为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,实验结果如图 5 所示。

由图 5 可知,当溶液 pH 值在 4.0 ~ 10.0 范围内时,CoFeNi-LDH/PMS 催化体系对 CR 的降解率均较

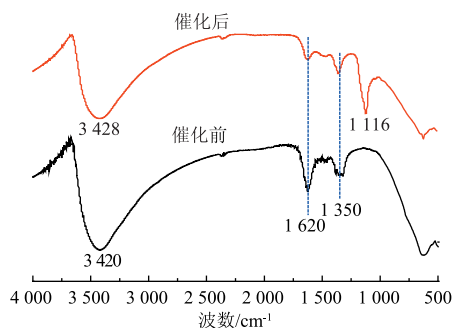


图 1 CoFeNi-LDH 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectrum of CoFeNi-LDH

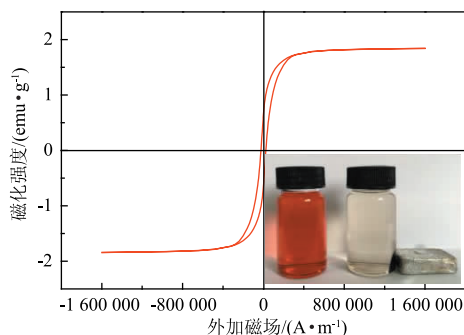


图 3 室温下 CoFeNi-LDH 的磁滞回线

Fig. 3 Magnetization curves of CoFeNi-LDH at room temperature

高,在 10 min 内均可达到降解平衡。但在本研究中,当溶液 pH 为酸性时,部分水滑石会被溶解,而溶出的金属离子会在溶液中与 PMS 组成均相催化体系,从而提高催化效率,因此溶液 pH 为 4.0 时的 CR 降解率高于 pH 为 7.0 时的降解率。另外,FTIR 测试结果表明,CoFeNi-LDH 表面存在大量羟基,在碱性环境下,表面的羟基将会对 Co^{2+} 产生一定的螯合作用^[14],阻止其形成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀而丧失催化活性,从而提高了 CoFeNi-LDH/PMS 体系的催化效果。考虑到实际应用时,水体通常呈中性,因此后续研究采用的溶液 pH 均为 7.0。

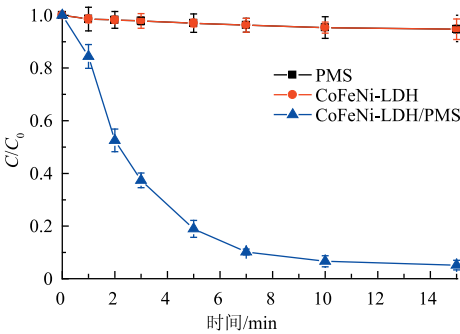


图 4 不同体系对 CR 的降解效果
Fig. 4 Degradation of CR in different reaction systems

2.2.2 CoFeNi-LDH 投加量的影响

催化剂的投量是影响高级氧化体系的另一个重要因素^[15]。为考察 CoFeNi-LDH 投加量对 CR 降解效果的影响,实验中配制浓度为 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 体积为 50 mL 的 CR 溶液若干,调节溶液 pH 为 7.0, $m_{\text{CoFeNi-LDH}}/m_{\text{CR}}$ 分别为 0、1、2、4, PMS 的投加量为 $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 实验结果如图 6 所示。显然,随着 $m_{\text{CoFeNi-LDH}}/m_{\text{CR}}$ 的增加,CR 的降解速率逐渐增大。当 $m_{\text{CoFeNi-LDH}}/m_{\text{CR}}$ 分别为 1、2 和 4, 反应时间 $t=3\text{ min}$ 时,CR 的降解率分别为 45.66%、62.64% 和 82.37%。随着 $m_{\text{CoFeNi-LDH}}/m_{\text{CR}}$ 的增大,溶液中将有更多的自由基被激发,用于降解水溶液中的 CR^[16]。考虑到经济性等因素,后续研究采用的催化剂投加量为 $m_{\text{CoFeNi-LDH}}/m_{\text{CR}}$ 为 2, 即 $0.2\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2.3 PMS 投加量的影响

实验中,配置浓度为 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、体积为 50 mL 的 CR 溶液若干,调节溶液 pH 为 7.0, CoFeNi-LDH 的投加量为 $0.2\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, PMS 的投加量分别为 0、0.5、1、2、5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 实验结果如图 7 所示。可知,随着 PMS 的投加量从 $0.5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加为 $5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,CR 的降解速率逐渐提升。当 $t=3\text{ min}$, PMS 的投加量为 0.5、1、2 和 $5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,CR 的降解率分别是 35.18%、47.51%、61.80% 和 71.84%。随着 PMS 投加量的增加,溶液中自由基的数量增多,有利于催化体系对 CR 的降解^[17]。

2.2.4 天然有机物的影响

水体中存在大量的有机物,有机物的存在可能对催化体系降解 CR 产生影响。本研究考察了浓度分

表 1 CoFeNi-LDH 降解前后元素组成
Table 1 Chemical composition of CoFeNi-LDH before and after degradation

参数	降解前	降解后
$n_{\text{Co}}:n_{\text{Fe}}:n_{\text{Ni}}$	6.48:3.47:1.19	6.43:3.40:1.07
Co 质量分数/%	38.21	37.88
Fe 质量分数/%	19.38	18.98
Ni 质量分数/%	6.98	6.49

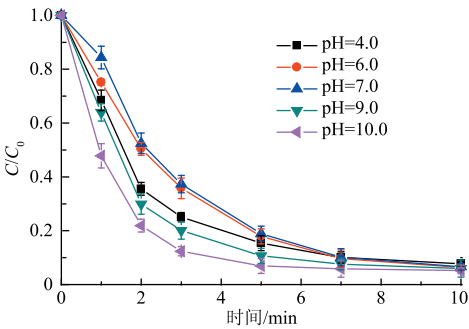


图 5 初始 pH 值对 CoFeNi-LDH/PMS 催化降解 CR 效果的影响
Fig. 5 Effect of initial pH on catalytic degradation of CR by CoFeNi-LDH/PMS

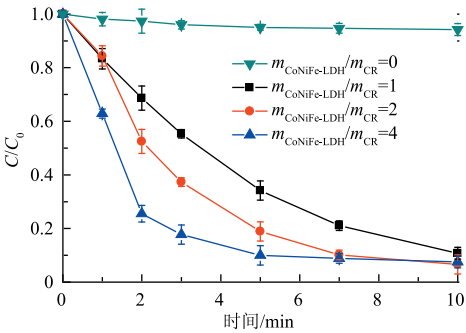


图 6 $m_{\text{CoFeNi-LDH}}/m_{\text{CR}}$ 对 CoFeNi-LDH/PMS 催化降解 CR 效果的影响
Fig. 6 Effect of $m_{\text{CoFeNi-LDH}}/m_{\text{CR}}$ on catalytic degradation of CR by CoFeNi-LDH/PMS

别为 1、5、10、15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的腐殖酸对 CoFeNi-LDH/PMS 催化体系降解 CR 效果的影响。实验中,配置浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、体积为 50 mL 的 CR 溶液若干,调节溶液 pH 值为 7.0,PMS 和 CoFeNi-LDH 的量分别为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,结果如图 8 所示。可知,随着腐殖酸浓度的增大,CoFeNi-LDH/PMS 催化体系对 CR 的降解率逐渐下降,当腐殖酸浓度上升到 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,CR 的降解率由原来的 94.9% 下降到 80.2%。由实验结果可知,腐殖酸的存在会对 CR 的降解产生抑制作用,原因是溶液中的腐殖酸会和 CR 竞争反应,从而消耗 PMS 产生的自由基^[18];但即使溶液中腐殖酸浓度高达 $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,催化体系对 CR 的降解率仍高达 80.2%。

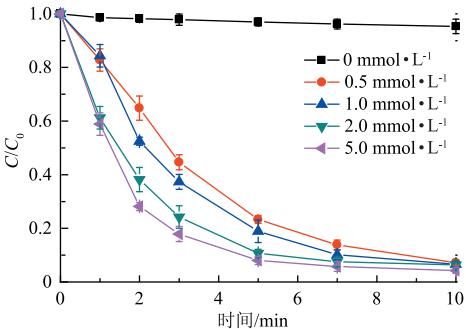


图 7 PMS 用量对 CoFeNi-LDH/PMS 催化降解 CR 效果的影响

Fig.7 Effect of PMS dosage on catalytic degradation of CR by CoFeNi-LDH/PMS

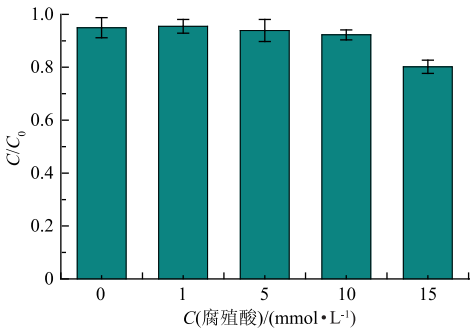


图 8 腐殖酸浓度对 CoFeNi-LDH/PMS 催化降解 CR 效果的影响

Fig.8 Effect of humic acid concentration on catalytic degradation of CR by CoFeNi-LDH/PMS

2.3 催化体系降解 CR 的机理研究

为探究 CoFeNi-LDH/PMS 催化体系对 CR 的降解机理,本研究分别使用甲醇和叔丁醇作为猝灭剂进行实验,由表 2 中 2 种自由基分别与甲醇和叔丁醇的二级反应速率常数^[19]可知,甲醇可以同时猝灭 $\cdot \text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$,而叔丁醇对 $\cdot \text{OH}$ 的猝灭效率较高。

实验中配置浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、体积为 50 mL 的 CR 溶液若干,PMS 和 CoFeNi-LDH 的量分别为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,分别取浓度为 $500 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲醇和叔丁醇进行猝灭实验,结果如图 9 所示。可知,无论甲醇还是叔丁醇都会在一定程度上抑制催化体系对 CR 的降解速率,但 $t = 10 \text{ min}$,叔丁醇体系中 CR 的降解率为 93.05%,这一数值与对照组的值相差无几,而在甲醇体系中,CR 的降解率为 76.33%。由此可知,采用三元水滑石 CoFeNi-LDH 催化 PMS,对水中有有机染料 CR 具有较好的降解效果,这是因为 CoFeNi-LDH 催化 PMS 产生羟基自由基($\cdot \text{OH}$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$),而这 2 种自由基对有机物具有较强的降解作用。

有研究表明,在 3 种过渡金属 (Co、Fe、Ni) 中,Co 对 PMS 的催化效率最高^[20-21],其催化 PMS 产生硫酸根自由基 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 、羟基自由基 $\cdot \text{OH}$ 的机理^[16,22]如式(1)~(9)所示。

表 2 猝灭剂与自由基反应的二级反应速率常数
Table 2 Second-order rate constants of scavengers reacting with radicals

猝灭剂	二级反应速率常数 $\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$	
	$\text{SO}_4^{\cdot -}$	$\cdot \text{OH}$
甲醇	1.1×10^7	9.7×10^8
叔丁醇	4.0×10^5	6.0×10^8
天然有机物	2.35×10^7	3.0×10^8

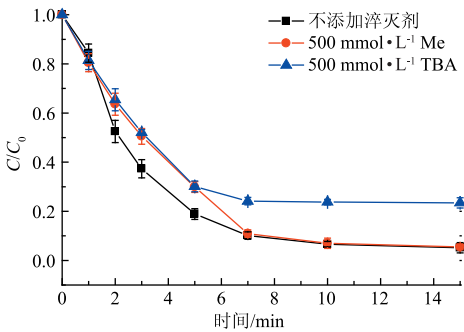
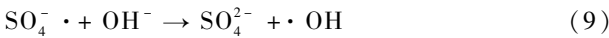
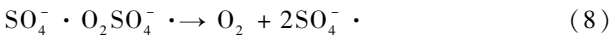
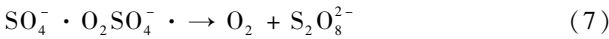
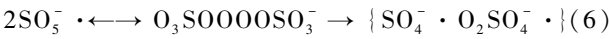
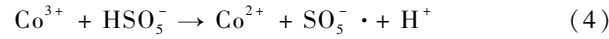
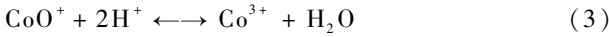
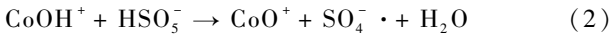
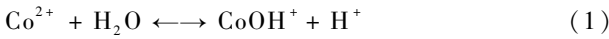


图 9 不同猝灭剂对 CoFeNi-LDH/PMS 催化降解 CR 效果的影响

Fig.9 Effect of different radicals quenchers on catalytic degradation of CR by CoFeNi-LDH/PMS



CoFeNi-LDH/PMS 催化体系降解 CR 的机理如图 10 所示,CoFeNi 水滑石板层上的 Co 八面体充当 PMS 的电子传递介质,从而催化 PMS 产生硫酸根自由基 $\text{SO}_4^- \cdot$;与此同时,硫酸根自由基也会部分转化成羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 对 CR 进行降解。此外,由图 1 的 FTIR 测试结果可知,CoFeNi-LDH 催化降解 CR 后,羟基($-\text{OH}$)所在的吸附峰由 $3\,420\text{ cm}^{-1}$ 移动到 $3\,428\text{ cm}^{-1}$,说明 $-\text{OH}$ 参与了 CoFeNi-LDH 去除刚果红的过程,而在 $1\,116\text{ cm}^{-1}$ 处所出现的吸附峰为硫酸根(SO_4^{2-}),该 SO_4^{2-} 可能为带正电荷的三元水滑石($-\text{OH}_2^+$)吸附的 PMS 或 CR 的分解产物^[6]。

2.4 催化剂的重复利用性能研究

为考察催化剂的稳定性,本实验对催化剂进行了 3 次循环再生实验,每次循环后,催化剂都经过磁性分离收集后用双重蒸馏水清洗,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥,用于下个循环实验。

从图 11 可以看出,尽管每次循环之后催化速率均有所下降,但在反应 20 min 后,CoFeNi-LDH 在循环 3 次之后依然保持着很高的催化效率,催化平衡时仅比未再生情况下降了 7%;因此,该催化剂在 CoFeNi-LDH/PMS 催化体系中具有较高的稳定性。此外,由实验结果可知,随着循环次数的增加,在同一反应时间(如 10 min)时,该催化体系的催化活性略有下降,原因在于随着催化剂循环次数的增加,其表面活性位点也会随之减少,使得体系催化速率下降^[16-17]。

3 结论

1) CoFeNi-LDH/PMS 催化体系在较宽 pH 范围内($4.0 \sim 10.0$)对含 CR 的染料废水具有很高的降解率。

2) 当溶液 pH = 7,CoFeNi-LDH 和 PMS 的投加量分别为 $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.2\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $t = 10\text{ min}$ 时,催化剂对 CR(体积为 50 mL ,浓度为 $100\text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的降解率为 95%;随着催化剂和 PMS 投加量的增加,水溶液中 CR 的降解速率也逐渐增加。

3) 该催化剂经过 3 次循环再生之后,对 CR 仍具有较高的催化效率(水溶液中 CR 的去除率为 88%),可以认为 CoFeNi-LDH/PMS 催化体系具有较好的稳定性。

4) CoFeNi-LDH/PMS 催化体系对 CR 的降解效率远优于已报道的许多非均相催化体系,在低催化剂投加量的情况下也能快速降解高浓度有机污染物,具有良好的发展前景。相比均相催化,CoFeNi-LDH/

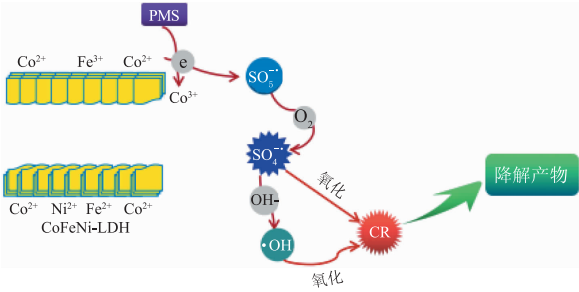


图 10 CoFeNi-LDH/PMS 催化体系降解 CR 的机理

Fig. 10 Catalytic degradation mechanism of CR in CoFeNi-LDH/PMS system

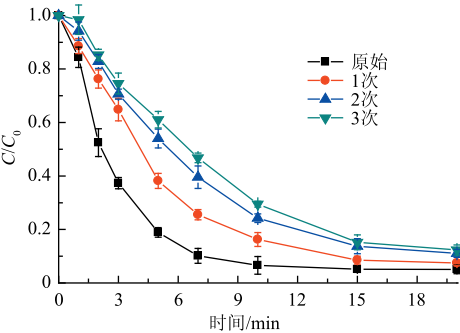


图 11 重复再利用次数对 CoFeNi-LDH/PMS 催化体系降解 CR 效果的影响

Fig. 11 Effect of cycle times on catalytic degradation of CR in CoFeNi-LDH/PMS system

PMS 催化体系除了在催化效果上有着优异的表现,且由于催化剂具有磁性,因此易于分离回收。

参考文献

- [1] SAAD S A, ISA K M, BAHARI R. Chemically modified sugarcane bagasse as a potentially low-cost biosorbent for dye removal[J]. *Desalination*, 2010, 264(1/2): 123-128
- [2] LIU J, ZHOU J, DING Z, et al. Ultrasound irradiation enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe_3O_4 for degradation of azo dye[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34: 953-959
- [3] LIU L, GAO Z Y, SU X P, et al. Adsorption removal of dyes from single and binary solutions using a cellulose-based bioadsorbent[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(3): 432-442
- [4] RAI H S, BHATTACHARYYA M S, SINGH J, et al. Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2005, 35(3): 219-238
- [5] 陈益宾,王绪绪,付贤智,等. 偶氮染料刚果红在水中的光催化降解过程[J]. *催化学报*, 2005, 26(1): 37-42
- [6] WU P, WU T, HE W, et al. Adsorption properties of dodecylsulfate-intercalated layered double hydroxide for various dyes in water[J]. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 2013, 436(35): 726-731
- [7] RODRIGUES C S D, MADEIRA L M, BOAVENTURA R A R. Decontamination of an industrial cotton dyeing wastewater by chemical and biological processes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(6): 2412-2421
- [8] EL-GOHARY F, TAWFIK A. Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process[J]. *Desalination*, 2009, 249(3): 1159-1164
- [9] ANDREOZZI R, CAPRIO V, INSOLA A, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery[J]. *Catalysis Today*, 1999, 53(1): 51-59
- [10] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(20): 4790-4797
- [11] CHEN X, CHEN J, QIAO X, et al. Performance of nano- Co_3O_4 /peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using acid orange 7 as a model compound[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 80(1/2): 116-121
- [12] GUAN Y H, MA J, REN Y M, et al. Efficient degradation of atrazine by magnetic porous copper ferrite catalyzed peroxymonosulfate oxidation via the formation of hydroxyl and sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2013, 47(14): 5431-5438
- [13] LU H, ZHU Z, ZHANG H, et al. Fenton like catalysis and oxidation/adsorption performances of acetaminophen and arsenic pollutants in water on a multi-metal Cu-Zn-Fe-LDH[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(38): 25343-25352
- [14] LI T, ZHAO Z, WANG Q, et al. Strongly enhanced Fenton degradation of organic pollutants by cysteine: An aliphatic amino acid accelerator outweighs hydroquinone analogues[J]. *Water Research*, 2016, 105: 479-486
- [15] FENG J, HU X, YUE P L. Discoloration and mineralization of orange II using different heterogeneous catalysts containing Fe: A comparative study[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(21): 5773-5778
- [16] WU J, ZHANG H, QIU J. Degradation of acid orange 7 in aqueous solution by a novel electro/ Fe^{2+} /peroxydisulfate process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215-216(4): 138-145
- [17] DENG J, SHAO Y, GAO N, et al. CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles as a highly active heterogeneous catalyst of oxone for the degradation of diclofenac in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 836-844
- [18] LATIFOGLU A, GUROL M D. The effect of humic acids on nitrobenzene oxidation by ozonation and O_3 /UV processes[J]. *Water Research*, 2003, 37(8): 1879-1889
- [19] XIE P, MA J, LIU W, et al. Removal of 2-MIB and geosmin using UV/persulfate: contributions of hydroxyl and sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2015, 69: 223-233
- [20] LIU J, ZHAO Z, SHAO P, et al. Activation of peroxymonosulfate with magnetic Fe_3O_4 - MnO_2 core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262(9): 854-861
- [21] GEORGE P A, DIONYSIOS D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705-3712
- [22] 韩强,杨世迎,杨鑫,等. 钴催化过一硫酸氢盐降解水中有机污染物:机理及应用研究[J]. *化学进展*, 2012, 24(1): 144-156