

文章编号: 1005-0523(2019)03-0099-05

# 酸洗废液制备纳米铁酸锌及光催化实验研究

鲁秀国, 张耀, 盘贤豪, 朱芃芃

(华东交通大学土木建筑学院, 江西 南昌 330013)

**摘要:**以铁作还原剂、氯酸钠作氧化剂预处理盐酸酸洗废液,利用共沉淀法制备铁酸锌( $ZnFe_2O_4$ )前驱体,而后在不同温度下煅烧得到纳米  $ZnFe_2O_4$  晶体,将  $ZnFe_2O_4$  用于光降解玫瑰红 B 染料的实验研究中。结果表明,高温条件下制备的纳米  $ZnFe_2O_4$  具有较好的晶型和分散性,同一温度下煅烧得到的产品粒径均匀。在对玫瑰红 B 模拟废水的光催化处理中,0.2 g/L 的  $ZnFe_2O_4$  用量,表现出较好的催化性,经 4 次重复实验后,其催化效率仅降低 10% 左右,表明  $ZnFe_2O_4$  具有良好的稳定性。

**关键词:**盐酸酸洗废液;共沉淀法; $ZnFe_2O_4$ ;玫瑰红 B

中图分类号: X703

文献标志码: A

盐酸酸洗废液是指为了清除金属表面氧化物,采用盐酸对钢铁表面进行酸洗处理而产生的废液<sup>[1]</sup>。该酸洗废液含有大量的  $H^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Fe^{2+}$  以及少量的  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  等金属离子,如不妥善处理,进入环境中,将严重污染水环境以及土壤环境。

目前,对酸洗废液的处理方法,主要是物理法和化学法。物理法应用较多的是焙烧法<sup>[2]</sup>、蒸发法<sup>[3]</sup>和结晶法<sup>[4]</sup>。但物理法的工艺复杂,运行成本高,对废液中的金属离子资源化利用率较低。化学法主要是通过化学反应将酸洗废液中的金属离子转化成化工产品<sup>[5]</sup>,目前,酸洗废液被广泛研究应用于铁系混凝剂<sup>[6]</sup>或者制备铁系颜料<sup>[7]</sup>等材料。唐剑昭等<sup>[8]</sup>通过与碱性化学共沉淀剂反应制备  $Fe_2O_3$  的前驱体  $Fe(OH)_2$  胶体,经 600 °C 煅烧得到最佳的  $\alpha-Fe_2O_3$  产品。刘苗<sup>[9]</sup>利用铝酸钙粉与酸洗废液反应制备絮凝剂聚合氯化铁铝(PFAC),其对竹制品废水的色度、浊度以及总磷的去除效率较好,去除率在 80% 以上,与市售产品相比,制备的 PFAC 在中低温条件下更合适。陈莉<sup>[10]</sup>以含锌钢铁酸洗废液为原料通过共沉淀法制备纳米铁酸锌前驱体,经 800 °C 煅烧 2~3 h,制得分散性较好,粒径在 50~100 nm 间的纳米  $ZnFe_2O_4$  粉体。纳米  $ZnFe_2O_4$  因具有化学稳定性、铁磁特性以及光催化活性等<sup>[11]</sup>理化性质,因而被应用于锂电池负极材料<sup>[12]</sup>、吸波材料<sup>[13]</sup>以及污染水体的催化处理中<sup>[14]</sup>。

本实验以河北某企业产生的酸洗废液为原料,针对该酸洗废液的成份分析实际,开发了还原-氧化-沉淀-煅烧法工艺制得纳米  $ZnFe_2O_4$ ,并利用其研究了对玫瑰红 B 染料的光催化降解性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

原料:钢铁盐酸酸洗废液,盐酸的质量分数为 11.57%,总铁质量分数为 10.25%,含锌质量分数 0.83%。

药剂:氯化锌( $ZnCl_2$ ,分析纯),氯酸钠( $NaClO_3$ ,分析纯),无水乙醇(分析纯),氢氧化钠( $NaOH$ ,分析纯)。

收稿日期:2018-12-25

基金项目:国家自然科学基金项目(51768018)

作者简介:鲁秀国(1964—),男,教授,博士,研究方向为水污染控制的研究。

仪器:数显 pH 计(上海精科雷磁精密台式酸度计);TGL 高速离心机(金坛市城东新瑞仪器厂);HJ-2A 数显恒温磁力加热搅拌器(新瑞仪器厂);L5S 紫外可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司);X'Per-Pro 型衍射仪(荷兰帕纳科 Panalytical);Nicolet6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)(美国赛默-飞世尔有限公司);Sigma HD 型扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司公司)。

## 1.2 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的制备

### 1.2.1 制备实验步骤

称取 3 g 还原铁粉加入到 200 mL 的酸洗废液中,振荡反应 3 h,将反应后的酸洗废液经过滤处理后留滤液备用。以 NaClO<sub>3</sub> 为氧化剂,将滤液中的 Fe<sup>2+</sup>氧化成 Fe<sup>3+</sup>,按照 Fe 与 Zn 摩尔比 2:1 的比例称量 ZnCl<sub>2</sub> 氯化锌测定溶液中 Fe<sup>2+</sup>,Zn<sup>2+</sup>浓度,并加入到滤液中。待 ZnCl<sub>2</sub> 完全溶解,在 75 °C 水浴条件下加热熟化,用 4 M 的 NaOH 溶液调节 pH 至 11~12,搅拌 3 h,生成棕黄色沉淀,停止搅拌,并继续熟化 2 h。冷却后,用离心机离心分离,用去离子水、无水乙醇连续洗涤数次,直至洗涤滤液中无 Cl<sup>-</sup>。将洗涤后的固体置于 85 °C 干燥箱中干燥约 16 h,在不同温度下煅烧后研磨成粉末状。

### 1.2.2 制备反应机理

- 1) 还原:首先利用铁粉作为还原剂,降低废液中 H<sup>+</sup>的浓度,同时也增加了废液中总铁的含量;
- 2) 氧化:将废液中的 Fe<sup>2+</sup>氧化成 Fe<sup>3+</sup>,为制备纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 提供 Fe<sup>3+</sup>;
- 3) 沉淀、煅烧:沉淀来自于氧化后经碱调节 pH 生成,产物为 Zn(OH)<sub>2</sub> 和 Fe(OH)<sub>3</sub> 的混合物,再进行后续的烘干、煅烧处理制备出纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>。

## 1.3 光催化实验

利用制备的纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料作光催化剂,玫瑰红 B 溶液作为模拟废水,高压氙灯模拟可见光光源,进行光催化实验,实验温度室温。将 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 粉体加入到 100 mL 的模拟废水中超声振荡 15 min 后,置于光源下,光源垂直照射并与其保持恒定距离。光降解过程中每 15 min 取样 1 次,通过高速离心机离心使固液分离,用可见分光光度计在 554 nm 处测定上清液的吸光度<sup>[15]</sup>,通过吸光度的差值计算降解率  $\eta$

$$\eta = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $A_0$  为玫瑰红 B 溶液的初始吸光度值; $A_t$  为反应时间  $t$  后玫瑰红 B 溶液的吸光度值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的表征

使用 XRD 和 SEM 对制备的纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料进行表征并分析。

不同煅烧温度下得到的 XRD 图谱见图 1。其 XRD 图测量的是 300~900 °C 条件下煅烧的产品,  $2\theta$  在 10°~80° 范围内衍射图谱。

由图 1 可知,在 450 °C 及以下的煅烧温度时,生成的产品晶相不完全,衍射峰强度较弱,峰宽较大,有些特征峰不明显,可能是由于温度较低,产生的晶体不纯,晶型不稳等因素<sup>[16]</sup>;随着煅烧温度的升高,衍射峰更加明显,峰的半宽度变窄,强度增大,晶粒生长逐渐完全<sup>[17]</sup>,晶型趋于完整。通过与标准卡片 JCPDS(No.22-1012)对比,特征峰分别在  $2\theta = 29.9^\circ, 35.2^\circ, 36.3^\circ, 47.6^\circ, 53.1^\circ, 56.6^\circ, 62.1^\circ$  处,衍射峰分别为 (220), (311), (222), (400), (422), (511) 和 (440), 均为 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的特征衍射峰,在各煅烧温度条件下的 XRD 图

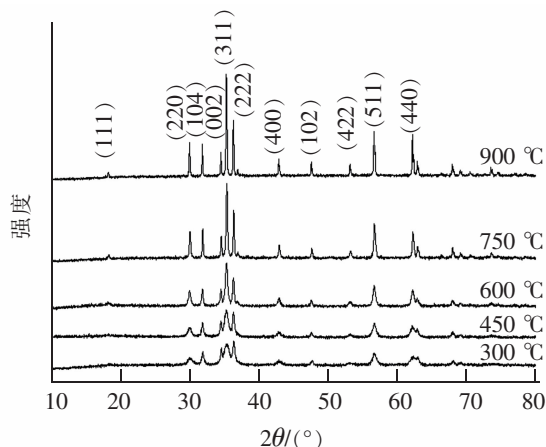


图 1 不同温度下煅烧后的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD spectra of calcined samples at different temperatures

谱中均占据较大比重,即材料中含有较多的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料。图谱中(104),(002),(102)为  $\text{ZnO}$  的衍射峰,(111)为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的衍射峰。图谱中出现金属氧化物  $\text{ZnO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,说明在煅烧前,有部分  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  未能充分接触,煅烧过程中这部分没能相互扩散。图谱中出现的其他的弱的衍射峰,是由于盐酸酸洗废液中含有的其他杂质金属离子经煅烧产生。

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 可知,各煅烧温度条件下的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  产品,其分散性均较好,基本为球状结构。颗粒在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  以下煅烧的产品呈均匀状,且粒径较小,在  $25\sim 30\text{ nm}$  之间,随着煅烧温度的增高, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  颗粒呈现不均匀状,颗粒粒径增大, $900\text{ }^\circ\text{C}$  条件下的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粒径最大,在  $130\text{ nm}$  左右,粒径及形貌的差异,可能是受温度条件的影响,高温煅烧引起晶体结构的变化,晶型的成型等,这与衍射图谱相对应。分析 SEM 图可知,在不同的煅烧温度下得到的产品,粒径均不大于  $130\text{ nm}$ ,即所制备的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  晶体为纳米材料。

## 2.2 纳米 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ 的光催化实验

### 2.2.1 煅烧温度对光催化的影响

$100\text{ mL}$   $20\text{ mg/L}$  的玫瑰红 B 溶液 5 份,分别加入  $300,450,600,750,900\text{ }^\circ\text{C}$  下煅烧的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粉末  $0.1\text{ g}$  (即  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  用量为  $1\text{ g/L}$ ),在高压氙灯的照射下,利用磁力搅拌器恒温搅拌,探究不同温度煅烧的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料对光催化降解的影响。结果见图 3。

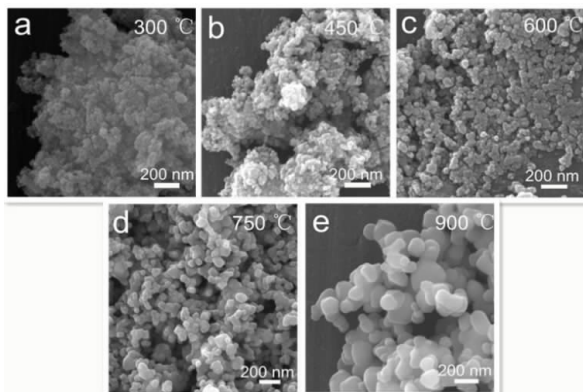


图 2 不同温度煅烧处理后的 SEM 图  
Fig.2 SEM chart of calcination at different temperatures

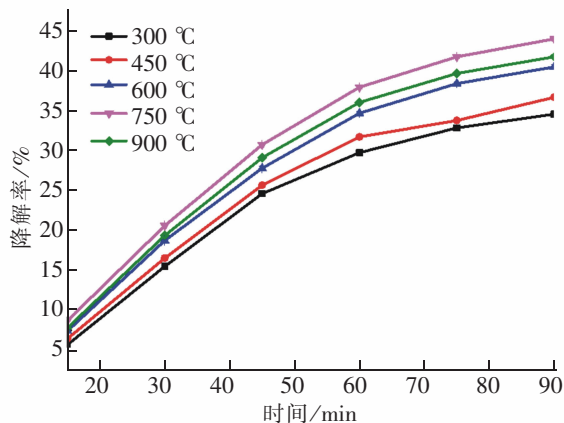


图 3 不同温度煅烧对降解率的影响  
Fig.3 Effect of calcination temperature on the degradation rate

由图 3 可知,在高压氙灯光照条件下,光催化降解效率随  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  煅烧温度的升高,呈现出先增后减的变化。 $750\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  产品的光催化效率最高,接近  $45\%$ 。小于  $750\text{ }^\circ\text{C}$  的煅烧温度,随煅烧温度的升高, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的结晶度增强,晶型趋于完全, $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的特性增加,所以催化效率增大,这与 XRD 图分析结果一致。但  $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  的催化效果低于  $750\text{ }^\circ\text{C}$  条件下的产品,结合  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  材料的 SEM 图分析,这可能是受产品的粒径影响, $900\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧得到的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  粒径明显大于  $750\text{ }^\circ\text{C}$  条件下的,其比表面积小于  $750\text{ }^\circ\text{C}$  的  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,因此其催化效应降低。由图 3 知,光催化反应在  $60\text{ min}$  后降解速率逐渐减弱,到  $90\text{ min}$  时仅比  $60\text{ min}$  时值的催化降解速率高  $5\%$  左右,因此,建议反应时间在  $60\text{ min}$  为宜。

### 2.2.2 催化剂用量的影响

选用  $750\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧的纳米  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  为催化剂,称取不同的质量加入到  $20\text{ mg/L}$  的玫瑰红 B 溶液中,进行光催化实验,探究催化剂用量对光降解的影响,实验结果如下图 4 示。

由图 4 可知,在没有  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  催化剂的体系中,玫瑰红 B 的光降解率很低,不足  $11\%$ ,加入催化剂后,光降解效率明显提高。整体趋势为,随着催化剂用量的增加,催化效率呈先增后减的变化。催化剂用量在  $0.2\text{ g/L}$  时,催化降解效率最高,接近  $53\%$ ,其原因可能是由于对于  $20\text{ mg/L}$  条件下的玫瑰红 B 溶液,低于  $0.2\text{ g/L}$

的催化剂用量不足,不能提供足够的光催化活性位<sup>[15]</sup>,催化效率低;当催化剂用量大于 0.2 g/L 时,虽然产生的电子空穴<sup>[18]</sup>较多,但由于催化剂用量较多,导致溶液的透光性降低,不能生产足够的光生电子空位,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的催化效率降低。因此,光催化试验中,投加适量的催化剂才能达到最佳的催化效果,既避免了材料的浪费,也能提高效率。

### 2.2.3 不同底物浓度的影响

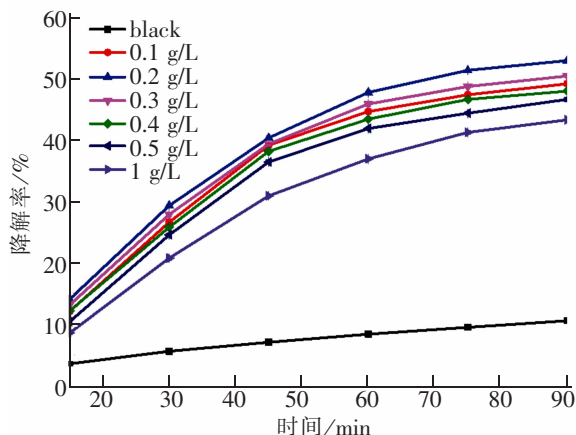


图4 催化剂用量对降解率的影响

Fig.4 Effect of catalyst dosage on degradation rate

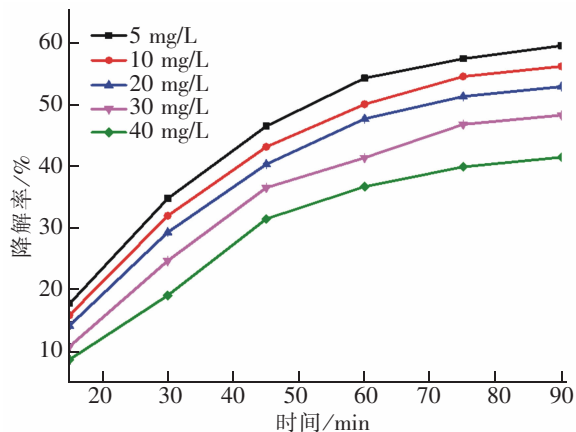


图5 不同底物浓度对降解率的影响

Fig.5 Effect of different Rh B concentrations on degradation rate

由图 5 知,随着玫瑰红 B 浓度的增加,光降解的效率降低,即底物浓度与光催化降解成负相关,5 mg/L 和 10 mg/L 的玫瑰红溶液的光降解在 60 min 后明显减弱,而浓度大于 20 mg/L 的溶液在 45 min 后开始减弱,降解率低于 50%。因此,光催化反应对低浓度的玫瑰红 B 溶液具有较好的降解效果,且时间宜控制在 60 min 左右。

### 2.2.4 稳定性测试

以结晶较好的 750 °C 煅烧后的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料为研究对象,进行重复光降解实验。如下图所示,纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对玫瑰红 B 溶液的重复使用表明,ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 作为催化剂每重复使用之后,其光催化降解效率逐渐减弱,4 次重复使用后,其催化降解效率仅降低 10% 左右,说明其化学稳定性较好。

表 1 纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的稳定性测试  
Tab.1 Stability testing of nano ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

使用次数	1	2	3	4
去除率/%	53.73	49.67	46.35	41.88

## 3 结语

- 1) 温度越高,煅烧得到的纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的结晶度更好,晶型完整,强度更大。
- 2) 纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 作为光降解玫瑰红 B 的催化剂,能大幅度提高光降解效率,同时稳定性也较好,4 次重复使用,依然保持较高的催化性。
- 3) 纳米 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 虽然具有较高的催化性,但是单一的 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 作催化剂对玫瑰红溶液的光催化降解效率最高在 55% 左右,对印染废水的处理依然不太理想,应该和其它药剂相结合,提高其处理效率。如可将 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 联合使用,以 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料代替 Fenton 体系中的二价铁盐,形成类 Fenton 体系,两者协同作用,增加其光催化降解效率;一些过渡金属离子能够改变晶格结构,具有提高催化活性的作用,因此,亦可以通过掺杂其他材料改变 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的结构,实现增强其催化活性,该部分的研究工作正在陆续开展中。

**参考文献:**

- [1] 张惠欣,谢端端,王培培,等. 微波氧化共沉淀法处理废酸液制备纳米铁氧化物[J]. 无机盐工业,2018(1):62-65.
- [2] 于锋,尹燕军,王黎. 钢铁加工酸洗废液再生利用实验研究[J]. 环境保护科学,2014,40(3):29-31.
- [3] 赵俊学,贺慧,马红周,等. 不锈钢酸洗废水的微波加热蒸酸试验研究[J]. 湿法冶金,2010,29(2):127-129.
- [4] 田莹莹,尹应武,罗伟. 酸洗废液的资源化工艺研究[J]. 工业水处理,2009,29(10):89-91.
- [5] 鲁秀国,黄林长,杨凌焱,等. 酸洗废液的资源化处理的研究综述[J]. 现代化工,2017,4):46-49.
- [6] 鲁秀国,黄林长,段建菊,等. 利用酸洗废液制备聚合氯化铁的实验研究[J]. 华东交通大学学报,2016,33(5):45-50.
- [7] 刘娟. 钢铁酸洗废液制备氧化铁红新技术[D]. 天津:天津大学,2015.
- [8] 唐剑昭,裴毓雯,胡勤海,等. 盐酸酸洗废液制备纳米氧化铁[J]. 环境工程学报,2017,11(1):371-378.
- [9] 刘苗. 金属酸洗废液资源化处理技术研究[D]. 杭州:浙江大学,2013.
- [10] 陈莉. 钢铁酸洗废液资源化综合处理的研究[D]. 天津:天津大学,2015.
- [11] 侯桂芹,李云凯,王晓燕. 铁酸锌作为光催化剂的研究进展[J]. 材料导报,2018,32(1):51-57.
- [12] 姚金环,张玉芳,丘雪萍,等. 改进锂离子电池负极材料  $ZnFe_2O_4$  电化学性能的研究进展[J]. 现代化工,2016(12):33-37.
- [13] 徐明,杨金林,马少健,等. 铁酸锌在特性材料方面的研究与展望 [J]. 材料导报,2016,30(1):79-83.
- [14] LI X, HOU Y, ZHAO Q, et al. A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2011, 358(1):102-108.
- [15] 曾凯,洪若瑜,牛玉. 纳米  $ZnFe_2O_4$  的制备及其光催化性能研究[J]. 精细石油化工,2014,31(3):16-20.
- [16] 陈婷立. 纳米铁酸锌 ( $ZnFe_2O_4$ ) 的制备及其性能的研究[D]. 苏州:苏州大学,2012.
- [17] 叶琳,段月琴,袁志好. 共沉淀法制备的铁酸锌纳米材料的晶化与晶粒生长行为[J]. 天津理工大学学报,2007,23(6):36-38.
- [18] 王雅楠,翁德辉,方涛,等. 纳米铁酸锌光催化降解工业废水研究进展[J]. 广州化工,2017,45(6):17-19.

## Study on Preparation of Nano Zinc Ferrite from Hydrochloric Acid Pickling Wastewater and the Photocatalytic Experiment

Lu Xiuguo, Zhang Yao, Pan Xianhao, Zhu Pengpeng

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** Hydrochloric acid pickling wastewater was pretreated by iron as deoxidizer and sodium chlorate as oxidant. The precursor of zinc ferrite ( $ZnFe_2O_4$ ) was prepared by coprecipitation method, and the zinc ferrite crystals were obtained by calcination at different temperatures. Zinc ferrite was used as catalyst in photodegradation of Rhodamine B. The results showed that the nano-zinc ferrite had better crystalline form and dispersibility by calcination under high temperature with uniform particle size obtained by calcination at the same temperature. In the photocatalytic treatment of Rhodamine B simulated wastewater, zinc ferrite had a higher catalytic effect at 0.2 g/L. Its catalytic efficiency was only reduced about 10% after four repeated experiments, indicating that zinc ferrite still has great stability.

**Key words:** hydrochloric acid pickling wastewater; coprecipitation method; zinc ferrite  $ZnFe_2O_4$ ; Rhodamine B