

磁性 LDH 负铜催化剂的制备及其对直接青莲 D-BL 的脱色

刘 琰^{1,2} 李剑超^{1*} 张 红¹ 刘啸乾¹ 杨晓青² 毛 勇¹

(1. 陕西师范大学环境科学系, 西安 710062; 2. 山东海美依项目咨询有限公司, 济南 250100)

摘 要 实验以滴定共沉淀法制备 Mg-Al LDH 晶体包覆的 Fe₃O₄ 颗粒, 利用 LDH 的层间阴离子交换性使其吸附 [Cu(C₂O₄)₂]⁻ 络合离子, 通过焙烧获得磁性焙烧态 LDH 载体的负铜催化剂。并通过 SEM、X-Ray、FT-IR 等方法以及静态实验, 表征及考察了材料的物化特性及其直接性偶氮染料直接青莲的脱色性能。结果表明, 材料对该染料废水有较强去除能力, 且磁性良好易于分离回收; 其最佳制备条件为用浓度为 20 g/L 的 K₂[Cu(C₂O₄)₂] 溶液改性一次, 反应结束后于 450℃ 下焙烧 5 h; 上述条件下制备的材料投加量为 1 g/L、H₂O₂ 浓度为 6.53 g/L、处理时间 2 h, 对 200、300 和 500 mg/L 浓度的模拟直接青莲 D-BL 染料废水去除率分别为 99.62%、90.43% 和 81.92%。

关键词 LDH 焙烧 催化 染料废水 CWPO

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)10-3417-07

Synthesis and evaluation of copper-loaded magnetic LDH catalysts used in decoloration of dyestuff D-BL

Liu Yan^{1,2} Li Jianchao¹ Zhang Hong¹ Liu Xiaolian¹ Yang Xiaqing² Mao Yong¹

(1. Department of Environmental Science, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China;
2. Shandong Harmony Project Consulting Co. Ltd., Jinan 250100, China)

Abstract The magnetic particles of Fe₃O₄ were coated by Mg-Al layered double hydroxides via co-precipitation firstly. With anion exchange reactions, the coordination compound [Cu(C₂O₄)₂]⁻ was intercalated into the layers of the magnetic LDHs, and the prepared solids were calcined to obtain inorganic CCML catalysis (copper-loaded magnetic LDH catalysts). The catalysts were characterized via SEM, X-Ray, FT-IR. And the catalysis performance of them was evaluated with a set of static experiments. Optimum conditions of preparation were that the magnetic LDHs were modified by [Cu(C₂O₄)₂]⁻ solution for one time, the temperature and time of calcination were 450℃ and 5 h, respectively. In the static CWPO experiments of decoloration of direct violet D-BL, CCML catalysts can obtain removal rates of 99.62%, 90.43% and 81.92% with original dye concentrations of 200, 300 and 500 mg/L, respectively.

Key words LDH; calcination; catalytic; dye wastewater; CWPO

层状双金属氢氧化物 (layer double hydroxides, LDHs) 因其良好的阴离子交换性被应用于水污染控制, 如水中 F⁻、Cr(VI) 等有毒有害阴离子的去除^[1-4]。Park 等^[5] 则以吸附入层间的有机阴离子作为配体吸收 Cu²⁺、Pb²⁺, 实现了 LDHs 对水中重金属阳离子的吸收。在有机物去除方面, Gasser 等^[6] 以及申震等^[7] 分别研究了 LDHs 及其焙烧产物 LDOs 对自然水体中腐殖酸及阴离子染料废水的吸附净化。LDHs 及其尖晶石结构焙烧产物 LDOs 以固体碱催化剂多应用于 Michael 加成^[8,9]、Knoevenagel 缩合^[10] 等有机合成领域。而其作为催化剂载体

并进行活性金属负载以应用于有机物的催化降解则鲜有涉及。

本实验以滴定共沉淀法制备 Mg-Al LDH 晶体包覆的 Fe₃O₄ 颗粒, 并通过插层反应使其吸附

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (05309011); 教育部留学回国人员科研启动基金 (08501041585); 陕西省攻关计划项目 (2011K17-03-06)

收稿日期: 2011-06-26; **修订日期:** 2011-09-21

作者简介: 刘琰 (1987~), 男, 硕士研究生, 主要从事水污染控制研究。E-mail: liuyanjiujiu@126.com

* 通讯联系人, E-mail: jianchaolee@snnu.edu.cn

$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, 通过焙烧获得了易于分离回收的磁性 LDH 载体的负铜催化剂 (copper-loaded magnetic LDH catalysts, CCML). 并通过 SEM、X-Ray、FT-IR 等方法以及一系列静态实验, 考察该催化剂的物化特性及其在湿式 H_2O_2 催化氧化中对模拟直接青莲 D-BL 废水的降解性能。以期为有机废水的湿式催化氧化提供一类高效、易于分离回收的新型催化剂。

1 材料与方 法

1.1 材料制备

滴定共沉淀法^[11]制备四氧化三铁颗粒于去离子水中保存备用。采用滴定法制备 Mg-Al LDH 包覆的磁性材料 (Magnetic LDH): 将摩尔浓度比为 $\text{Mg}^{2+}:\text{Al}^{3+}=3:1$ 的硝酸盐溶液与一定体积的 Fe_3O_4 悬浊液混合, 加热至 70°C 搅拌下滴加 NaOH 和 Na_2CO_3 混合碱液 ($n(\text{NaOH}):n(\text{Na}_2\text{CO}_3)=10:1$) 至 pH 为 11.0, 将所得的泥浆状混合物在 120°C 下高压水热老化处理 6 h, 用磁铁选出磁性较强颗粒, 抽滤 65°C 烘干研磨并过筛分级, 得到 Mg-Al LDH 包覆的四氧化三铁磁性材料, 记为 Mag. LDH。

磁性 LDH 负铜催化剂的制备: 按一定摩尔配比较称取 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体, 分别制成溶液加热至 90°C , 充分搅拌下混合, 待完全反应后缓慢冷却至室温, 抽滤 55°C 烘干并重结晶, 得到 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物晶体^[12]。称取一定质量 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体于锥形瓶中配成溶液, 与 Mag. LDH 材料混合进行反应。将改性后所得固体抽滤烘干, 置于马弗炉中一定温度下焙烧一定时间, 得到焙烧态磁性 LDH 为载体的, 有铜元素负载的催化剂, 将所得产物记为 CCML。

1.2 实验方法

1.2.1 染料去除实验

现用现配染料废水溶液 (初始 pH 为 7), 量取 50 mL 于锥形瓶中, 加入定量制备材料和 1 mL 30% 双氧水 (溶液中 H_2O_2 浓度为 6.53 g/L), 于室温振荡一定时间。取一定反应液离心, 取上清液稀释一定倍数吸光度 A 值, 并计算出稀释前染料废水浓度。

1.2.2 检测和分析方法

采用环境扫描电子显微镜 (Quanta 200, FEI 公司) 观察分析材料颗粒表面形态, 通过傅立叶变换红外光谱仪 (Avatar360E, S. P. FT-IR, 尼高力仪器公司) 进行 IR 分析测试。材料物象分析和晶体结构表

征运用全自动 X-射线衍射仪, 测定条件为: Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$), 扫描范围 $5^\circ \sim 80^\circ$ 。染料溶液吸收波长扫描采用紫外-可见分光光度计 (TU-1901, 北京普析通用仪器有限公司)。染料浓度采用分光光度法检测, 在 554 nm 处测量溶液吸光度。染料去除率通过下式计算:

$$Q_e = [(c_0 - c)/c_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: Q_e 为染料的去除率, %; c_0, c 分别为处理前后染料模拟废水的浓度, mg/L。

溶液中 Fe 元素的含量采用邻菲罗啉分光光度法, 检测限为 0.03 ~ 5 mg/L。溶液中 Cu 元素的含量采用原子吸收分光光度计 (TAS-990, 北京普析通用仪器有限公司), 检测限为 0.05 ~ 5 mg/L。

2 结果与分析

2.1 材料表征

2.1.1 表面形态及磁性能

图 1(a) 为未经处理的 Fe_3O_4 颗粒形貌, 由图 1(b) 可见, 实验合成的 Mg-Al LDH 样品具有类似岩层状片层的水滑石的典型外貌。图 1(c) 为通过滴定共沉淀法并水热处理的 Mag. LDH, 该样品表面较 Fe_3O_4 颗粒 (图 1(a)) 更为紧密, Mg-Al LDH 颗粒致密分布在 Fe_3O_4 颗粒表面, 沉积于 Fe_3O_4 颗粒上的 LDH 与纯相的 Mg-Al LDH 颗粒相比较小, 依据收集的元素能谱计算得 Mag. LDH 中摩尔比 Mg: Fe = 7.3:1。图 1(d) 为制得的 CCML 催化剂材料, 经

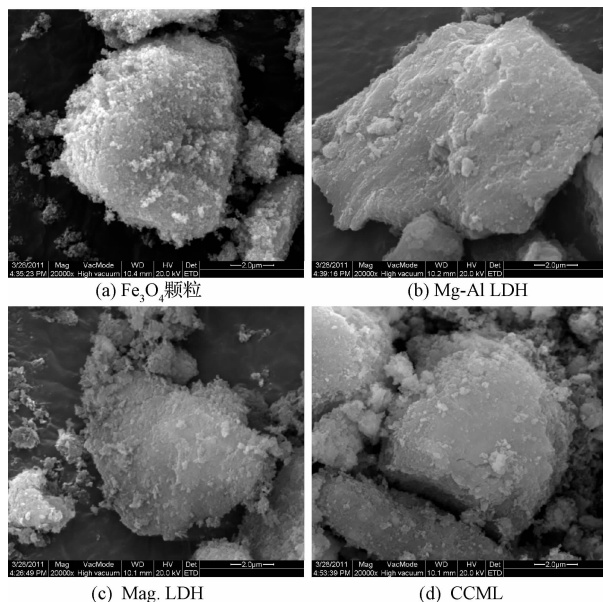


图 1 材料的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of materials

过焙烧 LDH 晶相已遭到破坏,材料已没有明显的层板状结构,且较疏松具有一定的孔隙,收集的能谱显示材料中 Cu 的原子百分比为 2.17%。由图 2 可见,CCML 催化剂具有良好的磁性,容易被磁铁吸引,有利于从液相中分离回收。

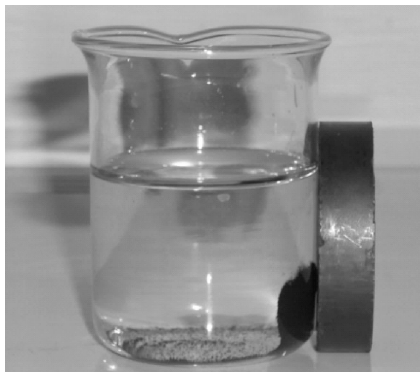


图 2 磁铁对水中 CCML 材料的吸引

Fig. 2 Magnetic attraction of CCML in water

2.1.2 FT-IR 红外吸收光谱分析

图 3(a) 为 Mg-Al LDH 的红外吸收光谱。图 3(b) 为滴定沉淀法制备的 Mag. LDH 的 FT-IR 红外吸收光谱。由于颗粒表面吸附和层间空隙插入相当数量 H_2O 分子,在 3485 cm^{-1} 和 1630 cm^{-1} 附近各出现分别由 H_2O 分子的伸缩振动和弯曲振动引起的吸收峰。 1368 cm^{-1} 处的谱峰归属为 CO_3^{2-} 离子吸收峰,与 $CaCO_3$ 中 CO_3^{2-} 的吸收峰位置 1429 cm^{-1} 相比振动频率向低波数方向发生较大位移,表明层间 CO_3^{2-} 离子与层间水分子间存在强氢键作用。 $557\sim 587\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于阳离子 (Mg^{2+} 、 Al^{3+}) 的晶格振动, 722 cm^{-1} 附近吸收峰归属于 Al—OH 转型吸收峰。通过对比可以看出,两者振动吸收峰基本一致,说明滴定沉淀法可以在 Fe_3O_4 颗粒表面包覆 Mg-Al LDH,且晶形良好,形成了镁铝水滑石的典型结构^[13]。

图 4(d) 为 $K_2[Cu(C_2O_4)_2]$ 溶液改性的 Mag. LDH 的 FT-IR 红外吸收光谱, 1660 cm^{-1} 附近处较图 4(c) 即 Mag. LDH 的图谱多出了明显的振动吸收峰,为 $[Cu(C_2O_4)_2]^-$ 配体中羧酸的 C=O 伸缩振动吸收峰^[14],表明 $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ 被 LDH 大量吸附。而其 LDH 的特征振动峰依然存在,说明材料仍保持 LDH 的晶体结构。图 4(e) 为经焙烧所得的 CCML 催化剂的吸收光谱,图 4(d) 中 3480 cm^{-1} 处的表面 H_2O 分子伸缩振动, 1660 cm^{-1} 处的 C=O

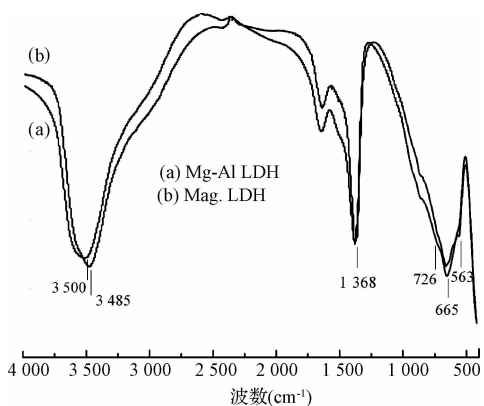


图 3 Mg-Al LDH 与 Mag. LDH 的红外吸收光谱

Fig. 3 IR spectra of Mg-Al LDH and Mag. LDH

振动吸收峰以及 1369 cm^{-1} 的 CO_3^{2-} 离子吸收峰均明显减弱,表明配合离子 $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ 已被破坏,大部分的 Cu 可能以氧化物形态或者单质态赋存在材料中,且层间吸收的大部分 CO_3^{2-} 已经变成 CO_2 逸出。

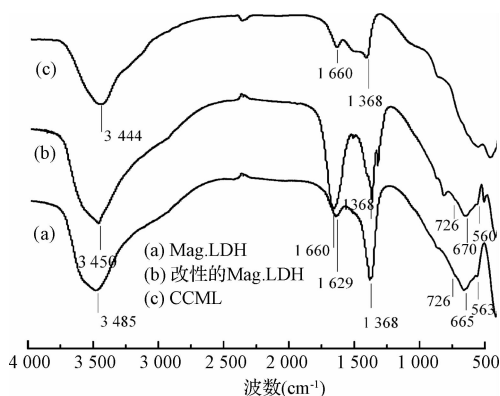


图 4 Mag. LDH、改性的 Mag. LDH 以及 CCML 的红外吸收光谱

Fig. 4 IR spectra of Mag. LDH, modified Mag. LDH and CCML

2.1.3 X 衍射图谱分析

XRD 实验图谱说明合成的 Mag. LDH 样品具有水滑石的典型结构。由共沉淀法制得的 Mag. LDH 在 2θ 较低处存在较尖锐的特征峰,表明层状结构的存在;而较高处的谱峰则具有良好的对称性且无明显杂峰。3 个相对衍射强度较大的特征衍射峰,分别出现在 2θ 为 11.22° 、 22.75° 、 34.50° 附近,说明结晶度较好。图 5(b) 为经过离子交换反应的 Mag. LDH,LDH 的特征衍射峰基本保留,且衍射峰 003 出现在 10.98° 处,与 Mag. LDH 相比向低角度移动,可能由 $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$ 插入层间层间距变大所致。图 5(c) 为 450°C 焙烧后制得的 CCML 材料,晶形结构发生明显

改变。与图 5(a)相比,层状衍射峰(003,006,101)强度很弱且宽化,说明层状结构基本消失。 2θ 为 35.270° 处出现 CuO 的衍射峰,表明层间吸附的 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 生成一定数量的 CuO 赋存在材料中。

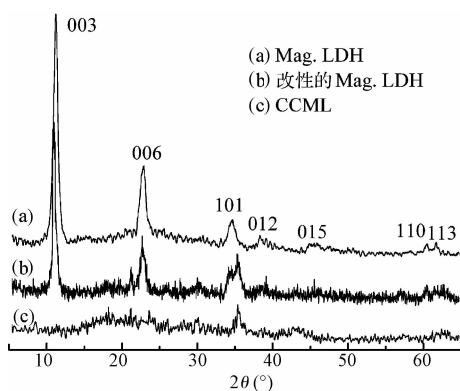


图 5 Mag. LDH、改性的 Mag. LDH 和 CCML 的 XRD 谱图

Fig. 5 XRD patterns of Mag. LDH, modified Mag. LDH and CCML

2.2 材料制备条件的影响

材料的改性过程中, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 溶液改性 Mag. LDH 的次数, 焙烧的温度以及焙烧时间是较为重要的 3 个因素。实验设计 3 因素 3 水平正交表(表 1), 考察制备材料过程中 3 个因素的影响大小。每一个样品在染料废水中投加量为 1 g/L , 溶液中 H_2O_2 浓度为 6.53 g/L , 室温振荡 30 min 后, 离心后测定染料废水吸光度值。计算各个因素的水平均值 K_1 、 K_2 、 K_3 , 筛选最优的材料制备条件组合。

表 1 正交实验结果分析

Table 1 Result analysis of the orthogonal experiment

编号	因素			去除率 (%)
	用 $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 溶液改性次数	焙烧温度 ($^\circ\text{C}$)	焙烧时间 (h)	
1	3	350	3	67.48
2	3	450	4	98.90
3	3	550	5	82.37
4	2	350	4	89.86
5	2	450	5	99.05
6	2	550	3	98.60
7	1	350	5	98.95
8	1	450	3	98.60
9	1	550	4	91.11
K_1	0.829	0.854	0.882	
K_2	0.958	0.989	0.933	
K_3	0.987	0.907	0.935	
r	0.158	0.134	0.052	

3 个因素中, 影响因素大小依次是用 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 溶液改性的次数、焙烧的温度、焙烧时间。焙烧时间的极差仅为 0.052, 对制备材料的染料去除能力影响很弱, 而前两种因素则影响较大。其中 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 溶液改性次数决定交换至 LDH 表面和层间的 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 的多少, 亦即 CCML 材料中负载的活性金属的量。研究表明, 催化剂中过多的活性金属负载可能引起反催化作用抑制氧化反应速率^[15,16]。改性次数的水平实验结果表明, 通过一次的离子交换反应 Mag. LDH 上已得到足够多的 Cu 负载, 随着改性次数的增加去除率有所下降表明 Cu 的负载已经过量, 导致了 H_2O_2 的无效分解及反催化作用的发生。

焙烧温度也是材料制备的一项重要因素。焙烧过程中, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 溶液改性的 Mag. LDH 的分解包括作为载体的 Mag. LDH 分解以及进入 LDHs 层间的 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ 的分解。焙烧温度对分解产物的催化活性有重要影响。据文献报道, 草酸金属配合物的分解包括脱水、无水配合物分解、碳酸盐分解 3 个阶段。在 N_2 气氛下, 热分析 TG-DSC 实验中的 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 最终分解产物为 K_2CO_3 以及 Cu_2O ^[17]。而在马弗炉中 450°C 下所得催化剂上有 CuO 负载(见图 5b), 表明非隔氧条件的焙烧产物的 Cu 的价态并不如此。 350°C 下的焙烧产物上可能未形成具有较好催化活性的 Cu 组分, 而 550°C 下的焙烧产物形成过多尖晶石结构^[18], 在水中无法再恢复层状结构而影响了染料分子到固相的传质过程, 所以其去除率均较低。综上, CCML 材料制备的最优组合为 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 溶液改性一次, 焙烧温度 450°C , 焙烧时间 5 h。

2.3 材料的脱色性能

2.3.1 材料吸附特性

焙烧态 LDH 较未经焙烧的有更强的吸附以及离子交换性能, 主要表现为表面吸附以及恢复层状结构过程中液相阴离子的插层反应。实验中制备的 CCML 材料也具有较强的吸附能力。材料投加量 1 mg/L , 不投加双氧水, 配制系列浓度的直接青莲 D-BL 染料废水, 20°C 下恒温振荡至吸附平衡 (60 min), 测定染料浓度计算吸附容量。对所得数据用 Langmuir 吸附等温方程进行拟合, 如下式:

$$q_e = qkc / (1 + kc) \quad (2)$$

式中: q_e 为单位质量的吸附剂, 即 CCML 材料对染料的吸附量, mg/g ; q 为饱和吸附量, mg/g ; k 为吸附

常数, L/mg ; c 为达吸附平衡时液相中的染料浓度, mg/L 。

图 6 为 CCML 材料吸附染料的 Langmuir 吸附方程的拟合曲线. 得出的吸附方程为: $q_e = 285.71 \cdot 0.35c / (1 + 0.35c)$, 材料的饱和吸附量为 $285.71 \text{ mg}/\text{g}$, 拟合方程的 $R^2 = 0.998$. 表明制备的 CCML 催化剂对直接青莲 D-BL 染料有较强的吸附能力。

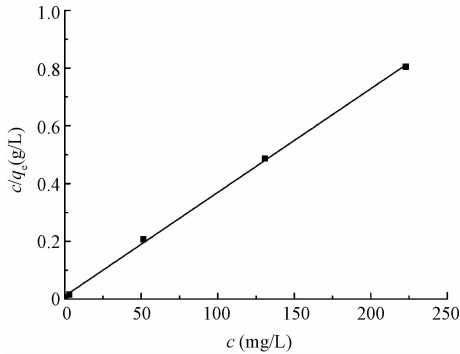


图 6 直接青莲 D-BL 的 Langmuir 吸附等温线

Fig. 6 Langmuir absorption isotherm of direct violet D-BL

2.3.2 不同染料初始浓度对去除率的影响

如图 7 所示, 3 种浓度染料的去除均可在 100 min 处达到反应平衡. 120 min 时, 对 200、300 和 500 mg/L 浓度的模拟直接青莲 D-BL 染料废水去除率分别为 99.62%、90.43% 以及 81.92%。浓度为 200 mg/L 、300 mg/L 下, 前 20 min 为去除率上升最快的阶段, 20 min 处已经得到较大的去除率。而初始浓度 500 mg/L 时, 这一过程要慢得多。反应平衡时表观去除率主要由吸附以及催化降解两个过程决定。与纯吸附试验的结果比较发现, 低浓度下仅靠吸附作用就能实现较好的脱色效果, 投加双氧水后的氧化催化导致染料分子的破坏与降解, 但其引起的脱色效果不明显。

图 8 为高浓度下 CCML 材料对染料的脱色。废水初始染料浓度为 500 mg/L , 初始 pH 为 7。图 8 中 (a)、(b) 分别为只投加双氧水和 CCML 材料下的染料去除率变化。图 8 中 (c) 为 CCML 材料及双氧水共同投加下染料的去去除率变化。其中图 8 (a)、(c) 中 H_2O_2 浓度为 6.53 g/L , 图 8 (b)、(c) 中 CCML 投加量为 1 g/L 。由图 8 (b) 可知在 60 min 后 CCML 材料对染料的吸附已趋平衡, 仅有吸附作用下, 染料去除率维持在 55% 左右。添加双氧水的情况下, 60 min 后染料的去去除率仍在明显增加, 120 min 去除率为 81.92%。以此计算出催化降解作用引起的染料

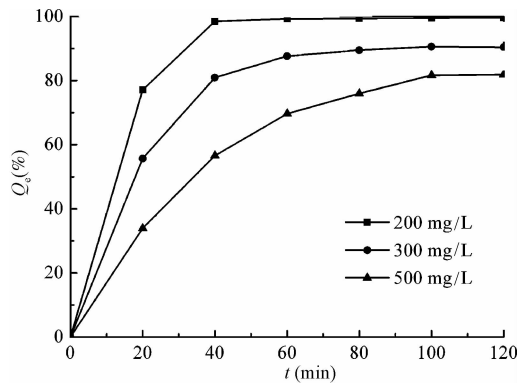


图 7 不同染料初始浓度下直接青莲的去除

Fig. 7 Removal of direct violet D-BL with different initial dye concentrations

去除率为 26.51%, 去除量为 132.55 mg/g 。实验结果表明在高浓度的反应体系下, 催化降解作用对染料的脱色有重要作用。且催化剂也有可观的染料降解量。

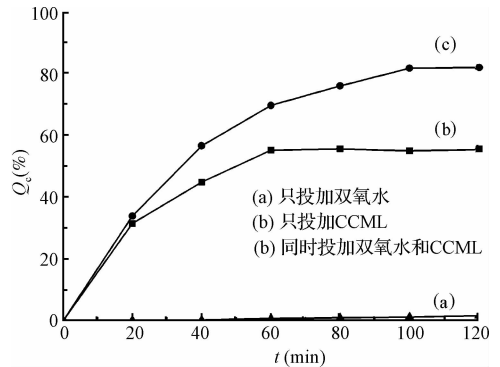
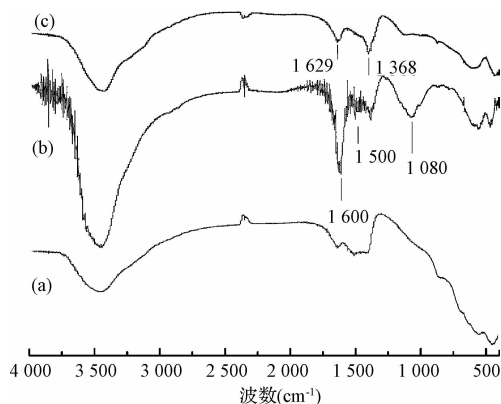


图 8 CCML 对高浓度直接青莲的去除

Fig. 8 Removal of direct violet of high initial concentration

图 9 的反应中染料初始浓度为 100 mg/L , 其他条件同上。图 9 (a) 为 CCML 的 FT-IR 图谱。图 9 (b) 为未投加双氧水下, 吸附染料分子后的 CCML 材料的 FT-IR 图谱, 其中 1500 cm^{-1} 和 1600 cm^{-1} 附近出现的伸缩振动吸收为芳烃 $\text{C}=\text{C}$ 骨架振动, 1080 cm^{-1} 处为染料分子中酯的伸缩振动峰, 这些基团均来自染料分子。图 9 (c) 为投加双氧水下处理染料后的 CCML 材料 FT-IR 图谱, 与图 9 (b) 相比, 1500 、 1600 和 1080 cm^{-1} 未出现振动吸收峰, 1368 cm^{-1} 处谱峰归属为 CO_3^{2-} 离子吸收峰, 1629 cm^{-1} 为层间水分子弯曲振动峰。表明低浓度下, 在染料的降解过程中, 催化剂上吸附的染料基本得到降解, 催化剂自身也得到了再生与活化。同时说明 CCML 催化剂处理低浓度的染料废水可能具

有较好的重复使用性。而对于高浓度废水,因 120 min 的反应时间后,催化剂本身吸附了较多的染料以及染料基团,可能需要进一步的再生,如焙烧或者等才可能实现重复使用。实验同时测定了各种染料初始浓度下处理 2 h 后的溶液中 Cu 及 Fe 元素的含量。其中在 200 mg/L 以及 300 mg/L 下,Fe 元素的溶出量 < 0.03 mg/L, Cu 元素的溶出量 < 0.05 mg/L。在高浓度(500 mg)下,Fe 元素的溶出量 0.05 mg/L, Cu 元素的溶出量为 0.17 mg/L。表明催化剂中活性金属的溶出量较低,具有一定的实际应用价值。



(a) CCML 材料;(b)未投加双氧水下,吸附染料分子后的 CCML 材料;(c)投加双氧水下处理染料后的 CCML 材料
图 9 处理低浓度染料后的 CCML 的 FT-IR 图谱

Fig. 9 IR spectra of CCML after treating dyestuff of low initial concentration

3 结论

研究以滴定共沉淀法制备 Mg-Al LDH 晶体包覆的 Fe_3O_4 颗粒,并利用 LDH 结构的层间阴离子交换性使其吸附 $[Cu(C_2O_4)_2]^-$ 络合离子,经焙烧制得磁性焙烧态 LDH 载体的负铜催化剂。通过 SEM、X-Ray、FT-IR 等方法,表征及考察了该催化剂的物化特性,并以直接青莲 D-BL 废水为目标污染物,研究了 CCML 催化剂在湿式 H_2O_2 催化氧化中的脱色性能。结果表明:

(1) 滴定沉淀法可以在 Fe_3O_4 颗粒表面包覆 Mg-Al LDH,且晶形良好,形成镁铝水滑石的典型结构。以该 Mag. LDH 为前驱物制备的 CCML 催化剂磁性良好,易于分离;

(2) CCML 催化剂制备的最佳改性条件为用 $K_2[Cu(C_2O_4)_2]$ 饱和溶液改性一次,反应结束后于 $450^\circ C$ 下焙烧 5 h;

(3) 最优条件下制备的催化剂材料投加量为

1 g/L、 H_2O_2 浓度为 6.53 g/L、处理时间 2 h 下,对 200、300 和 500 mg/L 浓度的模拟直接青莲 D-BL 染料废水去除率分别为 99.62%、90.43% 和 81.92%。且 3 种浓度下,催化剂中 Cu 及 Fe 元素溶出量较低,具有一定的应用价值。

参考文献

- [1] Woo M. A., Woo Kim T., Paek M. J., et al. Phosphate-intercalated Ca-Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate. *Journal of Solid State Chemistry*, **2011**, 184(1): 171-176
- [2] You Y., Vance G. F., Zhao H. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, **2001**, 20(1-2): 13-25
- [3] 臧运波, 侯万国, 王文兴. Cr(VI)在 Mg-Al 型类水滑石上的吸附-脱附性研究 I. 吸附性. *化学学报*, **2007**, 65(9): 773-778
Zang Y. B., Hou W. G., Wang W. X. Adsorption-desorption of chromium(VI) on Mg-Al hydrotalcite-like compounds Part I. Adsorption. *Acta Chimica Sinica*, **2007**, 65(9): 773-778 (in Chinese)
- [4] 郑国河, 李剑超, 卢堂俊, 等. 镧掺杂纳米材料合成及其高氟选择性吸附特性. *环境化学*, **2009**, 28(6): 823-828
Zheng G. H., Li J. C., Lu T. J., et al. Synthesis of La doped nano materials used in high-selective defluorination. *Environmental Chemistry*, **2009**, 28(6): 823-828 (in Chinese)
- [5] Park M., Choi C. L., Seo Y. J., et al. Reactions of Cu^{2+} and Pb^{2+} with Mg/Al layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, **2007**, 37(1-2): 143-148
- [6] Gasser M. S., Mohsen H. T., Aly H F. Humic acid adsorption onto Mg/Fe layered double hydroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2008**, 331(3): 195-201
- [7] 申震, 唐先进, 刘超, 等. 焙烧态镁铝水滑石处理阴离子染料废水研究. *环境科学与技术*, **2006**, 29(3): 89-91
Shen Z., Tang X. J., Liu C., et al. Experimental study of treating anion dyestuff-containing wastewater by calcined layered double hydroxides. *Environmental Science & Technology*, **2006**, 29(3): 89-91 (in Chinese)
- [8] Chen Y. Z., Hwang C. M., Liaw C. W. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone with calcined Mg/Al hydrotalcite-supported palladium or nickel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **1998**, 169(2): 207-214

- [9] Choudary B. M. , Lakshmi Kantam M. , Venkat Reddy C. R. , et al. The first example of michael addition catalysed by modified Mg-Al hydrotalcite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1999**, 146(1-2) :279-284
- [10] Costantino U. , Curini M. , Montanari F. , et al. Hydro-talcite-like compounds as catalysts in liquid phase organic synthesis: I. Knoevenagel condensation promoted by $[\text{Ni}_{0.73}\text{Al}_{0.27}(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{0.135}$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, 195(1-2) : 245-252
- [11] 邹涛, 郭灿雄, 段雪, 等. 强磁性 Fe_3O_4 纳米粒子的制备及其性能表征. *精细化工*, **2002**, 19(22) : 707-710
Zou T. , Guo C. X. , Duan X. , et al. Preparation and Characterization of nano-size Fe_3O_4 particles with strong magnetism. *Fine Chemicals*, **2002**, 19(22) : 707-710(in Chinese)
- [12] 曹惠民译. 无机化合物合成手册(第 3 卷). 北京:化学工业出版社, **1998**
- [13] Rives V. , Angeles M. U. Layered double hydroxides(LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxomata-lates. *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, 181(1) :61-120
- [14] 张正奇. 分析化学. 北京: 科学出版社, **2006**
- [15] Kurian M. , Sugunan S. Wet peroxide oxidation of phenol over mixed pillared montmorillonites. *Chemical Engineering Journal*, **2006**, 115(3) :139-146
- [16] Sun J. , Meng X. , Shi Y. , et al. A novel catalyst of Cu-Bi-V-O complex in phenol hydroxylation with hydrogen peroxide. *Journal of Catalysis*, **2000**, 193(2) :199-206
- [17] Li J. , Zhang F. X. , Ren Y. W. , et al. Thermal kinetic TG-analysis of metal oxalate complexes. *Thermochimica Acta*, **2003**, 406(1-2) : 77-87
- [18] Reichle W. T. , Kang S. Y. , Everhardt D. S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *Journal of Catalysis*, **1986**, 101(2) :352-359