

机械活化对渣分离 ZnFe_2O_4 微波处理罗丹明 B 的研究

徐明¹, 杨金林¹, 马少健¹, 刘平²

(1. 广西大学资源与冶金学院 广西 南宁 530004; 2. 桂林理工大学南宁分校, 广西 南宁 530004)

摘要:对锌焙砂硫酸浸出渣中铁酸锌进行分离提纯,得到铁酸锌含量达98%,晶体结构中含硅、铝、锑等微量杂质元素的产品1对其进行机械活化处理得相关系数为0.999943时的多点BET比表面积为 $2.8249\text{ m}^2/\text{g}$,单点平均孔半径为 15.66 nm , $0.448\sim 1.002\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.002\sim 10.024\text{ }\mu\text{m}$ 粒级范围内粒度分布分别为27.93%和53.48%的产品2对比纯铁酸锌、产品1及产品2同条件下对罗丹明B的处理效果,结果表明经机械活化铁酸锌粉体对罗丹明B吸附能力较强。微波功率低于500 W时,吸附-解吸过程受功率大小影响较大,微波功率大于500 W时,微波催化降解作用较明显。

关键词:硫酸浸出;铁酸锌;机械活化;微波处理

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.027

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0119-05

尖晶石型铁酸锌具有吸波特性、催化性能等,在废水处理等领域有着广泛的应用。实验室制备铁酸锌的方法如水热合成法、溶胶-凝胶法等所制得的铁酸锌颗粒尺寸、表面形貌等性质差异较大^[1]。国内外学者对铁酸锌的催化活性的研究方面^[2-5],以光催化活性研究较多。A. I. Borhan 等以 Al^{3+} 取代铁酸锌中的部分 Fe^{3+} 制备出 $\text{ZnFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 型尖晶石铁氧体,发现铝铁比为1时对偶氮橙I的光催化效率较高^[6]。Rimi Sharma 等研究表明,随着 $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 中 Zn^{2+} 掺杂量的增加,其对亚甲基蓝的光催化降解能力增强^[7]。类似研究还有 Mohammad Hossein Habibi 等研究出的钴铁氧体对纺织染料中的活性偶氮红4的光催化降解率达到68%,主要原因是复合结构中电子和空穴向表面的转移及对两者重组的阻碍^[8]。Sachin Tyagi、Gh. R. Amiri 等研究了掺杂的铁酸锌材料对微波的吸收条件和效果影响^[9-10]。但对微波在铁酸锌催化降解废水有机物方面的研究比较少。罗丹明B作为一种应用广泛的人工合成染料,对其降解处理已引起许多关注和研究^[11-14]。

基于上述研究成果,本文拟对锌冶金渣中含量较高的铁酸锌进行分离提纯,并进行机械活化预处理,根据常用粉体制备方法^[15],研究不同铁酸锌粉体在微波催化条件下对实验室配制的罗丹明B溶液的降解效果,为处理工业罗丹明B废液提供参考。

1 试验

1.1 ZnFe_2O_4 粉体的制备及表征

1.1.1 ZnFe_2O_4 粉体的制备

对锌焙砂在HH-S6型数水浴锅中硫酸浸出,条件为:始酸浓度 120 g/L ,温度 75°C ,时间 120 min ,搅拌转速 400 r/min 。保温沉淀 10 min 后高温磁力搅拌水洗,循环多次后抽滤,烘干后进行XRD检测。根据检测结果对剩余物料中氧化锌和氧化铁添加药剂调整至1:1摩尔比, 980°C 下焙烧 4 h ,分别用 0.25 mm 筛和 1.7 mm 筛各筛 1 h ,每次圆周运动 0.5 h ,左右筒谐振动 0.5 h 。取 1.7 mm 筛上和 0.25 mm 筛下样混合,取样进行XRD检测。根据结果对氧化锌和氧化铁添加药剂调整至1:1摩尔比。

收稿日期:2016-03-28;改回日期:2016-04-28

基金项目:国家自然科学基金(51364003)、广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金(GXKFJ16-01);广西博士后专项资金、广西高校矿物工程重点实验室资助项目

作者简介:徐明(1990-),男,在读硕士。

通讯作者:杨金林(1975-),男,副教授,博士,硕士研究生导师。

在行星式球磨机中控制转速 200 r/min, 加 $\Phi 18.4$ mm、质量 32.55 g 的研磨钢球 8 个, 高能机械活化 3 h 后放入电阻炉中 1020℃ 焙烧 4 h, 得到样品 1。对样品 1 用 1.7 mm 筛筛去粗粒级后用 XZM-100 型振动磨机机械活化 12 min, 得到产品 2。相同条件下焙烧法制备纯铁酸锌。

1.1.2 ZnFe_2O_4 粉体的表征

X 射线衍射图谱采用德国布鲁克 D8 Advance 型 X 射线衍射仪收集。试验条件为: 入射光源为 Cu 靶, 入射波长为 $1.5406\text{\AA}$, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描速度为 $6^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $5 \sim 60^\circ$ 。对样品的粒度分布采用 Mastersize2000 型激光粒度仪进行分析。微观形貌的电镜扫描分析和元素的能谱分析在 SU-8020/X-MAX80 型场发射扫描电子显微镜上进行。比表面积及表面孔径用 kubo X1000 型孔径与比表面积分析仪分析。

1.2 ZnFe_2O_4 粉体微波催化降解试验

取纯铁酸锌、样品 1、样品 2 各 0.2 g 分别加入 50 mL 罗丹明 B 溶液 (10 mg/L) 中, 对样品超声分散 25 min 后将各样放入密闭容器中不同微波照射功率条件下反应 1 min。以不同功率为研究参数, 用 756P 型紫外可见分光光度计测得不同条件下吸光度, 得到相应条件下的去除率。

2 结果及讨论

2.1 样品 1 掺杂元素分析

样品 1 的 XRD 分析结果见图 1。锌铁尖晶石的衍射峰尖锐狭窄, 峰值较高, 说明高温焙烧过程晶粒生长状况良好, 晶粒尺寸较大, 结晶化程度较高。XRD 定量检测结果表明, 产品 1 中含有 98% 的锌铁尖晶石及 2% 的硅酸锌, 说明样品的纯度已经接近其他采用分析纯试剂的实验室制备方法所制得的铁酸锌纯净产品, 但存在一定的结构差异, 这将会使其具有一些一般尖晶石型铁酸锌所不具备的特殊性质。

样品 1 的 EDS 元素分析结果见表 1, 可以看到中除了存在 XRD 分析所检测到的锌、铁、氧、硅等元素, 还存在少量铝、锑等元素, 箔是 EDS 分析时为增强导电性喷的, 不是其本身固有元素。去铂计算可得锌铁氧三种元素所占总元素比例为 96.47%, 在误差范围内与 XRD 结果一致。XRD 分析未检测到铝、锑元素的存在, 原因可能是其本身含量极少, 同

时原子在较为复杂的分离提纯过程中, 受到各种物理化学作用, 占据了尖晶石结构中的某些位点, 以尖晶石结构显示在结果中。

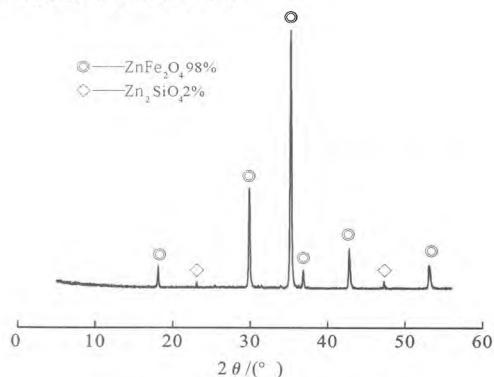


图 1 样品 1 的 XRD 图谱

Fig. 1 The XRD spectrum of sample 1

表 1 样品 1 的 EDS 分析结果/%

Table 1 The EDS analysis results of sample 1

Zn	Fe	O	Pt	Al	Si	Sb
23.07	36.86	20.51	16.62	0.64	0.28	2.01

2.2 机械活化对微观形貌的影响

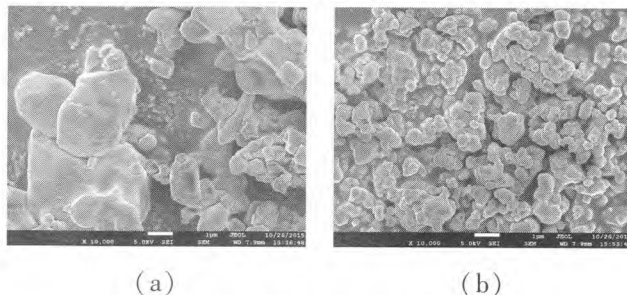


图 2 机械活化前后微观形貌的 SEM 图

Fig. 2 The SEM spectrum of microstructure before and after mechanical activation

图 2 为样品 1 机械活化前后的 SEM 图, 由图 2 (a) 可见机械活化前颗粒性状近似方形或球形, 大部分晶粒尺寸超过 $1\text{ }\mu\text{m}$, 表面光滑平整, 大颗粒之间由于锌铁尖晶石本身具有一定的磁性又存在较大的接触面而相互粘结, 形成一定的空间支撑结构。反应物预处理阶段挤压、研磨、冲击等机械作用力产生小颗粒, 在高温恒温固相焙烧过程较易发生扩散固溶, 附着于大颗粒表面或聚结成较大颗粒。由图 2 (b) 可见经过机械活化后晶粒尺寸均一性相对较好, 基本处于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下, 晶粒间相互堆聚紧密。晶粒的这种形貌性状受到其制备过程的各阶段共同作

用影响,较强的混合机械作用使样品粒度细化,粒径尺寸均一性提高,表面活性提高。

2.3 机械活化对粒度的影响

未经机械活化预处理的样品粒度分布测定结果表明,在 $1.66 \sim 19.953 \mu\text{m}$ 粒级和 $19.953 \sim 630.957 \mu\text{m}$ 粒级上,粒度分布分别为 24.67% 及 75.33%,粒径小于最大粒径一半的颗粒含量占总量的 90%。这表明固相氧化焙烧使剩余氧化锌和添加剂氧化铁反应生成铁酸锌并在冷却过程重结晶,使晶粒生长,晶粒间固溶,较大粒度粒级范围内所占比率较高,预处理过程中的高能球磨的球团化作用,使粉体反应物在球团内部间隙极小,球团间形貌相互支撑产生较大间隙,在高温条件下烧结固化呈不同大小颗粒状。械活化预处理后样品粒度分布测定结果表明,在 $0.448 \sim 1.002 \mu\text{m}$ 和 $1.002 \sim 10.024 \mu\text{m}$ 粒级范围内粒度分布分别为 27.93% 和 53.48%,而 $10.024 \sim 112.468 \mu\text{m}$ 粒级上只占 18.59%。这说明熔连颗粒受到摩擦、碰撞、冲击等机械力的作用,小颗粒从所附着的大颗粒表面剥落,大颗粒的破碎又会造成空间支撑结构坍塌进一步使粒度细化。

2.4 机械活化对孔径和比表面积的影响

图 3(a) 为样品 1 的孔径和比表面积分析结果,由图中吸附—解吸曲线分析计算可得到相关系数为 0.999223 时的多点 BET 比表面积为 $0.2329 \text{ m}^2/\text{g}$,单点平均孔半径为 24.85 nm 。图 5(b) 为样品 2 的孔径和比表面积分析结果,对图中吸附—解吸曲线分析计算可得到相关系数为 0.999943 时的多点 BET 比表面积为 $2.8249 \text{ m}^2/\text{g}$,单点平均孔半径为 15.66 nm 。经过机械活化预处理,比表面积增大 10 倍多,单点平均孔半径下降至原来的 0.5 倍左右,说明在摩擦、碰撞、冲击等机械力的作用下,提高了样品的分散性,原先由于固溶和磁性作用堆积聚集紧密的微小晶粒被分散,附着于大颗粒表面的小颗粒被剥落,较大尺寸晶粒被破碎成小颗粒,因而粒径减小,比表面积急剧增加。图(b)的吸附—解吸曲线重合度明显高于图(a),原因可能是机械活化过程机械力做功,使物化性能有所改变。

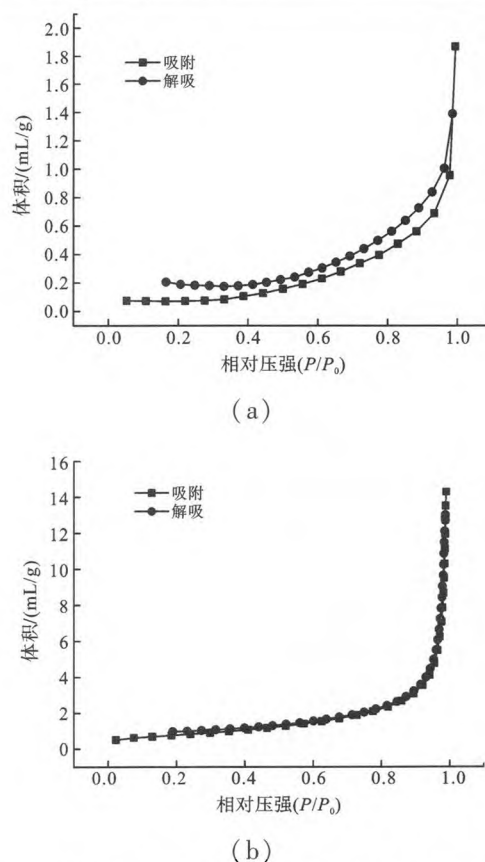


图3 样品1与样品2的孔径和比表面积分析结果

Fig.3 The analysis results of pore size and specific surface area of sample 1 and sample 2

2.5 机械活化对 ZnFe_2O_4 微波处理罗丹明 B 的影响

表2为样1、2在554 nm波长光照条件下的吸光度对比。样品1为50 mL罗丹明B溶液(10 mg/L),样品2为50 mL罗丹明B溶液(10 mg/L)在1000 W微波照射1 min所得样品。由表1可以看出,大功率微波照射后样液吸光度发生微小变化,说明单纯的微波作用不能催化氧化降解罗丹明B。

表2 对比样的吸光度及所对应的浓度

Table 2 Contrast of the absorbance of the sample and the corresponding concentration

	对比样1	对比样2
吸光度	0.994	1.018
浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	10.095	10.351

微波作用条件下,纯铁酸锌、样品1、样品2各自对罗丹明B的催化降解效果见图4,微波照射功率0时,三者单吸附去除率依次增大,这主要受表面物理化学性质的影响。纯铁酸锌吸附效果最差。样

品 1 由大颗粒支撑结构产生较大孔隙同时表面存在杂质元素,有利于吸附,但其比表面积较小,故整体吸附能力只比纯铁酸锌稍强。样品 2 经过机械活化预处理,粒度细化,晶粒分散性和比表面积大为提高,同时各种位错和原子缺陷及杂质元素的存在使比表面能增大,在超声分散作用下与溶液充分接触,吸附去除率高达近 60%。

微波照射功率 100 W 时,三种去除率均有所下降,可能是功率较小时微波照射一定时间会使有机物分子发生极化跟随其频率剧烈振动而解吸,而此时催化剂还未能被激活,无法诱导化学反应的发生。300 W 时去除率均恢复到初始吸附率大小,说明此时催化剂表面金属位点已经开始与微波能强烈相互作用,对有机物重吸收并少量催化分解。500 W 时去除率下降,原因可能是有机物分解程度较低,未完全分解的中间产物发出波长接近紫外光的荧光,使吸光度小于实际值。800 W 和 1000 W 时纯铁酸锌和样品 1 对有机物的去除率直线上升,此时主要是催化降解起作用。而样品 2 对有机物去除率基本不变,主要是机械活化产生了许多纳米化细小颗粒,经过超声分散和强烈微波作用,一些元素的离子进入溶液产生胶体及微粒悬浮,对紫外光散射和吸收,使吸光度大于实际值,降解率小于实际值。对数据进行横向比较分析,三种样品在微波作用下对罗丹明 B 均随微波照射功率的增大呈 W 型趋势变化,结合上述分析可知这是微波作用下吸附-解吸过程及催化氧化降解过程共同作用的结果。

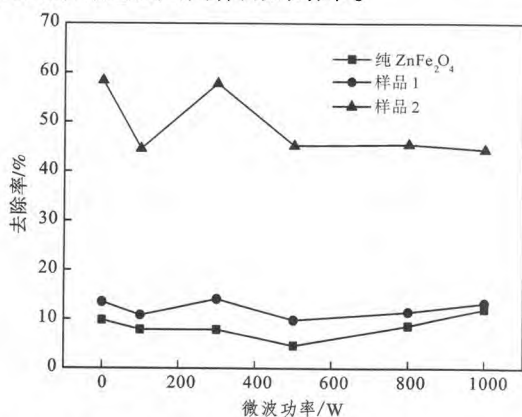


图 4 铁酸锌样品对罗丹明 B 的微波催化降解作用

Fig. 4 The degradation of zinc ferrite samples to rhodamine B under microwave catalytic

3 结 论

(1)对渣中铁酸锌进行分离提纯所得样品 1 进行机械活化预处理可以得到相关系数为 0.999943 时的多点 BET 比表面积为 $2.8249 \text{ m}^2/\text{g}$,单点平均孔半径为 15.66 nm,0.448 ~ 1.002 μm 和 1.002 ~ 10.024 μm 粒级范围内粒度分布分别为 27.93% 和 53.48%,晶体结构中含微量硅、铝、镱杂质元素,铁酸锌含量高达 98% 的介孔铁酸锌粉体材料样品 2。

(2)样品 1 和 2 的对比结果表明单独微波作用不能使罗丹明 B 降解。纯铁酸锌、样品 1、样品 2 的结果表明相同焙烧条件下制得的纯铁酸锌和产品 1 在未经机械活化时吸附及微波催化降解罗丹明 B 的能力均较差,但经过机械活化预处理的晶体结构中含微量杂质元素的介孔铁酸锌粉体对罗丹明 B 吸附能力较强。微波功率低于 500W 时,吸附-解吸过程受功率大小影响较大,微波功率大于 500 W 时,微波催化降解作用较明显。

参考文献:

- [1] 沈水发,刘玉红,李玲,等.“珠串”堆叠超结构的介孔铁酸锌的制备与表征[J].材料工程,2013(10):24-28.
SHEN Shui-fa,LIU Yu-hong,LI Ling,etal. Preparation and Characterization of Mesoporous ZnFe_2O_4 with Superstructure of Stacking Strings of Bead[J]. Journal of Materials,2013(10):24-28.
- [2] Boris I. Kharisov, H. V. Rasika Dias, Oxana V. Kharisova. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis[J]. Arabian Journal of Chemistry,2014:1-6.
- [3] F. Matloubi Moghaddam, M. Doulabi, H. Saeidian. Controlled microwave-assisted synthesis of ZnFe_2O_4 nanoparticles and their catalytic activity for O-acylation of alcohol and phenol in acetic anhydride[J]. Scientia Iranica C, 2012, 19(6): 1597-1600.
- [4] Minhua Su, Chun He, Virender K. Sharma. Mesoporous zinc ferrite: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity with H_2O_2 /visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211-212: 95-103.
- [5] 曹锋,李新勇,曲振平,等.铁酸锌纳米晶体的制备及表面光伏特性研究[J].功能材料,2007,38(1):29-31.
CAO Feng,LI Xinyong,QU Zhenping,etal. Study on preparation and structural characteristics of ZnFe_2O_4 nanocrystalline[J]. Functional Materials,2007,38(1):29-31.
- [6] A. I. Borhan, P. Samoilă, Vasile Hulea, et al. Effect of Al^{3+} substituted zinc ferrite on photocatalytic degradation of Orange I azo dye[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014(279): 17-23.
- [7] Rimi Sharma, Sonal Singhal. Structural, magnetic and electrical properties of zinc doped nickel ferrite and their application in photo catalytic degradation of methylene blue[J]. Physica B, 2013(414): 83-90.
- [8] Mohammad Hossein Habibi, Janan Parhizkar. Cobalt ferrite nano-composite coated on glass by Doctor Blade method for

- photo-catalytic degradation of an azo textile dye Reactive Red 4: XRD, FESEM and DRS investigations [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015 (150): 879–885.
- [9] Sachin Tyagi, Palash Verma, Himanshu B, et al. Microwave absorption study of carbon nano tubes dispersed hard/soft ferrite nanocomposite [J]. *Ceramics International*, 2012 (38): 4561–4571.
- [10] Gh. R. Amiri, M. H. Yousefi, M. R. Abolhassani. Magnetic properties and microwave absorption in Ni-Zn and Mn-Zn ferrite nanoparticles synthesized by low-temperature solid-state reaction [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2011 (323): 730–734.
- [11] 郑怀礼, 杨铀, 唐雪, 等. 微波促进类 Fenton 反应催化氧化脱色降解染料罗丹明 B [J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(8): 2180–2184.
- ZHENG Huaili, YANG You, TANG Xue, et al. Decoloration and Degradation of Rhodamine B by Microwave-Promoted Fenton-Like Reaction [J]. *Spectroscopy and Spectra Analysis*, 2009, 29(8): 2180–2184.
- [12] 李静谊, 斯琴高娃, 刘丽娜. TiO_2 /膨润土光催化降解有机污染物 [J]. *物理化学学报*, 2007, 23(1): 16–20.
- LI Jingyi, SIQIN Gaowa, LIU Lina. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants on TiO_2 /Bentonite [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(1): 16–20.
- [13] 刘颖, 李益民, 温丽华, 等. 纳米氧化铁/膨润土催化剂的制备、表征及复相光降解罗丹明 B 的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(10): 1939–1942.
- LIU Yin, LI Yimin, WEN Lihua, et al. Synthesis, Characterization and Photo Degradation Application for Dye-Rhodamine B of Nano-Iron Oxide/Bentonite [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(10): 1939–1942.
- [14] 加娜尔古丽·加铁力. 水热法制备铁酸锌和铁酸锌锰及微波照射去除水中有机污染物中应用的研究 [D]. 沈阳: 辽宁大学, 2014.
- JIA Naerguli · JIA Tieli. Studies on Hydrothermal Syntheses of Zinc and Manganese Zinc Ferrites and Their Application in Microwave Removal of Organic Pollutants [D]. Shenyang: Liaoning University, 2014.
- [15] 李芳宇, 刘维平. 纳米粉体制备方法及其应用前景 [J]. *中国粉体技术*, 2000, 6(5): 29–32.
- LI Fangyu, LIU Weiping. Methods of Preparation and Prospects Application of Nano-powder [J]. *China Powder Science and Technology*, 2000, 6(5): 29–32.

Research on Mechanical Activation for ZnFe_2O_4 Separated from Slag in Processing Rhodamine B by Microwave

Xu Ming¹, Yang Jinlin¹, Ma Shaojian¹, Liu Ping²

(1. School of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning, Guangxi, China;

2. GuiLin University of Technology at Nanning, Nanning, Guangxi, China)

Abstract: In this paper, simulating industrial leaching process of zinc calcine and refine zinc ferrite from slag. Product 1 contains 98% zinc ferrite and silicon, aluminum, antimony and other trace impurity elements in crystal structure. After mechanical activation got product 2 has multipoint BET specific surface area is 2.8249 m^2/g , the average pore radius of single point is 15.66 nm, and graded size distribute within the scope of 0.448 ~ 1.002 μm and 1.002 ~ 10.024 μm are 27.93% and 53.48% respectively with correlation coefficient is 0.999943. Compared treatment effect of pure zinc ferrite, product 1 and 2 to rhodamine B under the same condition, the results show that the adsorption capability for rhodamine B of ferrite zinc powder body stronger after mechanical activation. Adsorption-desorption process is greatly influenced by microwave power when it is less than 500 W, and degradation effect of microwave catalytic more apparent when power above 500 W.

Keywords: Sulphuric acid leaching; Zinc ferrite; Mechanical activation; Microwave processing

(上接 128 页)

by using phosphorus gypsum, potassium and coke under high-temperature calcination condition. The main factors such as ratio of phosphorus gypsum to potassium feldspar, the dosage of coke, calcination temperature and calcination time were studied through single-factor tests. With citrate-soluble potassium as the main examined index, the effect of various factors on the calcination reaction was analyzed. Under the optimal conditions the citrate-soluble potassium dissolution rate was 95%. The high-temperature calcination processes of the potassium feldspar-CaO system and the potassium feldspar- CaSO_4 system were studied. The results show that potassium feldspar can react with CaO and CaSO_4 separately. CaO can react with potassium feldspar completely and can replace the potassium in potassium feldspar, but some of the K_2O escapes in the form of gas. The degree of reaction between CaSO_4 and potassium feldspar is very low, but SO_4^{2-} can fix the potassium decomposed from potassium feldspar.

Keywords: Phosphorus gypsum; Potassium feldspar; High-temperature calcination; Reaction mechanism