

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017110301005

# CeO<sub>2</sub> - 海藻酸钙复合微珠对甲基橙的脱色

单凤君<sup>1</sup>, 王双红<sup>2</sup>

(1. 辽宁工业大学 化学与环境工程学院 辽宁 锦州 121001; 2. 沈阳大学 机械工程学院 辽宁 沈阳 110044)

**摘要:** 研究制备了 CeO<sub>2</sub> - 海藻酸钙复合凝胶微珠, 探讨了海藻酸钠、氯化钙和氧化铈用量对 CeO<sub>2</sub> - 海藻酸钙复合凝胶微珠甲基橙脱色的影响, 采用傅里叶红外光谱仪、X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对复合微珠的形貌和结构进行了表征。结果表明: CeO<sub>2</sub> 以立方萤石结构存在于 CeO<sub>2</sub> - 海藻酸钙复合凝胶微珠中, 海藻酸钠质量浓度为 24 g/L、氯化钙浓度为 0.03 mol/L、氧化铈质量浓度为 3 ~ 4 g/L, 温度为 20 °C、时间为 8 h、pH 值为 5 ~ 7 时, 甲基橙的脱色率近 50%。CeO<sub>2</sub> - 海藻酸钙复合凝胶微珠对甲基橙的脱色主要以物理吸附为主。

**关键词:** 氧化铈; 海藻酸钙; 凝胶微珠; 印染废水; 脱色

中图分类号: TS 194

文献标志码: A

## Decolorization of methyl orange with CeO<sub>2</sub>-calcium alginate composite gel microbeads

SHAN Fengjun<sup>1</sup>, WANG Shuanghong<sup>2</sup>

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou, Liaoning 121001, China; 2. School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang, Liaoning 110044, China)

**Abstract:** Cerium oxide-calcium alginate (CeO<sub>2</sub>-CA) composite gel microbeads were prepared and the effects of sodium alginate, calcium chloride and cerium oxide on the decolorization of methyl orange by CeO<sub>2</sub>-alginate composite gel beads were investigated. The structure and morphology of the composite microbeads were characterized by FTIR, XRD and SEM techniques. The results show that CeO<sub>2</sub> exists in CeO<sub>2</sub>-CA composite gel beads with cubic fluorite structure. When the cerium oxide is 3 ~ 4 g/L, sodium alginate is 24 g/L, calcium chloride is 0.03 mol/L, contact time is 8 h, temperature is 20 °C, pH value 5 ~ 7, the decolorization rate of methyl orange is about 50%. The decolorization of methyl orange is mainly physical adsorption with CeO<sub>2</sub>-CA composite gel microbeads.

**Keywords:** cerium oxide; calcium alginate; gel microbeads; dyeing wastewater; decolorization

随着纺织行业的迅速发展, 印染废水排放量也快速猛增。印染废水具有色度高、碱性大、成分复杂、可生化性差等特点, 在所有工业废水中污染性和危害性最大。开发价格低廉、不造成二次污染、循环多次利用的印染废水处理剂和处理方法尤为重要。印染废水的处理方法主要包括光催化<sup>[1-2]</sup>、化学氧化<sup>[3-4]</sup>、生化处理<sup>[5-6]</sup>和膜分离<sup>[7-8]</sup>等, 上述处理方法由于染料分子的不完全降解可能会导致毒性更大的二次污染物产生。吸附法<sup>[9-10]</sup>由于操作简便、高效率低成本、染料分子可以完全吸附且不产生任何有毒副产物, 成为很有吸引力的染料废水处理行业方法。

铈是稀土元素中资源量最大, 丰度最高的元素, 铈有 Ce<sup>3+</sup> 和 Ce<sup>4+</sup> 2 种价态, 构成氧化还原对, 能够根据环境很快地接受或失去电子<sup>[11]</sup>, 在高流动性的表面氧形成氧空位<sup>[12]</sup>, 因此, CeO<sub>2</sub> 是一种具有良好的氧化还原特性和与材料中氧空位有关的高储氧/释放氧容量的典型萤石晶体结构的金属氧化物, 加之对可见光有强吸收, 在气体和有机染料的催化氧化方面备受关注<sup>[13]</sup>, 但纳米及微米级 CeO<sub>2</sub> 粉体材料在水溶液中很容易团聚且不易回收影响其性能。本文研究采用将 CeO<sub>2</sub> 与来源广泛、具有良好生物相容性和可降解吸收性能的海藻酸钠混合后, 制成

收稿日期: 2017-11-24  
第一作者简介: 单凤君, 副教授, 博士, 主要研究方向为环境材料的制备。E-mail: shanfj@lnut.edu.cn。

CeO<sub>2</sub> - 海藻酸钙(CeO<sub>2</sub> - CA) 复合凝胶微珠,对甲基橙进行脱色研究。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器与试剂

仪器: 721G-400 型可见分光光度计; 高速冷冻离心机; SpectrumTMGx 型傅里叶红外光谱仪; Rigaku D/MAX PC250 型 X 射线衍射仪; S4800 扫描电子显微镜。

试剂: 六水合硝酸铈、氨水、盐酸、无水氯化钙、海藻酸钠、甲基橙、无水乙醇,所有试剂均为分析纯。

### 1.2 CeO<sub>2</sub> 的制备

以硝酸铈为原料,采用溶胶-凝胶法制备 CeO<sub>2</sub><sup>[14]</sup> 备用。

### 1.3 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠的制备

称取一定质量的 CeO<sub>2</sub> 于装有 50 mL 去离子水的烧杯中,超声分散 10 min,在磁力搅拌下,将一定量的海藻酸钠(SA)粉末全部溶解于上述溶液中,静置脱泡后,用 20 mL 注射器抽取溶液,然后滴入一定浓度的 CaCl<sub>2</sub> 溶液交联一定时间,水洗除去凝胶球表面未交联的 Ca<sup>2+</sup> 后,制得 CeO<sub>2</sub>-CA(CeO<sub>2</sub>-海藻酸钙)复合微球,备用。

### 1.4 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠的吸附实验

以 50 mL 一定浓度的甲基橙溶液为目标物,加入到所制备的 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠中,置于 250 r/min 水浴恒温振荡器中,在自然光条件下进行实验,一定时间后取样离心分离、稀释后,用 721G-400 可见分光光度计测定其吸光度,甲基橙溶液脱色率(D)<sup>[15]</sup> 计算公式为:

$$D = (A_0 - A) / A_0 \times 100\%$$

式中: A<sub>0</sub> 为甲基橙废水溶液的初始吸光度; A<sub>1</sub> 为经吸附后甲基橙废水溶液的吸光度。

### 1.5 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠的性能表征

采用扫描电子显微镜(SEM)考察试样的表面形貌。采用傅里叶变换红外光谱仪测定试样的傅里叶变换红外光谱图(FTIR),KBr 压片,扫描范围为 4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>。采用 X 射线衍射仪(XRD)对试样进行晶相分析,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描角度为 5° ~ 100°,扫描速度 40 (°) / min。

## 2 结果和讨论

### 2.1 红外光谱分析

CeO<sub>2</sub>、海藻酸钙(CA)微珠和 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠吸附剂的 FTIR 结果见图 1。由图 1 可见,CA 微珠和 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠表面具有丰富的一OH 和

-COOH, CeO<sub>2</sub> 粉体的表面也有丰富的一OH。3 349 ~ 3 323 cm<sup>-1</sup> 对应 CA 表面的羧基中的一OH 和羟基及 CeO<sub>2</sub> 表面结合水中的羟基,而 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠在此处的吸收峰变宽变弱,表明 CA 和 CeO<sub>2</sub> 中一OH 振动吸收峰有重叠,或者在海藻酸钠(SA)与 CeO<sub>2</sub> 充分混合过程中,SA 表面的一COOH 和 CeO<sub>2</sub> 表面的一OH 发生了键合。1 622 cm<sup>-1</sup> 处对应 CA 表面的一COOH 对称振动吸收峰,1 099 cm<sup>-1</sup> 处对应 CA 苯环中-C-O 吸收峰,510 cm<sup>-1</sup> 处对应 CeO<sub>2</sub> 中 -Ce-O 特征吸收峰, CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠在 603 cm<sup>-1</sup> 处出现宽化吸收峰,对应 CeO<sub>2</sub> 中 -Ce-O 特征峰和 CA 糖单元中六元环吸收峰重叠。

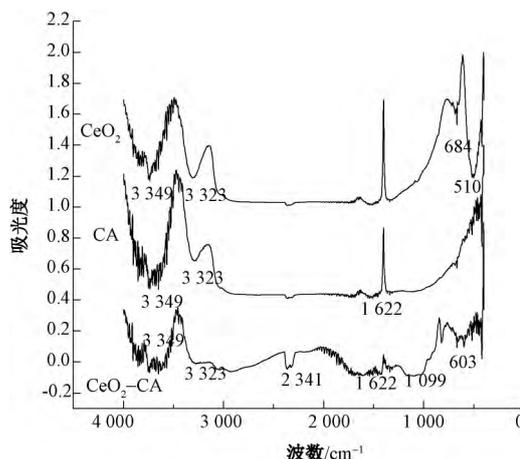


图1 CeO<sub>2</sub> 粉体、CA 微珠和 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠的红外光谱图

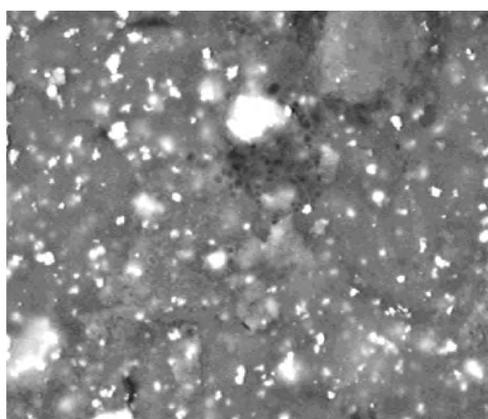
### 2.2 XRD 和 SEM 分析

CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠的 SEM 图及 XRD 图见图 2。由图 2(a) 可以看出,立方萤石结构的 CeO<sub>2</sub> 均匀分散在海藻酸钙(CA)微珠中, CeO<sub>2</sub> 基本为微米级且团聚现象得到明显改善。整个 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠表面为凹凸不平的结构,且有很多针孔出现,不是真空冷冻干燥影响复合微珠的微孔结构形成与观察。从图 2(b) 可知, CeO<sub>2</sub> 和 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠峰位置一致,表明 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠衍射峰是由 CeO<sub>2</sub> 造成的, CeO<sub>2</sub> 衍射峰的位置与标准卡片一致<sup>[16]</sup> 进一步表明 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠中 CeO<sub>2</sub> 是具有较好催化性能的立方萤石结构。

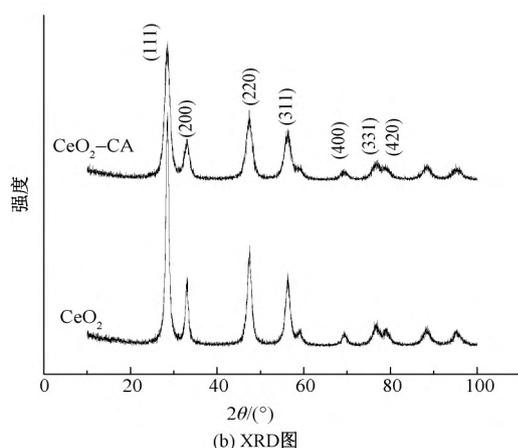
### 2.3 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠对甲基橙脱色实验

#### 2.3.1 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠制备的单因素实验

CaCl<sub>2</sub> 浓度为 0.05 mol/L, CeO<sub>2</sub> 质量浓度为 3 g/L, 交联时间为 15 h, 考察水溶液中海藻酸钠(SA)质量浓度对 CeO<sub>2</sub> - CA 复合微珠对甲基橙脱色率的影响,结果如图 3 所示。由图可知, SA 质量



(a) SEM图



(b) XRD图

图2 CeO<sub>2</sub>-CA复合微珠的SEM和XRD图

浓度对 CeO<sub>2</sub>-CA 复合微珠对甲基橙的脱色性能影响显著。随着 SA 质量浓度的增加,脱色率先增加后减小,当 SA 质量浓度为 24 g/L 时,脱色率为 33.8%,当 SA 质量浓度增加至 28 g/L 时,脱色率降至 31.5%。因为其质量浓度大,SA 溶液黏度高,导致单个 CeO<sub>2</sub>-CA 复合微珠的体积增大,减少总的吸附面积,此外,太高的 SA 质量浓度会影响 CeO<sub>2</sub>-CA 复合微珠表面的成孔性和孔径大小。

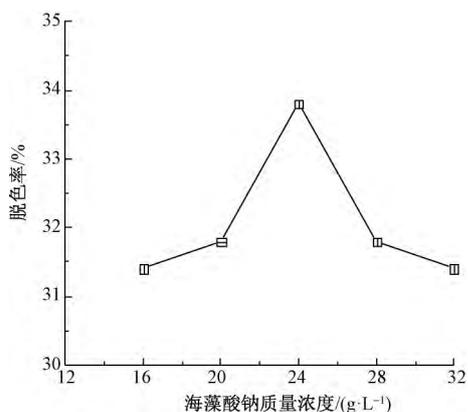
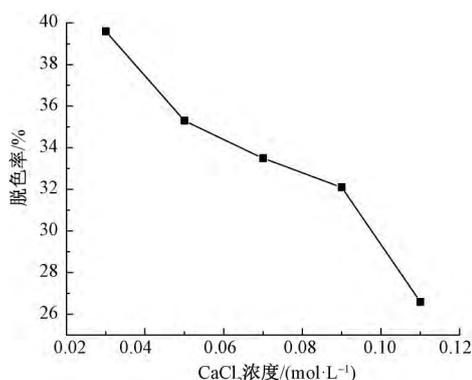


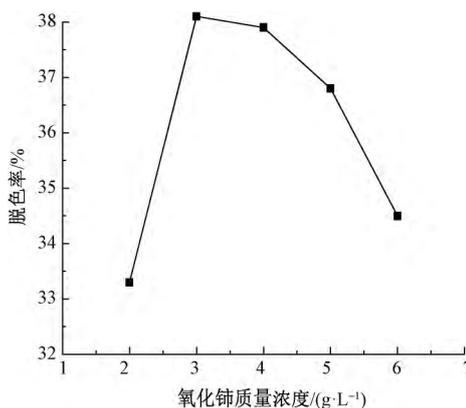
图3 SA 质量浓度对甲基橙脱色率的影响曲线

SA 质量浓度为 24 g/L, CeO<sub>2</sub> 质量浓度为 3 g/L, 交联时间为 15 h, CaCl<sub>2</sub> 浓度对 CeO<sub>2</sub>-CA 复

合微珠对甲基橙的脱色率影响如图 4 所示。随着 CaCl<sub>2</sub> 浓度增加,甲基橙脱色率逐渐降低。当 CaCl<sub>2</sub> 浓度为 0.03 mol/L 时,脱色率达到 39.6%, CeO<sub>2</sub>-CA 复合微珠的弹性随着 CaCl<sub>2</sub> 增加而增大,形成连接紧密的表面分子层,使 CeO<sub>2</sub>-CA 复合微珠有较好的致密性。当 CaCl<sub>2</sub> 浓度大于 0.03 mol/L 时,会因为 Ca<sup>2+</sup> 与 SA 中的古罗糖醛酸单元形成螯合结构和配位结构<sup>[17]</sup>,使 CeO<sub>2</sub>-CA 复合微珠中阳离子的吸附位点减少,而 CaCl<sub>2</sub> 浓度小于 0.03 mol/L 时,凝胶微珠扁平干瘪,弹性较差,大小不均一,均使甲基橙的脱色率降低。

图4 CaCl<sub>2</sub> 浓度对甲基橙脱色率的影响曲线

SA 质量浓度 24 g/L, CaCl 浓度 20.03 mol/L, 交联时间为 15 h, 考察 CeO<sub>2</sub> 质量浓度对 CeO<sub>2</sub>-CA 复合微珠对甲基橙的脱色率影响曲线如图 5 所示。

图5 CeO<sub>2</sub> 质量浓度对甲基橙脱色率的影响曲线

CeO<sub>2</sub>-CA 复合微珠中 CeO<sub>2</sub> 质量浓度对甲基橙的脱色率影响最为显著,当 CeO<sub>2</sub> 质量浓度在 3~4 g/L 范围内,CeO<sub>2</sub>-CA 复合微珠脱色率接近 38%。SA 分子中的大量羧基基团与 Ca<sup>2+</sup> 通过离子交换形成具有良好网络结构的 CA 凝胶微珠,使吸附剂的表面积增大,且 CA 表面更多的活性吸附位点(-COOH)裸露,这些裸露的-COOH 与 CeO<sub>2</sub> 表面羟基(见图 1)发生缩合反应,把 CeO<sub>2</sub> 均匀固定在 CA 微珠中,减少了粉体的 CeO<sub>2</sub> 团聚性(见图 2a),

充分发挥了  $\text{CeO}_2$  的可见光催化性能,从而使  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠对甲基橙有较好的脱色率。当  $\text{CeO}_2$  质量浓度超过 4 g/L 时,  $\text{CeO}_2$  颗粒间团聚性增加,其比表面积减少,此外  $\text{CeO}_2$  本身为淡黄色粉体影响可见光的透过率,使脱色率降低。

### 2.3.2 温度的影响

温度是影响吸附过程的最重要的因素之一,不仅影响  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠的物理化学特性,还影响甲基橙分子的扩散,因此,决定甲基橙的脱色率。温度对甲基橙脱色率的影响如图 6 所示。随着温度升高,甲基橙的脱色率迅速增大,在 25 °C 时脱色率达到最大值 49.4%。低温不利于吸附(5 ~ 20 °C),高温时脱色率下降(35 ~ 45 °C),可能是因为温度过低不利于甲基橙分子在溶液中的扩散及影响  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠的特性,高温削弱了  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠和甲基橙分子间的静电交互作用<sup>[18]</sup>。分析可知  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠对甲基橙的吸附为放热过程。

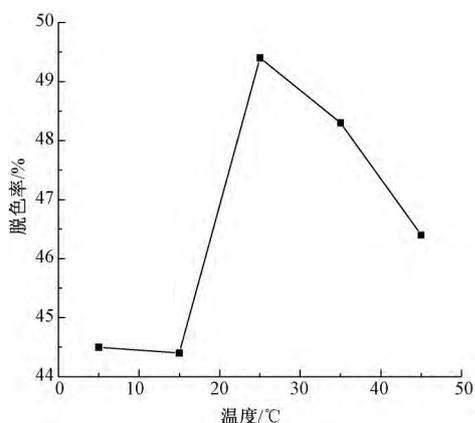


图 6 温度对甲基橙脱色率的影响曲线

### 2.3.3 时间的影响

吸附时间也是考察吸附剂吸附性能的一个重要指标,图 7 为吸附时间对甲基橙脱色率的影响曲线。随着吸附时间的延长,甲基橙的脱色率呈明显的上升趋势,当吸附时间为 8 h,脱色率为 49.8%,随后脱色率增加不明显,当吸附时间为 12 h,脱色率仅为 50.1%,之后呈下降趋势。因为在吸附的初始阶段,  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠表面有较多的活性吸附位点,使甲基橙中的有色基团迅速吸附到  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠表面,随着  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠的活性吸附位点被占据,吸附速率会减缓,脱色率增加幅度也随之减缓,在 8 h 吸附达到平衡,当吸附时间大于 12 h,脱色率有所下降,表明  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠对甲基橙的吸附以物理吸附为主。

### 2.3.4 pH 值的影响

pH 值在吸附过程中是非常重要的变量,因为溶

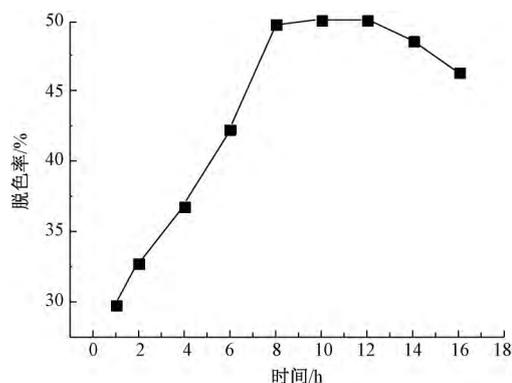


图 7 时间对甲基橙脱色率的影响曲线

液 pH 值会影响吸附剂的表面电荷及吸附剂和染料的离子化<sup>[19]</sup>,pH 值对甲基橙脱色率的影响结果如图 8 所示。在 pH 值为 3 ~ 6 时,随着 pH 值升高,甲基橙的脱色率明显增加,但增加幅度缓慢,在 pH 值为 6 时,达到峰值 54.9%。在 pH 值为 3 ~ 6 时,虽然 pH 值升高,甲基橙的脱色率降低显著且幅度较大,在 pH 值为 9 时,脱色率降至 35.1%,表明  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠对甲基橙在弱酸性环境下有较好的脱色率。分析认为:其一是因为较强的酸性环境中存在大量的水合氢离子( $\text{H}_3\text{O}^+$ )会与  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠表面的负电荷官能团发生静电吸引,导致  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠脱色能力下降;其二碱性环境中存在大量的  $\text{OH}^-$ ,出现甲基橙有色阴离子和  $\text{OH}^-$  对  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠有效吸附区域的竞争;其三在弱酸环境中使  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠中出现更多的活性吸附位点使其对甲基橙具有较高的脱色率。

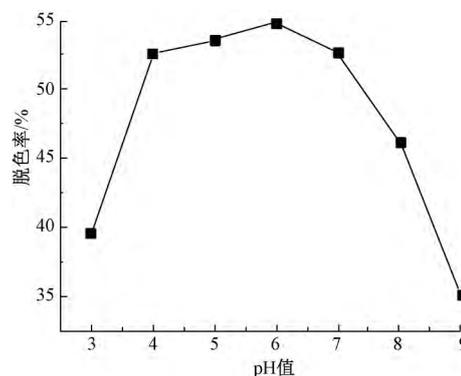


图 8 pH 值对甲基橙去除率的影响曲线

## 3 结论

①以海藻酸钠(SA)为单体,  $\text{CeO}_2$  为混合剂,通过  $\text{Ca}^{2+}$  交联的方法制备出  $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠,在室温(25 °C),弱酸性至中性环境中,吸附 8 h 时对甲基橙的脱色率最好。

② $\text{CeO}_2$  - CA 复合微珠的制备条件为:  $\text{CaCl}_2$  浓

度 0.05 mol/L SA 质量浓度 24 g/L, CeO<sub>2</sub> 质量浓度 3 g/L 时形成大小一致的多孔网络凝胶微珠, CeO<sub>2</sub> 均匀分布于其中, 其对甲基橙的脱色率近 40%。

#### 参考文献:

- [1] WANG J, BAI R. Formic acid enhanced effective degradation of methyl orange dye in aqueous solutions under UV-vis irradiation [J]. *Water Research*, 2016, 101(9): 103–113.
- [2] 周庆芳, 吕生华. 罗丹明 B 的 TiO<sub>2</sub>/GO 复合物光催化降解 [J]. *印染* 2016 42(18): 12–15.
- [3] 郭幸斐, 王姚武, 张宏伟. 类芬顿试剂对亚甲基蓝的降解研究 [J]. *环境科学与技术*, 2016, 39(5): 38–41.
- [4] FRAGOSO C T, BATTISTI R, MIRANDA C. Kinetic of the degradation of C. I. Food Yellow 3 and C. I. Food Yellow 4 azo dyes by the oxidation with hydrogen peroxide [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2009 301(2): 93–97.
- [5] CHIONG T, LAU S Y, LEK Z H. Enzymatic treatment of methyl orange dye in synthetic wastewater by plant-based peroxidase enzymes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2016 4(2): 2500–2509.
- [6] 刘娜, 谢学辉, 杨芳. 菌剂强化对水解酸化处理模拟印染废水效果的影响 [J]. *环境工程学报*, 2016, 10(5): 2245–2251.
- [7] 高永, 孔峰, 程洁红. TiO<sub>2</sub> 光催化-微滤膜分离深度净化亚甲基蓝印染废水 [J]. *环境工程学报*, 2012 6(10): 3585–3590.
- [8] PUSPASARI T, PEINEMANN K V. Application of thin film cellulose composite membrane for dye wastewater reuse [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2016, 13(10): 176–182.
- [9] SALAM M A, KOSA S A, BELADI A A. Application of nanoclay for the adsorptive removal of Orange G dye from aqueous solution [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 165(9): 1204–1214.
- [10] VUONO D, CATIZZONE E, ALOISE A. Modelling of adsorption of textile dyes over multi-walled carbon nanotubes: equilibrium and kinetic [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(4): 523–532.
- [11] 徐灿, 曲晓刚. 稀土二氧化铈在生物领域的最新研究进展 [J]. *中国科学(化学)*, 2014 44(4): 506–520.
- [12] MA D W, LI T X, WANG Q G. Platinum adsorption on ceria: a comparative theoretical study of different surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 394(2): 47–57.
- [13] SEO J, MOON J, KIM J H. Role of the oxidation state of cerium on the ceria surfaces for silicate adsorption [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389(11): 311–315.
- [14] 耿九光, 减文杰, 李毅. 纳米二氧化铈的制备及光催化性能 [J]. *化工进展*, 2014 33(3): 720–723.
- [15] 韩琴, 吴海培, 高晓红. TiO<sub>2</sub> 溶胶对活性红 3BS 的光催化降解脱色 [J]. *印染*, 2016 42(10): 16–20.
- [16] 田俊杰, 纳薇, 王华. 介孔二氧化铈的制备、表征以及对 CO 的氧化性能研究 [J]. *材料导报*, 2013, 27(1): 105–108.
- [17] 陈韦男, 马立, 高海洲. 基于电诱导沉积方法制备海藻酸钙水凝胶 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(4): 154–158.
- [18] LI Q, LI Y H, MA X M. Filtration and adsorption properties of porous calcium alginate membrane for methylene blue removal from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017 316(5): 623–630.
- [19] SONG N, WU X L, ZHONG S X. Biocompatible G-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CA nanocomposites for the removal of Methylene Blue [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015 212(9): 63–69.