第 49 卷第 10 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 10
2021 年 10 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　October，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20210254

酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物的制备及催化性能

冯　凯[1]，张耀君[1]，贺攀阳[2]，韩智超[1]，陈　浩[1]

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院，西安　710055；2. 西安建筑科技大学资源工程学院，西安 710055)

摘　要：以锌渣和偏高岭土为原料，磷酸为激发剂制备地质聚合物(ZMG)。研究原料配比对地质聚合物力学性能、物相组成、微观结构和孔径分布的影响。将所制地质聚合物应用于 Fenton-like 催化降解直接铜盐蓝 2R 模拟染料废水，系统考察了原料配比、催化剂用量、pH 值、H_2O_2 浓度对染料降解率的影响。结果表明：锌渣占比为 50% (质量分数)地质聚合物样品(ZMG-50)的 7 d 抗压强度可达 19.9 MPa；锌渣可消除地质聚合物的机械孔、改善介孔结构、提高比表面积。催化结果表明，在催化剂用量为 8 g/L、pH 值为 2.5、H_2O_2 浓度为 0.32 mmol/L 的条件下，样品 ZMG-50 的催化性能最佳，经 42 min 反应后直接铜盐蓝 2R 染料的降解率可达 96.2%，且具有良好的稳定性和重复使用性能。

关键词：锌渣；偏高岭土；地质聚合物；Fenton-like 反应；染料降解
中图分类号：X 705；X 703　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)10–2061–09
网络出版时间：2021–09–03



Preparation and Catalytic Performance of Acid-Activated Zinc Slag/Metakaolin Geopolymer

FENG Kai[1], *ZHANG Yaojun*[1], *HE Panyang*[2], *HAN Zhichao*[1], *CHEN Hao*[1]

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;
2. School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Geological polymer (zinc slag/Metakaolin geopolymer, ZMG) was synthesized by using zinc slag and metakaolin as raw materials and phosphoric acid as activating agent. The effects of the ratio of raw materials on the mechanical properties, formation of mineral phases, microstructure and pore size distribution of geopolymers were studied. The geopolymer was employed as Fenton-like catalyst for degradation of direct copper salt blue 2R simulated dye wastewater. The effects of the ratio of raw materials, catalyst dosage, pH value and H_2O_2 concentration on dye degradation rate were systematically investigated. The results showed that the 7-day compressive strength of ZMG-50 geological polymer with a zinc slag proportion of 50% (in mass fraction) could reach 19.9 MPa. Zinc slag can eliminate mechanical pores, improve mesoporous structure and increase specific surface area of geopolymer. The catalytic results showed that ZMG-50 had the best catalytic performance under the conditions of catalyst dosage of 8 g/L, pH value of 2.5 and H_2O_2 concentration of 0.32 mmol/L, the degradation rate of direct copper salt blue 2R dye could reach 96.2% after 42 min reaction, and it had good stability and reuse performance.

Keywords: zinc slag; metakaolin; geopolymer; Fenton-like reaction; dye degradation

锌渣是锌冶炼过程中产生最多的固体废弃物，其排放量约占锌产量的 96%，据统计 2020 年我国锌产量为 6.425×10^6 t，由此可估算出锌渣排放量约 6.168×10^6 t[1–2]。未经处理的锌渣中含有铅、锌、铁、铬、镍等重金属，在长期堆存中，这些重金属会随雨水的淋洗而迁移至周围土壤与地下水中，进而恶化生态环境并危害动植物健康[3–7]。因此，对锌渣进行无害化处理并实现其高值化利用对固废资源化与环境保护均具有重要意义，已获得科研工作者的广泛关注。

目前，锌渣已在商用混凝土、陶瓷、筑路工程和建筑材料[8–13]等领域得到广泛应用。以锌渣为原

收稿日期：2021–04–12。　修订日期：2021–05–08。
基金项目：陕西省重点研发计划(2019GY-137)。
第一作者：冯　凯(1995—)，男，硕士研究生。
通信作者：张耀君(1959—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–04–12.　**Revised date:** 2021–05–08.
First author: FENG Kai (1995–), male, Master candidate.
E-mail: 544328712@qq.com
Correspondent author: ZHANG Yaojun (1959–), male, Ph. D., Professor.
E-mail: zhangyaojun@xauat.edu.cn

料制备地质聚合物具有经济效益高、工艺简单、生态友好等优点，因而成为锌渣资源化利用研究领域的热点。张郁旋等[14–15]以锌渣为原料，在水玻璃和NaOH 作用下，合成了具有一定抗压强度的碱激发锌渣基地质聚合物。Alex 等[16]研究了研磨气氛对碱激发锌渣基地聚合物力学性能的影响，结果表明，CO_2 研磨比空气研磨活性更强，抗压强度更好。李渊[17]探究了聚乙烯醇纤维(PVA)对碱激发锌渣/偏高岭土基地质聚合物力学性能的影响。Nath 等[18]研究了原料配比对碱激发锌渣/粉煤灰基地质聚合物力学性能的影响，结果表明，锌渣的掺入显著提高了地质聚合物力学性能。Li 等[19]研究了锌渣掺量、水灰比和养护条件对碱激发锌渣/粉煤灰基地质聚合物力学性能的影响。目前研究人员在碱激发锌渣地质聚合物的制备及力学性能研究中取得了长足的进步与发展，但是鲜有关于酸激发锌渣地质聚合物的报道。

酸激发地质聚合物是一种以无机酸或酸式盐激发硅铝质原料形成的胶凝材料。酸激发地质聚合物中的硅氧四面体、铝氧四面体和磷氧四面体通过桥氧键联成三维立体网络结构，因具有强度高、固化快、耐高温和耐腐蚀等特点而成为地质聚合物材料发展的新方向[20–24]。本研究以锌渣和偏高岭土为原料，磷酸作为激发剂，制备酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物，并将其用作 Fenton-like 反应催化剂，考察其对模拟染料废水的催化降解性能。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、Fourier 变换红外光谱和 N_2 吸脱附等现代表征手段对所制酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物的物相组成、微观形貌以及孔结构进行分析，考察了初始 pH 值、H_2O_2 浓度、催化剂用量和原料配比等因素对直接铜盐蓝染料降解性能的影响，为同时实现锌渣高值化利用与有机染料废水处理提供了新途径。

1 实验

1.1 原料

锌渣(ZS)来自陕西商洛铅锌冶炼厂，经 105 ℃烘干 3 h 并在震动磨中研磨 1 min 并过 0.154 mm 筛。偏高岭土(MK)购于巩义市辰义耐材磨料有限公司，粒径≤10 μm。磷酸(H_3PO_4，≥80%)、过氧化氢(H_2O_2，30%)、盐酸(HCl)和直接铜盐蓝 2R 等试剂均为分析纯，用水均为去离子水。

1.2 样品制备

称取 18 g 磷酸和 30 g 水倒入烧杯中，用玻璃棒不断搅拌使其混合均匀；随后，将分别称量的 10 g 锌渣和 90 g 偏高岭土倒入净浆搅拌机中预混合均匀，倒入配制的磷酸溶液，高速搅拌使其形成均匀浆体，快速盛入 25 mm×25 mm×25 mm 的三联塑料模具中，在振动台上振实成型，将模具放入聚乙烯塑料薄膜密封袋中，在 80 ℃的保温干燥箱中养护 1 d 后脱模，再置于保温箱中养护 6 d，制得锌渣质量百分比为 10%的酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物，样品标记为 ZMG-10。按照上述的实验步骤，保持磷酸和水的用量不变，分别制备锌渣含量为 20% (质量分数)、30%、40%及 50%的酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物样品，分别标记为：ZMG-20、ZMG-30、ZMG-40、ZMG-50。当锌渣含量超过 50%时，搅拌过程中会产生大量反应热，导致浆体出现速凝现象无法成型，因此仅研究锌渣含量≤50%的酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物。将 7 d 龄期的样品表层剔除，敲碎芯部，筛取粒径介于 0.154~0.355 mm 的颗粒，制得酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物催化剂。酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物作为 Fenton-like 反应催化剂时，应具备一定的自支撑强度而保证其在反应过程中不会破碎，因此，采用全自动压力机测试 ZMG-10、ZMG-20、ZMG-30、ZMG-40 和 ZMG-50 试块的抗压强度。

1.3 样品表征

利用 YAW-300 型自动压力试验机完成样品的抗压强度检测，加载速率 1.2 kN/s；利用 S4 Pioneer 型 X 射线荧光光谱仪(Rh 靶，最大电压 60 kV，最大电流 150 mA)测定样品的化学组成；采用日本理学 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪[XRD，Cu–K_α靶，波长 0.154 09 nm，管电压 40 kV，管电流 40 mA，速度 10 (°)/min]分析样品的物相组成；采用 Tensor27 型 Fourier 变换红外光谱分析仪(FTIR，扫描范围 4 000~400 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1})对样品进行扫描；用美国 FEI Quanta 200 型扫描式电子显微镜对样品的微观形貌进行了表征(SEM，电压 20 kV，真空度> 5.0×10^{-5} Torr)；样品的 N_2 吸附–脱附在 ASAP 2020 型 N_2 物理吸附仪上进行；AXIS SUPRA 型 X 射线光电子能谱仪(XPS，Al–K_α靶，阳极电压 15 kV，发射电流 8 mA)用于样品元素的组成及价态分析；采用珀金埃尔 Lambda 950 型紫外–可见近红外分光光度计(UV–Vis，波长范围 200~800 nm，分辨率<0.05 nm)对染料溶液的紫外–可见吸收光谱进行检测。

1.4 染料降解活性评价

使用 752 N 型紫外–可见分光光度计测定浓度

为 60 mg/L 直接铜盐蓝染料溶液在最大吸收波长(λ_{max}=560 nm)处的初始吸光度为 A_0 (对应浓度 c_0)，将一定量的催化剂样品投入盛有 100 mL 浓度为 60 mg/L 的直接铜盐蓝染料溶液的烧杯中，确保吸附达到平衡。然后，用氢氧化钠和盐酸溶液调节体系的 pH 值到所需值，并投入一定量的 H_2O_2 溶液，在室温下进行磁力搅拌，催化反应开始。每隔 3 min 从烧杯中取部分溶液进行离心过滤得到上清液；反应 12 min 之后，每隔 10 min 从烧杯中取部分溶液进行离心过滤得到上清液；将上清液移入玻璃比色皿中，通过紫外–可见分光光度计测定在最大吸收波长处的吸光度为 A_t (对应浓度 c_t)，根据公式 $\eta=[(A_0-A_t)/A_0]\times100\%$计算染料的降解率。

直接铜盐蓝染料吸附实验的实验步骤和吸附率计算公式与上述催化降解实验相同，区别是吸附实验过程中未加 H_2O_2 和 HCl。

2　结果与讨论

2.1　元素组成

ZMG-10、ZMG-20、ZMG-30、ZMG-40 和 ZMG-50 试块的抗压强度依次为 5.6、7.0、17.6、18.6 MPa 和 19.9 MPa，均满足催化剂强度要求。锌渣、偏高岭土原料以及地质聚合物样品的化学组成如表 1 所示。由表 1 可知，锌渣中主要含有钙、硅、铝、铁、镁等元素，其中 Fe_2O_3 的含量达到 39.68 %，这是其可以作为潜在 Fenton-like 催化剂原料的先决条件之一。偏高岭土主要由 SiO_2 与 Al_2O_3 组成。酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物样品中 Fe_2O_3 的含量随锌渣含量的增加而增大。

2.2　物相分析

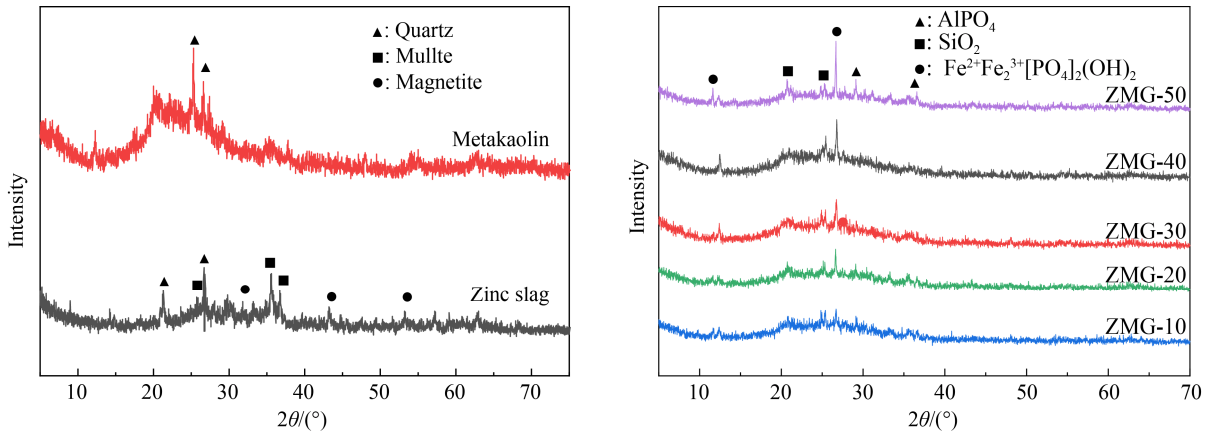
图 1 为锌渣、偏高岭土和地质聚合物样品的 XRD 谱。由图 1a 可见，锌渣中主要含有磁铁矿(JCPDS 74-0748)、石英(JCPDS 46-1045)和莫来石(JCPDS 31-0267)等矿物相，偏高岭土则主要由无定形硅铝结构和少许石英组成。由图 1b 可见，地质聚合物样品中出现了重铁天蓝石($Fe^{2+}Fe_2^{3+}[PO_4]_2(OH)_2$，JCPDS 85-1728，晶胞参数：$a$=7.310，$c$=13.212，$Z$=4)的特征衍射峰，这是在酸激发地质聚合反应过程中锌渣中的铁与磷酸反应生成的[25–26]，随着锌渣掺量增加，重铁天蓝石矿物相的特征衍射峰的强度也随之升高。重铁天蓝石物相的生成表明，酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物样品可以作为潜在的

表 1　样品的主要化学组成

Table 1　Main chemical composition of samples　　*w*/%

Sample	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	CaO	Fe_2O_3	MgO	Na_2O	TiO_2	SO_3	P_2O_5	Other
ZS	17.81	10.10	4.00	10.30	39.68	3.52	2.20		1.62		10.77
MK	49.64	44.04	0.18	1.51	0.26	0.11	0.04	1.84	0.05	0.03	2.30
ZMG-10	45.27	37.74	0.22	1.95	5.48	0.25	0.14	1.75	0.38	5.36	1.46
ZMG-20	43.16	35.45	0.25	2.27	8.64	0.38	0.26	1.63	0.77	5.55	1.64
ZMG-30	40.87	32.34	0.29	2.68	11.98	0.53	0.40	1.47	1.12	5.97	2.35
ZMG-40	39.17	30.51	0.31	2.90	14.28	0.63	0.46	1.37	1.39	6.14	2.84
ZMG-50	37.68	28.74	0.33	3.07	16.43	0.74	0.59	1.29	1.59	6.25	3.29

w is mass fraction.

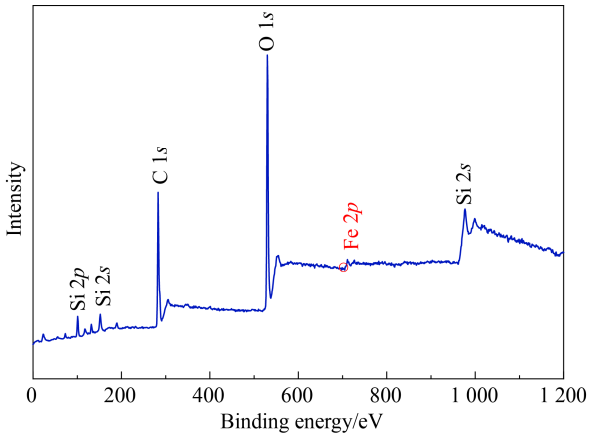


(a) XRD patterns of zinc slag and metakaolin　　(b) XRD patterns of the sample

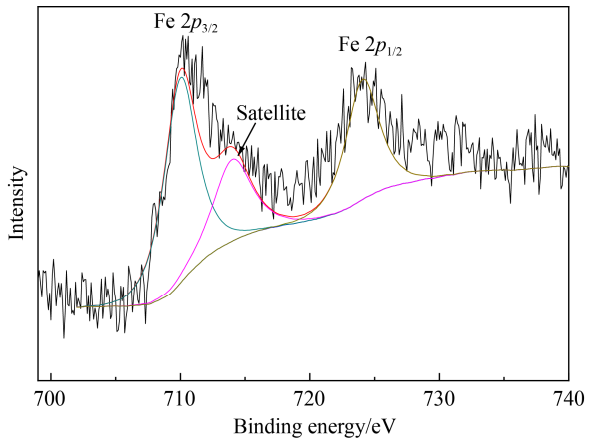
图 1　样品的 XRD 谱

Fig. 1　XRD patterns of the samples

Fenton-like 催化剂。从样品 ZMG-50 的 XPS 谱(图 2a)可以看出，样品中出现了 Si 2*p*、Si 2*s*、C 1*s*、O 1*s*、Fe 2*p* 的特征峰，表明样品主要含有 Si、O、Fe、C 等元素。图 2b 为样品 ZMG-50 的 Fe 2*p* 高分辨 XPS 谱，在结合能为 710.2 eV 和 724.3 eV 处出现了 Fe $2p_{3/2}$ 和 Fe $2p_{1/2}$ 的特征峰，表明铁元素以 Fe(III)的形式存在样品中，而位于 714.7 eV 处的卫星峰表示样品中也含有 Fe(II)[27–28]。结合 XRD 结果，重铁天蓝石中的铁元素以 Fe(III)和 Fe(II)形式存在。



(a) XPS survey spectra



(b) Fe 2*p*

图 2 样品 ZMG-50 的 XPS 谱
Fig. 2 XPS spectra of sample ZMG-50

2.3 化学基团

图 3 为锌渣、偏高岭土和样品 ZMG-50 的 FTIR 谱。从图 3 可以看出，高频区 3 420 cm^{-1} 处的特征振动吸收峰属于 O—H 键的伸缩振动，在中频区 1 630 cm^{-1} 处的振动吸收峰为 H—O 键的弯曲振动，位于 1 075 cm^{-1} 附近的宽吸收峰源于 Si—O—Si 的不对称伸缩振动。图 3 中 a 曲线 1 118 cm^{-1} 和 1 018 cm^{-1} 处的吸收峰属于 Si—O 的不对称伸缩振动，463 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si—O—Si 的弯曲振动，605 cm^{-1} 处的特征吸收峰属于的 Fe—O 拉伸振动[29]。图 3 中 b 曲线吸收峰 811 cm^{-1} 和 553 cm^{-1} 分别表示 Si—O—Al (IV)和 Si—O—Al (VI)，469 cm^{-1} 源于 Si—O—Si 的弯曲振动。图 3 中 c 曲线的 553 cm^{-1} 吸收峰归属于 Si—O—Al 键的对称伸缩，465 cm^{-1} 处的吸收峰为地质聚合物中 Si—O—Si 的弯曲振动，位于 798 cm^{-1} 处的特征吸收峰属于 P—O—Si (Al)键[20,38]，表明经过酸激发反应生成了地质聚合物。

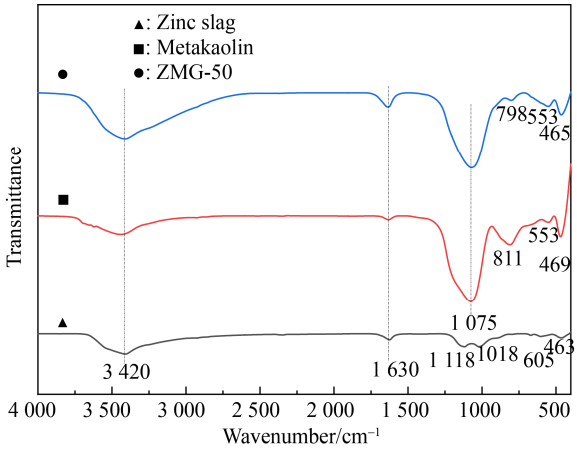


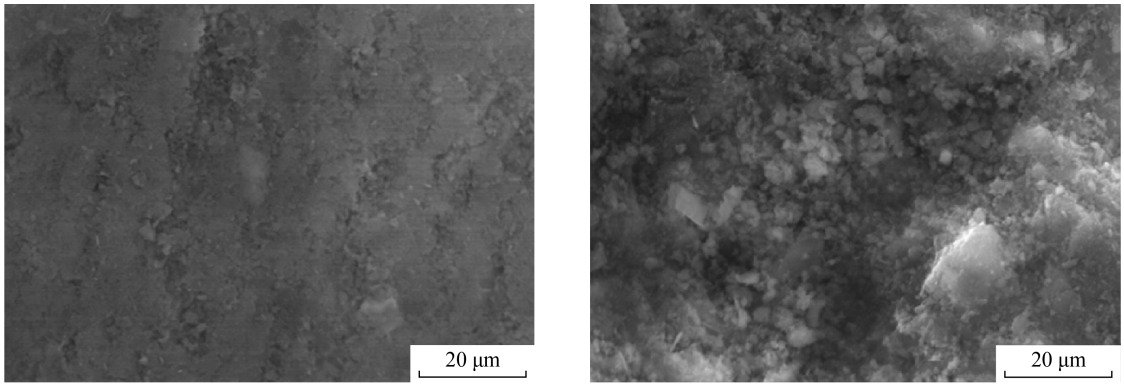
图 3 锌渣(ZS)、偏高岭土(MK)和样品 ZMG-50 的 FTIR 谱
Fig. 3 FTIR spectra of zinc slag, metakaolin and ZMG-50 sample

2.4 微观形貌

图 4 为 ZMG-10 和 ZMG-50 样品的扫描电子显微镜照片。由图 4a 可见，样品 ZMG-10 表面致密平整，没有明显的缺陷。由图 4b 可见，样品 ZMG-50 由锌渣、偏高岭土原料与磷酸反应生成的无定形凝胶颗粒相互堆积而成。同时，锌渣中较为稳定的石英、莫来石填充于地质聚合物基体的空隙中，消除机械孔，从而提高地质聚合物的力学强度。

2.5 比表面积及孔结构

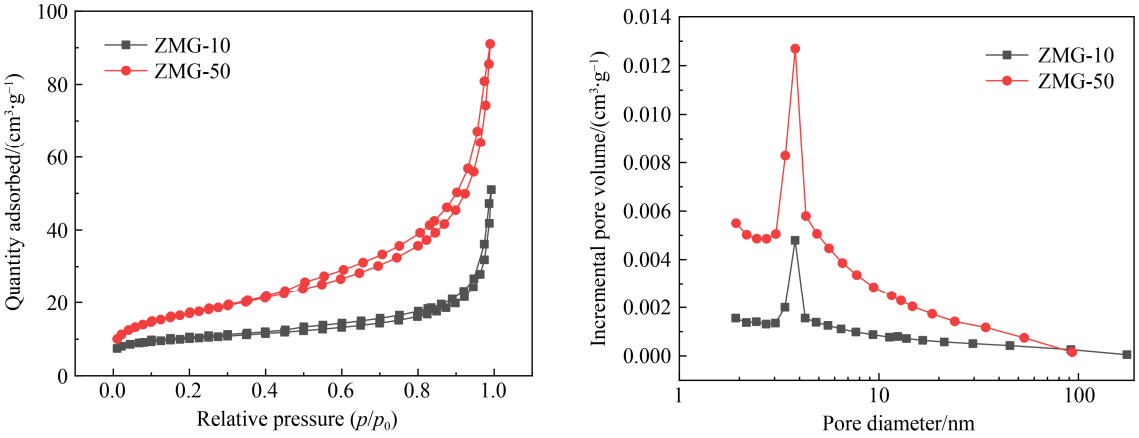
图 5 为样品 ZMG-10 和样品 ZMG-50 的 N_2 吸附–脱附等温曲线和孔径分布曲线。由图 5a 可见，相对压力(p/p_0)在 0.5~0.9 时，曲线的形状和特征符合典型的Ⅳ型等温线，曲线均出现 H3 型迟滞回线，表明样品中存在介孔结构。由样品的孔径分布曲线(图 5b)可以看出，ZMG-50 的孔分布范围较窄，主要分布在 4 nm 左右。样品 ZMG-50 和样品 ZMG-10 的比表面积分别为 61.3 m^2/g 和 36.8 m^2/g (表 2)，表明掺入锌渣可显著提高地质聚合物的比表面积和



(a) ZMG-10　　(b) ZMG-50

图 4　ZMG 样品的 SEM 照片

Fig. 4　SEM images of ZMG samples



(a) Nitrogen adsorption–desorption isotherm　　(b) Pore size distribution

图 5　样品的 N_2 吸附–脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 5　N_2 adsorption-desorption isotherm and pore size distribution curves of the samples

表 2　样品的表面积和孔体积

Table 2　Surface area and pore volume of the sample

Sample No.	S_{BET}/(m²·g⁻¹)	V/(cm³·g⁻¹)	Average pore size/nm
ZMG-10	36.8	0.069 3	16.77
ZMG-50	61.3	0.134 3	10.74

S_{BET} is the BET specific surface area of the sample; V is sample pore volume.

孔体积，为有机染料的吸附和催化提供了更多活性位点，有助于提高其催化性能。

2.6 吸附性能

在催化剂用量为 8 g/L 和直接铜盐蓝 2R 染料浓度为 60 mg/L 的条件下，不同催化剂的静态吸附曲线如图 6 所示。由图 6 可见，在吸附开始的 12 min 内，染料的吸附效果明显提升，随后吸附速率减缓，在 42 min 左右样品对染料的吸附达到平衡，各样品对直接铜盐蓝 2R 染料的吸附率由小到大依次为 ZMG-10、ZMG-20、ZMG-30、ZMG-40、ZMG-50，介于 26%~39%。样品 ZMG-50 对直接铜盐蓝 2R 染料的吸附最高(39%)，比样品 ZMG-10 的吸附率(26%)高出 13%，表明酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物样品中的锌渣含量与其对染料的吸附性能呈正相关关系。

2.7 模拟染料废水降解

将所制酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物用作 Fenton-like 反应催化剂，并研究其对直接铜盐蓝模拟染料废水的催化降解性能并考察了原料配比、催化剂用量、溶液 pH 值、H_2O_2 初始浓度对直接铜盐蓝染料废水降解的影响。

在催化剂用量为 8 g/L、H_2O_2 浓度为 0.32 mmol/L、溶液初始 pH 值为 2.5 的条件下，考察了不同催化剂对直接铜盐蓝染料降解效果的影响，结果如图 7 所示。从图 7 可以看出，在 42 min 降解达到平衡时，ZMG-50 对染料的降解最佳(96.2%)。因此，选择

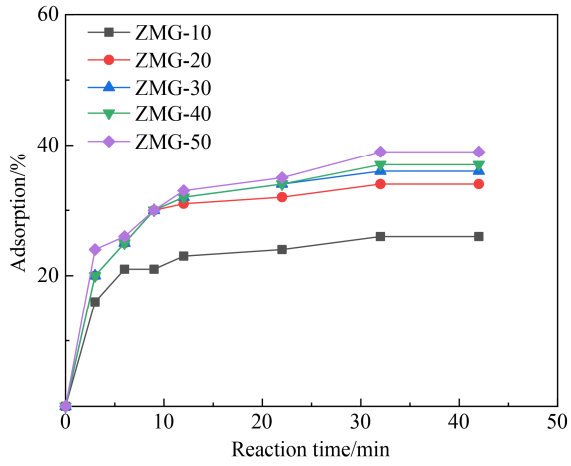


图 6 不同催化剂的静态吸附曲线

Fig. 6 Static adsorption curves of different catalysts

Note: Samples of ZMG-10, ZMG-20, ZMG-30, ZMG-40 and ZMG-50 were synthesized according to the mass percentage of ZS incorporation.

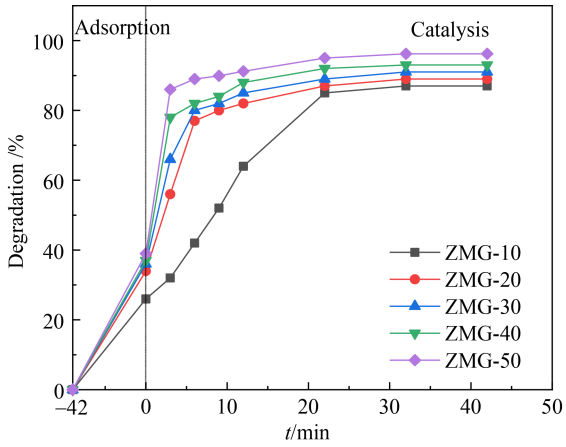


图 7 不同催化剂对染料降解率的影响

Fig. 7 Effects of different catalysts on the degradation rate of dyes

ZMG-50 用于下一步优化实验。图 8 显示了初始 pH 值为 2.5、H_2O_2 浓度为 0.32 mmol/L 时，催化剂用量对直接铜盐蓝染料降解的影响。当催化剂用量从 0.4 g/L 增加到 8.0 g/L 时，降解效果逐渐增强，降解率由 38.6 %提升至 96.2%，这是因为催化剂用量增加后为反应提供了更多的活性位点。当催化剂用量增加至 12 g/L 时降解效果没有显著变化(96.17%)，因此确定催化剂用量为 8 g/L 用于后续实验。

在催化剂用量为 8 g/L、H_2O_2 浓度为 0.32 mmol/L 的条件下，溶液初始 pH 值对直接铜盐蓝染料降解的影响如图 9 所示。由图 9 可见，当初始 pH 值由 2.5 逐渐升高至 11.0 时，降解率由 96.2%下降至 57.0%。这是因为在碱性条件下，H_2O_2 迅速分解为 H_2O 和分子氧[30]，同时体系中的 Fe^{2+}易转化成 Fe^{3+}形成 $Fe(OH)_3$，导致氧化效率迅速下降[31,33]。

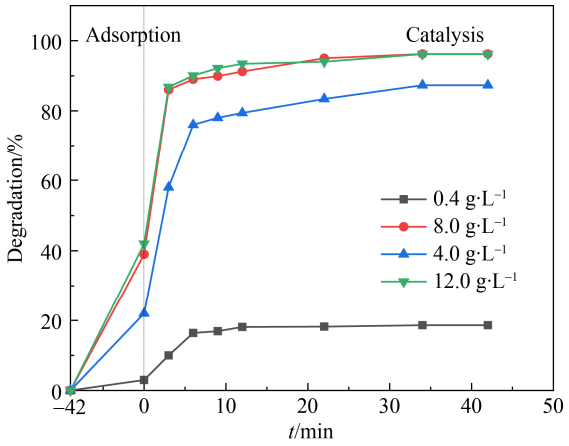


图 8 催化剂用量对染料降解率的影响

Fig. 8 Effect of catalyst dosage on degradation rate of dyes

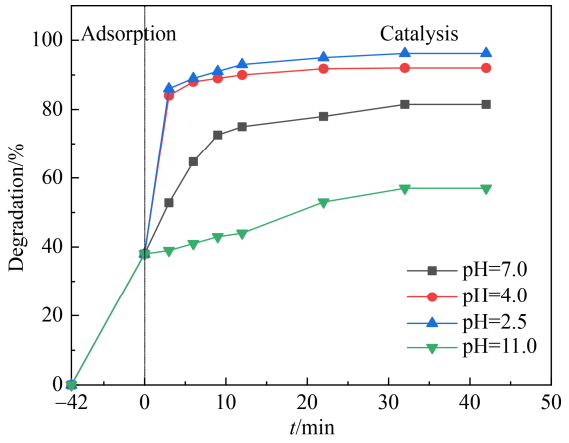


图 9 pH 值对染料降解率的影响

Fig. 9 Effect of pH value on the degradation rate of dyes

在初始 pH 值为 2.5、催化剂用量为 8 g/L 的条件下，H_2O_2 浓度对直接铜盐蓝染料降解的影响如图 10 所示。由图 10 可见，当 H_2O_2 浓度由 0.03 mmol/L 增加到 0.65 mmol/L 时，对应的降解率呈现先增大后减小，浓度为 0.32 mmol/L 时降解效果最佳(96.2%)。这是因为 H_2O_2 浓度较低时，适当提高浓度，使 H_2O_2 与催化剂表面界面反应的传质动力增大，从而产生更多的·OH。当 H_2O_2 浓度继续增加时，过量的 H_2O_2 占据活性位点，与·OH 结合生成过氧化自由基(·H_2O)[32–34]。因此，H_2O_2 的最佳浓度为 0.32 mmol/L。通过实验得出反应优化条件，在催化剂用量为 8 g/L、初始 pH 值为 2.5、H_2O_2 浓度为 0.32 mmol/L 的条件下，直接铜盐蓝染料在酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物催化剂上的降解效果最佳。

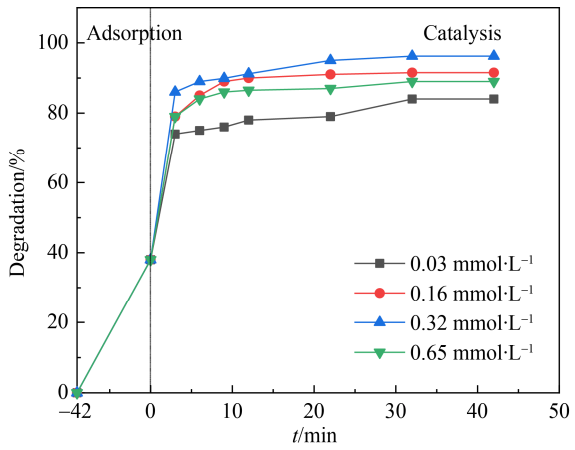


图 10　H_2O_2 浓度对染料降解率的影响

Fig. 10　Effect of H_2O_2 concentration on degradation rate of dyes

为考察溶液酸碱度、H_2O_2 以及所制酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物催化剂对染料吸附降解的贡献大小，对比了染料溶液中仅加 HCl(调节溶液酸碱度)、添加 HCl+催化剂、HCl+H_2O_2 以及 HCl+催化剂+H_2O_2 不同反应体系中染料的降解率，其结果如图 11 所示。由图 11 可见，当染料溶液中仅添加 HCl 调节溶液 pH 值、添加 HCl+催化剂、添加 HCl+H_2O_2 时染料的降解率分别只有 3.5%、41.5%和 13.2%，而在添加 HCl+催化剂+H_2O_2 的 Fenton-like 体系中，染料的降解率在 42min 时达到 96.2%。表明在该反应体系中，单纯溶液酸碱度与 H_2O_2 对染料的降解贡献较小，酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物的催化降解作用对模拟染料废水处理起主要作用，同时也进一步证明酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物确实是一种高效的 Fenton-like 反应催化剂。

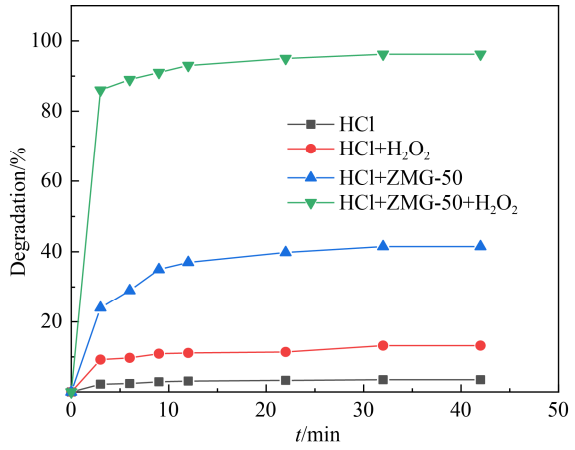


图 11　不同反应体系对染料降解率的影响

Fig. 11　Effect of different reaction systems on degradation rate

图 12 显示了直接铜盐蓝染料在催化剂样品 ZMG-50 和样品 ZMG-10 降解前后的 UV–Vis 光谱。从图 12 可以看出，直接铜盐蓝染料在 319 nm 和 560 nm 处有 2 个主要的吸收峰，在 560 nm 处的吸收峰是由染料分子的发色基团中含有的偶氮键引起的，319 nm 处的吸收峰与萘环结构的吸收有关[35–36]。经 Fenton-like 催化降解反应后，位于 319 nm 和 560 nm 处的吸收峰几乎全部消失，表明在催化降解过程中直接铜盐蓝染料分子中的偶氮发色基团和萘环结构被氧化分解成为无毒害的小分子。

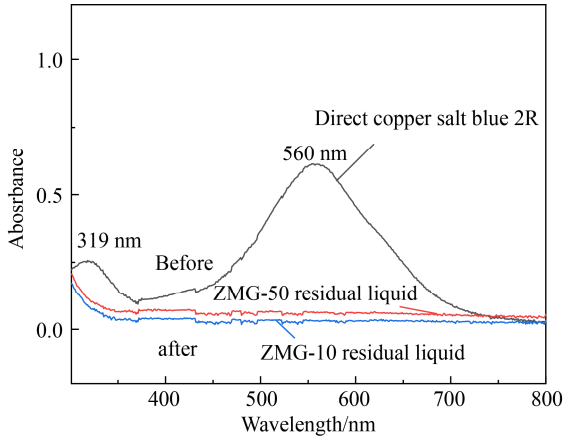


图 12　染料降解前后的紫外–可见吸收光谱

Fig. 12　UV–Vis absorption spectra of dyes before and after degradation

2.8　催化剂稳定性

催化剂的稳定性是决定其能否工业化应用的关键因素之一，因此，在催化剂 ZMG-50 用量为 8 g/L、初始 pH 值为 2.5、H_2O_2 浓度为 0.32 mmol/L 的优化条件下评价催化剂的重复使用性能和稳定性。1~5 次循环后染料的降解率分别为 96.2%、88.1%、87.3%、87.2%、86.8%。5 次循环后染料的降解率从最初的 96.2%下降到 86.8%，仅下降了 9.4%，表明其具有良好的循环使用稳定性。从图 13 可以看出，循环使用前后催化剂的 XRD 谱基本相同，表明其具有很好的稳定性。

2.9　地质聚合物生成及其降解染料的反应机理

磷酸与锌渣、偏高岭土粉体混合后，磷酸溶液电离出的 H^+使粉体中的 Al—O—Si 键断裂，释放出大量的硅氧四面体、铝氧四面体与磷酸体发生反应，生成—Al—O—P—O—单元和—Si—O—P—O—单元，并通过缩聚形成无定型的网状结构[20,37–38]。磷酸激发地质聚合物的化学反应方程式如下：

$$H_3PO_4 \rightarrow H_2PO_4^- + H^+ \quad (1)$$

$$H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H^+ \quad (2)$$

$$HPO_4^{2-} \rightarrow PO_4^{3-} + H^+ \quad (3)$$

$$2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 12H^+ \rightarrow 4Al^{3+} + H_{10}Si_4O_{13} + H_2O \quad (4)$$

$$H_{10}Si_4O_{13} + H^+ \rightarrow [Si_4O_{13}H_{11}]^+ \quad (5)$$

$$n[Si_4O_{13}H_{11}]^+ + 4nAl^{3+} + 4nPO_4^{3-} \rightarrow 4(\text{—Si—O—Al—O—P—O})_n + 5nH_2O + nH^+ \quad (6)$$

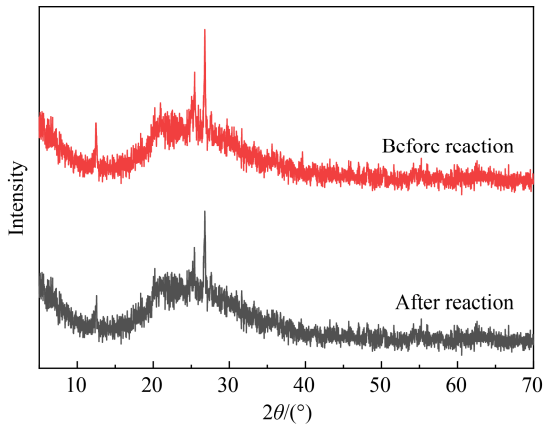


图 13 降解反应前后 ZMG-50 的 XRD 谱

Fig. 13 XRD patterns of ZMG-50 before and after degradation reaction

酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物作为 Fenton-like 反应催化剂降解直接铜盐蓝有机污染物的路径如下：催化剂将直接铜盐蓝染料分子吸附在其表面和孔道中，催化剂中的重铁天蓝石在酸性条件下与 H_2O_2 反应产生具有强氧化性的羟基自由基(·OH)，随后·OH 将催化剂表面的染料分子氧化降解成无毒无害的小分子并从催化剂表面脱附至水溶液中。

3 结论

酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物的强度随锌渣掺量的增加而增大，锌渣为 50%时，其 7 d 龄期的抗压强度为 19.9 MPa。酸激发锌渣/偏高岭土地质聚合物样品中的锌渣含量与其对直接铜盐蓝的吸附与降解性能均呈正相关关系。在初始 pH 值为 2.5，H_2O_2 浓度为 0.32 mmol/L，催化剂用量为 8 g/L 条件下，ZMG-50 样品经反应 42 min 后对直接铜盐蓝染料(60 mg/L)的降解率可达 96.2%；且其具有良好的反应活性和稳定性，5 次循环的降解率均能保持在 85%以上，可用于重复处理有机染料。酸激发锌渣/偏高岭土基地质聚合物不仅有效利用了工业固体废弃物，而且在有机染料降解方面具有应用潜力。

参考文献:

[1] 郝晓平, 韩进文, 高志强, 等. 锌冶炼废渣的综合利用[J]. 无机盐工业, 2017, 49(7): 55–58.
HAO Xiaoping, HAN Jinwen, GAO Zhiqiang, et al. J Inorg Chem Ind (in Chinese), 2017, 49(7): 55–58.

[2] The China Report Hall. Statistical analysis of national zinc production from January to December 2020[EB/OL]. http://www.chinabgao.com/chanliang/573097.html, 2021.

[3] 王洋洋, 李方方, 王笑阳, 等. 铅锌冶炼厂周边农田土壤重金属污染空间分布特征及风险评估[J]. 环境科学, 2019, 40(1): 437–444.
WANG Yangyang, LI Fangfang, WANG Xiaoyang, et al. Environ Sci (in Chinese), 2019, 40(1): 437–444.

[4] DUMOULIN D, BILLON G, PROIX N, et al. Impact of a zinc processing factory on surrounding surficial soil contamination[J]. J Geochem Explor, 2017(172): 142–150.

[5] CAO G H, LI T, LI X B, et al. Heavy metal pollution and accumulation in maize grown in arable soils located near a lead and zinc slag heap in Yunnan, Southwest China[J]. Int J Environ Pollut, 2016, 59(2/4): 97–115.

[6] ZHAO J, CHEN Z H, WANG T, et al. Control of Contaminant Transport Caused by Open-Air Heavy Metal Slag in Zhehai, Southwest China[J]. Int J Environ Res Public Health, 2019, 16(3): 433–454.

[7] 杨金浩. 醴陵市潘家冲铅锌矿尾矿库环境污染特征及综合治理对策[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2015.
YANG Jinhao. Environmental pollution characteristics and comprehensive treatment countermeasures of Panjiachong lead-zinc mine tailings pond in liling city (in Chinese, dissertation). Changsha: Hunan Agricultural University, 2015.

[8] WANG X P, YU R, SHUI Z H, et al. Development of a novel cleaner construction product: Ultra-high performance concrete incorporating lead-zinc tailings[J]. J Clean Prod, 2018, 196: 172–182.

[9] LIU T Y, LI X Y, Guan L M, et al. Low-cost and environment-friendly ceramic foams made from lead-zinc mine tailings and red mud: Foaming mechanism, physical, mechanical and chemical properties[J]. Ceram Int, 2016, 42(1): 1733–1739.

[10] SONG S L, SUN W, WANG L, et al. Recovery of cobalt and zinc from the leaching solution of zinc smelting slag[J]. J Environ Chem Eng, 2018, 7(1): 22–50.

[11] LIU Q, WANG C Q, TAN J. Recovery of iron from lead-zinc metallurgical slags by bath smelting[J]. J Central South Univ, 2015, 22(4): 1256–1263.

[12] HU H P, DENG Q F, LI C, et al. The recovery of Zn and Pb and the manufacture of lightweight bricks from zinc smelting slag and clay[J]. J Hazard Mater, 2014, 271(30): 220–227.

[13] PRASAD P S, RAMANA G V. Imperial smelting furnace (zinc) slag as a structural fill in reinforced soil structures[J]. Geotext Geomembr, 2016, 44(3): 406–428.

[14] 张郁旋, 赵晶. 锌矿渣地质聚合物配合比及强度性能研究[J]. 大连交通大学学报, 2018, 39(5): 71–74.
ZHANG Yuxuan, ZHAO Jing. J Dalian Jiaotong Univ (in Chinese), 2018, 39(5): 71–74.

[15] 李中顺. 固体废弃物在混凝土中的应用研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2017.
LI Zhongshun. Study on application of solid waste in concrete (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian Jiaotong University, 2017.

[16] AIEX T C, KALINKIN A M, NATH S K, et al. Utilization of zinc slag through geopolymerization: influence of milling atmosphere[J]. Intern

J Miner Processing, 2013, 123: 102–107.

[17] 李渊. 碱浸铅锌渣粉地聚物的制备及其性能分析[D]. 衡阳: 南华大学, 2019.
LI Yuan. Preparation and properties of alkali-immersed lead-zinc residue powder geopolymer (in Chinese, dissertation). Hengyang: University of South China, 2019.

[18] NATH S K. Fly ash and zinc slag blended geopolymer: Immobilization of hazardous materials and development of paving blocks[J]. J Hazard Mater, 2020, 387: 121673.

[19] LI S, HUANG X, MUHAMMAD F, et al. Waste solidification/stabilization of lead–zinc slag by utilizing fly ash based geopolymers[J]. RSC Advan, 2018, 8: 32956.

[20] TCHAKOUTÉ H K, RÜSCHER C H, KAMSEU E, et al. Influence of the molar concentration of phosphoric acid solution on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements[J]. Appl Clay Sci, 2017, 147: 184-194.

[21] DOUIRI H, KADDOUSSI I, BAKLOUTI S, et al. Water molecular dynamics of metakaolin and phosphoric acid-based geopolymers investigated by impedance spectroscopy and DSC/TGA[J]. J Non-Cryst Solids, 2016, 445: 95–101.

[22] 曹德光, 苏达根, 路波, 杨云霞. 偏高岭石-磷酸基矿物键合材料的制备与结构特征[J]. 硅酸盐学报, 2005(11): 87–91.
CAO Deguang, SU Dagen, LU Bo, YANG Yunxia. J Chin Ceram Soc, 2005(11): 87–91.

[23] LIU L P, CUI X M, HE Y, et al. The phase evolution of phosphoric acid-based geopolymers at elevated temperatures[J]. Mater Letters, 2012, 66: 10–12.

[24] GUO C M, WANG K T, LIU M Y, et al. Preparation and characterization of acid-based geopolymer using metakaolin and disused polishing liquid[J]. Ceram Intern, 2016, 42(7): 9287–9291.

[25] 林金如. 铁磷酸盐和锂硼磷酸盐的合成与表征[D]. 厦门: 厦门大学, 2008.
LIN Jinru. Synthesis and characterization of iron phosphate and lithium-boron phosphate (in Chinese, dissertation). Xiamen: Xiamen University, 2008.

[26] SANDINENI P, GHOSH K, CHOUDHURY A. Electrochemistry of Illusive Barbosalite, $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2(PO_4)_2(OH)_2$: An Iron Phosphate Related to Lipscombite Structure[J]. J Electrochem Soc, 2019, 166(15): 3585–3592.

[27] YAMASHITA T, HAYES P. Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials[J]. Appl Surface Sci, 2008, 254(8): 2441–2449.

[28] GUIVAR J A R, SANCHES E A, BRUNS F, et al. Vacancy ordered @α-Fe_2O_3 nanoparticles functionalized with nano hydroxyapatite: XRD, FTIR, TEM, XPS and Mossbauer studies[J]. Appl Surf Sci, 2016, 389: 721–734.

[29] ZHANG M, WANG M, ZHANG M. Fe_3O_4 Nanowire Arrays on Flexible Polypropylene Substrates for UV and Magnetic Sensing[J]. ACS Appl Nano Mater, 2018, 1(10): 5742–5752.

[30] HSUEH C L, HUANG Y H, WANG C C, CHEN C Y. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system[J]. Chemosphere, 2005, 58(10): 1409–1414.

[31] 张耀. 基于铁基金属-有机框架的 Fenton-like 体系降解染料及污泥脱水研究[D]. 重庆: 西南大学, 2018.
ZHANG Yao. Degradation of dyes and sludge dewatering by Fenton - like system based on Fe - based organic framework (in Chinese, dissertation). Chongqing: Southwest Univ, 2018.

[32] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R, RAMESH S T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review[J]. Environ Sci Pollution Res, 2013, 20(4): 2099–2132.

[33] XIA M, LONG M C, YANG Y D, et al. A highly active bimetallic oxides catalyst supported on Al-containing MCM-41 for Fenton oxidation of phenol solution[J]. Appl Cataly B: Environ, 2011, 110: 118–125.

[34] HOU L W, WANG L G, ROYER S, et al. Ultrasound-assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline over a magnetite catalyst[J]. J Hazard Mater, 2016, 302: 458–467.

[35] FAN H J, HUANG S T, CHUNG W H, et al. Degradation pathways of crystal violet by Fenton and Fenton-like systems: condition optimization and intermediate separation and identification[J]. J Hazard Mater, 2009, 171(1): 1032–1044.

[36] MAHMOODI N M, ARAMI M, LIMAEE N Y, et al. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO_2 as a photocatalyst[J]. Chem Engin J, 2005, 112(1/3): 191–196.

[37] CUI X M, LIU L P, HE Y, et al. A novel aluminosilicate geopolymer material with low dielectric loss[J]. Mater Chem Phys, 2011, 130(1): 1–4.

[38] 郭昌明. 以失效磷酸基抛光液为激发剂制备地质聚合物的研究与应用[D]. 南宁: 广西大学, 2016.
GUO Changming. Study and application of geopolymer prepared with failed phosphoric acid based polishing fluid as exciter (in Chinese, dissertation). Nanning: Guangxi Univ, 2016.