

Cu-Fe 尖晶石型催化剂催化 H_2O_2 处理苯酚废水的研究

张 蕴, 刘志英, 张永建, 黄建舒, 徐炎华*

(南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要:通过溶胶凝胶-自蔓延燃烧-高温焙烧法制备了 Cu-Fe 双金属尖晶石型催化剂, 采用 BET、EDX、XRD、SEM 等分析方法对催化剂进行表征。结果表明, 制备的催化剂样品均产生了典型的尖晶石型结构, 且在 600℃ 下焙烧制得催化剂样品催化活性最高。同时设计了催化 H_2O_2 降解模拟苯酚废水的实验, 结果表明, 当 H_2O_2 质量浓度为 1.6 mg/L、催化剂质量浓度为 2.5 g/L、反应时间为 120 min 时, 苯酚和 COD 的去除率分别为 98.4% 和 90.8%; 催化剂使用 9 次后, 苯酚和 COD 的去除率分别为 79.6% 和 72.2%。

关键词:溶胶凝胶; 自蔓延燃烧; 高温焙烧; 尖晶石; 苯酚

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)05-0109-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.05.024

Treatment of phenol-containing wastewater by H_2O_2 over Cu-Fe spinel-type catalysts

ZHANG Yun, LIU Zhi-ying, ZHANG Yong-jian, HUANG Jian-shu, XU Yan-hua*

(School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: A Cu-Fe bimetallic spinel-type catalyst is prepared through sol-gel, self-propagating combustion and high-temperature roasting methods. The samples are characterized by BET, EDX, XRD and SEM. The results show that all samples forms spinel structure and the catalyst sample calcined at 600℃ has the highest catalytic activity among these samples. The experiments are designed for the degradation of simulated phenol-containing wastewater and the experimental results show that the removal rates of phenol and COD can reach 98.4% and 90.8%, respectively when H_2O_2 dosage is 1.6 mg·L⁻¹, catalyst dosage is 2.5 g·L⁻¹ and reaction time is 120 min. The removal rates of phenol and COD can still reach 79.6% and 72.2%, respectively after the catalysts are used nine times.

Key words: sol-gel; self-propagating combustion; high-temperature roasting; spinel; phenol

含酚废水主要来源于冶金、制药、煤化工等行业的排放, 具有毒性和腐蚀性, 直接排放到环境中会产生严重的污染问题^[1]。目前含酚废水的处理方法主要有溶剂萃取法、生化法、膜分离法和高级氧化法等^[2]。溶剂萃取法和生化法的处理效果有限, 不宜作为单独的处理单元; 膜分离法在处理过程中产生的高浓度的膜浓缩液、膜堵塞等问题制约其后续处理效果; 高级氧化法如催化湿式氧化法、Fenton 与类 Fenton 法是目前最具可行性和发展前景的处理方法。

类 Fenton 法常采用光波、电解、催化剂、微波等技术与传统 Fenton 法进行耦合联用, 以达到更好的处理效果。采用非均相催化剂的类 Fenton 法解决

了传统 Fenton 法在运行当中 pH 要求严格、 H_2O_2 的利用率低、产生铁泥污染等问题, 已经被广泛应用到工业污水的处理当中^[3]。非均相催化技术还具有反应时间短、对目标污染物的降解效率高、无二次污染等优势^[4]。研究制备反应时间短、性质稳定、便于回收的固相催化剂, 优化传统 Fenton 技术的反应条件, 是推动类 Fenton 法等高级氧化法发展的关键因素^[5]。

笔者通过溶胶凝胶-自蔓延燃烧-高温焙烧法制备了 Cu-Fe 双金属尖晶石型复合催化剂, 并利用 XRD、SEM 对催化剂样品进行了表征。同时设计单因素实验来确定降解苯酚废水的最佳反应条件, 对苯酚在体系中的降解路径和反应机理进行

收稿日期: 2018-09-11; 修回日期: 2019-03-12

基金项目: 国家十三五重点研发课题(2017YFB0602500); 江苏省高校自然科学研究计划(16KJA610002)

作者简介: 张蕴(1993-), 男, 硕士研究生, 研究方向为工业废水处理, asdzx@qq.com; 徐炎华(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向为三废治理, 通讯联系人, 1874192523@qq.com。

了初步探讨。

1 材料、试剂与仪器

1.1 材料与试剂

模拟苯酚废水:去离子水、邻苯二甲酸氢钾、苯酚,均为分析纯。苯酚质量浓度为 100 mg/L, COD 质量浓度为 500 mg/L;双氧水(w 30%)、硝酸铜、硝酸铁、柠檬酸、氨水、盐酸、氯化铵、铁氰化钾、4-氨基安替比林、叔丁醇,均为分析纯。

1.2 仪器

SQP 电子天平,北京赛多利斯科学仪器有限公司生产;RW-20 电动悬臂式机械搅拌器,德国 IKA 生产;HH-1 恒温水浴锅,国华电器有限公司生产;HJ-6 多头磁力加热搅拌器,国华电器有限公司生产;PHB-4 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;电热恒温鼓风干燥箱,上海新苗医疗器械制造有限公司生产;KSL-1200X 箱式炉、XD6 多晶 X 射线衍射仪,北京普析通用仪器有限责任公司生产;S3400N 型扫描电子显微镜,日本日立公司生产;UV-2600 紫外-可见分光光度计,日本岛津公司生产;7890A/5975C 型气质联用仪,美国 Agilent Technologies 生产;LC-20A 型高效液相色谱,Shimadzu 公司生产。

2 试验方法

2.1 催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备催化剂前驱体^[6],该方法操作简单,可以根据计算化学计量数精确配比药品量,反应后得到的催化剂样品结构分散性好、颗粒分布均匀^[7]。首先按化学计量比 $n(\text{Fe}^{3+}):n(\text{Cu}^{2+})=2:1$ 分别称取硝酸铁、硝酸铜 0.03 mol 和 0.015 mol,缓慢溶解于装有 50 mL 超纯水的烧杯中,于搅拌器上搅拌均匀,得到硝酸盐溶液。称取 0.045 mol 柠檬酸为络合剂,溶解于 50 mL 超纯水中,缓慢加入至硝酸盐溶液中。将混合后的溶液在 70℃ 水浴加热条件下匀速缓慢搅拌,直至烧杯中的溶液形成绿色凝胶状。将湿凝胶放入 105℃ 的恒温烘箱中干燥 12 h,然后将干凝胶取出研磨、加热点燃,待燃烧完毕后获得蓬松的褐色粉末。将燃烧产物冷却研磨,再放到箱式炉中,分别设置到相应的温度焙烧 6 h,制得催化剂样品。

2.2 苯酚废水降解实验

配置苯酚质量浓度为 100 mg/L、COD 质量浓度

为 500 mg/L 的模拟苯酚废水备用,每次取 200 mL 苯酚废水于烧杯中,用盐酸溶液和氨水调节溶液的 pH,加入一定量的催化剂和质量分数为 30% 的 H_2O_2 。反应每隔一定时间后取样,测其剩余苯酚、COD 质量浓度,根据公式计算去除率。考察催化剂质量浓度、 H_2O_2 质量浓度、溶液初始 pH 对苯酚降解效果的影响。

2.3 分析方法

利用 BET、EDX、XRD 和 SEM 等对催化剂进行表征。苯酚质量浓度用 4-氨基安替比林分光光度法进行测定^[8];COD 用重铬酸盐法进行测定^[9];苯酚降解产物用高效液相色谱(HPLC)法进行检测(C18 色谱柱:Inertsil ODS-HL 4.6 mm×150 mm, 5 μm , 流动相为 80% 磷酸溶液+20% 甲醇溶液,流速为 1 mL/min)^[10];pH 利用上海仪电科学仪器股份有限公司生产的 pHB-4 型 pH 计进行测定。按下面的公式计算去除率:

$$\text{去除率}(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\%$$

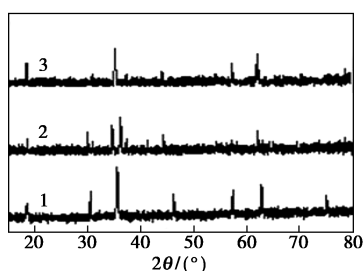
式中: C_0 为苯酚、COD 初始质量浓度,mg/L; C_t 为反应时间为 t 时的苯酚、COD 质量浓度,mg/L。

3 结果与分析

3.1 催化剂的表征与分析

不同焙烧温度下制得催化剂样品的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 中可以看出,焙烧温度对样品形成的结构特征具有重要影响,经过与 X 射线衍射标准卡片比对发现,当焙烧温度为 400℃ 时,样品在 18.37、30.19、35.54、43.19、47.35、57.42、62.68、74.25° 分别出现了与 CuFe_2O_4 (PDF 77-10) 对应的特征衍射峰,说明样品此时已经形成明显的尖晶石结构,属于立方晶系 Fd-3m 型晶群^[11],此时全部 Cu^{2+} 占据在四面体空隙位置中,全部的 Fe^{3+} 占据在八面体空隙位置中,为典型的正尖晶石结构^[12];当焙烧温度提升至 600℃ 后,在 30.76、36.05、41.45、44.10、62.07、62.28、64.25、68.51° 出现了与 CuFe_2O_4 (PDF 72-1174) 对应的特征衍射峰,说明当焙烧温度提高后,样品发生了 Jahn-Teller 效应^[13],此时样品中 Cu^{2+} 的轨道发生畸变,其中一半 Cu^{2+} 占据在样品尖晶石结构中四面体的空隙位置里,另外一半 Cu^{2+} 和所有 Fe^{3+} 占据在尖晶石结构八面体的空隙位置中,形成了反式尖晶石结构,属于四方晶系 I41/amd 型晶群;当焙烧温度提升至 800℃ 后,样品衍射峰发生变化,经与 X 射线衍射标准卡片比对可

知,此时样品形成了更稳定的立方晶型反式尖晶石结构,写作 Fe[CuFe]O₄(PDF 25-283)。



1—400℃; 2—600℃; 3—800℃

图1 不同焙烧温度下制得催化剂样品 XRD 图谱

催化剂样品的 SEM 照片如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着焙烧温度的提升,催化剂样品的粒径逐渐变大,颗粒之间产生了一定的团聚现象,孔径和孔隙也变大,这有利于提高催化剂与液体中污染物和双氧水的接触面积,提高对污染物的反应速率和去除的效果。

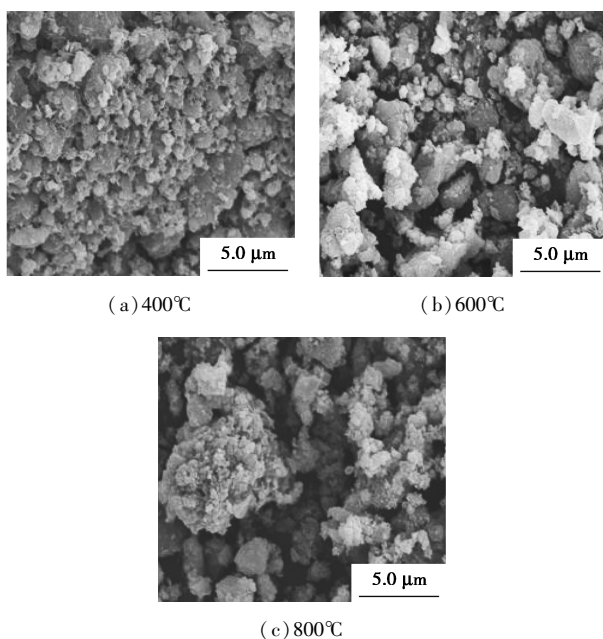


图2 不同焙烧温度下制得催化剂样品的 SEM 照片

催化剂样品的 EDX 和 BET 测定结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,经不同温度焙烧后,各样品中铁元素与铜元素的质量分数接近 CuFe₂O₄ 的理论

表1 不同焙烧温度催化剂样品的 EDX 和 BET 结果

焙烧温度/℃	w(Fe)/%	w(Cu)/%	BET 值/(m ² ·g ⁻¹)
400	24.6	12.9	33.4
600	28.3	13.4	61.5
800	27.4	15.1	46.4

值;经 600℃ 焙烧后的催化剂样品的比表面积最大,这与 XRD 和 SEM 的表征结果相一致。

3.2 催化剂的选择

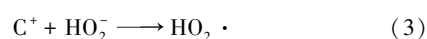
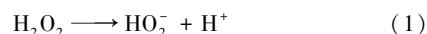
在室温条件下,每次量取 200 mL 苯酚废水进行实验,双氧水质量浓度为 2 mg/L,尖晶石型催化剂质量浓度为 1 g/L,反应 60 min 后取样检测苯酚、COD 质量浓度,考察不同焙烧温度下制得尖晶石型催化剂的催化效果,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,焙烧温度为 600℃ 制得的尖晶石型催化剂对苯酚和 COD 的去除率最高。这是因为当焙烧温度为 400℃ 时,样品形成的尖晶石颗粒尺寸相对较小,样品的晶粒发育不够完全,催化剂颗粒间的孔径和孔隙较小,导致尖晶石型催化剂的整体催化效果较差;当焙烧温度为 600℃ 时,样品的晶体发育更成熟,结构更加稳定,晶粒尺寸增大,催化效果较好;而当焙烧温度达到 800℃ 时,催化剂样品产生了颗粒间的团聚现象,导致比表面积相对减少,影响了在溶液中与污染物和双氧水分子的接触面积,导致催化效果降低^[11-12]。这与催化剂样品的 BET、XRD 和 SEM 表征结果一致。因此,后续实验选用在 600℃ 下焙烧制得的尖晶石型催化剂。

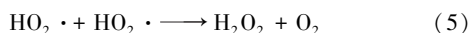
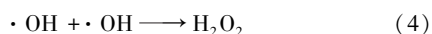
表2 不同焙烧温度催化剂对去除率的影响

焙烧温度/℃	苯酚去除率/℃	COD 去除率/℃
400	61.9	46.5
600	86.4	76.8
800	70.2	58.4

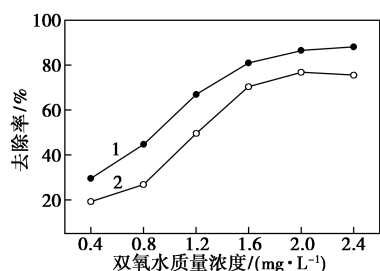
3.3 双氧水质量浓度的影响

当尖晶石型催化剂的质量浓度为 1 g/L、反应时间为 60 min 时,考察双氧水质量浓度对苯酚和 COD 去除效果的影响,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,当双氧水的质量浓度较小时,苯酚和 COD 的去除率较低,这是因为在体系中作为氧化剂的双氧水质量浓度较低,尖晶石型催化剂激发其所产生的·OH 较少,所能降解苯酚的数量有限;当增加双氧水的质量浓度时,体系对苯酚和 COD 的去除率也提高;而当双氧水质量浓度达到 2.4 mg/L 时,苯酚的最终去除率较质量浓度为 2.0 mg/L 时有所下降,这是由于过量的双氧水导致了·OH 的猝灭反应^[14]。反应式如下(C 代表催化剂与溶液接触面):





H_2O_2 在尖晶石型催化剂的作用下产生的 $\cdot\text{OH}$ 具有较高的氧化电位 ($E^0 = 2.33 \text{ V}$), 能够氧化降解溶液中的污染物^[15]。当体系中存在过量 H_2O_2 时, $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 发生反应, 从而影响了污染物的去除效率。考虑到 COD 和苯酚的最终去除效果和经济因素, 双氧水的质量浓度定为 1.6 mg/L 。

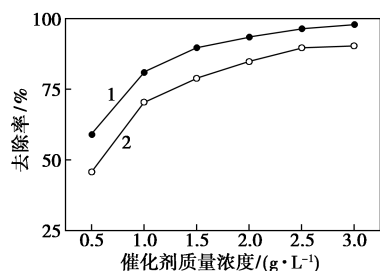


1—苯酚去除率; 2—COD 去除率

图 3 H_2O_2 质量浓度去除率的影响

3.4 催化剂质量浓度的影响

当双氧水的质量浓度为 1.6 mg/L 时, 考察催化剂质量浓度对苯酚和 COD 去除效果的影响, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 当双氧水的质量浓度相同时, 尖晶石型催化剂质量浓度越大, 体系对苯酚和 COD 的去除速率越高; 当尖晶石型催化剂质量浓度提高到 3.0 g/L 时, 反应经过 60 min 后, 体系对 COD 和苯酚最终去除率不再发生明显提升, 说明当溶液中氧化剂的质量浓度一定时, 提高催化剂质量浓度提高了对污染物的去除率; 当体系中投加过量催化剂时, 不能有效提升体系对污染物的最终去除率。考虑到体系对苯酚和 COD 的最终去除效果和反应时间, 尖晶石型催化剂的最佳质量浓度定为 2.5 g/L 。



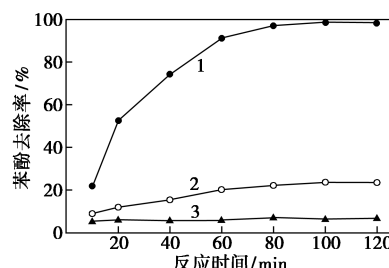
1—苯酚去除率; 2—COD 去除率

图 4 催化剂质量浓度对去除率的影响

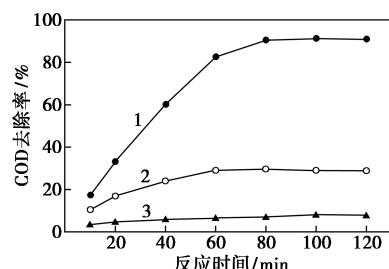
3.5 去除路径与降解机理

不同反应条件下体系对苯酚和 COD 去除率的

影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 单独使用尖晶石型催化剂对苯酚和 COD 吸附去除效果有限, 反应 120 min 后去除率分别为 6.8% 和 7.9% ; 单独投加双氧水对苯酚和 COD 有一定的氧化去除效果, 去除率分别为 23.5% 和 28.8% ; 同时加入尖晶石型催化剂和双氧水对苯酚和 COD 的去除率达到 98.4% 和 90.8% , 这是因为尖晶石型催化剂催化双氧水产生了更多的 $\cdot\text{OH}$ ^[16], 能有效提高对污染物的去除效果。但反应 80 min 后, 去除率不再发生明显变化, 因此反应最佳时间为 80 min 。



(a) 对苯酚去除率的影响



(b) 对 COD 去除率的影响

1— CuFe_2O_4 ; 2— H_2O_2 ; 3— $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$

图 5 不同条件对苯酚和 COD 去除率的影响

采用 HPLC 检测苯酚的降解产物, 推测苯酚在体系中的降解路径, 结果如图 6 所示。在反应的初始阶段, 苯酚首先在羟基的邻位和对位发生取代反

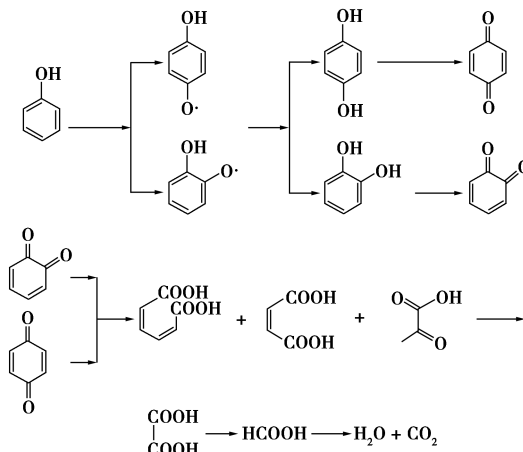


图 6 苯酚降解路线

应和氧化反应,生成邻苯二酚和对苯二酚,再进一步被氧化成1,2-苯醌和1,4-苯醌,随后苯环被进一步氧化打开,生成马来酸、丙酮酸和草酸等小分子产物,进一步被氧化成CO₂和H₂O^[17]。

3.6 催化剂重复使用实验

当双氧水质量浓度为1.6 mg/L、尖晶石型催化剂的质量浓度为2.5 g/L、反应时间为60 min的条件下进行反应,反应结束后将催化剂滤出、干燥,然后在相同的反应条件下进行重复实验。考察催化剂重复使用次数对苯酚和COD去除效果的影响,结果如表3所示。从表3中可以看出,当再次使用催化剂进行第2次实验时,催化剂对苯酚和COD依然有较高的去除率,但去除率较第1次实验效果下降幅度较大,这是因为催化剂中部分活性物质经过反应后流失,在过滤、干燥过程中产生损耗;从第3次到第9次实验中,催化剂对苯酚去除率的下降幅度逐渐趋于平稳,使用至第9次时,苯酚和COD的去除率分别为79.6%和72.2%。整体而言,制备的尖晶石型催化剂经多次使用后仍具有一定的催化效果,说明制得的尖晶石型催化剂的稳定性良好,催化活性不易流失。

表3 催化剂使用次数对去除率的影响

使用次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
苯酚去除率/%	90.1	83.4	82.6	79.5	80.4	77.9	78.6	81.7	79.5
COD去除率/%	82.5	75.4	76.4	72.3	74.2	76.2	74.5	73.4	73.1

4 结论

(1)通过对制得催化剂样品XRD谱图和SEM图进行分析发现,样品在400℃温度焙烧下已经形成正尖晶石结构;焙烧温度达到600℃后,样品形成了四方晶系反尖晶石结构;当焙烧温度达到800℃后,样品形成了更加稳定的立方晶型反尖晶石结构。

(2)焙烧温度为600℃制得尖晶石型催化剂的催化活性最高,通过单因素实验处理模拟苯酚废水,结果最优反应条件是:双氧水质量浓度为1.6 mg/L,催化剂质量浓度为2.5 g/L,反应120 min后,苯酚和COD的去除率分别为98.4%和90.8%。

(3)苯酚废水中污染物的去除途径包括催化剂吸附去除、H₂O₂直接氧化去除、催化剂催化H₂O₂分解产生·OH氧化去除。其中催化剂催化H₂O₂是去除污染物的主要途径。

参考文献

- [1] Madigon C, Poirier S, Bureau C, *et al.* Acclimation strategy to increase phenol tolerance of an anaerobic microbiota[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 21(65): 77-86.
- [2] 焦庆周. 催化氧化-萃取法处理酚醛树脂的苯酚废水[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2013.
- [3] Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique[J]. *J Hazard Mater*, 2003, 98(1-3): 33-55.
- [4] Moreira F C, Boaventura R A R, Brallas E, *et al.* Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 202: 217-261.
- [5] Zhang A Y, Lin T, He Y Y, *et al.* Heterogeneous activation of H₂O₂ by defect-engineered TiO_{2-x} single crystals for refractory pollutants degradation: A Fenton-like mechanism[J]. *J Hazard Mater*, 2016, 311: 81.
- [6] 《实用化学手册》编写组. 实用化学手册[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 1-3.
- [7] 刘春英, 柳云骐, 张珂, 等. 溶胶-凝胶法合成钛酸锂及石墨烯的掺杂改性[J]. *电源技术*, 2013, 37(1): 28-31.
- [8] 国家环境保护局标准处. GB HJ503—2009 水质水中挥发酚类的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [9] 国家环境保护局标准处. GB 11914—1989 水质化学需氧量的测定 重铬酸盐法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
- [10] 邓子峰, 喻赛芳, 胡婷婷. 高铁酸钾降解苯酚的机制研究[J]. *环境污染与防治*, 2007, 29(12): 905-907.
- [11] Rezlescu N, Rezlescu E, Doroftei P P, *et al.* Some nanograined ferrites and perovskites for catalytic combustion of acetone at low temperature[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(3): 4430-4437.
- [12] Tasca J E, Quincoces C E, Lava A, *et al.* Preparation and characterization of CuFe₂O₄ bulk catalysts[J]. *Ceram Int*, 2011, 37(3): 803-812.
- [13] 叶明泉, 刘竹波, 韩爱军. 溶胶凝胶自蔓延燃烧法制备钴蓝颜料[J]. *化工进展*, 2010, 29(5): 927-931.
- [14] 单宁, 杨海洁. Fenton法深度处理印染废水[J]. *浙江化工*, 2015, 46(2): 47-49.
- [15] Popiel S, Nalepa T, Dzierzak D, *et al.* Rate of dibutylsulfide decomposition by ozonation and the O₃/H₂O₂ advanced oxidation process[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 164(2-3): 1364-1371.
- [16] Zhao H, Dong Y, Wang G, *et al.* Novel magnetically separable nanomaterials for heterogeneous catalytic ozonation of phenol pollutant: NiFe₂O₄ and their performances[J]. *Chem Eng J*, 2013, 219(3): 295-302.
- [17] Li K, Kuo C, Weeks J. A kinetic study of ozone-phenol reaction in aqueous solutions[J]. *Aiche J*, 2010, 25(4): 583-591. ■