

# CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备及其 对高浓度有机废水的臭氧催化降解研究

朱开金<sup>1\*</sup>, 冯中营<sup>1</sup>, 韩强<sup>2</sup>, 谭俊华<sup>1</sup>, 吴佳娜<sup>1</sup>

(1. 太原工业学院, 山西 太原 030008; 2. 大同市冠森纸业有限公司, 山西 大同 038100)

**摘要:** 为有效降解高浓度造纸废水有机物, 通过电化学沉积法分别在磷酸盐中性缓冲溶液和纯水中制得 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。通过对 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行 XRD、SEM、析氧过电位和电阻抗等物性表征发现, CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有更强催化氧化性及稳定性。对高浓度造纸废水臭氧催化氧化降解 3 h 后, CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对废水 COD 的降解率为 76.5%, 而相同条件下 CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的化学需氧量 (COD) 降解率分别为 68.5% 和 63.5%。

**关键词:** CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CeO<sub>2</sub> 辅助催化; 磷酸盐缓冲溶液; 电化学制取; 臭氧催化氧化

**中图分类号:** TQ340.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2024)08-0140-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.026

## Preparation of CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ozone catalysis deep degradation of high concentration organic wastewater

ZHU Kai-jin<sup>1\*</sup>, FENG Zhong-ying<sup>1</sup>, HAN Qiang<sup>2</sup>, TAN Jun-hua<sup>1</sup>, WU Jia-na<sup>1</sup>

(1. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. Datong Guansen Paper Industry Co., Ltd., Datong 038100, China)

**Abstract:** In order to effectively degrade organic compounds in high concentration papermaking wastewater, CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are prepared via electrochemical deposition in neutral phosphate buffer solution and pure water, respectively. Through characterizing the physical properties of CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by means of XRD, SEM, etc., it is inferred that CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows stronger catalytic oxidation and stability. CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> achieves a 76.5% of degradation rate for COD in the wastewater after 3 hours of ozone catalytic oxidation to high concentration papermaking wastewater. Under the same conditions, the COD degradation rates by CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are 68.5% and 63.5%, respectively.

**Key words:** CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CeO<sub>2</sub> assisted catalysis; phosphate buffer solution; electrochemical preparation; ozone catalytic oxidation

臭氧催化氧化可以极大地提高臭氧降解污染物的反应速率及去除效率<sup>[1]</sup>, 而活性氧化铝作为一种典型的臭氧氧化的催化剂, 比单独使用臭氧氧化有机物具有明显的效率<sup>[2]</sup>。由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较高的强度和良好的热稳定性, 目前大多数研究主要集中在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上负载各种活性组分以提高其催化效率<sup>[3]</sup>。周浪<sup>[4]</sup>研究了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 ZnO 催化剂的臭氧氧化效果, 可有效处理造纸废水中的有机污染物, 对废水中的化学需氧量 (COD) 去除率达到 84.6%; 孔涛等<sup>[5]</sup>发现 LaCoO<sub>3</sub> 表面存在大量的氧空位, 可以提高其催化活性; 沈良等<sup>[6]</sup>发现稀土氧化物 CeO<sub>2</sub> 的氧空位含量多, 能够较好地吸附臭氧, 使其在氧空

位上发生分解产生活性物质; 刘仁波等<sup>[7]</sup>研究发现, 铈离子由于其特殊的 4f 轨道和高催化活性, 可以在三价态和四价态之间转化以获得电子转移, 能极大地起到助催化氧化作用。为将上述各物质的优良性能结合起来, 形成更强大的臭氧催化氧化能力, 需要研究其复合物的优化形成过程及其物化特性<sup>[8]</sup>。

笔者以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为基体负载一定量的 LaCoO<sub>3</sub>, 在纯水和磷酸盐中性缓冲溶液中, 通过电化学沉积法分别再负载少量的 CeO<sub>2</sub>, 形成三元复合催化剂 CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。之后进行臭氧催化氧化同等条件下的对比实验。

收稿日期: 2024-02-23; 修回日期: 2024-06-02

基金项目: 山西省专利转化专项计划项目 (202306010); 大同市重点研发计划项目 (2023002)

作者简介: 朱开金 (1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事工业废水处理技术的研究, 通讯联系人, zkj621104@163.com。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品与仪器

#### 1.1.1 实验药品

$\gamma$ -氧化铝,化学纯,中科新材料有限公司生产;La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,化学纯,天津市光复精细化工研究所生产;Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,分析纯,天津市福晨化学试剂厂生产;柠檬酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,化学纯,上海看戈合金材料有限公司生产;对苯二甲酸,分析纯,南京化学试剂股份有限公司生产。

#### 1.1.2 主要仪器及设备

臭氧发生器,河北浩永环保科技有限公司生产;X射线衍射仪,TD-3700型,丹东通达科技有限公司生产;扫描电子显微镜,KYKY-3700型,北京中科科仪技术发展有限责任公司生产;电化学工作站,CHI630E型,上海辰华仪器有限公司生产;三维荧光光谱仪,FLS1000型,英国苏格兰公司生产;管式高温炉,HPGS1600X型,郑州科佳电炉有限公司生产;荧光分光光度计,F-7000型,日本日立公司生产。

### 1.2 废水来源

废水取自山西省大同市冠森纸业有限公司,造纸废水COD初始质量浓度为5 500 mg/L。

### 1.3 催化剂的制备

#### 1.3.1 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的制备

将一定量的La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和柠檬酸按1:1:6的摩尔比溶于去离子水中,于80℃的温度下搅拌反应4 h,产物经过滤、干燥后在700℃的高温炉中焙烧2~3 h,即得LaCoO<sub>3</sub>固体,然后再将其研磨成粉末状。

称取一定量的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,再称取占 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20%~40%(质量分数)的LaCoO<sub>3</sub>(系列),然后将两者混合均匀,置于600℃的温度下焙烧2 h,得LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,取出,将其研磨成粉末,待用。

#### 1.3.2 CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的制备

利用电化学工作站,以Ag/AgCl作为参比电极、铂丝为辅助电极、LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为工作电极组成三电极体系。以去离子水为介质,加入适量的Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,相对于Ag/AgCl电极施加1.5 V的偏压电沉积,搅拌,电化学反应并沉积6 h,最终在LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面形成了CeO<sub>2</sub>膜,然后再用去离子水洗涤其表面吸附的离子,得到CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

#### 1.3.3 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的制备

分别配制0.5 mol/L的磷酸氢二钠与0.5 mol/L的磷酸二氢钠溶液各100 mL,以62:38的体积比将两者混匀后置于电化学工作站内,此时缓冲溶液的pH约为7.0。代替去离子水作介质,以上述相同的方法进行电沉积,最后得到在磷酸盐中性缓冲溶液中生成的CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

### 1.4 催化剂的性能测试

将制备得到的3种催化剂LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>用SEM观察其微观结构,分析两者之间的不同特点;通过XRD研究CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衍射峰的变化,并对样品的结晶态进行分析;对比LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三者的析氧过电位和电阻抗特性,并进行性能分析。

### 1.5 羟基自由基的测定方法

在500 mL的烧杯中先后放置上述3种催化剂,加入对苯二甲酸,搅拌,通臭氧,用荧光光度仪测定不同时间溶液的吸光度值,计算羟基自由基浓度。

对苯二甲酸与羟基自由基按1:1比例(摩尔比)反应生成具有荧光性的稳定产物2-羟基对苯二甲酸,通过测定不同时刻反应液中生成的2-羟基对苯二甲酸的浓度,即可以计算出该时刻羟基自由基的浓度。

2-羟基对苯二甲酸溶液的标准曲线为<sup>[9]</sup>: $C_0 = 0.00718A - 0.74289$ ;羟基自由基浓度为: $C = 1/35\% C_0 = 0.02051A - 2.12254$ ;其中: $C_0$ 为2-羟基对苯二甲酸标准溶液浓度, $\mu\text{mol/L}$ ;C为羟基自由基浓度, $\mu\text{mol/L}$ ;A为待测溶液荧光吸光度值。

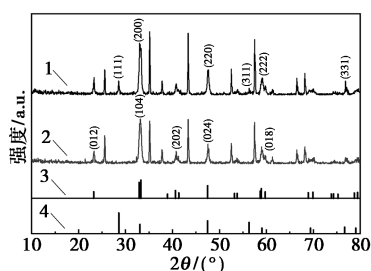
### 1.6 废水的降解实验

取适量的LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,分别置于 $\Phi 50$ 的塑料制柱状管中,再在4根管中分别加入含有1 L造纸废水,单独使用臭氧和臭氧与3种不同催化剂进行结合,考察4种情形的降解结果。开启臭氧发生器,每隔30 min后取出试样,用三维荧光光谱(EEM)进行表征,同时测定各时间点样品的COD,计算其降解率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD分析

CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的XRD衍射图如图1所示,并与标准图库中LaCoO<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>衍射图样作类比。



1—CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
3—LaCoO<sub>3</sub> JCPDS48-0123; 4—CeO<sub>2</sub> JCPDS 34-0394

图 1 负载型催化剂 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 衍射图谱

从图 1 中可以看出, LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相关特征峰出现于 23、33、40、47、59° 处, 对应于 (012)、(104)、(202)、(024) 和 (018) 晶面, 这与 LaCoO<sub>3</sub> 的标准衍射图谱 (JCPDS48-0123) 匹配。CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的图谱与 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比, XRD 衍射图谱增加了 CeO<sub>2</sub> 的特征峰。CeO<sub>2</sub> 特征峰出现在 28、33、47、56、59、79° 处, 对应于 (111)、(200)、(220)、(311)、(222)、(331) 晶面, 这与 CeO<sub>2</sub> 的标准图谱 (JCPDS89-8436) 也很匹配, 证明 CeO<sub>2</sub> 已成功负载在 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上<sup>[10]</sup>。

## 2.2 SEM 分析

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SEM 图如图 2 所示。

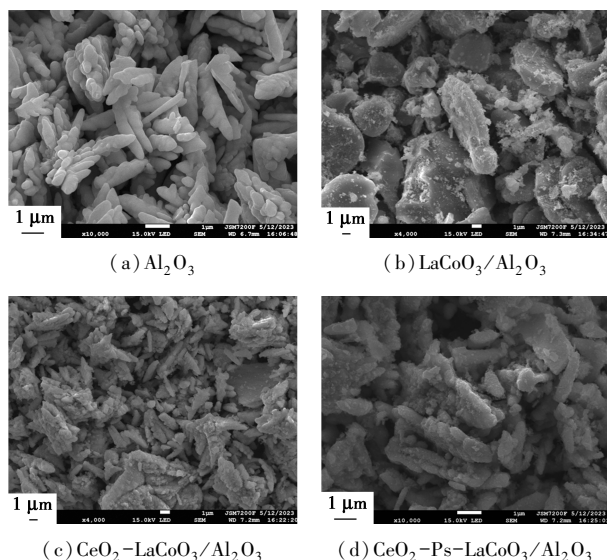


图 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SEM 图

由图 2(a) 中可以看出, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面分散并不平整, 但其内部大部结合的很紧密, 说明其结晶度比较高。由图 2(b) 可知, 加入 LaCoO<sub>3</sub> 后, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体结

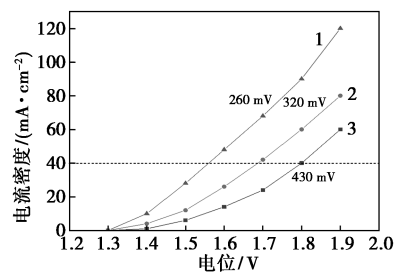
构并没有发生明显的变化, LaCoO<sub>3</sub> 的微小颗粒不均匀地分布在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体上, 偶尔有团聚现象出现, 这是因为煅烧过程中温度较高或者煅烧时间较长所致<sup>[11]</sup>。LaCoO<sub>3</sub> 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面分布并没有完全遮挡 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶体, 增大催化剂的表面积, 提高其利用效率。由图 2(c) 可以看出, CeO<sub>2</sub> 负载后, LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面比较规整, 团聚现象不太明显。由图 2(d) 中可以看出, CeO<sub>2</sub> 和 LaCoO<sub>3</sub> 的小颗粒物都与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结合的很紧密, 并且 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒大且多, LaCoO<sub>3</sub> 次之, CeO<sub>2</sub> 颗粒最小且少, CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 整体表面光滑。结果表明, 在磷酸盐中性缓冲溶液中合成得到的 CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比在纯水中得到的 CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结构性更好。

## 2.3 电化学物理性能分析

为考证 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 三种催化剂的催化氧化性和导电稳定性, 利用电化学工作站分别对其进行电极析氧过电位和电交流阻抗两性性能测试。

### 2.3.1 析氧过电位

分别以 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作工作电极进行析氧过电位测试, 结果如图 3 所示。



1—LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
3—CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 3 3 种不同催化剂的电化学析氧极化曲线

从图 3 可知, 达到相同的电流密度 40 mA/cm<sup>2</sup>, 电极 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 需要的外在电压在三者中为最低 1.55 V, 产生的析氧过电位也最小 260 mV; 相反, LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 需要的外在电压为最高 1.86 V, 产生的析氧过电位为最大 430 mV。可见, CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化活性最好。

### 2.3.2 电化学阻抗

通过测试 3 种催化剂的电化学阻抗 Nyquist 图谱, 探究其在催化氧化过程中的导电性及稳定性<sup>[12]</sup>, 结果如图 4 所示。

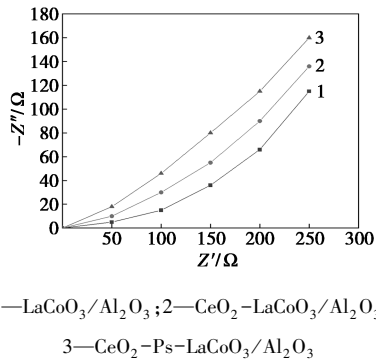


图4 3种不同催化剂的电阻抗曲线

从图4中可以看出,LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表现出较大的电阻(实部),表明其导电性能不好,LaCoO<sub>3</sub>与基底Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>接触欠佳,该催化剂的稳定性不太好;CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在三者中电阻最小,故其导电稳定性最好<sup>[13]</sup>。

#### 2.4 配方选择

为确定CeO<sub>2</sub>、LaCoO<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三者之间最佳的质量比,分别以质量分数为3%、5%和7%的CeO<sub>2</sub>掺杂量,20%、30%和40%的LaCoO<sub>3</sub>加入量和相应的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>加入量进行组合,得到的9种配方的催化剂CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>如表1所示。在臭氧作用下,在不同的时间对造纸废水原水作催化氧化降解,计算COD对应的降解率,从而得到优化的配方设计。

表1 催化剂CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量优化组成比较

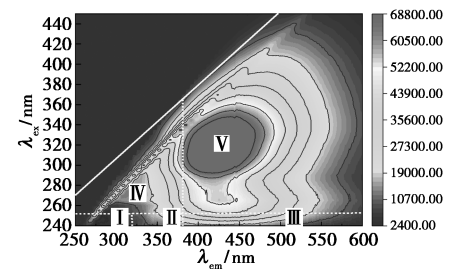
配方	作用时间/h	COD降解率/%	作用时间/h	COD降解率/%
3% CeO <sub>2</sub> +20% LaCoO <sub>3</sub> +77% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	62.4	3	68.6
5% CeO <sub>2</sub> +20% LaCoO <sub>3</sub> +75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	67.5	3	71.8
7% CeO <sub>2</sub> +20% LaCoO <sub>3</sub> +73% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	69.6	3	72.4
3% CeO <sub>2</sub> +30% LaCoO <sub>3</sub> +67% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	65.7	3	69.3
5% CeO <sub>2</sub> +30% LaCoO <sub>3</sub> +65% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	73.5	3	76.0
7% CeO <sub>2</sub> +30% LaCoO <sub>3</sub> +63% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	71.8	3	74.5
3% CeO <sub>2</sub> +40% LaCoO <sub>3</sub> +57% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	67.9	3	70.2
5% CeO <sub>2</sub> +40% LaCoO <sub>3</sub> +55% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	72.3	3	74.2
7% CeO <sub>2</sub> +40% LaCoO <sub>3</sub> +53% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	71.2	3	75.6

从表1可知,5% CeO<sub>2</sub>+30% LaCoO<sub>3</sub>+65% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组合后,COD降解率为最高,2 h、3 h后分别达到73.5%和76.0%,故此配方为最佳选择。

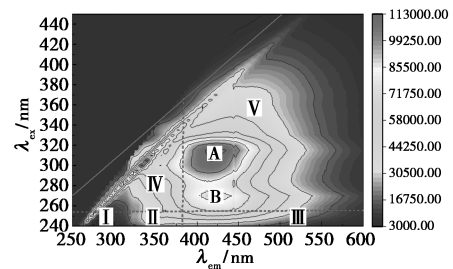
#### 2.5 三维荧光光谱分析

LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在相同催化剂加入量的条件下分

别臭氧催化氧化5种情形的污染物降解变化,结果如图5所示,作用时间均为3 h。



(a) 造纸废水原水荧光图



(b) 臭氧单独氧化废水荧光图

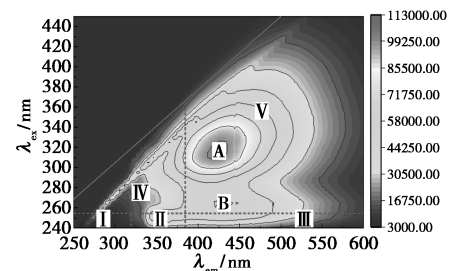
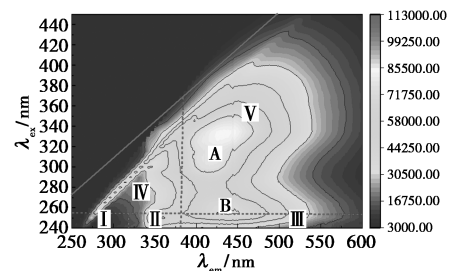
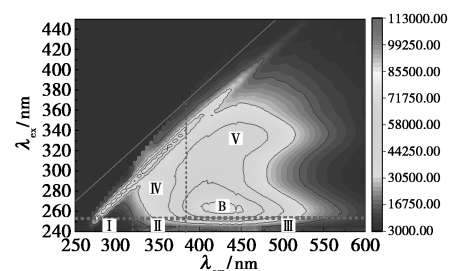
(c) 臭氧+LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>降解废水荧光图(d) 臭氧+CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>降解废水荧光图(e) 臭氧+CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>降解废水荧光图

图5 造纸废水不同催化剂处理情形下的废水荧光光谱

由图5(a)~图5(d)可以看出,造纸废水原液

的荧光峰主要出现在显示腐殖质酸类物质的 V 区,说明废水中主要含有难降解的腐殖酸类有机物, A 区主要是指吸收能力比较强的腐殖酸类胡敏酸物质<sup>[14]</sup>; B 区靠近富里酸 III 区,即弱富里酸区,表示存在富里酸物质<sup>[15]</sup>。

在不同催化剂作用下,光谱图中的荧光峰在不断发生移动,总体表现为荧光强度在持续降低。

从图 5(a)、图 5(b)中可以看出,废水经催化处理后, A 峰强度减弱,但也出现 B 峰,这主要是由于微生物的新陈代谢作用产生了一些难降解的污染物<sup>[16]</sup>。从图 5(c)中可以看出,在加入二元催化剂  $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  时 A 峰和 B 峰的强度减弱;从图 5(d)中可以看出,加入  $\text{CeO}_2$  变成三元催化剂  $\text{CeO}_2-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  时 A 峰基本消失,说明负载  $\text{CeO}_2$  后对腐殖酸类有机物质的氧化效果比较明显;从图 5(e)中可以看出,当三元催化剂  $\text{CeO}_2-\text{Ps}-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入质量浓度为 0.5 g/L 时, A 峰完全消失,少许转变为 B 峰,即胡敏酸转为更难降解的富里酸。

## 2.6 降解结果分析

### 2.6.1 催化剂加入量的影响

为了弄清楚三元催化剂  $\text{CeO}_2-\text{Ps}-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  加入量对臭氧氧化降解效果的影响,考察臭氧作用 2 h 后的 COD 降解率,结果如表 2 所示。

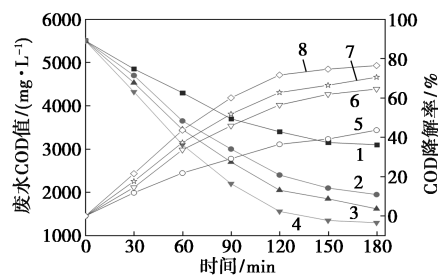
表 2 催化剂投加量与废水 COD 的降解率对应关系值

催化剂 投加量/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
COD 降解 率/%	36.2	42.4	47.6	55.5	64.3	73.5	75.0	76.2	76.6	76.8

从表 2 可知,随着加药质量浓度的增加, COD 降解率出现先急剧上升后缓慢增加的趋势。当催化剂的质量浓度从 0.1 g/L 增加至 0.5 g/L 时, COD 降解率呈快速上升趋势,至 0.5 g/L 时, COD 降解率为 73.5%;但随着质量浓度的继续增加, COD 的降解率增加变得很缓慢,质量浓度为 0.9 g/L 时, COD 的降解率只达到 76.8%。这是由于刚开始随投加质量浓度的增加,该催化剂提供的催化活性位点增多,因而能很大程度上吸附臭氧分子和有机分子,提升降解效率;随着其加入质量浓度的增加,逐渐达到饱和, COD 降解率不再有明显的增加,所以,  $\text{CeO}_2-\text{Ps}-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入适宜质量浓度为 0.5 g/L。

### 2.6.2 催化剂在不同时刻降解性能对比

在室温、废水用量为 0.5 L 及  $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2-\text{Ps}-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的加入质量浓度均为 0.5 g/L 的条件下,每隔 30 min 取样测定 COD, COD 降解结果及其降解率变化情况如图 6 所示。



1— $\text{O}_3$  单独氧化 COD 值; 2— $\text{O}_3+\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化 COD 值;  
3— $\text{O}_3+\text{CeO}_2-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化 COD 值; 4— $\text{O}_3+\text{CeO}_2-\text{Ps}-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化 COD 值; 5— $\text{O}_3$  单独氧化 COD 值降解率;  
6— $\text{O}_3+\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化 COD 降解率; 7— $\text{O}_3+\text{CeO}_2-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化 COD 降解率; 8— $\text{O}_3+\text{CeO}_2-\text{Ps}-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化 COD 降解率

图 6 不同催化剂随时间延长的降解性能对比

由图 6 可知, 4 种情形的废水降解效果相差明显。在有效时间内, 随时间的延长, 废水 COD 降解率均不断提高,  $\text{CeO}_2-\text{Ps}-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  在 2 h 的 COD 降解率达 73.5%, 此后提高缓慢, 至 3 h 后基本达到极限值 76.5%;  $\text{CeO}_2-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  2 h 的 COD 降解率为 65.5%, 3 h 后增加至 68.5%;  $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  2 h 的 COD 降解率为 54.5%, 3 h 后增加至 63.5%。对比  $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2-\text{Ps}-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  在 3 h 后的 COD 降解率分别高 13% 和 8%。由此可见,  $\text{CeO}_2-\text{Ps}-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  具有较大的催化降解优势。

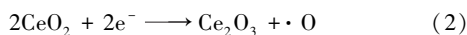
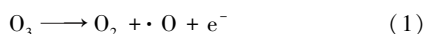
## 3 作用机理分析

### 3.1 $\text{CeO}_2$ 的作用机理

采用  $\text{CeO}_2-\text{Ps}-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  三元催化剂对造纸废水中 COD 的去除效果进行研究, 发现  $\text{CeO}_2$  负载在  $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  载体表面会提供大量的活性中心并促进  $\cdot\text{OH}$  的产生<sup>[17]</sup>, 与单一臭氧氧化相比,  $\text{CeO}_2-\text{Ps}-\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  三元催化剂促进了羟基自由基的生成, 在臭氧氧化中起主导作用。

这是因为二氧化铈作为一种立方萤石多孔型氧化物, 具有较大的比表面积, 可使反应体系中的阴阳离子及臭氧快速分散, 并在其表面形成大量的氧空位<sup>[18]</sup>。当铈离子质量分数增加时, 其在氧化反应中

能在三价与四价中进行转换,产生活性氧原子,促进了·OH的生成。有关化学转变过程如下:

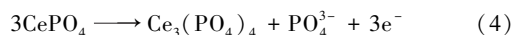


### 3.2 磷酸盐的作用

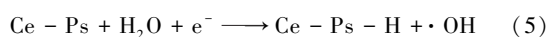
磷酸盐中性缓冲溶液中不仅含有 CeO<sub>2</sub>,还含有少量的磷酸铈盐(Ce-Ps)。Ce-Ps 中磷的存在会极大地影响 Ce 的电子特性和离子电荷,且 P 以磷酸根的形式存在,是质子的易受体,能促进 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-H 键的形成以及·OH 自由基的生成<sup>[19]</sup>。

第1步,由 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 电解产生的 CeO<sub>2</sub> 会与 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 作用生成磷酸铈盐 CePO<sub>4</sub> 和 Ce<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 沉淀混杂于 CeO<sub>2</sub> 中,并附着在 LaCoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面形成 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

第2步,非稳态的 CePO<sub>4</sub> 会转变成稳态的 Ce<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>,释放出自由电子。

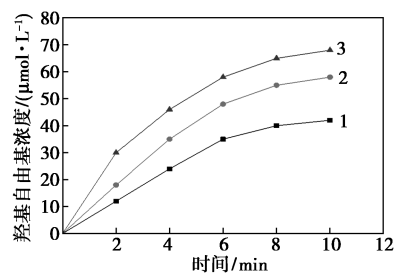


第3步,Ce-Ps 中 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 结合水中的 H<sup>+</sup> 离子进而产生羟基自由基。



### 3.3 羟基自由基浓度的测定

用荧光光度法测定 3 种臭氧催化剂 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在不同时间作用时产生羟基自由基的浓度,结果如图 7 所示。臭氧通气流量为 2 L/min,温度 20℃,3 种催化剂的加入量均为 0.5 g/L,每隔 2 min 测定 1 次质量浓度。



1—LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

3—CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 7 羟基自由基浓度随时间的变化关系

从图 7 中可以看出,随着时间的延长,3 种催化剂产生的羟基自由基质量浓度增大,且 3 种催化剂产生量的顺序是 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。至 10 min 时,CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产生的羟基自由基的浓度为 67 μmol/L,而 CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产生的浓度为

57.5 μmol/L,前者比后者高 16.5%,可见效果较明显。

## 4 结论

CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 通过臭氧催化降解高浓度造纸废水,使得废水的 COD 能大幅度降低,由此得到如下结论。

(1) CeO<sub>2</sub> 在其晶格内易形成氧空穴,能大量提供氧空位和快速分散臭氧,使其进一步分解并负载于 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面,可有效促进对有机废水的催化氧化降解。

(2) 在磷酸盐中性缓冲溶液中通过电沉积法得到的 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比纯水中电沉积法得到的 CeO<sub>2</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对有机废水具有更优的臭氧催化氧化降解性能。

(3) 理论和实验分析均表明,CeO<sub>2</sub> 和磷酸铈盐 Ce-Ps 通过化学作用能产生一定量的羟基自由基,有助于促进 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的臭氧催化降解。

(4) 加入一定量的 CeO<sub>2</sub>-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 臭氧催化氧化 3 h 后,造纸废水的 COD 降解率达到 76.5%,其中含有的腐殖酸类有机物特别是胡敏酸基本得到降解。

## 参考文献

- [1] Li X, Fu L, Chen F, *et al.* Application of heterogeneous catalytic ozonation in wastewater treatment: An overview [J]. *Catalysts*, 2023, 13(2): 342-360.
- [2] Liang C, Luo X, Hu Y. Enhanced ozone oxidation by a novel Fe/Mn @ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst: The role of hydroxyl radical and singlet oxygen [J]. *Water*, 2022, 14(1): 19-33.
- [3] 乔浪, 孟一帆, 余思泽, 等. Mn-Ti-Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化臭氧氧化处理煤化工废水 [J]. *工业水处理*, 2023, 43(3): 114-123.
- [4] 周浪. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 ZnO 催化臭氧氧化处理造纸废水的研究 [J]. *中国造纸学报*, 2020, 35(3): 65-69.
- [5] 孔涛, 任诺, 陈春茂, 等. 多金属氧化物催化臭氧氧化有机污染物的研究进展 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(7): 1-18.
- [6] 沈良, 吴铭. CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 复合催化剂催化臭氧氧化丁二酸性能的研究 [J]. *广东化工*, 2013, 40(9): 1-2.
- [7] 刘仁波, 冯秋菊, 李欣, 等. 纳米 CeO<sub>2</sub> 催化 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub>OH 合成碳酸二甲酯 [J]. *吉首大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(1): 74-78.
- [8] Suzuki H, Hirakawa T, Sasaki S, *et al.* An integrated three-electrode system with a micromachined liquid-junction Ag/AgCl reference electrode [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 387(1): 103-112.
- [9] Perrin L, Colombet D, Ayela F. Comparative study of luminescence and chemiluminescence in hydrodynamic cavitating flows and quantitative determination of hydroxyl radicals production [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 70(1): 105277.

(下转第 151 页)

### 3 结论

采用拉曼光谱结合角度转换的化学计量学方法建立了 $\beta$ -溴代烯基硫醚的拉曼光谱快速分析方法,线性方程的相关系数可达0.9976,测定结果准确。考察了混酸摩尔比、原料摩尔比和反应温度对 $\beta$ -溴代烯基硫醚合成的影响,应用建立分析方法测定不同条件下的合成产率,采用响应面法对 $\beta$ -溴代烯基硫醚的合成工艺条件进行优化,分析得到最佳工艺条件,优化条件下平行验证产率为90.36%。拉曼光谱结合角度转换法无需繁琐的预处理,检测过程无损、快捷。 $\beta$ -溴代烯基硫醚经过优化后的工艺稳定可靠。

### 参考文献

- [1] Wang M, Jiang X. Prospects and challenges in organosulfur chemistry[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(2): 671-677.
- [2] Lee C F, Liu Y C, Badsara S S. Transition-metal-catalyzed C—S bond coupling reaction [J]. Chemistry-An Asian Journal, 2014, 9(3): 706-722.
- [3] Calo V, Modena G, Scorrano G. Addition of sulphenyl chlorides to acetylenes. Part VIII. Effect of acids on the orientation [J]. Journal of the Chemical Society C: Organic, 1968, (0): 1344-1347.
- [4] Amiel Y. The thermal and the copper-catalyzed addition of sulfonyl bromides to phenylacetylene [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1974, 39(26): 3867-3870.
- [5] Braga A L, Marchi M I, De Andrade L H, et al. Synthesis of dibromo-vinyl chalcogenides [J]. Synthetic Communications, 2000, 31(24): 407-416.
- [6] Taniguchi N. Copper-catalyzed synthesis of  $\beta$ -haloalkenyl chalcogenides by addition of dichalcogenides to internal alkynes and its application to synthesis of (Z)-tamoxifen [J]. Tetrahedron, 2009, 65: 2782-2790.
- [7] Huang D Y, Chen J X, Dan W X, et al. A metal-free sulfenylation and bromosulfenylation of indoles; Controllable synthesis of 3-arylthioindoles and 2-bromo-3-arylthioindoles [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2012, 354(11/12): 2123-2128.
- [8] Bao Y S, Zhong L Y, Hou Q D, et al. Metal-free synthesis of  $\beta$ -bromoalkenyl sulfides via deoxygenative bromination olefination sulfenylation of ketones with sulfonyl hydrazides and pyridinium tribromide [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2018, 36(11): 1063-1068.
- [9] Sun H, Huang X C, Yao Z X, et al. Nitric acid promoted metal-free bromothiolation of internal alkynes with hydrobromic acid and disulfides [J]. Synlett, 2022, 33(15): 1539-1545.
- [10] Kollar L, Rao Y V R, Zugo A, et al. Palladium-catalysed thioetherification of aryl and alkenyl iodides using 1,3,5-trithiane as sulfur source [J]. Tetrahedron, 2022, 104: 132602.
- [11] Harmita H, Herman, Mohdar, et al. Gas chromatography analysis of diallyl disulphide and diallyl trisulphide and antioxidant activity in black garlic [J]. International Journal of Pharmaceutical Investigation, 2020, 10(1): 17-23.
- [12] Velasco N, Martínez-Núñez C, Fernández-Rodríguez M A, et al. NIS/HFIP-mediated synthesis of indene-based  $\beta$ -iodoalkenyl sulfides from propargylic sulfides [J]. Advanced Synthesis & Catalysis, 2022, 364(17): 2932-2938.
- [13] 姚志湘, 栗晖. 多元统计描述中随机误差与变量空间角的关系 [J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(10): 1564-1570.
- [14] 姚志湘, 孙增强, 栗晖, 等. 通过向量角转换校正拉曼光谱中乘性干扰 [J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(2): 419-423.
- [15] 栗晖, 潘浩然, 姚志湘, 等. 中红外光谱结合向量夹角直接定量三氯蔗糖 [J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(6): 1742-1747.
- [16] 栗晖, 马金鸽, 忻欣, 等. 拉曼光谱快速跟踪蔗糖水解过程组分含量及动力学研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(9): 2821-2825.
- [17] 张开翼, 焦天伟, 李守俊, 等. 近红外光谱结合角度转换快速监测淀粉液化液糖化过程 [J]. 食品科技, 2021, 46(9): 277-283.
- [18] Yao Z X, Yao J, Su H. Design the arbitrary order calculus operator by a simulated hyperbolic function for analytical applications [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2023, 234: 104754. ■
- [9] Zhang R, Wan Y, Peng J, et al. Efficient degradation of atrazine by LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyzed peroxy monosulfate: Performance, degradation intermediates and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372(9): 796-808.
- [11] 孙超, 易玉峰, 冀德坤, 等. CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 CO<sub>2</sub> 氧化乙苯脱氢研究 [J]. 应用化工, 2018, 47(10): 2062-2067, 2086.
- [12] 吴磊, 吕桃林, 陈启忠, 等. 电化学阻抗谱测量与应用研究综述 [J]. 电源技术, 2021, 45(9): 1227-1230.
- [13] 史金涛, 甄会娟, 马玉钊, 等. 高镍-硅碳体系锂电池阻抗特性研究 [J]. 电源技术, 2021, 45(8): 976-978, 995.
- [14] Li L, Wang Y, Zhang W, et al. New advances in fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy for the characterization of dissolved organic matter in drinking water treatment: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122676.
- [15] Salla J S, Padoin N, Amorim S M, et al. Humic acids adsorption and decomposition on Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in aqueous suspensions in the presence of ozone [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(2): 102780.
- [16] 王书涛, 刘娜, 程琪, 等. 三维荧光光谱结合 GA-SVM 对多环芳烃的分类鉴别 [J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(4): 1149-1155.
- [17] Trovarelli A, De L C, Dolcetti G. Design better cerium-based oxidation catalysts [J]. Chemtech, 1997, 27(6): 78-94.
- [18] 赵丹, 梁飞雪, 封瑞江, 等. 不同形貌 CeO<sub>2</sub> 的制备及光催化性能研究 [J]. 现代化工, 2020, 40(S1): 203-206.
- [19] 许延辉, 马升峰, 郭文亮, 等. 氯化镁焙烧分解磷酸铈的反应机理研究 [J]. 稀土, 2019, 40(5): 32-40. ■