

# 电沉积法制备 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及臭氧催化降解焦化废水尾水研究

段淑茹<sup>1,2</sup>, 朱开金<sup>2\*</sup>, 孙心<sup>1,2</sup>, 冯中营<sup>2</sup>, 赵彦亮<sup>2</sup>, 谭俊华<sup>2</sup>, 任晓莉<sup>2</sup>

(1. 中北大学环境与安全工程学院, 山西太原 030051; 2. 太原工业学院材料工程系, 山西太原 030008)

**摘要:**采用电沉积法在磷酸盐缓冲溶液中制得稳定且性能优异的催化剂 CeO<sub>x</sub>-Ce(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (记为 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。对 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及在纯水中电化学沉积制得的 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形貌、晶型和比表面积等进行表征, 结合电化学中电极析氧和电阻抗测试以及三维荧光光谱图进行催化性能测试, 结果表明, 在磷酸盐缓冲溶液中制备得到的催化剂 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表现出优异的催化性能且具有更强的氧化性和稳定性。在同等条件下, 对比加入 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 进行臭氧催化降解焦化尾水实验, 结果表明, Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对废水的化学需氧量去除率达到 81%, 比 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 提高了 11%, 且最佳投药量为 1.0 g/L。

**关键词:**电沉积; 磷酸盐缓冲溶液; Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CeO<sub>x</sub>; 焦化尾水

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)11-0148-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.027

## Preparation of Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via electrodeposition and study on its performance in ozone catalytic degradation of tail water of coking wastewater

DUAN Shu-ru<sup>1,2</sup>, ZHU Kai-jin<sup>2\*</sup>, SUN Xin<sup>1,2</sup>, FENG Zhong-ying<sup>2</sup>,  
ZHAO Yan-liang<sup>2</sup>, TAN Jun-hua<sup>2</sup>, REN Xiao-li<sup>2</sup>

(1. School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

**Abstract:** In order to effectively degrade biochemical tail water of coking wastewater, CeO<sub>x</sub>-Ce(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (recorded as Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a stable and excellent catalyst, is prepared via electrodeposition in phosphate buffer solution. Both Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> that is prepared by electrochemical deposition in pure water are characterized in terms of morphology, crystal type and specific surface area, and their catalyst performance is tested in combination with electrochemical electrode oxygen evolution and electrical impedance tests, as well as three-dimensional fluorescence spectra. The results show that Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prepared in phosphate buffer solution has excellent catalytic performance, stronger oxidation and better stability. Under the same conditions, the ozone catalytic degradation of coking tail water by Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is compared. It is found that the removal rate of chemical oxygen demand in wastewater by Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reaches 81%, 11% higher than that by CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The optimal dosage of Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 1.0 g·L<sup>-1</sup>.

**Key words:** electrodeposition; phosphate buffer solution; Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CeO<sub>x</sub>; coking tail water

焦化废水作为一种高污染水不进行处理直接排放将会对环境造成污染<sup>[1]</sup>。多相臭氧催化氧化因其氧化能力强、无二次污染等受到广泛关注<sup>[2-3]</sup>。臭氧催化中最常用的载体是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[4]</sup>, 因多孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球粒具有刚性结构、化学性质稳定、比表面积大, 可用于装载 CuO<sub>x</sub>、CeO<sub>x</sub> 等过渡金属氧化物<sup>[5-6]</sup>。CeO<sub>2</sub> 具有高的电子转移能力、优异的氧储存和氧化还原性能<sup>[7]</sup>, 在氧化铝上加入氧化铈可以降低催化剂成本<sup>[8-9]</sup>。Chen 等<sup>[10]</sup>以 Ce 掺杂 LaCoO<sub>3</sub> 为催化剂, 结果表明 La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>CoO<sub>3</sub> 对臭氧催化具有高催化活性

和稳定性, 且 TOC 去除率高达 92.5%。上述研究表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载型催化剂催化性能好, Ce 掺杂在 LaCoO<sub>3</sub> 中作为臭氧催化剂降解效果明显, 但将 CeO<sub>2</sub> 和 LaCoO<sub>3</sub> 组合负载在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中作为催化剂的研究尚未见报道。电化学沉积法具有工艺简单、可控性好、可大面积生长、对环境污染小等诸多优点<sup>[11]</sup>, 同时电沉积可以使 CeO<sub>x</sub> 均匀地负载在 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上, 避免催化剂孔隙的堵塞, 且在高电流强度下可以减小颗粒和晶体尺寸, 增加氧空位的数量<sup>[12]</sup>, 从而提高催化剂的催化性能。

收稿日期: 2024-07-02; 修回日期: 2024-09-09

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

作者简介: 段淑茹(1999-), 女, 硕士生, 主要从事催化剂的制备及废水降解研究, 691739326@qq.com; 朱开金(1962-), 男, 博士, 教授, 主要从事化学技术和膜生物技术处理工业废水和生活污水的研究, 通讯联系人, zkj621104@163.com。

笔者通过电沉积法制备复合催化剂 CeO<sub>x</sub>-Ce(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (记作 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。通过 XRD、SEM、BET 和电化学性能测试等对合成的臭氧催化剂进行表征。

## 1 实验药品与仪器

### 1.1 实验药品

α-氧化铝,中科新材料有限公司生产;La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,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,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;2099 聚乙烯醇(PVA),上海臣启化工科技有限公司生产;Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,济南智恒致远化工科技有限公司生产。

山西山阳钢铁有限公司焦化厂生化尾水,COD 初始值为 256 mg/L。

### 1.2 仪器

JSM-7200F 型扫描电子显微镜,日本 JEOL 公司生产;Bruker D8X 型 X 射线衍射仪,柜谷科技发展(上海)有限公司生产;CHI 电化学分析仪,上海辰华仪器有限公司生产;臭氧发生器,河北浩永环保科技有限公司生产;FLS1000 型三维荧光仪,英国爱丁堡公司生产;ASAP 2460 比表面积与孔隙度分析仪,美国麦克公司生产。

## 2 实验方法

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

采用溶胶-凝胶法制备 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 研磨并放入马弗炉中于 400℃ 煅烧 2 h。Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 各称取 1 mmol 溶于 10 mL 去离子水中,并加入 10 mL 柠檬酸(柠檬酸与总金属离子的摩尔比为 1.2:1),置于恒温水浴锅中,设置温度为 60℃,搅拌 1 h。在混合溶液中加入适量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在 90℃ 下搅拌蒸发部分水分,得到所需要的凝胶。将其置于真空干燥箱(110℃ 下干燥 10 h)中,冷却后研磨为粉末,放入马弗炉(700℃ 煅烧 4 h)中得到 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。

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

称取适量 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂和 PVA 溶于 30 mL 离子水中,100℃ 下搅拌至胶状,冷却形成固状后与泡沫镍结合压片制成工作电极。电化学工作站内,以 Ag/AgCl 为参比电极,铂片为辅助电极,泡沫镍包裹胶状 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为工作电极,以去离子水作介质,加入 0.05 mol 的 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,相对

于 Ag/AgCl 电极施加 0.5 V 的偏压,电沉积 7 h,最终在 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面形成 CeO<sub>x</sub> 膜。然后放入马弗炉中 600℃ 煅烧 7 h,其主要目的是为了烧掉胶状的 PVA,后得到 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,研磨成粉状待用。

### 2.3 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备

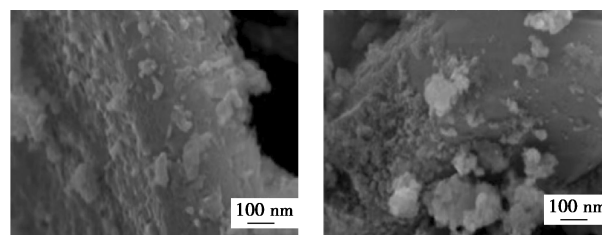
分别配制 0.1 mol/L 的磷酸氢二钠与 0.1 mol/L 的磷酸二氢钠溶液各 100 mL,以 62:38 的体积比将两者混匀后置于电化学工作站内,此时缓冲溶液的 pH 约为 7.0,代替去离子水作介质,以上述相同的方法进行电沉积,最后得到在磷酸盐缓冲溶液中生成的 CeO<sub>x</sub>-Ce(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,即 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合催化剂的物性表征

#### 3.1.1 形貌分析

不同水溶液下电沉积得到的催化剂 SEM 图如图 1 所示。



(a) Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

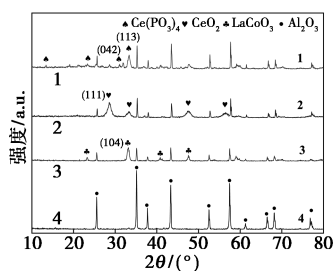
图 1 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 SEM 图

从图 1(a)中可以看出,在磷酸缓冲溶液下电沉积后的 CeO<sub>x</sub> 广泛散布在 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面,CeO<sub>x</sub> 与 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合后形成异质结构,活性位点较多,且他们两者之间的强相互作用力使得催化剂的稳定性更好<sup>[13]</sup>;而从图(b)中可以看出,纯水中得到的 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,CeO<sub>x</sub> 粒子在 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面分布稀疏,但有些区域分布过于密集,有堆积现象,活性位点少,且没有形成异质结构,这样会对催化剂的性能造成不利影响。电沉积法制备的催化剂强于传统方法制备的催化剂,这是因为电沉积法可以使 CeO<sub>x</sub> 涂覆在 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面,避免孔隙堵塞,有更多的表面活性位点,这样可以提高催化剂的催化性能<sup>[12]</sup>。

#### 3.1.2 晶型分析

Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>x</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> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱图如图 2

所示。



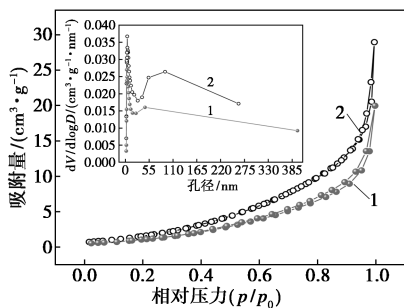
1—Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
3—LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 2 4 种不同催化剂的 XRD 图

从图 2 中可以看出,在所有催化剂中均可发现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰(JCPDS 46-1212),且催化剂 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>x</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> 与对应 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的衍射峰位置几乎完全一致,但强度却略有下降,说明 CeO<sub>x</sub> 和 LaCoO<sub>3</sub> 的负载并未对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶型结构产生影响,这是因为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 属于三方晶系,是最稳定的相<sup>[14]</sup>。此外,在 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 图谱中发现,CeO<sub>2</sub> 为方体萤石结构<sup>[14]</sup>,磷酸铈(Ⅲ)为六方结构,可以检测到 CeO<sub>2</sub> (JCPDS 34-0394) 和 Ce(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (JCPDS 25-0188) 的特征峰,CeO<sub>2</sub> 位于 28.5° 处(111)的特征峰比较明显,但磷酸铈盐掺入后 CeO<sub>2</sub> 的衍射峰强度减弱,Ce(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 在 31.27° 处(042) 和 33.29° 处(113)的特征峰增加,表明活性组分均匀地分散在载体上或形成微晶,并未形成明显的 CeO<sub>x</sub> 晶相结构,有利于更多催化活性的暴露,使得 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表现出更优的催化性能<sup>[15]</sup>。

### 3.1.3 比表面积分析

Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线如图 3 所示,BET 参数如表 1 所示。Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较高的比表面积和孔容,有利于为反应物的吸附



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

图 3 2 种不同催化剂的 BET 图

表 1 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 BET 参数

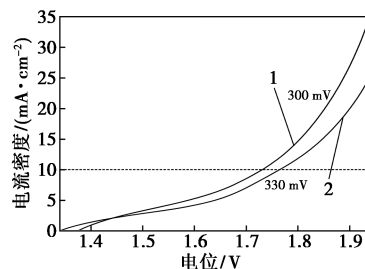
样品	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径/ nm	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
CeO <sub>x</sub> -LaCoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.175	20.918	0.001
Ce-Ps-LaCoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.998	18.828	0.002

提供更多的活性位点,从而使反应更快地进行。

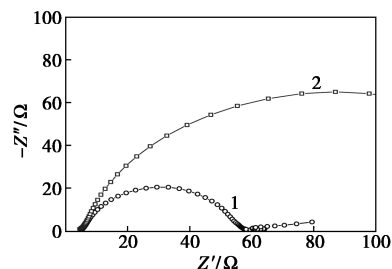
从图 3 中可以看出,2 种催化剂的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线均为 IV 型和 H3 型滞后曲线,表明 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有相同的介孔结构<sup>[16]</sup>。Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的孔径明显大于 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,说明 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有更多的活性位点。其次,样品最可积孔径主要集中在 1.94 nm 左右,这是由于复合材料的 p-n 异质结的存在。

### 3.2 电化学性能测试

为评估不同溶液下制备的催化剂的电化学性能,分别以 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为工作电极,在电化学工作站内进行析氧过电位(LSV)和电化学阻抗(EIS)测试,如图 4 所示。



(a) 催化剂电化学析氧极化曲线



(b) 催化剂的电阻抗曲线

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

图 4 2 种不同环境合成的催化剂电化学性能分析

从图 4(a)中可以看出,1 mol/L NaOH 碱性溶液中测得的 LSV 曲线中,催化剂 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup> 时展现出较低的过电位(300 mV),明显高于 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的析氧过电位(330 mV)。而催化剂析氧电位和催化活性密切相关,在一定的电流密度下,过电位越低,催

化性能越高, 较低的电位具有较高的析氧催化性能<sup>[17]</sup>, 所以在磷酸盐缓冲溶液中电沉积得到的 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比在纯水中制备的 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有更优良的析氧催化性能。且 CeO<sub>2</sub> 具有良好的抗腐蚀能力, CeO<sub>x</sub> 与 P 结合形成异质结能有效保护催化剂不被电解液侵蚀, 从而使 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 展现出优异的催化活性和良好的稳定性<sup>[18]</sup>。

催化剂的电阻可以直观地用图的半圆直径表示, 半圆直径越小, 表明电荷转移电阻越低<sup>[19]</sup>。从图 4(b) 中可以看出, 催化剂 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的半圆直径明显比 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 小, 说明 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表现出较小的电阻, 且 Ce-Ps 与 LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 接触性良好。

### 3.3 三维荧光光谱分析

三维荧光光谱图常用于腐殖质中  $\pi-\pi^*$  共轭双键的芳香类化合物的分析<sup>[20]</sup>, Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 臭氧催化降解废水的三维荧光光谱图如图 5 所示。

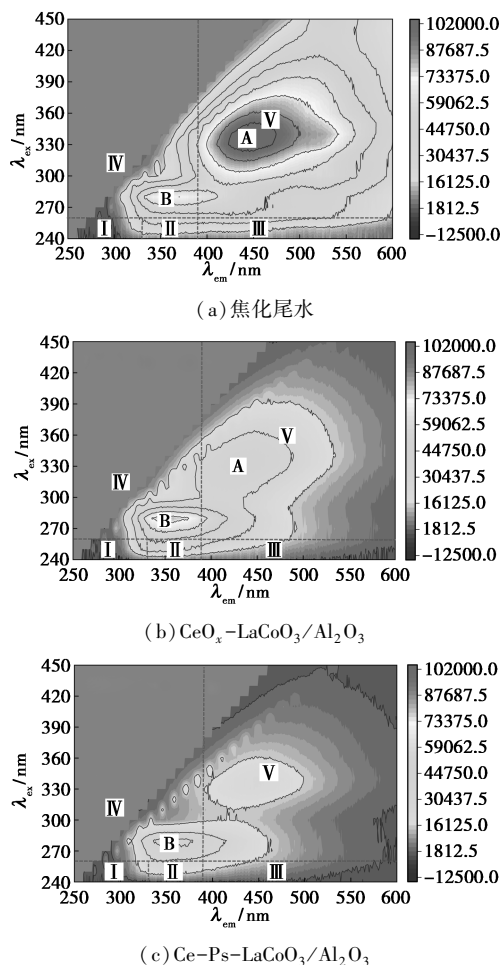


图 5 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 臭氧催化降解废水的三维荧光光谱图

由图 5 可以看出, 焦化尾水降解出水的三维荧光光谱图中存在 2 个明显的荧光峰(峰 A 和峰 B)。荧光峰 A 的区域位于  $E_x/E_m = 250 \sim 450 \text{ nm}/380 \sim 600 \text{ nm}$ , 即类腐殖酸, 是腐殖质中一类最难降解的物质, 分子质量大、稳定性强且腐化程度很高; 荧光峰 B 的区域位于  $E_x/E_m = 250 \sim 450 \text{ nm}/250 \sim 380 \text{ nm}$ , 即类微生物代谢副产物<sup>[20]</sup>。在经过 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化氧化下, 峰 A 基本消失, 因为 Ce 离子可以作为反应的活性位点, 使得催化剂活性得到提高, 且高的氧化还原和储氧能力有利于催化臭氧氧化, 可以有效降解废水中最难降解的类腐殖质酸有机物<sup>[21]</sup>。而废水中也有大量氯化物存在, 会大大降低臭氧氧化的效率, 在催化剂中加入磷酸盐离子可以消除氯化物的抑制作用, 提高催化剂的催化活性<sup>[13]</sup>, 所以在 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化作用下, 焦化尾水中 A、B 峰完全消失, 即 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化效果明显强于 CeO<sub>x</sub>-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这与图 3 的分析结果一致。

### 3.4 复合催化剂的效能

为比较 Ce-Ps-LaCoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>x</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> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在同等条件下对废水的降解, 在同等条件下, 常温, 废水 pH 为 7.16, 均取 1 L 的废水和 1 g 的催化剂, 催化剂的加入质量浓度均为 1.0 g/L, 得到的 COD 降解情况如图 6 所示。

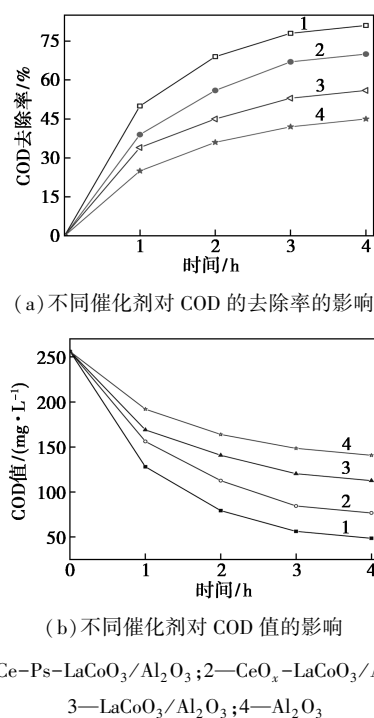


图 6 不同催化剂臭氧催化降解废水的效果

从图 6 中可以看出, 4 h 后 COD 的降解率达到

极值,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 COD 去除率为 45%,  $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 COD 去除率为 56%,  $\text{CeO}_x\text{-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 COD 去除率为 70%, 而  $\text{Ce-Ps-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 COD 去除率最高, 为 81%, 比  $\text{CeO}_x\text{-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  高出 11%, 这在焦化尾水的处理中降解效果比较明显, 说明在 pH 为中性的磷酸盐缓冲溶液中由电沉积制备得到的  $\text{Ce-Ps-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  比纯水电沉积法制得的  $\text{CeO}_x\text{-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、溶胶-凝胶法制得的  $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  和单独  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有更多的氧空穴, 从而促进  $\text{HO}\cdot$  的生成, 展示出更强的氧化能力。同时, Ce 在氧化反应中能在三价与四价中进行转换, 可使晶格形成氧空穴, 从而促进氧气的储存和释放<sup>[10]</sup>, 大幅度提高  $\text{Ce-Ps-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  臭氧催化氧化的降解效率。故  $\text{Ce-Ps-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的降解效果最佳。

### 3.5 催化剂投加量对降解性能的影响

$\text{Ce-Ps-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_x\text{-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  臭氧催化剂投加量与 COD 去除率的关系如表 2 所示。

表 2 不同催化剂投加质量浓度对 COD 去除率的影响

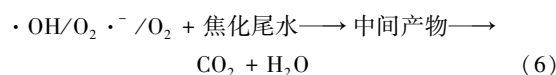
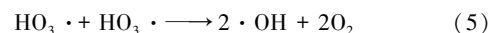
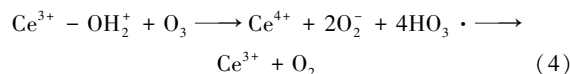
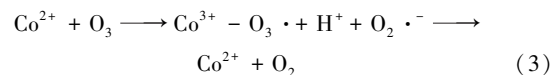
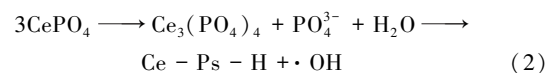
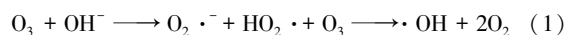
投药质量浓度/ ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\text{CeO}_x\text{-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 去除率/%	$\text{Ce-Ps-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 去除率/%
0.25	57.9	70.8
0.50	63.6	75.6
1.00	70.0	81.0
1.25	65.5	78.6
1.50	60.4	73.4

从表 2 中可以看出, 随着催化剂投加质量浓度的增加, COD 去除率呈先升后降的趋势。这是由于刚开始随着催化剂投加量的增加, 溶解臭氧会被分解产生更多的活性氧(ROS), 如  $\cdot\text{OH}$  用来降解焦化尾水中的有机物, 但当催化剂投加量达到饱和时, 过量的催化剂将会限制臭氧从气相到液相的传质速率, 使得 COD 去除率下降<sup>[16]</sup>。因此, 臭氧催化剂的最佳投药质量浓度为 1.0 g/L。

### 3.6 催化机理分析

$\cdot\text{OH}$  能与有机物有效反应促进 COD 的去除<sup>[10]</sup>。而在电沉积下制备的催化剂不仅含有  $\text{CeO}_x$ , 还含有少量的磷酸铈盐(Ce-Ps), 其负载在  $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  表面为  $\text{O}_3$  的吸附和活化提供了必需的活性位点。Co 和 Ce 可以作为电子向臭氧转移的催化活性位点, 而 P 以磷酸根离子的形式存在, 能促进  $\text{PO}_4^{3-}\text{-H}$  键的形成以及  $\cdot\text{OH}$  的生成。反应机理

如下:



## 4 结论

电沉积法制备的  $\text{Ce-Ps-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  降解焦化尾水的效果明显, 且结合纯水中制备的  $\text{CeO}_x\text{-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  对比分析, 得出以下结论:

(1) 通过对  $\text{Ce-Ps-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_x\text{-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂进行 SEM、XRD、BET、电化学分析和三维荧光测试分析, 得出在中性缓冲溶液下电沉积得到的催化剂  $\text{Ce-Ps-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  的催化性能更好。

(2) 在臭氧催化下, 缓冲溶液中得到的  $\text{Ce-Ps-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂表现出优异的催化活性, 臭氧催化 4 h 且投药质量浓度为 1.0 g/L 下,  $\text{Ce-Ps-LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化降解焦化尾水的 COD 去除率达到 81%。

## 参考文献

- [1] 李泽乙, 廖常盛, 柴云, 等. 焦化废水生化尾水特征及其深度处理技术进展[J]. 工业水处理, 2024, 44(3): 10-23.
- [2] Wang J, Chen H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective [J]. The Science of the Total Environment, 2020, 704(20): 135249.1-135249.17.
- [3] Issaka E, Amu-Darko J N, Yakubu S, et al. Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants a review [J]. Chemosphere, 2022, 289: 133208.
- [4] Wu Z, Zhang G, Zhang R, et al. Insights into mechanism of catalytic ozonation over practicable mesoporous  $\text{Mn-CeO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(6): 1943-1953.
- [5] Jiang H, Zhang R, Hao J, et al. Design, preparation, characterization, and application of  $\text{Mn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts in ozonation to achieve simultaneous organic carbon and nitrogen removal in pyridine wastewater [J]. Sci Total Environ, 2021, 774: 145189.
- [6] Xu L, He Z, Wei X, et al. Facile-prepared Fe/Mn co-doped biochar is an efficient catalyst for mediating the degradation of aqueous ibuprofen via catalytic ozonation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 142028.

(下转第 158 页)

负面影响小。研究证明湿污泥/玉米秸秆共气化是一项可同时实现污泥/玉米秸秆资源化利用、高效气体制氢和节能减排等多重目标的制氢技术。

### 3 结论

(1) 污泥/玉米秸秆掺混样的热解过程与污泥、秸秆单独热解类似,可分为水分析出、挥发分析出和残余物缓慢分解 3 个阶段。不同掺混质量比样品(0%、20%、40%、60%、80%和 100%) 在挥发分析出阶段的热失重率分别为 28.78%、55.74%、41.82%、31.62%、21.27%、58.75%。

(2) 在湿污泥与玉米秸秆掺混质量比为 4:6, 污泥/秸秆共气化制氢效果最佳,产氢率和总产气量分别达到 49.56%、0.61 L/g, 合成气中 H<sub>2</sub> 和 CO 的体积分数分别为 49.56%和 27.42%。

(3) 污泥/秸秆(掺混质量比 4:6) 共气化技术可实现负碳排放,其碳减排量为 1 812.17 kg CO<sub>2</sub>/(t 原料),而应用最为广泛的污泥填埋和秸秆肥料化方式产生的碳排放量为 2 380 kg CO<sub>2</sub>/(t 原料),表明在消耗相同原料的条件下,污泥/秸秆共气化的碳减排潜力巨大,对环境负面影响小。

### 参考文献

[1] Dai Quxiu, Ma Liping, Ren Nanqi, *et al.* Research on the variations of organics and heavy metals in municipal sludge with additive

(上接第 152 页)

[7] Montini T, Melchionna M, Monai M, *et al.* Fundamentals and catalytic applications of CeO<sub>2</sub>-based materials [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(10):5987-6041.

[8] Fan, Huan Jung, Wang, *et al.* Landfill leachate treatment with Mn and Ce oxides impregnated GAC-ozone treatment process [J]. *Colloids and Surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 482:536-543.

[9] Ansari A A, Adil S F, Alam M, *et al.* Catalytic performance of the Ce-doped LaCoO<sub>3</sub> perovskite nanoparticles [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1):15012.

[10] Chen Fengtao, Yan Haitao, Wang Junjie. High-efficient catalytic ozonation for degradation of nitrobenzene in water with Ce-doped LaCoO<sub>3</sub> catalyst [J]. *Chemical Routes to Materials*, 2024, 59:3406-3420.

[11] 李岗归, 黄丹阳, 赵小龙, 等. 电化学沉积法制备 ZnO 厚膜工艺研究 [J]. *人工晶体学报*, 2024, 53(6):1069-1077.

[12] Phuoc Hoang Ho, Matteo Ambrosetti, Gianpiero Groppi, *et al.* Electrodeposition of CeO<sub>2</sub> and Pd-CeO<sub>2</sub> on small pore size metallic foams: Selection of deposition parameters [J]. *Catalysis Today*, 2019, 334:37-47.

[13] Lilla Fijlek, Lukasz Wolski. Bifunctional CePO<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> nanocomposite as a promising heterogeneous catalyst for the enhancement of the

acetic acid and modified phosphogypsum [J]. *Water Research*, 2019, 155:42-55.

[2] Sudharsan Varma V, Shubam Nashine, Chivukula V Sastri, *et al.* Kalamdhad. Influence of carbide sludge on microbial diversity and degradation of lignocellulose during in-vessel composting of agricultural waste [J]. *Ecological Engineering*, 2017, 101:155-161.

[3] Hu Mian, Gao Lan, Chen Zhihua. Syngas production by catalytic in-situ steam co-gasification of wet sewage sludge and pine sawdust [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 111:409-416.

[4] 谢淘, 汪诚文. 污水处理厂温室气体排放评估 [J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2012, 52(4):473-477.

[5] 张齐生, 马中青, 周建斌. 生物质气化技术的再认识 [J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2013, 37(1):1-10.

[6] 马涛, 孙佰清, 郭海风, 等. 我国中长期经济发展中氢能消费量及 CO<sub>2</sub> 减排效果估算 [J]. *太阳能学报*, 2010, 31(11):1521-1526.

[7] 谭洪, 王树荣, 骆仲决, 等. 生物质三组分热裂解行为的对比研究 [J]. *燃料化学学报*, 2006, (1):61-65.

[8] 王莹. 基于秸秆自然腐解基准线的秸秆热解气化工程生态价值量估算方法研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2021.

[9] 刘臻, 次东辉, 方薪晖, 等. 基于含碳废弃物与煤共气化的碳循环概念及碳减排潜力分析 [J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(2):130-136.

[10] 李知兵, 李慧莉, 刘煜, 等. 污水处理系统碳排放预测方法 [J]. *四川环境*, 2023, 42(3):340-349.

[11] 霍丽丽, 姚宗路, 赵立欣, 等. 秸秆综合利用减排固碳贡献与潜力研究 [J]. *农业机械学报*, 2022, 53(1):349-359.

[12] 夏杨, 刘晓静, 张云富, 等. 剩余污泥处置技术现状与展望 [J]. *中国资源综合利用*, 2023, 41(3):92-97. ■

ozonation recovery effect in the presence of chloride ions [J]. *Scientific Reports*, 2022, 12:9043.

[14] 张娜, 黄妍, 张俊丰, 等. 负载型 LaCoO<sub>3</sub>/MO<sub>2</sub> 催化氧化甲苯与 NO 的性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(7):868-876.

[15] 孙伟, 崔丽凤. Ce-Cu 协同作用对 Ce-CB/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化甲醛乙炔化性能的影响 [J]. *现代化工*, 2024, 44(8):152-157, 162.

[16] Tang Xi, Zhang Yifei, Li Weiqi, *et al.* Mechanism and toxicity evaluation of catalytic ozonation over Cu/Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system aiming at degradation of humic acid in real wastewater [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11:8748.

[17] 李小丽, 李朋喜, 姜越, 等. 镍铁基高效碱性析氧电催化剂的研究进展 [J]. *电镀与精饰*, 2023, 45(6):60-66.

[18] 邱文婕, 胡珍, 周其洪, 等. 稀土氧化铈增强的钴基电催化材料及其性能 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(2):804-815.

[19] 查蕾. BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/rGO 和 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Co-Pi 光阳极的构建及其光电化学水分解性能研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2024.

[20] 张泽玺. 复合电场耦合微生物协同处理中药提取废水的实验研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2022.

[21] Fu Jie, Liu Ning, Mei Lefu, *et al.* Synthesis of Ce-doped Mn<sub>3</sub>Gd<sub>7-x</sub>Ce<sub>x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>1.5</sub> for the enhanced catalytic ozonation of tetracycline [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9:18734. ■