

# 湿式催化氧化染料废水催化剂制备研究

尹 敏, 谷晋川\*, 樊志金, 赵 巍

(西华大学, 四川 成都 610039)

**摘要:**以锂硅粉为载体,硝酸铁为活性组分,模拟染料废水酸性红 88 为研究对象,开展湿式催化氧化催化剂制备研究。催化剂最佳制备条件为:浸渍时间为 2 h,焙烧温度为 400℃,焙烧时间为 180 min,在此条件下制备的催化剂对 AR88 模拟废水的去除率达到 95%。对制备的催化剂进行 BET 分析发现,催化剂的催化活性与比表面积和材料吸附特性有关,为使催化剂表面金属氧化物的热分解完全并形成成熟的晶体,在催化剂的制备过程中应该选择合适的焙烧温度、焙烧时间。

**关键词:**催化剂;酸性红 88;BET;比表面积

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0076-03

## Preparation of catalysts for dye wastewater treatment by CWAO

YIN Min, GU Jin-chuan\*, FAN Zhi-jing, ZHAO Wei

(Xihua University, Chendu 610039, China)

**Abstract:** The catalysts for dye wastewater treatment are prepared via CWAO by using lithium silicon powder as carrier, iron nitrate solution as the active ingredient solution and acid red (AR88) as the dye. The optimal preparation conditions are shown as follows: immersed for 2 hours and roasted at 400℃ for 180 minutes. The removal rate of the AR88 simulated wastewater can reach 95% by using the catalyst obtained under the optimal conditions. The BET results indicate that the catalytic activity is related to specific surface area and material adsorption characteristics. In order to make the complete thermal decomposition of the metal oxides and form the mature crystal, the appropriate roast temperature and time are necessary in the preparation of the catalyst.

**Key words:** catalyst; acid red 88; BET; specific surface area

湿式催化氧化(CWAO)技术是 20 世纪 70 年代在湿式氧化(WAO)技术的基础上发展起来的一种能有效处理高浓度、高毒性和难生物降解有机废水的方法<sup>[1]</sup>。催化剂、氧化剂的加入特别是催化剂的加入降低了反应活化能,缩短了反应时间,并取得较好的效果<sup>[2-3]</sup>。袁芳等<sup>[4]</sup>采用催化湿式氧化技术处理高浓度染料废水取得了比较满意的效果。然而,在催化湿式氧化法中催化剂是最重要的部分<sup>[5]</sup>,合适的催化剂对提高废水处理效率起着举足轻重的作用。笔者在已有的研究基础之上(对载体、活性组分种类及浓度、浸渍温度进行选择后)以双氧水为氧化剂,对湿式催化氧化催化剂制备中的浸渍时间和焙烧条件进行探索。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

实验试剂:锂硅粉;30% 双氧水;硝酸铁以及涉及的其他试剂,均为分析纯;酸性红 88 (AR88),分子式为  $C_{20}H_{13}N_2NaO_4S$ 。

实验仪器:气浴恒温振荡器;TU-1901 紫外分光光度计;电热恒温鼓风干燥箱;SZ-93 自动双重纯水蒸馏器;SX2-5-12 意丰电炉等。

### 1.2 实验方法

催化剂采用浸渍法制备,制备的过程主要包括载体的预处理、浸渍、干燥、焙烧等。

**预处理:**取一定量的载体于蒸馏水中浸泡 2 h,洗至 pH 无变化并烘干备用。

**催化剂的制备:**取一定量经预处理后的载体于相应浓度的金属盐溶液中(硝酸铁、硝酸铜)浸泡,洗净后于 105℃ 下烘干;再在电炉中一定温度下进行焙烧即得实验用催化剂。

催化剂的制备是在已有的研究基础之上(对载体、活性组分、浸渍温度进行优选之后),研究浸渍时间、焙烧温度、焙烧时间 3 个因素对催化剂催化活性的影响。

### 1.3 分析方法

将制备的催化剂用于湿式催化氧化染料废水酸性红 88 (AR88) 的研究,以 AR88 的去除率为评价指

收稿日期:2015-04-28

基金项目:教育部“春晖计划”项目(Z2011099);四川省教育厅项目(11ZA008);西华大学研究生创新基金项目(ycyj2015172)

作者简介:尹敏(1991-),女,硕士生,研究方向为水处理理论与技术,805157066@qq.com;谷晋川(1964-),男,博士,教授,研究方向为环境污染治理技术,通讯联系人,gu6471@163.com。

标对催化剂催化性能进行评价,并以此作为催化剂制备的优选条件进行催化剂的制备。

对 AR88 溶液进行全波段扫描,测得 AR88 溶液的最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  为 503 nm。根据郎伯-比尔定律,AR88 溶液的浓度可用紫外可见分光光度计测量的吸光度表示,降解率的计算式为:

$$W = [(A_1 - A_2)/A_1] \times 100\%$$

式中: $A_1$  为处理前 AR88 溶液的吸光度; $A_2$  为处理后 AR88 溶液的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浸渍时间对催化剂催化性能的影响

不同浸渍时间制备的 6 种催化剂如表 1 所示。催化剂制备时均以锂硅粉为载体,硝酸铁为活性组分,焙烧温度为 400℃,焙烧时间为 120 min。AR88 去除率与浸渍时间的关系如图 1 所示。

表 1 催化剂制备方法

催化剂编号	浸渍处理	
	浸渍温度/℃	浸渍时间/h
1	40	0
2	40	2
3	40	3
4	40	4
5	40	5
6	40	6

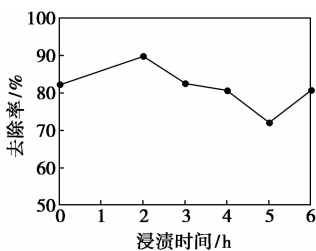


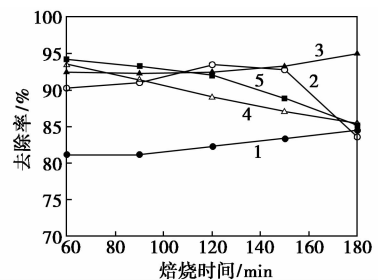
图 1 浸渍时间对催化性能的影响

由图 2 可以看出,当浸渍时间 < 2 h 时,催化剂对 AR88 的去除率随浸渍时间的增加而增大;当浸渍时间 > 2 h 时,去除率反而随着浸渍时间的增加而出现降低的趋势;直到浸渍时间大于 5 h 这种降低的趋势才发生改变,去除率随浸渍时间的增加而增大。这是由于作为催化剂载体的锂硅粉本身具有强吸附能力<sup>[6]</sup>,在与活性组分溶液接触的过程中溶剂硝酸铁在表面张力的作用下吸附到载体表面进而渗入到载体内部<sup>[7]</sup>,在后期焙烧时形成金属氧化物的结晶体影响了催化剂的催化活性。2 号催化剂较

1 号催化剂活性有了较大的提升,原因是:①载体与液相硝酸盐接触,部分在预处理阶段未处理完全的杂质被去除;②活性组分从无到有,活性组分的存在增强了催化剂的催化活性。增加浸渍时间(2 ~ 5 h),去除率反而呈现降低的趋势,原因是在短时间内大量的溶剂被吸附到锂硅粉的表面,随着浸渍时间的增加,吸附量逐渐增加,但是由于吸附剂在催化剂表面不能很快地渗入到内部,在表面发生积聚,一方面影响了载体对吸附剂的进一步吸附,另一方面堵塞了载体的部分孔隙,减小了后期制备催化剂的有效面积,造成催化活性降低。在震荡的条件下进一步增加浸渍时间( $t > 5$  h),促进了活性组分渗入载体内部并向着更加均匀的分布方式发展,此时催化剂催化活性开始增加。说明在浸渍短时间内活性组分的量对催化活性是更为有效的影响因素,而在长时间的浸渍条件下,活性组分在催化剂表面的均匀分布与活性组分的量相比,是更为有效的影响因素。

### 2.2 焙烧条件对催化剂催化性能的影响

按照上述已探究的条件进行金属盐的负载后对其进行焙烧,焙烧一方面能促进金属盐的氧化分解,另一方面能够提高催化剂的机械强度。焙烧时主要考虑焙烧温度和焙烧时间 2 个变量。分别在 200、300、400、500、600℃ 下焙烧 60、90、120、150、180 min 制备 25 种催化剂。将制备的催化剂用来处理酸性红 88 废水,结果如图 2 所示。



1—200℃; 2—300℃; 3—400℃; 4—500℃; 5—600℃

图 2 焙烧条件对催化性能的影响

由图 2 可知,焙烧温度和焙烧时间对催化剂的催化性能均有较大的影响。

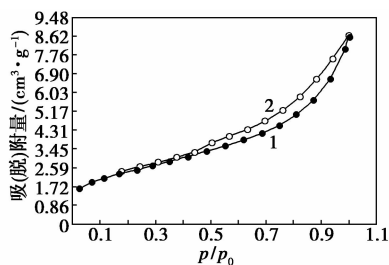
(1) 当焙烧时间一定时,催化活性随焙烧温度的变化而变化。焙烧时间较短(60 ~ 90 min),催化活性随着焙烧温度的升高而增加;增加焙烧时间(120 ~ 180 min),催化活性在一定温度范围内(200 ~ 400℃)随着焙烧温度的升高而增加,继续升高焙烧温度(500 ~ 600℃),活性出现下降趋势。这

主要是因为焙烧时间过短,金属氧化物的热分解不够完全,形成的晶体不够成熟,此时增加焙烧时间有利于提高催化剂的催化性能。而同时增加焙烧时间和焙烧温度又使得催化剂的表面发生烧结而导致催化剂的表面积下降,最终降低了催化剂的催化性能。

(2)当焙烧温度一定时,催化活性随焙烧时间的变化而变化。在一定温度范围内催化活性随着焙烧时间的增长而升高,升高焙烧温度至 500℃ 及以上,催化剂反而在最短的焙烧时间里发挥出了最大的活性。这是由于催化剂经一定温度焙烧能够形成具有一定粒度、比表面积和晶形的孔隙结构<sup>[8]</sup>,提高了其机械强度。但温度过高,催化剂又会发生烧结现象,反而使得催化剂的催化性能有所降低。

### 2.3 催化剂的 BET 分析

为进一步研究焙烧对催化剂表面形态的影响,采用 BET 对催化剂进行比表面积分析,液氮作为吸附质,氮气吸脱附曲线如图 3 所示,BET 测试结果如表 2 所示。



1—吸附曲线;2—脱附曲线

图 3 催化剂的氮气吸脱附等温线

表 2 催化剂的比表面积

催化剂 编号	焙烧		比表面积(N <sub>2</sub> )/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔 径/nm
	焙烧温度/℃	焙烧时间/min		
1	300	60	7.293	8.111
2	300	90	7.307	8.436
3	300	150	4.384	9.202
4	400	180	14.391	6.210
5	600	60	7.516	7.375

注:以上催化剂所用载体、活性组分种类及浓度、浸渍温度、浸渍时间均相同。

根据物理吸附上对等温线的分类<sup>[8]</sup>,将催化剂的氮气吸脱附等温曲线归纳为 IV 类曲线,根据曲线可推测催化剂为介孔与大孔物质。由图 3 可知,在  $p/p_0 = 0.1$  附近曲线有一个向上的凸点称为拐点,表示催化剂单分子吸附层的完成<sup>[8]</sup>;在  $p/p_0$  ( $p/p_0 > 0.4$ ) 较高的曲线区域吸脱附曲线不重合,并且存在

明显的滞后环(脱附量高于吸附量,两曲线形成闭合环),这主要是由于产生了毛细管凝聚而引起的。滞后环的形状与催化剂的孔结构、孔的网络性质相关<sup>[8]</sup>,根据 de Boer 对滞后环的分类<sup>[9]</sup>,结合实际吸脱附曲线可以推测产生这种滞后环主要是在两端开口的楔形孔中。

由表 2 可知:①催化剂的比表面积随着焙烧温度和焙烧时间的变化而变化。②当焙烧温度一定时(300℃),增加焙烧时间(焙烧时间为 60、90、150 min),催化剂的比表面积也随着增加,且催化剂对酸性红 88 的去除率也随着焙烧时间的增加呈现出增长的趋势。③在焙烧时间一定时(60 min),不同焙烧温度下(300、600℃)的比表面积不同,在短时间焙烧下,增加焙烧温度有助于增加催化剂的比表面积。④催化剂编号为 4 号的催化剂比表面积最大,与此对应的催化剂对废水的去除率也最大,同时此催化剂的平均孔径较其他催化剂要小,说明催化剂的催化作用不仅与催化剂的比表面积有关,还与催化剂的孔结构有关,催化活性由多方面条件共同决定。

BET 等温吸附方程为:

$$p/[V(p_0 - p)] =$$

$$1/(V_m \times C) + [(C - 1)/(V_m \times C)] \times (p/p_0)$$

式中: $V$  为单位质量样品表面氮气吸附量; $V_m$  为单位质量样品表面单分子层氮气饱和吸附量; $p_0$  为在液氮温度下氮气的饱和蒸气压; $p$  为氮气分压; $C$  为与材料吸附特性相关的常数。

根据实验数据,在  $p/p_0 = 0.05 \sim 0.35$  范围内,以  $p/p_0$  为横坐标,以  $p/[V \times (p_0 - p)]$  为纵坐标作图,得到该直线的斜率和截距,由此计算出  $V_m$  和  $C$ ,并根据公式  $C = [\exp(E_1 - E_L)/RT]$  计算出净吸附热,具体数据如表 3 所示。

表 3 BET 比表面曲线相关参数

催化剂 编号	斜率	截距	$R^2$	$C$	净吸附热/ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
1	0.593	0.00462	0.99998	129.327	3.11
2	0.592	0.00422	0.99997	141.279	3.17
3	0.981	0.01363	0.99999	72.942	2.75
4	1.104	0.02326	0.99998	48.449	2.42
5	0.573	0.00747	0.99993	77.647	2.79

由表 3 可知, $R^2$  均接近于 1,说明该吸附等温线符合 BET 方程。 $C$  是与材料吸附特性相关的常数,  
(下转第 80 页)

责任公司生产;硫酸、高锰酸钾、硝酸钾,国药集团化学试剂有限公司生产;丙酮、盐酸,烟台三和化学试剂有限公司生产;以上试剂和材料均为分析纯。

### 1.2 氧化石墨烯的制备

根据经典 Hummers 法,结合傅玲等<sup>[11]</sup>改良方法制备氧化石墨。将 2 g 石墨粉和 1 g  $\text{KNO}_3$  加入到装有 46 mL 浓硫酸的圆底烧瓶中,剧烈搅拌 2 h,缓慢加入 6 g 高锰酸钾,30 min 之内加完,整个过程冰浴保持温度低于 15℃。然后将烧瓶放到 35℃ 温水中继续搅拌 30 min。最后控制水浴温度在 98℃ 搅拌 30 min,搅拌过程中缓慢加入 100 mL 去离子水。搅拌结束后加入适量 5% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  直至颜色变为金黄色。用 5% 的盐酸溶液和去离子水充分洗涤直至滤液中无  $\text{SO}_4^{2-}$ 。在 60℃ 的烘箱中干燥,研磨并置于干燥处保存备用。称取 150 mg 氧化石墨,加入 60 mL 去离子水,超声 1.5 h 得到 GO 水溶液。

### 1.3 阳极制备

制作 4 个尺寸为 3 cm × 3 cm 的碳毡电极。将上述电极放在丙酮溶液中超声 30 min,用去离子水清洗,放在 60℃ 干燥箱中干燥。

取 20 mL GO 溶液加入 14 mg HNQ 超声 45 min 得到 GO/HNQ 复合材料。将处理过的碳毡充分浸

入 GO/HNQ 复合材料、GO 溶液、4 mmol/L 的 HNQ 溶液里,然后放入烘箱烘干,重复 3 次。空白电极作对比电极。

### 1.4 海底微生物燃料电池的构建

海底微生物燃料电池结构组装如图 1 所示。有机玻璃槽从中间隔开,左侧装有海泥,其余部分装满海水;4 个阳极插入左侧海泥里,阴极放在右侧海水里,4 个阳极共用此阴极。

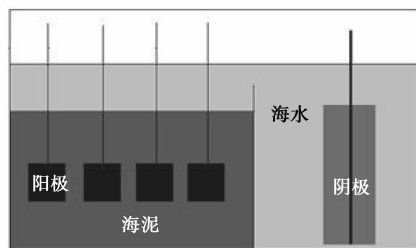


图 1 BMFC 构造图

### 1.5 材料表征及电化学测试

UV-Vis 分析采用日本日立生产的 U-3900/3900H 型紫外分光光度计,以水为分散剂,测量范围为 200 ~ 500 nm。透射电镜分析采用日本 JEOL 公司生产的 JEM-2100 高分辨透射电子显微镜,试样在无水乙醇中超声 30 min,滴在铜网上制样。接触

(上接第 78 页)

$C$  越大吸附热就越大,对应的吸附剂与吸附质之间的相互作用就越大<sup>[8]</sup>。要使催化剂保持高的催化活性,从吸附热角度上来讲,催化剂应具有合适的吸附热,即吸附热既不能太大,也不能太小。这也是实际催化活性高的催化剂 4 对应的  $C$  值并不是最大的原因。

综合以上分析,比表面积、常数  $C$  以及孔径分布共同影响催化剂的材料特性、孔结构和孔的网络性质,进而影响催化剂的催化活性。

## 3 结论

(1) 浸渍时间对催化剂催化活性影响较大,活性组分渗入载体内部并在载体表面均匀分布有利于提高催化剂的催化活性。

(2) 对催化剂进行焙烧能够提高其催化活性,在浸渍 2 h 后,焙烧条件控制在 400℃、180 min,在本实验体系中催化活性最高,对酸性红 88 的去除率达到 95%。

(3) 对催化剂进行 BET 分析发现:焙烧有利于提高催化剂的比表面积,改善催化剂的空隙结构和孔的网络性质。

## 参考文献

- [1] 温东辉,祝万鹏. 高浓度难降解有机废水的催化氧化技术发展[J]. 环境科学,1993,15(5):88-91.
- [2] 谭亚军. 废水处理催化湿式氧化法及其催化剂的研究进展[J]. 环境工程,1999,17(8):14-17.
- [3] 蔡建国,李爱民,张全兴. 湿式催化氧化技术的研究进展[J]. 河北大学学报:自然科学版,2004,24(3):326-331.
- [4] 袁芳,董俊明,胡献舟. 过氧化氢湿式催化氧化技术处理高浓度染料废水的研究[J]. 安全与环境化工之友,2006,(8):4-5.
- [5] 王锐,尹华强,李建军,等. 湿式催化氧化催化剂及其活性组分流失控制的研究[J]. 四川化工,2011,6(14):8-11.
- [6] 林伟兰. 锂硅粉吸附除磷及稀土改性性能研究[D]. 成都:西华大学,2014.
- [7] 洪小松. 催化湿式氧化法催化剂制备及处理染料废水的研究[D]. 南昌:南昌大学,2012.
- [8] 甄开吉,等. 催化作用基础(第三版)[M]. 北京:科学出版社,2005.
- [9] 李国希. 吸附科学[M]. 北京:化学工业出版社,2006. ■