

Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂的制备表征 及其催化活性的研究

Characterization and Catalytic Activity of
Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalyst

刘 琰, 孙德智, 李 磊

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090)

LIU Yan, SUN De-zhi, LI Lei

(School of Municipal & Environmental

Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

摘要: 采用浸渍法制备用于常温常压下催化湿式过氧化氢氧化工艺(CWPO)的负载型 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂, 采用 BET, SEM, XRD, XPS 和 XRF 对其进行了表征, 并以偶氮染料酸性橙为特征污染物, 考察了 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂的催化活性和稳定性。研究表明, Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂中的活性组分 Fe 是以 α-Fe₂O₃ 的形式存在, 且 Fe 的负载量为 1.907% (质量分数)。对于初始浓度为 500mg/L 的酸性橙模拟废水, 当 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂和 H₂O₂ 氧化剂的投加量分别为 30g/L 和 330mg/L 时, 处理 3h 时染料的脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率可分别达到 82.10%, 80.14% 和 74.2%。与传统 Fenton 试剂法相比, 以 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 为催化剂的 CWPO 工艺具有矿化程度高和催化剂易回收再用的优点。

关键词: 催化湿式过氧化氢氧化; 常温常压; Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂; 染料废水

中图分类号: X505 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)05-0019-05

Abstract: Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst was prepared by impregnation method. Brunauer-Emmett-Teller surface area analyzer (BET), scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) techniques were performed to characterize Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst. The catalytic activity of the prepared catalyst was investigated by catalytic wet peroxide oxidation process(CWPO) at room temperature and atmospheric pressure, and azo dye, C. I. acid orange 7 was selected as a model pollutant. The results showed that α-Fe₂O₃ was detected by XRD technique and the mass fraction of Fe was 1.907% in Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst. The 82.10% color removal efficiency, 80.14% COD removal efficiency and 74.2% TOC removal efficiency of 500mg/L acid orange 7 could be attained in 3h with 30g/L Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ and 330mg/L H₂O₂. Compared with the traditional Fenton system, the higher mineralization efficiency was achieved by using catalytic wet peroxide oxidation (CWPO) process when Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ was used as a catalyst. In addition, the catalysts used in CWPO process could be separated easily from solution and reused.

Key words: catalytic wet peroxide oxidation; room temperature and atmospheric pressure; Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst; dye wastewater

近年来, 采用催化湿式氧化技术(Catalytic Wet Oxidation, 简称 CWO)处理水中难降解有机污染物的研究得到了广泛关注^[1-5]。与传统的湿式氧化法(Wet Air Oxidation, 简称 WAO)相比, CWO 技术通过加入适当的催化剂来加快反应速度, 降低反应的活化能, 也降低了反应条件。但是, CWO 技术仍需在一一定的温度(高于 150℃)和压力(1~5MPa)下进行^[6]。

为了进一步降低能耗, 在 CWO 技术基础上发展了一种新技术, 即催化湿式过氧化氢氧化技术(Catalytic Wet Peroxide Oxidation, 简称 CWPO)^[7,8]。该技术采用氧化能力较强的过氧化氢替代空气作氧化剂, 使反应条件趋于温和^[9,10]。但目前为止, 关于常温常压下采用 CWPO 技术降解有机污染物的报道还较少。

用于 CWPO 工艺的催化剂可分为均相和非均相

两种,其中根据有无载体,又可将非均相催化剂分为负载型和非负载型。由于均相催化剂在使用过程中存在着回收困难,易造成二次污染的缺点,因此,目前 CWPO 工艺的研究重点是高活性、高稳定性的非均相催化剂的研制和开发。

本工作采用浸渍法制备了负载型 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并进行了表征。以偶氮染料酸性橙(C. I. acid orange 7)为目标降解物,考察了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在常温常压 CWPO 工艺中的催化活性,并传统 Fenton 法的处理效果进行了对比。

1 实验

1.1 催化剂的制备

催化剂的制备采用浸渍法,即将一定量经预处理的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 小球(粒径为 2~3mm)浸渍到 0.1mol/L 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,室温下浸渍 12h 后倒掉上层溶液,于 80℃水浴蒸发 12h,再于 110℃烘干 2h,最后在 350℃下焙烧 3h 即得负载型 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

1.2 催化剂的表征

BET 测试:催化剂的比表面积、孔容和孔径分布通过采用美国 QUANTACHOME 公司的 AUTOSORB-1 型气体吸附仪利用高纯 N_2 吸附解吸特性测得。

SEM 测试:采用 Hitachi S-4700 型扫描电镜(SEM)观察催化剂表观形貌,加速电压为 20kV,催化剂表面经过喷 Pt 处理。

XRD 测试:采用 X 射线衍射(XRD)分析催化剂晶型结构,实验仪器为日本理学电机株式会社 D/max-rB 型旋转阳极 X 射线衍射仪,Cu 阳极,石墨单色器,电压 45kV,电流 45mA,狭缝:DS 1° ,SS 1° ,RS 0.15° ,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。

XPS 测试:为了研究催化剂表面元素组成和各元素的化学态变化,采用 PHI5700 型 X 射线光电子能谱分析仪对催化剂表层进行分析,检测深度为 5~10nm。X 射线源为 Al 阳极靶, K_α 射线($h\nu=1486.60\text{eV}$),靶功率为 250W,电压为 12.5kV,采用固定通过能模式,成分分析时通过能为 187.85eV,元素化学态分析时采用的通过能为 29.35eV。X 射线辐照催化剂表面激发出光电子,由于催化剂不导电,致使电中性被破坏,产生空间荷电效应,使得谱图的峰位移向高结合能端。实验中采用污染碳外标法来校正化学位移,污染碳的 1s 标准结合能为 284.62eV。

XRF 测试:采用荷兰帕纳科公司,AXIOS pw4400 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)在 Rh 靶,4kW 功率条件

下对催化剂中各组分进行定量分析。

1.3 CWPO 与 Fenton 实验方法

CWPO 实验与 Fenton 实验均在最佳工艺条件下进行,反应温度为 25℃,反应压力为常压。

CWPO 实验在恒温水浴振荡器上进行。选择偶氮染料酸性橙为模拟污染物,化学结构见图 1,其在可见光区的最大吸收波长位于 485nm 处。向 150mL 烧杯中加入 100mL 浓度为 500mg/L 的模拟酸性橙染料废水,并加入 3g 催化剂和 330mg/L 的 H_2O_2 氧化剂。在不同的反应时间取样进行分析。

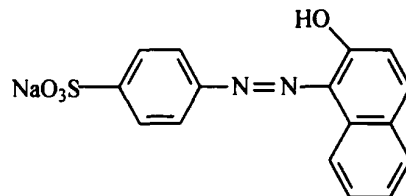


图 1 偶氮染料酸性橙的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of azo dye, acid orange 7

Fenton 实验在六联磁力搅拌器上进行。向 150mL 烧杯中加入 100mL 质量浓度为 500mg/L 的模拟酸性橙废水,并加入 3.0mg 的 Fe^{2+} 作催化剂和 330mg/L 的 H_2O_2 作氧化剂,在不同的反应时间取样进行分析。

1.4 水样分析方法

催化剂的活性以模拟染料废水的脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率为指标。采用紫外-可见分光光度计(日本岛津,UV-2550 型)测试样品的吸光度,并对不同反应时间的甲基橙溶液进行紫外-可见光谱扫描,扫描波长范围为 200~600nm。脱色率通过反应前后溶液在最大吸收波长处的吸光值得求。COD 测试采用国家标准重铬酸钾法。TOC 测试采用总有机碳测定仪(日本岛津,TOC-VCPN 型)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 BET 测试结果

分别对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行了 BET 测试,结果见表 1。

由表 1 可知,与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体相比, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积、总孔容、平均孔径均有所减小,这是由于活性组分的引入造成的。

2.1.2 SEM 照片

图 2a, b 分别为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

催化剂表面的 SEM 照片。由图 2 可见, 氧化铝表面稀疏地堆积着一些大小不同的粒子, 粒子之间的空隙就是孔的来源。而在 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂表面, 能够看到分散着的大量 Fe₂O₃ 晶粒, 但分散不够均匀,

表 1 BET 测试结果

Table 1 Results of BET measurement			
	BET surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Total pore volume/(mL·g ⁻¹)	Average pore size/nm
γ-Al ₂ O ₃	200.8	0.5221	10.40
Fe ₂ O ₃ /γ-Al ₂ O ₃	193.0	0.4933	10.22

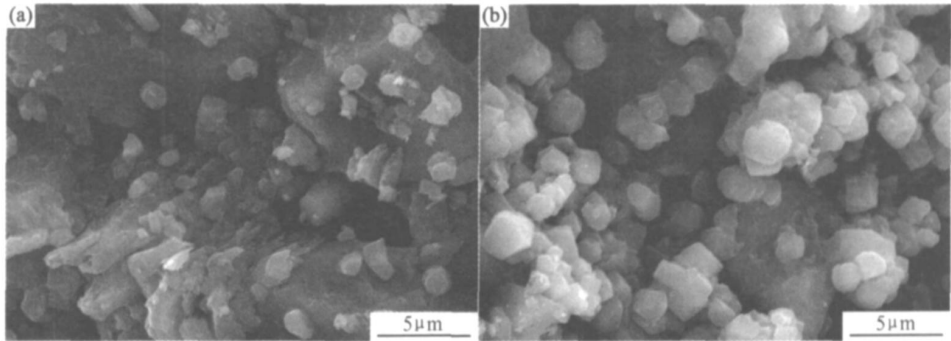


图 2 γ-Al₂O₃ 载体(a) 和 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂(b) 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of γ-Al₂O₃ carrier(a) and Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst(b)

存在着团聚现象。

2.1.3 XRD 表征结果

为了分析 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂的晶体结构, 对其进行 XRD 测试, 结果如图 3 所示。催化剂中的活性组分 Fe 主要以斜方体的 α-Fe₂O₃ 晶体形式存在, 其晶格参数为 $a = b = c = 5.423$, $\alpha = \beta = \gamma = 55.28^\circ$ 。

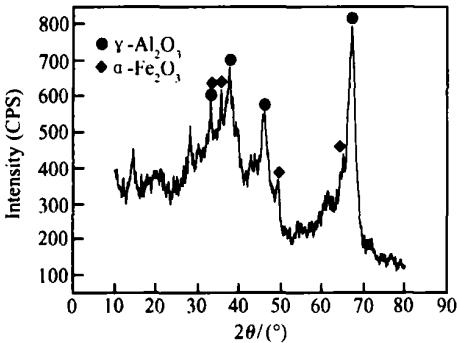


图 3 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD pattern of Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst

2.1.4 XPS 表征结果

对 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂表面进行了 XPS 测试, 如图 4 所示。

由图 4a 可以看出, 在 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂表面主要存在 Fe, O, Al 三种元素, 这与催化剂的制备工艺是一致的。同时, 催化剂的 XPS 全谱图中, 还出现了 C1s 峰, 这是样品在实验室环境中表面吸附污染碳所致。

图 4b 中, Fe 2p_{3/2} 的电子结合能位于 710.9 eV

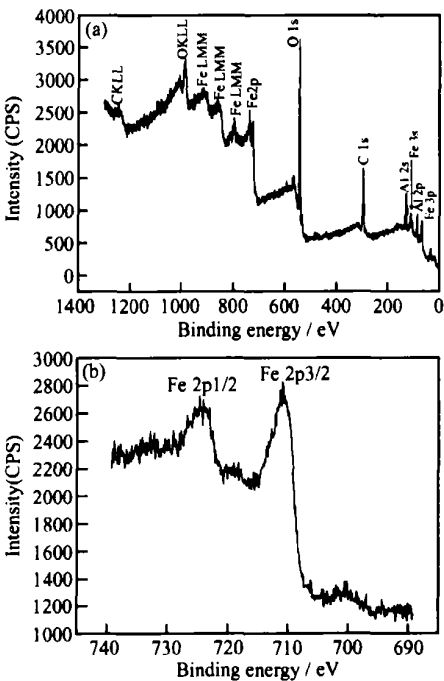


图 4 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XPS 谱图
(a) 全谱图; (b) Fe 2p 的 XPS 谱图

Fig. 4 The XPS patterns of Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst
(a) survey XPS pattern; (b) Fe 2p XPS pattern

处, Fe 2p_{1/2} 的电子结合能位于 724.0 eV 处。对照 XPS 手册和文献可知^[11,12], Fe 2p 峰对应于 Fe₂O₃。由此可知, 在 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂中, 活性组分 Fe 是以 Fe₂O₃ 的形式存在。

2.1.5 XRF 表征结果

为了确定 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中活性组分的真实负载量, 实验中采用 XRF 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂各组分的含量进行分析, 其结果列于表 2。由表 2 可知, 活性组分 Fe 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中的质

量分数为 1.907%, 与浸渍比例大致相符。

2.2 常温常压 CWPO 工艺对酸性橙模拟废水的处理效果

对于浓度为 500mg/L 的酸性橙模拟废水, 当催化剂的投加量为 30g/L, H_2O_2 的加入量为 330mg/L 时,

表 2 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中各组分的含量

Table 2 Component contents of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

Activated component	Al	O	Fe	Na	Si
Mass fraction of component / %	48.341	49.641	1.907	0.063	0.048

染料的降解情况如图 5 所示。由图 5 可知, 随处理时间的延长, 染料脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率呈上升趋势, 当处理 3h 时, 染料的脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率分别可达 82.10%, 80.14% 和 74.2%。由实验结果可知, 处理后的废水具有较高的 TOC 去除率, 说明本工作所研究的工艺对废水的矿化程度较高。

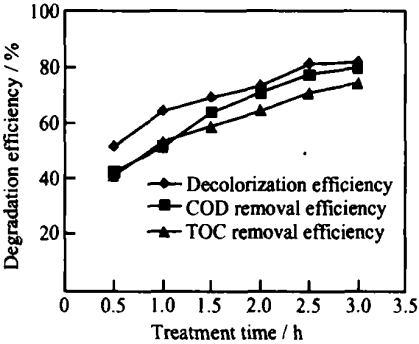


图 5 酸性橙的降解效果

Fig. 5 Degradation efficiency of acid orange 7

2.3 CWPO 工艺与传统 Fenton 试剂处理效果的对比

在常温常压条件下, 分别采用以 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂的 CWPO 工艺和传统的 Fenton 试剂法对甲基橙染料废水进行处理, 染料的脱色率和 COD 去除率分别如图 6 和图 7 所示。

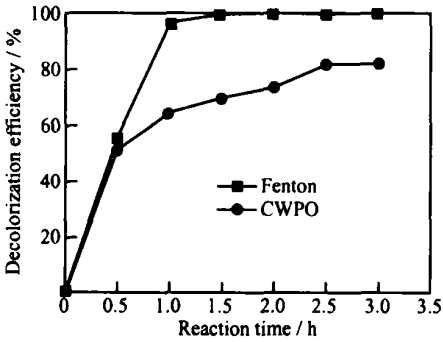


图 6 Fenton 法和 CWPO 法中染料的脱色效果

Fig. 6 Decolorization efficiency under Fenton and CWPO process

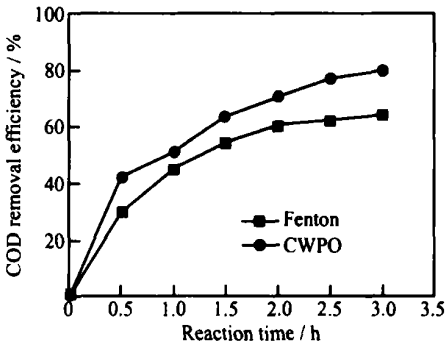


图 7 Fenton 法和 CWPO 法中染料的 COD 去除率

Fig. 7 COD removal efficiency under Fenton and CWPO process

由图 6 可知, 在 Fenton 法中, 染料的脱色率在反应 1.5h 后就接近 100%, 脱色效果远好于 CWPO 工艺中染料的脱色效果。这是因为, Fenton 体系为均相体系, 氧化剂 H_2O_2 在催化剂 Fe^{2+} 的作用下很快产生 $\text{OH}\cdot$ 来进攻染料的发色基团, 从而使染料快速脱色; 而在 CWPO 工艺中, 由于是非均相体系, 染料分子和 H_2O_2 首先要经过扩散过程达到催化剂表面, 催化剂表面的活性组分 Fe^{3+} 首先与 H_2O_2 作用产生 Fe^{2+} 和 $\text{OH}_2\cdot$, Fe^{2+} 和 $\text{OH}_2\cdot$ 再分别与 H_2O_2 作用才能产生 $\text{OH}\cdot$ [13], 因此使得染料的脱色过程比较缓慢。但是, 由图 7 可知, 在 CWPO 工艺中, 染料的 COD 去除率略高于 Fenton 试剂法中染料的 COD 去除率。这说明在 CWPO 工艺中, 染料的矿化程度比较高。对比图 6, 7 可知, 在 Fenton 法中, 染料的脱色率远高于染料的 COD 去除率。说明染料的脱色过程快于染料的矿化过程, 这与文献报道是一致的 [14]。而在 CWPO 工艺中, 染料的脱色率与 COD 去除率比较接近。说明染料的脱色过程和染料的矿化过程同步进行, 且其矿化速率要高于 Fenton 工艺的矿化速率。由此可知, 在 CWPO 工艺和 Fenton 法中, 染料的降解历程是不同的。此外, 在 CWPO 工艺中, 催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 易于回收再用。

2.4 染料废水的 UV-Vis 谱图

分别对处理前后的染料废水在紫外可见光谱区内进行全波长扫描,得到 UV-Vis 谱图如图 8 所示。由图 8 可知,酸性橙废水在可见光区的最大吸收峰位于 485nm 和 430nm 左右,分别代表酸性橙的脘式和偶氮式结构,大于 550nm 基本无吸收,紫外光区的最大吸收峰位于 230nm 和 310nm,分别归因于染料结构中的

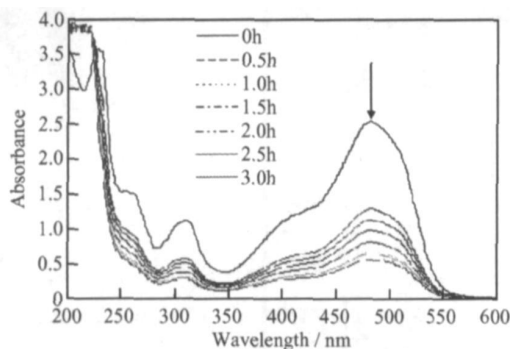


图 8 酸性橙降解的 UV-Vis 谱图

Fig. 8 UV-Vis spectra of acid orange 7 during degradation process

苯环和萘环。随着反应时间的延长,各吸收峰呈现明显的下降趋势,至反应 3h 时,230nm 和 430nm 处的吸收峰几乎完全消失,说明染料分子中的苯环和偶氮结构得到了彻底的破坏。同时,由图 8 可以看到在紫外区接近于 200nm 处有新峰出现,表明在酸性橙降解的过程中有新物质生成。具体产物有待进一步分析。

3 结论

(1) 负载型 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂的表征结果表明,该催化剂中的活性组分 Fe 是以 α-Fe₂O₃ 的形式存在,且在催化剂中的质量分数为 1.907%。

(2) Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂在常温常压 CWPO 工艺中表现出良好的催化活性和稳定性。对于浓度为 500mg/L 的酸性橙废水,当 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂和氧化剂的投加量分别为 30g/L 和 330mg/L 时,处理 3h 时染料的脱色率、COD 去除率和 TOC 去除率可分别达到 82.10%、80.14% 和 74.2%。

(3) 与传统的 Fenton 法相比, CWPO 工艺具有矿化程度高,催化剂易于回收再用的优点。

(4) 染料废水处理前后的 UV-Vis 谱图表明,染料分子的特征吸收峰呈明显下降趋势,且在降解过程中有新物质生成。

参考文献

[1] GOMES H T, FIGUEIREDO J L, FARIA J L. Catalytic wet air

oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2000, 27(4): L217- L223.

- [2] CAO S, CHEN G, HU X, et al. Catalytic wet air oxidation of wastewater containing ammonia and phenol over activated carbon supported Pt catalysts [J]. Catalysis Today, 2003, 88(1- 2): 37- 47.
- [3] HUNG C M, LOU J C, LIN C H. Removal of ammonia solutions used in catalytic wet oxidation processes [J]. Chemosphere, 2003, 52(6): 989- 995.
- [4] 杨少霞, 冯玉杰, 蔡伟民, 等. CeO₂ 对 RuO₂/γ-Al₂O₃ 催化剂湿式氧化降解苯酚性能的研究[J]. 材料工程, 2003, (11): 32- 35.
- [5] SILVA A M T, MARQUES R R N, QUINTA-FERREIRA R M. Catalysts based in cerium oxide for wet oxidation of acrylic acid in the prevention of environmental risks [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 47(4): 269- 279.
- [6] KIM S C, LEED K. Preparation of Al-Cu pillared clay catalysts for the catalytic wet oxidation of reactive dyes [J]. Catalysis Today, 2004, 97(2- 3): 153- 158.
- [7] CENTIG, PERATHONER S, TORRE T, et al. Catalytic wet oxidation with H₂O₂ of carboxylic acids on homogeneous and heterogeneous Fenton-type catalysts [J]. Catalysis Today, 2000, 55(1- 2): 61- 69.
- [8] 田进军, 叶庆国, 孔德良, 等. 湿式过氧化物氧化法处理硫化钠废碱液的动力学研究[J]. 高等化学工程学报, 2005, 19(2): 268- 272.
- [9] NEAMTU M, CATRINESCU C, KETTRUP A. Effect of dealumination of iron (III) - exchanged Y zeolites on oxidation of Reactive Yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 51(3): 149- 157.
- [10] NEAMTU M, ZAHARIA C, CATRINESCU C, et al. Fe-exchanged Y zeolite as catalyst for wet peroxide oxidation of reactive azo dye Procion Marine H-EXL [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 48(4): 287- 294.
- [11] WAGNER C D, RIGGS W M, DAVIS L E, et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Eden Prairie, MN: Perkin-Elmer Corp, Physical Electronics Division, 1979.
- [12] TAN B J, KLABUNDE K J, SHERWOOD P M A. X-ray photoelectron-spectroscopy studied of solvated metal atom dispersed catalysts- monometallic iron and bimetallic iron cobalt particles on alumina [J]. Chemistry of Materials, 1990, 2(2): 186- 191.
- [13] 何蕊, 徐科峰, 奚红霞, 等. 均相和非均相 Fenton 型催化剂催化氧化含酚废水[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2003, 31(5): 51- 55.
- [14] HSUEH C L, HUANG Y H, WANG C C, et al. Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system [J]. Chemosphere, 2005, 58(10): 1409- 1414.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 973 项目(2004CB418505)

收稿日期: 2006-02-13; 修订日期: 2006-10-27

作者简介: 刘琰(1978-), 女, 博士, 研究方向为水污染控制技术, 联系地址: 北京朝阳区安外北苑大羊坊 8 号中国环境科学研究院河口海岸研究室(100012)。