

CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂的制备及其催化臭氧化性能

张兰河^{*1} 高伟围¹ 陈子成¹ 周 靖¹ 王旭明² 张海丰¹

(¹ 东北电力大学化学工程学院, 吉林 132012)

(² 北京农业生物技术研究中心, 北京 100089)

摘要: 采用涂覆法制备了 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂。利用 X 射线衍射、N₂ 吸附-脱附和透射电镜等方法对所制备的催化剂进行了表征, 并分析了其催化臭氧化降解对苯二酚的效能。结果表明, CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷的晶相属于典型的尖晶石结构, 具有较大的比表面积、孔容和孔径, 分别达到 77 m²·g⁻¹、0.001 7 cm³·g⁻¹ 和 3.9 nm。CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化臭氧化对苯二酚的去除率高达 81.2%, COD 去除率可达 47.7%。在叔丁醇存在的条件下, 对苯二酚的去除率显著下降, 说明 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化臭氧化遵循羟基自由基机理。

关键词: 催化臭氧化; 对苯二酚; CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷; 羟基自由基

中图分类号: O614.81+2; O614.3+1; TQ426.64 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2017)06-0985-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.115

CoAl₂O₄/Ceramic Honeycomb Catalyst: Preparation and Performance on Catalytic Ozonation in Wastewater Treatment

ZHANG Lan-He^{*1} GAO Wei-Wei¹ CHEN Zi-Cheng¹ ZHOU Jing¹ WANG Xu-Ming² ZHANG Hai-Feng¹

(¹School of Chemical Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin, Jilin 132012, China)

(²Beijing Agro-Biotechnology Research Center, Beijing 100089, China)

Abstract: CoAl₂O₄/ceramic honeycomb catalyst was prepared by coated method and was characterized by X-ray diffraction, N₂ adsorption-desorption and transmission electron microscope. Catalytic ozonation of hydroquinone was conducted to evaluate its catalytic activity. The results showed that the crystal phase of CoAl₂O₄/ceramic honeycomb belonged to a typical spinel structure with a large specific surface area of 77 m²·g⁻¹, pore volume of 0.001 7 cm³·g⁻¹ and pore size of 3.9 nm. The removal efficiencies of hydroquinone and COD during ozonation of O₃-CoAl₂O₄/ceramic honeycomb were 81.2% and 47.7%, respectively. The degradation efficiency of hydroquinone decreased significantly after the addition of *tert*-butanol, and the ozonation of CoAl₂O₄/ceramic honeycomb catalyst should follow a hydroxyl radical mechanism.

Keywords: catalytic ozonation; hydroquinone; CoAl₂O₄/ceramic honeycomb; hydroxyl radical

臭氧(O₃)氧化水中有机物的方式有 O₃ 分子氧化(直接反应)和自由基氧化(间接反应)两种。但单独 O₃ 氧化能力有限, 很难使芳香族有机化合物完全矿化。近年来, 多相催化臭氧化作为一种高效率的催化臭氧化过程已经成功应用于染料和纺织等行业

的污水处理^[1], 它可以催化 O₃ 分解产生大量的羟基自由基(·OH), 快速降解和矿化水中有机污染物^[2]。其中, 活性组分和载体对于提高催化剂的催化性能至关重要。Co 的常见化合价为+2 和+3, 其催化活性高, 因而常被用作催化剂的活性组分。Al₂O₃ 具有吸

收稿日期: 2016-12-18。收修改稿日期: 2017-03-18。

吉林省科技发展计划项目(No.20160101295JC, 20150519020JH)资助。

*通信联系人。E-mail: zhanglanhe@163.com

附能力强、热稳定性良好、价格低廉等优点,是广泛使用的催化剂载体^[3]。邹剑锋等^[3]研究了负载 Co、Ni、Mn、Cu、Ce 等过渡金属的 Al_2O_3 催化性能,其中 Co/ Al_2O_3 对 *N*-二甲基亚硝胺的催化臭氧氧化活性最高。Han 等^[4]采用浸渍法制备了活性组分为 $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化剂,具有较高的催化活性。Tong 等^[5]利用 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化臭氧氧化 2,4-二氯苯氧丙酸时,目标物的去除率比单独 O_3 氧化提高了 66.4%。但是,这些研究主要采用粉末催化剂,存在催化剂易流失、使用寿命短、回收困难等问题。将催化剂负载在蜂窝陶瓷表面,可克服粉末催化剂存在的问题。蜂窝陶瓷是由许多薄壁平行小通道构成的整体,具有气流阻力小、热膨胀系数小、耐冲击能力强、热稳定性好等优点,其主要成分为 $2\text{MgO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ^[6-7]。Hou 等^[7]利用 Mn-Fe-K 改性蜂窝陶瓷催化臭氧氧化降解二苯丙酮模拟废水,大量产生的 $\cdot\text{OH}$ 明显提高了二苯丙酮和 TOC 的去除率。Zhao 等^[8]利用负载金属 Mn 的蜂窝陶瓷催化臭氧氧化硝基苯,硝基苯降解效率提高了 43%。但是,利用 CoAl_2O_4 负载在蜂窝陶瓷表面催化臭氧氧化水中污染物的研究却很少,开发高强度和高催化活性的新型蜂窝陶瓷催化剂对于污水深度处理具有重要意义。

对苯二酚是一种重要的化工原料,广泛应用于农药、医药、染料和感光材料工业生产中,排放含有对苯二酚的废水将破坏生态环境^[9]。本研究以 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为前驱体,蜂窝陶瓷作为

载体,采用涂覆法制备 CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷催化剂,通过 X 射线衍射(XRD)、 N_2 吸附-脱附和透射电镜(TEM)等方法对催化剂进行表征,研究催化臭氧氧化对苯二酚的效率和催化机理。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

为了降低蜂窝陶瓷的热膨胀系数,增加其表面粗糙度,需要对其进行预处理^[10]。将蜂窝陶瓷浸没于质量分数为 50% 的草酸溶液中,煮沸 1 h,冷却后依次利用自来水和去离子水洗涤至洗涤液呈中性,然后置于烘箱中 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h 备用。

催化剂制备过程如图 1 所示。称取 1.973 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 10 g $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶于去离子水中,搅拌 1 h 后滴入少量铝溶胶充分混合。将经过预处理的蜂窝陶瓷(19.3 mm×19.3 mm×10 mm)浸渍于上述溶液中 1 h 后取出,利用吸耳球吹脱其孔道内的余液,置于 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 2 h,重复上述操作 4 次。然后再放入马弗炉中于 300 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 30 min 后程序升温至 600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 4 h (升温速率为 100 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$),即制得 CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷催化剂。采用同样的方法制备 Al_2O_3 /蜂窝陶瓷催化剂(无 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。其中 Al_2O_3 和 CoAl_2O_4 的负载量分别为 0.42 和 0.44 g 催化剂·g 蜂窝陶瓷⁻¹。使用后的催化剂需要置于烘箱中 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h,马弗炉中 600 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 2 h 后进行再生处理。

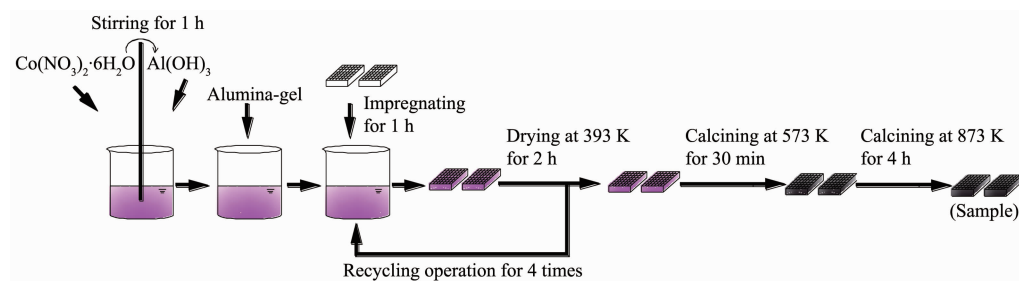


图 1 CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷催化剂制备流程

Fig.1 Preparation process of CoAl_2O_4 /ceramic honeycomb catalyst

1.2 实验装置

催化臭氧氧化反应器采用有机玻璃制成,有效容积为 1.5 L,间歇运行,工艺流程如图 2 所示。利用空气作为气源, O_3 由臭氧发生器(中德安思罗斯公司生产的 COM-AD-01)产生,通过电磁流量计控制 O_3 流速, O_3 以 2 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速由反应器底部的曝气板通入催化臭氧氧化反应器,利用 2% 的碘化钾溶液

吸收尾气。对苯二酚初始浓度为 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,温度为 25 $^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7.0 \pm 0.2$, CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷催化剂投加量为 11.5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,每隔 5 min 取一次水样,测定对苯二酚和 COD 浓度的变化。单独 O_3 氧化和催化臭氧氧化进行对比实验,除催化剂外,其他运行条件均相同。

1.3 分析项目和检测方法

采用日本岛津公司生产的 X 射线衍射仪

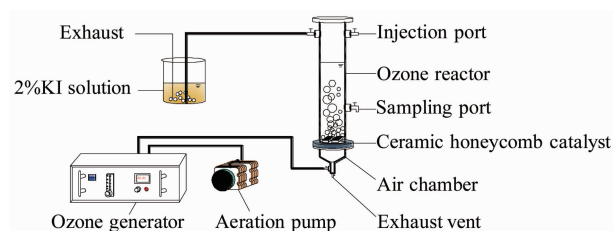


图2 催化臭氧化工艺流程

Fig.2 Schematic of catalytic ozonation

(XRD, Maxima X XRD-7000(S/L))分析样品物相,其中X射线源为Cu靶的 $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),管电压为40 kV,管电流为30 mA,扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。利用美国FEI公司生产的Tecnai G2 F20型高分辨透射电镜分析样品的粒径和形貌,工作电压为200 kV。利用美国Micromeritics公司生产的ASAP-2020M全自动比表面积和微孔分析仪分析77 K下氮气的吸附-脱附数据(样品在110 °C活化4 h)。比表面积采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算,孔径大小和分布采用Barrett-Joyner-Hallender (BJH)脱附模型计算。利用美国INSTRON公司生产的INSTRON-1121型材料试验机测试催化剂的力学性能(试验速度为 $2\ \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$,样品规格为长 $\times$ 宽 $\times$ 高= $19.3\ \text{mm}\times 19.3\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}$)。

采用碘量法测定气相 O_3 浓度(GB/T7489-87);采用紫外分光光度法(UV-7504单光束紫外-可见分光光度计)测定对苯二酚浓度,检测波长为288 nm^[11];采用气相色谱-质谱仪(GC-MS,日本岛津GC-MS 2010 Ultra)分析对苯二酚降解过程中间产物的变化,色谱条件为:色谱柱Rtx-5Sil MS,初始温度60 °C保持2 min,以 $20\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率升温至250 °C保持10 min,载气流量为 $1.5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;采用过量碱法测定表面羟基浓度^[12];采用重铬酸钾法测定COD;采用pH计(PSH-3C型,上海雷磁仪器厂)测定pH值。采用香豆素荧光探测技术检测 $\cdot\text{OH}$,其中以香豆素作为 $\cdot\text{OH}$ 的捕获剂,生成具有荧光性的7-羟基香豆素^[13]。采用叔丁醇作为 $\cdot\text{OH}$ 的强捕获剂^[14],浓度为 $130\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

蜂窝陶瓷、 Al_2O_3 /蜂窝陶瓷和 CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷的X射线衍射(XRD)图如图3所示。 Al_2O_3 /蜂窝陶瓷的XRD图表明,涂覆 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之后,图中并未出现

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 峰,且无其他杂质峰出现,说明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 只转换为 Al_2O_3 。 CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷的XRD图表明,在 $2\theta=31.180^\circ$ 、 36.761° 、 44.780° 、 59.440° 、 65.161° 出现了衍射峰,尤其 $2\theta=36.761^\circ$ 处出现了较尖锐的强峰,表明制备的 CoAl_2O_4 结晶程度较好。同时,在蜂窝陶瓷表面未观察到其他杂质的衍射峰,所测图与PDF#44-0160卡片一致,证明该物质为 CoAl_2O_4 。

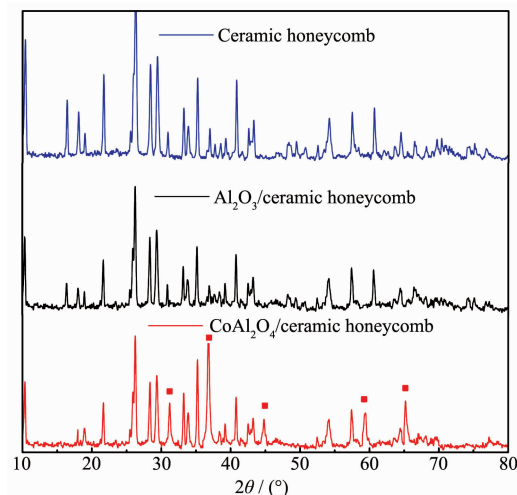


图3 催化剂的XRD图

Fig.3 XRD patterns of different catalysts

图4(a)、(b)、(c)分别是蜂窝陶瓷、 Al_2O_3 /蜂窝陶瓷和 CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷催化剂的TEM图。从图4(a)中可以清晰看到,蜂窝陶瓷表面粗糙,有利于涂覆过程的进行。Zhang等^[15]研究也表明, $\text{M}(\text{Fe}/\text{Co})\text{-BEA}$ 催化剂更容易涂覆在粗糙的蜂窝陶瓷表面。图4(b)表明, Al_2O_3 /蜂窝陶瓷催化剂表面为多孔块状结构,颗粒直径为230 nm左右。然而,图4(c)表明,涂覆 CoAl_2O_4 后的蜂窝陶瓷晶粒明显变小,为海绵状微孔结构。 CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷催化剂的晶面间距为0.24 nm,符合(311)晶面。这主要由于煅烧过程中 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 混合物分子间的相互作用,呈现出新型的尖晶石纳米颗粒。因此, CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷催化剂以 CoAl_2O_4 为主,主要晶相为尖晶石结构。罗红玉等^[16]采用柠檬酸盐凝胶法制备得到的尖晶石型 CoAl_2O_4 纳米颗粒,与本研究一致。

催化剂的比表面积、孔容和孔径如表1所示。由表1可知, Al_2O_3 /蜂窝陶瓷的孔径最大,达到4.6 nm;然而, CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷催化剂的孔径减小至3.9 nm。主要由于沉积在 Al_2O_3 载体表面原子半径较大的Co原子代替了Al原子,占据了 Al_2O_3 部分空隙,使催化剂的孔径减小。 CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷和

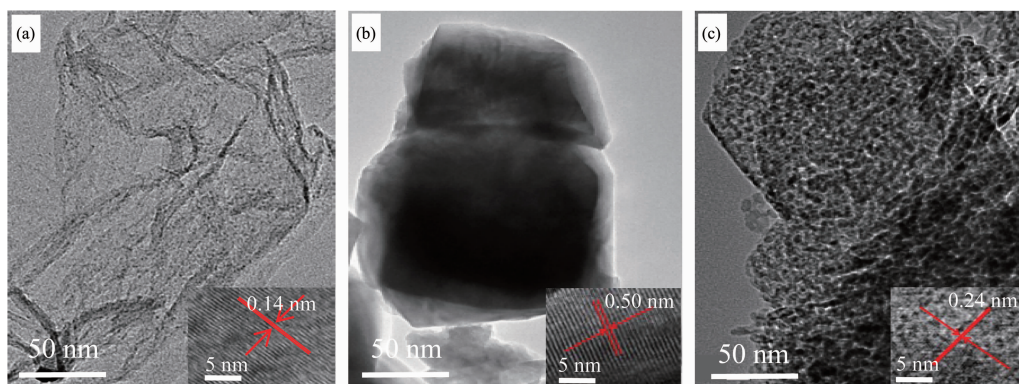
(a) Ceramic honeycomb; (b) Al_2O_3 /ceramic honeycomb; (c) CoAl_2O_4 /ceramic honeycomb

图 4 催化剂的 TEM 图像

Fig.4 TEM images of different catalysts

表 1 催化剂的比表面积、孔容和孔径

Table 1 Surface area, pore volume and pore diameter of different catalysts

Catalyst	Surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume / ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore diameter / nm
Ceramic honeycomb	37	0.012	2.1
Al_2O_3 /ceramic honeycomb	71	0.002 0	4.6
CoAl_2O_4 /ceramic honeycomb	77	0.001 7	3.9

Al_2O_3 /蜂窝陶瓷催化剂均属于介孔材料;蜂窝陶瓷孔径为 2.1 nm,属于微孔材料。 CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷催化剂的比表面积高达 $77 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,比蜂窝陶瓷增大了 2 倍,主要因为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在高温煅烧过程中生成了 CoAl_2O_4 ,破坏了蜂窝陶瓷原有的孔结构,导致比表面积增大。刘艳春等^[17]也曾报道在酸处理后的堇青石蜂窝陶瓷表面涂覆改性氧化铝溶胶,增加了蜂窝陶瓷的比表面积。

2.2 CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷催化剂的催化活性

不同的催化臭氧化体系对对苯二酚和 COD 去除率的影响,如图 5 所示。可以看出, O_3 - CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷体系的催化活性最高。当 O_3 投加量、对苯二

酚浓度和进水 COD 分别为 4.4 、 100 和 $191.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在反应时间为 20 min 的条件下, O_3 -蜂窝陶瓷体系的对苯二酚去除率为 67.3%,COD 去除率仅为 32.5%,这表明蜂窝陶瓷本身催化活性较小;与 O_3 -蜂窝陶瓷体系相比, O_3 - Al_2O_3 /蜂窝陶瓷体系对对苯二酚和 COD 的去除率有所提高,这是因为 Al_2O_3 有一定的催化作用^[18]; O_3 - CoAl_2O_4 /蜂窝陶瓷体系中,经过涂覆活性组分后的蜂窝陶瓷催化剂与 O_3 协同作用,蜂窝陶瓷状载体为 O_3 提供了更大的反应空间,增强了 O_3 的传质效率,可能产生了更多的 $\cdot\text{OH}$,从而加速了对苯二酚和其他中间产物的矿化,对苯二酚去除率和 COD 去除率分别达到 81.2%和 47.7%。

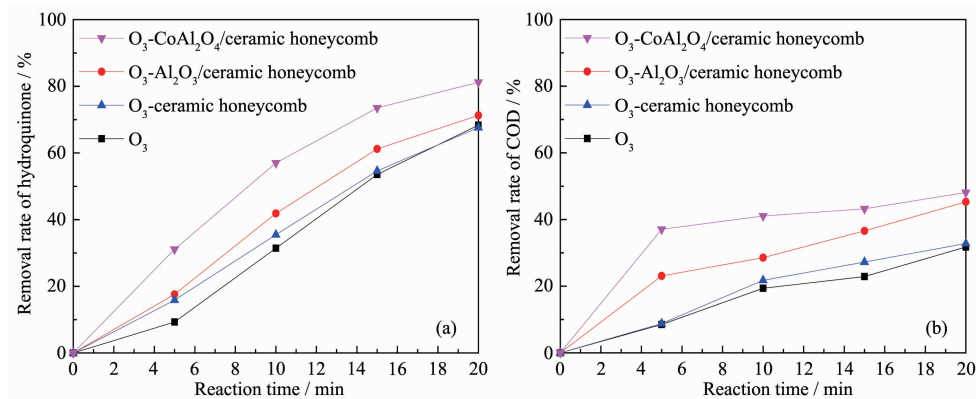
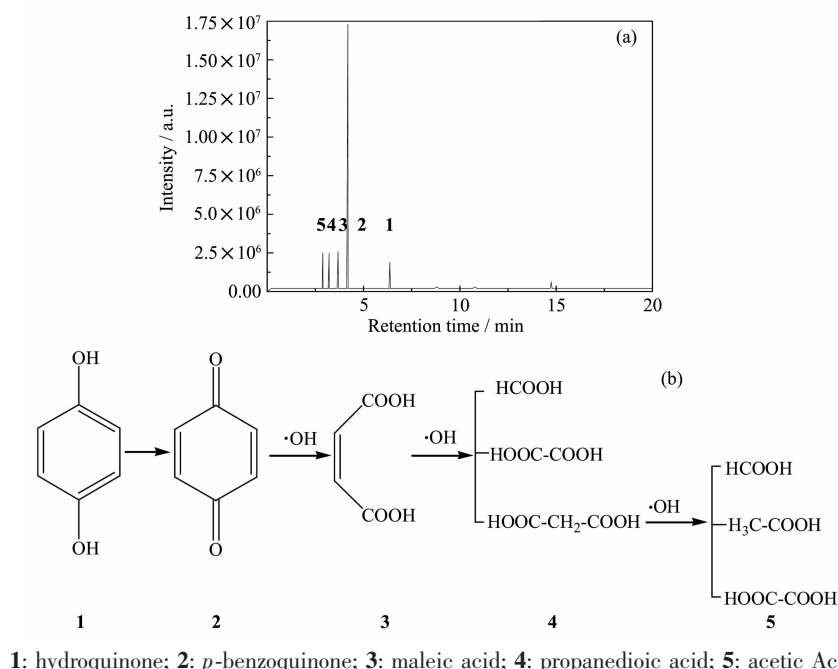


图 5 不同体系对对苯二酚 (a) 和 COD 去除率 (b) 的影响

Fig.5 Effect of different systems on removal efficiency of hydroquinone (a) and COD (b)



1: hydroquinone; 2: *p*-benzoquinone; 3: maleic acid; 4: propanedioic acid; 5: acetic Acid

图6 催化臭氧化对苯二酚 GC-MS 谱图 (a)和降解途径 (b)

Fig.6 GC-MS spectra (a) and degradation pathway (b) during the catalytic ozonation of hydroquinone

采用 GC-MS 分析 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂催化臭氧化对苯二酚 20 min 的中间产物,如图 6(a)所示,对苯二酚在降解的过程中主要生成对苯醌、顺丁烯二酸、丙二酸、乙酸等。推测 O₃-CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化臭氧化对苯二酚机理,如图 6(b)所示。对苯二酚首先被氧化为对苯醌,由于对苯醌的不稳定性,在·OH 的作用下被逐渐降解成顺丁烯二酸、丙二酸、乙酸等小分子有机酸,这些小分子有机酸与臭氧和·OH 的反应速率较慢^[9],导致对苯二酚的去除率远远高于 COD 的去除率。

2.3 催化臭氧化作用机制

为了分析 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂催化臭氧化对苯二酚的反应机理,将 130 mmol·L⁻¹叔丁醇置于反应溶液中。在 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂投加量、对苯二酚浓度和进水 COD 分别为 11.5 g·L⁻¹、100 和 191.4 mg·L⁻¹ 的条件下,当反应温度为 25 ℃,初始 pH 值为 7.0±0.2 时,考察叔丁醇对催化臭氧化体系对苯二酚去除率的影响,结果如图 7 所示。可以看出,对苯二酚去除率显著下降,说明·OH 在催化臭氧化过程中起着主要作用。叔丁醇作为较强的·OH 捕获剂优先与体系中产生的·OH 发生反应,生成了具有高度选择性和惰性的中间产物^[20],从而终止了自由基的链式反应,阻碍了对苯二酚的降解和矿化。

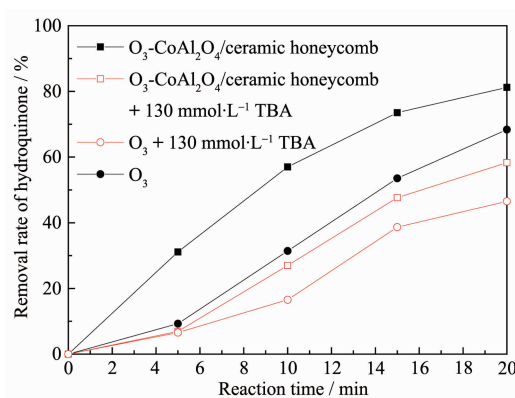


图7 叔丁醇对对苯二酚去除率的影响

Fig.7 Effect of *tert*-butanol on the removal rate of hydroquinone

在不同反应体系中 7-羟基香豆素荧光强度的变化如图 8 所示。O₃-CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷体系中,当反应时间不超过 10 min,7-羟基香豆素的荧光强度远远高于 O₃ 体系,·OH 浓度最高,这说明 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂的加入,加速了·OH 的产生,CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化臭氧化过程遵循自由基氧化机理。高催化活性的 CoAl₂O₄ 为催化臭氧化过程提供了主要活性位点,催化 O₃ 产生了更多的·OH,加速了有机物的降解。董玉明等^[21]研究 α-FeOOH 催化剂催化臭氧化苯酚时发现,苯酚较高的氧化效率主要是由 O₃ 与氧化铁表面羟基自由基作用引起的。催化剂表

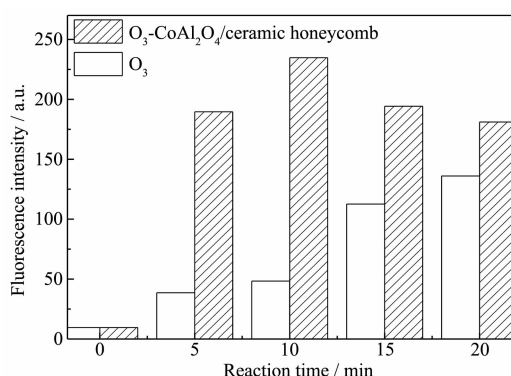


图 8 不同反应体系 7-羟基香豆素荧光强度的变化

Fig.8 Changes of fluorescence intensity of 7-hydroxycoumarin in the different reaction systems

面·OH 浓度越大,产生的·OH 越多^[22]。蜂窝陶瓷、Al₂O₃/蜂窝陶瓷和 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂的表面·OH 浓度分别为 4.2、4.4 和 7.9 mmol·L⁻¹。CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷体系表面·OH 浓度大,催化活性高,对苯二酚去除率高。Chen 等^[23]利用 Mn-Fe-Cu/Al₂O₃ 催化剂催化臭氧化石油废水时也得到了相同的结论。因

此,当蜂窝陶瓷和 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂同时浸渍在水溶液中时,水分子更易吸附在 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂表面,形成表面羟基官能团。

CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂催化臭氧化过程的反应机制,如图 9 所示。第一阶段,吸附在 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂表面的水分子分解为 OH⁻和 H⁺,OH⁻与 CoAl₂O₄ 表面阳离子结合形成表面羟基官能团。O₃ 分子攻击表面羟基官能团,发生电子转移释放 O₂,在其表面形成 HO₂⁻^[24]。第二阶段,HO₂⁻与 O₃ 既可以通过释放 HO₃[·]直接形成·O₂⁻;也可以通过向水中释放·O₃⁻形成表面 HO₂[·],HO₂[·]可以通过分离 H⁺进一步形成·O₂⁻^[25]。第三阶段,·O₂⁻与 O₃ 相互作用释放 O₂ 和·O₃⁻,形成表面阳离子。第四阶段,表面阳离子吸附 H₂O 形成 H₂O⁺,然后与·O₃⁻反应释放 HO₃[·],从而转化为表面羟基官能团。因此,催化剂表面羟基的循环再生主要由催化剂表面金属氧化物的阳离子和一些中间产物(·O₃⁻、HO₃[·])发生的自由基链式反应而引起,催化剂表面羟基的循环再生有助于对苯二酚和中间产物的持续降解。

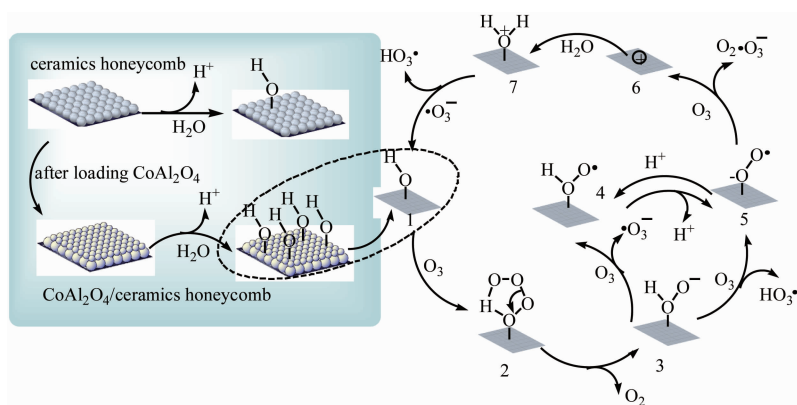


图 9 催化臭氧化过程的反应机制

Fig.9 Reaction mechanisms during the catalytic ozonation

2.4 催化剂力学性能分析

催化剂的材料力学性能,如表 2 所示。蜂窝陶瓷最大压缩负荷为 6 260 N,压缩强度为 17.3 MPa; Al₂O₃/蜂窝陶瓷催化剂最大压缩负荷有所下降,压缩强度保持稳定,这说明 Al₂O₃ 对蜂窝陶瓷的影响较小。然而,CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂的最大压缩负荷明显增大,添加的活性组分与蜂窝陶瓷牢固结合,增加了蜂窝陶瓷的压缩强度,表明 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂抗压性能增强,易于实现工业化。

催化剂的稳定性和可重复利用性是反应催化剂性能的重要指标^[26]。CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂稳定

性的检测结果,如图 10 所示。经过 5 次重复实验后,CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂的活性没有明显降低,对苯二酚去除率保持稳定,这表明在实验过程中催化剂未流失。因此,CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂具有较高的催化活性和化学稳定性。Xu 等^[27]研究 Co(OH)₂ 降解水中氯代硝基苯时,催化剂使用 5 次后,氯代硝基苯去除率下降了 13%。Bai 等^[28]制备的 Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH 催化剂催化臭氧化磺胺甲嘧啶时,催化剂在重复使用 5 次后,磺胺甲嘧啶的去除率下降了 8%。本实验采用涂覆法将活性组分涂敷在蜂窝陶瓷表面,通过反复浸渍、涂覆、煅烧,使更多活性

表2 不同催化剂的材料力学性能
Table 2 Mechanical property of different catalysts

Catalyst	P_{lc} / N	σ_{lc} / MPa	ε_{lc} / %	E_c / MPa	σ_{c5} / MPa
Ceramic honeycomb	6 260	17.3	4.4	406	6.0
Al ₂ O ₃ /ceramic honeycomb	6 130	17.0	4.8	363	15.7
CoAl ₂ O ₄ /ceramic honeycomb	7 660	21.2	5.4	402	20.5

P_{lc} : maximum compression load; σ_{lc} : compressive strength; ε_{lc} : compression strain at maximum load point; E_c : compressive elastic modulus of the initial linear section of the curve; σ_{c5} : compressive stress at 5% of ε_{lc}

组分负载在蜂窝陶瓷表面,即使在一定的水力冲刷和气流冲刷下,活性组分仍保持稳定^[29]。

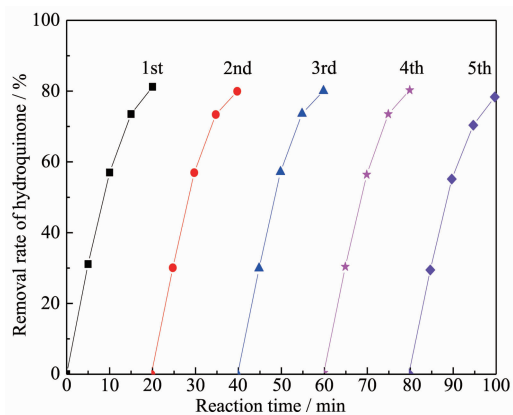


图10 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂循环使用的效果

Fig.10 Recycling utilization performance of CoAl₂O₄/ceramic honeycomb catalyst

3 结 论

(1) 采用涂覆法制备 CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂,通过 XRD、N₂ 吸附-脱附和 TEM 等手段对催化剂进行了表征。CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂的晶相属于典型的尖晶石结构,具有较大的比表面积、孔容和孔径,分别达到 77 m²·g⁻¹、0.001 7 cm³·g⁻¹ 和 3.9 nm。

(2) 分析 O₃、O₃-蜂窝陶瓷、O₃-Al₂O₃/蜂窝陶瓷和 O₃-CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷 4 种催化体系对对苯二酚去除率的影响,其中,O₃-CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化体系对对苯二酚去除率最高。当 O₃ 投加量、CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂浓度、对苯二酚浓度和进水 COD 分别为 4.4 mg·L⁻¹、11.5 g·L⁻¹、100 和 191.4 mg·L⁻¹ 时,在 pH 值为 7.0±0.2,反应时间为 20 min 的条件下,对苯二酚去除率高达 81.2%,COD 去除率达到 47.7%。CoAl₂O₄/蜂窝陶瓷催化剂催化臭氧氧化遵循羟基自由基机理。

(3) 采用蜂窝陶瓷作为载体的催化剂不仅具有较大的比表面积和催化性能,而且具有较强的稳定性,可重复利用多次,催化活性高,具有较好的应用

前景。

参考文献:

- [1] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**88**(3/4):341-350
- [2] Huang Y, Sun Y, Xu Z, et al. *Sci. Total Environ.*, **2017**,**575**: 50-57
- [3] ZOU Jian-Feng(邹剑锋). *Thesis for the Master of Tsinghua University*(清华大学硕士论文). **2010**.
- [4] Han J K, Jia L T, Hou B, et al. *J. Fuel Chem. Technol.*, **2015**,**43**(7):846-851
- [5] Tong S P, Shi R, Zhang H, et al. *J. Environ. Sci.*, **2010**,**22** (10):1623-1628
- [6] HAO Shun-Pu(郝树甫). *Thesis for the Master of Harbin Engineering University*(哈尔滨工程大学硕士论文). **2008**.
- [7] Ma J, Sun Z Z, Hou Y, et al. *J. Environ. Sci.*, **2006**,**18**(6): 1065-1072
- [8] Zhao L, Ma J, Sun Z Z, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**, **83**(3/4):256-264
- [9] LI Tong(李彤), YANG Hao(杨浩), YANG Kai-Wen(杨凯文), et al. *Chin. J. Environ. Prot. Chem. Ind.*(化工环保), **2015**, **35**(2):127-131
- [10] ZHOU Chao-Qiang(周超强). *Thesis for the Master of Harbin Engineering University*(哈尔滨工程大学硕士论文). **2009**.
- [11] LIU Hong-Jian(刘鸿健), QIAN Jie-Sheng(钱杰生). *J. Southeast Univ.: Nat. Sci. Ed.*(东南大学学报:自然科学版), **1997**(4):97-100
- [12] ZHAO Lei(赵雷), SUN Zhi-Zhong(孙志忠), MA Jun(马军). *Chin. J. Environ. Sci.*(环境科学), **2007**,**28**(11):2533-2538
- [13] Czili H, Horváth A. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2008**,**81**(3/4): 295-302
- [14] Chen C M, Wei L Y, Guo X. *Fuel Process. Technol.*, **2014**, **124**(124):165-173
- [15] Zhang R, Hedjazi K, Chen B, et al. *Catal. Today*, **2016**,**273**: 273-285
- [16] LUO Hong-Yu(罗红玉), TIAN Xi-Ke(田熙科), YANG Chao(杨超), et al. *Earth Sci.-J. China Univ. Geosci.*(地球科学-中国地质大学学报), **2005**,**30**(2):191-194

- [17]LIU Yan-Chun(刘艳春), WANG Zhao-Chun(王兆春), ZENG Ling-Ke(曾令可), et al. *J. Instrumental Anal.*(分析测试学报), **2014**,**33**(9):1044-1049
- [18]ZHOU Yun-Rui(周云瑞), ZHU Wan-Peng(祝万鹏). *Environ. Sci.*(环境科学), **2006**,**27**(1):51-56
- [19]Liu Z Q, Cui Y H, Wang M Y, et al. *Environ. Eng. Manage. J.*, **2016**,**15**(10):2231-2237
- [20]SUI Ming-Hao(隋铭皓), MA Jun(马军). *China Water Wastewater*(中国给水排水), **2001**,**17**(10):70-73
- [21]DONG Yu-Ming(董玉明), JIANG Ping-Ping(蒋平平), ZHANG Ai-Min(张爱民). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2009**,**25**(9):1595-1699
- [22]Zhao L, Ma J, Sun Z Z, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**,**89**(3):326-334
- [23]Chen C, Yoza B A, Wang Y, et al. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**,**22**(7):5552-5562
- [24]Ernst M, Lurot F, Schrotter J C. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2004**,**47**(1):15-25
- [25]Bai Z, Yang Q, Wang J. *Chem. Eng. J.*, **2016**,**300**:169-176
- [26]Bing J, Hu C, Zhang L. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**,**202**:118-126
- [27]Xu Z Z, Chen Z L, Joll C, et al. *Catal. Commun.*, **2009**,**10**(8):1221-1225
- [28]Bai Z, Yang Q, Wang J. *Chemosphere*, **2016**,**161**:174-180
- [29]Pocostales P, Álvarez P, Beltrán F J. *Chem. Eng. J.*, **2011**,**168**(3):1289-1295