

层状复合金属氧化物臭氧催化剂的制备及其对苯胺废水降解的动力学研究

张延青¹ 郭 策¹ 王长治² 齐元峰^{1,2}

(1. 青岛理工大学 环境与市政工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 浙江省环境保护科学设计研究院, 浙江 杭州 310007)

摘 要 分别采用正向/反向共沉淀方法制备用于模拟苯胺废水处理的两类层状复合金属氧化物(LDO)臭氧催化剂,并对其催化臭氧氧化苯胺降解的反应动力学进行分析.结果表明:以 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 为制备原料,Co/Fe或Co/Al类二元LDO催化剂具有最佳的臭氧催化效果且对催化臭氧氧化苯胺的降解反应均符合伪一级反应动力学模型;相比正向共沉淀法制备的LDO催化剂,反向共沉淀法制备的LDO催化剂能够更大程度的降低苯胺废水 COD_{Cr} 和TOC降解所需活化能;SEM测试发现反向共沉淀法制备的LDO臭氧催化剂可以得到更加完整且分布均匀的层板状结构.

关键词 层状复合金属氧化物;催化动力学;苯胺废水;臭氧催化剂

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

0 引言

苯胺(Aniline, $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$),呈弱碱性无色或淡黄色的油状液体,被广泛应用于染料制作、医药制造、橡胶硫化生产、军事工业等方面^[1].苯胺对环境和人体健康都能造成严重的危害,其可以通过皮肤、呼吸道和消化系统进入人体,长期接触苯胺可使人食欲下降、贫血、体重减轻、神经系统受到影响^[2].苯胺排放到水体中,通常会扰乱水环境,造成严重的水体污染,甚至会造成水生动植物的死亡.由于苯胺具有很强的生物毒性并且可以在环境大量累积,同时对人体具有“致癌、致畸、致突变”的作用^[3,4],越来越多的国家和地区已经对苯胺的释放量提出了严格的限制^[5,6].因此,如何减少含苯胺的废水排放,减轻乃至消除苯胺废水对环境的污染,已广泛引起社会的关注.

层状复合金属氢氧化物(Layered Double Hydroxide, LDH)是一类具有层状结构合成类粘土材料^[7,8],LDH一般由两种或两种以上的金属阳离子形成主体层板,由阴离子通过非共价键实现板层的结合,其化学组成通式^[9-11]

$$\text{LDH}: [\text{M}_1^{2+}_x \text{M}_2^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} [(\text{A}^{n-})_{\frac{x}{n}} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}, \quad (1)$$

其中 M^{2+} 表示二价金属阳离子如 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等; M^{3+} 表示三价金属阳离子如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 等; A^{n-} 表示可形成共价键的层间阴离子如 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 等; m 为层间结合的水分子个数.当二价金属离子与三价金属离子摩尔比介于2-4之间(即 x 值在0.17-0.33之间)时能得到结构稳定的LDH^[12].

在一定焙烧温度下,LDH内部的结合水及氢氧根会发生层内脱水的现象,从而进一步形成层状复合金属氧化物(Layered Double Oxide, LDO)^[13].LDO是一种具有活性位分布均匀、晶粒小、比表面积大、稳定性较好的层状金属氧化物材料^[14].近年来,其优异的催化活性在污水处理^[15]领域受到极大的关注.

收稿日期:2019-10-04

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2018ZX07208-009-06)资助

通讯作者:齐元峰,男,汉族,工学博士,副教授,研究方向:环境工程,E-mail:qi yuanfeng@qut.edu.cn.

Gustavo 等^[16]采用共沉淀法制备 LDH 前驱体,后煅烧负载制备 Nb-LDO 催化剂,用以光催化氧化苯胺转化偶氮苯衍生物,转化率可达到 98%;Sui 等^[17]采用共沉淀法制备 Co/Mn/Al-LDH 用以催化臭氧降解水中的硝基苯,发现 Co/Mn/Al-LDH 催化剂表现出较高的催化活性;Kaoutar 等^[18]采用共沉淀法制备镍基 LDH 用以催化臭氧降解染料废水中的甲基橙,发现反应 1 h 后,COD 去除率可达到 72%,比单纯臭氧氧化降解提高 58%。

LDH 以及在此基础上制备的 LDO 催化剂,在催化降解氧化含氮芳香烃体现了极强的催化活性,然而以 LDO 作为臭氧催化剂催化降解苯胺的报道并不多见;其次,在目前的报道中,采用共沉淀法制备 LDH 是一种简洁高效的方式,然而对于制备过程中使用正向/反向共沉淀法对比的研究报道比较罕见.因此,制备性能优异的 LDO 催化剂催化臭氧氧化苯胺废水,对减轻乃至消除苯胺废水对环境的影响很有意义.为此,本研究以 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 作为二价金属阳离子来源,以 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 为三价金属阳离子来源制备用于苯胺降解的 LDO 臭氧催化剂,考察制备原料的选择等因素对 LDO 臭氧催化剂催化性能的影响,以及对比通过正向共沉淀法和反向共沉淀法制备的催化剂催化性能的差异,并进一步对臭氧催化氧化苯胺的反应动力学进行分析。

1 实验

1.1 原料及仪器

实验过程中使用的药剂主要有:六水硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、九水硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、九水硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、七水硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、无水碳酸钠(Na_2CO_3)、硝酸(HNO_3)、苯胺($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$)、碘化钾(KI),药剂均为分析纯,购买于上海麦克林生化科技有限公司.所用的氧气购自浙江长兴京兴燃气有限公司,纯度 99.9%。

测试使用的仪器有:臭氧采用 CF-10F 型臭氧发生器(北京沃雪阳光科技有限公司,最大臭氧产量 10 g/h); COD_C 测试采用 5B-3C 型消解-紫外分光光度计(北京连华永兴科技有限公司,测试范围 50-1500 mg/L,精度 0.1 mg/L)进行测试;每次测试水样体积为 2.5 mL,加入 0.7 mL 重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)溶液和 4.8 mL H_2SO_4 - Ag_2SO_4 溶液,均匀混合后放置于 165 °C 消解槽内反应 10 min 后测试溶液的吸光度转化为 COD_C 的浓度;总有机碳 TOC 在 TOC-2000 型总有机碳分析仪(上海元析仪器有限公司,测试范围 0-500 mg/L,精度 0.01 mg/L)测试,反应温度 800 °C,载气量 180 mL/min,根据所测试样吸收峰峰高,由校正曲线回归方程算得总碳(TC)和总无机碳(TIC),总有机碳(TOC)浓度 = 总碳(TC)-总无机碳(TIC);SEM 测试采用场发射扫描电子显微镜(MIRA3,泰思肯(中国)有限公司)对 LDO 的形貌进行观察。

1.2 LDO 臭氧催化剂的制备

LDO 是以 LDH 前驱体煅烧制备而来,参照文献^[17,19,20]制备条件,本次 LDO 臭氧催化剂的制备分为四个步骤:(1) 在初始 $\text{pH}=7$ 的去离子水中,以一种二价金属离子(Co^{2+} 、 Mn^{2+} 或 Fe^{2+})和三价金属离子(Fe^{3+} 或 Al^{3+})按照特定摩尔比例配制混合金属盐溶液 A(Solution-A),并保持溶液 A 的阳离子摩尔浓度为 0.6 mol/L;配置包含 1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L Na_2CO_3 的混合碱溶液 B(Solution-B);(2) 分别采用正向共沉淀法^[21]和反向共沉淀法制备 LDH 前驱体.LDH 前驱体的正向共沉淀制备流程为:在特定温度的恒温水浴锅中,在 Solution-A 中缓慢滴加 Solution-B 并剧烈搅拌直至特定 pH ,停止搅拌陈化 24 h;LDH 前驱体的反向共沉淀制备流程为:在特定温度的恒温水浴锅中,在 Solution-B 中缓慢滴加 Solution-A 并剧烈搅拌,整个过程中采用 NaOH 溶液保持 pH 不变,随后停止搅拌并陈化 24 h;(3) 将陈化后的 LDH 前驱体分离并用去离子水冲洗至 $\text{pH}=7$,随后在 105 °C 恒温干燥箱中干燥 2 h;(4) 最后将 LDH 前驱体在 500 °C 氮气保护的马弗炉中煅烧 2 h,冷却至室温后粉碎至 100 目。

1.3 苯胺废水及臭氧催化反应装置

苯胺模拟废水中苯胺浓度为 400 mg/L,并采用 1 mol/L 的 NaOH 和 1 mol/L 的 HNO_3 共同调节苯胺废水初始 pH 为 8.0 ± 0.1 .配置好的苯胺废水放置于棕色瓶中保存.臭氧催化降解苯胺废水的反应装置为自行制作,具体组成如图 1 所示。

臭氧发生器以氧气罐存储的氧气作为臭氧来源,通过减压阀和气体流量计控制臭氧产量;封闭反应器

(共 3 个)由 1000 mL 锥形瓶改造而成,通过硅胶管将臭氧与封闭式反应器内的碳化硅曝气头(孔径 10 nm)连接以实现臭氧在废水中均匀扩散;用磁力搅拌器强化废水、催化剂和臭氧的混合;反应后的废气通过硅胶管道与吸收瓶相连接,吸收瓶中的吸收液为 2.0% 浓度的 KI 溶液.

在催化臭氧氧化苯胺试验中,分别在 3 个反应器内加入 400 mL 苯胺模拟废水和 4 g LDO 臭氧催化剂(即催化剂添加量为 1 g/L),调节单个反应器臭氧流量为 25 mg/min. 并同步启动磁力搅拌器使 LDO 催化剂处于均匀悬浮状态. 设置反应时间为 1 h,反应后测定废水 COD_{Cr} 和 TOC 去除率,每个样品取两次有效测试结果的平均值,有效测定结果判定方式为:若两次数据误差超过 3%,则进行第三次测定并取平均值.

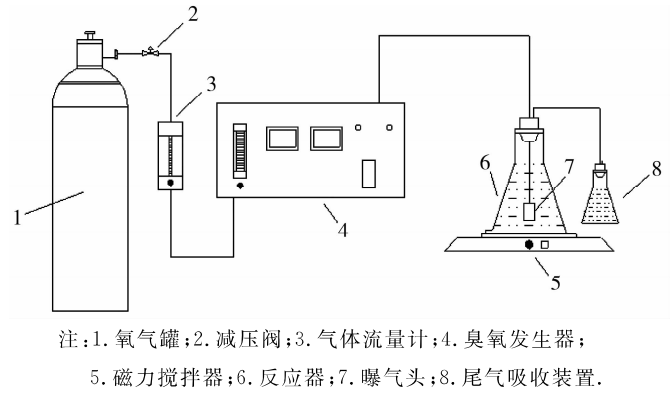


图 1 自制反应装置图

2 结果与讨论

2.1 LDH 前驱体的最佳原料配比与制备条件选择

LDH 作为 LDO 的前驱体,LDH 的制备过程将直接影响 LDO 的性能. 用于考察正向共沉淀制备 LDH 前驱体的原料选择和配比、终点 pH 与制备温度正交实验设计如表 1 所示,在此基础上制备的 LDO 催化臭氧降解苯胺废水的 COD_{Cr} 去除率作为相应的分析结果如图 2 所示.

表 1 两次正向共沉淀法制备 LDO 催化剂¹ 正交试验设计

催化剂编号	原料 ² ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$)	摩尔比例($\text{M}^{2+}:\text{M}^{3+}$)	制备终点 pH	温度/ $^{\circ}\text{C}$
1	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$	1:1	7	20
2	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$	3:1	10	60
3	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$	5:1	13	80
4	$\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$	1:1	10	80
5	$\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$	3:1	13	20
6	$\text{Co}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$	5:1	7	60
7	$\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$	1:1	13	60
8	$\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$	3:1	7	80
9	$\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}(\text{Al}^{3+})$	5:1	10	20

注:1. LDO 焙烧温度 500°C , 焙烧时间 120 min, N_2 气氛;2. $\text{M}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$ 、 Co^{2+} 或 Mn^{2+} ; 正交实验 1: $\text{M}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$; 正交实验 2: $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$.

从图 2 中可以看出,影响 LDO 催化剂催化臭氧去除苯胺废水 COD_{Cr} 的主要因素为 LDH 前驱体制备原料,以二价钴离子为制备原料的 LDO 催化剂去除效果明显好于其他两种金属离子. 分析原因,LDH 前驱体经过焙烧后得到 LDO,不同金属氧化物催化剂对臭氧的催化分解活性差异很大,复合金属氧化物催化剂的催化分解活性主要由较高活性的金属氧化物所决定^[22],并与复合金属氧化物的成分比例有关. 其中金属氧化物对臭氧的催化分解活性^[23] $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe}$,以钴为原料制备 LDO 催化剂具有较高的臭氧催化活性,加快臭氧氧化的效率;同时 Co/Al -LDO 催化剂双金属之间的协同作用略优于其余 LDO 催化剂,促进了对臭氧的催化分解.

LDO 制备过程中原料摩尔比例、制备温度和 pH 均对催化臭氧氧化苯胺废水 COD_{Cr} 的去除有一定的影响. 当二价金属离子与三价金属离子的摩尔比例在 2-4 之间时,可以制备出结构比较完整的 LDO 催化剂^[20,24,25];制备温度和 pH 影响 LDO 的结晶度和热稳定性^[19,26-28],相对合适的温度和 pH 可以得到稳定的 LDO 结构. 因此,铁基 LDO 催化剂最佳制备条件为:选用钴铁为原料, $\text{Co}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ 摩尔比例 3:1,制备温度 60°C ,制备 pH 10;铝基 LDO 催化剂最佳制备条件为:选用钴铝为原料, $\text{Co}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ 摩尔比例 3:1,制备温度 60°C ,制备 pH 10.

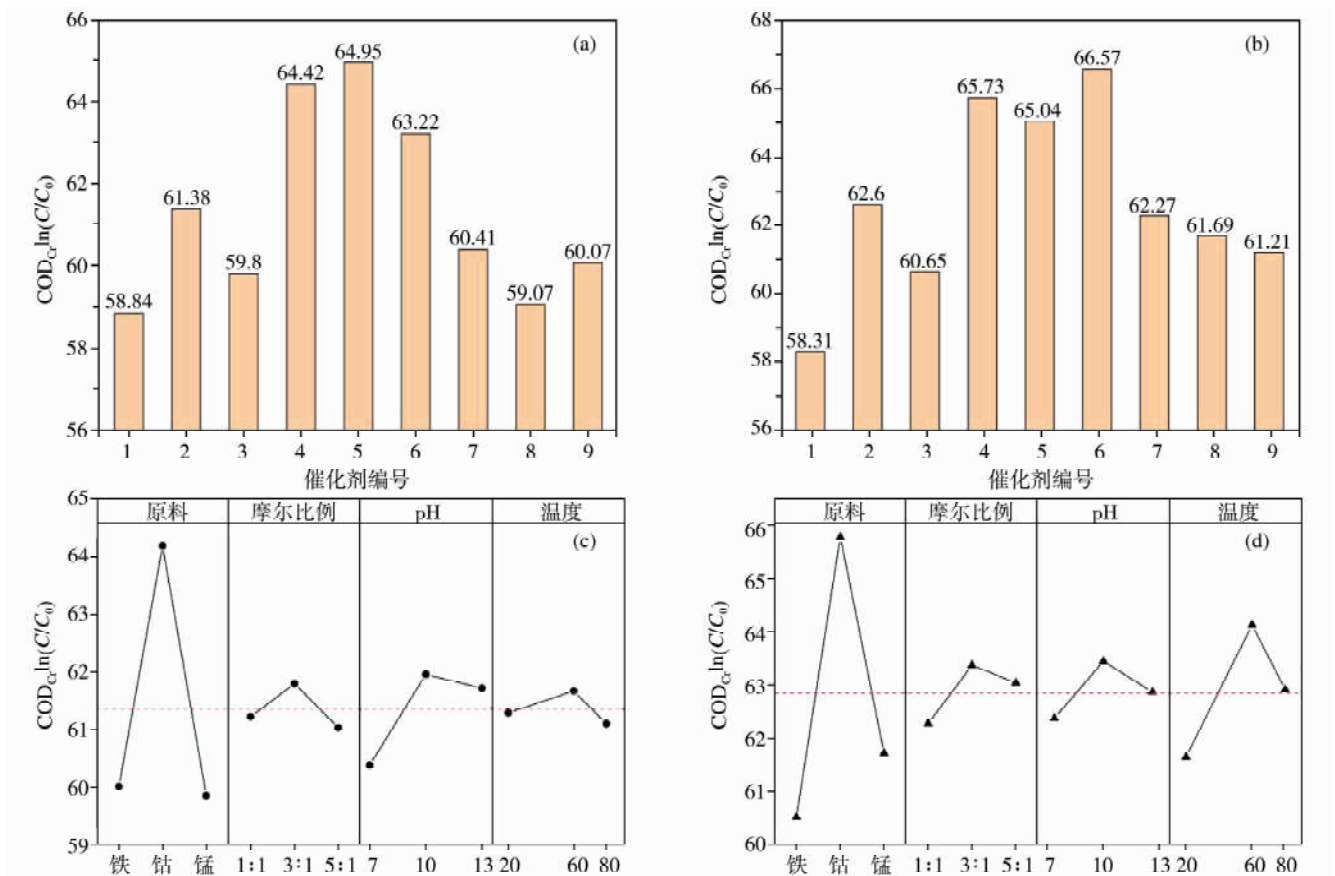


图 2 (a)铁基 LDO 催化剂+臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除效果图;(b)铝基 LDO 催化剂+臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除效果图;(c)铁基 LDO 催化剂+臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除效果均值效应图;(d)铝基 LDO 催化剂+臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除效果均值主效应图

2.2 正向沉淀和反向沉淀制备效果比对

从图 3 中可以看出,正向共沉淀法制备的 Co/Fe-LDO 催化剂 COD_{Cr} 去除率可达到 65.72%,TOC 去除率可达到 38.22%;反向共沉淀法制备的 Co/Fe-LDO 催化剂 COD_{Cr} 去除率可达到 66.93%,TOC 去除率可达到 38.78%;正向共沉淀法制备的 Co/Al-LDO 催化剂 COD_{Cr} 去除率可达到 67.6%,TOC 去除率可达到 39.02%;反向共沉淀法制备的 Co/Al-LDO 催化剂 COD_{Cr} 去除率可达到 69.3%,TOC 去除率可达到 39.92%。反向共沉淀法制备的 LDO 催化剂相较于正向共沉淀法制备的 LDO 催化剂,对催化臭氧氧化苯胺废水 COD_{Cr} 和 TOC 的去除效果更加明显。

在 LDH 前驱体制备过程中,存在如式(2)-(4)^[29-31]

沉淀反应过程

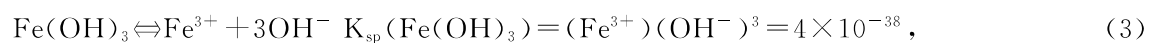


表 2 催化剂制备过程沉淀物出现时溶液 pH 值

类别	金属离子浓度/mol·L ⁻¹	氢氧根离子浓度/mol·L ⁻¹	开始沉淀 pH	完全沉淀 pH
氢氧化铝(Al(OH) ₃)	0.15	2.05×10 ⁻¹¹	3.31	4.71
氢氧化铁(Fe(OH) ₃)	0.15	6.44×10 ⁻¹³	1.81	3.20
氢氧化钴(Co(OH) ₂)	0.45	5.96×10 ⁻⁸	6.78	9.10

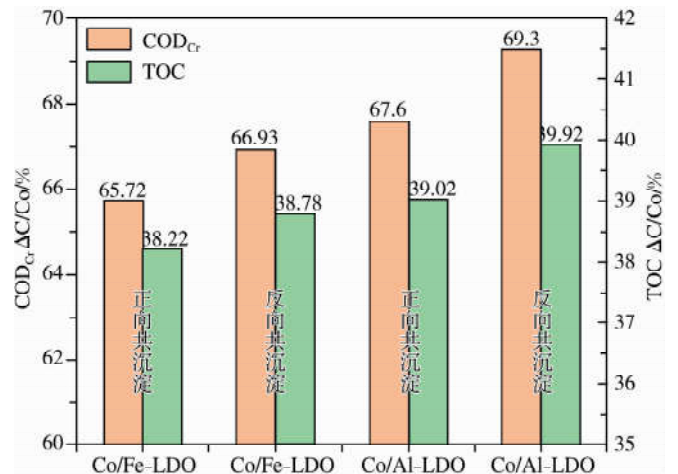


图 3 最佳制备条件下 Co/Fe-LDO 和 Co/Al-LDO 催化剂 + 臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 和 TOC 去除率

根据表 2 所示,对于 Co/Fe-LDO 臭氧催化剂,用正向共沉淀法制备时,随着碱混合液的滴加,溶液 pH 值升高,当 $\text{pH} > 1.81$ 时出现氢氧化铁($\text{Fe}(\text{OH})_3$)沉淀, $\text{pH} > 3.2$ 时溶液中 Fe^{3+} 完全沉淀,而在 $\text{pH} > 6.78$ 时才开始出现氢氧化钴($\text{Co}(\text{OH})_2$)沉淀,两种氢氧化物沉淀的形成有先后顺序,实际生成的 Co/Fe-LDH 和在此基础上制备的 Co/Fe-LDO 中二价金属离子与三价金属离子比例远大于 3:1,层板状结构存在缺陷.而用反向共沉淀法制备时,溶液 pH 保持不变且远大于 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 完全沉淀 pH,钴铁复合金属氢氧化物同时生成,层板状结构完整且分布均匀.

同样,对于 Co/Al-LDO 臭氧催化剂,用正向共沉淀法制备时,随着碱混合液的滴加,溶液 pH 值升高,当 $\text{pH} > 3.31$ 时出现氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)沉淀, $\text{pH} > 4.71$ 时溶液中 Al^{3+} 完全沉淀,而在 $\text{pH} > 6.78$ 时才开始出现氢氧化钴($\text{Co}(\text{OH})_2$)沉淀,两种氢氧化物沉淀的形成有先后顺序,实际生成的 Co/Al-LDH 和在此基础上制备的 Co/Al-LDO 中二价金属离子与三价金属离子比例远大于 3:1,层板状结构存在缺陷.而用反向共沉淀法制备时,溶液 pH 保持不变且远大于 Co^{2+} 和 Al^{3+} 完全沉淀 pH,钴铝复合金属氢氧化物同时生成,层板状结构完整且分布均匀.

LDO 催化剂的催化活性与其层状结构以及比表面积有关^[32],用反向共沉淀法制备的 LDO 催化剂层状结构更加完整,分布更加均匀,比表面积较大,有利于与臭氧的接触,加强催化效果以及对污染物质的吸附作用为臭氧氧化反应提供更大的反应场所.

2.3 LDO 催化臭氧氧化苯胺的反应动力学分析

根据 n 级反应动力学模型,关系方程

$$d\alpha/dt = k(T) (1 - \alpha)^n, \quad (5)$$

$$\alpha = (C_0 - C/C_0 - Cn) \times 100\%, \quad (6)$$

其中 α 是反应物浓度转化率,%; t 是反应时间,min; $k(T)$ 是反应速率常数; n 是反应级数; C_0 是初始浓

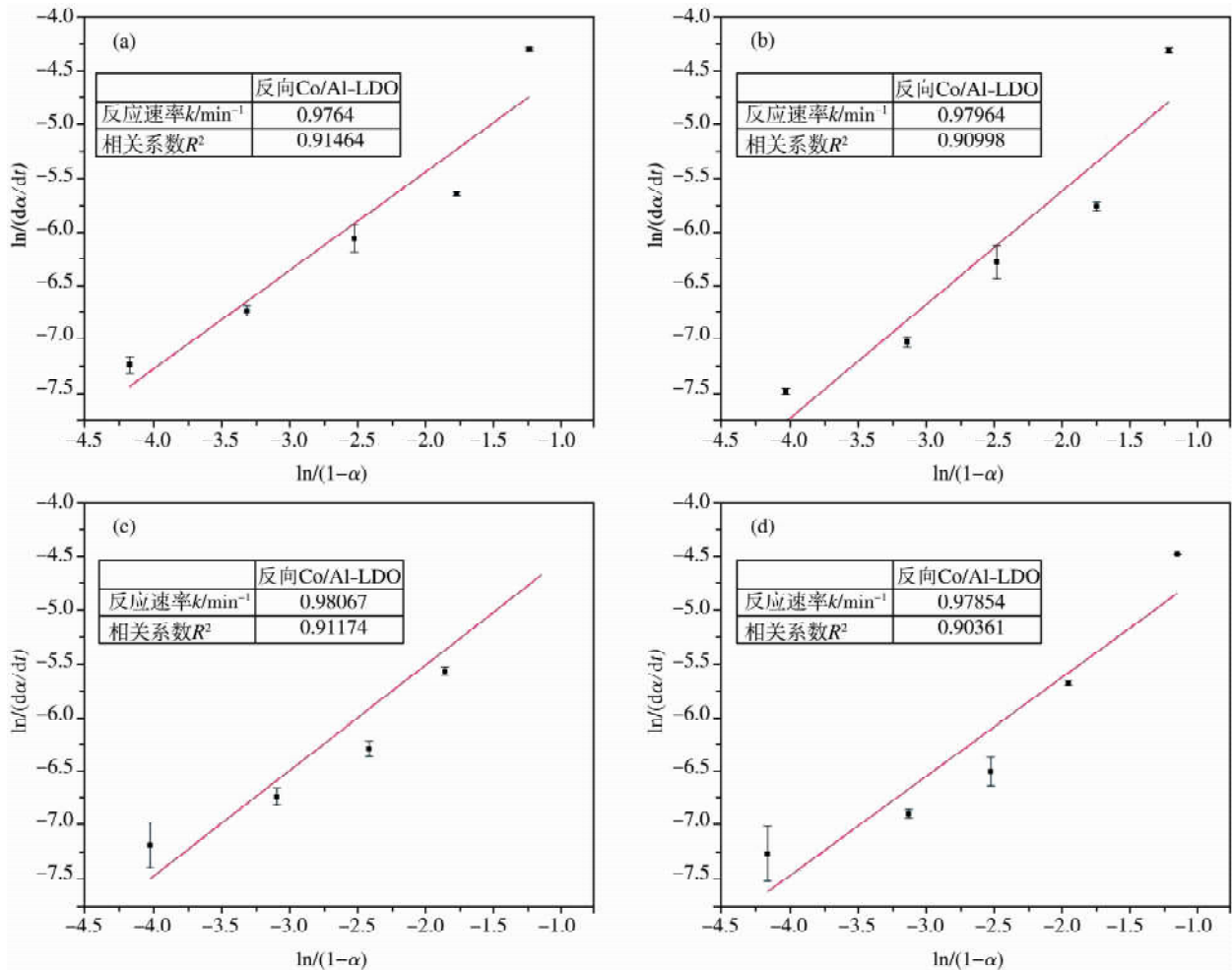


图 4 (a)正向 Co/Fe-LDO 催化剂+臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除反应级数图;(b)反向 Co/Fe-LDO 催化剂+臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除反应级数图;(c)正向 Co/Al-LDO 催化剂+臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除反应级数图
(d)反向 Co/Al-LDO 催化剂+臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除反应级数图

度,mg/L; C 是实时浓度,mg/L; C_n 是反应结束浓度,mg/L.

式(5)两边取对数得到式(7),线性拟合后斜率即为反应级数 n ,如图 4 所示.

$$\ln(d\alpha/dt) = \ln k(T) + n \ln(1 - \alpha), \quad (7)$$

由图 4 可知,LDO 催化剂催化臭氧氧化苯胺废水 COD_{Cr} 的降解反应均符合伪一级动力学模型,关系为

$$\ln(C/C_0) = kt, \quad (8)$$

其中 C 是实时浓度,mg/L; C_0 是初始浓度,mg/L; k 是一级反应速率常数, min^{-1} ; t 是反应时间,min.

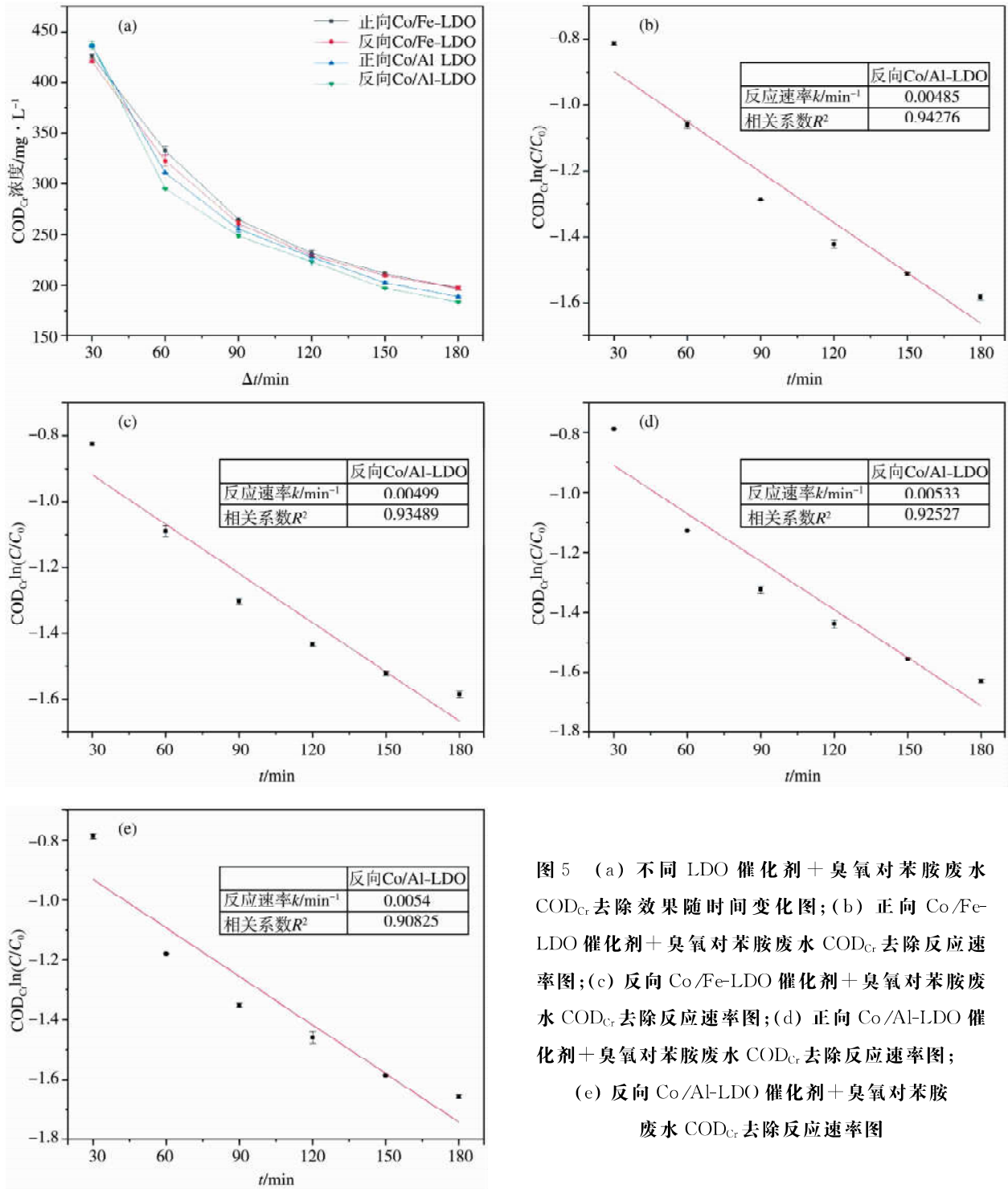


图 5 (a) 不同 LDO 催化剂 + 臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除效果随时间变化图;(b) 正向 Co/Fe-LDO 催化剂 + 臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除反应速率图;(c) 反向 Co/Fe-LDO 催化剂 + 臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除反应速率图;(d) 正向 Co/Al-LDO 催化剂 + 臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除反应速率图;(e) 反向 Co/Al-LDO 催化剂 + 臭氧对苯胺废水 COD_{Cr} 去除反应速率图

如图 5 所示, $\ln(C/C_0)$ 与时间 t 之间呈线性关系,反应速率 k 可由斜率得出.结果表明,由反向共沉淀法制备的 LDO 催化剂的反应速率高于由正向共沉淀法制备的同类 LDO 催化剂.

利用化学反应速率方程(9)和阿伦尼乌兹方程^[33](10)可推算该反应活化能 E ,结果如图 6 和表 3 所示.

$$k = \Delta C / \Delta t, \quad (9)$$

$$k(T) = A \exp(-E/RT), \quad (10)$$

其中 k 是反应速率常数; ΔC 是 COD_{Cr} 浓度变化量; Δt 是时间变化量; A 是 Arrhenius 指数前因子常数; E 是反应活化能; R 是摩尔气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot (\text{K mol})^{-1}$); T 是反应温度 (293.15 K).

计算结果表明,在相同反应温度 (293.15 K) 下,由反向共沉淀法制备的 LDO 催化剂催化臭氧氧化苯胺废水反应所需活化能低于同类由正向共沉淀法制备的 LDO 催化剂. 活化能越小,反应速率越快,更有利于臭氧氧化反应的进行.

2.4 催化剂微观结构比对

如文献[34]所述,LDO 一般具有八面体对称性,其基本结构单元为八面体,金属离子位于中心,羟基离子位于八面体顶角,通过相邻分子共用边连接形成八面体配位层,这类结构可以为催化反应提供较大的比表面积和催化活性有利于增大与臭氧的接触面积,增强催化作用,也有利于将污染物质吸附到其表面. 从图 7 中可以看出,四种样品均具有典型的 LDO 层状结构且表面粗糙.

表 3 不同 LDO 催化剂 + 臭氧氧化苯胺废水 COD_{Cr} 反应活化能

催化剂种类	反应速率拟合方程	相关系数 R^2	活化能 $E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	指前因子 A
正向 Co/Fe-LDO 催化剂	$k = 157.90 \exp(-0.0642x)$	0.98460	156.47	157.9
反向 Co/Fe-LDO 催化剂	$k = 185.77 \exp(-0.0450x)$	0.99934	109.68	185.77
正向 Co/Al-LDO 催化剂	$k = 305.09 \exp(-0.0297x)$	0.97984	72.39	305.09
反向 Co/Al-LDO 催化剂	$k = 673.64 \exp(-0.0178x)$	0.98970	43.38	673.64

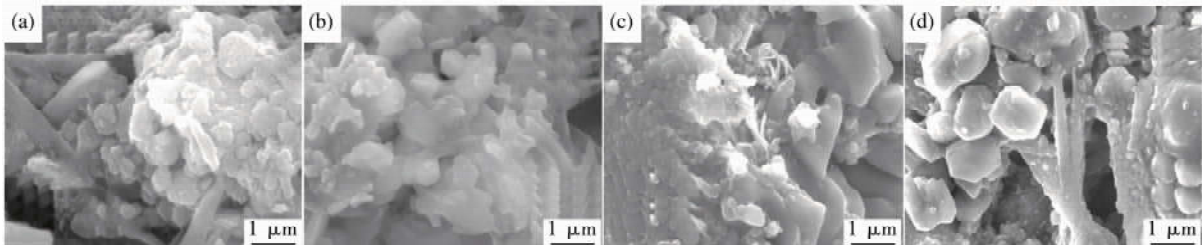


图 7 (a)正向共沉淀法制备 Co/Fe-LDO 催化剂 SEM 图;(b)正向共沉淀法制备 Co/Al-LDO 催化剂 SEM 图;(c)反向共沉淀法制备 Co/Fe-LDO 催化剂 SEM 图;(d)反向共沉淀法制备 Co/Al-LDO 催化剂 SEM 图

3 结论

采用正向/反向共沉淀方法制备用于模拟苯胺废水处理的两类 LDO 臭氧催化剂,重点考察原料对 LDO 催化臭氧的性能影响并进一步进行反应动力学分析.

LDO 催化剂制备原料对催化效果的影响最大,选用二价钴离子为制备原料,在制备温度 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 10, 二价金属离子与三价金属离子摩尔比例 3:1 时,可以得到催化效果最佳的 Co/Fe-LDO 催化剂和 Co/Al-LDO 催化剂. 反向共沉淀法制备的 Co/Fe-LDO 和 Co/Al-LDO 催化剂比正向共沉淀法制备的两种材料对苯胺废水 COD_{Cr} 去除率提高 1.21% 和 1.7%, TOC 去除率提高 0.56% 和 0.9%; LDO 催化剂催化臭氧氧化苯胺废水反应符合伪一级反应动力学模型,反向共沉淀法制备的 LDO 催化剂催化臭氧氧化苯胺废水反应所需活化能低于同类由正向共沉淀法制备的 LDO 催化剂. 四种催化剂样品均具有典型的 LDO 层状结构且表面粗糙,反向共沉淀法制备的催化剂比使用正向共沉淀法制备的催化剂层状结构更加清晰.

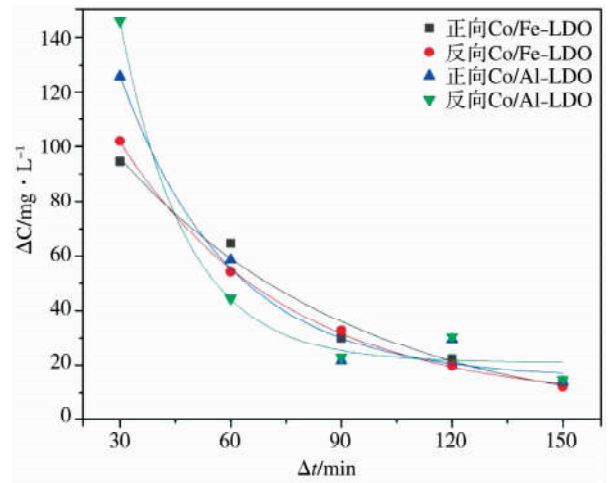


图 6 不同 LDO 催化剂 + 臭氧氧化苯胺废水 COD_{Cr} 浓度变化量 VS 时间图

参 考 文 献

- [1] Li X, Xu H, Yan W, et al. Electrocatalytic degradation of aniline by Ti/Sb-SnO₂, Ti/Sb-SnO₂/Pb₃O₄ and Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ anodes in different electrolytes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 775: 43-51.
- [2] 秦月娇, 耿烁, 焦伟洲, 等. 用超重力技术强化 O₃/Fe(II) 工艺深度氧化降解苯胺废水[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2018, 26(5): 448-454.
- [3] Ferreira C, Villota N, Lombrana J I, et al. An efficient catalytic process for the treatment of genotoxic aniline wastewater using a new granular activated carbon-supported titanium dioxide composite[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 228: 1282-1295.
- [4] Gan Y, Chen G, Sang Y, et al. Oxygen-rich hyper-cross-linked polymers with hierarchical porosity for aniline adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 29-36.
- [5] Jin Q, Hu Z, Jin Z, et al. Biodegradation of aniline in an alkaline environment by a novel strain of the halophilic bacterium, *Dietzia natronolimnaea* JQ-AN[J]. *Bioresour Technol*, 2012, 117: 148-154.
- [6] Liu Y B, Qu D, Wen Y J, et al. Low-temperature biodegradation of aniline by freely suspended and magnetic modified *Pseudomonas miguila* AN-1 [J]. *Appl Microbiol Biotechnol*, 2015, 99(12): 5317-5326.
- [7] Yang Y, Yan X, Hu X, et al. Development of zeolitic imidazolate framework-67 functionalized Co-Al LDH for CO₂ adsorption [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 552: 16-23.
- [8] Heng Zhang, Hang Chen, Seytkhan Azat, et al. Super adsorption capability of rhombic dodecahedral Ca-Al layered double oxides for Congo red removal [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 768: 572-581.
- [9] Manoj K Yadav, Ashok K Gupta, Partha S Ghosal, et al. pH mediated facile preparation of hydrotalcite based adsorbent for enhanced arsenite and arsenate removal: Insights on physicochemical properties and adsorption mechanism [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 240: 240-252.
- [10] Zhao Q, Ge Y, Fu K, et al. Oxidation of acetone over Co-based catalysts derived from hierarchical layer hydrotalcite: Influence of Co/Al molar ratios and calcination temperatures [J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 257-266.
- [11] Wang C, Chen Y, Shang X, et al. Facile synthesis of Ca/Mg/Al/Fe layered double hydroxides using steelmaking slag as raw material [J]. *Materials Letters*, 2016, 173: 115-118.
- [12] 陈颖, 苗双, 乔腾飞, 等. 水滑石类复合氧化物催化制备生物柴油的研究进展 [J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(1): 174-178+191.
- [13] 陈科, 李博, 吕刚, 等. 铁改性水滑石基 Pt/BaO/MgFeO 催化剂焙烧温度对催化剂结构及 NO_x 吸附-还原性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(12): 1502-1508.
- [14] 唐朝春, 陈惠民, 刘名, 等. ZnAl 和 MgAl 水滑石吸附废水中磷的研究进展 [J]. *化工进展*, 2015, 34(1): 245-251.
- [15] Ding Y, Li D, Fan Y, et al. Total oxidation of benzene over cobalt-aluminum mixed oxides prepared from layered double hydroxides: influence of preparation methods [J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2016, 118(2): 593-604.
- [16] De Carvalho G S G, Chagas L H, Fonseca C G, et al. Nb₂O₅ supported on mixed oxides catalyzed oxidative and photochemical conversion of anilines to azoxybenzenes [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(15): 5863-5871.
- [17] Sui M, Duan B, Sheng L, et al. Catalytic performance of layered double hydroxides Co-Mn-Al for ozonation of organic pollutants in water [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(7/8): 1284-1289.
- [18] El Hassani K, Kalnina D, Turks M, et al. Enhanced degradation of an azo dye by catalytic ozonation over Ni-containing layered double hydroxide nanocatalyst [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 764-774.
- [19] Gong C, Chen F, Yang Q, et al. Heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co layered double hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhodamine B [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 222-232.
- [20] Olszówka J E, Karcz R, Michalik-Zym A, et al. Effect of grinding on the physico-chemical properties of Mg-Al hydrotalcite and its performance as a catalyst for Baeyer-Villiger oxidation of cyclohexanone [J]. *Catalysis Today*, 2019, 333: 147-153.
- [21] 李庆灿, 姜静, 史俊娇, 等. 化学沉淀法制备玫瑰花状分等级结构钨酸铋粉体材料及其光催化性能 [J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2018, 31(3): 52-60.
- [22] 马军, 刘正乾, 虞启义, 等. 臭氧多相催化氧化除污染技术研究动态 [J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2009, 26(1): 1-15.
- [23] 陈焯璞, 蒋爱丽, 谭桂霞, 等. 臭氧催化分解的研究 [J]. *工业催化*, 2006, 1(5): 52-55.
- [24] Yang Kai, Du Yi, Shen Jie, et al. Preparation and characterization of Mg/Al/Fe hydrotalcite with superb absorption capacity toward Congo red [J]. *Journal of Wuhan University of Technology(Materials Science)*, 2019, 34(4): 866-875.
- [25] Rahman M T, Kameda T, Miura T, et al. Removal of Mn and Cd contained in mine wastewater by Mg-Al-layered double hydroxides [J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2019, 21(5): 1232-1241.
- [26] P. S. Ghosal, A. K. Gupta, S. Ayoob. Effect of formation pH, molar ratio and calcination temperature on the synthesis of an anionic clay

- based adsorbent targeting defluoridation [J]. *Applied Clay Science*, 2015, 116-117: 120-128.
- [27] Wan B, Yan Y, Huang R, et al. Formation of Zn-Al layered double hydroxides (LDH) during the interaction of ZnO nanoparticles (NPs) with gamma-Al₂O₃ [J]. *Sci Total Environ*, 2019, 650(2): 1980-1987.
- [28] Solovov V, Kovalenko V, Nikolenko N, et al. Influence of temperature on the characteristics of Ni(II), Ti(IV) layered double hydroxides synthesised by different methods [J]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, 16 (85): 16-22.
- [29] 覃德清, 唐建成, 楠叶, 等. 共沉淀法制备 Co-Y₂O₃ 复合粉的热力学分析 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(7): 1881-1886.
- [30] Li M, Liu X, Xu T, et al. Synthesis and characterization of nanosized MnZn ferrites via a modified hydrothermal method [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, 439: 228-235.
- [31] Peijie Yang, Late Junxiang He, Akihiko Yamagishi, et al. Thermodynamic approach for formation of layered double hydroxides: effects of intercalated anions [J]. *Clay Science*, 2016, 20(2): 27-30.
- [32] Liu Y, Luo W Y. YMgAl-LDO synthesis and its catalytic performance for preparation of isophorone by condensation of acetone [J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1118: 265-269.
- [33] Liu Y, Zhang G, Fang S, et al. Degradation of aniline by heterogeneous Fenton's reaction using a Ni-Fe oxalate complex catalyst [J]. *J Environ Manage*, 2016, 182: 367-373.
- [34] Zhao X, Niu C, Zhang L, et al. Co-Mn layered double hydroxide as an effective heterogeneous catalyst for degradation of organic dyes by activation of peroxymonosulfate [J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 11-21.

Preparation of Layered Double Oxides Ozone Catalysts and Kinetics Study for Catalytic Ozonation Degradation of Aniline

ZHANG Yan-qing¹ GUO Ce¹ WANG Chang-zhi² QI Yuan-feng^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao 266033, China;
2. Environmental Science Research and Design Institute of Zhejiang Province, Hangzhou 310007, China)

Abstract Two kinds of Layered Double Oxide(LDO) ozone catalysts were prepared by forward/reverse co-precipitation-calcination method. The reaction kinetics of LDO ozone catalysts for the degradation of aniline wastewater were established. The study showed that Fe²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Fe³⁺, Al³⁺ were used as materials, the catalytic effect of Co/Fe-LDO and Co/Al-LDO catalysts is better than others. Aniline oxidized by catalyst/ozone systems were both based on the first-order reactions. The catalytic effect of Co/Fe-LDO and Co/Al-LDO prepared by reverse co-precipitation method is better than that of forward co-precipitation method. The SEM showed that the obvious layered structure and rough surface in the two kinds of layered double oxides ozone catalysts by reverse co-precipitation method.

Key words layered double oxides; catalytic kinetics; aniline wastewater; ozone catalysts