

微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢工艺 催化降解甲基橙废水的研究*

张悦 于鹏 李溪 刘志英 徐炎华[†]

(南京工业大学环境学院, 江苏 南京 210009)

摘要 采用超声浸渍法制备了具有较高催化活性的Cu/Fe双金属催化剂。采用微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢工艺处理甲基橙废水,并研究了相关影响因素。结果表明,Cu/Fe双金属催化剂的Cu和Fe具有协同催化效应,可大大提高甲基橙废水的降解率。在Cu/Fe双金属催化剂投加量10 g/L、过氧化氢(质量分数为30%)投加体积1.0 mL、微波功率500 W、辐照时间5 min的最优化条件下,50 mL质量浓度为100 mg/L的甲基橙废水降解率可达98.94%。

关键词 微波 Cu/Fe双金属催化剂 过氧化氢 甲基橙废水

DOI:10.15985/j.cnki.1001-3865.2016.11.003

Research on microwave-Cu/Fe composite catalyst-H₂O₂ process for catalytic degradation of methyl orange ZHANG Yue, YU Peng, LI Xi, LIU Zhiying, XU Yanhua, (College of Environment, Nanjing Tech University, Nanjing Jiangsu 210009)

Abstract: Cu/Fe composite catalyst with high catalytic activity was prepared by ultrasonic-dipping method. The microwave-Cu/Fe composite catalyst-H₂O₂ process was taken for degradation of methyl orange. Related influence factors of the process were studied. Results demonstrated that Cu and Fe in Cu/Fe composite catalyst had synergistic effect on degradation of 50 mL methyl orange waste water of 100 mg/L. The degradation efficiency of methyl orange could reach 98.94% under the optimum conditions of Cu/Fe composite catalyst dosage 10 g/L, H₂O₂ (mass percentage of 30%) volume 1.0 mL, microwave power 500 W and irradiation time 5 min.

Keywords: microwave; Cu/Fe composite catalyst; H₂O₂; methyl orange

印染行业的染料废水处理是水污染控制领域的一大难题。偶氮类染料是一类重要的染料,在印染行业中使用量占一半以上^[1]。但偶氮类染料废水具有污染物浓度高、可生化性差、生物毒性强等特点^[2],现有的常规生物处理工艺很难使废水达到《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB 4287—2012),并且在制备和降解过程中均易产生具有致癌性的芳香胺等中间产物^[3]。其中,以甲基橙最为典型和常用。

微波—过氧化氢工艺是降解有机污染物的一种有效方法^[4-6]。但该工艺需要过渡金属作为催化剂,这是由于很多过渡金属或其化合物对微波有很强的吸收能力,可将微波转化为热能,从而催化诱导氧化反应的发生^[7]。不少研究^[8-9]、^{[10]55-58}、^[11]都采用该工艺处理染料废水,但普遍存在处理量小、微波能耗大、催化剂易溶出等问题,不能达到实际工程应用的要求。

本研究以5A分子筛为载体,在Fe单金属催化剂

的基础上,掺杂具有较高活性的金属Cu,制备了Cu/Fe双金属催化剂,用于微波—过氧化氢工艺催化降解典型偶氮类染料甲基橙,以期微波—过氧化氢工艺的进一步工业化应用提供数据积累和理论参考。

1 实验部分

1.1 超声浸渍法制备催化剂

将20 g 5A分子筛破碎成40~60目作为载体,浸渍于25 mL金属离子总摩尔浓度为2 mol/L的硝酸铜、硝酸铁混合溶液中,Cu:Fe(摩尔比)为6:1,超声振荡1 h,105℃下干燥6 h后于马弗炉中300℃焙烧2 h,即可制得Cu/Fe双金属催化剂。

Cu单金属催化剂和Fe单金属催化剂分别在硝酸铜和硝酸铁摩尔浓度为2 mol/L的条件下制得,其他制备条件同Cu/Fe双金属催化剂。

1.2 催化剂的结构分析

采用日本Hitachi公司的S-4800型扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂的结构,以期更好地解释其

第一作者:张悦,女,1992年生,硕士研究生,研究方向为污染物的催化氧化。[†]通讯作者。

* 国家自然科学基金资助项目(No.21507060);江苏省环保科研课题(No.201004)。

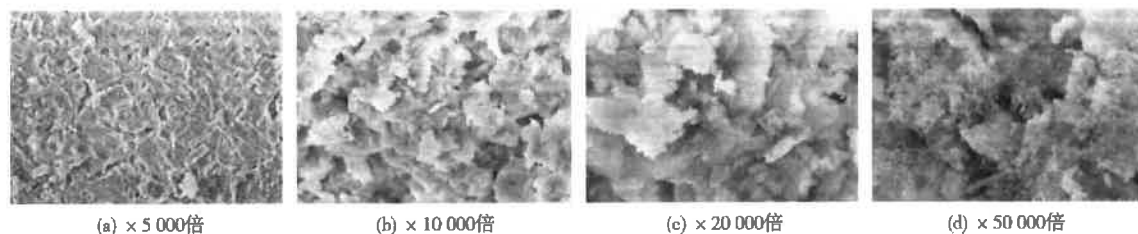


图1 Cu/Fe双金属催化剂的SEM图像
Fig.1 SEM images of Cu/Fe composite catalyst

催化机制,SEM扫描电压为0.1~30.0 kV,分辨率为3.0 nm。

1.3 催化剂效果评价

取50 mL质量浓度为100 mg/L的甲基橙废水置于150 mL锥形瓶中,在一定的处理工艺条件下降解,冷却后定容至50 mL。用日本岛津公司的UV-2600型紫外—可见分光光度计于464.5 nm处测定甲基橙浓度。根据式(1)计算得到甲基橙的降解率。

$$D = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为甲基橙的降解率,%; c_0 、 c 分别为甲基橙降解前后的质量浓度,mg/L。

2 结果和讨论

2.1 催化剂的结构分析

采用SEM对Cu/Fe双金属催化剂进行观察,结果如图1所示。由图1可见,Cu/Fe双金属催化剂表面的晶体颗粒较细,分布均匀,且具有分子筛的孔道结构。这是由于在Cu/Fe双金属催化剂的制备过程中采用了超声浸渍法,在超声波作用下,浸渍溶液中发生了“超声空化”现象^[12],产生局部高温高压,同时伴随强烈的冲击波和微射流,促进了分子间的碰撞和聚集,强化传质过程,大大提高了非均相反应速率,因而促进了Cu和Fe在分子筛表面的分散,提高了Cu和Fe在分子筛上的负载量。因此,以5A分子筛为载体,不仅可以为Cu和Fe的负载提供较高的比表面积,而且5A分子筛本身也具有一定的吸附能力,通过超声浸渍法可进一步提高Cu和Fe的负载量,因此Cu/Fe双金属催化剂的催化活性可大大提高。

2.2 处理工艺的选择

在微波功率600 W,辐照时间6 min条件下,考察微波、微波—Cu/Fe双金属催化剂、微波—过氧化氢、微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢等不同处理工艺对甲基橙降解率的影响,结果如表1所示。

表1 不同处理工艺对甲基橙降解率的影响

Table 1 Effect of different treatment processes on methyl orange degradation efficiency

处理工艺 ¹⁾	降解率/%
微波	3.72
微波—Cu/Fe双金属催化剂	4.09
微波—过氧化氢	6.17
微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢	98.44

注:¹⁾Cu/Fe双金属催化剂投加量为10 g/L;过氧化氢(质量分数为30%,下同)投加体积为1.0 mL。

由表1可知,单一微波工艺对甲基橙的降解率只有3.72%;添加Cu/Fe双金属催化剂或过氧化氢,可提高甲基橙的降解率,但提高幅度很小;微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢工艺可大大提高对甲基橙的处理效果,降解率达到98.44%,这是因为过氧化氢需要在催化剂的作用下才能快速产生大量·OH,起到氧化分解水中甲基橙的作用^[13]。

2.3 Cu和Fe的协同催化效应研究

为考察Cu和Fe的协同催化效应,分别采用5A分子筛、Fe单金属催化剂、Cu单金属催化剂和Cu/Fe双金属催化剂进行对比实验。在催化剂投加量为10 g/L、过氧化氢投加体积为1.0 mL、微波功率为500 W、辐照时间为5 min的条件下,采用微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢工艺对甲基橙废水进行处理,结果如表2所示。

表2 不同催化剂对甲基橙降解率的影响

Table 2 Effect of different catalysts on methyl orange degradation efficiency

催化剂种类	降解率/%
5A分子筛	1.13
Fe单金属催化剂	89.34
Cu单金属催化剂	92.13
Cu/Fe双金属催化剂	98.94

由表2可知,5A分子筛对甲基橙的降解几乎没有效果,说明5A分子筛没有催化效果,可能仅有微弱的吸附作用。单金属催化剂相比5A分子筛对甲基橙废水的处理效果增强,这是由于金属的掺入可以促进·OH的生成。Cu/Fe双金属催化剂对甲基橙降解率大于两种单金属催化剂,说明Cu和Fe具

有协同催化效应。据报道,当 Cu 和 Fe 同时存在时,两种金属会与过氧化氢形成复杂的多核金属配合物,有利于 $\cdot\text{OH}$ 的生成^[14-15]。

2.4 Cu/Fe双金属催化剂投加量对降解效果的影响

在过氧化氢投加体积为 1.0 mL、微波功率为 500 W、辐照时间为 5 min 的条件下,采用微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢工艺对甲基橙废水进行处理,考察Cu/Fe双金属催化剂投加量对甲基橙降解率的影响,结果如图 2 所示。

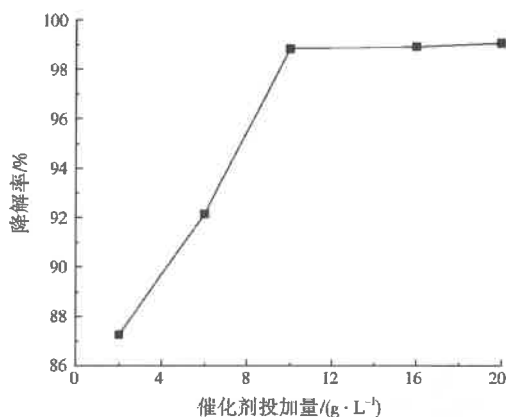


图 2 Cu/Fe双金属催化剂投加量对甲基橙降解率的影响

Fig.2 Effect of Cu/Fe composite catalyst dosage on methyl orange degradation efficiency

由图 2 可知,当催化剂投加量小于 10 g/L 时,随着Cu/Fe双金属催化剂投加量的增加,甲基橙降解率呈现上升趋势。这是因为催化剂投加量越多,反应体系中能够降解甲基橙的表面活性位点也就越多。但当Cu/Fe双金属催化剂投加量达到 10 g/L 时,催化剂达到了饱和,继续添加催化剂对甲基橙降解率的影响不大。从节约成本角度考虑,选用催化剂投加量 10 g/L。

2.5 过氧化氢投加体积对降解效果的影响

在Cu/Fe双金属催化剂投加量为 10 g/L、微波功率为 500 W、辐照时间为 5 min 的条件下,采用微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢工艺对甲基橙废水进行处理,考察过氧化氢投加体积对甲基橙降解率的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,随着过氧化氢投加体积的增大,甲基橙降解率迅速上升,当过氧化氢投加体积增加到 1.0 mL 之后,降解率不再有明显变化甚至略有下降。这是因为当过氧化氢投加体积较低时,随着投加体积的增大,生成的 $\cdot\text{OH}$ 增多,所以降解率上升;当过氧化氢投加体积过量后,瞬间产生的大量 $\cdot\text{OH}$ 会部分发生自聚合反应又重新生成过氧化氢,

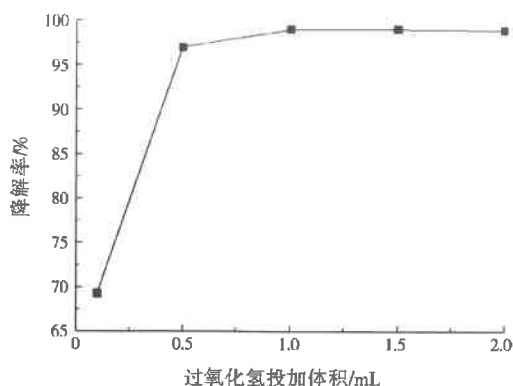


图 3 过氧化氢投加体积对甲基橙降解率的影响

Fig.3 Effect of H_2O_2 volume on methyl orange degradation efficiency

且过氧化氢本身对 $\cdot\text{OH}$ 也有一定的清除作用,从而导致 $\cdot\text{OH}$ 的利用率降低^[16-17]。故过氧化氢投加体积选择 1.0 mL。

2.6 微波功率对降解效果的影响

在Cu/Fe双金属催化剂投加量为 10 g/L、过氧化氢投加体积为 1.0 mL、辐照时间为 6 min 的条件下,采用微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢工艺对甲基橙废水进行处理,考察微波功率对甲基橙降解率的影响,结果如图 4 所示。

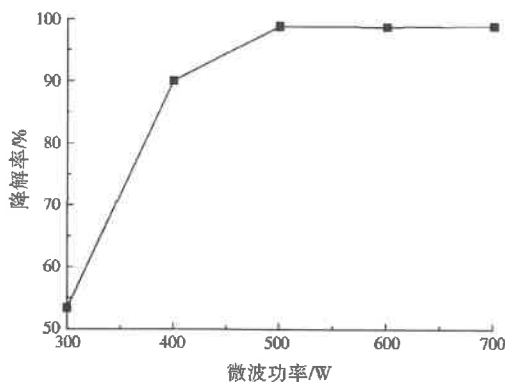


图 4 微波功率对甲基橙降解率的影响

Fig.4 Effect of microwave power on methyl orange degradation efficiency

由图 4 可知,微波功率为 300~500 W 时,甲基橙降解率迅速上升,继续增大微波功率,降解率趋于稳定,原因是随着微波功率的增大,废水中甲基橙分子的热运动加剧,从而提高了分子间的碰撞概率,削弱了分子内部的原子间键能^{[10]357};同时,反应体系的温度随着微波功率的增大而升高,促使过氧化氢分解生成更多 $\cdot\text{OH}$ 。但当微波功率增大到使溶液沸腾后,继续增大微波功率不能使废水温度继续升高,因此甲基橙的降解率也不再上升。从节约能源角度考虑,选用微波功率为 500 W。

2.7 辐照时间对降解效果的影响

在Cu/Fe双金属催化剂投加量为10 g/L、过氧化氢投加体积为1.0 mL、微波功率为500 W的条件下,采用微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢工艺对甲基橙废水进行处理,考察辐照时间对甲基橙降解率的影响,结果如图5所示。

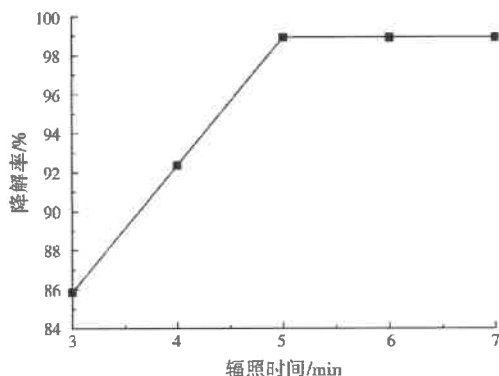


图5 辐照时间对甲基橙降解率的影响

Fig.5 Effect of irradiation time on methyl orange degradation efficiency

由图5可知,甲基橙降解率随辐照时间的延长而升高,但是在辐照时间超过5 min之后,降解率趋于稳定。这是由于反应初期生成的大量 $\cdot\text{OH}$ 能够迅速氧化有机物分子,5 min即能达到平衡,反应平衡后降解率最大可达到98.94%,可见采用微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢工艺处理甲基橙废水的降解速率非常快。因此,辐照时间选择5 min。

3 结论

(1) 5A分子筛负载金属Cu、Fe后可大大提高对甲基橙有机废水的催化降解效果。与Fe单金属催化剂和Cu单金属催化剂相比,Cu/Fe双金属催化剂的Cu和Fe具有协同催化效应。

(2) 采用微波—Cu/Fe双金属催化剂—过氧化氢工艺处理50 mL质量浓度为100 mg/L的甲基橙废水,最佳工艺条件为Cu/Fe双金属催化剂投加量10 g/L、过氧化氢投加体积1.0 mL、微波功率500 W、辐照时间5 min,甲基橙降解率最大可达98.94%。

参考文献:

- [1] 吴志敏,韦朝海,吴超飞. H_2O_2 湿式氧化处理含酸性红B染料模拟废水的研究[J].环境科学学报,2004,24(5):809-814.
- [2] 姜泳波,赵慧宏,马婷婷,等.高级氧化技术处理染料废水的研究进展[J].环境科学与技术,2014,37(2):57-60.
- [3] 武荣成,曲久辉.用铁酸盐型磁性吸附剂去除偶氮染料酸性红B[J].中国环境科学,2003,23(3):235-239.
- [4] 卢堂俊,李剑超,孙洪霞,等.CWPO催化剂的制备及对直接紫D-BL染料废水的脱色[J].中国环境科学,2010,30(9):1213-1218.

- [5] ZHONG Xin, DUPREZ D, ZHANG Hui, et al. Modulating the copper oxide morphology and accessibility by using micro-/mesoporous SBA-15 structures as host support: effect on the activity for the CWPO of phenol reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 121/122: 123-134.
- [6] ZHAO Guohua, LV Baoying, JIN Yan, et al. P-chlorophenol wastewater treatment by microwave-enhanced catalytic wet peroxide oxidation[J]. Water Environment Research, 2010, 82(2): 120-127.
- [7] 刘宗瑜,孙保平.微波辐射对染料废水处理的研究[J].工业水处理,2010,30(2):44-46.
- [8] 陈英红,江燕雯,李军.微波催化氧化处理活性艳红 X-3B[J].浙江工业大学学报,2014,42(2):194-198.
- [9] 闻海峰,秦琴,杨琴琳.氧化钴修饰活性炭微波催化降解染料废水的工艺研究[J].水资源与水工程学报,2013,24(1):100-103.
- [10] 卢堂俊,徐东彦,卢鹏,等.微波诱导Cu基催化剂催化 H_2O_2 氧化降解甲基橙模拟染料废水[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2011,32(1).
- [11] 张静,张惠灵,麻园,等. Fe_2O_3 /膨润土微波诱导氧化处理染料废水[J].化工环保,2010,30(3):214-218.
- [12] 刘越男,吕效平,韩萍芳.超声浸渍法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂及其表征、活性研究[J].化工学报,2007,58(11):2805-2809.
- [13] 张雷,马宏瑞.催化湿式过氧化(CWPO)偶氮染料反应机理及降解历程研究[J].环境工程学报,2011,5(9):2032-2038.
- [14] 徐大元,宋大顺,陈英文,等. $\text{Cu}(\text{II})\text{-Fe}(\text{II})\text{-H}_2\text{O}_2$ 协同催化氧化降解甲基橙[J].中南大学学报(自然科学版),2007,38(3):480-485.
- [15] YIN Cheng, CAI Jinjun, GAO Linfei, et al. Highly efficient degradation of 4-nitrophenol over the catalyst of $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{AC}$ by microwave catalytic oxidation degradation method[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 305: 15-20.
- [16] 施向荣,丁洁莲,赵浩,等.改性氧化铝微波诱导催化氧化处理高浓度苯酚废水的研究[J].环境工程学报,2011,5(7):1468-1472.
- [17] VEKSHIA A, PANDYA P, HILL J M. The removal of methyl orange from aqueous solution by biochar and activated carbon under microwave irradiation and in the presence of hydrogen peroxide[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(3): 1452-1458.

编辑:陈锡超 (收稿日期:2016-03-15)

《环境污染与防治》增刊 2017年度征稿启事

为弘扬先进的环境文化、发展环境科学、探讨环境理论、促进环境保护工作开展,更好地满足全国环保系统环境科研、环境管理等方面的交流需求,并为广大环保系统从业人员发表论文提供更大空间,本刊定于2017年7月出版增刊一期。征稿范围为:环境管理、环境污染治理技术、资源综合利用、清洁生产、环境监测分析、节能减排、低碳经济等方面的研究报告和综述。

来稿撰写及格式要求请登录本刊主页(<http://www.zjepc.com/>)查阅。

投稿方式(以下两种任选):

(1)注册并登录本刊主页后,在左侧的“作者投稿查询”界面按提示进行投稿;

(2)发送至 hjwr_zengkan@163.com。

投稿时,务必在标题中特别注明“增刊投稿”!

来稿审核后,一经录用,酌收版面费。

截稿时间:2017年6月15日

联系人:胡翠娟

联系电话:0571-87998967