

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2023.17.018

# Co-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的制备及其催化性能

于华芹<sup>1</sup>, 石伟<sup>2</sup>, 徐会君<sup>3</sup>, 蒋延梅<sup>4</sup>, 李强<sup>1</sup>, 宋伟<sup>4</sup>,  
杜庆洋<sup>1</sup>

(1. 山东理工大学材料科学与工程学院, 山东 淄博 255000; 2. 光大水务<深圳>有限公司, 广东 深圳 518000; 3. 山东理工大学化学化工学院, 山东 淄博 255000; 4. 光大水务<淄博>有限公司, 山东 淄博 255000)

**摘要:** 以 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,以氧化锰、氧化钴为活性组分,制备了Co-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合催化剂。采用XRD、SEM对催化剂进行表征,并考察了臭氧投加量、溶液初始pH、催化剂投加量等因素对苯胺废水中COD去除率的影响。结果表明,催化剂主要活性成分为MnO<sub>2</sub>与Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,且均匀负载在氧化铝颗粒表面。当臭氧投加量为0.6 g/L、溶液pH为8、催化剂投加量为5 g/L时,臭氧催化氧化苯胺废水过程中,对COD的去除率达84.79%;在重复实验中,COD去除率稳定在82.15%~84.79%,可见催化剂具有良好的稳定性。

**关键词:** 臭氧催化氧化; 催化剂; COD去除率; 苯胺废水

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2023)17-0113-05

## Preparation of Co-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Catalyst and Its Catalytic Performance

YU Hua-qin<sup>1</sup>, SHI Wei<sup>2</sup>, XU Hui-jun<sup>3</sup>, JIANG Yan-mei<sup>4</sup>, LI Qiang<sup>1</sup>, SONG Wei<sup>4</sup>,  
DU Qing-yang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China; 2. Everbright Water <Shenzhen> Co. Ltd., Shenzhen 518000, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China; 4. Everbright Water <Zibo> Co. Ltd., Zibo 255000, China)

**Abstract:** Co-Mn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite catalyst was prepared with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as support and manganese oxide and cobalt oxide as active components. The catalyst was characterized by XRD and SEM, and the effects of ozone dosage, initial pH of solution and catalyst dosage on the removal rate of COD in aniline wastewater were investigated. The main active components of the catalyst were MnO<sub>2</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, which were uniformly loaded on the surface of alumina particles. When the dosage of ozone was 0.6 g/L, the pH of solution was 8, and the dosage of catalyst was 5 g/L, the removal rate of COD in aniline wastewater catalyzed by ozone was 84.79%. In the repeated experiments, the COD removal rate was stabilized in the range of 82.15%~84.79%, indicating that the catalyst had good stability.

**Key words:** ozone catalytic oxidation; catalyst; COD removal rate; aniline wastewater

基金项目: 淄博市校城融合发展计划项目(2018ZBXC432)

通信作者: 杜庆洋 E-mail: qydu@sdu.edu.cn

目前环保形势愈发严峻,工业废水处理对出水COD排放的要求也越来越高。而常规生物处理工艺已无法达到排放标准,为此越来越多的污水厂增加了深度处理工艺<sup>[1]</sup>。深度处理工艺如何实现经济而稳定地去除可溶性难降解COD成为当前亟需解决的问题。臭氧催化氧化技术因其反应速率快、操作简便、不产生二次污染等优点受到广泛关注<sup>[2-3]</sup>。臭氧催化氧化催化剂分为均相催化剂和非均相催化剂两类<sup>[4]</sup>。均相催化剂一般为可溶于水的金属无机盐,反应后难以回收,容易对水质造成二次污染。而非均相催化剂多为难以溶解的固体,且可重复利用,既降低了废水的处理成本,也避免了因催化剂大量流失而污染水体。

双金属组分负载型催化剂因其具有较好的催化活性成为近年来的研究热点<sup>[5-6]</sup>。Dhandapani等<sup>[7]</sup>发现,常见金属氧化物的催化活性顺序为 $\text{MnO}_2 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Ag}_2\text{O} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{CeO}_2 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{CuO} > \text{MoO}_3$ ,可见钴、锰氧化物均具有较好的催化活性,但钴锰双活性组分复合催化剂的研究报道相对较少。笔者以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,采用浸渍法负载钴、锰氧化物,制备了 $\text{Co-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂。同时以苯胺为目标污染物模拟废水,分析了臭氧投加量、溶液初始pH、催化剂投加量等因素对臭氧催化氧化效果的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料

实验试剂包括氢氧化钠、硝酸锰、硝酸钴、盐酸、苯胺、硫代硫酸钠、碘化钾,以上药剂均为分析纯, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 购自山东铝业公司。实验设备包括箱式电阻炉、臭氧发生器、臭氧浓度检测仪、紫外可见分光光度计等。

### 1.2 催化剂的制备与表征

称取一定质量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 于烧杯中,向烧杯中加入浓度比为2:3的硝酸锰、硝酸钴混合溶液,浸渍8 h。将浸渍完成的氧化铝颗粒置于干燥箱中在105℃下干燥12 h。再将干燥后的样品放入箱式电阻炉中,在500℃下煅烧4 h,经冷却、超声清洗后即得到 $\text{Co-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂。

利用X-射线衍射仪(XRD)对 $\text{Co-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂活性组分进行分析;利用扫描电子显微镜(SEM)对该催化剂表面形貌进行表征。

### 1.3 臭氧催化氧化实验方法

臭氧催化氧化实验在长径比为10:1的有机玻璃反应柱中进行,反应柱底端设有曝气装置,实验以浓度为100 mg/L的苯胺溶液作为模拟废水,依次向反应柱中加入5 L苯胺模拟废水和催化剂,采用NaOH或HCl调节溶液pH,打开氧气瓶和臭氧发生器,通过调节臭氧浓度及进气速度控制臭氧投加量,尾气采用碘化钾溶液吸收。每隔10 min取1次水样,采用重铬酸钾法检测COD浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体及 $\text{Co-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的XRD图谱如图1所示。可以看出, $\text{Co-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂保持了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相结构,且在19.00°、31.28°、36.85°、44.80°、59.36°、65.24°处出现了 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 的衍射峰(PDF#42-1467),28.74°、49.90°处出现了 $\text{MnO}_2$ 的衍射峰(PDF#72-1982),因此 $\text{Co-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中主要活性组分为硝酸锰、硝酸钴经高温煅烧后分解生成的 $\text{MnO}_2$ 与 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。据报道<sup>[8-9]</sup>, $\text{MnO}_2$ 与 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 均具有较高的活性,可以提高催化剂的催化活性。

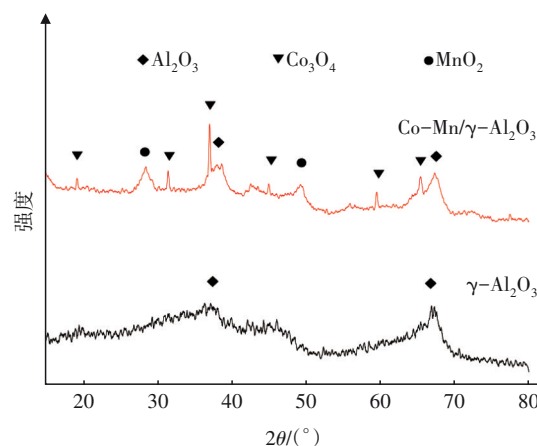
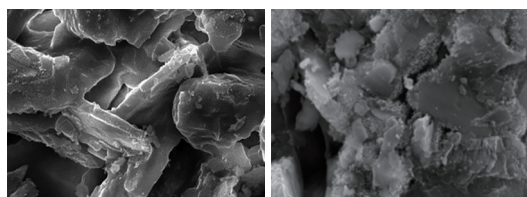


图1  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体及 $\text{Co-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  support and  $\text{Co-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst

图2为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体和 $\text{Co-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的SEM照片。可以看出, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面粗糙不平,孔道较多,表明其比表面积大,有利于为活性组分提供更多附着点位。 $\text{Co-Mn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒表面附着了大量片状物,可见 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 成功负载到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上,且负载较为均匀,有利于促进臭氧与催化剂活性组分的充分接触,提高COD去

除率。

a.  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ b. Co-Mn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂图2  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体和Co-Mn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的SEM照片Fig.2 SEM images of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  support and Co-Mn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst

## 2.2 催化性能分析

### 2.2.1 臭氧投加量的影响

臭氧投加量对COD去除率的影响如图3所示。当不通入臭氧时,对COD的去除率为8.33%,此时COD浓度降低主要是由于Co-Mn/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂具有较强的吸附能力,吸附了废水中少量有机物。通入臭氧以后,COD去除率大幅升高。当臭氧投加量为0.2 g/L时,对COD的去除率为62.81%。这是由于臭氧在催化剂的作用下产生了氧化能力更强的 $\cdot\text{OH}$ ,臭氧的加入为反应体系引入了大量氧化剂,提高了对COD的去除效果。继续增加臭氧投加量至0.6 g/L,对COD的去除率提高到84.79%。随着臭氧投加量的增加,水中溶解的臭氧量增加,催化产生的 $\cdot\text{OH}$ 浓度也逐渐增加,氧化剂投加量的增加提高了对COD的去除效果。当臭氧投加量增加至0.8 g/L时,对COD的去除率为86.43%,仅提高了1.64%。由于臭氧在水中的溶解度较低,增加臭氧投加量后,水中溶解的臭氧逐渐达到饱和状态<sup>[10]</sup>,继续增加臭氧投加量则导致臭氧利用率降低,因此最佳臭氧投加量为0.6 g/L。

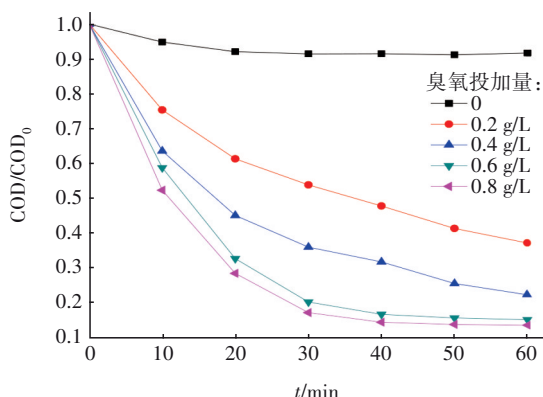


图3 臭氧投加量对COD去除率的影响

Fig.3 Effect of ozone dosage on COD removal rate

### 2.2.2 催化剂投加量的影响

催化剂投加量对COD去除率的影响见图4。由于臭氧本身具有较强的氧化性,在不添加催化剂时单独臭氧氧化对废水中COD的去除率为67.40%。当催化剂投加量为2 g/L时,对COD的去除率为74.51%,提高了7.11%,这是因为催化剂的加入导致臭氧产生了大量 $\cdot\text{OH}$ ,提高了臭氧的氧化效果。当催化剂投加量增加到5 g/L时,对COD的去除率也提高至84.79%。催化剂投加量的增加,使污染物与臭氧反应的活性点位数量增多,提高了臭氧催化氧化反应速率和臭氧利用率。当催化剂投加量增加至7 g/L时,对COD的去除率为86.51%,仅提高了1.72%。说明在5 g/L的催化剂投加量下,反应体系中的活性点位已经足够与臭氧进行反应,此时臭氧投加量成为限制COD去除率的主要因素。

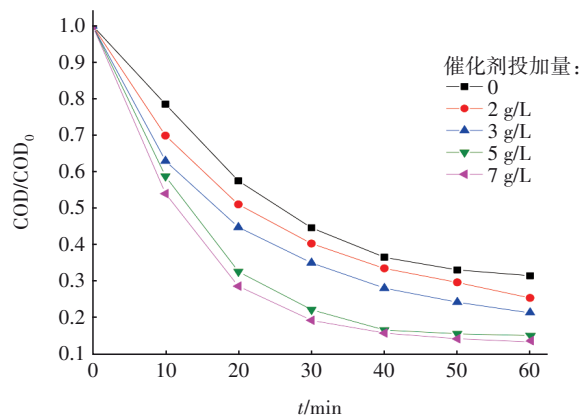


图4 催化剂投加量对COD去除率的影响

Fig.4 Effect of catalyst dosage on COD removal rate

### 2.2.3 pH的影响

pH对COD去除率的影响如图5所示。

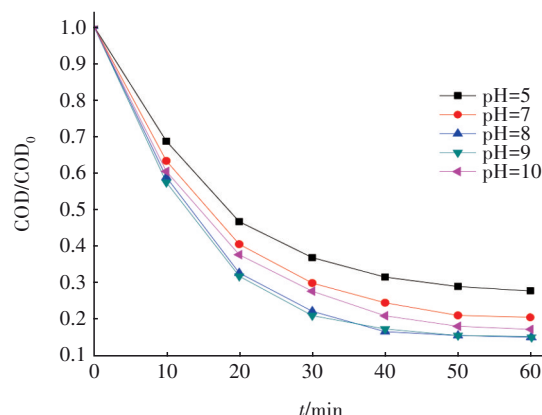
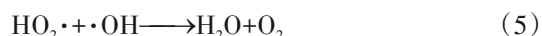
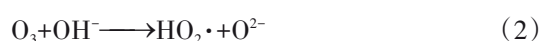
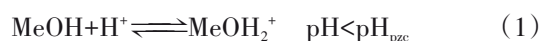


图5 pH对COD去除率的影响

Fig.5 Effect of pH on COD removal rate



由图5可知,当溶液pH为5时,对COD的去除率为72.20%。提高模拟废水的初始pH,臭氧催化氧化反应后COD去除率逐渐升高。当溶液初始pH为8时,COD去除率为84.79%。但继续提高pH至9、10时,COD去除率分别降低至84.53%、82.61%。当金属氧化物与水接触时,其表面会产生羟基,羟基可以加速臭氧分解产生 $\cdot\text{OH}$ <sup>[11]</sup>。实验测得催化剂零电荷点( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )约为8.24,当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ 时,催化剂表面羟基去质子化带正电荷,见式(1)<sup>[12]</sup>,可以将大量带负电荷的臭氧分子吸附到表面,催化臭氧产生 $\cdot\text{OH}$ ,加快反应速率。当pH过高时, $\text{OH}^-$ 可以引发臭氧分解出大量的 $\cdot\text{OH}$ 及其他活性自由基,见式(2)~(3)<sup>[13]</sup>。这些活性物质浓度过高时会在溶液中相互碰撞、淬灭,降低COD去除率,见式(4)~(5)。因此,当催化剂 $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 与溶液pH接近时催化效果最好。



### 2.3 催化剂的稳定性

在相同实验条件下,考察催化剂重复利用次数对催化剂活性的影响,结果如图6所示。

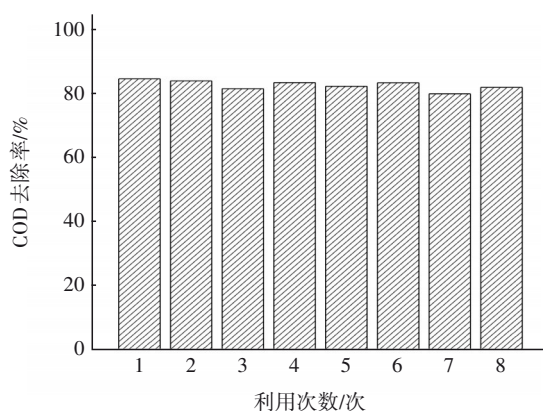


图6 Co-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂重复利用次数对COD去除率的影响

Fig.6 Effect of recycling times of Co-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst on COD removal rate

由图6可知,重复利用8次后催化剂活性略有下降,可能是由于水中部分污染物吸附于催化剂活性组分表面,阻碍了活性点位与臭氧的接触,导致

催化剂活性降低<sup>[14-15]</sup>。但总体而言,重复8次实验中的COD去除率基本稳定在82.15%~84.79%之间,催化剂具有较好的稳定性。

### 3 结论

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,以氧化锰、氧化钴为活性组分,成功制备了Co-Mn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合催化剂。该催化剂表面粗糙不平,且有丰富的孔道结构,活性组分 $\text{MnO}_2$ 与 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 可均匀负载在氧化铝颗粒表面。当臭氧投加量为0.6 g/L、溶液初始pH为8、催化剂投加量为5 g/L时,在臭氧催化氧化苯胺模拟废水反应中,对COD的去除率达到84.79%。催化剂重复使用8次后,对COD的去除率仍稳定在82.15%~84.79%之间,说明催化剂具有良好的稳定性。

### 参考文献:

- [1] 周家晖. PAC- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 复合材料的合成及其用于印染废水处理的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015.  
ZHOU Jiahui. Synthesis of PAC- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and Its Application in Dyeing Wastewater Treatment [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [2] 吴俊, 罗丹, 全学军. 臭氧催化剂的制备及其应用研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(3): 944-950.  
WU Jun, LUO Dan, QUAN Xuejun. Review on the preparation and application of ozonation catalysts [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(3): 944-950(in Chinese).
- [3] 张馨月, 田振邦, 段文杰, 等.  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 球和蜂窝陶瓷负载 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 臭氧氧化降解丙烯酸废水的研究[J]. 河南科学, 2017, 35(11): 1749-1754.  
ZHANG Xinyue, TIAN Zhenbang, DUAN Wenjie, et al. Oxidative degradation of acrylic wastewater by ozone oxidation of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and honeycomb ceramics loaded  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [J]. Henan Science, 2017, 35(11): 1749-1754 (in Chinese).
- [4] 肖家栋. 石墨相氮化碳催化可见光-臭氧耦合矿化水体有机污染物的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.  
XIAO Jiadong. g- $\text{C}_3\text{N}_4$  Photocatalytic Ozonation under Visible Light for Efficient Mineralization of Aqueous Organic Pollutants [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018(in Chinese).
- [5] CHEN W R, LI X K, TANG Y M, et al. Mechanism insight of pollutant degradation and bromate inhibition

- by Fe-Cu-MCM-41 catalyzed ozonation [J]. *Journal Hazardous Materials*, 2018, 346: 226-233.
- [6] WU Z W, ZHANG G Q, ZHANG R Y, *et al.* Insights into mechanism of catalytic ozonation over practicable mesoporous Mn-CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(6): 1943-1953.
- [7] DHANDAPANI B, OYAMA S T. Gas phase ozone decomposition catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1997, 11(2): 129-166.
- [8] LI C H, JIANG F, SUN D Z, *et al.* Catalytic ozonation for advanced treatment of incineration leachate using (MnO<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/AC as a catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 624-631.
- [9] TAN X Q, WAN Y F, HUANG Y J, *et al.* Three-dimensional MnO<sub>2</sub> porous hollow microspheres for enhanced activity as ozonation catalysts in degradation of bisphenol A[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321:162-172.
- [10] 邓凤霞. 非均相臭氧催化氧化深度处理炼油废水研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.  
DENG Fengxia. Advanced Treatment of Oil Wastewater by Heterogeneous Catalytic Ozonation Oxidation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014 (in Chinese).
- [11] CHEN W R, LI X K, PAN Z Q, *et al.* Effective mineralization of diclofenac by catalytic ozonation using Fe-MCM-41 catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 594-601.
- [12] GHUGE S P, SAROHA A K. Catalytic ozonation of dye industry effluent using mesoporous bimetallic Ru-Cu/SBA-15 catalyst [J]. *Process Safety Environmental Protection*, 2018, 118: 125-132.
- [13] FADZIL N A M, ZAINAL Z, ABDULLAH A H. Ozone-assisted decolorization of methyl orange via homogeneous and heterogeneous photocatalysis [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2012, 7 (12) : 11993-12003.
- [14] 蔡应康, 刘茂春, 李卫星, 等. 臭氧催化氧化降解2,4,6-三氯苯酚研究[J]. *高校化学工程学报*, 2018, 32(3): 725-730.  
CAI Yingkang, LIU Maochun, LI Weixing, *et al.* Study on catalytic ozonation of 2,4,6-trichlorophenol[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2018, 32(3): 725-730(in Chinese).
- [15] 朱天菊, 陈春燕, 王兵, 等. Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>非均相臭氧催化对页岩气钻井废水的深度处理[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(5): 1365-1371.  
ZHU Tianju, CHEN Chunyan, WANG Bing, *et al.* Advanced treatment of shale gas drilling wastewater by heterogeneous ozone catalysis of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(5): 1365-1371(in Chinese).

作者简介: 于华芹(1992- ), 男, 山东聊城人, 硕士研究生, 主要研究方向为功能催化材料及其在臭氧催化氧化技术中的应用。

E-mail: 1099029930@qq.com

收稿日期: 2020-01-14

修回日期: 2020-02-15

(编辑: 任莹莹)

保护生态环境就是保护生产力

改善生态环境就是发展生产力