



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.04.007

非均相 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化降解木质素模型物愈创木酚

唐玲玲, 卢明辉, 高璐璐, 吕树祥
(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 以等体积超声浸渍法制备负载型 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 采用 XRD、SEM、 N_2 吸附仪对催化剂结构进行表征. 研究非均相催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化 H_2O_2 氧化愈创木酚的降解反应, 分别考察催化剂铁的负载量、催化剂加入量、 H_2O_2 加入量、初始 pH 对愈创木酚去除效果的影响. 结果表明: 该催化剂对降解愈创木酚具有较好的效果, 在愈创木酚质量浓度 100 mg/L、反应温度 75 °C、催化剂加入量 6 g/L、 H_2O_2 (质量分数 30%) 加入量 0.030 5 mol/L、pH 6.10、反应时间 80 min 的条件下, 愈创木酚的去除率高达 92.6%. 此外, 该非均相体系在 pH 3.0~9.0 范围内都有较高的催化活性, 这表明该催化剂克服了某些类 Fenton 催化剂在中性、碱性环境低效率的问题. 催化剂重复 5 次使用后稳定性高, 铁浸出较低, 对反应影响可以忽略.

关键词: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; 催化氧化; 愈创木酚; 过氧化氢

中图分类号: X505 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2014)04-0030-05

Catalytic Oxidation of Lignin Model Compound Guaiacol with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst

TANG Lingling, LU Minghui, GAO Lulu, LÜ Shuxiang
(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ heterogeneous catalyst was prepared with wet impregnation method and was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and N_2 adsorption. The catalyst was used for the catalytic oxidation of guaiacol. The effects of iron loading, catalyst dosage, initial concentration of hydrogen peroxide and initial pH on the removal efficiency of guaiacol were investigated. The results show that this new catalyst is highly effective for the degradation of guaiacol. With 100 mg/L of the initial concentration, an initial pH of 6.1, $t = 75$ °C, 6 g/L catalyst, 0.030 5 mol/L hydrogen peroxide (30%), the removal efficiency of guaiacol reached 92.6% within 80 min. Moreover, the catalytic activity was very good when pH ranged 3.0-9.0. This indicates that the use of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ can deal with the problem of low efficiency of Fenton-like reaction when pH is neutral and even alkaline. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ exhibits low iron leaching, good structural stability and no loss of performance after recycling five times.

Key words: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; catalytic oxidation; guaiacol; H_2O_2

造纸工业用水量和废水排放量大, 且污染物含量很高, 水污染严重, 生态破坏性大^[1]. 经二级处理后造纸废水中的色度或一些残余难降解的有机物, 如木质素等需要深度处理才能去除. 木质素包括 G 型愈创木基、S 型紫丁香基及 H 型对羟苯基 3 种基本结构单元, 单元结构之间有 60%~70% 以醚键连接, 主要

表现为 $\alpha\text{-O-4}$ 和 $\beta\text{-O-4}$ 结构^[2]. 由于木质素聚合物的分子质量大, 结构复杂, 至今为止对木质素的降解及色度变化的详细研究并不多, 涉及到木质素降解的动力学和机理的研究大多都会选择木质素的模型物^[3]来进行模拟, 本课题也选用木质素模型物愈创木酚作为目标化合物进行研究. 近年来, 人们利用各

收稿日期: 2013-11-08; 修回日期: 2013-11-28

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究重点资助项目(14JCZDJC40600); 天津科技大学科学研究基金资助项目(20110110)

作者简介: 唐玲玲(1987—), 女, 河北邯郸人, 硕士研究生; 通信作者: 吕树祥, 教授, lshx@tust.edu.cn.

种高级氧化技术来氧化降解水中的不同有机污染物, 其中均相 Fenton 法具有操作简单、反应速率快、氧化能力强等特点^[4-5], 但均相 Fenton 法同时也存在 pH 应用范围较窄, Fe^{2+} 溶出易造成二次污染等缺点^[6-7]. 因此非均相 Fenton 体系引起了广大研究者们^[3,8-10] 的强烈兴趣.

本文以 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备负载型 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 非均相固体催化剂^[9-10,12], 代替可溶性亚铁盐催化 H_2O_2 氧化降解愈创木酚. 非均相催化剂不仅容易分离、回收和循环使用, 而且铁离子溶出很少, 不会造成二次污染, 具有很好的应用和发展前景^[11-13].

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司; $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, 分析纯, 天津化工研究设计院; H_2O_2 (质量分数 30%), 分析纯, 天津市申泰化学试剂有限公司; 愈创木酚, 分析纯, 天津市光复精细化工研究所.

pHS-3C 型精密 pH 计, 天津市盛邦科学仪器技术有限公司; 1260LC 型高效液相色谱仪, 安捷伦科技有限公司; 马弗炉, 洛阳市西格马仪器制造有限公司.

1.2 催化剂制备

催化剂的制备采用超声等体积浸渍法, 以 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液为前驱体. 30 °C 浸渍 12 h 后, 将其移入电热恒温鼓风干燥箱中于 60 °C 下干燥 10 h, 然后于 550 °C 马弗炉中焙烧 4 h, 制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂^[9-10].

1.3 催化剂的表征

XRD 测试在德国布鲁克 AXS 有限公司生产的 D8-Focus 型多晶粉末衍射仪上进行, Cu 靶, $K\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 10° ~ 60°, 扫描速率 4°/min. 催化剂的形貌通过日本电子公司 JSM-6380 型扫描电镜 (SEM) 观察. 催化剂的 N_2 吸附是在 Quantachrome 公司的 QuadrosorbSI 型吸附仪上进行测定, N_2 为吸附质, 液氮温度下测定样品对氮气的吸附和脱附.

1.4 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在 500 mL 的三口烧瓶中进行, 将配制的愈创木酚模拟废水用 1.0 mol/L H_2SO_4 溶液和 1.0 mol/L NaOH 溶液调 pH 后倒入三口烧瓶, 并水浴加热, 当达到反应温度时, 加入一定量 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂和 H_2O_2 , 以 390 r/min 的转速进

行搅拌. 反应开始后, 每隔一定时间取样, 愈创木酚的浓度用高效液相色谱测定. 以愈创木酚的去除率为催化剂的活性评价指标.

1.5 分析方法

愈创木酚的浓度采用高效液相色谱 (HPLC) 测定. 色谱条件为: 色谱柱为 Irregular 2RP C18 型色谱柱 (5 $\mu\text{m} \times 250 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm}$); 525 型 UV 检测器, 检测波长 274 nm; 流动相为甲醇水溶液, $V(\text{甲醇}) : V(\text{水}) = 40 : 60$; 柱温 37 °C、进样量 20 μL . 采用邻菲罗啉法^[14]对反应液中铁溶出量进行测定.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

不同样品的 XRD 谱图如图 1 所示, SEM 扫描图如图 2 所示.

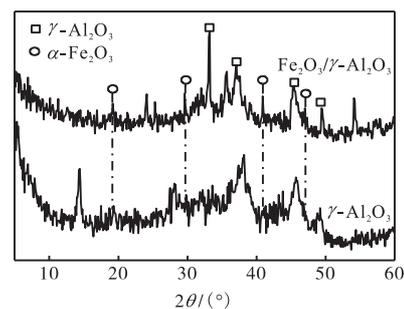
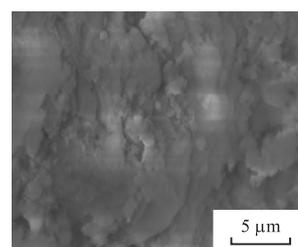
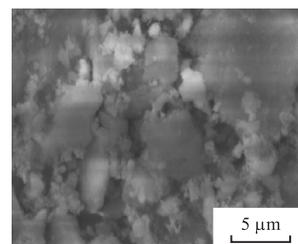


图 1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$



(a) $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$



(b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

图 2 不同样品 SEM 扫描图
Fig. 2 SEM of different samples

由图 1 可知: 在 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 谱图中, 2θ 为 18.4° 、 30.3° 、 41.1° 和 47.5° 处出现的衍射峰是由 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 晶型产生的. 结合催化剂的 SEM 扫描图(图 2) 可以看出: Fe_2O_3 晶体颗粒较为均匀, 活性组分很好地分散在载体 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 的表面. 氮吸附测试结果表明负载活性组分 Fe_2O_3 后, 催化剂比表面积、总孔容和平均孔径均比载体 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 减小(表 1). 这是因为活性组分 Fe_2O_3 吸附在部分 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 的孔道内, 堵塞了部分孔道.

表 1 氮吸附测试结果

Tab. 1 Results of nitrogen adsorption test

样品	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	190.7	0.29	16.48
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	59.9	0.22	14.53

2.2 催化剂活性的影响因素

2.2.1 铁的负载量

在愈创木酚质量浓度为 100 mg/L 、反应温度 75°C 、 $\text{pH } 9$ 、催化剂加入量 8 g/L 、 H_2O_2 (质量分数 30%) 加入量 0.0406 mol/L (理论值 Q_{th} 的 2 倍)、反应时间 80 min 的条件下, 研究铁的负载量对愈创木酚去除率的影响, 结果如图 3 所示.

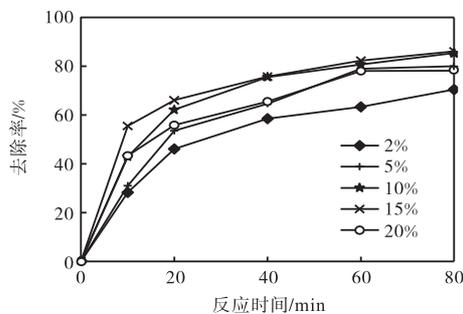


图 3 铁的负载量对愈创木酚去除率影响

Fig. 3 Effect of iron ions loading on the removal efficiency of guaiacol

从图 3 可以看出: 铁的负载量对愈创木酚的去除率影响较大, 铁负载量在 $2\% \sim 15\%$ 时, 愈创木酚的去除率随铁负载量增大而增大. 这可能是因为铁负载量的增加有助于羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的生成. 铁负载量为 15% 、反应 80 min 时, 去除率达到 86.08% ; 但是, 当铁的负载量继续增加时, 愈创木酚的去除率反而降低. 这可能是由于铁的负载量过高造成团聚, 使催化剂表面的活性中心减少的缘故.

2.2.2 催化剂加入量

在愈创木酚质量浓度为 100 mg/L 、反应温度

75°C 、 $\text{pH } 9$ 、 H_2O_2 (质量分数 30%) 加入量 0.0406 mol/L 、反应时间 80 min 的条件下, 研究催化剂加入量对愈创木酚去除率的影响, 结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出: 在催化剂加入量小于 6 g/L 时, 随催化剂加入量的增加, 愈创木酚去除率升高. 这可能是由于在非均相反应中催化剂加入量越多, 活性中心越多, 从而加快羟基自由基的产生速率. 当催化剂的加入量达到 6 g/L 时, 反应 80 min 时, 愈创木酚的去除率达到 89.35% ; 而当催化剂加入量超过 6 g/L 时, 随催化剂加入量的增加, 愈创木酚的去除率反而降低. 这可能是因为随着催化剂加入量的增加, 产生的 $\cdot\text{OH}$ 也不断增加, 过多的 $\cdot\text{OH}$ 来不及与水中的有机物发生反应, 自身互相碰撞, 反应淬灭.

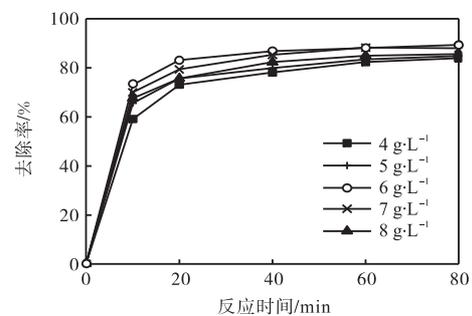


图 4 催化剂加入量对愈创木酚去除率的影响

Fig. 4 Effect of catalyst dosage on the removal efficiency of guaiacol

2.2.3 H_2O_2 (质量分数 30%) 加入量

在愈创木酚质量浓度 100 mg/L 、反应温度 75°C 、 $\text{pH } 9$ 、催化剂加入量 6 g/L 、反应时间 80 min 的条件下, 研究 H_2O_2 (质量分数 30%) 加入量对愈创木酚去除率的影响, 结果如图 5 所示.

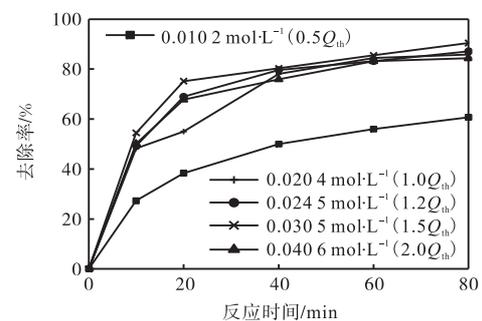


图 5 H_2O_2 加入量对愈创木酚去除率的影响

Fig. 5 Effect of H_2O_2 dosage on the removal efficiency of guaiacol

从图 5 可以看出: 在一定范围内, 愈创木酚的去除率随 H_2O_2 的加入量增加而提高, 当 H_2O_2 加入量为 0.0305 mol/L (即理论值 Q_{th} 的 1.5 倍) 时, 反应

80 min 时愈创木酚的去除率高达 90.47%; H_2O_2 浓度过高,愈创木酚的去除率反而降低. 这可能是由于多余的 H_2O_2 会消耗羟基自由基生成活性很小的 $\text{HO}_2\cdot$ ($\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$), 该反应抑制了羟基自由基对有机物分子的攻击, 导致愈创木酚的去除率下降.

2.2.4 初始 pH

在愈创木酚质量浓度 100 mg/L、反应温度 75 °C、催化剂加入量 6 g/L、 H_2O_2 (质量分数 30%) 加入量 0.030 5 mol/L、反应时间 80 min 的条件下, 研究反应液初始 pH 对愈创木酚去除率的影响, 结果如图 6 所示.

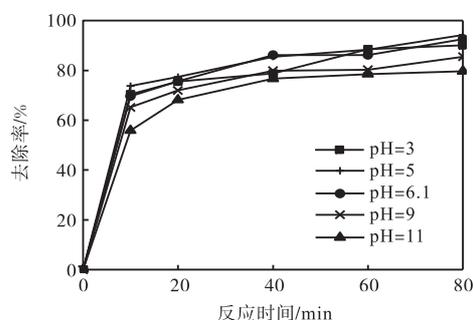


图 6 初始 pH 对愈创木酚去除率的影响

Fig. 6 Effect of initial pH on the removal efficiency of guaiacol

从图 6 可以看出: 溶液初始 pH 在 3~9 范围内对愈创木酚去除率的影响不大, pH = 3 时, 反应 80 min, 愈创木酚的去除率可达到 91.2%, pH = 11 时去除率明显低于在其他的 pH 条件, 但去除率仍然能达到 79.4%. 这说明所制备的非均相催化剂在较宽的 pH 范围内均能表现出较好的催化活性.

2.3 催化剂的稳定性

为了考察催化剂的稳定性, 本实验对使用后的催化剂不进行特别处理直接进行重复使用. 催化剂重复使用实验条件为: 愈创木酚质量浓度 100 mg/L、反应温度 75 °C、pH 6.1 (不调)、催化剂加入量 6 g/L、 H_2O_2 (质量分数 30%) 加入量 0.030 5 mol/L. 反应 80 min 后, 取样, 测定愈创木酚去除率和铁溶出量, 回收过滤得到的催化剂用蒸馏水洗涤 3~5 次, 并在 120 °C 干燥 2 h 后进入下一次的使用, 如此重复 5 次. 催化剂重复使用对愈创木酚去除率的影响见表 2. 由表 2 可知: 随着重复使用次数增加, 愈创木酚的去除率逐渐下降, 重复使用 1 次后, 愈创木酚的去除率为 90.32%, 降低了 2%, 而后的几次重复使用过程中愈创木酚的去除率变化不大. 第 5 次重复使用后

去除率仍能达到 87.01%. 催化剂活性的降低一方面可能是由于活性组分从催化剂表面流失^[1]造成的, 另一方面可能是由于有机物吸附在催化剂的活性位点, 导致活性中心减少引起的.

表 2 催化剂重复使用对愈创木酚去除率的影响

Tab. 2 Effect of catalyst recycling times on the removal efficiency of guaiacol

重复使用次数	去除率/%	重复使用次数	去除率/%
0	92.41	3	88.32
1	90.32	4	87.19
2	89.11	5	87.01

催化剂重复使用过程中铁溶出量如图 7 所示. 由图 7 可知: 催化剂在 5 次重复使用过程中, 铁溶出量逐渐升高, 第 1 次重复使用后铁溶出质量浓度为 0.46 mg/L, 而后的几次重复使用铁溶出逐渐升高, 但仍低于 0.65 mg/L. 这表明催化剂多次重复使用后仍具有较好的稳定性.

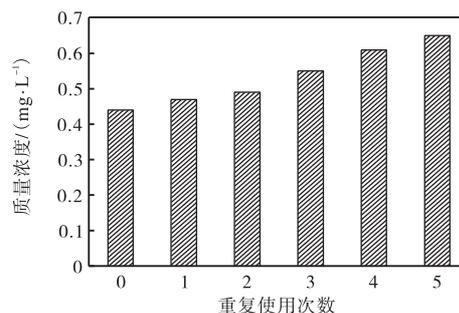


图 7 催化剂重复使用过程中铁溶出量

Fig. 7 Leaching of iron ions in the process of catalyst recycling use

3 结论

在愈创木酚质量浓度 100 mg/L、反应温度 75 °C、pH 6.1 (不调)、催化剂加入量 6 g/L、 H_2O_2 (质量分数 30%) 加入量 0.030 5 mol/L (理论量的 1.5 倍) 的条件下反应 80 min, 通过等体积超声浸渍法制备的铁的负载量为 15% 的非均相催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对木质素模型物愈创木酚的去除率高达 92.6%. 该催化剂在较宽 pH 范围内均能表现出较好的催化活性, 且在重复使用过程中, 催化活性降低不大, 铁溶出量可以忽略, 催化剂稳定性高.

参考文献:

- [1] 刘晓静, 文一波. Fenton 试剂法深度处理造纸废水的实

- 验研究[J]. 中国资源综合利用, 2007, 25(4): 11-13.
- [2] 聂明才, 霍淑平, 孔振武. 木质素模型化合物的研究进展[J]. 林业化学与工业, 2010, 30(5): 115-121.
- [3] 陈文东, 王昶, 胡开堂, 等. 纳米 TiO_2 光催化氧化降解愈创木酚的研究[J]. 水处理技术, 2007, 33(9): 34-38.
- [4] Torrades F, Saiz S, García-Hortal J A, et al. Degradation of wheat straw black liquor by Fenton and photo-Fenton processes[J]. Environmental Engineering Science, 2008, 25(1): 92-98.
- [5] 王昶, 刘芳, 贾青竹, 等. 非均相 UV/Fenton 体系氧化降解愈创木酚的研究[J]. 中国造纸学报, 2010, 25(2): 45-49.
- [6] 杨丽云, 李怡帆, 孙剑辉. Fenton 氧化法深度处理草浆造纸废水的研究[J]. 工业水处理, 2010, 30(11): 59-62.
- [7] 吴超, 申琳, 刘一山, 等. 废革屑负载 Fe(III) 用于 UV-Fenton 法处理造纸废水[J]. 纸和造纸, 2010(2): 49-51.
- [8] Makhotkina O A, Preis S V, E V Parkhomchuk. Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H_2O_2 photo-assisted reactions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 84(3/4): 821-826.
- [9] 吕树祥, 魏佳, 胡炆, 等. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂制备及催化降解酸性染料废水[J]. 工业水处理, 2009, 29(4): 27-30.
- [10] 胡炆, 吕树祥, 邱元来. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂制备条件对其催化降解含聚丙烯酰胺废水活性的影响[J]. 天津科技大学学报, 2010, 25(3): 39-42.
- [11] Tekbaş M, Yatmaz H C, Bektaş N. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 115(3): 594-602.
- [12] 李娜, 丁洁莲, 赵贤广, 等. 微波催化反应中 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及催化性能研究[J]. 环境污染与防治, 2012, 34(12): 9-12.
- [13] 刘琰, 孙德智, 李磊. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备表征及其催化活性的研究[J]. 材料工程, 2007(5): 19-23.
- [14] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 14427—2008 锅炉用水和冷却水分析方法: 铁的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

责任编辑: 周建军