

固体废弃物在催化合成领域中的应用与发展

吴玉锋, 王宝磊, 章启军*, 张楷华

(北京工业大学循环经济研究院, 北京 100124)

摘要: 综述了粉煤灰、赤泥、铝渣、蛋壳和稻壳等多种工、农牧业中产生的大量废弃物在催化合成领域中的技术研究及应用现状, 为固体废弃物的再生和高价值利用提供了新的途径和发展思路。

关键词: 废弃物; 再生; 高价值利用; 催化合成; 发展趋势

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0032-05

Application and development of solid waste in catalytic synthesis

WU Yu-feng, WANG Bao-lei, ZHANG Qi-jun*, ZHANG Kai-hua

(Institute of Recycling Economy, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Base on the comprehensive literature review, the application status of a variety of waste such as fly ash, red mud, aluminum slag, egg shells and rice husks, as well as their research technology in the field of catalytic synthesis is summarized. It has provided the brand-new pathway and development mentality for the recycling and high-value utilization of solid waste.

Key words: waste; recycling; high-value utilization; catalytic synthesis; development trends

近年来,我国面临着固体废弃物不断增长的危机,但对固体废弃物的处理还是以传统的填埋为主,导致固体废弃物中大量潜在的有价值资源没有得到充分有效的回收再利用。据统计,我国每年产生1.5亿t的固体废弃物中,被丢弃的“可回收再生资源”价值高达250亿元^[1]。另一方面,固体废弃物处置不当又会造成环境的严重污染。因此,固体废弃物进行回收再生,有利于节约型和高效率的循环经济体系,能有效解决我国资源短缺和环境污染的双重危机,对我国的经济、社会、环境大系统和谐持续发展起到不可估量的作用。

随着社会的进步和发展,催化材料已逐渐成为新能源开发、环境污染治理、医药合成等重要领域发展的推动力,在汽车尾气、化工生产、环境治理等领域中得到了广泛应用。目前,常见的催化材料主要为稀土催化材料、纳米催化材料、贵金属催化材料等,但这些催化材料的制备原料均较为昂贵,生产成本低,限制其实际应用。如能直接利用固体废弃物来制备催化材料,不仅能极大降低催化材料的制备成本,而且能变废为宝和提高固体废弃物的回收再

生利用率。

因此,利用固体废弃物制备催化材料受到人们的广泛关注。目前中国、日本、印度等国家相继利用粉煤灰、赤泥、铝渣、蛋壳、稻壳等工业和农业中产生的固体废弃物制备催化材料,并取得了一定的进展。本文中总结了国内外关于固体废弃物在催化合成领域中的再生应用发展,为固体废弃物再生利用和催化行业提供了新的途径和发展思路。

1 粉煤灰

1.1 粉煤灰的概况

粉煤灰是煤燃烧后的烟气中收捕获得的细灰,是煤电厂排出的主要固体废弃物,其年产生量巨大。据统计,仅2011年我国粉煤灰的产生量就达到5.4亿t^[2]。粉煤灰的具体组分是由可燃物及相关燃烧条件决定的。例如选自我国河南某电厂产生的粉煤灰,其组分如表1所示^[3]。

表1 粉煤灰的主要组成成分

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
质量分数	37.04	15.74	16.12	7.23	2.59	0.91

收稿日期:2014-05-08;修回日期:2014-09-03

基金项目: 国家高新技术研究发展计划(863)项目(2012AA063207);国家自然科学基金青年项目(21306004);北京工业大学第12届研究生科技基金项目(ykj-2013-9748);科研基地建设首都资源循环材料技术协同创新中心(2011协同创新中心)(PXM2014_014204_07_000074)

作者简介: 吴玉锋(1980-),男,博士,副研究员,研究方向为资源节约与循环利用;章启军(1981-),男,通讯联系人,010-67396263, zhangqijun@bjut.edu.cn。

1.2 粉煤灰在催化合成领域中的再生应用

粉煤灰具有 SiO_2 和 Al_2O_3 含量高、多孔性、比表面积大等特点, 在催化领域具有较大应用潜力。目前, 粉煤灰在催化领域中应用主要集中在 3 个方面: ①作为催化剂载体用于负载活性相; ②作为催化剂直接应用于催化反应中; ③用来合成具有催化性能的沸石。

Xuan 等^[3] 将蒸汽干燥的粉煤灰经硝酸活化后, 作为一种重要的环境友好型选择性催化剂, 用于 NH_3 还原 NO_x 的工艺过程中, 降低 NO_x 的排放量, 研究表明, 在低于 350°C 条件下使用粉煤灰制备的催化剂, NO_x 的转化率达到 95%; 此外, 粉煤灰的预处理工艺可显著影响其比表面积、酸碱性等性质, 从而影响所制备催化剂的活性。Li 等^[4] 将负载 Ru 的粉煤灰经热处理、酸处理以及两者组合处理后, 应用于 NH_3 分解过程中, 并对比分析其催化还原 NO_x 的效果。结果表明, 热处理能增加催化剂活性、提高活性成分 Ru 的表面负荷、吸附 NH_3 能力增强且酸性较小, 使 NO_x 的转化率得到极大提高。

Wang 等^[5] 以粉煤灰为载体, 用酸或碱预处理后制备镍系催化剂, 并将其应用于 CO_2 和甲烷催化重整合成天然气的反应中, 结果表明, 用 CaO 预处理后所获催化剂的活性最高。商丹红等^[6] 以粉煤灰为载体, 制备 Fe/粉煤灰负载型催化剂, 并利用其催化氧化降解活性黄染料废水, 结果表明, 染料初始质量浓度为 200 mg/L, 催化剂加入量为 0.5 g/100 mL, 废水的 COD 去除率和脱色率分别为 63% 和 99%, 并且废水的可生化性得到很大提高。

Ojha 等^[7] 利用粉煤灰合成沸石催化剂用于苯酚和叔丁醇之间的烷基化反应中, 并与传统型沸石催化剂进行对比分析, 结果表明, 粉煤灰合成沸石催化剂的活性仅次于具有最强活性的 H β 沸石, 且在苯酚烷基化反应中其活性强于 13X 沸石。Kumar 等^[8] 利用粉煤灰制备了 Y 型沸石, 并将其用于异丙基苯的裂化反应中, 研究表明, 粉煤灰中的大部分 Si 和 Al 均可有效地转换成 Y 型沸石, 且合成的 Y 型沸石具有良好的催化裂化活性。此外, 粉煤灰制备的沸石和无定形的硅铝催化剂可用于催化活化废塑料的热解^[9]。

1.3 小结

以粉煤灰为原料制备催化材料具有工艺简单、原料易得、成本低廉并能重复使用等优点, 不仅有利

于减少环境污染, 还能使粉煤灰达到高值化利用的目的, 实现变废为宝, 为粉煤灰再生和高价值利用开拓了新的方法和途径。但由于粉煤灰的来源不同, 在其再生和高价值利用过程中仍存在成分复杂、性质不稳定、含有重金属元素导致环境二次污染等难题。因此, 需要进一步研究粉煤灰中有毒有害杂质元素的预处理技术, 提高其所制备材料的催化性能, 减少环境二次污染。

2 赤泥

2.1 概况

赤泥是氧化铝在生产过程中产生的工业废渣, 是由多种氧化物构成的强碱性非均相混合物, 因其含有大量 Fe_2O_3 而呈红色。据估计, 全世界氧化铝工业每年产生的赤泥超过 6 000 万 t, 而我国每年赤泥的产量超过 500 万 t。目前, 世界上赤泥的再生利用率约为 15%, 而我国赤泥的再生利用率远低于这个水平^[10]。赤泥的组分会随着铝矾土矿石产地的不同而显著变化, 经分析归纳, 我国各地区产生的赤泥成分如表 2 所示^[11]。

表 2 典型赤泥的主要组成成分

成分	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	Na_2O
质量分数	23.97	30.11	26.36	2.58	14.50

2.2 赤泥在催化合成领域中的再生应用

赤泥在催化合成领域中的应用主要围绕以下 2 类进行^[12]: 一方面, 针对赤泥中铁含量相对较高, 发展相关的催化性能, 包括抗氧化和碳氢化合物的活化反应; 另一方面, 通过增大表面积或将其表面效应最小化等措施, 作为活化成分和催化剂载体直接应用于催化反应和环境治理。

Sushil 等^[13] 研究了赤泥在催化甲烷裂解反应中, 碳沉积过程相变及显微结构的改变, 结果表明, 在赤泥的催化作用下甲烷可裂解产生氢气和石墨碳, 且赤泥中的铁氧化物在催化裂解过程中被还原成金属铁和具有优异磁性的铁碳化合物, 水溶液可实现直接分离获得合成碳。该研究将填埋气体甲烷和赤泥经上述方式联合处理后, 得到了氢气和合成碳, 从而实现了变废为宝。

Ordones 等^[14] 研究了赤泥用作四氯乙烯的氢化脱氯催化反应, 结果表明, 硫化赤泥的催化活性随着反应压强和温度的增加而增大, 同时四氯乙烯的转化速率也随之增加, 并且该催化反应的动力学符合 Langmuir-Hinselwood 模型。因此, 赤泥对于环境

中氟氯烃类物质的去除有一定的作用。

王小华等^[15]以赤泥为原料,采用酸溶-水热法制备光催化剂,并将其用于光催化降解染料废水,结果表明,经过光催化处理后的染料废水的 COD 降解率达到 75.23%,出水 COD 仅为 123.07 mg/L,达到国家二级排放标准。因此,利用赤泥制备的光催化剂可用于染料废水的后续处理。

Sushil 等^[16]以改性赤泥(ARM、TRM)为催化剂,用于催化氧化 CO 反应,并对 2 种催化剂的催化活性进行对比,研究结果表明,在 400 ~ 500℃ 条件下,ARM 可使得 CO 转化率达 90%;而 TRM 具有更大的表面积,所含的 Fe—O 键更易断裂,表现出了更高的催化活性,其 50% 转化温度(T_{50})仅为 80℃。另外,部分研究人员还将赤泥应用于催化 CO 还原 SO_2 的反应中,回收含硫废弃物中的硫^[17]。

2.3 小结

赤泥的催化性能低于一些商业催化剂,需通过酸活化、硫化、煅烧等手段来提高其催化活性。目前,赤泥催化剂已在氢化、氧化等催化反应中得到了很好的应用,降低了加工工艺成本,提高了生产效率。此外,赤泥作为一种重要的固体废弃物,还广泛应用于治理废气、废水等环保领域,实现了“以废治废”的环保理念,大大提高了其再生利用价值,为其综合处理提供了新的途径。

3 铝渣

3.1 概况

铝渣是铝生产和回收过程中所产生的副产品,金属铝及铝氧化物是铝渣的主要成分,其主要成分如表 3 所示^[18]。根据铝含量的不同,分为“白色”和“黑色”2 类,其中白色铝渣于霍尔爱鲁特法生产铝的过程中形成,其金属铝质量分数通常高达 80% 以上;而黑色铝渣是二次处理白色铝渣后回收得到的副产品,其中铝质量分数通常只为 5% ~ 20%。若国内每年铝回收量按照 180 万 t 计算,则铝灰年产生量约为 15 万 t,含铝约为 3 万 t^[19]。

表 3 铝渣的主要组成成分 %

成分	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	Fe_2O_3
质量分数	65.78	5.47	6.91	1.43	1.42

3.2 铝渣在催化合成领域中的再生应用

由于铝渣中含有大量的铝及铝氧化物,其在催化应用方面主要作为制备催化活性材料的铝替代源。

Murayama 等^[20]采用铝渣为原料,选用磷酸和三乙胺为结构导向剂,制备具有催化性能的 $AlPO_4-5$ 型沸石,结果表明,在 473 K 条件下反应 3 h,产物中出现大量的 $AlPO_4-5$ 。El-Katany^[21]利用废弃铝渣及钢铁酸洗废料制备出质量分数 1% ~ 10% 的 FeO_x/Al_2O_3 催化剂,结果表明,该催化剂是由高度分散的 $\alpha-Fe_2O_3$ 粒子及高表面积的 $\gamma-Al_2O_3$ 组成,可用于催化乙醇脱水制乙醚的实验中,表现出较高的选择性且其催化活性可调控。Das 等^[22]通过 H_2SO_4 酸浸、氨水沉淀、高温煅烧来处理铝渣,获得一种具有高催化活性的 $\eta-Al_2O_3$ (见图 1),研究表明,对铝渣进行洗涤可以有效提高氧化铝的回收率,以及有利于盐的回收。

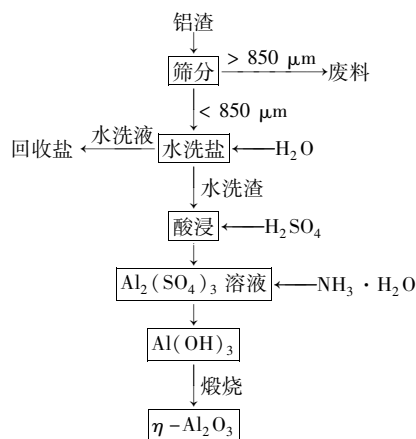


图 1 铝渣处理流程图

3.3 小结

利用铝渣制备合成具有催化活性的材料,不仅可以避免铝渣因大量堆弃而造成环境污染问题,而且可使其再生利用价值得到提高,具有重要的经济效益和环境效益。但铝渣中含有大量的杂质元素,若将其直接作为制备催化活性材料的铝替代源,会导致所制备的催化活性材料中出现杂质相,并影响催化活性材料的晶粒尺寸及其催化性能。因此,必须通过多次洗渣来提纯含铝组分。目前,铝渣的催化利用研究才刚起步,对于除杂、提纯、高效利用等处理工艺仍需进行更深入的研究。

4 蛋壳

4.1 概况

蛋壳约占蛋质量的 10% ~ 12%,其主要组成成分如表 4 所示^[23]。我国每年有约 400 万 t 废弃蛋壳产生,而绝大多数的蛋壳类废弃物采用填埋处理。

表4 蛋壳的主要组成成分 %

成分	CaCO ₃	MgCO ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂ /Mg ₃ (PO ₄) ₂
质量分数	93	1	3.2

表5 稻壳灰的主要组成成分 %

成分	SiO ₂	K ₂ O	CaO	MgO
质量分数	95	1	0.25	0.25

4.2 蛋壳在催化合成领域中的再生应用

蛋壳主要成分为碳酸钙,经高温分解后产生具有较强活性的氧化钙,可用于合成固体催化剂并应用于催化生产生物柴油。

Viriya-Empikul 等^[24]直接利用鸡蛋壳作为固体氧化物催化剂,应用于棕榈油的酯交换反应来生产生物柴油,结果表明,以质量分数3%的鸡蛋壳为催化剂,乙醇:石油的摩尔比为9:1,1 000℃下煅烧3 h后,生物柴油产率可达95%以上,且该催化剂经多次反应后仍可保持活性。周长行等^[25]以鸡蛋壳为原料制得固体碱催化剂,并将其应用于催化大豆油与甲醇的酯交换来制备生物柴油,研究表明,在最佳工艺条件下,生物柴油收率可高达98.9%。Cho 等^[26]对比研究了由鹌鹑蛋壳和鸡蛋壳制备的氧化钙催化剂对棕榈油与甲醇的酯交换反应的催化效率,结果表明,在酯交换反应中鹌鹑蛋壳为原料制成的催化剂活性高于鸡蛋壳制备的催化剂;实验发现鹌鹑蛋壳在栅栏层结构的基础上形成了大量的强碱性活性点,且稀酸处理能有效提高催化剂的活性,经酸处理后的催化剂对棕榈油与甲醇的酯交换反应的催化效率高达98%。

4.3 小结

以蛋壳为原料制备成的固体催化剂是环境友好型高效多相催化剂,具有制备简单、价格低廉、催化活性高、良好的稳定性等特点,可大大降低生物柴油的工业化生产成本,使其综合利用价值增大。利用蛋壳这种废弃物制备工业催化剂,为固体废弃物的再生利用提供了新的发展思路。

5 稻壳

5.1 概况

稻壳是稻粒加工过程中除去的硬质保护层,是一种主要的农业废弃物。中国是世界上最大的水稻种植国家,2009年我国稻谷产量为19 510.3万t。稻壳的产量主要依据稻谷产量和稻谷出壳率来估算,我国稻谷的平均出壳率在20.55%左右,据推算,2009年全国稻壳总产量为4 000多万t。稻壳煅烧生成的稻壳灰,其主要成分为SiO₂^[27],如表5所示。

5.2 稻壳在催化合成领域中的再生应用

目前,废弃稻壳在催化领域的应用主要集中于以下2个方面:①所制备的催化剂载体因具备较大的比表面积,可应用于尾气催化领域;②所制备的催化剂因具有较好的催化活性和稳定性,可应用于部分酯化反应中。

Chumee 等^[28]利用稻壳灰为原料,通过水热法来制备介孔材料RH-MCM-41,并将其应用于催化苯酚羟基化中。Ismagilov 等^[29]利用稻壳灰制备出了蜂窝整料,并作为催化剂载体应用于尾气催化处理中,研究表明,采用KOH碱处理稻壳灰,SiO₂浸出率可达90%~95%,并形成了介孔结构,使其比表面积从167 m²/g增至300 m²/g,孔隙容积从0.1 cm³/g增至0.4 cm³/g,且该材料具备良好的机械强度。李明等^[30]以热解稻壳炭为原料,通过浓硫酸磺化法制备了固体酸催化剂(见图2),并将其应用于油酸和甲醇的酯化反应中,结果表明,该固体酸催化剂具有较高的—SO₃H密度,且为无定形碳结构,在最佳反应条件下,油酸的酯化率可达98.0%以上,且催化剂具有较好的稳定性。

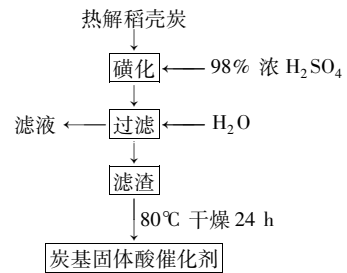


图2 炭基固体催化剂制备流程图

5.3 小结

目前,我国对于稻壳的利用率较低,燃烧产热是最常见的利用方式,稻壳燃烧后产生的稻壳灰往往只采取露天堆放而没有得到有效利用。利用稻壳合成催化材料为其资源化利用开辟新径,提高了经济效益,增加了农副产品的附加值,实现了增产节支、节能减排的目的。

6 结语

粉煤灰、赤泥、铝渣、蛋壳、稻壳等工业和农业中产生的固体废弃物,若不能合理利用,将造成资源的

大量浪费及严重的环境污染。如今,固体废弃物在催化合成领域中的应用虽取得了一定的进展,但其再生和高价值利用率还很低,仍需开展更多更深的研究。开展固体废弃物在催化合成领域的再生应用研究,不仅提供了一个新的固体废弃物处理方案,还能平衡相关经济活动中的差异,真正实现了“变废为宝、循环经济”的理念。总之,将固体废弃物作为催化资源进行应用具有很好的发展前景。

参考文献

- [1] 陈艳华. 固体废弃物污染治理现状[J]. 科技经济市场, 2011, (11): 93-94.
- [2] 白万备. 中国资源综合利用年度报告(2012)[J]. 中国资源综合利用, 2013, (4): 6-12.
- [3] Xuan X, Yue C, Li S, *et al.* Selective catalytic reduction of NO by ammonia with fly ash catalyst[J]. Fuel, 2003, 82(5): 575-579.
- [4] Li L, Wang S, Zhu Z, *et al.* Catalytic decomposition of ammonia over fly ash supported Ru catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(11): 1106-1112.
- [5] Wang S, Lu G Q. Effect of chemical treatment on ni/fly-ash catalysts in methane reforming with carbon dioxide[A]. In: Studies in Surface Science and Catalysis[C]. Elsevier, 2007: 275-280.
- [6] 商丹红, 张志生, 胡晨爽. 粉煤灰负载铁离子催化氧化活性黄染料废水[J]. 环境工程学报, 2013, (3): 1040-1044.
- [7] Ojha K, Pradhan N C, Samanta A N. Alkylation of phenol with tert-butyl alcohol over a catalyst synthesized from coal fly ash[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2006, 81(4): 659-666.
- [8] Kumar P, Oumi Y, Sano T, *et al.* Characterization and catalytic activities of faujasites synthesized by using coal fly ash[J]. Nihon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi, 2001, 109(1275): 968.
- [9] Na J, Jeong B, Chung S H, *et al.* Pyrolysis of low-density polyethylene using synthetic catalysts produced from fly ash[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2006, 8(2): 126-132.
- [10] 南相莉, 张延安, 刘燕, 等. 我国主要赤泥种类及其对环境的影响[J]. 过程工程学报, 2009, 9(s1): 459-464.
- [11] He H, Yue Q, Su Y, *et al.* Preparation and mechanism of the sintered bricks produced from Yellow River silt and red mud[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 203/204: 53-61.
- [12] 燕昭利, 曹建亮, 王燕, 等. 拜耳法赤泥的催化应用研究现状分析[J]. 材料导报, 2013, (21): 101-105.
- [13] Sushil S, Alabdulrahman A M, Balakrishnan M, *et al.* Carbon deposition and phase transformations in red mud on exposure to methane[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 180(1/2/3): 409-418.
- [14] Ordenez S, Sastre H, Diez F V. Catalytic hydrodechlorination of tetrachloroethylene over red mud[J]. J Hazard Mater, 2001, 81(1/2): 103-114.
- [15] 王小华, 刘红, 周志辉, 等. 赤泥制备光催化剂降解染料废水的研究[J]. 工业安全与环保, 2012, (11): 30-33.
- [16] Sushil S, Batra V S. Modification of red mud by acid treatment and its application for CO removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 203/204: 264-273.
- [17] Khalafalla S E, Haas L A. The role of metallic component in the iron-alumina bifunctional catalyst for reduction of SO₂ with CO[J]. Journal of Catalysis, 1972, 24(1): 121-129.
- [18] 张庆建, 丁仕兵, 冯丽丽, 等. X 射线技术在铝灰分析中的应用[Z]. 2012.
- [19] 蔡艳秀. 铝灰的回收利用现状及发展趋势[J]. 资源再生, 2007, (10): 27-29.
- [20] Murayama N, Okajima N, Yamaoka S, *et al.* Hydrothermal synthesis of AlPO₄-5 type zeolitic materials by using aluminum dross as a raw material[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(4/5): 459-462.
- [21] El-Katatny E. Recovery of ethene-selective FeO_x/Al₂O₃ ethanol dehydration catalyst from industrial chemical wastes[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 199(1): 83-92.
- [22] Das B R, Dash B, Tripathy B C, *et al.* Production of η-alumina from waste aluminium dross[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(3): 252-258.
- [23] 李彦坡, 马美湖. 蛋壳及蛋壳膜的研究和利用[J]. 粮食与食品工业, 2008, (5): 27-31.
- [24] Viriya-Empikul N, Krasae P, Puttasawat B, *et al.* Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(10): 3765-3767.
- [25] 周长行, 张晓丽, 高文艺, 等. 鸡蛋壳催化大豆油酯制备生物柴油[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2012, 32(1): 24-28.
- [26] Cho Y B, Seo G. High activity of acid-treated quail eggshell catalysts in the transesterification of palm oil with methanol[J]. Biore-source Technology, 2010, 101(22): 8515-8519.
- [27] 卫延安, 朱春山, 蔡春, 等. 由稻壳灰制备活性炭的工艺及应用研究[J]. 中国粮油学报, 2003, (6): 29-33.
- [28] Chume J, Grisdanurak N, Neramittagapong A, *et al.* Characterization of platinum-iron catalysts supported on MCM-41 synthesized with rice husk silica and their performance for phenol hydroxylation[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2009, 10(1): 15006.
- [29] Ismagilov Z R, Shikina N V, Andrievskaya I P, *et al.* Preparation of carbonized rice husk monoliths and modification of the porous structure by SiO₂ leaching[J]. Catalysis Today, 2009, 147: S58-S65.
- [30] 李明, 陈登宇, 朱锡锋. 稻壳炭基固体酸催化剂的制备及其催化酯化反应性能[J]. 催化学报, 2013, 34(9): 1674-1682. ■