

湿式催化氧化矿物催化剂的制备研究

汪锐,谷晋川*

(西华大学能源与环境学院,四川成都610039)

摘要:以钛精矿为原料,模拟苯酚废水为研究对象,开展湿式催化氧化制备研究。研究表明,催化剂的最佳制备条件:焙烧温度为450℃,焙烧时间为2 h。利用制备的催化剂对10 mg/L的苯酚废水进行催化反应,反应90 min后苯酚的去除率可达98%。

关键词:苯酚;钛精矿;湿式催化氧化;废水处理;催化剂

中图分类号:X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)12-0100-04

Preparation of mineral catalyst for CWAO

WANG Rui, GU Jin-chuan*

(School of Energy and Environment, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: A mineral catalyst based on titanium concentrate is prepared and used in catalytic wet air oxidation (CWAO) of simulate phenol wastewater. The optimal preparation condition for the catalyst is: 450℃ of calcination temperature and 2 hours of roasting time. When it is used in catalytic treatment of 10 mg/L phenol wastewater for 90 minutes, the phenol removal rate can reach 98%.

Key words: phenol; titanium concentrate; CWAO; wastewater treatment; catalyst

环保问题制约着现代工业的进一步发展。其中来自化工厂、树脂厂、塑料厂等化工企业的有机类废水对水体危害极大。水中含酚类物质为0.002 mg/L时,在水体加氯处理过程中会产生酚臭;质量浓度>0.005 mg/L时,水就不能饮用^[1]。目前对该类废水主要采用生物处理法、物理吸附法和化学氧化法进行处理^[2-4]。

湿式催化氧化法(CWAO)作为一种新型的污水处理方法应运而生。相较于早期出现的WAO法,CWAO法最大的特点在于催化剂的使用。一个合理的催化剂能够有效地增加反应的速率,并且在一定程度上降低反应所需的条件。大量研究表明^[5-8],铁、铜以及一些贵金属在湿式催化氧化体系下均能起到很好的催化作用。目前催化剂的制备多采用1种或几种活性组分(铜、铁等金属或者其化合物等,Pt等贵金属以及一些稀土和过渡金属),通过一定方式(浸渍、共沉、机械混合等)负载到载体(活性炭、 γ -Al₂O₃等)上这一催化剂制备模式^[5,9-12]。

笔者将利用钛精矿经过处理制备成催化剂,并对制备条件加以探索,以期制备出一种高效经济的催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

气浴恒温振荡器;pHS-3B型酸度计;TU-1901紫外分光光度计。

苯酚、30%双氧水、4-氨基安替比林、铁氰化钾以及其他试剂,均为分析纯。

1.2 催化剂制备方法

对天然开采的钛铁矿进行分离富集得到钛铁矿精矿。催化剂主要采用3种方法进行制备:

(1)将钛铁矿精矿进行浸渍处理,烘干后制成催化剂;

(2)将钛铁矿精矿先行进行浸渍处理,再在一定温度和一定时间下进行焙烧处理制成催化剂;

(3)将钛铁矿精矿直接在不同温度和时间下分别进行焙烧处理得到所需催化剂。

1.3 催化剂性能研究过程

将1.5 g所制的催化剂分别加入250 mL锥形瓶,加入配置好的苯酚模拟废水(10 mg/L)200 mL,加入0.2 mL市售30%双氧水。采用pHS-3B型酸度计调节溶液的pH=2.9左右,加塞后放入恒温气浴振荡器中,以130 r/min分别在0~50℃下反应90 min。

收稿日期:2014-07-07

基金项目:教育部“春晖计划”项目(Z2011099);四川省教育厅项目(11ZA008);西华大学研究生创新基金项目(ycyj201383)

作者简介:汪锐(1989-),男,在读研究生,研究方向为水处理理论与技术,3138086@qq.com;谷晋川(1964-),男,博士,教授,研究方向为环境污染治理技术,通讯联系人,gu6471@163.com。

1.4 分析方法

1.4.1 苯酚残余浓度测试

采用标准《水质挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法》(HJ 503—2009)进行测定。

1.4.2 催化剂的比表面积测试

采用美国康塔仪器公司生产的 NOVA4000e 全自动比表面和孔隙度分析仪进行测试。

1.4.3 催化剂的催化效果

催化剂的催化效果以苯酚去除率表示。

苯酚去除率的计算式为:

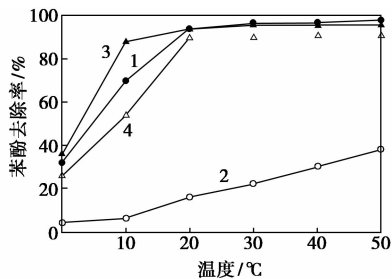
$$\text{苯酚去除率} = [(C_{A0} - C_{Ae}) / C_{A0}] \times 100\%$$

其中, C_{A0} 为苯酚初始质量浓度, C_{Ae} 为苯酚经过反应之后的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备方法对催化剂性能的影响

苯酚去除率与制备方法的线性关系如图 1 所示。从图 1 可以看出, 经不同方法处理后所制备的催化剂(各个催化剂的制备工艺如表 1 所示)随着温度的升高对苯酚的去除率快速增加 ($T < 20^\circ\text{C}$), 之后增长态势变得缓慢 ($20^\circ\text{C} < T < 30^\circ\text{C}$), 且在这期间, 他们对苯酚的催化效率为催化剂(450 $^\circ\text{C}$) > 催化剂(氨渍, 450 $^\circ\text{C}$) > 催化剂(未处理) > 催化剂(氨渍), 在这之后曲线趋于平缓 ($T > 450^\circ\text{C}$)。



1—催化剂(氨渍, 450 $^\circ\text{C}$); 2—催化剂(氨渍);
3—催化剂(450 $^\circ\text{C}$); 4—催化剂(未处理)

图 1 不同催化剂制备方法对苯酚催化性能的影响

表 1 不同样品的处理方法

样品	浸渍处理 ^①	焙烧处理 ^②
催化剂(450 $^\circ\text{C}$)	否	是
催化剂(氨渍, 450 $^\circ\text{C}$)	是	是
催化剂(氨渍)	是	否
催化剂(未处理)	否	否

注: ①渍时间为 20 h, 浸渍液为 22% ~ 24% 的浓氨水; ②焙烧温度均为 450 $^\circ\text{C}$, 焙烧时间为 2 h。

当达到反应平衡时, 催化剂(450 $^\circ\text{C}$)和催化剂(氨渍, 450 $^\circ\text{C}$)这 2 种经过焙烧处理的催化剂对苯酚的去除率可以达到 95% 以上, 而未经过处理的催化剂[催化剂(未处理)]去除率略低, 平均去除率在 90% 左右。使用氨水浸渍的催化剂[催化剂(氨渍)]始终对苯酚的去除率都不是很高, 虽然随着温度的升高其去除率一直呈上升趋势, 但相较于其他几种催化剂还是在去除效率上略显不足。

利用 BET 对样品进行分析, 结果如表 2 所示。

表 2 不同样品的比表面积

样品	比表面积(N^2)/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
催化剂(450 $^\circ\text{C}$)	1.28200	0.00138	4.29278
催化剂(氨渍, 450 $^\circ\text{C}$)	1.07600	0.00120	4.47220
催化剂(未处理)	0.38100	0.00054	5.69229

从表 2 可以看出, 经过焙烧处理的样品, 其比表面积(分别为 1.282 m^2/g 和 1.076 m^2/g)比未经过焙烧时的比表面积(0.381 m^2/g)有了较大的提升。根据 Brunauer 分类, 可将样品的氮吸附等温脱附曲线归纳为 II 类曲线。

建立 BET 模型^[13-14], 根据 Langmuir 吸附等温方程的推导方法同样可以得到 BET 吸附等温方程式:

$$p/[v(p_0 - p)] = (1/v_m c) + [(c - 1)/v_m c](p/p_0)$$

式中, p_0 为吸附温度下吸附质的饱和蒸汽压; v_m 为单分子层饱和吸附量; C 为 BET 方程 C 常数, 其值为 $\exp[(E_1 - E_L)/RT]$, E_1 为第一吸附层的吸附热。

将实验数据以 p/p_0 与 $p/[v(p_0 - p)]$ 分别为 X 和 Y 轴作图, 所得如果是直线就说明该吸附等温线符合 BET 式, 同时可得直线斜率、在纵轴上截距, 可分别求出 3 种催化剂样品的 C 值, 如表 3 所示。

表 3 直线相关参数

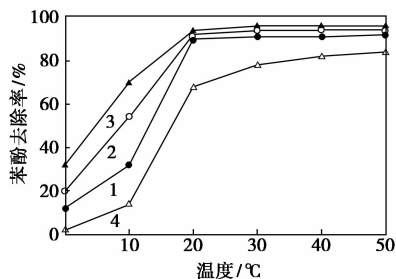
样品	斜率	截距	r 值	C 值
催化剂(450 $^\circ\text{C}$)	2680.185	36.15	0.999863	75.140
催化剂(氨渍, 450 $^\circ\text{C}$)	3180.637	54.67	0.999359	57.177
催化剂(未处理)	7804.988	1339.00	0.998000	6.829

由表 3 可以看出, C 值的大小情况为催化剂(450 $^\circ\text{C}$) > 催化剂(氨渍, 450 $^\circ\text{C}$) > 催化剂(未处理)(分别为 75.140、57.177 和 6.892), 常数 C 反映了吸附热, C 值越大即表示吸附相互作用大。这也是较低温度时 ($T < 20^\circ\text{C}$) 催化剂(450 $^\circ\text{C}$)的催化效率

高于另外 2 种催化剂[催化剂(氨渍, 450℃)和催化剂(未处理)]的原因。当温度升高到一定($T > 30^\circ\text{C}$)时,对整个催化反应体系而言,催化剂本身的相互吸附作用已不再是主导因素,这时候决定催化剂催化性能更多的是催化剂本身结构及形态。实验结果表明,钛精矿经直接焙烧对催化性能的提高较为有利。

2.2 焙烧温度对催化剂性能的影响

焙烧温度对苯酚催化性能的影响如图 2 所示。



1—催化剂(300℃); 2—催化剂(400℃);
3—催化剂(450℃); 4—催化剂(500℃)

图 2 焙烧温度对苯酚催化性能的影响

从图 2 可以看出,经 450℃焙烧 2 h 制成的催化剂(450℃)的催化效率始终好于催化剂(300℃)、催化剂(400℃)和催化剂(600℃),在较低温度段($T < 20^\circ\text{C}$)其催化效率远远高于另外 3 种,随温度升高,各催化剂对苯酚的去除率逐渐接近,最终对苯酚的去除率分别达到 96%、92%、94% 和 82%。根据 Tammann temperature 和固体物理学的晶格动力学理论^[15-16],在绝对零度下,构成固体晶格的原子/离子在其平衡位置附近振动。泰曼(Gustav Tammann)发现,随着温度上升,原子/离子在平衡位置附近的振幅越来越大,原子/离子离开平衡位置,扩散加强。在较低温度下,固体发生相变,从一种固体状态变成另外一种,如果温度继续增加到足够大,固体融化。固体发生相变期间,晶格中各个原子开始松动,化学反应性质更强,为了描述晶格的松动程度,引入泰曼温度 $a = T_s/T_m$, T_s 和 T_m 分别为纯物质的烧结温度与其熔化温度(熔点)。此外 Tammann 还发现,不同固体, a 值不一样的。一些常见固体的泰曼温度:金属粉末 $a \approx 0.3 \sim 0.4$; 盐类 $a \approx 0.57$; 硅酸盐 $a \approx 0.8 \sim 0.9$ 。

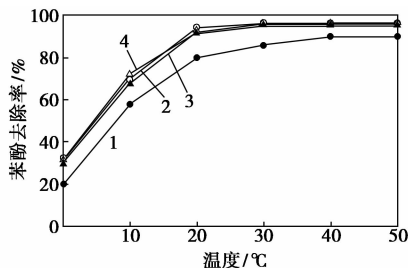
该催化剂起主要催化作用的成分为铁的氧化物(主要为 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4)以及二氧化钛,且钛铁总质量分数在 87% 以上。其融化温度(熔点)分别为 Fe_2O_3 (1 838 K)、 Fe_3O_4 (2 140 K)和 TiO_2 (2 123 K)。

由于锐钛矿型和板钛型二氧化钛在高温下都会转变成金红石型,因此板钛型和锐钛矿型二氧化钛的熔点实际上是不存在的。只有金红石型二氧化钛有熔点,金红石型二氧化钛的熔点为 1850℃,此处将材料中的二氧化钛以金红石型处理。据此,可分别求出 4 种催化剂分别对应的 a 值。

$a_{300^\circ\text{C}} = 0.312, 0.268, 0.270$ (分别为据 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 TiO_2 熔点计算出的 a 值,以此类推); $a_{400^\circ\text{C}} = 0.366, 0.314, 0.317$; $a_{450^\circ\text{C}} = 0.393, 0.338, 0.341$; $a_{600^\circ\text{C}} = 0.475, 0.407, 0.411$,从这之中可以发现,催化剂(450℃)、催化剂(300℃)和催化剂(400℃)所采用的焙烧温度在 Tammann temperature 之内,在煅烧时,固体粒子主要是离子或分子沿晶体表面迁移、在晶格内部空间扩散(容积扩散)和再结晶。而催化剂(450℃)所采用的焙烧温度相较于催化剂(300℃)和催化剂(400℃)更为接近 Tammann temperature 临界点,但并没有超过,因而使得内部空间更加通透而未破坏晶体结构,从而在低温阶段展示出了更好的催化效率。而催化剂(600℃)处理温度处在 Tammann temperature 以上,主要为烧结,结晶黏结长大。破坏了原有的较为有利的结构,反而使得对苯酚的催化氧化效率下降。因此,采用 450℃作为焙烧温度较为理想。

2.3 焙烧时间对催化剂性能的影响

矿物在 450℃下分别焙烧 1、2、4、6 h,得到 4 种经不同时间焙烧的催化剂。焙烧时间对苯酚催化性能的影响如图 3 所示。



1—1 h; 2—2 h; 3—4 h; 4—6 h

图 3 焙烧时间对苯酚催化性能的影响

由图 3 可知,经 2 h 焙烧后自然冷却至室温所制备出的催化剂在性能以及经济性上具有较有利优势。其对苯酚的催化效果要优于只焙烧了 1 h 的样品,催化效率和焙烧了 4 h 以及 6 h 的样品并无太大区别。对于此种现象,其原因主要在于:①焙烧对一些存在于矿物之中的杂质有着清理作用;②焙烧处理使得矿物之中活性组分发生转变。

从实验结果来看,焙烧1 h和焙烧2 h所制备的催化剂产生催化效率之间差异的主要原因在于催化剂表面的杂质以及孔隙的影响,更长时间的焙烧有利于催化剂孔隙更加通透,表面杂质也会更少一些,这能有效增加催化剂的活性。同时,焙烧也会使一些矿物之中具有的无催化氧化能力或者低催化氧化能力的组分向着一种有更高催化氧化能力的组分转变。

而经过2 h以及更长时间焙烧的样品,其主要影响因素集中在活性组分的转变之上。从实验结果可以看出,经过2 h焙烧之后,矿物内部的活性组分转变已经达到稳定,焙烧时间不再成为一个有效的影响因素。因此,2 h的焙烧时间较为合理。

3 结论

天然矿物经简单处理应用于湿式催化氧化微量苯酚,主要得出以下结论:

(1)对催化剂的焙烧处理能有效提高催化剂比表面积,有利于催化剂在较低温度下(20℃以下)展现良好的催化活性,略微提高其在反应温度升高后的催化活性。对质量浓度为10 mg/L的苯酚废水去除率高达98%。

(2)采用浓氨水(22%~26%)对矿物的预浸渍处理,不仅未能提高催化剂的催化活性,反而在较低温度时(20℃以下)起到一个缓释作用,但对最终所能达到的处理效果没有太大影响。

(3)对相同样品采用不同温度进行焙烧处理后发现,经过450℃焙烧处理的样品在不同温度段都比其他2种方法处理的样品有着更高的活性,400℃处理的次之,600℃处理的则最差。

(4)对样品进行不同时间的焙烧处理发现,2 h的焙烧时间可使样品组分结构达到稳定。

参考文献

[1] 张锦,李圭白,马军.含酚废水的危害及处理方法的应用特点

[J].化学工程师,2001,83(2):36-37.

[2] 石先阳,孙庆业.苯酚的厌氧生物处理[J].环境工程学报,2009,3(8):1409-1413.

[3] 郎成坤,王洁,李晓生.焙烧改性膨润土处理苯酚废水的效果研究[J].齐齐哈尔大学学报,2012,28(6):47-49.

[4] 何纯,奚红霞,张娇.沸石和活性炭为载体的 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 型催化剂催化氧化苯酚的比较[J].离子交换与吸附,2003,19(4):289-296.

[5] Quintanilla A, Fraile A F, Casas J A, et al. Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst [J]. Journal of Hazardous Materials, 146(2007):582-588.

[6] Quintanilla A, Casas J A, Rodriguez J J. Hydrogen peroxide-promoted-CWAO of phenol with activated carbon [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 93:339-345.

[7] Francesco Arena, Cristina Italiano, Lorenzo Spadaro. Efficiency and reactivity pattern of ceria-based noble metal and transition metal-oxide catalysts in the wet air oxidation of phenol [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, (115/116):336-345.

[8] Liu J, Yu C Y, Zhao P Q, et al. Comparative study of supported CuOx and MnOx catalysts for the catalytic wet air oxidation of β -naphthol [J]. Applied Surface Science, 2012, (258):9096-9102.

[9] 罗平,范益群. CuO/ γ -Al₂O₃的制备及其湿式催化氧化性能研究[J].环境工程学报,2009,3(5):782-786.

[10] Pranav K Tripathi, Nageswara N Rao, Chetan Chauhan. Treatment of refractory nano-filtration reject from a tannery using Pd-catalyzed wet air oxidation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, (261):63-71.

[11] Chen I-Pin, Lin Shioh-Shyung, Wang Ching-Huei. CWAO of phenol using CeO₂/ γ -Al₂O₃ with promoter—Effectiveness of promoter addition and catalyst regeneration [J]. Chemosphere, 2007, (66):172-178.

[12] 赵松林,梁华定,琚晓敏. Fe₂O₃/CNT催化湿法H₂O₂氧化苯酚[J].应用化学,2010,27(2):197-200.

[13] 刘维桥,孙桂大.固体催化剂实用研究方法[M].北京:中国石油出版社,1999.

[14] 李国希.吸附科学[M].北京:化学工业出版社,2006.

[15] Tammann G, Westerhold Fr, Garre B, et al. Chemische Reaktionen in pulverförmigen Gemengen zweier Kristallarten [J]. Zeitschrift für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 1925, 149(1):21-98.

[16] 潘群雄,王路明,蔡安兰.无机材料基础[M].北京:化学工业出版社,2007. ■

赢创新蛋氨酸一体化工厂在新加坡顺利投产

历时两年的建设,赢创工业集团于新加坡新建的蛋氨酸一体化工厂于2014年11月4日正式投产。新厂的年产能达15万t/a,由此赢创全球的蛋氨酸年产能提升至58万t/a。这座一体化工厂投资超过5亿欧元,是迄今为止赢创最大的单个投资项目。新蛋氨酸一体化工厂将生产MetAMINO®和所有具战略重要性的前体产品。此外,赢创正投资高增长的氨基酸特种产品。目前,公司正建设不同

蛋氨酸配方要求的新产品工厂,适用于其它动物养殖。例如,美国亚拉巴马州将有一个新厂生产Mepron®,用于奶牛喂养。Mepron®拥有特殊包被,可防止氨基酸在瘤胃发生降解。对于水产养殖,如虾和其他甲壳类动物,赢创开发出AQUAVI® Met-Met产品,是由2个蛋氨酸分子组成的二肽。该产品的首座工厂正在比利时安特卫普兴建。(施嘉)